

**Untersuchungen zur Synthese polymerer  
Phosphor(V)-nitride und -nitridoxide aus  
Ammonolyseprodukten des Phosphor(V)-  
chlorids und Phosphorylchlorids**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von  
**Tatjana Artys**  
aus Tschagly

Genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
25.10.2013

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Diethelm Johannsmann

Hauptberichtsersteller:

Prof. Dr. Arnold Adam

Berichtserstellerin:

Priv.-Doz. Dr. Mimoza Gjikaj

Meinem Ehemann Andreas



# Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimenteller Teil</b>	<b>4</b>
2.1    Bezugsquellen, Reinheit und Behandlung der verwendeten Chemikalien	4
2.2    Instrumentelle Untersuchungsmethoden	6
2.2.1    Spektroskopische Methoden	6
2.2.1.1    FT-Infrarot-Spektroskopie	6
2.2.1.2    FT-Raman-Spektroskopie	6
2.2.2    Röntgenographische Methoden	7
2.2.2.1    Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)	7
2.2.2.2    Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	7
2.2.3    Quantitative Analysen	8
2.2.3.1    Elementaranalysen	8
2.2.3.2    Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie (FEREM)	10
2.2.4    Thermische Analysen	11
2.2.4.1    Thermogravimetrie	11
2.2.4.2    Dynamische Differenz-Kalorimetrie	11
2.2.5    Massenspektrometrie	12
2.3    Durchführung der Synthesen	13
2.3.1    Ammonolyse von Phosphor(V)-chlorid, $\text{PCl}_5$	13
2.3.2    Ammonolyse von Phosphorylchlorid, $\text{POCl}_3$	16
2.3.3    Darstellung von $(\text{NPCl}_2)_3$	17

---

2.3.4	Darstellung von $[\text{NP}(\text{NH}_2)]_3$	18
2.3.5	Thermolyse der Ammonolyseprodukte bei 200 und 250 °C	19
2.3.6	Thermolyse vorgetemperter Produkte bei 500 bis 800 °C	20
2.3.7	Thermolyse unter Zusatz von Metallpulvern	20
2.3.8	Thermolyse vorgetemperter Produkte bei 750 °C im vertikalen Ofen	21
2.3.9	Darstellung von $\text{P}_3\text{N}_5$	22
2.3.10	Darstellung von PNO	23
<b>3.</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>25</b>
3.1	Ammonolyse von Phosphor(V)-chlorid	25
3.1.1	Flüssiges Ammoniak als Reagenz und Lösungsmittel	25
3.1.2	Phosphor(V)-chlorid	26
3.1.3	Mechanismus der Ammonolyse von $\text{PCl}_5$	29
3.1.4	Untersuchung zur Einflussnahme von Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung der Ammonolyse von $\text{PCl}_5$	31
3.2	Ammonolyse von Phosphorylchlorid	47
3.2.1	Phosphorylchlorid	47
3.2.2	Mechanismus der Ammonolyse von $\text{POCl}_3$	48
3.2.3	Untersuchung zur Einflussnahme von Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung der Ammonolyse von $\text{POCl}_3$	49
3.3	Kondensierte Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	55
3.3.1	Thermisches Verhalten von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen	56
3.3.2	Thermisches Verhalten von Phosphoroxidtriamid	76
3.3.3	Thermolyse von Ammonolyseproduktgemischen	82
3.4	Hochkondensierte Phosphor(V)-nitride und-nitridoxide	89
3.4.1	Literaturübersicht	89
3.4.2	Hochkondensierte Phosphor(V)-nitride	95
3.4.3	Hochkondensierte Phosphor(V)-nitridoxide	102
3.4.4	Synthese unter Zusatz von Metallpulvern	120

Inhaltsverzeichnis	III
<hr/>	
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
<b>5. Literaturverzeichnis</b>	<b>144</b>
<b>Danksagung</b>	<b>150</b>
<b>Eidesstattliche Erklärungen</b>	<b>151</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>152</b>

## Tabellenverzeichnis

<b>2-1</b>	Bezugsquellen, Reinheit und Behandlung der verwendeten Reagenzien und Gase.	5
<b>2-2</b>	Fallunterscheidung.	13
<b>3-1</b>	Fallunterscheidung.	31
<b>3-2</b>	Elementaranalyseergebnisse von synthetisiertem $[P(NH_2)_4]Cl$ .	35
<b>3-3</b>	Übersicht zu Ergebnissen der Ammonolyse.	35
<b>3-4</b>	Zuordnung der beobachteten Banden von $[P(NH_2)_4]Cl$ .	40
<b>3-5</b>	Zuordnung der beobachteten Banden im Bereich von 1600 bis $450\text{ cm}^{-1}$ von Ammonolyseprodukten.	42
<b>3-6</b>	Ergebnisse der Extraktionsversuche bezogen auf die Einwaage.	43
<b>3-7</b>	Zuordnung der beobachteten Banden des wasserunlöslichen Produkts aus Fall C im Vergleich zu Literaturangaben von $[NP(NH_2)_2]_n$ .	45
<b>3-8</b>	Fallunterscheidung.	50
<b>3-9</b>	Elementaranalyseergebnisse zu synthetisierten $PO(NH_2)_3$ -Proben.	51
<b>3-10</b>	Zuordnung der beobachteten Banden von $PO(NH_2)_3$ (Fall B) im Vergleich mit Literaturwerten.	53
<b>3-11</b>	Zuordnung der beobachteten Banden von $(NPCI_2)_3$ .	59
<b>3-12</b>	Zuordnung der beobachteten Banden von $[NP(NH_2)_2]_3$ im Vergleich mit Literaturwerten.	62
<b>3-13</b>	Ergebnisse zur Thermolyse von PN-Verbindungen bei $200\text{ °C}$ .	63
<b>3-14</b>	Übersicht zur elementaren Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte.	64
<b>3-15</b>	Zuordnung der beobachteten Frequenzen von Thermolyseprodukten im Vergleich zu $HPN_2$ : Kondensationsprodukte erzeugt im Stickstoffstrom ausgehend von $[P(NH_2)_4]Cl$ (a), $[P(NH_2)_4]Cl/[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$ (b), $[NP(NH_2)_2]_3$ (c) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab $n = 3$ (d); Kondensationsprodukte dargestellt unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausgehend von $[P(NH_2)_4]Cl$ (e), $[P(NH_2)_4]Cl/[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$ (f), $[NP(NH_2)_2]_3$ (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab $n = 3$ (h).	67
<b>3-16</b>	Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von TG-Produkten im Vergleich zu $(PNO)_n$ und $P_3N_5$ .	75

---

<b>3-17</b>	Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von TG- Produkten im Vergleich zu $(\text{PNO})_n$ .	82
<b>3-18</b>	Ergebnisse zur Thermolyse von Ammonolyseprodukten inkl. $\text{NH}_4\text{Cl}$ (Einwaage = 10,00 g).	86
<b>3-19</b>	Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von Thermolyseprodukten erzeugt bei 200 °C: ausgehend von sauerstofffreien Ammonolyseprodukten (TP1 und TP2) und $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (TP3).	87
<b>3-20</b>	Elementare Zusammensetzung verschiedener $\text{P}_3\text{N}_5$ -Proben. In Klammern sind die Ergebnisse der EDX-Analyse angegeben.	102
<b>3-21</b>	Elementare Zusammensetzung beider Zwischenprodukte.	103
<b>3-22</b>	Elementare Zusammensetzung (Elementaranalyse) verschiedener PNO-Proben. In Klammern sind die Ergebnisse der EDX-Analyse angegeben.	104
<b>3-23</b>	Zuordnung detektierter FT-IR-Frequenzen des Edukts (a) und des erhaltenen PNO-Produkts (b) im Vergleich zu aus $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ hergestelltem PNO (c).	110
<b>3-24</b>	Elementare Zusammensetzung verschiedener PNO-Proben bestimmt mittels EDX-Analyse.	114
<b>3-25</b>	Bindungsenergien [eV] aus den XPS-Messungen.	115
<b>3-26</b>	Massenabbau während der Thermolyse.	126
<b>3-27</b>	Elementaranalyseergebnisse von Thermolyseprodukten nach 72 Stunden.	129
<b>3-28</b>	Zuordnung detektierter IR-Banden von $\text{H}_x\text{PN}_y\text{O}_z$ -Produkten (a-d) im Vergleich zu PNO (e) aus $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ .	131
<b>3-29</b>	Zur Untersuchung der Metallpulveroberfläche.	138

## Abbildungsverzeichnis

<b>2-1</b>	Versuchsaufbau zur Ammonolyse (ohne Reaktanden).	14
<b>2-2</b>	Schematischer Versuchsaufbau der Thermolyse (im Querschnitt dargestellt).	20
<b>2-3</b>	Schematischer Versuchsaufbau zur Thermolyse im vertikalen Ofen (im Querschnitt dargestellt).	22
<b>3-1</b>	Ammonolyse von $\text{PCl}_5$ in flüssigem Ammoniak.	29
<b>3-2</b>	Erster Schritt (Kirsanov-Reaktion) in der Phosphornitridchlorid-Synthese nach <i>Becke-Goehring</i> [1].	30
<b>3-3</b>	Zweiter Schritt (Kirsanov-Reaktion) der Phosphornitridchlorid-Synthese nach <i>Becke-Goehring</i> [1].	30
<b>3-4</b>	Röntgenpulverdiffraktogramme der Ammonolyseprodukte im Vergleich.	34
<b>3-5</b>	Postulierter Mechanismus zur Bildung von Hexaaminodiphosphazenumchlorid.	37
<b>3-6</b>	Röntgenpulverdiffraktogramm von $[(\text{NH}_2)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ mit $\text{NH}_4\text{Cl}$ .	38
<b>3-7</b>	FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ (Fall A).	40
<b>3-8</b>	FT-IR-Spektren der Ammonolyseprodukte: Fall A (a), Fall B (b), Fall C (c) und Fall D (d).	41
<b>3-9</b>	FT-IR-Spektrum des wasserunlöslichen Ammonolyseprodukts (Fall C).	44
<b>3-10</b>	Schema eines Phosphazendendrimers in Anlehnung an <i>Schmidpeter</i> und <i>Weingand</i> .	45
<b>3-11</b>	Erster Schritt der nukleophilen Substitution in der Phosphoroxidtriamid-Synthese.	49
<b>3-12</b>	Mögliche Struktur des Polyphosphoroxidamids.	49
<b>3-13</b>	Amide der Imidodi- und Diimidotriphosphorsäure.	50
<b>3-14</b>	FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (Fall B).	51
<b>3-15</b>	FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von $(\text{NPCl}_2)_3$ .	58
<b>3-16</b>	FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ .	61

- 
- 3-17** Sauerstoffhaltige Kondensationsprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (e),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (f),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (h). 64
- 3-18** FT-IR-Spektren der Thermolyseprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (a),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (b),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (c) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (d) im Stickstoffstrom hergestellt. 65
- 3-19** FT-IR-Spektren der Thermolyseprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (e),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (f),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (h) an der Luft gewonnen. 66
- 3-20** Bildung der P=N-Bindung unter Freisetzung von Ammoniak und Chlorwasserstoff während der Thermolyse von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ . 68
- 3-21** Bildung von P–NH–P-Brücken unter Eliminierung von Ammoniak während der Thermolyse. 69
- 3-22** Thermogravimetrischer Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 4,870 mg, offener Pt-Tiegel). 70
- 3-23** Thermischer Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  nach *Horstmann*. 71
- 3-24** DSC-Kurve zur Zersetzung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 6,300 mg, offener Al-Tiegel). 72
- 3-25** Thermogravimetrischer Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Sauerstoff (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 3,973 mg, offener Pt-Tiegel). 73
- 3-26** FT-IR-Spektren der TG-Abbauprodukte von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Sauerstoff (a) und Argon (b). 74
- 3-27** Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 4,809 mg, offener Pt-Tiegel). 77
- 3-28** Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Sauerstoff (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 3,564 mg, offener Pt-Tiegel). 77
- 3-29** Thermischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  zu  $(\text{PNO})_n$ . 78
- 3-30** Erster Kondensationsschritt: Ausbildung von P–NH–P-Brücken. 79
- 3-31** Zweiter Kondensationsschritt: Ausbildung von P–O–P-Brücken und P=N-Bindungen. 79
- 3-32** FT-IR-Spektren der TG-Abbauprodukte von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Argon (a) und Sauerstoff (b) im Vergleich zu  $(\text{PNO})_n$  (c). 81
- 3-33** Kondensation des Ammonolyseprodukts. 84

<b>3-34</b>	Kondensation von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ im Vakuum.	84
<b>3-35</b>	FT-IR-Spektren von Thermolyseprodukten bei 200 °C ausgehend von Ammonolyseprodukten inkl. $\text{NH}_4\text{Cl}$ im Vakuum (a) und an der Luft (b) sowie von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ im Vakuum (c).	87
<b>3-36</b>	Kristallstruktur von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ entlang [0,1,0] nach Horstmann.	90
<b>3-37</b>	Polyederdarstellung von Zweier-Einfachketten in $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ .	91
<b>3-38</b>	Einige literaturbekannte Synthesewege für die Darstellung von $\text{P}_3\text{N}_5$ .	92
<b>3-39</b>	Orangebraune PN-Ablagerungen am Reaktionsrohr.	96
<b>3-40</b>	Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ und stapelfehlgeordnetem $\text{P}_3\text{N}_5$ .	96
<b>3-41</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (Kristallitgebilde) und stapelfehlgeordnetem $\text{P}_3\text{N}_5$ (dünne, poröse Plättchen).	97
<b>3-42</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ , das eng mit stapelfehlgeordnetem $\text{P}_3\text{N}_5$ verwachsen ist.	98
<b>3-43</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von stapelfehlgeordnetem $\text{P}_3\text{N}_5$ .	99
<b>3-44</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem $\text{P}_3\text{N}_5$ .	100
<b>3-45</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem $\text{P}_3\text{N}_5$ hergestellt aus wasserstabilen Thermolyseprodukt des $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ .	101
<b>3-46</b>	Drei Wege zur Synthese von PNO.	103
<b>3-47</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem PNO hergestellt aus $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ .	104
<b>3-48</b>	Massenspektrum vom röntgenamorphen, wasserstabilen Thermolyseprodukt (identisch mit dem sauerstoffhaltigen Zwischenprodukt, Syntheseweg III (vgl. Abb. 3-46)).	105
<b>3-49</b>	Einige vermutete Fragmente mit dazugehörigen m/z-Werten.	106
<b>3-50</b>	Massenspektrum vom röntgenamorphen PNO-Produkt (vgl. Syntheseweg III, Abb. 3-46).	107
<b>3-51</b>	Einige vermutete Fragmente mit dazugehörigen m/z-Werten.	108
<b>3-52</b>	FT-IR-Spektren des eingesetzten Edukts (a) und des erhaltenen PNO-Produkts bei 750 °C und 3,5 Stunden (b) im Vergleich zu PNO nach der Thermolyse von $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ bei 700 °C und 24 Stunden (c) im Strömungsrohr.	110
<b>3-53</b>	Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Produktpulver mit Hohl-sphäroiden (oben) und einzelnen Massivsphäroiden (unten).	111

---

<b>3-54</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines massiven Sphäroiden.	112
<b>3-55</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PNO-Pulvers.	113
<b>3-56</b>	XPS-Spektrum des vorgetemperten PN-Eduktgemischs mit P/N = 1.	116
<b>3-57</b>	P2p-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).	117
<b>3-58</b>	O1s-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).	118
<b>3-59</b>	N1s-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).	119
<b>3-60</b>	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Produkten nach der mit Al (oben) und Mg (unten) katalysierten Thermolyse.	122
<b>3-61</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts nach der mit Al katalysierten Thermolyse: massive Glasbruchstücke (oben) und kugelartige Gebilde (unten).	123
<b>3-62</b>	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts nach der mit Al katalysierten Thermolyse bei 750 °C und 72 Stunden.	124
<b>3-63</b>	Graphische Darstellung der Massenverluste während der ersten Thermolysephase.	127
<b>3-64</b>	Graphische Darstellung der Gesamtmassenverluste während der Thermolyse.	128
<b>3-65</b>	FT-IR-Spektren von $H_xPN_yO_z$ -Produkten, erzeugt unter in Klammern angegebenen Bedingungen, im Vergleich zu PNO ausgehend von $PO(NH_2)_3$ .	130
<b>3-66</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme des mit Pt katalysierten Produkts nach 24 Stunden bei 800 °C.	131
<b>3-67</b>	Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 800 °C mit Pd katalysierten Produkts nach 24 Stunden (oben) und 72 Stunden (unten).	133
<b>3-68</b>	Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 800 °C mit Pt katalysierten Produkts nach 24 Stunden mit PNO-Kristallen (oben) und 72 Stunden (unten).	134
<b>3-69</b>	Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 750 °C mit Re katalysierten Produkts nach 24 Stunden (oben) und 72 Stunden (unten).	135
<b>3-70</b>	Graphische Darstellung der Massenverluste während der ersten Thermolysephase.	136
<b>3-71</b>	Graphische Darstellung der Gesamtmassenverluste während der Thermolyse.	137

<b>3-72</b>	Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme der Pulver Rhenium (oben) und Palladium (unten).	139
<b>3-73</b>	Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des Platinpulvers.	140

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut, absolutiert
ca.	circa
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
dest.	destilliert
eV	Elektronenvolt
Gl.	Gleichung
konz.	konzentriert
MeOH	Methanol
PN-Verbindungen	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen
PrOH	Propanol
RT	Raumtemperatur
‡	nicht isolierbare Zwischenstufe
$\nu$	Valenzschwingung (Streckschwingung) einer X-H-Bindung
$\delta$	Deformationsschwingung einer X-H-Bindung
$\tau$	Torsionsschwingung
$\rho$	Pendelschwingung (Rocking-Schwingung)
$\omega$	Nickschwingung (Wagging-Schwingung)
s	symmetrisch
as	asymmetrisch

## 1. Einleitung

In der Atmosphäre ist molekularer Stickstoff mit einem Massenanteil von 75,5 % stark vertreten. Trotz dieses hohen Anteils können ihn nur wenige Mikroorganismen direkt nutzen. Gleichzeitig gehört er aber auch zu den wichtigen Elementen, die zum Aufbau von Proteinen und der DNS benötigt werden. Im Vergleich zu elementarem Sauerstoff ist die Reaktivität von Stickstoff jedoch deutlich niedriger. Deshalb kommen nitridische Mineralien wie Osbornit (TiN), Carlsbergit (CrN), Roaldit (Fe<sub>4</sub>N), Nierit (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) und Sinoit (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) in der Natur äußerst selten vor. Aus demselben Grund existieren nur wenige hundert bekannte Nitride. Von den Oxiden dagegen sind mehr als zehntausend Verbindungen bekannt. In chemischen Verbindungen tritt Stickstoff in den Oxidationsstufen -III bis +V auf. Von großer Bedeutung sind insbesondere die Oxidationsstufen +V (HNO<sub>3</sub>), +III (HNO<sub>2</sub>) und -III (NH<sub>3</sub>, BN, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>).

Die Anfänge der Phosphor-Stickstoff-Chemie liegen sehr lange zurück. Bereits 1811 war *Davy* in der Lage Phospham herzustellen, einem amorphen, unlöslichen und unschmelzbaren Feststoff mit der Zusammensetzung PN<sub>2</sub>H [2]. Die Kristallstruktur dieses Phosphornitridimids konnte erst 1992 von *Schnick et al.* endgültig aufgeklärt werden [3]. Am intensivsten erforscht sind die Phosphor-Stickstoff-Verbindungen der Cyclo- und Polyphosphazene. Sowohl *Liebig* und *Wöhler* [4] als auch *Rose* [5] waren die Ersten, die 1834 wichtige Beiträge zur Synthese und Isolierung von Hexacyclotriphosphazen [NP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> leisteten. In der darauf folgenden Zeit trug vor allem *Stokes* durch seine Forschung erheblich zur Aufklärung chemischer Eigenschaften der Phosphazene bei [6]. Auch die Reaktion zwischen Phosphor(V)-chlorid und Ammoniak stand lange im Fokus der Forschung. So haben *Moureu* und *Rocquet* als erste die Ammonolyse im flüssigen Ammoniak untersucht [7, 8]. Allerdings isolierten sie nur polymere Produkte. Später auf diesem Gebiet arbeitende Gruppen um *Becke-Goehring* [9], *Audrith* [10] sowie *Klement* [11] berichteten stets über ihre Schwierigkeiten, einheitliche und sauerstofffreie Ammonolyseprodukte zu erhalten.

Die Substanzklasse der Nitride wird in Abhängigkeit vom vorherrschenden Bindungstyp in drei Hauptgruppen eingeteilt. Die ionischen Nitride (Li<sub>3</sub>N, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) besitzen einen salzartigen Charakter und haben als Bindungspartner ein stark elektropositives Metall. Sie reagieren in Anwesenheit von Wasser sofort zu Ammoniak und dem entsprechenden Metallhydroxid. Die metallischen Nitride (TiN, TaN) bilden sich meist mit Übergangsmetallen der 4. bis 8.

Nebengruppe. Einige dieser Verbindungen wie TiN oder CrN werden als Hartwerkstoffe eingesetzt. Von kovalenten Nitriden (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) wird gesprochen, wenn an der Bindung ein Nichtmetall oder ein Halbmetall beteiligt ist und der Bindungscharakter überwiegend kovalenter Natur ist.

In den letzten 30 Jahren ist das Interesse an vor allem polymer aufgebauten binären Nichtmetallnitriden wie BN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stark gestiegen. Ihre hervorragenden Eigenschaften wie hohe thermische, mechanische und chemische Stabilität bei gleichzeitig geringer Dichte machen sie für die Entwicklung von Hochleistungswerkstoffen besonders wertvoll. Das Phosphor(V)-nitrid P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> gehört ebenfalls in die Reihe der kovalenten Nitride und weist ähnliche strukturelle, physikalische und chemische Eigenschaften wie Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> auf. In amorpher Form ist P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in großen Mengen herstellbar und industriell einsetzbar. Als Flammenschutzmittel für polymere Kunststoffe entspricht es den spezifischen Anforderungen. Es enthält keine Halogene und ist deshalb wegen möglicher Bildung von toxischen Gasen während des Brandes weitgehend unbedenklich. Im Vergleich zu organischen Phosphorverbindungen ist es einfacher herzustellen und relativ preiswert. Aufgrund seiner Farblosigkeit kann P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> im Gegensatz zu rotem Phosphor auch in farblosen Kunststoffen eingesetzt werden. Alle gängigen polymeren Kunststoffe wie z.B. Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polystyrole, Styrolcopolymerer oder thermoplastische Polyurethane sind als Substrat geeignet [12, 13]. Ebenfalls erlangen sowohl Viskose- und Zellulosefasern als auch Holzoberflächen durch P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> flammenresistente Eigenschaften [13, 14]. Wird ein Teil der Stickstoffatome in P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> durch Sauerstoffatome ersetzt, so ist die Substanzklasse der Phosphor(V)-nitridoxide (PNO) zugänglich. Diese weist ebenfalls eine flammeschützende Wirkung vor allem im Bereich der Thermoplaste auf [15–17].

Die vorliegende Arbeit wurde in Kooperation mit der H. C. Starck GmbH begonnen. Im Fokus der Zusammenarbeit standen vor allem die Synthese und die Charakterisierung von polymeren Phosphor(V)-nitriden. Das Ziel der vorliegenden Dissertation beinhaltet die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Synthese von röntgenamorphen, wasserstoff- und chlorfreien Phosphor(V)-nitrid (P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) und -nitridoxid (PNO) aus den preisgünstigen Edukten PCl<sub>5</sub> und NH<sub>3</sub>.

Die Synthese von reinem und definiertem P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> verläuft im Gegensatz zur Reindarstellung von BN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deutlich komplexer, obwohl ähnliche Methoden Anwendung finden. Zur Ammonolyse sind phosphorhaltige Verbindungen wie PCl<sub>5</sub> [18–21], PCl<sub>3</sub> [22] und P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> [12, 23] geeignet, wobei als Stickstoffkomponente Ammoniak, Ammoniumchlorid, Natriumazid

oder Natriumamid in Frage kommen. Die meisten dieser Ammonolysen führen zu amorphen und teilweise mit Chlor, Schwefel und/oder Wasserstoff verunreinigten Produkten. Zudem erschweren die großen Mengen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , welche als Nebenprodukt entstehen, die darauffolgende Thermolyse durch harte Ablagerungen an den Ofenwänden. Um dieses Problem zu umgehen, ist ein geeigneter Zwischenschritt zur Entfernung des gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erforderlich.

Gängige Synthesemöglichkeiten zur Darstellung von Phosphor(V)-nitridoxid (PNO) sind sowohl die Reaktion zwischen Phosphor(V)-oxid  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und Melamin  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [24] als auch die thermische Zersetzung von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Interessant ist vor allem, inwieweit sich beide Zielprodukte,  $\text{P}_3\text{N}_5$  und PNO, aus gleichen Ausgangsstoffen herstellen lassen. Die kontrollierte Teilhydrolyse der Ammonolyseprodukte sollte den Zugang zu PNO ermöglichen.

Zur Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Darstellung von  $\text{P}_3\text{N}_5$  und PNO ist zunächst die systematische Untersuchung der notwendigen Reaktionsbedingungen für die Darstellung einheitlicher Ammonolyseprodukte von großer Bedeutung. Hierbei spielen insbesondere die Reaktionstemperatur und die stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden eine wichtige Rolle. Zur Entfernung des Nebenprodukts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird ein einfacher Reinigungsschritt integriert. Auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und Reagenzien wird dabei verzichtet. Um hochkondensierte Produkte zu erhalten, wird im letzten Schritt des zu entwickelnden Verfahrens die Thermolyse bei hohen Temperaturen angewendet. Zur Untersuchung des Thermolyseverlaufs sowie der resultierenden Produkte sind eingehende thermogravimetrische Messungen notwendig.

Ein weiterer essentieller Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung der katalytischen Wirkung von Metallpulvern auf den Verlauf der Thermolyse bei Temperaturen ab  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Erstrebenswert ist die Senkung der Thermolysetemperatur von  $700$  bzw.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  bei bis heute bekannten Syntheseverfahren in Richtung niedrigerer Temperaturen, um die Zersetzung des Produkts zu Phosphor(III)-nitrid PN zu vermeiden.

Zusätzlich ist die Untersuchung der Morphologie der synthetisierten Phosphor(V)-nitride und -nitridoxide ein wichtiges Ziel dieser Arbeit. Die Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgt hauptsächlich spektroskopisch (FT-IR- und FT-Raman-Spektroskopie), massenspektrometrisch, röntgenographisch (XRD, XPS), optisch (FEREM) und elementaranalytisch.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1 Bezugsquellen, Reinheit und Behandlung der verwendeten Chemikalien

Alle Reaktionen wurden aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Edukte unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Gefäße (Schlenkrohre und -kolben) wurden vor Gebrauch gründlich getrocknet, indem diese zunächst dreimal im evakuierten Zustand mit einer Heißluftpistole ( $T = 500\text{ °C}$ ) ausgeheizt und anschließend mit Schutzgas befüllt wurden. Die Aufbewahrung sowie alle Vorbereitungsmaßnahmen für die Reaktionen wie Abwiegen, Zerkleinern oder Umfüllen der Edukte und Zwischenprodukte fanden in einer Handschuhbox der Firma M. Braun unter Argonatmosphäre statt.

Beide Inertgase wurden jeweils über drei aufeinanderfolgende Säulen gereinigt. Das jeweilige Gas wurde zunächst mit einem BTS-Katalysator (fein verteilte Kupfer(I)-Verbindungen auf einem keramischen Trägermaterial) von Sauerstoffspuren befreit. Die noch vorhandene Restfeuchtigkeit wurde anschließend in mit Kaliumhydroxid und Sicapent ( $P_4O_{10}$  mit Feuchtigkeitsindikator) gefüllten Säulen entfernt.

Die Entnahme von flüssigem Ammoniak erfolgte direkt aus einer Standflasche mit Hilfe eines Ventils mit Tauchrohr. Das Ammoniak wurde ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Alle Ammonolysen wurden bei Minustemperaturen ( $-75$  bis  $-45\text{ °C}$ ) in doppelwandigen Gefäßen durchgeführt. Um die erforderlichen Temperaturen zu erreichen, wurde ein Kryostat der Firma Lauda (RL 6 CP) mit geeigneter Kühlflüssigkeit eingesetzt.

Alle verwendeten Metallpulver wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

Die durchgeführten Thermolysen von PN-Gemischen bei Temperaturen unterhalb von  $250\text{ °C}$  fanden in einem zu einer Seite geschlossenen Rohrofen der Firma Dagler Patz KG statt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit einem Durchmesser von  $3\text{ cm}$ .

Für Thermolysen bei Temperaturen oberhalb von  $500\text{ °C}$  wurde ein bis auf max.  $1100\text{ °C}$  temperierbarer, zu beiden Seiten offener Rohrofen mit elektronischer Temperaturregelung verwendet. Ein Quarzrohr diente als Reaktionsgefäß. Während der Thermolyse durchspülte ein leichter Stickstoffstrom das Quarzrohr. Dabei sorgte ein mit Silikonöl gefüllter Gasblasenzähler für den Druckausgleich.

Die Bezugsquellen sowie Reinheit und Behandlung der verwendeten Lösungsmittel, Gase und Reagenzien sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

**Tab. 2-1** Bezugsquellen, Reinheit und Behandlung der verwendeten Reagenzien und Gase.

<b>Substanz/Gas</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Behandlung</b>	<b>Bezugsquelle</b>
Aluminium-Pulver	> 99		Riedel-de Haën
Ammoniak (flüssig)	99,98	Flüssigentnahme	Westfalen
Ammoniumchlorid	99,6		Acros Organics
Dichlormethan	> 99,5	Trockn. über CaCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
Diethylamin	> 99,5	Trockn. über BaO	Sigma-Aldrich
Kalium	> 99,9		IGAS
Magnesium	> 99		Merck
Methanol	> 99,5	Destillation	Emplura
Niob-Pulver	> 99,5		H.C. Starck
Palladium-Pulver	> 99		Merck
Petrolether 60/70	Puriss.		Fluka
Phosphor(V)-chlorid	> 98		Sigma-Aldrich
Phosphorylchlorid	> 99		Sigma-Aldrich
Platin-Pulver	> 99		Merck
Rhenium-Pulver	> 99,5		H.C. Starck
Schwefelsäure (konz.)	95-97		Sigma-Aldrich
Tantal-Pulver	> 99,5		H.C. Starck
Tetrachlorethan	> 99,5		Sigma-Aldrich
Trichlormethan	> 99,5	Trockn. über CaCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
Argon	99,998	s.o.	Westfalen
Stickstoff	99,999	s.o.	Westfalen

## 2.2 Instrumentelle Untersuchungsmethoden

### 2.2.1 Spektroskopische Methoden

#### 2.2.1.1 FT-Infrarot-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen lassen sich mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie charakterisieren. Die entsprechenden Spektren wurden mit einem FT-IR/Raman-Spektrometer (Bruker Vertex 70V, Bruker Optik GmbH, Karlsruhe) in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur aufgenommen. Die FIR-Spektren (125 bis 500  $\text{cm}^{-1}$ ) wurden mit Hilfe des gleichen Geräts gemessen. Als Infrarotquelle diente ein Nernststift. Die Auflösung der Spektren entsprach 2  $\text{cm}^{-1}$ . Die untersuchten Feststoffe wurden als Presslinge mit 1 mg Substanz auf 150 mg Trägermaterial (CsI, Fluka, p.a. für IR-Spektroskopie bzw. Riedel-deHaën, Spectranal<sup>®</sup>) präpariert. Presslinge von empfindlichen Proben wurden in der Handschuhbox hergestellt. Zur Gerätesteuerung und Aufzeichnung der Messdaten diente das Programm OPUS [25].

#### 2.2.1.2 FT-Raman-Spektroskopie

Ergänzend zur FT-IR-Spektroskopie wurden FT-Raman-Untersuchungen durchgeführt. Die Bedeutung der Raman-Spektroskopie für die Strukturaufklärung von komplizierten Molekülen liegt darin begründet, dass das Raman- und das IR-Spektrum in der Regel komplementäre Bilder des Schwingungsspektrums liefern: Die Banden im Raman-Spektrum zeigen die Modulation der Polarisierbarkeit während der Schwingung, die IR-Banden die des Dipolmoments.

Die Raman-Spektren wurden ebenfalls mit Hilfe des FT-IR/Raman-Spektrometers (Bruker Vertex 70V, Bruker Optik GmbH, Karlsruhe) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Proben wurden in Glasprobengläschen in einem Wellenbereich von 0 bis 3500  $\text{cm}^{-1}$  vermessen. Zur Anregung diente ein Neodym-YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Zur Gerätesteuerung und Aufzeichnung der Messdaten wurde das Programm OPUS verwendet [25].

## 2.2.2 Röntgenographische Methoden

### 2.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die in dieser Arbeit synthetisierten Pulver wurden mit Hilfe der Röntgenbeugung auf kristalline Phasen hin untersucht.

Für Röntgenbeugungsexperimente wurden die Proben in Kapillarröhrchen aus Glas (Firma Hilgenberg, Innendurchmesser  $d = 0,3$  mm) gefüllt bzw. zwischen zwei transparenten PET-Folien in einem Transmissionsprobenhalter fixiert. Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in der Handschuhbox unter inerten Bedingungen ebenfalls in Kapillaren gefüllt oder mit perfluoriertem Öl zu einer homogenen Masse verrührt und dann zwischen die Folien gegeben.

Die Messungen erfolgten mit einem Röntgenpulverdiffraktometer STADI P der Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt. Es wird mittels  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 154,056$  pm) gemessen. Bei den Detektoren handelt es sich um einen ortsempfindlichen Detektor und um einen gebogenen Image-Plate-PSD (Position Sensitive Detector).

Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgten mit der Software WinXpow der Firma Stoe [26].

Phasenanalysen wurden durch den Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit eigenen Referenzdiffraktogrammen und unter Verwendung der in das Programm eingebundenen Datenbank Powder Diffraction Files [27] durchgeführt.

### 2.2.2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist ein Verfahren zur zerstörungsfreien Analyse von Festkörperoberflächen. Die Methode ermöglicht auch die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung der oberen Atomlagen bis zu einer Schichtdicke von ca. 10 nm. Zusätzlich können aus den gemessenen Bindungsenergien der Atome Aussagen über die chemische Struktur des Festkörpers getroffen werden [28]. Zur Anregung der Probe werden Röntgenphotonen verwendet, womit die Probe ionisiert wird. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung erfolgt in einer Doppelanodenröhre mit einer Aluminiumanode. Hier wird die intensitätsreiche  $\text{K}_{\alpha}$ -Linie mit resultierender Photonenenergie von 1486,6 eV verwendet. Diese Energie reicht aus, um kernnahe Elektronen aus dem Rumpf herauszuschlagen. Es

kommt zum direkten Austritt eines Photoelektrons. Ein anderes Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale füllt das entstandene Loch. Infolge seiner Energieabgabe wird ein drittes Elektron (Auger-Elektron) aus dem Atomverband herausgelöst. Anschließend werden beide Elektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie untersucht. Aus dem Vergleich mit Referenzdaten werden die erhaltenen charakteristischen Linien den Energieniveaus der Elemente zugeordnet. Dabei bedeutet die Angabe O1s, dass die freigesetzten Elektronen aus dem 1s-Orbital des Sauerstoffs stammen [29].

Die XPS-Messungen und Auswertungen wurden am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der TU Clausthal durchgeführt. Das zu untersuchende Pulver wird auf einem Probenhalter mit selbstklebendem Kohlenstoffpad fixiert und analysiert. Das verwendete XPS-Spektrometer ist aus verschiedenen Komponenten zusammengestellt. Die Röntgenröhre des Typs RQ-20/38C ist von der SPECS Surface Nano Analysis GmbH. Sie verfügt über eine wassergekühlte Doppelanode aus Aluminium und Magnesium. Die Elektronen werden vom Halbkugelanalysator VSW HA100 aufgenommen. Die Passenergie des Analysators beträgt bei den Übersichtsspektren 90 eV, bei den Detailspektren 44 eV.

### **3.2.3 Quantitative Analysen**

#### **3.2.3.1 Elementaranalysen**

Für die Analyse pulveriger anorganischer Verbindungen, kristalliner oder auch amorpher Natur, stehen im Allgemeinen verschiedene Methoden zur Auswahl, um alle enthaltenen Elemente vollständig zu erfassen. Relativ leicht gelingt dies bei wasserlöslichen Substanzen. Deutlich schwieriger gestaltet sich die Analyse von chemisch besonders stabilen Verbindungen wie den hoch kondensierten Phosphor(V)-nitriden und -nitridoxiden. Hierbei ist die Überführung der Substanzen in eine lösliche Form mittels Aufschluss notwendig. Daneben existieren Methoden, die eine zerstörungsfreie Untersuchung der Proben ermöglichen.

#### CHNSO-Analyse

Die klassische Elementaranalyse beschäftigt sich mit der Simultanbestimmung von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Gehalten in Feststoffen und Flüssigkeiten. Im Hinblick auf die in dieser Arbeit behandelten Substanzen sind nur die Elemente Wasserstoff und Stickstoff relevant.

Für die Probenvorbereitung werden ca. 2 mg der festen Probe in ein dünnwandiges Zinnschiffchen eingewogen, eingeschlossen und in einen Elementaranalysator, hier vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH, mittels Probenrad eingebracht. Die Probe gelangt in ein Verbrennungsrohr und pyrolysiert unter Zufuhr von hochreinem Sauerstoff bei 1150 °C unter Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und Stickoxiden. Letztere werden in einem weiteren Schritt im Reduktionsrohr an erhitztem Kupfer bei 850 °C zu molekularem Stickstoff reduziert. Das Gasmisch wird über drei Adsorbersäulen geleitet, die in der Reihenfolge H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> spezifisch binden. Stickstoff wird als erstes vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) erfasst und erzeugt ein Meßsignal. Nach Abklingen des Signals findet automatisch durch Aufheizen der CO<sub>2</sub>-Säule die Desorption und Erfassung des CO<sub>2</sub>-Gehalts statt. Dieser Vorgang wiederholt sich bis alle vier Elemente erfasst sind. Um den Massengehalt der einzelnen Elemente exakt bestimmen zu können, wird zu Beginn eine Kalibriergerade mit Sulfanilsäure als Standard aufgenommen, aus der sich ein sogenannter K-Faktor berechnen lässt. Mit diesem Faktor, der genauen Einwaage der Substanz und der Fläche unter der aufgenommenen Kurve erfolgt die Berechnung der enthaltenen Gewichtsprozent von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

Die quantitative Sauerstoffanalyse erfolgte in einem separaten Lauf mit einem Sauerstoff-aufrüstsatz. Der vorhandene Sauerstoff wird auf der Grundlage des Boudouard-Gleichgewichts bei 1150 °C zu Kohlenmonoxid reduziert. Die Detektion des Meßsignals erfolgt FT-IR-spektroskopisch. Der K-Faktor wurde mit Hilfe von Benzoesäure bestimmt.

### Bestimmung von Phosphor

Die quantitative Gesamt-Phosphor-Analyse von wasserlöslichen Verbindungen erfolgte photometrisch als Phosphormolybdänblau. Phosphat-Ionen reagieren in saurer Lösung mit Molybdat- und Antimonat-Ionen zu einem Antimonylphosphormolybdat-Komplex, der durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird. Es wurde der Küvettentest LCK 349 der Firma Dr. Lange verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten vernetzten Phosphornitride und -nitridoxide sind nicht nur gegen Hydrolyse äußerst stabil, sondern lassen sich auch kaum in heißen Laugen und Säuren auflösen. Der Phosphorgehalt von solchen Verbindungen wurde bei der Firma H.C. Starck in Goslar bestimmt. Die Probe wurde dazu mit Kaliumperoxodisulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) aufgeschlossen und der Schmelzkuchen in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Die Messung

erfolgte mittels ICP OES (Ultima 2, Horiba Jobin Yvon) bei den Wellenlängen 177,440 nm und 178,225 nm gegen matrixhaltige Kalibrierlösungen.

### Bestimmung von Chlorid-Ionen

Wasserlösliche Ammonolyseprodukte wurden mittels Ionenaustauschchromatographie auf ihren Chloridgehalt untersucht. Dazu wurde der Ionenchromatograph 792 Basic IC der Metrohm AG mit ASUPP 4 als Trennsäule (4,0 x 250 mm, Partikelgröße 7 mm) verwendet. Als Eluent diente ein Gemisch aus 4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  und 1 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Der Chloridgehalt von wasserunlöslichen Substanzen wurde ebenfalls bei der Firma H.C. Starck in Goslar untersucht. Die Probe wurde dazu zunächst in 40 %-iger Fluorwasserstoffsäure bei 200 °C aufgeschlossen. Die Chloridkonzentration wurde mittels potentiometrischer Titration mit 0,005 molarer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung bestimmt. Die Titereinstellung erfolgte mit 0,005 molarer  $\text{NaCl}$ -Lösung.

### **2.2.3.2 Feldemissionsrasterelektronenmikroskopie (FEREM)**

Neben der Morphologie der untersuchten Probe liefert die Analyse mittels eines Elektronenmikroskops auch Auskunft über die elementare Zusammensetzung des betreffenden Festkörpers. Bei der Messung tastet ein fein fokussierter Elektronenstrahl in einem vorgegebenen Muster die Oberfläche des Objekts ab. Sobald der Strahl die Probe trifft, kommt es zu oberflächen- und substanzspezifischen Wechselwirkungen, die zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt werden.

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung einer Probe wird im FEREM die charakteristische Röntgenstrahlung (K-, L-Strahlung) verwendet. Der Elektronenstrahl regt die Elektronen der kernnahen Schalen an. Wird ein solches Elektron aus seiner Position entfernt, besetzt ein anderes Elektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital sofort seinen Platz. Die auf diese Weise entstandene Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Die entstandene Röntgenstrahlung ist elementcharakteristisch. Die EDX-Analyse (Energy Dispersive X-Ray Analysis) erfasst Elemente mit einer Ordnungszahl  $> 10$ . Die Messgenauigkeit liegt zwischen 1 und 5 %.

Zur Untersuchung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen wurden diese als dünne Schicht auf spezielle Kohlenstoffolie auf dem Probenträger aufgebracht. Die Analyse

erfolgte mittels eines Hochleistungs-FEREM Helios NanoLab 600 von FEI mit integriertem energiedispersivem Röntgenspektrometer.

## 2.2.4 Thermische Analysen

### 2.2.4.1 Thermogravimetrie

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurde eine TGA951 der Firma TA Instruments Inc. eingesetzt. Das Gerät nimmt die Massenänderung einer Probe und dessen Ableitung auf; entweder als Funktion ansteigender Temperatur oder als Zeitfunktion bei konstanter Temperatur und kontrollierter Atmosphäre. Der Ofen kann mit einer maximalen Temperatur von 1000 °C betrieben werden. Die automatische Nullpunktswaage besitzt einen elektrischen Sensor, der Abweichungen des Waagebalkens von der Nullposition über eine Lichtschranke mit einer Photozelle erfasst. Die Kompensation erfolgt elektromagnetisch. Eine entsprechende Änderung der Stromstärke ist proportional der Massenänderung und wird registriert. Die Probe hängt an einem Quarzarm in einem Ofenrohr aus Quarz. Das Chromel-Alumel-Probenthermoelement befindet sich direkt über der Probe.

Die TGA-Messungen wurden in einem Temperaturbereich von RT bis 900 °C vorgenommen. Die Aufheizrate lag zwischen 5 und 10 K/min. Die untersuchten Probemengen betragen 5 bis 15 mg. Die Messungen fanden entweder unter Argon- oder Sauerstoff-Atmosphäre bei einer Flussrate von 50 mL/min in Pt-Tiegeln statt. Zur Gerätesteuerung und Messdatenaufnahme diente das *General Analysis Utility Programm* [30]. Die Ergebnisse wurden mit dem Programm *Origin 7.5G* [31] graphisch dargestellt.

### 2.2.4.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Das thermische Verhalten der in dieser Arbeit dargestellten Substanzen wurde mit Hilfe der DSC 2920 CE von TA Instruments Inc. untersucht. In einer Messzelle, die auf konstanter Temperatur gehalten wird, befinden sich Proben- und Referenztiegelhalter. Unter diesen befinden sich jeweils ein Heizwiderstand und ein Temperatursensor. Als Tiegel dienen nichthermetische offene Aluminiumpfännchen. Der Temperaturmessbereich liegt zwischen RT und 600 °C. Mit installiertem RCS-Kühlkopf erstreckt sich dieser von –50 °C bis 400 °C. Die Aufheizrate lag bei 10 K/min. Alle Messungen fanden unter Argonatmosphäre bei einer Flussrate von 50 mL/min statt. Die Probenmengen lagen zwischen 5 und 15 mg. Zur

Gerätesteuerung und Aufnahme von Messdaten diente die Betriebssoftware *Thermal Solutions* [32]. Die Auswertung der Daten erfolgte wie zuvor mit dem Programm *Universal Data Analysis* [33]. Die Ergebnisse wurden mit dem Programm *Origin 7.5G Professional* [31] dargestellt.

### **2.2.5 Massenspektrometrie**

Die Massenspektrometrie dient unter anderem zur Bestimmung der Masse von chemischen Verbindungen. Die zu untersuchende Probe wird in die Gasphase überführt und ionisiert. Die Ionen erfahren eine Beschleunigung durch das elektrische Feld und erreichen den Analysator in Abhängigkeit von ihrer Masse. Je nach der Art der Ionisierungsmethode kann neben der Ionisierung auch der Zerfall der Moleküle induziert werden.

Die Messungen der synthetisierten Proben erfolgten am Institut für Organische Chemie der TU Clausthal. Dazu wurde das Gerät VARIAN 320-MS TQ Mass Spectrometer mit Direkteinlass für nicht GS-gängige Substanzen verwendet. Da die zu untersuchenden Proben thermisch stabil sind, kam die sogenannte Flush-Methode zum Einsatz. Dabei wird die Probe im Hochvakuum schlagartig auf 380 °C erhitzt. Dabei verdampft die Substanz. Ionisiert wird mittels Elektronenstoßionisation mit einer Energie von 20 eV.

## 2.3 Durchführung der Synthesen

### 2.3.1 Ammonolyse von Phosphor(V)-chlorid, $\text{PCl}_5$ [34]

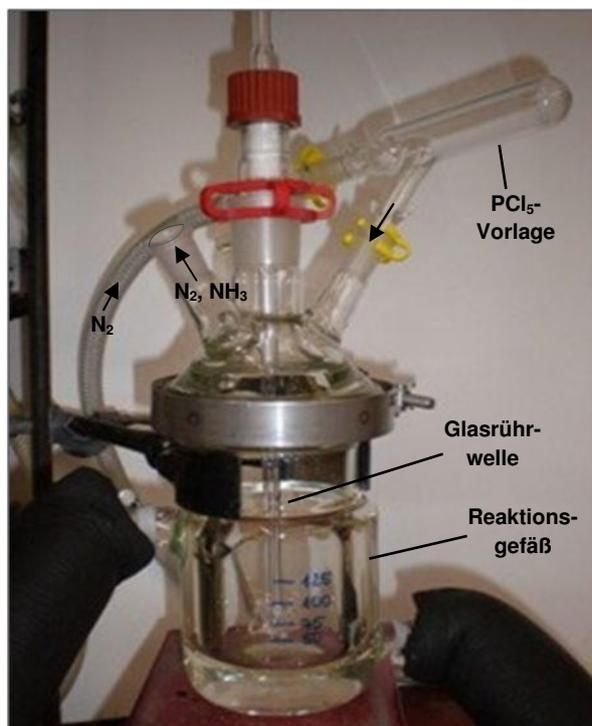
Zur Untersuchung der Einflussnahme der Reaktionsbedingungen auf die Produktbildung bei konstanter  $\text{NH}_3$ -Menge wird zwischen folgenden Fällen unterschieden:

**Tab. 2-2** Fallunterscheidung.

Fall	Temperatur [°C]	$\text{PCl}_5$ -Einwaage [g]	$\text{NH}_3$ -Vorlage [mL]	Verhältnis ( $\text{PCl}_5:\text{NH}_3$ )	$\text{PCl}_5$ -Zugabedauer [h]
A	-75	10 (0,048 mol)	150 (6,150 mol)	1:128	0,5
B	-45	10 (0,048 mol)	150 (6,150 mol)	1:128	0,5
C	-75	40 (0,192 mol)	150 (6,150 mol)	1:32	2
D	-45	40 (0,192 mol)	150 (6,150 mol)	1:32	2

#### Durchführung

Ein auf die notwendige Reaktionstemperatur abgekühltes, doppelwandiges Planschliffgefäß wird unter Feuchtigkeitsausschluss mit 150 mL Ammoniak aus einer Steigrohrflasche befüllt. Anschließend wird  $\text{PCl}_5$  portionsweise in fein verriebener Form in das Ammoniak innerhalb einer bestimmten Zeitspanne eingetragen. Zur Vermeidung von Feuchtigkeitseinträgen werden die Reaktionen unter trockener Stickstoffatmosphäre und unter ständigem Rühren mit einem KPG-Rührer durchgeführt. Als  $\text{PCl}_5$ -Vorlage dient ein Schlenkrohr mit seitlichem Ausgang, das während der Zugabe unter Stickstoffatmosphäre gehalten wird. Um das Eindringen von entweichendem  $\text{NH}_3$  in das Schlenkrohr zu verhindern und zur Vermeidung der folglich resultierenden Reaktion zwischen gasförmigem  $\text{NH}_3$  und  $\text{PCl}_5$  fließt der Stickstoff im Gegenstromprinzip. In Abbildung 2-1 ist der prinzipielle Versuchsaufbau ohne Reaktanden gezeigt:



**Abb. 2-1** Versuchsaufbau zur Ammonolyse (ohne Reaktanden).

Durch das vorsichtige Drehen des Schlenks gelangt  $\text{PCl}_5$  in sehr kleinen Portionen in das Reaktionsgefäß. Es findet eine stark exotherme Reaktion statt, wobei sich eine farblose Suspension bildet. Zur vollständigen Umsetzung wird ca. 2 Stunden nach der letzten Zugabe in der Kälte ( $-75$  bzw.  $-45$  °C) gerührt. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird danach durch vorsichtiges Erhöhen der Temperatur das überschüssige Ammoniak abgedampft, zuletzt unter Vakuum. Der letzte Schritt entfällt, wenn zur Entfernung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach Methode 2 verfahren wird. Das Produkt ist ein farbloses Pulver bestehend aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und kondensierten PN-Verbindungen.

#### Abtrennung von $\text{NH}_4\text{Cl}$ als Nebenprodukt

##### **Methode 1** (nach Klement und Koch [11]):

Der farblose, feuchtigkeitsempfindliche Rückstand wird in der Handschuhbox fein zerrieben, in 100 mL (Fall A/B) bzw. 300 mL (Fall C/D)  $\text{CHCl}_3$  suspendiert und mit 30 mL (Fall A/B) bzw. 100 mL (Fall C/D)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$  solange unter Rückfluss erhitzt, bis die Freisetzung von Ammoniak abgeschlossen ist (pH-Wert = 7). Danach wird der Rückstand mit Hilfe eines Soxhlet-Aufsatzes ca. zwölf Stunden zur Entfernung des Nebenprodukts  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  mit ca. 150 - 300 mL  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Es folgt das Trocknen des Produktgemischs unter

vermindertem Druck. Der in der Extraktionshülse verbleibende Feststoff ist frei von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und enthält  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (Fall A) bzw. ein Produktgemisch bestehend aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und kondensierten PN-Verbindungen (Fall B bis D). Die Produkte sind stark hydrolyseempfindlich und werden stets unter Inertgas aufbewahrt.

### ***Methode 2:***

Diese Methode findet ihre Anwendung direkt nach vollzogener Ammonolyse ohne zuvor das überschüssige  $\text{NH}_3$  abzutrennen.

Zur Herstellung der Kaliumamid-Lösung (bezogen auf 10 g (0,06 mol)  $\text{PCl}_5$ ) werden 9,40 g (0,24 mol) Kalium in der Handschuhbox aus einer Ampulle in ein Schlenkrohr mit seitlichem Ansatz ohne Hahn eingewogen. Das Schlenkrohr wird samt Inhalt mit Hilfe einer  $\text{PrOH}/\text{N}_{2(\text{fl.})}$ -Kühlmischung auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und anschließend mit ca. 150 mL flüssigen  $\text{NH}_3$  langsam unter Rühren und Argonatmosphäre befüllt. Dabei löst sich das Metall vollständig auf und bildet eine bronzefarbene Lösung. Der Zusatz von feinverteiltem Platin auf einem Trägermaterial (Pt-Wolle, Maße: ca.  $6\text{ cm}^2$ ) führt innerhalb von 30 min zur vollständigen Entfärbung der Lösung als Zeichen für die abgeschlossene Reaktion zu Kaliumamid.

Die Vereinigung der Ammonolyselösung mit frisch hergestellter Kaliumamid-Lösung gelingt unter inerten Bedingungen über den seitlichen Ansatz des Schlenkrohrs. Das Gemisch wird für eine Stunde bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Danach wird der gesamte Inhalt in ein Gefäß mit eingebauter G3-Fritte überführt und durch das Öffnen des Hahns unterhalb der Fritte von in Ammoniak schwerlöslichem  $\text{KCl}$  abfiltriert. Das Filtrat wird dann ebenfalls unter Ausschluss der Feuchtigkeit von überschüssigem Ammoniak durch Erhöhung der Temperatur vorsichtig abgedampft, zuletzt unter Vakuum.

Das verbleibende Produkt entspricht  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (Fall A) bzw. einem Produktgemisch bestehend aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und niedrig kondensierten PN-Verbindungen (Fall B bis D). Diese Feststoffe sind stark hydrolyseempfindlich und werden unter Inertgas aufbewahrt.

### Trennung der PN-Produkte

Im Fall A ist aufgrund der einheitlichen Bildung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  keine Trennung erforderlich. In allen anderen Fällen entstehen zusätzlich  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und höher kondensierte lineare PN-Verbindungen, die nach folgendem Vorgehen voneinander getrennt werden.

Die Isolierung von  $[P(NH_2)_4]Cl$  und  $[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$  gelingt mittels diskontinuierlicher  $NH_3$ -Extraktion bei  $-50\text{ }^\circ C$ . Je 2 g des Produktgemischs werden in einer zur Kühlung ummantelten Säule auf der, im unteren Bereich eingebauten, G3-Fritte platziert. Das Extraktionsgefäß wird mit ca. 50 mL  $NH_3$  befüllt. Durch das Öffnen des Hahns unter der Fritte verlässt das Extraktionsmittel samt Extrakt die Säule. Die bereits höher kondensierten PN-Verbindungen verbleiben, bedingt durch ihre Schwerlöslichkeit, auf der Fritte zurück. Zur Druckerzeugung wird ein mittelstarker Stickstoffstrom verwendet. Der Vorgang wird insgesamt drei Mal wiederholt und die Fraktionen anschließend vereinigt. Nach Abdampfen des  $NH_3$  bleibt ein farbloses Pulver zurück, welches  $[P(NH_2)_4]Cl$  und  $[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$  enthält.

Die Abtrennung des  $[P(NH_2)_4]Cl$  von  $[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$  ist mittels Behandlung mit Methanol möglich. Dazu wird 1 g Gemisch in ca. 50 mL abs. MeOH bei RT unter Inertgas und Rühren teilweise in Lösung gebracht. Das deutlich schlechter lösliche  $[(NH_2)_3PNP(NH_2)_3]Cl$  wird von dem Gelösten durch Filtration abgetrennt. Möglichst schnell erfolgt die Entfernung des MeOH aus dem Filtrat durch Druckverminderung. Die beiden getrennten Verbindungen werden im Vakuum bei RT getrocknet und anschließend analysiert.

Zur Abtrennung wasserlöslicher Verbindungen von denen, die in Wasser unlöslich sind, werden je 2 g des Produktgemischs, welches alle Ammonolyseprodukte nach der  $NH_4Cl$ -Abtrennung enthält, in 10 mL dest. Wasser bei RT aufgelöst. Je nach Zusammensetzung der Proben wird eine leichte bis starke Trübung beobachtet. Der geringe unlösliche Anteil wird durch Abnutschen abgetrennt und bei  $60\text{ }^\circ C$  im Trockenschrank getrocknet.

### 2.3.2 Ammonolyse von Phosphorylchlorid, $POCl_3$

#### Durchführung

Die Ammonolyse von  $POCl_3$  wird auf eine ähnliche Weise durchgeführt wie die oben beschriebene Umsetzung von  $PCl_5$ .

In ein auf  $-75\text{ }^\circ C$  (Fall A) bzw.  $-45\text{ }^\circ C$  (Fall B) abgekühltes doppelwandiges Reaktionsgefäß werden unter Feuchtigkeitsausschluss 150 mL Ammoniak in flüssiger Form aus einer Steigrohrflasche vorgelegt. Ein Tropftrichter, gefüllt mit 80 mL (Fall A) bzw. 20 (Fall B)  $CH_2Cl_2$  und je 20 mL (0,22 mol)  $POCl_3$ , wird an das Gefäß angebracht. Die Zugabe der jeweiligen Lösungen in flüssiges  $NH_3$  erfolgt tropfenweise über einen Zeitraum von ca. einer Stunde

unter ständigem Rühren mit einem KPG-Rührer. Die gesamte Apparatur steht unter Stickstoffatmosphäre. Es findet jeweils eine stark exotherme Reaktion unter Bildung einer weißen Suspension statt. Zur vollständigen Umsetzung wird nach der letzten Zugabe ca. 2 Stunden bei der jeweiligen Ammonolysetemperatur gerührt. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wird anschließend durch vorsichtiges Erhöhen der Temperatur überschüssiges Ammoniak entfernt, zuletzt unter Vakuum.

#### Abtrennung von $\text{NH}_4\text{Cl}$

Der farblose, feuchtigkeitsempfindliche Rückstand wird in der Handschuhbox mit Hilfe einer Reibschale fein verrieben, in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 30 mL  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$  solange unter Rückfluss erhitzt, bis die Freisetzung von Ammoniak beendet ist (pH-Wert = 7). Danach wird der Rückstand mit Hilfe eines Soxhlet-Aufsatzes ca. 12 Stunden zur Entfernung des Nebenprodukts  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  mit ca. 150 mL  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Das Trocknen des Zielprodukts erfolgt unter Vakuum.  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bildet farblose Nadeln. Diese setzen unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit  $\text{NH}_3$  frei und werden deshalb unter Inertgas aufbewahrt.

Die Ausbeute an  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  beträgt 90,7 % (Fall A) bzw. 92,3 % (Fall B).

### **2.3.3 Darstellung von $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ [35, 36]**

#### Durchführung

In einem 1L-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem KPG-Rührer, werden 158 g (0,75 mol)  $\text{PCl}_5$  in 0,5 L Tetrachlorethan  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  unter Stickstoffstrom suspendiert. Unter Rühren werden 85 g (1,60 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  portionsweise zugegeben und das Gemisch für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das nicht umgesetzte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ abgetrennt. Der Rückstand ist ein Gemisch aus cyclischen und langkettigen Verbindungen. Die farblosen cyclischen Verbindungen lassen sich durch Extraktion mit Petrolether von unlöslichem Polymer abtrennen.

### Trennung der einzelnen cyclischen Verbindungen

Die Trennung der verschiedenen cyclischen Verbindungen gelingt mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zu einer Lösung von  $(\text{NPCl}_2)_n$  in Petrolether werden 70 g 98 %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugegeben. Es bilden sich zwei Phasen aus. Während  $(\text{NPCl}_2)_3$  bevorzugt in die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Phase übergeht, verbleiben  $(\text{NPCl}_2)_4$  und höhere Cyclen in der Petrolether-Phase. Die beiden Phasen werden getrennt voneinander aufgearbeitet. Nach der Entfernung von Petrolether aus der zweiten Phase wird  $(\text{NPCl}_2)_4$  als weißer Feststoff und ein gelbliches Öl erhalten. Das Öl besteht vor allem aus  $(\text{NPCl}_2)_6$  und größeren cyclischen Verbindungen. Aus der auf ca. 60 % verdünnten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Phase fällt  $(\text{NPCl}_2)_3$  aus, welches in frischem Petrolether aufgenommen wird. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein leicht beigefarbener Feststoff der Zielverbindung zurück. Das noch unreine Hexachlorotriphosphazen  $(\text{NPCl}_2)_3$  wird mittels Sublimation bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  und  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar von Nebenprodukten befreit. Die Ausbeute beträgt 31 % (bezogen auf den eingesetzten Phosphor).

### **2.3.4 Darstellung von $[\text{NP}(\text{NH}_2)]_3$**

Die Synthese von Hexaaminotriphosphazen  $[\text{NP}(\text{NH}_2)]_3$  erfolgt über die Ammonolyse von  $(\text{NPCl}_2)_3$  in flüssigem Ammoniak. Die Umsetzung wird in Anlehnung an die oben beschriebene Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  durchgeführt.

#### Durchführung

In ein auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühltes doppelwandiges Reaktionsgefäß werden unter Feuchtigkeitsausschluss ca. 150 mL flüssiges Ammoniak aus der Steigrohrflasche vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre erfolgt dann die portionsweise Zugabe von 10 g (0,029 mol)  $(\text{NPCl}_2)_3$ . Zur vollständigen Umsetzung wird nach der letzten Zugabe ca. 5 Stunden in der Kälte weiter gerührt. Durch vorsichtiges Erhöhen der Temperatur dampft das überschüssige Ammoniak ab, zuletzt unter Vakuum.

#### Abtrennung von $\text{NH}_4\text{Cl}$

Das Amid des Hexachlorotriphosphazens ist in Ammoniak unlöslich. Deshalb gelingt die Abtrennung des Nebenprodukts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch mehrmalige Extraktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$ . Dazu wird das Reaktionsgemisch nach Ablauf der Nachrührzeit unter Inertgas auf eine G3-

Fritte gegeben und jeweils mit 70 mL-Portionen flüssigen  $\text{NH}_3$  5 - 7 Mal gewaschen. Anschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 89 %.

Ferner kann  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nach der Methode von *Klement* und *Koch* entfernt werden [11]. Dazu wird der farblose Feststoff in einer Handschuhbox in einer Reibschale fein verrieben, in 80 mL  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 30 mL  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$  solange unter Rückfluss erhitzt bis die Freisetzung von Ammoniak abgeschlossen ist (pH-Wert = 7). Anschließend wird der Rückstand mit Hilfe eines Soxhlet-Aufsatzes ca. 12 Stunden zur Entfernung des Nebenprodukts  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$  mit ca. 100 mL  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Das Trocknen des Feststoffs erfolgt unter Vakuum. Das Produkt  $[\text{NP}(\text{NH}_2)]_3$  ist ein kristalliner, farbloser Feststoff. Die Ausbeute liegt in diesem Fall bei 86 %.

### 2.3.5 Thermolyse der Ammonolyseprodukte bei 200 und 250 °C

#### Durchführung (allgemeine Vorschrift)

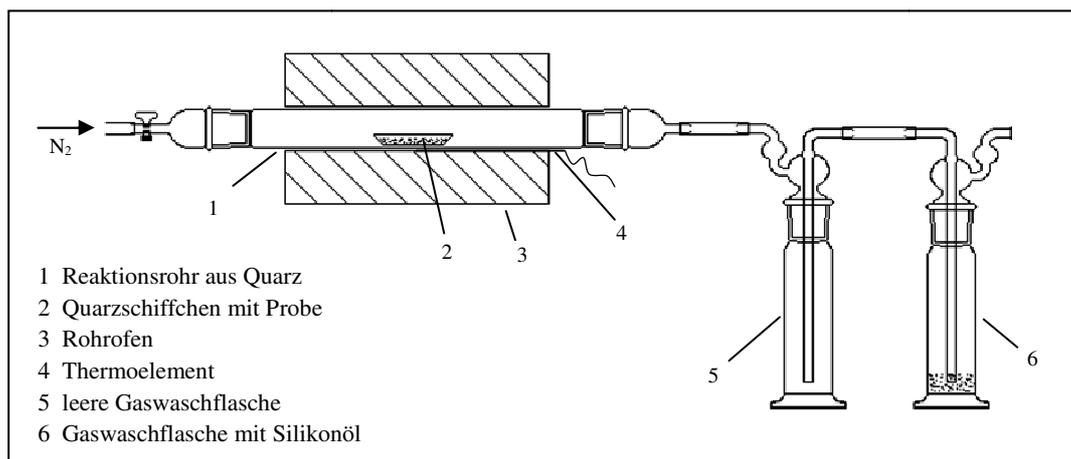
Es werden 3 bzw. 10 g des PN-haltigen Ammonolyseprodukts bzw. -produktgemischs in einer Handschuhbox zu feinem Pulver verrieben und in ein Schlenkrohr (Länge = 14 cm, Schliffkern NS 29) mit seitlich angebrachten Gashahn überführt. Dieses wird dann entweder verschlossen oder als geöffnetes Schlenkrohr vertikal in einen Rohrofen gehängt. Während der gesamten Thermolysedauer wird das verwendete Schlenkrohr evakuiert ( $2 \cdot 10^{-3}$  mbar) oder es bleibt zum Luftaustausch geöffnet. Ein Thermoelement nimmt dabei die im Ofen herrschende Temperatur auf. Mit einer Aufheizrate von 10 °C pro Minute wird der Ofen auf die gewünschte Temperatur von 200 bzw. 250 °C aufgeheizt. Die Thermolysedauer liegt bei 4, 6 bzw. 8 Stunden. Nach Ablauf der Reaktionszeit verbleibt das Schlenkrohr im Ofen bis die Raumtemperatur erreicht ist.

#### Abtrennung von $\text{NH}_4\text{Cl}$

Das Thermolyseprodukt wird fein zerkleinert und mit ca. 150 - 200 mL dest. Wasser bei RT versetzt. Die Suspension wird für ca. 15 min mittels eines Magnetrührers gründlich durchmischt, anschließend abgenutscht und mit ca. 50 mL dest. Wasser gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Trockenschrank bei ca. 50 °C innerhalb von 3 Stunden getrocknet. Das wasserstabile Produkt besteht aus kondensierten PN-Verbindungen.

### 2.3.6 Thermolyse vorgetemperter Produkte bei 500 bis 800 °C

Für den zweiten Thermolyseschritt wird 1,0 g des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freien PN- bzw. PNO-haltigen Thermolyseprodukts aus 2.3.3 manuell in einer Reibschale fein zerkleinert und in einen 7 cm langen und 2 cm breiten Tiegel aus Quarzglas eingewogen. Die Probe wird in einem Quarzrohr (Abb. 2-2) im leichten Stickstoffstrom zunächst für 24 Stunden auf eine konstante Temperatur von 500, 600, 700, 750 bzw. 800 °C erhitzt. Die Aufheiz- und Abkühlrate liegt jeweils bei 7 °C/min. Das erkaltete Vorprodukt der ersten Thermolysephase wird im Tiegel ausgewogen und nach erneuter Verreibung für weitere 48 Stunden bei gleichen Reaktionsbedingungen im Ofen thermisch behandelt. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verbleibt im Tiegel ein weißer bis leicht grauer Feststoff mit unterschiedlicher elementarer Zusammensetzung. Der eingetretene Massenverlust variiert stark abhängig von der Reaktionstemperatur.



**Abb. 2-2** Schematischer Versuchsaufbau der Thermolyse (im Querschnitt dargestellt).

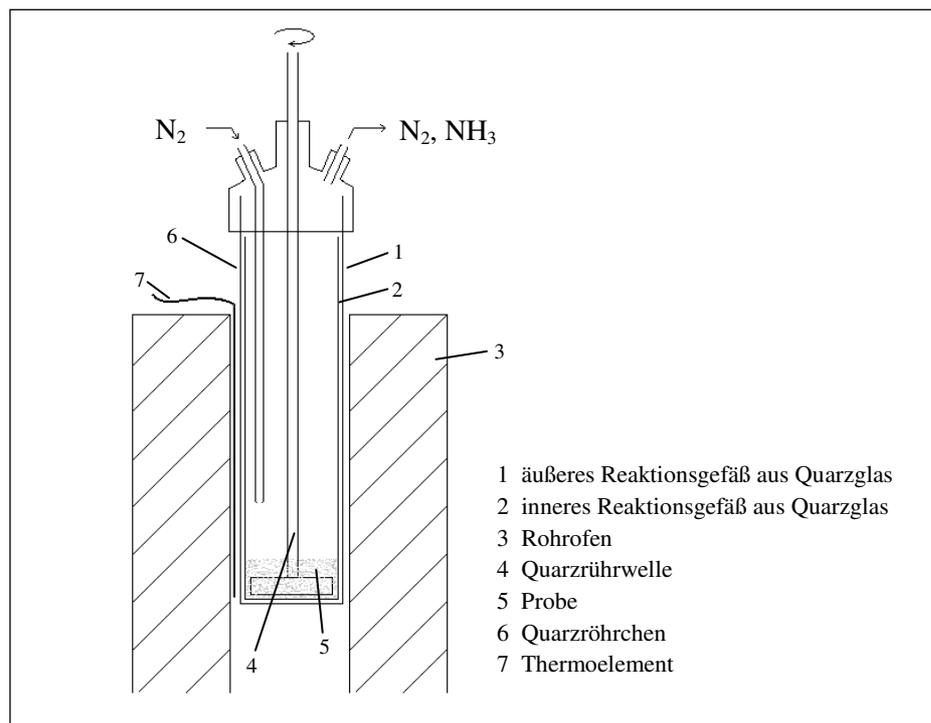
### 2.3.7 Thermolyse unter Zusatz von Metallpulvern

Zur Untersuchung der katalytischen Wirkung von Metallpulvern auf die Thermolyse wird 1,0 g des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freien Thermolyseprodukts aus Kapitel 2.3.3 zusammen mit 0,1 g des entsprechenden Metallpulvers fein verrieben und in einen Quarzglas-Tiegel gefüllt. Die Probe wird in einem Quarzrohr unter Stickstoffatmosphäre (Abb. 2-2) zunächst für 24 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 500, 600, 700, 750 bzw. 800 °C konstant gehalten (Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 7 °C/min). Das erkaltete Vorprodukt der ersten Thermolysephase wird im Tiegel ausgewogen und nach erneuter Zerkleinerung in einer Reibschale für weitere 48 Stunden bei gleichen Reaktionsbedingungen im Ofen thermisch behandelt. Im Tiegel

verbleibt ein weißer bis grauer Feststoff mit unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen. Der eintretende Massenverlust schwankt in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallpulver und der Thermolysetemperatur.

### **2.3.8 Thermolyse vorgetemperter Produkte bei 750 °C im vertikalen Ofen**

Es werden 2,0 g des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freien Thermolyseprodukts aus Kapitel 2.3.3 in das vorher ausgeheizte innere Reaktionsgefäß aus Quarzglas (Abb. 2-3) vorgelegt und dieses im äußeren Gefäß platziert. Die Verwendung des im Durchmesser etwas kleineren, inneren Gefäßes hat den Vorteil, dass dieses Gefäß bei Bedarf jeder Zeit ausgetauscht werden kann und dadurch Produktverunreinigungen ausgeschlossen werden können. Mit Hilfe eines Schraubverschlusses, welcher drei Öffnungen für Gaseingang, Gasausgang sowie KPG-Rührwelle besitzt, wird das Gefäß dicht verschlossen und im senkrecht stehenden Ofen aufgehängt. Das tief in das Reaktionsgefäß eintauchende Quarzröhrchen gewährleistet die Versorgung des Reaktionsgemischs mit frischem Stickstoff, sodass gleichzeitig das freigesetzte Ammoniak aus dem Gefäß abtransportiert wird. Unter ständigem Rühren unter Stickstoffatmosphäre wird die Probe bei 750 °C für die Dauer zwischen 3,5 und 24 Stunden der Thermolyse unterzogen (Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 7 °C/min). Während dieses Vorgangs entweichen freiwerdendes Ammoniak sowie überschüssiger Stickstoff durch die dafür vorgesehene Öffnung. Das erkaltete Produktgemisch wird zerkleinert und dann durch Zugabe von ca. 150 mL dest. Wasser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -frei gewaschen. Zurück bleibt ein farbloses bis leicht graues Pulver, welches aus hohlen und gefüllten, mikroskopisch kleinen Sphäroiden besteht (vgl. 3-53).



**Abb. 2-3** Schematischer Versuchsaufbau zur Thermolyse im vertikalen Ofen (im Querschnitt dargestellt).

### 2.3.9 Darstellung von $P_3N_5$

#### Ausgehend von $[P(NH_2)_4]Cl$

In einer Handschuhbox werden 0,21 g (1,61 mmol)  $[P(NH_2)_4]Cl$  in einen Tiegel aus Quarzglas eingewogen, welcher anschließend in dem Reaktionsrohr bestehend aus Quarzglas mittig platziert (Abb. 2-2) wird. Die Probe wird entweder im leichten Stickstoffstrom oder ohne von außen zugeführte Inertgasatmosphäre für 72 Stunden auf 810 °C erhitzt. Die Aufheiz- und Abkühlrate liegt jeweils bei 7 °C/min. Die Reaktionsapparatur ist nach außen durch einen mit Silikonöl gefülltem Gasblasenzähler vor Atmosphären austausch geschützt.

Der eintretende Massenverlust liegt, bedingt durch die stattfindenden Kondensationsprozesse, bei Verwendung des Stickstoffstroms bei 74,3 %. Es entsteht amorphes, leicht orangefarbenes  $P_3N_5$  mit einem Wasserstoffrestgehalt von 0,1 %.

Ohne Stickstoffstrom beträgt der erzielte Massenverlust 63,6 %. Das dabei entstandene beigefarbene, kristalline Produktgemisch besteht aus  $\alpha$ - $P_3N_5$  und stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$ .

### Ausgehend von bei 200 °C thermolysiertem $[P(NH_2)_4]Cl$

In einer Handschuhbox werden 0,2 g des Thermolyseprodukts von  $[P(NH_2)_4]Cl$  (vgl. 2.3.5) in einem Quarzglas-Tiegel eingewogen. Dieser Tiegel wird im Quarzrohr mittig platziert. Die Probe wird unter Stickstoffatmosphäre im Rohrofen für 72 Stunden bei 810 °C thermolysiert (Abb. 2-2). Die Aufheiz- und Abkühlrate liegt jeweils bei 7 °C/min. Die Apparatur ist nach außen zum Schutz vor Feuchtigkeitseinträgen ebenfalls durch einen mit Silikonöl gefülltem Gasblasenzähler abgetrennt.

Der Massenverlust bei der Umsetzung unter Stickstoffatmosphäre liegt bei 33,4 %. Es entsteht amorphes, leicht beigefarbenes  $P_3N_5$ .

### **3.3.10 Darstellung von PNO**

#### Ausgehend von $PO(NH_2)_3$

Die Darstellung von PNO erfolgt analog zur Synthese von  $P_3N_5$ . In der Argonatmosphäre einer Handschuhbox werden 0,2 g (2,1 mmol)  $PO(NH_2)_3$  in einem Tiegel aus Quarzglas eingewogen. Das Quarzrohr wird samt Tiegel im Ofen positioniert (vgl. Abb. 2-2). Bei einer Reaktionsdauer von 30 Stunden bei 750 °C und mittelstarkem Stickstoffstrom findet die Umsetzung zu Phosphor(V)-nitridoxid statt. Der eingetretene Massenverlust der Umsetzung liegt bei 35,12 %. Das Produkt PNO ist ein amorphes, farbloses Pulver.

#### Ausgehend von Kondensationsprodukten des $PO(NH_2)_3$

Als Edukt dient das bei 200 °C für 6 Stunden im Vakuum thermisch behandelte  $PO(NH_2)_3$  (vgl. 2.3.5). Das Kondensationsprodukt ist  $NH_4Cl$ -frei. Die Umsetzung erfolgt analog zu obiger Beschreibung. Mit der Ausnahme, dass das Edukt wasserstabil ist und deshalb unter Umgebungsbedingungen gehandhabt wird. Es werden 0,2 g des Edukts in einen Tiegel aus Quarzglas eingewogen. Das Quarzrohr und Tiegel werden im Ofen positioniert (Abb. 2-2). Bei einer Reaktionsdauer von 30 Stunden bei 750 °C unter mittelstarkem Stickstoffstrom bildet sich das röntgenamorphe, leicht graue Phosphor(V)-nitridoxid. Der eingetretene Massenverlust, hervorgerufen durch Kondensationsreaktionen, liegt bei 19,34 %.

Ausgehend von kondensiertem  $\text{PCl}_5$ -Ammonolyseprodukt

Als Edukt wird das sauerstoffhaltige Thermolyseprodukt nach der Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  (vgl. 2.3.5) eingesetzt. Das  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freie Edukt (2,0 g) wird in einen Quarzglasiegel eingewogen. Das Quarzrohr wird mit dem Tiegel im Ofen mittig positioniert (Abb. 2-2). Bei einer Reaktionsdauer von 30 Stunden bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und mittelstarkem Stickstoffstrom reagiert das Edukt zu Phosphor(V)-nitridoxid. Der eingetretene Massenverlust beträgt 23,86 %. Das Produkt ist ein amorpher, leicht grauer Feststoff.

## 3. Spezieller Teil

### 3.1 Ammonolyse von Phosphor(V)-chlorid

#### 3.1.1 Flüssiges Ammoniak als Reagenz und Lösungsmittel

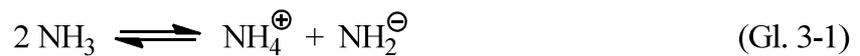
In der vorliegenden Arbeit stellt das flüssige Ammoniak die wichtigste stickstoffhaltige Komponente dar. Es dient in der Ammonolyse gleichzeitig als Lösungsmittel und Reaktionspartner.

Der Beginn der Erforschung von flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel für chemische Reaktionen liegt weit zurück. *Gore* [37, 38] war einer der Ersten, der sich systematisch mit der Untersuchung der Löslichkeit von organischen Verbindungen in diesem Lösungsmittel beschäftigte. Seine Ergebnisse wurden in den Jahren 1872 und 1873 veröffentlicht. *Franklin* und *Kraus* [39] berücksichtigten bei ihrer Forschung auch anorganische Substanzen. Das erste Buch mit dem Titel „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel“ von *Bronn* [40] erschien 1905 und stellte bis zu diesem Zeitpunkt die wichtigsten Erkenntnisse auf dem Gebiet zusammen. Bis heute sind zu diesem Thema mehrere Tausend Publikationen bekannt. Dies macht das flüssige Ammoniak zum bestuntersuchten wasserähnlichen Lösungsmittel.

Für experimentelle Arbeiten unter Normaldruck kann flüssiges Ammoniak in einem Temperaturbereich von  $-77,7\text{ °C}$  (Schmelzpunkt) bis  $-33,4\text{ °C}$  (Siedepunkt) eingesetzt werden.

Flüssiges  $\text{NH}_3$  besitzt ein Dipolmoment von  $4,907 \cdot 10^{-30}\text{ Cm}$ . Sein Ionenprodukt ist mit  $10^{-29}$  nur etwa halb so groß wie das von Wasser. Es ist ein hervorragendes Lösungsmittel für zahlreiche anorganische und organische Verbindungen. So sind z.B. Halogenide (mit Ausnahme der Fluoride), Cyanide, Rhodanide, Nitrate und Nitrite gut darin löslich. Geringe bis keine Löslichkeit zeigen dagegen Oxide, Hydroxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate und Phosphate. Auf der organischen Seite sind es vor allem einfache Amine, Säureamide, Amidine, Ester, Phenole und Stickstoff-Heterocyclen wie Pyridin, Chinolin, Indol, Pyrrol und Carbazol für die Ammoniak als Lösungsmittel gut geeignet ist. Für alle aufgeführten Verbindungsklassen sinkt das Lösevermögen des Ammoniaks mit steigender Größe der Kohlenwasserstoffreste. Grundsätzlich ist die Fähigkeit des flüssigen Ammoniaks organische Stoffe zu lösen besser als die des Wassers [41].

Flüssiges Ammoniak liegt teilweise in Ammonium- und Amidionen dissoziiert vor:



Entsprechend der Solvenstheorie der Säuren und Basen, einer Verallgemeinerung der Arrhenius-Theorie, sind lösliche Ammoniumsalze in flüssigem  $\text{NH}_3$  Solvosäuren, weil sie die Lösungsmittelkationenkonzentration erhöhen. Amide dagegen fungieren als Solvobasen, da sie die Konzentration der Lösungsmittelanionen erhöhen [41].

Als Reagenz ist  $\text{NH}_3$  in chemischen Reaktionen oft vertreten. Es gehört zu den meistproduzierten Chemikalien und dient als Ausgangsstoff für die Synthese anderer Stickstoffverbindungen. Seit der Einführung des Haber-Bosch-Verfahrens ist die weltweite Ammoniakproduktion stetig gewachsen. Im Jahr 2007 wurden rund 130 Millionen Tonnen Ammoniak produziert [42].

Die Ammonolyse, gleichbedeutend mit Solvolyse in flüssigem Ammoniak, ist die wichtigste und am meisten untersuchte Reaktion des Ammoniaks. Aufgrund der deutlich geringeren Eigendissoziation ist die solvolytische Wirkung des Ammoniaks schwächer ausgeprägt als die des Wassers.

### 3.1.2 Phosphor(V)-chlorid

Phosphor(V)-chlorid ist eine synthetisch bedeutende Phosphor-Verbindung. Aufgrund der leichten Abspaltbarkeit von Chlor dient es vor allem in der organischen Chemie als Chlorierungsmittel, z.B. in der Herstellung von Carbonsäurechloriden. Die einfachste Methode Phosphor(V)-chlorid darzustellen ist die Umsetzung von Phosphor(III)-chlorid mit elementarem Chlor. Die technische Synthese findet in mit Blei ausgekleideten Türmen statt. Die Edukte werden dabei im Gegenstromprinzip zueinander geführt und reagieren nach folgender Gleichgewichtsreaktion (Gl. 3-2) zum Zielprodukt, welches sich im unteren Bereich des Reaktionsreaktors ansammelt [43].



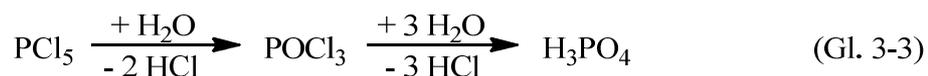
In reiner Form liegt  $\text{PCl}_5$  als farbloses, kristallines Pulver vor, welches schon unter Normalbedingungen dazu neigt, Chlor in geringem Maße freizusetzen. Deshalb ist es gewöhnlich nicht farblos, sondern grünlichgelb gefärbt. Unter Wärmezufuhr und Normal-

druck sublimiert  $\text{PCl}_5$  bei  $159\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Zersetzung zu  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  nimmt als endotherme Reaktion mit steigender Temperatur zu und entspricht der Rückreaktion von Gleichung 3-2. In einem geschlossenen System bei ca.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  besteht die Dampfphase nahezu vollständig aus den Dissoziationsprodukten [43, 44].

$\text{PCl}_5$  gehört zur Gruppe der Phosphor(V)-halogenide, die Bindungsisomerie zeigen [45]. Es tritt in zwei valenzisomeren Formen auf, nämlich homopolar als  $\text{PCl}_5$ -Molekül und heteropolar als  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ , wobei das  $[\text{PCl}_4]^+$ -Kation tetraedrisch und das  $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion oktaedrisch aufgebaut sind. Um zu dieser Erkenntnis zu gelangen, waren viele wissenschaftliche Arbeiten erforderlich. Den Anfang machte 1938 *Rouault* [46]. Anhand von Röntgenbeugungsmessungen beschrieb er den Aufbau der  $\text{PCl}_5$ -Moleküle in der Dampfphase als trigonal-bipyramidal. Zur selben Molekülstruktur kamen *Moureu, Magat* und *Wetroff* [47], als sie die Verbindung in flüssigem Zustand raman-spektroskopisch untersuchten. Spätere Röntgenstruktur- und Raman-Untersuchungen zeigten, dass das feste  $\text{PCl}_5$  in ionischer Form als  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  vorliegt [48, 49].

In polaren und unpolaren Lösungsmitteln zeigt  $\text{PCl}_5$  ebenfalls eine Bindungsisomerie. Dies belegen zahlreiche Leitfähigkeitsmessungen und durchgeführte Raman-Untersuchungen [47, 50, 51]. In unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform liegen  $\text{PCl}_5$ -Moleküle vor. Hier konnte keine nennenswerte Leitfähigkeit festgestellt werden. Dagegen leitet  $\text{PCl}_5$ , gelöst in Phosphortrichlorid oder Acetonitril (polare Lösungsmittel), deutlich stärker den elektrischen Strom. In diesem Fall liegt die Verbindung heteropolar vor.

Phosphor(V)-chlorid ist sehr hydrolyseempfindlich. Es reagiert unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit stark exotherm zunächst zu Phosphorylchlorid ( $\text{POCl}_3$ ) (Gl. 3-2), bevor bei Anwesenheit von zusätzlichem Wasser das Chlor stufenweise durch OH-Gruppen substituiert wird und das Phosphorylchlorid in Phosphorsäure übergeht [43]. Dabei entweicht Chlorwasserstoff.



Heftige Reaktionen sind auch mit Metallpulvern, Metalloxiden und vielen organischen Verbindungen bekannt. Meistens führen diese unter starker Wärmeentwicklung zur Freisetzung von giftigen und ätzenden Gasen wie Phosphorylchlorid, Chlor und Chlorwasserstoff. Aus diesem Grund ist  $\text{PCl}_5$  als ätzend und sehr giftig eingestuft [44].

Phosphor(V)-chlorid verfügt über einen schwächeren Lewis-Säure-Charakter als das Phosphor(V)-fluorid. Es nimmt Chlorid-Ionen auf und bildet Chloridokomplexe mit  $[\text{PCl}_6]^-$  als Anion. Mit lewissauren Chloridakzeptoren  $\text{MCl}_n$  (wie z.B.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ) fungiert  $\text{PCl}_5$  als Lewis-Base. Es entstehen Phosphonium-Salze vom Typ  $[\text{PCl}_4]^+[\text{MCl}_{n+1}]^-$ .

Am intensivsten erforscht sind die Reaktionen mit Verbindungen basischen Charakters, wobei  $\text{PCl}_5$  als Lewis-Säure auftritt. Dazu gehört die Umsetzung mit flüssigem Ammoniak im Überschuss. Es existieren zahlreiche und zum Teil widersprüchliche Angaben bezüglich der Reaktionsprodukte. *Moureu* und *Rocquet* [7] erhielten im Jahre 1933 nur polymere Verbindungen der vermuteten Zusammensetzung  $\text{H}_4\text{PN}_3$ . Als intermediäre Zwischenstufe diskutierten sie das bis heute in der Literatur unbekannte Phosphorpentaamid  $\text{P}(\text{NH}_2)_5$  [8]. Später postulierten *Becke-Goehring* und *Kniedenzu* [9] das Amid der Imidophosphorsäure  $\text{HN}=\text{P}(\text{NH}_2)_3$  als sehr reaktives und äußerst hydrolyseempfindliches Produkt dieser Reaktion. Des Weiteren vermuteten *Audrieth* und *Sowerby* [10], dass beim Eintragen von in Chloroform suspendiertem  $\text{PCl}_5$  in flüssiges Ammoniak cyclische Amide neben sauerstoffhaltigen Nebenprodukten entstehen. 1967 berichteten *Becke-Goehring et al.* über die Synthese des niedrig kondensierten Ammonolyseprodukts Hexaamino-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphosphazenumchlorid  $[(\text{NH}_2)_3\text{P}=\text{NP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  [34]. *Schmidpeter* und *Weingang* [52] isolierten bei gleichen Reaktionsbedingungen als einfachstes unkondensiertes Substitutionsprodukt das Tetraaminophosphoniumchlorid  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ . Die Strukturaufklärung der beiden zuletzt aufgeführten Verbindungen gelang erst in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts durch *Schnick et al.* [53, 54]. Die Uneinigkeit bezüglich der Produktbildung der mehrfach untersuchten Umsetzung in flüssigem Ammoniak verdeutlicht den Einfluss der Reaktionsbedingungen. Genaueres dazu folgt in Abschnitt 3.1.4.

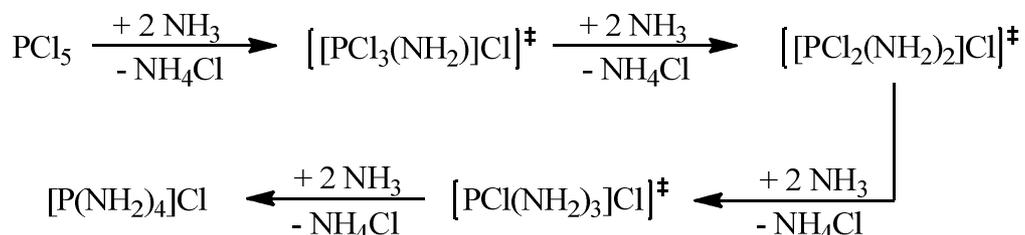
Werden zur Ammonolyse statt Ammoniak andere aminogruppenhaltige Verbindungen wie z.B. Harnstoff [55], Phosphorsäure- oder Thiophosphorsäuretriamid [56], Semicarbazid [57], Hydraziniummonochlorid [58] oder Hydroxylamin [59] eingesetzt, so findet immer der Austausch der beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe durch die  $\text{PCl}_3$ -Gruppe statt. Dieser Reaktionstyp wurde von dem russischen Chemiker *Kirsanov* ausführlich untersucht und beschrieben [60, 61] und trägt deshalb seinen Namen.

### 3.1.3 Mechanismus der Ammonolyse von $\text{PCl}_5$

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen führt die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  zu unterschiedlichen Produkten und Produktgemischen.

#### Ammonolyse in großem Ammoniaküberschuss bei tiefen Temperaturen

Der Mechanismus der Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  in flüssigem Ammoniak ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Sobald beide Edukte miteinander in Kontakt treten, findet eine exotherme Reaktion statt. Die Substitution der Chloratome durch Aminogruppen verläuft stufenweise:



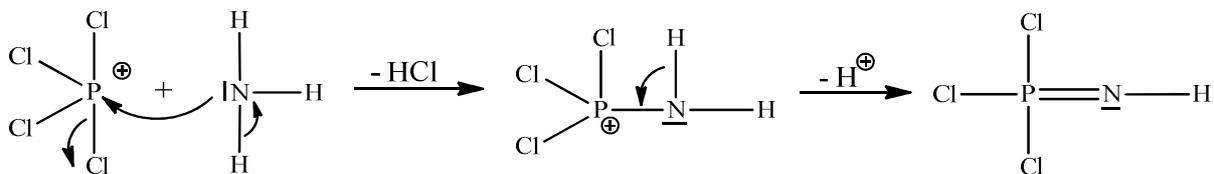
**Abb. 3-1** Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  in flüssigem Ammoniak.

Da alle Substitutionsschritte sehr schnell ablaufen, ist es bis heute nicht gelungen eine der reaktiven Zwischenstufen zu isolieren oder nachzuweisen. Die zunächst vermuteten Ammonolyseprodukte Phosphorpentaamid  $\text{P(NH}_2)_5$  [8] und Imidophosphorsäuretriamid  $\text{HNP(NH}_2)_3$  [9] konnten nicht bestätigt werden. Als Endprodukt der Ammonolyse resultiert in guter Ausbeute das äußerst hydrolyseempfindliche Tetraaminophosphoniumchlorid  $[\text{P(NH}_2)_4\text{]Cl}$  [54]. Daneben fallen entsprechend große Mengen Ammoniumchlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Nebenprodukt an. Dieses kann z.B. nach dem Verfahren von *Klement* und *Koch* [11] abgetrennt werden.

Werden die erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht exakt eingehalten, kommt es zur Bildung von Nebenprodukten. Sauerstoffhaltige Produkte entstehen vor allem bei Anwesenheit von geringsten Feuchtigkeitsspuren [9]. Bei höherer Reaktionstemperatur und Verwendung organischer Lösungsmittel bilden sich cyclische oder längerkettige Phosphazene [10].

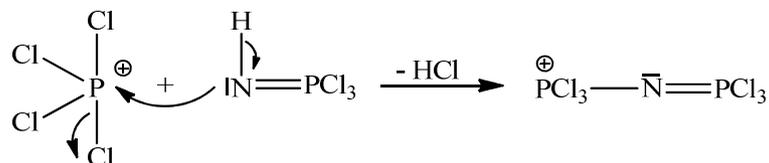
### Ammonolyse im $\text{PCl}_5$ -Überschuss

Liegt dagegen Phosphor(V)-chlorid im Überschuss vor und wird Ammoniak in gasförmigem Aggregatzustand eingesetzt oder dient Ammoniumchlorid als  $\text{NH}_3$ -Donor in polarem Reaktionsmedium, so findet die Umsetzung im Sinne der *Kirsanov*-Reaktion statt [55, 60, 62]. Unter der Voraussetzung der teilweisen Dissoziation von  $\text{PCl}_5$  verläuft der erste Reaktionsschritt über den nukleophilen Angriff des Ammoniaks an das elektrophile  $[\text{PCl}_4]^+$ -Kation wie folgend gezeigt (Abb. 3-2):



**Abb. 3-2** Erster Schritt (Kirsanov-Reaktion) in der Phosphornitridchlorid-Synthese nach *Becke-Goehring* [1].

Die entstandene Verbindung enthält eine NH-Gruppe, die zur weiteren Reaktion mit einem Elektrophil fähig ist. Zur Stabilisierung des gebildeten Kations dient das  $[\text{PCl}_6]^-$ -Ion (Abb. 3-3).



**Abb. 3-3** Zweiter Schritt (Kirsanov-Reaktion) der Phosphornitrid-dichlorid-Synthese nach *Becke-Goehring* [1].

So lange genug  $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen in der Lösung vorliegen, entsteht die Verbindung  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]^-$  als isolierbares Zwischenprodukt. Sinkt die Konzentration von  $[\text{PCl}_4]^+$  ab, so kann das  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ -Kation analog zum ersten Schritt mit Ammoniak reagieren. Die gebildeten Zwischenstufen reagieren des Weiteren entweder untereinander oder mit  $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen und sorgen für die P=N-P-Kettenverlängerung. Es entstehen Phosphornitridchloride vom Typ  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_2=\text{NH}$  mit unterschiedlichen Kettenlängen. Produkte mit  $n = 3, 4$  sind farblose Feststoffe, die in relativ guten Ausbeuten zugänglich sind [1]. Über die Funktionalisierung des trimeren und tetrameren Phosphornitridchlorids sind zahlreiche Polyorganophosphazene darstellbar [35, 63].

### 3.1.4 Untersuchung zur Einflussnahme von Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung der Ammonolyse von $\text{PCl}_5$

Wie bereits erwähnt ist die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  ein gut und ausführlich untersuchtes Thema, zu dem zahlreiche Publikationen vorliegen. Was allerdings fehlt ist die systematische Untersuchung konkreter Einflussgrößen wie z.B. Temperatur-, Druck-, Eduktverhältnis- und Lösungsmiteleinfluss auf die Produktbildung und -zusammensetzung in flüssigem Ammoniak. Grundsätzlich ist zu bemerken, dass die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  äußerst empfindlich auf kleinste Änderungen der Reaktionsparameter reagiert. Diese führen zu unerwünschten kondensierten Nebenprodukten, die sich in ihrer Kettenlänge zwar unterscheiden, dennoch aufgrund ähnlicher chemischer und physikalischer Eigenschaften nicht exakt voneinander getrennt werden können. Der Einfluss der Anwesenheit von Feuchtigkeit während der Ammonolyse wurde von *Becke-Goehring* und *Niedenzu* ausführlich untersucht [9]. Dabei entstehen sauerstoffhaltige Produkte. Wie in dieser Arbeit belegt werden konnte üben unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit in erster Linie die Reaktionstemperatur und das eingesetzte Molverhältnis der Edukte den größten Einfluss aus. Weitere erfahrungsgemäß einflussreiche Parameter sind die Portionierung und Zugabegeschwindigkeit von  $\text{PCl}_5$  sowie die Gewährleistung der Homogenität durch eine angemessene Rührgeschwindigkeit.

Um die erläuterte Wissenslücke zu schließen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Temperatur sowie der der eingesetzten Molverhältnisse näher untersucht. Dazu wurden bei konstanter  $\text{NH}_3$ -Menge vier in folgender Tabelle zusammengestellte Fälle betrachtet:

**Tab. 3-1** Fallunterscheidung.

Fall	Temperatur [°C]	Molverhältnis ( $\text{PCl}_5:\text{NH}_3$ )
A	-75	1:128
B	-45	1:128
C	-75	1:32
D	-45	1:32

Die Wahl der verwendeten Temperaturen ergibt sich aus dem Flüssigkeitsbereich von  $\text{NH}_3$  bei Normaldruck (-77,7 bis -33,4 °C). Aufgrund der sehr stark exothermen Reaktion zwischen  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_3$  wurde erfahrungsgemäß nicht über -45 °C gearbeitet. Alle Ammonolysen wurden stets in einem  $\text{NH}_3$ -Überschuss durchgeführt und die anderen

Einflussfaktoren wie  $\text{PCl}_5$ -Portionierung, Rühr- und Zugabegeschwindigkeit konstant gehalten.

Zur Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  wurde  $\text{NH}_3$  flüssig vorgelegt, auf die notwendige Temperatur abgekühlt und  $\text{PCl}_5$  unter Stickstoffstrom in kleinen Portionen langsam zugegeben. Die sofortige exotherme Reaktion führte zur Erwärmung der Reaktionslösung. Dem wurde durch ständiges Kühlen entgegengewirkt. Mit fortschreitender  $\text{PCl}_5$ -Zugabe bildete sich in allen vier Fällen eine weiße Suspension. Diese war im Fall B besonders dünnflüssig, bei C dagegen stark dickflüssig. Dies ist mit der deutlich höheren Löslichkeit der Ammonolyseprodukte bei  $-45\text{ °C}$  zu begründen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das überschüssige  $\text{NH}_3$  zunächst mittels leichten Erwärmens, dann unter Vakuum entfernt. Zurück blieb das farblose Pulver als Produktgemisch, bestehend größtenteils aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Ammonolyseprodukten.

Zur Entfernung des unerwünschten Nebenprodukts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sind zwei Methoden literaturbekannt. *Schmidtpeter* und *Weingand* [52] nutzten für die Trennung die Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  bei  $150\text{ °C}$  unter vermindertem Druck aus. Die thermische Behandlung hat den Nachteil, dass gleichzeitig die Kondensation der Ammonolyseprodukte unter Ausbildung von P=N-Bindungen stattfindet. Die Abtrennung nach *Klement* und *Koch* [11] erfolgt durch die chemische Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit Diethylamin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$ ) zu Diethylaminhydrochlorid ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{HCl}$ ) nach Gleichung 3-4 und anschließender Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Diese Methode ist zwar sehr effektiv, nimmt aber viel Zeit in Anspruch. Außerdem ist die Verwendung von chlorierten organischen Lösungsmitteln im Industriemaßstab unter dem Gesichtspunkt der Aufbereitung und Entsorgung fragwürdig.

Eine neue Alternative zur Abtrennung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde in der vorliegenden Arbeit entwickelt. Diese Trennmethode ermöglicht durchgängiges Arbeiten in flüssigem  $\text{NH}_3$ . In einer Neutralisationsreaktion (Gl. 3-5) reagiert frisch hergestelltes Kaliumamid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu Kaliumchlorid:



Nach der erwähnten Solvenstheorie stellt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine Solvosäure und  $\text{KNH}_2$  eine Solvobase dar [41]. Das freiwerdende  $\text{NH}_3$  kann im Kreislauf erneut der Ammonolyse zugeführt werden.

Auf diese Weise gelingt es das in  $\text{NH}_3$  leicht lösliche  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch das unlösliche  $\text{KCl}$  auszutauschen. Mittels anschließender  $\text{NH}_3$ -Extraktion wird das sehr gut lösliche Ammonolyseprodukt abgetrennt. Höher kondensierte Ammonolyseprodukte bleiben ebenfalls zurück. Ein weiterer Vorteil ist die enorme Zeitersparnis. Die Schritte der Abtrennung von  $\text{NH}_3$  im Anschluss an die Ammonolyse sowie die Verwendung von organischen Lösungsmitteln bzw. Reagenzien zur Umsetzung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und anschließender Extraktion entfallen. Die Zugabe von  $\text{KNH}_2$  erfolgt direkt nach der Ammonolyse.

#### Produkte der Ammonolyse

Die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  führt in allen vier untersuchten Fällen neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ . In den Fällen B bis D bildet sich zusätzlich das Hexaaminodiphosphazaniumchlorid  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  als einfachstes kondensiertes Nebenprodukt. Beide Substanzen wurden in der kristallinen Phase pulverröntgenographisch nachgewiesen. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 3-4 zu finden.

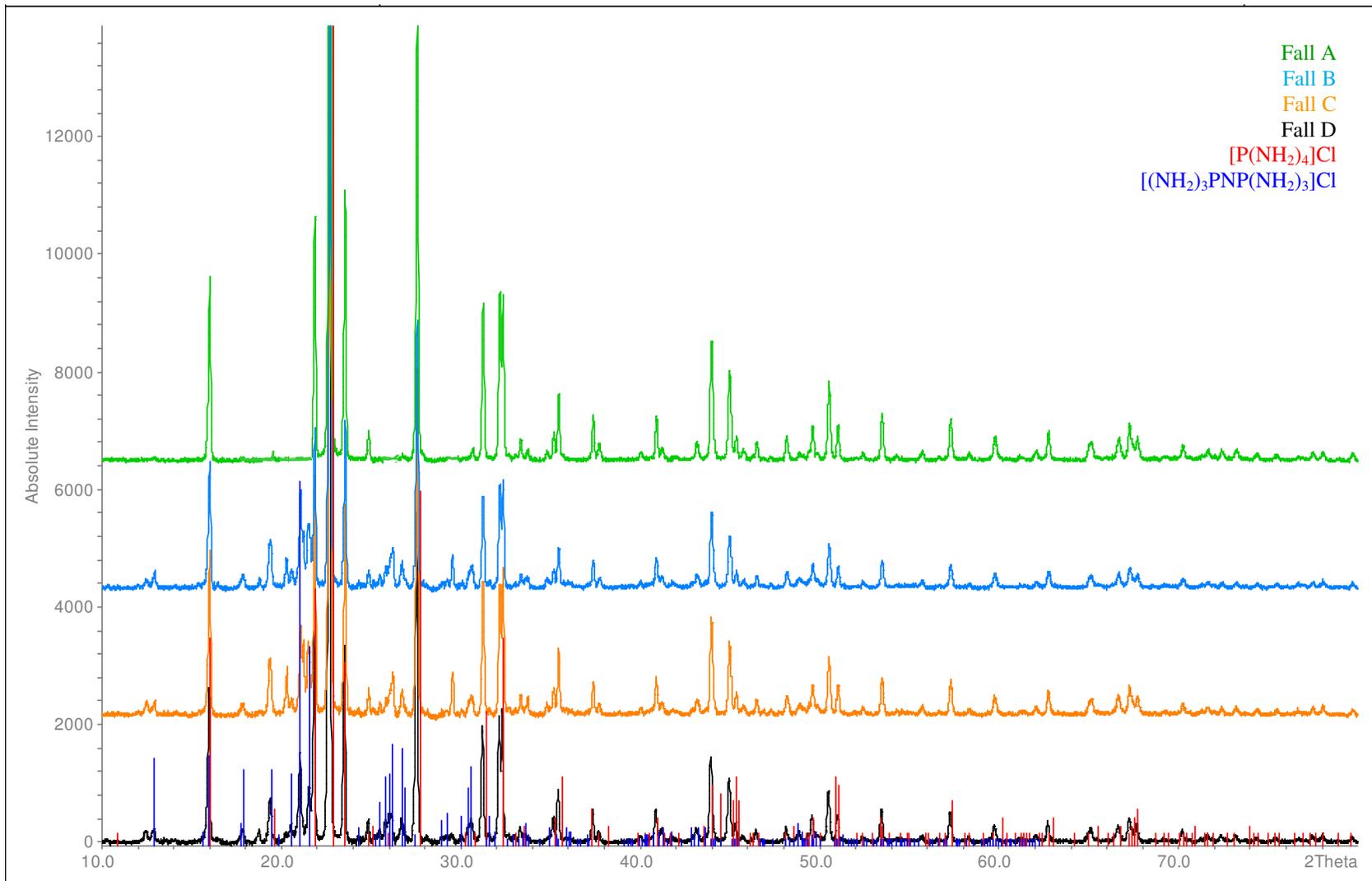


Abb. 3-4 Röntgenpulverdiffraktogramme der Ammonolyseprodukte im Vergleich.

Im Einklang mit dem gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramm belegen auch die Elementaranalyseergebnisse im Fall A die einheitliche Bildung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ . Die elementare Zusammensetzung des erzielten Produkts entspricht der erwarteten Zusammensetzung für  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ :

**Tab. 3-2** Elementaranalyseergebnisse von synthetisiertem  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ .

	P [Massen-%]	N [Massen-%]	Cl [Massen-%]	H [Massen-%]
$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ (berechnet)	23,7	42,9	27,2	6,2
$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ (gefunden)	23,6	43,1	26,8	6,3

Die in Tabelle 3-3 aufgelisteten Elementaranalyseergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei gleichbleibender  $\text{PCl}_5$ -Menge sowie die Erhöhung der  $\text{PCl}_5$ -Konzentration bei gleicher Temperatur großen Einfluss auf die Produktbildung ausüben. Mit steigender Temperatur und  $\text{PCl}_5$ -Konzentration steigt der Gehalt an Phosphor und Stickstoff, gleichzeitig sinkt der Chlor- und Wasserstoffgehalt. Beides spricht für die fortschreitende Kondensation unter der Bildung von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und anderen langkettigeren Phosphor-Stickstoff-Produkten (PN-Produkten). Außerdem steigt die Ausbeute bezogen auf den eingesetzten Phosphorgehalt deutlich.

**Tab. 3-3** Übersicht zu Ergebnissen der Ammonolyse.

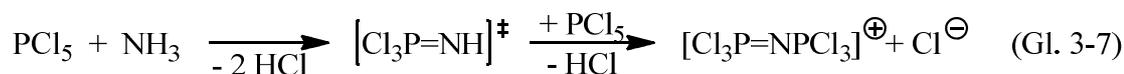
Fall		A	B	C	D
Mit XRD identifizierte Produkte		$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$	$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$	$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$	$[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$
Elementare Zusammensetzung [Massen-%]	P	23,6	24,9	25,3	25,5
	N	43,1	44,7	45,3	47,4
	Cl	26,8	23,4	21,5	20,5
	H	6,3	5,8	5,6	5,1
Ausbeute bezogen auf Phosphor		4,92 g (78,2 %)	5,16 g (86,4 %)	20,5 g (87,2 %)	22,00 g (94,1 %)

Trotz der frühen Anfänge auf dem Gebiet der Phosphor-Stickstoff-Chemie konnte die Struktur von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  erst 1996 von *Schnick et al.* an einem Einkristall vollständig röntgenographisch aufgeklärt werden [53]. Diese ionische Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe  $\text{Pbcn}$  (Nr. 60) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es liegen ähnliche Bindungslängen und -winkel sowie gleiche Geometrie des Kations wie im Falle von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{I}$  vor [54, 64]. Die Kristallstruktur von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  wurde ebenfalls von *Schnick et al.* bereits beschrieben [53].

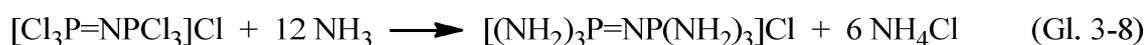
Die Entstehung von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  in den Fällen B bis D lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Der zugehörige Reaktionsmechanismus wurde bereits von *Becke-Goehring et al.* untersucht [34, 62]. Zunächst reagiert  $\text{PCl}_5$  mit Ammoniak unter Ausbildung einer PN-Doppelbindung zu einer reaktiven Zwischenstufe  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}]^\ddagger$ . Bei partiellem  $\text{PCl}_5$ -Überschuß reagiert diese Spezies weiter zum ersten isolierbaren Zwischenprodukt  $[\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3)]\text{Cl}$ :



Bei einer geringeren  $\text{NH}_3$ -Konzentration im Reaktionsgemisch reagiert das Kation nach beschriebenem Mechanismus weiter zu linearen und cyclischen Phosphornitridchloriden [1]. Während der Durchführung der Reaktion in flüssigem Ammoniak liegt ein großer  $\text{NH}_3$ -Überschuss vor. Deshalb findet hierbei die vollständige Amidierung des Kations statt:



Während der durchgeführten Arbeiten muss in den Fällen B bis D ein partieller Überschuss an  $\text{PCl}_5$  aufgetreten sein, welcher die Reaktion zu  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  nach dem oben vorgestellten Mechanismus begünstigt hat. Diese Erklärung scheint vor allem in Fällen der hohen  $\text{PCl}_5$ -Einwaage (Fall C und D) plausibel. Im Fall B spielt vermutlich die höhere Reaktionstemperatur von  $-45^\circ\text{C}$  die entscheidende Rolle.

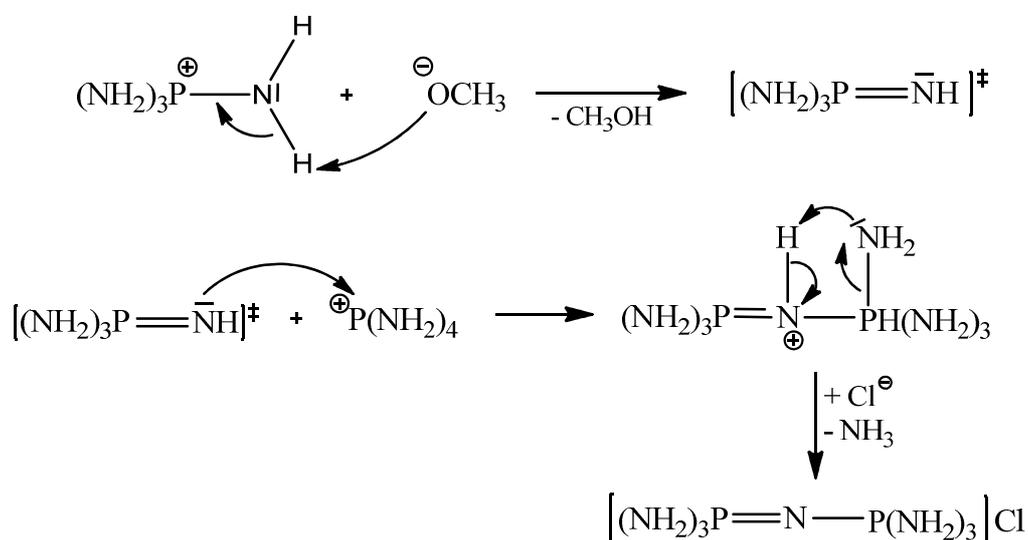
*Becke-Goehring* und *Scharf* haben als erste über die Synthese von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  berichtet [65]. Diese kann durch die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  oder Hexachlorodiphosphazenumchlorid  $[\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3)]\text{Cl}$  erfolgen. Während die erste Reaktion mit höher kondensierten Nebenprodukten verbunden ist, verläuft die zweite Variante fast quantitativ. Auffallend ist,

dass die beschriebene Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{PCl}_5$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  und eingesetztem  $\text{PCl}_5:\text{NH}_3$ -Molverhältnis von 1:98, was in etwa dem in dieser Arbeit untersuchten Fall A entspricht, direkt zum Zielprodukt geführt hat. Dieses Ergebnis konnten *Schnick* und *Horstmann* ebenfalls nicht nachvollziehen [53], denn sie erhielten das unkondensierte  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ .

Es ist vermutlich vielmehr der anschließend durchgeführte Reinigungsschritt in warmen Methanol, welcher die Bildung von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  begünstigt. Dies belegen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse. Nach der Behandlung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  mit warmen abs. Methanol kristallisiert das Produkt in einer geringen Ausbeute von 23,6 % in Form von farblosen Kristallen. Die gleichzeitige Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in den durchgeführten Versuchen belegt die Richtigkeit des vermuteten Reaktionsablaufs:

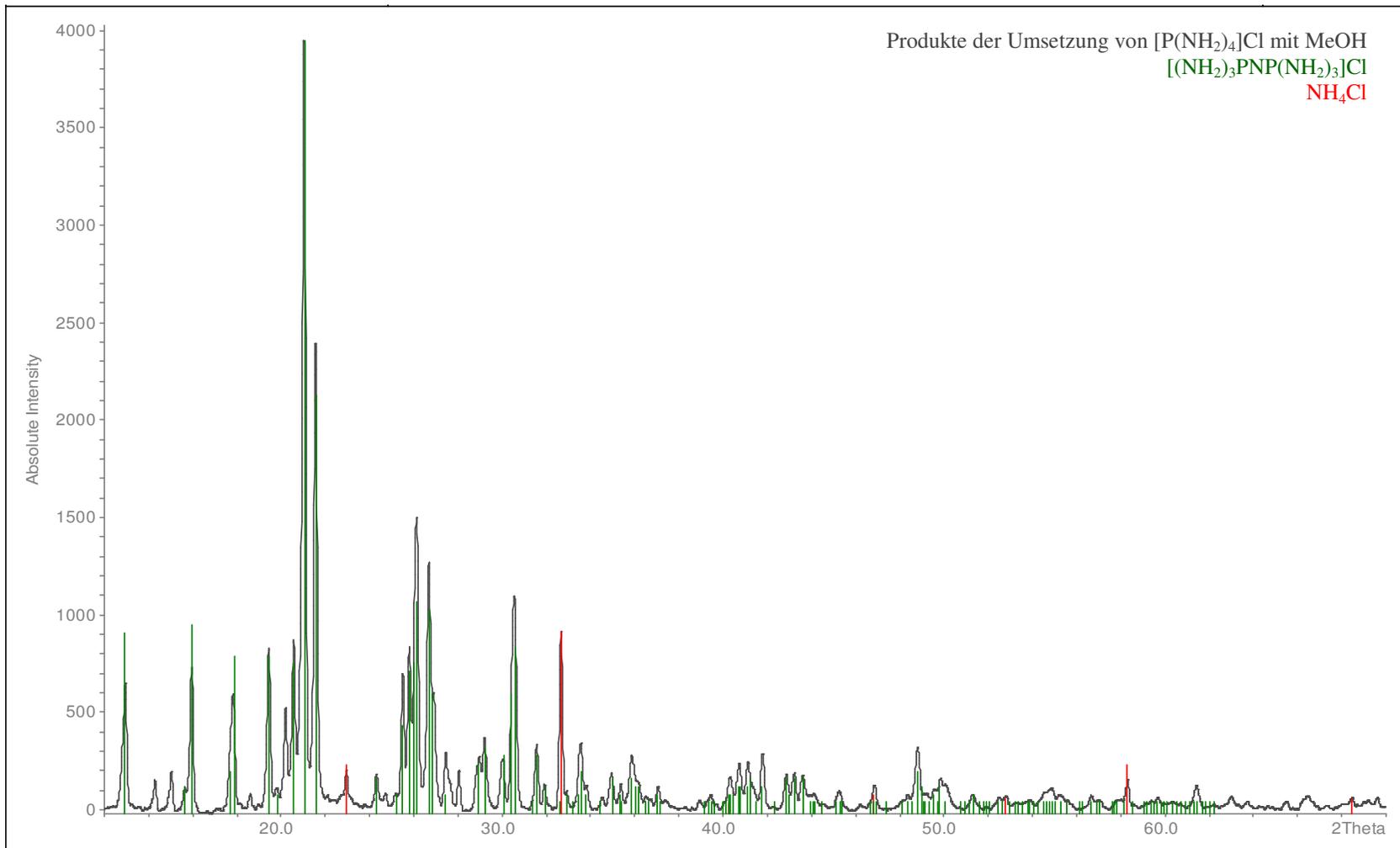


Das Methanolat sorgt durch seinen nukleophilen Charakter für die Deprotonierung des Tetraaminophosphonium-Kations. Es bildet sich eine reaktive Zwischenstufe, die schnell mit einem weiteren  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$ -Ion unter Abspaltung von Ammoniak zum Zielprodukt reagiert:



**Abb. 3-5** Postulierter Mechanismus zur Bildung von Hexaaminodiphosphazenumchlorid.

Die Entstehung von beiden Produkten wurde pulverröntgenographisch nachgewiesen. Die Reflexe konnten  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugeordnet werden.



**Abb. 3-6** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[(NH_2)_3P=N-P(NH_2)_3]Cl$  mit  $NH_4Cl$ .

Wie schon erwähnt sind mehrere Möglichkeiten zur Synthese von  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  bekannt [53, 65, 66]. Die meisten dieser Reaktionen führen jedoch zu kondensierten Nebenprodukten. Die Reindarstellung gelingt nur ausgehend von  $[\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3)]\text{Cl}$ , welches in Anlehnung an *Becke-Goehring* aus  $[\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3)][\text{PCl}_6]$  durch Austausch von  $[\text{PCl}_6]^-$  durch  $\text{Cl}^-$  über eine zweistufige Synthese zugänglich ist [53, 65].

#### Schwingungsspektroskopische Analyse der Ammonolyseprodukte

In Abbildung 3-7 ist das FT-IR- und Raman-Spektrum von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  dargestellt. Die genaue Lage der Banden sowie ihre Zuordnung sind der Tabelle 3-4 zu entnehmen. Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Analyseergebnisse stimmen mit den entsprechenden Angaben aus der Literatur [54] überein.

Für das Phosphonium-Kation mit  $D_{2d}$ -Symmetrie haben *Schnick et al.* 33 Grundschnwingungen vorhergesagt. Diese treten in den Rassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  und  $E$  auf. Das FT-IR-Spektrum enthält nur die Schnwingungen der Rassen  $B_2$  und  $E$ . Im FT-Raman-Spektrum sind darüberhinaus die Schnwingungen der Rassen  $A_1$  und  $B_1$  sichtbar. [54].

Im Bereich der N–H-Valenzschnwingungen von 3400 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  sind zwei IR- und drei Raman-Banden vertreten. Für die Breite der Banden sind vermutlich Wasserstoffbrücken verantwortlich. Der Oberton der P– $\text{NH}_2$ -Deformationsschnwingung sowie die dazugehörige Grundschnwingung sind in beiden Spektren zu beobachten. Diese liegen im FT-IR-Spektrum besonders stark ausgeprägt bei 3123 bzw. 1564  $\text{cm}^{-1}$ , im FT-Raman-Spektrum bei 3119 bzw. 1567  $\text{cm}^{-1}$  vor. Der Bereich der P–N-Valenzschnwingungen des  $\text{PN}_4$ -Tetraeders erstreckt sich zwischen 1100 und 800  $\text{cm}^{-1}$ . Bei 1080  $\text{cm}^{-1}$  des FT-IR-Spektrums befindet sich die asymmetrische Valenzschnwingung. Des Weiteren treten hier jeweils eine asymmetrische und eine symmetrische P–N-Valenzschnwingung auf, die in beiden Spektren zu sehen sind. Dazu gehört auch die stärkste Raman-Bande bei 844  $\text{cm}^{-1}$ . Der Bereich unterhalb von 600  $\text{cm}^{-1}$  ist den P–N-Deformationsschnwingungen des Tetraeders und den Kristallgitterschnwingungen zuzuordnen. Die genaue Bandenzuordnung der zahlreichen Schnwingungen kann aufgrund der starken Überlagerung der beiden Schnwingungsarten nicht vorgenommen werden.

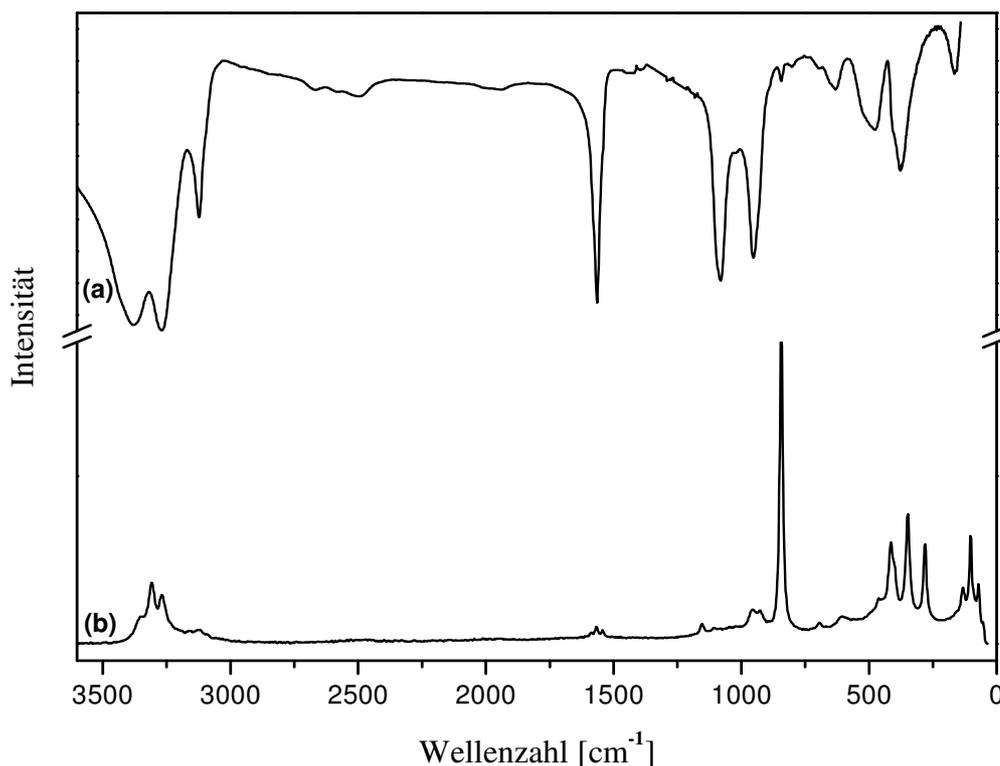


Abb. 3-7 FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (Fall A).

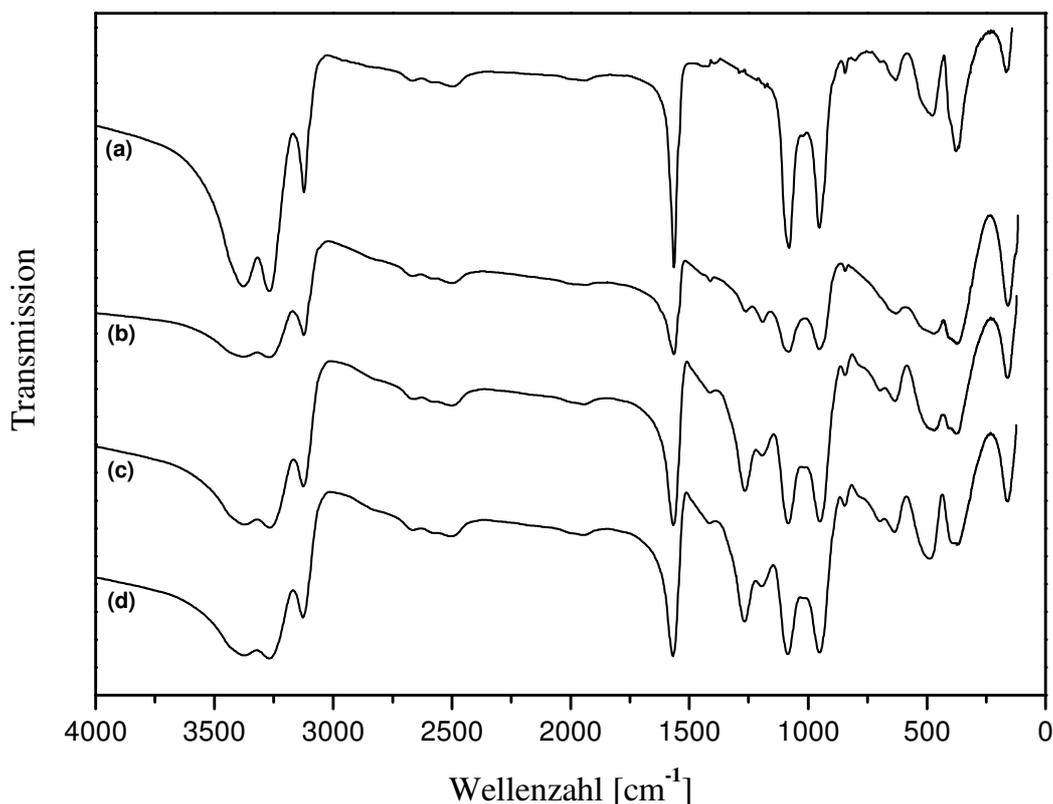
Tab. 3-4 Zuordnung der beobachteten Banden von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ .

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung der Banden
Infrarot-Spektrum	Raman-Spektrum	
3379 vs		$\nu(\text{NH})$
	3313 sh, m	$\nu(\text{NH})$
	3308 vs	$\nu(\text{NH})$
3269 vs	3269 m	$\nu(\text{NH})$
3123 m	3119 w	$2\delta(\text{PNH}_2)$
2630 + 2494 w, br		$\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl}^-)$
1564 vs	1567 w	$\delta(\text{PNH}_2)$
	1154 w	
1080 s		$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
953 s	955 w	$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
844 w	844 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{PN})$
474 m		$\delta(\text{PN})$
	414 m	
377 m		
	348 m	
	281 m	
166 w		
	133 w	
	103 m	

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Auffallend im FT-IR-Spektrum ist die Serie von schwachen Absorptionen im Bereich von 2700 bis 2490  $\text{cm}^{-1}$ . Diese werden durch das Wasserstoffbrückensystem  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$  hervorgerufen [67].

Die Charakterisierung der restlichen synthetisierten Ammonolyseprodukte erfolgte in erster Linie infrarotspektroskopisch. In Abbildung 3-8 werden alle vier FT-IR-Spektren gezeigt.



**Abb. 3-8** FT-IR-Spektren der Ammonolyseprodukte: Fall A (a), Fall B (b), Fall C (c) und Fall D (d).

Die Lage der Banden sowie ihre Zuordnung sind Tabelle 3-5 zu entnehmen. Betrachtet wird hier nur der aussagekräftige Bereich von 1700 bis 450  $\text{cm}^{-1}$ . Darüber hinaus enthält die Tabelle die Literaturangaben zu den in der kristallinen Phase identifizierten Verbindungen  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ .

**Tab. 3-5** Zuordnung der beobachteten Banden im Bereich von 1600 bis 450  $\text{cm}^{-1}$  von Ammonolyseprodukten.

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]						Zuordnung der Banden
[P(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ][54]	Fall A	Fall B	Fall C	Fall D	[(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PNP(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Cl [53]	
1565 vs	1564 vs	1565 vs	1570 vs	1577 vs	1552 vs	$\delta(\text{PNH}_2)$
		1262 w	1266 m	1269 s	1264 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$
		1191 w	1193 m	1195 m		$\nu_{\text{s}}(\text{NPN})$
1084 vs	1080 s	1081 s	1085 s	1087 s	1062 m	$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
					1019 m	
946 vs	953 s	953 s	949 s	951 s	943 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
	844 w	844 w	844 w	844 s	842 s	$\nu_{\text{s}}(\text{PN})$
			698 w	696 w	695 m	
	629 w	629 m	630 m	634 m		
440 s	474 m	490	485 m	485 m	460 s	$\delta(\text{PN})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Wie erwartet unterscheiden sich die Spektren der Fälle B bis D mit zunehmender Nebenproduktbildung deutlich vom Spektrum a, welches das Tetraaminophosphoniumchlorid  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  repräsentiert. Untereinander lässt sich eine sehr große Ähnlichkeit feststellen. Die für kondensierte PN-Verbindungen charakteristische N=P-N-Valenzschwingung tritt erwartungsgemäß in Form von zwei neuen Banden bei Frequenzen um  $1265$  und  $1193\text{ cm}^{-1}$  auf. Die erste Bande ist deutlich stärker in den Spektren c und d ausgeprägt. Diese Veränderung deutet auf eine zunehmende Bildung von Verbindungen mit höherem Doppelbindungsanteil hin. Gleichzeitig weist die Abwesenheit der Schwingungen im Bereich zwischen  $900$  und  $930\text{ cm}^{-1}$ , der typischen Lage der P-NH-P-Valenzschwingung [68, 69], darauf hin, dass keine durch P-NH-P-Brücken vernetzte Produkte entstanden sind. Gleichmaßen kann auch die Bildung von cyclischen Verbindungen wie  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$  mit  $n > 3$  ausgeschlossen werden. Zum einen liegt das daran, dass der einfachste Cyclus mit  $n = 3$ , das Hexamincyclotriphosphazen, kristalliner Natur ist [70] und somit kristallographisch nachweisbar wäre (vgl. Kapitel 3.1.3). Zum anderen gelingt die Synthese dieser Verbindung, wie von *Sowerby* und *Audrieth* nachgewiesen, u.a. durch langsamen Zusatz von in Chloroform suspendiertem  $\text{PCl}_5$  zu flüssigem Ammoniak [71] und nicht durch die direkte Ammonolyse.

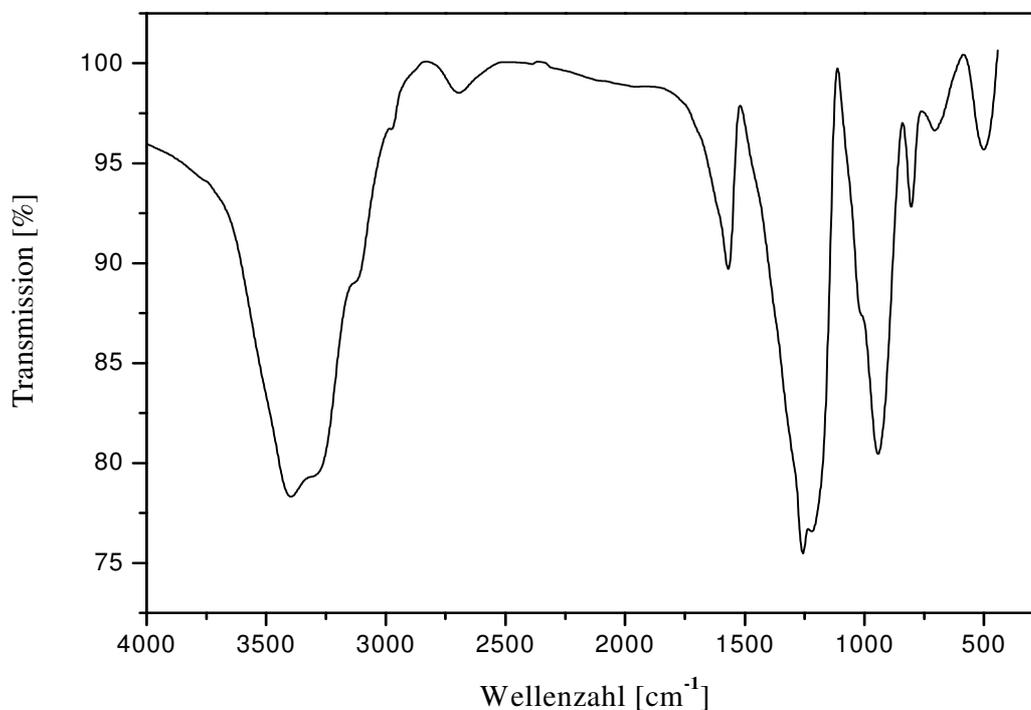
Im Vergleich zu den FT-IR-Spektren ergab die Raman-Untersuchung keine signifikanten Unterschiede in der Lage der Banden. Aus diesem Grund wird auf die explizite Darstellung der Spektren verzichtet.

Höher kondensierte Ammonolyseprodukte sind im Vergleich zum unkondensierten  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und niedrigstkondensierten  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  nicht in polaren Lösungsmitteln löslich. Zur Untersuchung der hergestellten Ammonolyseproduktgemische auf Vorhandensein von solchen Verbindungen wurde zunächst der unlösliche Anteil bestimmt. Dazu wurden je 2 g des Produktgemisches (Fall B bis D) mit je 20 mL dest. Wasser bzw. flüssigem Ammoniak extrahiert. Die Rückstände wurden getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-6 zusammengestellt.

**Tab. 3-6** Ergebnisse der Extraktionsversuche bezogen auf die Einwaage.

Fall	in Wasser unlöslicher Anteil [Massen-%]	in Ammoniak unlöslicher Anteil [Massen-%]
B	0,06	0,05
C	0,08	0,09
D	1,12	1,19

Aus der Tabelle 3-6 ist ersichtlich, dass die untersuchten Ammonolyseprodukte nahezu vollständig wasser- und ammoniaklöslich sind. Alle Rückstände ergeben zudem sehr ähnliche FT-IR-Spektren. Für eine bessere Übersicht sei in folgender Abbildung nur das Spektrum des unlöslichen Produkts im Fall C gezeigt.



**Abb. 3-9** FT-IR-Spektrum des wasserunlöslichen Ammonolyseprodukts (Fall C).

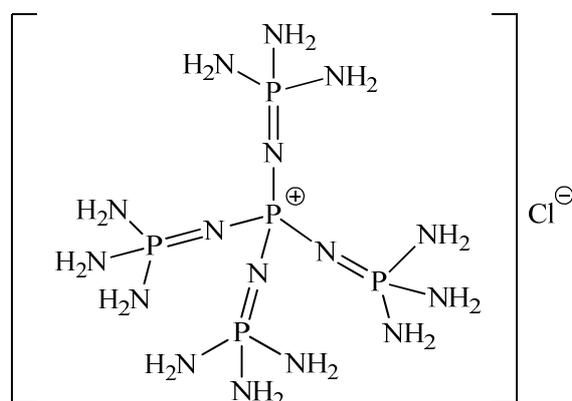
Im Vergleich zum FT-IR-Spektrum c aus Abbildung 3-8 fällt die Umkehr des Größenverhältnisses zwischen der N-H-Bande bei  $3397\text{ cm}^{-1}$  und der N=P-N-Bande bei  $1261\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Überlagerung der asymmetrischen und symmetrischen N=P-N-Valenzschwingungen zu einer sehr starken Bande sowie die intensitätsschwächere Bande der P-NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung sprechen einerseits für einen deutlich höheren Doppelbindungsanteil im Produkt und andererseits für eine Mehrzahl von Verbindungen. Aufgrund der Undifferenziertheit der auftretenden Banden kann keine eindeutige Zuordnung zu bestimmten Verbindungen vorgenommen werden. Die Auswertung des FT-IR-Spektrums ist in Tabelle 3-7 aufgelistet.

**Tab. 3-7** Zuordnung der beobachteten Banden des wasserunlöslichen Produkts aus Fall C im Vergleich zu Literaturangaben von  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$ .

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ] Wasserunlösliches Produkt	$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$ [69, 72]	Zuordnung der Banden
3397 vs	3372 vs	$\nu(\text{NH})$
3265 vs	3251 vs	$\nu(\text{NH})$
3126 sh, w	3123 sh, w	$2\delta(\text{P-NH}_2)$
2695 w, br		?
1566 m	1562 vs	$\delta(\text{P-NH}_2)$
1261 vs, br	1234 vs	$\nu_s(\text{N=P-N})$
	1159 s	$\nu_s(\text{N=P-N})$
1080 sh, w		$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
940 vs	929 s	$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
802 w	805 w	$\nu_s(\text{PN})$
706 w	721 w	$\nu_s(\text{PN})$
474 m		
501 m, br	502 m	$\delta(\text{N=P-N})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Ein dem Produkt aus Fall C sehr ähnliches FT-IR-Spektrum zeigen dendritische Phosphazene. Ein solches Dendrimer ist in Abbildung 3-10 dargestellt. Dieses lässt sich ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  durch Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  zu Tetrakis(trichlorophosphazo)-phosphoniumchlorid  $[\text{P}(\text{NPCl}_3)_4]\text{Cl}$  und anschließender Ammonolyse herstellen. [52, 69]. Die Synthese verläuft unter Bildung eines Gemischs bestehend aus verschiedenen Dendrimeren. Die Trennung der einzelnen Spezies ist nach Literaturangaben nicht gelungen [69, 72].



**Abb. 3-10** Schema eines Phosphazendrimers in Anlehnung an *Schmidpeter* und *Weingand* [52].

Der schwingungsspektroskopische Vergleich (Tab. 3-7) beider Produkte zeigt, dass die Lagen der Banden von Dendrimeren durchschnittlich um ca.  $20\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Allerdings sind die Banden des untersuchten Ammonolyseprodukts insgesamt deutlich breiter und intensiver. Eine Ausnahme stellen die NH-Valenzschwingungen dar, die hier im Vergleich zu Phosphazendendrimeren weniger intensiv ausfallen. Alle aufgeführten Unterschiede deuten auf einen höheren Kondensationsgrad des wasserunlöslichen Produkts hin.

Eine systematische Untersuchung der für die Darstellung einheitlicher Ammonolyseprodukte notwendigen Reaktionsbedingungen zeigte, dass insbesondere die Reaktionstemperatur und das eingesetzte Molverhältnis der Edukte entscheidend die Produktbildung beeinflussen. Während bei  $-75\text{ °C}$  und großem Ammoniaküberschuss (Fall A) einheitlich  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  entsteht, bilden sich bei  $-45\text{ °C}$  und geringerem Ammoniaküberschuss (Fall B bis D) zusätzlich  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und höher kondensierte Verbindungen. Zur Entfernung des Nebenprodukts  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde eine neue Methode entwickelt. Diese beinhaltet eine Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu  $\text{KCl}$ . Mittels anschließender Extraktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$  werden lösliche PN-Produkte von  $\text{KCl}$  befreit. Außerdem wurde gezeigt, dass die in den Fällen B bis D synthetisierten Produkte nur zu einem geringen Anteil aus in Wasser und Ammoniak unlöslichen Verbindungen bestehen. Diese Feststoffe zeigen FT-IR-Spektren, die dem der Phosphazendendrimeren sehr ähnlich sind.

## 3.2 Ammonolyse von Phosphorylchlorid

### 3.2.1 Phosphorylchlorid

Phosphorylchlorid  $\text{POCl}_3$ , das Trichlorid der Phosphorsäure, stellt eine farblose und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar. Es gehört zu den giftigsten phosphorhaltigen Verbindungen. Unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit setzt eine langsame, aber stark exotherm verlaufende Hydrolyse zu Phosphorsäure und Chlorwasserstoff ein. Die ersten Vergiftungserscheinungen treten zeitverzögert erst nach mehrstündiger Latenzzeit auf und führen zu schweren, meist irreparablen Schäden der Atemwege [73, 74].

Es existieren mehrere Möglichkeiten  $\text{POCl}_3$  im Labormaßstab herzustellen. Durch Einleiten von Schwefeldioxid in Phosphor(V)-chlorid entsteht nach Gleichung 3-10 ein Gemisch aus Phosphorylchlorid und Thionylchlorid. Die Trennung gelingt durch fraktionierte Destillation.



In der Industrie werden zur Herstellung von  $\text{POCl}_3$  verschiedene Verfahren praktiziert. Besonders reines  $\text{POCl}_3$  kann durch die direkte Oxidation von Phosphor(III)-chlorid mit Sauerstoff bei 20 bis 50 °C in der Flüssigphase [75] sowie durch die Oxychlorierung von weißem Phosphor [76] nach Gleichung 3-11 dargestellt werden.



Mit der weltweiten Jahresproduktion von rund 200.000 t gehört Phosphorylchlorid zu den wichtigsten anorganischen Grundchemikalien in der chemischen Industrie. Es wird meist unmittelbar nach der Produktion zu Folgeprodukten wie Flammschutzmitteln, Pestiziden, Kunststoffadditiven und Schmierstoffen weiterverarbeitet.

Phosphorylchlorid stellt das wichtigste Oxidhalogenid mit Lösungsmittleigenschaften dar. Es vermag eine Reihe an anorganischen Metallsalzen, vor allem Metallchloride (mit Ausnahme der Alkalichloride), zu lösen. Das gute Löslichkeitsverhalten beruht auf der geringen Eigendissoziation zu  $\text{POCl}_2^+$  und  $\text{POCl}_4^-$  [41].

In chemischen Reaktionen fungiert Phosphorylchlorid als eine Lewis-Base. Es reagiert mit Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  unter Bildung des stabilen Komplexes  $[\text{Cl}_2\text{PO}][\text{AlCl}_4]$ . Mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Ketonen und Phenolen reagiert es sehr heftig unter Wärmefreisetzung. Dabei findet ein Austausch der Chloratome durch die entsprechende funktionelle Gruppe statt [43].

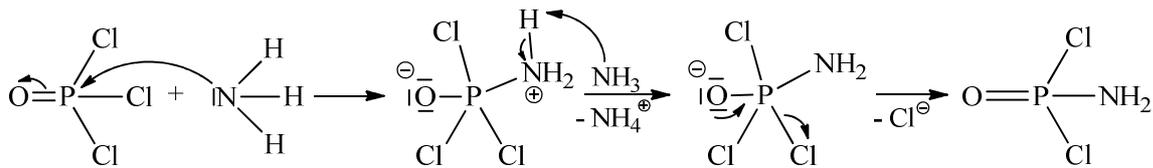
Das Hydrolyseverhalten von  $\text{POCl}_3$  wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen, vor allem unter kinetischen und mechanistischen Gesichtspunkten, eingehend untersucht [77–79]. Unter Freisetzung von Chlorwasserstoff führt die Hydrolyse zur Bildung von Phosphorsäure als Endprodukt der Reaktion.

In Ammoniak ist die Substitution der Chloratome durch Aminogruppen möglich. Als einer der Ersten publizierte *Gladstone* 1869 seine Forschungsergebnisse zu diesem Thema [80]. Er berichtete über den Austausch von einem bzw. zwei Chloratomen im  $\text{POCl}_3$ -Molekül und den Erhalt von  $\text{POCl}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$  als farblose Feststoffe. Dazu wurde das Phosphorylchlorid bei  $0\text{ °C}$  in direkten Kontakt mit Ammoniakgas gebracht. Die vollständige Substitution der Chloratome beschrieben mehrere Jahrzehnte später *Klement* und *Koch*, als sie dieselben Edukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10\text{ °C}$  zur Reaktion brachten [11]. Das noch unreine Produkt Phosphoroxidtriamid  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  musste durch Umkristallisation gereinigt werden. Reines  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  in sehr guter Ausbeute stellten *Becke-Goehring* und *Niedenzu* durch direktes Eintropfen von  $\text{POCl}_3$  in flüssiges Ammoniak in einer speziellen Apparatur dar [81].

### 3.2.2 Mechanismus der Ammonolyse von $\text{POCl}_3$

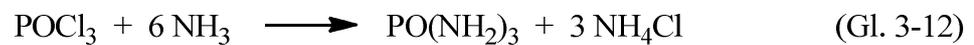
Die Ammonolyse ist sehr eng mit der Hydrolyse verwandt. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass beide Reaktionen nach ähnlichem Mechanismus ablaufen. In beiden Fällen erfolgt schrittweise die Substitution der Chlor-Atome durch Amino- bzw. Hydroxygruppen [77–79]. Genaue Untersuchungen bezüglich des Mechanismus der Ammonolyse von  $\text{POCl}_3$  liegen bis heute nicht vor.

In Analogie zur Hydrolyse beginnt die Ammonolyse mit dem nukleophilen Angriff eines Ammoniakmoleküls an das partial positiv geladene P-Atom des  $\text{POCl}_3$ -Moleküls. Folgend spaltet sich eines der Chlor-Atome als Chlorid ab. Zur Stabilisierung des Moleküls nimmt das freie Chlorid eines der Protonen der  $\text{NH}_3$ -Gruppe auf. Als Nebenprodukt entsteht zunächst Chlorwasserstoff, welcher sofort durch Ammoniak zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  umgesetzt wird. Der erste Substitutionsschritt ist in Abbildung 3-11 gezeigt:

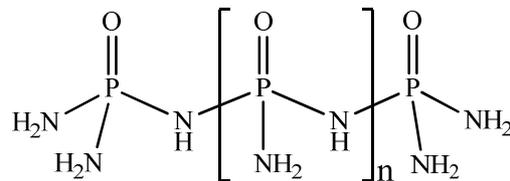


**Abb. 3-11** Erster Schritt der nukleophilen Substitution in der Phosphoroxidtriamid-Synthese.

Die restlichen Chlor-Atome des  $\text{POCl}_3$ -Moleküls werden auf dieselbe Weise ausgetauscht. Da während der Ammonolyse in flüssigem Ammoniak stets ein großer  $\text{NH}_3$ -Überschuß vorliegt, ist davon auszugehen, dass alle drei Substitutionsschritte sehr schnell ablaufen. Nach Gleichung 3-12 entsteht das vollständig substituierte Ammonolyseprodukt Phosphoroxidtriamid  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ .



Findet die Ammonolyse stattdessen bei Temperaturen über  $0^\circ\text{C}$  statt, so werden Nebenprodukte wie Imido- und Amidverbindungen als Folge von konkurrierenden Kondensationsreaktionen beobachtet [82, 83]. In einem inerten Lösungsmittel entstehen unter Zugabe von Wasser polymere Phosphoroxidamide der vermuteten Struktur [84]:

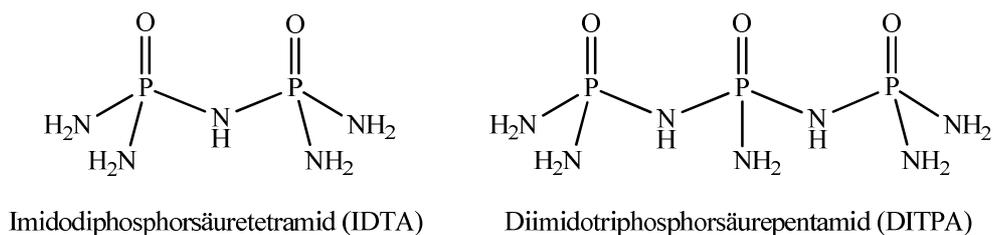


**Abb. 3-12** Mögliche Struktur des Polyphosphoroxidamids.

### 3.2.3 Untersuchung zur Einflussnahme von Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung der Ammonolyse von $\text{POCl}_3$

Die Ammonolyse von  $\text{POCl}_3$  in flüssigem Ammoniak ist im Vergleich zur  $\text{PCl}_5$ -Ammonolyse deutlich unempfindlicher gegenüber den herrschenden Reaktionsbedingungen. Die Umsetzung gelingt durch Zugabe von reinem als auch von in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstem Edukt in die  $\text{NH}_3$ -Vorlage [81, 85]. Genauere Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Eduktkonzentration auf die Produktzusammensetzung sind bis heute

nicht bekannt. Literaturdaten belegen, dass unter Verwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  keine cyclischen Verbindungen, wie es bei  $\text{PCl}_5$  der Fall ist, entstehen [10]. Kondensationsprodukte wie das Imidodiphosphorsäuretetramid (IDTA) und das Diimidotriphosphorsäurepentamid (DITPA) der allgemeinen Formel  $\text{P}_n\text{O}_n(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_{n+2}$  mit  $n = 2$  und  $3$  (vgl. Abb. 3-13) sind erst in der Wärme aus hochsiedenden Chlorwasserstoffen [86] oder durch Einwirkung von trockenem  $\text{HCl}$ -Gas bei Temperaturen zwischen  $-60$  und  $+10$  °C [87] zugänglich.



**Abb. 3-13** Amide der Imidodi- und Diimidotriphosphorsäure.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und der  $\text{POCl}_3$ -Konzentration untersucht, um möglicherweise Parallelen zur Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  aufzuzeigen. Dazu wurden zwei Extremfälle näher betrachtet. Zum einen die Umsetzung einer stark verdünnten Lösung von  $\text{POCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-75$  °C und zum anderen einer konzentrierten Eduktlösung bei  $-45$  °C. Die Menge des vorgelegten Ammoniaks sowie die des eingesetzten  $\text{POCl}_3$  waren in beiden Fällen identisch. Die betrachtete Fallunterscheidung ist in Tabelle 3-8 zu sehen.

**Tab. 3-8** Fallunterscheidung.

Fall	Temperatur [°C]	Molverhältnis ( $\text{POCl}_3:\text{NH}_3$ )	$\text{POCl}_3$ -Konzentration in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [g/L]
A	-75	1:28	2,75
B	-45	1:28	11,00

Die Durchführung beider Synthesen erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von *Wakefield et al.* [85]. Die Zugabe von in Lösung gebrachtem  $\text{POCl}_3$  hat den Vorteil, dass die Reaktion insbesondere bei  $-75$  °C durch die Verdünnung einen milderen Verlauf annimmt als mit dem reinen Reagenz. Im Fall B verlief die Reaktion trotz der Verdünnung unter starker Wärmeentwicklung, welche die Freisetzung des Ammoniaks aus dem Reaktionsgefäß nach sich zog. Um die Homogenität der gebildeten Suspension zu gewährleisten, musste nach der

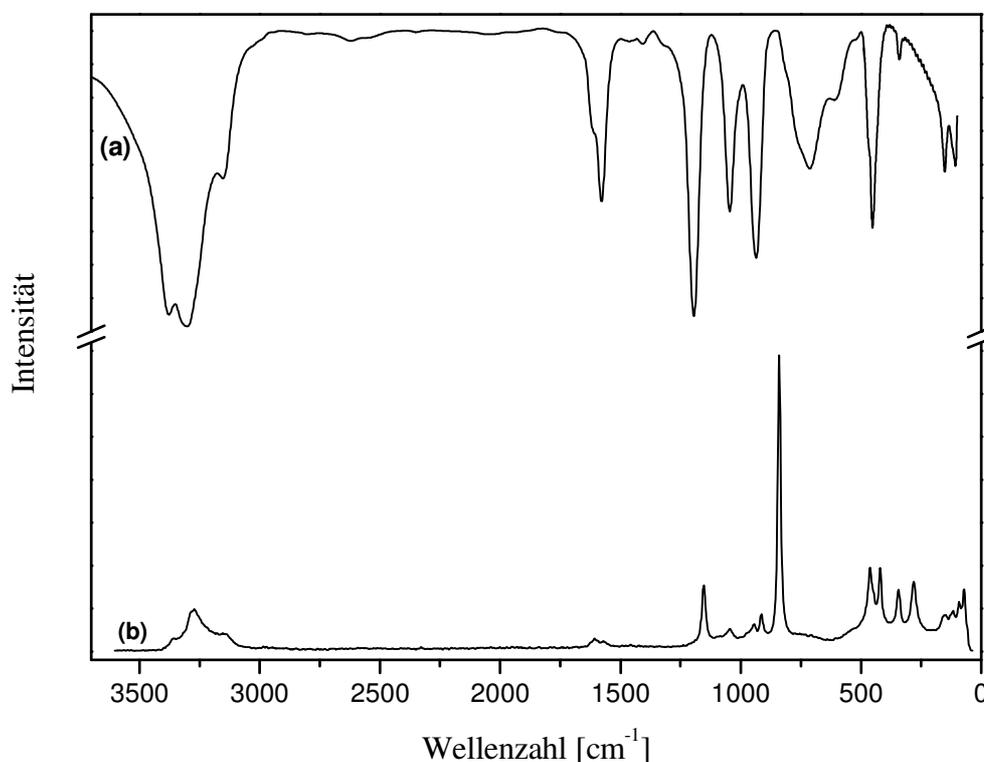
abgeschlossenen  $\text{POCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Zugabe flüssiges Ammoniak nachgefüllt werden. Zur Entfernung des Nebenprodukts kam die Methode von *Klement* und *Koch* zum Einsatz [11].

In beiden Fällen wurde das Phosphoroxidtriamid als Produkt in sehr guten Ausbeuten isoliert. Die mittels Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung der erzielten Produkte entspricht der erwarteten Zusammensetzung für  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ :

**Tab. 3-9** Elementaranalyseergebnisse zu synthetisierten  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ -Proben.

Produkt	P [Massen-%]	N [Massen-%]	O [Massen-%]	H [Massen-%]
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ (berechnet)	32,6	44,2	16,8	6,4
Fall A	32,3	44,1	16,8	6,2
Fall B	31,9	44,2	16,7	6,2

Beide hergestellten Produkte wurden pulverröntgenographisch zu  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  als reine Phase zugeordnet und schwingungsspektroskopisch untersucht. Die resultierenden FT-Infrarot- und -Ramanspektren sind in Abbildung 3-14 zu finden. In beiden Fällen wurden identische Spektren erhalten. Für eine bessere Übersicht enthält die Abbildung nur die Spektren des  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  vom Fall B.



**Abb. 3-14** FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  (Fall B).

Die Lagen der gemessenen Banden liegen sehr nahe an den publizierten Werten der spektroskopischen Untersuchung von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  von *Steger* [88]. Die Tabelle 3-10 zeigt die beobachteten Banden samt Zuordnung im Vergleich mit Literaturdaten. Insbesondere fällt auf, dass die von *Steger* zwar erwarteten, aber nicht registrierten Raman-Banden im Bereich der P–NH<sub>2</sub>-Schwingungen (in Tabelle 3-10 mit Fragezeichen gekennzeichnet) im Spektrum dieser Arbeit aufgetreten sind. Diese Abweichungen beruhen auf der unzureichenden Messgenauigkeit für schwache Ramanlinien damaliger Geräte. Im Einklang mit den Ergebnissen von *Steger* kann die Abwesenheit der IR-aktiven, symmetrischen PN-Valenzschwingung bei ca.  $840\text{ cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum bestätigt werden. Seine Annahme, dass bei dieser Schwingung die gegenseitige Aufhebung von Bindungsmomenten oder Dipolmomentänderungen der P=O- und NH<sub>2</sub>-Gruppen stattfindet und somit zufällig die Absorptionsintensität von Null ergibt, begründet plausibel diesen Sachverhalt [88].

Die für das  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ -Molekül charakteristischen P=O-Schwingungen erscheinen in beiden Spektren. Die P=O-Valenzschwingung liegt im FT-IR-Spektrum in Form einer sehr starken Bande bei  $1192\text{ cm}^{-1}$ . Das FT-Raman-Spektrum zeigt eine intensitätsschwache, um  $41\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene Bande, die ebenfalls der P=O-Valenzschwingung zugeordnet werden kann [88]. Die dazugehörige P=O-Deformationsschwingung ist bei  $452$  bzw.  $462\text{ cm}^{-1}$  vorzufinden.

**Tab. 3-10** Zuordnung der beobachteten Banden von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  (Fall B) im Vergleich mit Literaturwerten.

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		PO(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [88]		Zuordnung der Banden
Infrarot	Raman	Infrarot	Raman	
3382 vs		3390 m	3357 m	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3299 vs	3273m, br	3280 s	3280 s	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
3152 sh, m		3140 s		$2\delta(\text{PNH}_2)$
		2920 s		H-Brücken
		2845 s		H-Brücken
1618 sh, m	1607 w	1625 s	?	$\delta(\text{PNH}_2)$
1577 s	1564 vw	1590 m	?	$\delta(\text{PNH}_2)$
1192 vs	1153 w	1200 s	1150 m	$\nu(\text{P=O})$
1045 w	1045 m	1050 m	?	$\rho(\text{NH}_2)$
939 s	944 w	955 m	?	$\omega(\text{NH}_2)$
	840 vs		844 s	$\nu_{\text{s}}(\text{PN})$
712 m, br		725 m, br		$\nu_{\text{as}}(\text{PN})$
604 sh, w		615 s		$\delta(\text{P=O})$
452 s	462 m	460 m		$\delta_{\text{s}}(\text{PN})$
	420 m			
341 m	344 m			
	281 m			
151 m	148 w			
	117 w			
	92 vw			
	71 w			

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

In diesem Unterkapitel konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zur Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  die Reaktion von  $\text{POCl}_3$  mit flüssigem  $\text{NH}_3$  einheitlich unter Substitution aller drei Cl-Atome verläuft. Um die Frage zu klären, warum in flüssigem Ammoniak das  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bei  $-45\text{ °C}$  im Vergleich zu  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  keine Kondensationsreaktionen mit sich selbst eingeht, muss der strukturelle Aufbau beider Edukte näher betrachtet werden. Das Tetraaminophosphoniumchlorid  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  ist eine ionische Verbindung, wobei das  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$ -Ion tetraedrisch aufgebaut ist [54]. Es weist eine sehr hohe Symmetrie auf und ist deshalb leicht von allen Seiten angreifbar. Das Phosphoroxidtriamid  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  dagegen ist eine rein kovalente Verbindung mit einem vollständig gesättigten P-Atom im Zentrum [88]. Der negative induktive Effekt ( $-I$ -Effekt) des doppelt gebundenen O-Atoms ist für die Anziehung der Aminogruppen verantwortlich. Für den Ablauf der Kondensation ist demnach eine viel höhere Aktivierungsenergie notwendig, die durch Zufuhr von Wärme erzeugt werden kann.

Zusätzlich erschweren die durch das O-Atom deutlich stärkeren Wasserstoffbrücken den gegenseitigen Angriff.

Die Kondensation unter Einwirkung von HCl-Gas [87] ist aufgrund der hohen Reaktivität des Chlorwasserstoffs in der Kälte möglich. Das Gas entzieht dem Molekül das Ammoniak, sodass unter Ausbildung von P–NH–P-Brücken kondensierte Verbindungen und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entstehen.

### 3.3 Kondensierte Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Die einfachsten, aminogruppenhaltigen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen wie die Tetraaminophosphoniumhalogenide ( $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) und die Hexaaminodiphosphazenum-Salze ( $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ) sind unter Normaldruck und Argonatmosphäre ab ca.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  thermisch instabil [69, 89]. Während der Thermolyse wird die Freisetzung von Ammoniak und Chlorwasserstoff beobachtet. Beides schlägt sich in der kälteren Zone als Ammoniumchlorid nieder. Überschüssiges Ammoniak wird mit dem Inertgas aus dem System ausgetragen. In der Wärme geringfügig stabiler ist das hochmolekulare Poly(diaminophosphazen)  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$ . Der Abbau dieses Polymers beginnt bei ca.  $140\text{ }^\circ\text{C}$  [72]. Es bilden sich kondensierte P–N–H-Verbindungen, welche P–NH–P-Brücken als wichtiges Strukturelement tragen. Die Untersuchungen von *Klement et al.* zeigen, dass auch das  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  über keine hohe thermische Stabilität verfügt [11]. Die Verbindung spaltet unter Normaldruck ab ca.  $150\text{ }^\circ\text{C}$  intramolekular Ammoniak ab. Im Hochvakuum findet die Kondensation bereits ab etwa  $80\text{ }^\circ\text{C}$  statt. Sie führt über höher molekulare und in Wasser unlösliche Substanzen bei ca.  $600\text{ }^\circ\text{C}$  zu polymerem Phosphor(V)-nitridoxid  $(\text{PNO})_n$ . Die Thermolyse in Benzol führt beispielweise zu Gemischen von Imidophosphorsäureamiden der Formel  $\text{P}_n\text{O}_n(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_{n+2}$  mit  $n = 2 - 5$  [86]. Die genauere Analyse des Kondensationsverhaltens von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  wurde von *Steger* und *Mildner* durchgeführt [90].

Die Einzigsten bis heute bekannten und strukturell aufgeklärten Verbindungen im P–N–H-System sind die hochkondensierten Phosphor(V)-nitridimide,  $\text{HPN}_2$  und  $\text{HP}_4\text{N}_7$  [3, 91]. Ferner existieren Literaturangaben über amorphe Substanzen der allgemeinen Summenformel  $\text{H}_{3x}\text{P}_3\text{N}_{5-x}$  oder auch  $\text{H}_y\text{PN}_x$  mit unterschiedlicher Morphologie [92].

Diese äußerst stabilen Kondensationsprodukte sind recht gut untersucht. Deutlich weniger Beachtung wurde bisweilen den bei niedrigeren Temperaturen kondensierten Verbindungen zugeteilt. In seiner Dissertation zum Thema „Hochkondensierte Phosphor(V)-nitride aus Einkomponentenvorläufern: Von Tetraaminophosphonium-Salzen zu  $\text{P}_3\text{N}_5$ “ untersuchte *Horstmann* u.a. die erste Phase des thermischen Abbaus von Tetraaminophosphoniumchlorid [69]. Dabei stellte er fest, dass die Kondensation von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  bereits bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zu wasserunlöslichen Polymeren führt. Folglich kann das Nebenprodukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ohne großen Aufwand mit Wasser aus dem Gemisch herausgewaschen werden. Diese Methode kann vermutlich auf das Ammonolyseproduktgemisch aus Kapitel 3.1 angewendet werden. Die resultierenden Verbindungen könnten dann im nächsten Schritt der Kondensation bei Temperaturen über  $500\text{ }^\circ\text{C}$  unterworfen werden.

Im Folgenden wird untersucht, wie bestimmte aminogruppensubstituierte Phosphor-Stickstoff-Verbindungen sich unter Schutzgas, in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit und im Sauerstoffstrom thermisch verhalten. Außerdem soll geklärt werden, inwieweit sich der überlegte Zwischenschritt der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Entfernung nach der Thermolyse realisieren lässt. Die entstehenden Thermolyseprodukte werden auf ihre Zusammensetzung untersucht.

### 3.3.1 Thermisches Verhalten von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Das folgende Unterkapitel handelt von der Analyse der thermischen Stabilität von ausgewählten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. Da die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  zu unterschiedlichen Produkten führt, wird zunächst das Verhalten der Einzelverbindungen analysiert bevor das gesamte Produktgemisch untersucht werden kann. Zu den betrachteten Substanzen gehören:  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  im Gemisch mit  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  sowie der Cyclus Hexamincyclotriphosphazen  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ . Ferner wird das Ammonolyseproduktgemisch aus längeren PN-Ketten und cyclischen PN-Verbindungen mit  $n > 3$  der Thermolyse unterzogen und mit den Thermolyseprodukten der erstgenannten Verbindungen verglichen. Im Fokus der Untersuchung liegen die resultierenden Thermolyseprodukte. Untersucht wird ihr struktureller Aufbau sowie ihre Eignung für die  $\text{P}_3\text{N}_5$ -Synthese. Außerdem sollen mögliche Abweichungen im thermischen Verhalten in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad der verwendeten Edukte aufgezeigt werden.

#### Synthese der untersuchten Verbindungen

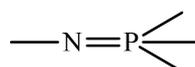
Die Darstellung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  erfolgte durch die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  in großem Überschuss bei  $-75\text{ °C}$  (vgl. Kapitel 3.1, Fall A).

Wird für die Ammonolyse eine Suspension von  $\text{PCl}_5$  in Chloroform nach der Methode von *Sowerby* und *Audrieth* verwendet, so entstehen neben  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  auch kondensierte Verbindungen wie  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ , Cyclen des Typs  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$  mit  $n > 3$  und längere Ketten [71]. Die Abtrennung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ ,  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Gemisch gelingt über die Extraktion mit flüssigem Ammoniak. Alle drei Substanzen sind sehr gut darin löslich. Zurück bleiben die cyclischen und langkettigen PN-Verbindungen. Um das Gemisch  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu befreien, wurde nach *Klement et al.* verfahren [11].

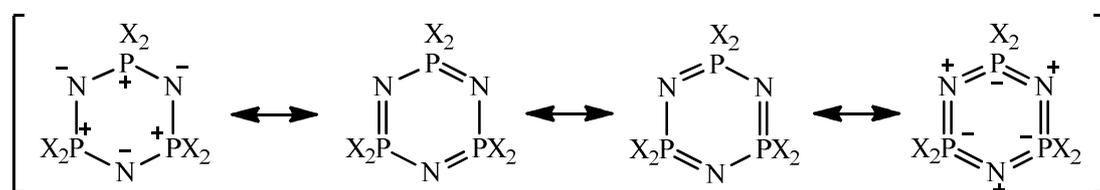
Die Darstellung des cyclischen Hexamintriphosphazens  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  erfolgt in zwei Schritten. Der erste Schritt beinhaltet die Synthese von Hexachlorotriphosphazenen  $(\text{NPCl}_2)_3$  ausgehend von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [35]. Diese Umsetzung wird stark von Nebenreaktionen begleitet. Neben dem Zielprodukt entstehen größere Cyclen sowie hochpolymere Verbindungen, die entweder in Form von farblosen Feststoffen oder als gelbe bis braune Öle anfallen und aufwendig abgetrennt werden müssen. Bezogen auf den eingesetzten Phosphor liegt die Ausbeute an reinem Hexachlorotriphosphazenen bei 31 %.

Das Hexachlorotriphosphazenen  $(\text{NPCl}_2)_3$  ist in die Substanzklasse der Cyclophosphazene einzuordnen und gehört zu den am längsten bekannten anorganischen Heterocyclen. Seine Synthese gelang bereits im Jahre 1834 durch *Rose* [5], *Liebig* und *Wöhler* [4], wobei die genaue Zusammensetzung des Feststoffes zunächst unklar blieb. Die Identifikation als cyclisches  $(\text{NPCl}_2)_3$  erfolgte 18 Jahre später durch *Gladstone et al.* [93, 94]. Seit dem wurde diese Verbindung sehr intensiv vor allem im Hinblick auf die mögliche Ähnlichkeit mit Benzol untersucht.

Das Hauptstrukturmerkmal der Phosphazene ist die formale PN-Doppelbindung, wobei das Phosphor(V)-Atom mit dem zweifach gebundenen Stickstoff(III)-Atom und drei weiteren Substituenten, die organisch oder anorganisch sein können, verbunden ist:



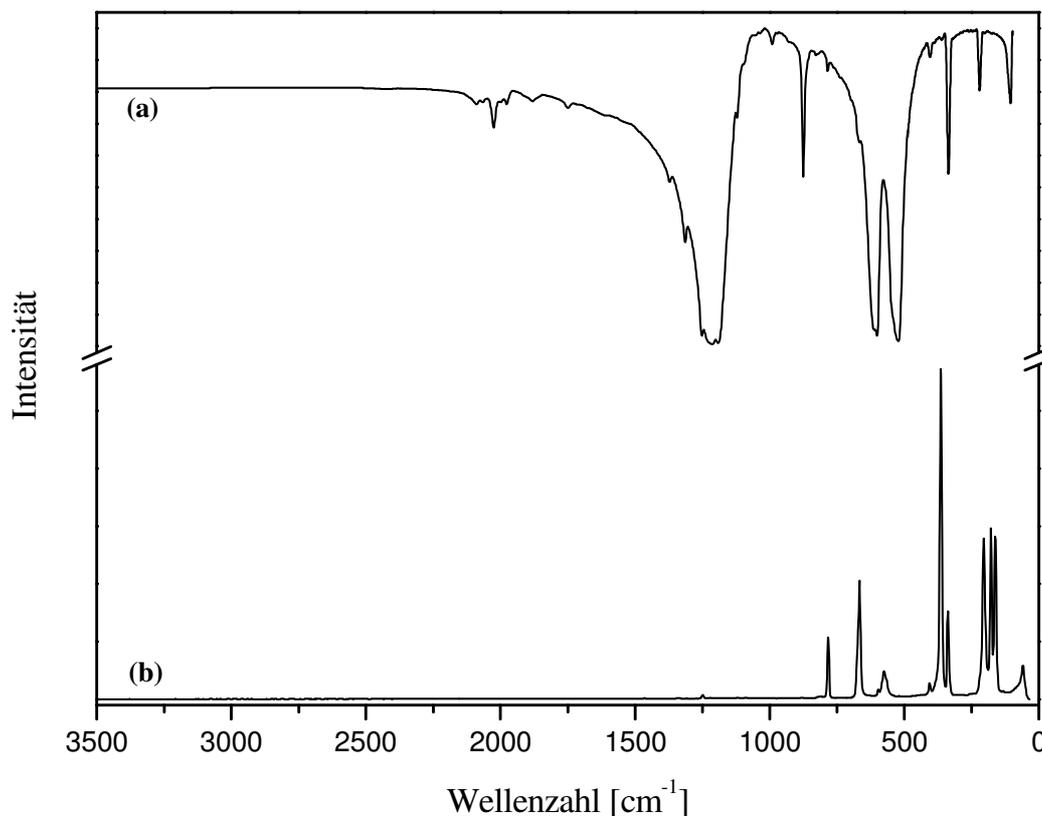
Nach *Allen* lassen sich die möglichen elektronischen Wechselwirkungen im trimeren Cyclophosphazenen durch folgende mesomere Grenzstrukturen bildlich darstellen [95]:



Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten ist die vorliegende  $\sigma$ -Bindung der  $\text{P}(\text{sp}^3)$ - und  $\text{N}(\text{sp}^2)$ -Orbitale stark polarisiert. Die außerhalb der Ebene herrschende  $\pi$ -Wechselwirkung verursacht das  $6\pi$ -System. Die vollständige Delokalisierung der Elektronen

im Ring, wie sie bei Benzol vorzufinden ist, ist aufgrund der Symmetrieeigenschaften der d-Orbitale nicht existent. Stattdessen liegt die  $\pi$ -Delokalisierung auf 3-Zentren-(PNP)-Inseln begrenzt vor [96].

Das synthetisierte Hexachlorotriphosphazen wurde spektroskopisch untersucht. Das entsprechende FT-IR- und -Raman-Spektrum ist in Abbildung 3-15 gezeigt. Die Lagen der Banden sind samt ihrer Zuordnung in Tabelle 3-11 zusammengetragen. Die Verbindung konnte auch pulverröntgenographisch als reine Phase nachgewiesen werden.



**Abb. 3-15** FT-IR(a)- und -Raman(b)-Spektrum von  $(\text{NPCl}_2)_3$ .

Die spektroskopische Analyse liefert wertvolle Informationen bezüglich der Struktur und Bindungsverhältnisse in einer Verbindung. Sie wurde vor allem in den Zeiten als die Kristallstrukturaufklärung mittels Röntgenbeugung noch nicht ausgereift war, sehr intensiv genutzt. Noch heute ist sie nicht aus den Forschungseinrichtungen wegzudenken. So lassen sich z.B. die verschiedenen Cyclophosphazene nach der Größe der Ringe leicht differenzieren: Je größer der Cyclus, desto höher liegt der Infrarotabsorptionsbereich für die charakteristische

P=N-Valenzschwingung. Das Minimum ist bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  vorzufinden und gehört zu den trimeren Cyclen [97].

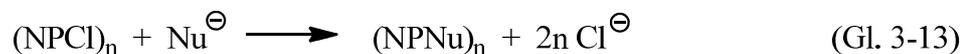
Die erhaltenen Frequenzen für die Absorptionen des hergestellten Hexachlorotriphosphazens entsprechen den Angaben aus der Literatur [98–100]. Oberhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  befinden sich ausschließlich Ringschwingungen des Grundgerüsts. Die Banden niedriger Intensität zwischen  $1880$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$  sind schwer einzuordnen, da auch die Literatur keine Anhaltspunkte für die Zuordnung gibt. Vermutlich handelt es sich dabei um die Obertöne der PN-Schwingungen. Unterhalb von  $900\text{ cm}^{-1}$  treten zusätzlich die  $\text{PCl}_2$ -Schwingungen auf.

**Tab. 3-11** Zuordnung der beobachteten Banden von  $(\text{NPCl}_2)_3$ .

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung der Banden
IR	Raman	
2090 w		
2025 w		
1977 vw		
1881 vw, br		
1372 sh, w		$\nu(\text{P=N/Ring})$
1314 sh, w		$\nu(\text{P=N/Ring})$
1252 vs	1249 vw	$\nu(\text{P=N/Ring})$
1211 vs		$\nu(\text{P=N/Ring})$
1192 vs		$\nu(\text{P=N/Ring})$
991 w		$\nu(\text{P=N/Ring})$
876 s		$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$ ?
785 w	783 m	$\nu_{\text{s}}(\text{P=N/Ring})$
669 sh, w	667 m	$\delta_{\text{s}}(\text{P=N/Ring})$
602 vs		$\nu_{\text{as}}(\text{PCl}_2)$
	678 w	
522 vs		$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
406 w	405 w	
366 vw	365 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{PCl}_2)$
336 s	339 m	$\delta(\text{P=N/Ring})$
221 m		
	205 s	$\tau(\text{PCl}_2)$
	178 s	$\delta_{\text{op}}(\text{P=N/Ring})$
	162 s	$\rho(\text{PCl}_2)$
106 m		
	60 w	

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Die Cyclophosphazene gehen mit zahlreichen Substanzen chemische Reaktionen ein. Die nukleophile Substitution stellt die am meisten untersuchte Reaktion dar. Es findet ein Austausch der Substituenten statt, wobei der Heterocyclus völlig erhalten bleibt. Als Nukleophile dienen u. a. Halogene/Halogenide, Amine, Alkyle und Aryle.



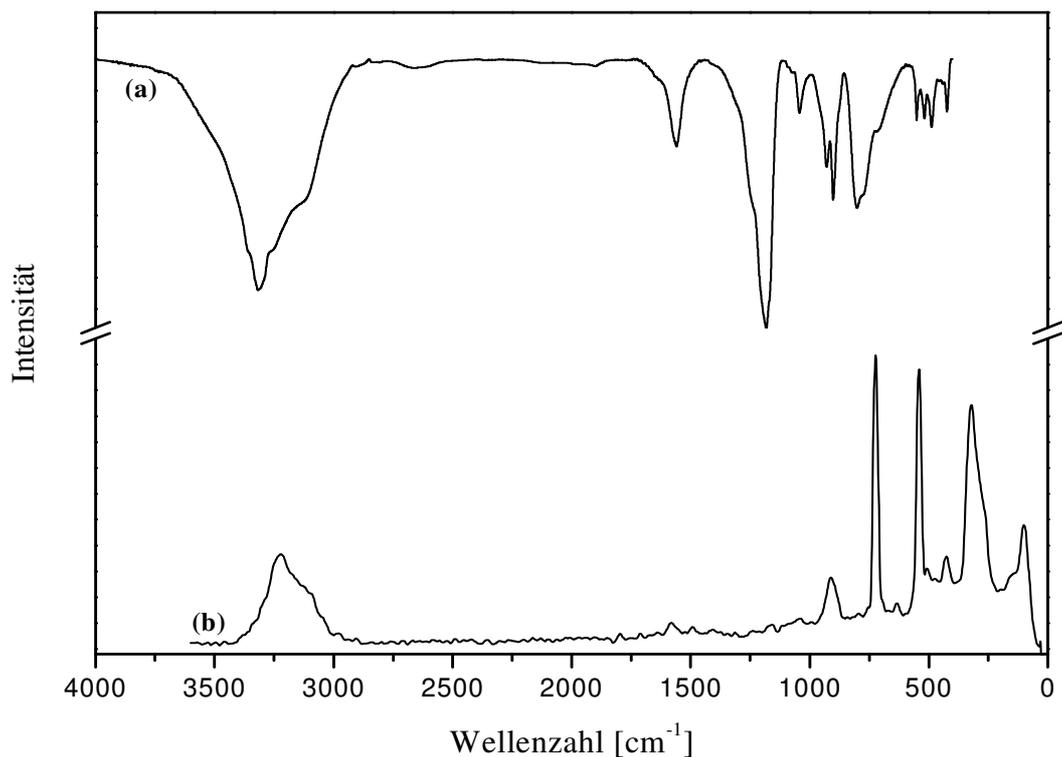
Ein elektronenschiebendes Nukleophil wie das Ammoniak setzt die Elektrophilie des substituierten Phosphoratoms herab und ermöglicht den Austausch beider Chloratome. Die nukleophile Substitution eignet sich hervorragend für den zweiten Schritt in der  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ -Synthese. Die Amidierung gelingt in flüssigem Ammoniak bei  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indem das Hexachlorotriphosphazen direkt in das Ammoniak gegeben wird (Gl. 3-14).



Das Nebenprodukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird durch mehrmalige Extraktion mit flüssigem  $\text{NH}_3$  entfernt. Die Ausbeute an reinem Zielprodukt beträgt 95 %.

Die niedrigsten Cyclen der Cyclophosphazene wurden bereits 1961 von *Sowerby et al.* beschrieben [71]. *Golinski* und *Jacobs* gelang es 1994 die Kristallstruktur des Hexamin-cyclotriphosphazens aufzuklären [70]. Die Struktur besteht aus Säulen deckungsgleich gestapelter  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ -Moleküle. Für den Zusammenhalt der Struktur sind starke Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  zwischen und in den Säulen verantwortlich.

Da bis heute fundierte spektroskopische Daten zu dieser Verbindung fehlen, *Sowerby* und *Audrieth* [71] zählen nur die Absorptionen im IR auf, wurden entsprechende Spektren aufgenommen und ausgewertet. Das FT-IR- und -Raman-Spektrum ist in Abbildung 3-16 zu sehen.



**Abb. 3-16** FT-IR(a)- und FT-Raman(b)-Spektrum von  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ .

Die vollständige Substitution der Chloratome wird durch das Spektrum bestätigt. Es sind keine  $\text{PCl}_2$ -Schwingungen mehr vorhanden. Stattdessen treten im Bereich zwischen 3500 und  $1500\text{ cm}^{-1}$  stark ausgeprägte Banden der  $\text{NH}_2$ -Valenz- und Deformationsschwingungen auf. Die Absorptionen des PN-Rings sind im Vergleich zu  $(\text{NPCl}_2)_3$  verschoben. Dies lässt sich durch elektronenschiebende Eigenschaften der neuen Substituenten erklären.

Die im Vergleich zu den Literaturdaten [71] aufgetretenen geringen Unterschiede in den Frequenzen sowie deren Intensitäten lassen sich auf die unterschiedlichen Geräte und Präparationstechniken zurückführen. Das FT-IR-Spektrum aus der Literatur wurde von Nujolgemischen aufgenommen. Die Lagen der Banden samt ihrer Zuordnung enthält Tabelle 3-12.

**Tab. 3-12** Zuordnung der beobachteten Banden von  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  im Vergleich mit Literaturwerten.

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		[ $\text{NP}(\text{NH}_2)_2$ ] <sub>3</sub> [71]	Zuordnung der Banden
Infrarot	Raman	Infrarot	
3317 vs, br		3300 s	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
	3222 m, br	3180 s	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
3106 sh, m		3140 s	$2\delta(\text{PNH}_2)$
		2850 w	
		1875 w	
1559 m	1571 vw	1575 s	$\delta(\text{PNH}_2)$
1182 vs		1170 s	$\nu(\text{P=N/Ring})$
1043 m		1060 w	$\rho(\text{NH}_2)$
929 s		925 m	$\omega(\text{NH}_2)$
901 s	911 m		
801 vs, br			$\nu(\text{P=N/Ring})$
		780 m	
720 sh, m	723 vs		$\nu(\text{P=N/Ring})$
	634 vw		
551 m	541 vs		
518 m	508 vw		
488 m			
423 m	426 w		
	321 vs		$\delta_{\text{s}}(\text{P=N/Ring})$
	100 m		

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

### Untersuchung der thermischen Stabilität

Wie bereits beschrieben neigen die zu untersuchenden Phosphor-Stickstoff-Verbindungen dazu unter Wärmezufuhr Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid freizusetzen. Zur näheren Betrachtung dieser Abspaltung wurden je 3 g Feststoff in ein Schlenkrohr in einer Handschuhbox gefüllt und in einem Rohrofen platziert. Die Thermolysedauer lag bei 6 Stunden, wobei der Einfluss von zwei Atmosphären (inert und nicht inert) untersucht wurde. Da alle untersuchten Verbindungen unterschiedlich intensiv mit der Luftfeuchtigkeit reagieren, ist es von Bedeutung zu erfahren, wie stark der Thermolyseverlauf durch Anwesenheit von Wasser beeinflusst wird. Dazu wurden die Proben in einem offenen Schlenkrohr thermisch behandelt. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, wurde parallel Proben bei sonst identischen Reaktionsbedingungen unter Stickstoffatmosphäre getempert. Die Reaktionstemperatur betrug 200 °C. Zur Entfernung des Ammoniumchlorids, der niedermolekularen Produkte sowie

möglicher unkondensierter Ausgangsstoffe wurden die Produktgemische nach der thermischen Reaktion mit Wasser behandelt. Der aus dem Waschwasser photometrisch ermittelte Phosphoranteil gibt Rückschlüsse auf den Fortschritt der Thermolyse. Dieser hängt mit der Dauer der Thermolyse bzw. mit der Höhe der Thermolysetemperatur zusammen. Je länger bzw. höher die beiden Parameter sind, desto größer ist der thermische Abbau und desto fortgeschrittener ist die Kondensation der Edukte. Im Gegensatz zu un- bzw. niedrig-kondensierten PN-Verbindungen zeigen höher kondensierte Verbindungen eine deutlich geringere bis gar keine Löslichkeit im Wasser. Die Gesamtmassenverluste sind in der Tabelle 3-13 zusammengefasst.

**Tab. 3-13** Ergebnisse zur Thermolyse von PN-Verbindungen bei 200 °C.

Probe	Einwaage [g]	Auswaage nach dem Tempern [g]	Auswaage nach dem Waschen [g]	Gesamt-massen-verlust [Massen-%]	Wasserlöslicher P-Anteil nach dem Tempern [mg]
strömender Stickstoff als Atmosphäre					
(a) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$	3,00	2,71	1,99	33,67	6,55 (0,92 %)*
(b) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$	3,00	2,69	1,63	45,67	0,52
(c) $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	3,00	2,64	2,21	26,33	2,81 (0,23 %)*
(d) längere Ketten/ Cyclen mit $n > 3$	3,00	2,58	2,56	14,67	1,12
stehende Umgebungsluft als Atmosphäre					
(e) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$	3,00	2,70	1,90	36,72	6,75 (0,95 %)*
(f) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$	3,00	2,65	1,55	48,33	0,20
(g) $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	3,00	2,52	2,29	23,26	3,20 (0,26 %)*
(h) längere Ketten/ Cyclen mit $n > 3$	3,00	2,56	2,51	16,43	1,05

\* bezogen auf den berechneten Phosphorgehalt im Edukt

Die größte Gesamtmassenänderung ist während der Thermolyse des Gemisches aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (b, f) aufgetreten. Die geringste Änderung wurde bei  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (c, g) festgestellt. Hier wurde erwartungsgemäß keine Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

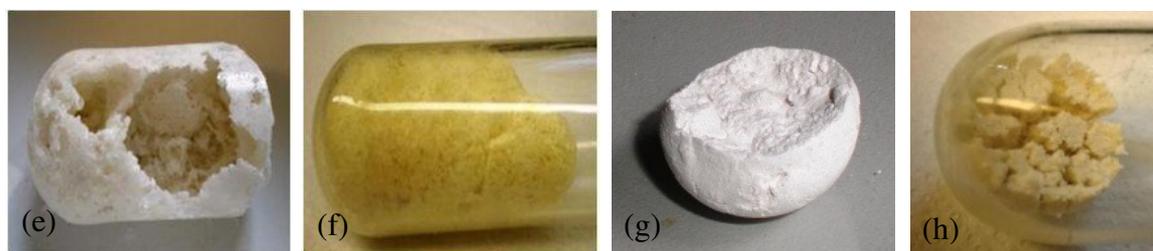
beobachtet, da das Edukt kein Chlorid enthält. Das gesetzte Ziel, weitgehend wasserunlösliche Polymere zu erhalten, konnte erreicht werden. Die ermittelten Phosphorgehalte im Waschwasser zeigen, dass nur im Falle des  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  nach dem Tempern noch wasserlösliche Bestandteile vorliegen. Eine längere Behandlungsdauer oder eine höhere Reaktionstemperatur würden zu besseren Ergebnissen führen. Insgesamt liegen die Verluste bezogen auf den eingesetzten Phosphor unter einem Massenprozent. Hinsichtlich der verwendeten Atmosphäre sind keine wesentlichen Unterschiede zu vermerken.

Alle erhaltenen wasserunlöslichen Kondensationsprodukte sind röntgenamorph. Sie unterscheiden sich farblich von weiß bis gelblich. Die an der Umgebungsluft getemperten Proben wurden mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausgangsverbindungen unterschiedlich viel Sauerstoff aufgenommen haben. Der Sauerstoffgehalt liegt zwischen 3,9 und 14,8 Massen-%. Die elementare Zusammensetzung der Thermolyseprodukte ist in folgender Tabelle zusammengefasst.

**Tab. 3-14** Übersicht zur elementaren Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Produkte.

Ausgangssubstanz	Elementare Zusammensetzung [Massen-%]				
	P	N	O	H	Cl
(e) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$	37,9	39,4	13,1	4,4	4,8
(f) $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/$ $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$	38,3	37,6	14,8	4,0	3,6
(g) $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$	42,1	50,5	3,9	3,8	n.b.*
(h) längere Ketten/ Cyclen mit $n > 3$	43,3	44,8	4,5	3,1	3,2

\* n.b. = nicht bestimmt

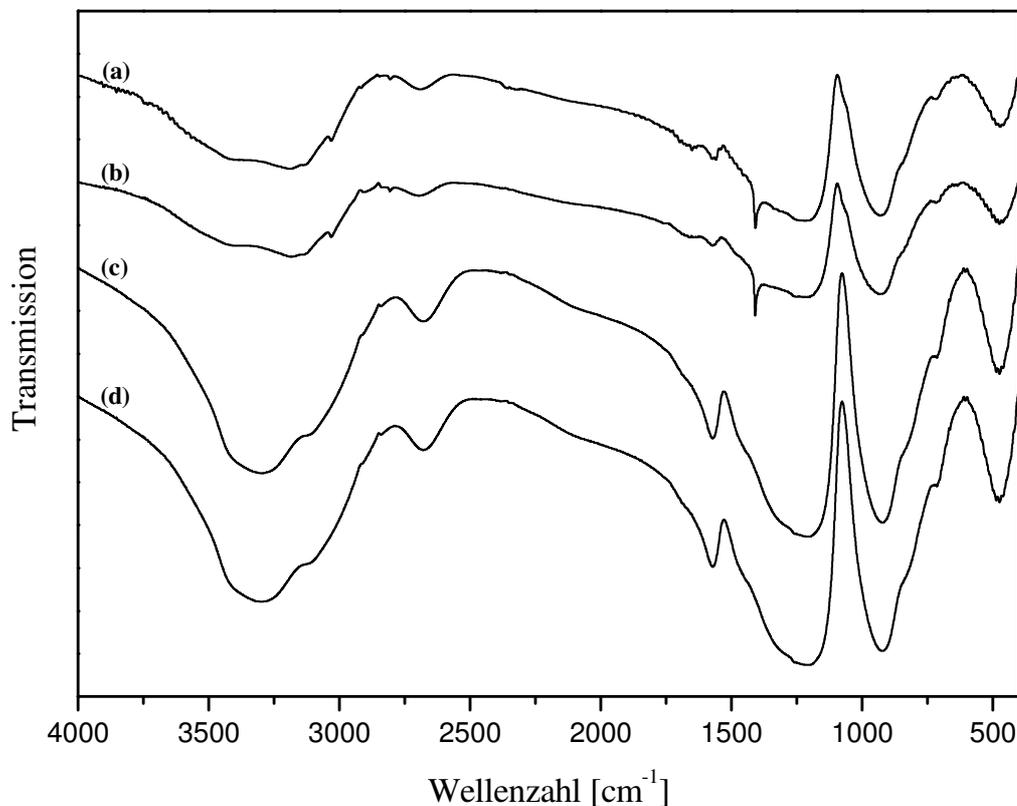


**Abb. 3-17** Sauerstoffhaltige Kondensationsprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (e),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/$   
 $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (f),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (h).

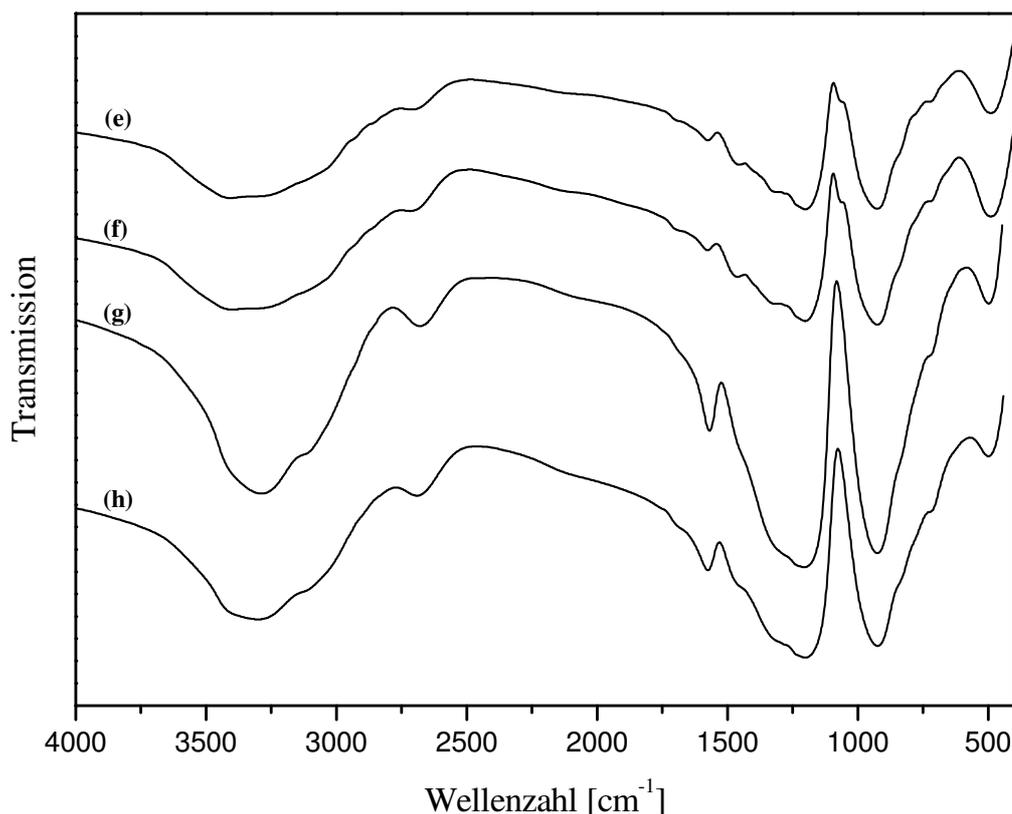
Aus der Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Thermolyseprodukte (Tab. 3-14) geht hervor, dass das Gemisch bestehend aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (f) mit 14,8 Massen-% am meisten Sauerstoff enthält, gefolgt von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (e) mit 13,1 Massen-%. Das Ergebnis steht im Einklang mit der bereits erwähnten Hydrolyseempfindlichkeit beider Verbindungen. Die restlichen getemperten Substanzen sind deutlich stabiler. Deren Thermolyseprodukte enthalten 3,9 bzw. 4,5 Massen-% Sauerstoff.

Die farblichen Unterschiede der Produkte können auf Verunreinigungen durch die Verwendung organischer Lösungsmittel während der Edukt Darstellung zurückzuführen sein.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Produkte ergab sehr ähnliche Spektren. Es muss auf das Vorliegen von baugleichen Gruppen in den Kondensationsprodukten geschlossen werden. Aufgrund der großen Breite der vorliegenden Schwingungen wird eine polymere Struktur der Verbindungen angenommen. Die FT-IR-Spektren sind in den Abbildungen 3-18 und 3-19 zu sehen. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte *Horstmann* als er seine Kondensationsversuche an  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  im Vakuum durchführte [69].



**Abb. 3-18** FT-IR-Spektren der Thermolyseprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (a),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}/[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (b),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (c) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (d) im Stickstoffstrom hergestellt.



**Abb. 3-19** FT-IR-Spektren der Thermolyseprodukte ausgehend von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (e),  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl} / [(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  (f),  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab  $n = 3$  (h) an der Luft gewonnen.

Die FT-IR-Spektren zeigen Schwingungen, die eine starke Ähnlichkeit mit  $\text{HPN}_2$  aufweisen (Tab. 3-15) [3]. Im Gegensatz zum deutlich höher kondensierten  $\text{HPN}_2$  sind die Intensitäten der NH-Valenzschwingungen der hergestellten Polymere größer. Die Halbwertsbreite liegt bei ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Alle Spektren zeigen sehr breite Banden im Bereich der P=N-Valenzschwingungen zwischen  $1500$  und  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . In den Spektren e bis h überlagern sich in diesem Gebiet die P=N-Valenzschwingungen mit den ebenfalls intensiven P=O-Valenzen und können nicht differenziert werden. Auf die noch nicht sehr weit fortgeschrittene Kondensation weisen noch vorhandene P-NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen, wie sie z.B. bei  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  vorliegen, hin. Die gleichzeitige Anwesenheit von P=NH-P-Brücken bei ca.  $930 \text{ cm}^{-1}$  belegt die polymere Struktur der Kondensationsprodukte. Wie spätere Ausführungen zeigen werden, erfolgt die Vernetzung der Polymere über P-O-P-Brücken erst bei höheren Temperaturen, sodass die jeweils schwache Schulter bei ca.  $720 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig der P-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die detaillierte Auswertung der FT-IR-Spektren ist in Tabelle 3-15 zu sehen.

**Tab. 3-15** Zuordnung der beobachteten Frequenzen von Thermolyseprodukten im Vergleich zu HPN<sub>2</sub>: Kondensationsprodukte erzeugt im Stickstoffstom ausgehend von [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl (a), [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl/[(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PNP(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl (b), [NP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (c) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab n = 3 (d); Kondensationsprodukte dargestellt unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit ausgehend von [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl (e), [P(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]Cl/[(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PNP(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]Cl (f), [NP(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (g) und längeren PN-Ketten und Cyclen ab n = 3 (h).

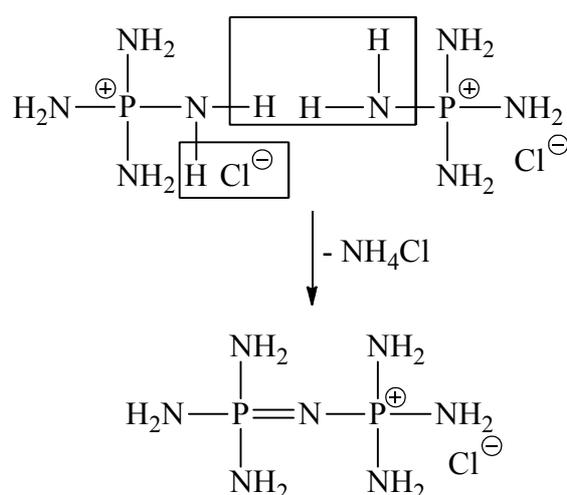
Beobachtete Frequenz [cm <sup>-1</sup> ] im FT-IR-Spektrum									Zuordnung der Banden
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	HPN <sub>2</sub> [3]	
3395 s, br	3393 s, br			3408 vs, br	3402 vs, br				$\nu(\text{NH}_2)$
		3294 vs, br	3302 vs, br			3287 vs, br	3301 vs, br	3224	$\nu(\text{NH}_2)$
3184 vs, sh	3181 vs, sh	3123 vs, sh	3135 vs, sh						$2\delta(\text{PNH}_2)$
3031 m, sh	3025 m, sh								$\nu(\text{NH}_2)$
2687 w, br	2696 w, br	2674 m	2679 m, br	2690 w	2692 w	2679 m	2691 m		$\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl}^-)$
1570 w	1573 w	1568 m	1573 m	1576 w	1577 m	1569 m	1575 m		$\delta(\text{PNH}_2)$
1409 m	1410 m								$\delta(\text{NH}_4^+)$
1219 vs, br	1216 vs, br	1216 vs, br	1215 vs, br					1330, 1223	$\nu(\text{P}=\text{N}-\text{P})$
				1201 vs, br	1202 vs, br	1206 vs, br	1201 vs, br		$\nu(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\nu(\text{P}=\text{O})$
				1071 w	1073 w				
933 vs, br	936 vs, br	921 vs, br	921 vs, br	927 vs, br	925 vs, br	926 vs, br	924 vs, br	971, 901	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{NH}-\text{P})$
717 m	718 m	722 w, sh	731 w, sh	712 w, sh	715 w, sh	713 w, sh	718 w, sh		$\nu(\text{PN})$
473 m, br	476 m, br	474 m, br	476 m, br	491 m, br	490 m, br	499 m, br	501 m, br	513	$\delta(\text{P}=\text{N}-\text{P})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Die durchgeführten Thermolyseversuche von Ammonolyseprodukten unterschiedlichen Kondensationsgrades zeigen, dass unabhängig von eingesetztem Edukt in der Stickstoffatmosphäre sehr ähnliche Produkte entstehen. Bei 200 °C resultieren nahezu vollständig wasserstabile PN-Verbindungen, die durch eine Behandlung mit dest. Wasser unkompliziert von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abgetrennt werden können. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wenn der Luftaustausch mit der Umgebung während der Thermolyse zugelassen wird. Im Folgenden wird der thermische Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  detaillierter analysiert, wobei auch die Reaktion mit elementarem Sauerstoff thermogravimetrisch verfolgt wird.

### Thermisches Verhalten von Tetraaminophosphoniumchlorid

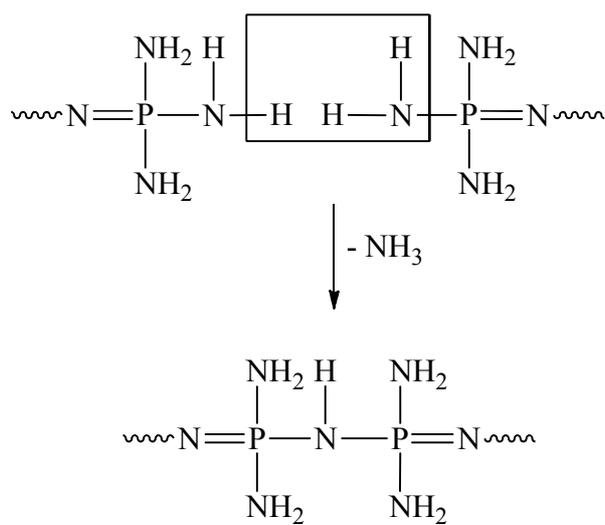
Die thermische Kondensation von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  lässt sich im Prinzip in drei Vorgänge gliedern. Einer der Vorgänge ist die Ausbildung von  $\text{P}=\text{N}$ -Bindungen unter Eliminierung von Chlorwasserstoff und Ammoniak (Abb. 3-20). Beide Gase reagieren miteinander zu Ammoniumchlorid, welches sich in der kälteren Zone des Schlenkrohrs als farbloser Feststoff absetzt. Dieser Prozess beginnt bereits bei Temperaturen ab 120 °C und führt anfangs zu Hexaaminodiphosphazaniumchlorid  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ . Infolge der wachsenden Anzahl an gebildeten  $\text{P}=\text{N}$ -Bindungen entstehen polymere Ketten mit dem  $[\text{P}=\text{N}-\text{P}]_n$ -Gerüst. Außerdem sind Quervernetzungen zwischen den Ketten sehr wahrscheinlich.



**Abb. 3-20** Bildung der  $\text{P}=\text{N}$ -Bindung unter Freisetzung von Ammoniak und Chlorwasserstoff während der Thermolyse von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ .

Des Weiteren findet die Bildung von P–NH–P-Brücken mittels Kondensationsreaktionen statt (Abb. 3-21). Dabei wird ebenfalls Ammoniak freigesetzt (Blaufärbung des Lackmus-Papiers).

In welcher Reihenfolge diese beiden Vorgänge ablaufen ist nicht bekannt. Da die  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Ablagerungen bereits bei Temperaturen über  $120\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten sind und gleichzeitig der Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist, ist anzunehmen, dass beide Prozesse parallel verlaufen.



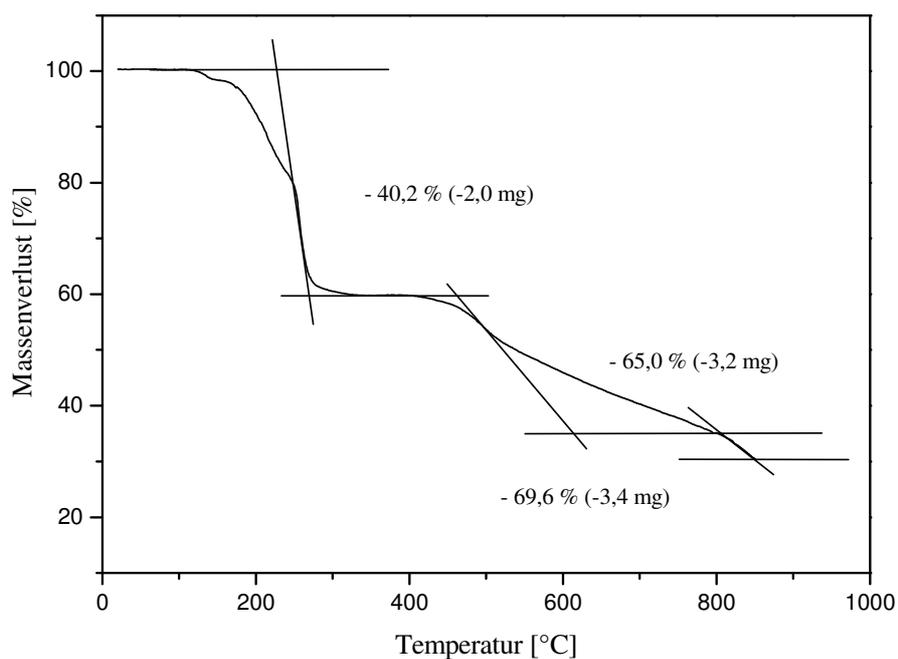
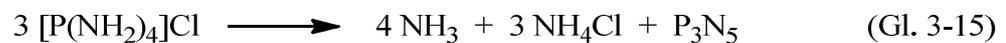
**Abb. 3-21** Bildung von P–NH–P-Brücken unter Eliminierung von Ammoniak während der Thermolyse.

Eine weitere Abspaltung von Ammoniak ergibt wasserstofffreie, dreidimensional aufgebaute Netzwerke. Da alle drei Vorgänge sich gegenseitig überlagern, ist die exakte Trennung dieser erschwert. Dies belegen auch die Ergebnisse der folgend beschriebenen thermogravimetrischen Untersuchung.

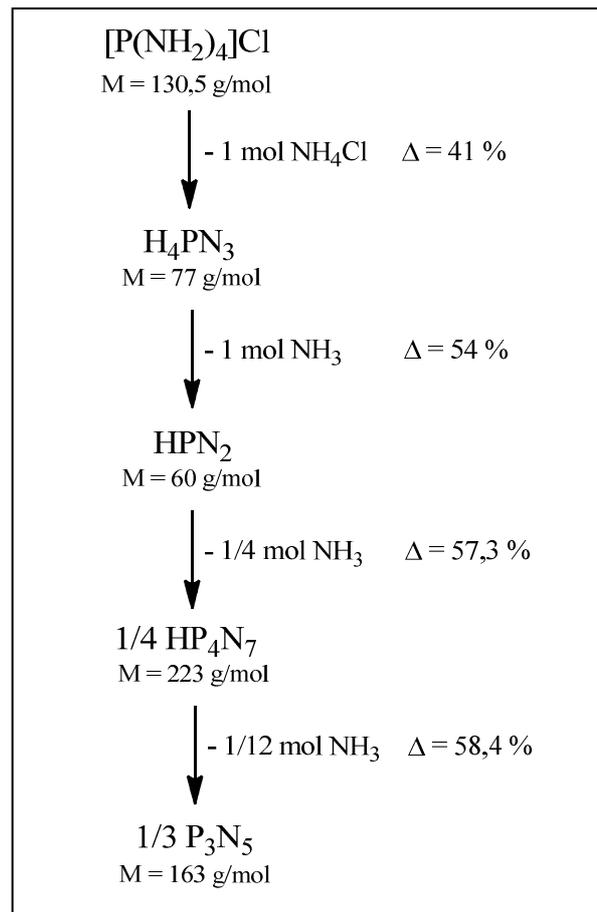
Um qualitative Aussagen über die Abspaltung von Ammoniak und Ammoniumchlorid zu treffen, wurde  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  der thermischen Analyse unterzogen. Zunächst wurde der thermogravimetrische Abbau unter Argon in einem offenen Pt-Tiegel durchgeführt. Die Probeneinwaage erfolgte unter inerten Bedingungen.

Die Zersetzung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  beginnt bei ca.  $120\text{ }^\circ\text{C}$  und es werden bis  $850\text{ }^\circ\text{C}$  insgesamt 69,6 % Massenverlust beobachtet (vgl. Abb. 3-22). Im Vergleich zum Thermogramm von *Horstmann* [69], welches in geschützten DTA-Trägern aufgenommen wurde, liegen hier fünf teilweise schlecht voneinander trennbare Abbaustufen vor. Nur eine Stufe lässt sich eindeutig

mit 40,2 % Massenverlust registrieren. Das an dieser Stelle vorliegende Zwischenprodukt entspricht der von *Horstmann* vorhergesagten Verbindung  $\text{H}_4\text{PN}_3$  (vgl. Abb. 3-23) [69]. Diese Abbaustufe fehlt in dessen Thermogramm jedoch vollständig. Ab dem Sublimationspunkt von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $T = 338\text{ °C}$ ) ist der Massenverlust abgeschlossen und das gebildete Zwischenprodukt ist für weitere 50 °C stabil. Der darauf folgende Massenabbau verläuft stetig bis ca. 800 °C. Vermutlich liegt bereits zu diesem Zeitpunkt das vollständig kondensierte Phosphor(V)-nitrid  $\text{P}_3\text{N}_5$  vor. Die exakte Trennung der letzten beiden Stufen ist nicht möglich. Liegt jedoch im Bereich des errechneten Wertes bei 67 % (vgl. Abb. 3-23). Anschließend nimmt die Abbaugeschwindigkeit stark zu. Ab hier beginnt die Zersetzung des Phosphor(V)-nitrids zu Ammoniak und Phosphor(III)-nitrid (vgl. Kapitel 3.4.1).

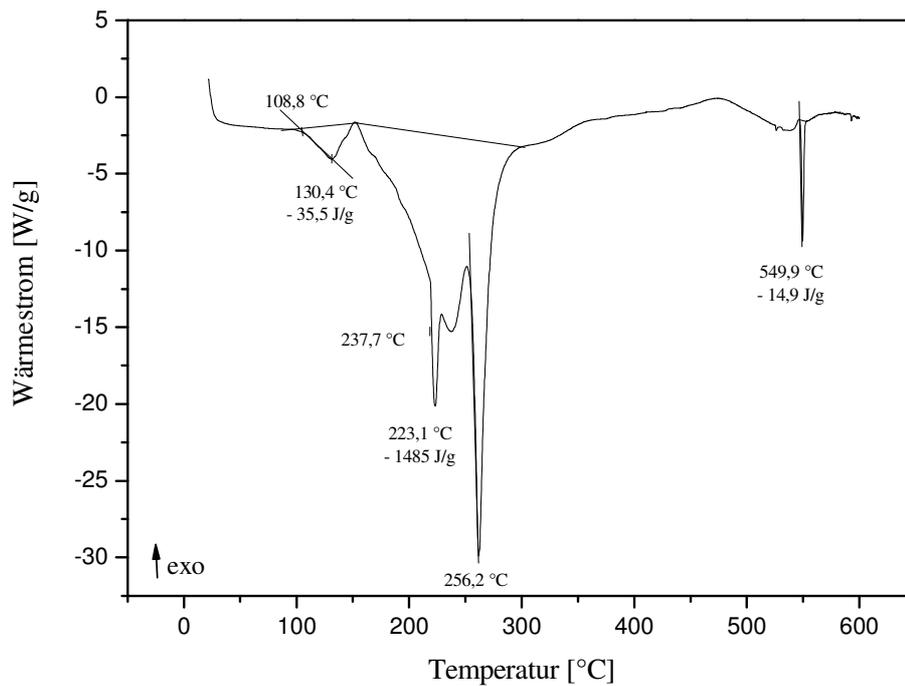


**Abb. 3-22** Thermogravimetrischer Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 4,870 mg, offener Pt-Tiegel).



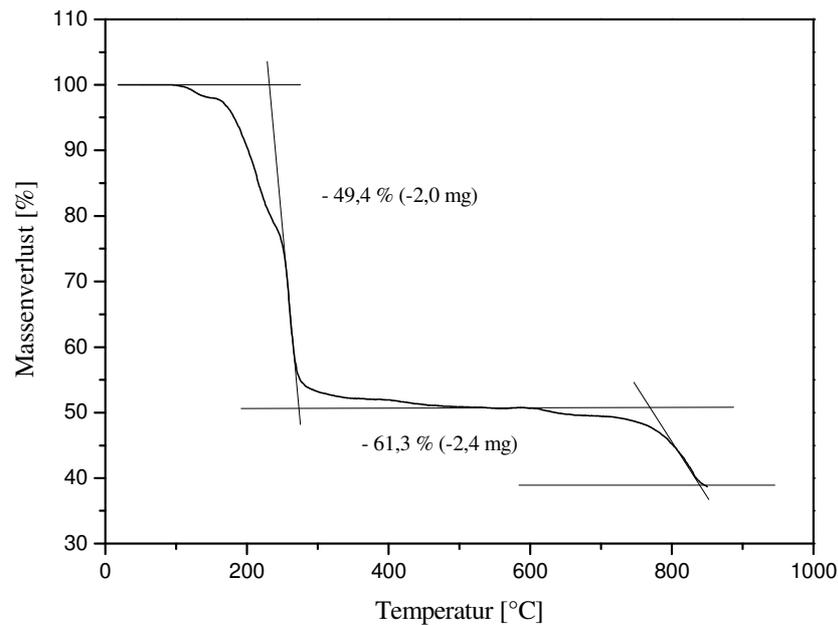
**Abb. 3-23** Thermischer Abbau von  $[P(NH_2)_4]Cl$  nach *Horstmann*.

Die DSC-Kurve (Abb. 3-24) spiegelt weitestgehend die Ergebnisse der Thermogravimetrie wider. Das Thermogramm zeigt drei endotherme Effekte bei  $130,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $256,2 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $549,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , die mit einem Massenverlust verbunden sind. Dabei besteht der zweite Vorgang aus drei sich überlagernden Prozessen.



**Abb. 3-24** DSC-Kurve zur Zersetzung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 6,300 mg, offener Al-Tiegel).

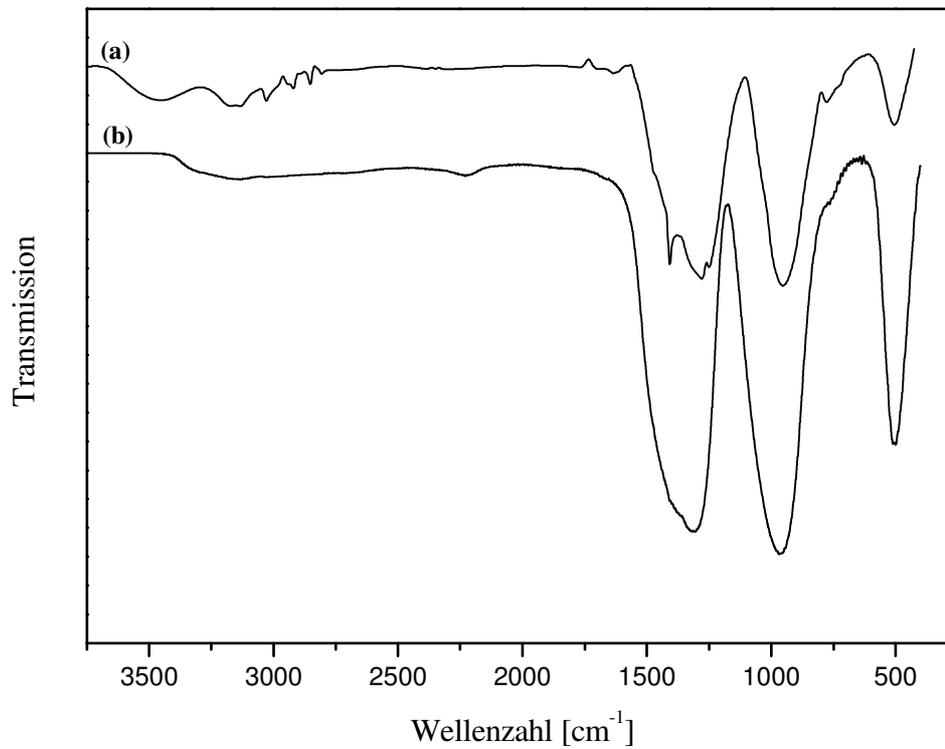
Des Weiteren wurde der thermische Abbau von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  im Sauerstoffstrom untersucht. Hierbei sollte herausgefunden werden, inwieweit der Atmosphärenwechsel den Verlauf der Thermolyse beeinflusst. Die unten dargestellte TG-Kurve (Abb. 3-25) zeigt in der Tat einen abweichenden Verlauf. Dies betrifft vor allem den oberen Temperaturbereich zwischen 300 und 850 °C. In beiden Atmosphären ist  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  bis ca. 120 °C thermisch stabil. Die TG-Kurven nehmen zunächst identischen Verlauf an. Bis etwa 200 °C liegt kein merklicher Einfluss der Sauerstoffatmosphäre vor. Die im ersten Thermogramm dem  $\text{H}_4\text{PN}_3$  zugeordnete Stufe fehlt im zweiten Thermogramm. Stattdessen wird hier im Bereich zwischen 440 und 600 °C ein anderes stabiles Zwischenprodukt gebildet, das sich nicht in die Darstellung von *Horstmann* (Abb. 3-23) einordnen lässt. Insgesamt werden 61,3 % Massenverlust beobachtet. Das sind rund 8 % weniger als unter Argon festgestellt.



**Abb. 3-25** Thermogravimetrischer Abbau von  $[P(NH_2)_4]Cl$  unter Sauerstoff (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 3,973 mg, offener Pt-Tiegel).

Unter Normalbedingungen ist der elementare, gasförmige Sauerstoff reaktionsträge. Zahlreiche Reaktionen finden entweder gar nicht oder sehr langsam statt. Zu den langsam ablaufenden Reaktionen gehören z.B. das Rosten und Anlaufen von Metallen. Dieser Vorgang trägt den entsprechenden Namen „stille Verbrennung“ und ist der Autooxidation zugeordnet. Die Ursache für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit liegt in der Metastabilität des Sauerstoffs. Außerdem sind die Reaktionen mit anderen Stoffen kinetisch gehemmt. Für den Ablauf der Oxidation werden hohe Aktivierungsenergien oder sehr reaktive Radikale benötigt. Die Überschreitung der Energiebarriere wird durch Temperaturerhöhung, Licht- oder Katalysatoreinsatz ermöglicht [43]. Im Falle des untersuchten  $[P(NH_2)_4]Cl$  konnte während der thermogravimetrischen Analyse die notwendige Aktivierungsenergie aufgebracht werden, sodass im Vergleich zur Analyse unter Argon ein sauerstoffhaltiges, nicht vollständig kondensiertes Thermolyseprodukt resultierte. Dies belegen die spektroskopischen Daten (Abb. 3-26) von TG-Abbauprodukten sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse des sauerstoffhaltigen Produkts. Dieses ist folgendermaßen zusammengesetzt: 51,1 Massen-% P; 16,6 Massen-% O; 30,7 Massen-% N und 0,3 Massen-% H. Der im Vergleich zu  $[P(NH_2)_4]Cl$  mehr als zweifach höherer P-Gehalt bestätigt, dass während der Kondensation keine phosphorhaltigen Verbindungen abgebaut wurden. Die Aufnahme des Sauerstoffs durch Austausch der N-Atome ergibt ein mit Wasserstoff verunreinigtes Phosphor(V)-nitridoxid, welches in seiner Zusammensetzung von reinem Phosphor(V)-nitridoxid PNO durch höheren

N-Gehalt und niedrigeren O-Gehalt abweicht. Das reine PNO setzt sich wie folgt zusammen: 50,8 Massen-% P; 26,2 Massen-% O und 23,0 Massen-% N.



**Abb. 3-26** FT-IR-Spektren der TG-Abbauprodukte von  $[P(NH_2)_4]Cl$  unter Sauerstoff (a) und Argon (b).

Auf den ersten Blick sehen beide Spektren, abgesehen von den Intensitäten der einzelnen Banden, sehr ähnlich aus. Dies betrifft insbesondere den Bereich unter  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Auffallend ist die Verschiebung des unteren Spektrums (sauerstofffreier Rückstand) um rund  $70\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Zuordnung der beobachteten Frequenzen ergibt sich durch den Vergleich mit dem im Strömungsrohr bei  $700\text{ °C}$  synthetisierten Phosphor(V)-nitridoxid PNO sowie den dazugehörigen Literaturwerten [16, 90] und amorphem  $P_3N_5$  [101, 102]. Das sauerstofffreie TG-Produkt ist dem nicht vollständig kondensierten Phosphor(V)-nitrid zuzuordnen. Dafür sprechen die noch vorhandenen NH-Valenzschwingungen bei  $3250\text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum (a) enthält eine breite dreifach aufgespaltene Bande bei  $1408$ ,  $1280$  und  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Die letzteren Bandenlagen sind typisch für P=N-P- und P-O-P-Valenzschwingungen. Die Spitze bei  $1408\text{ cm}^{-1}$  sowie intensitätsschwachen NH-Absorptionen im Bereich zwischen  $3134$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$  gehören zum Ammonium-Ion. Vermutlich ist der sauerstoffhaltige TG-Rückstand geringfügig feuchtigkeitsempfindlich. Während der

Präparation der CsI-Presslinge hat sich das Produkt an feuchter Luft unwesentlich zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zersetzt. Die ausführliche Zuordnung der Banden ist in Tabelle 3-16 zu sehen.

**Tab. 3-16** Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von TG-Produkten im Vergleich zu  $(\text{PNO})_n$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$ .

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]			$\text{P}_3\text{N}_5$	Zuordnung
TG-Rest ( $\text{O}_2$ )	TG-Rest (Ar)	$(\text{PNO})_n^*$	[101, 102]	der Banden
3450 w, br		3417 w, br		$\nu(\text{OH})$ Feuchtigkeit
3134 w, br	3250 w, br			$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
3029 w				$\nu(\text{NH})$
2920 w				$\nu(\text{NH})$
2852 w				$\nu(\text{NH})$
2806 vw				$\nu(\text{NH})$
	2229 w			
1635 w				$\delta(\text{NH}_2)$
1408 m, sh				$\delta(\text{NH})$
	1307 vs, br	1309 vs, br	1360 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})$
1280 vs, br				$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
1250 w, sh				$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
	987 vs		950 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{NP})$
954 vs		981 vs, br		$\nu_{\text{as}}(\text{NP})/\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
778 w		770 w, 632 sh		$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
	760 m, sh			$\nu(\text{PN})$
504 m	500 s	513 m	500 s, br	$\delta(\text{P}=\text{N}-\text{P})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

\* Das Thermolyseprodukt wurde ausgehend von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bei 700 °C und 3 Tagen im  $\text{N}_2$ -Strom synthetisiert.

Den thermogravimetrischen und spektroskopischen Ergebnissen zufolge ist die Umsetzung von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  mit Sauerstoff möglich. Diese findet jedoch bei deutlich höheren Temperaturen statt als es bei der durchgeführten Thermolyse bei 200 °C der Fall gewesen ist. Die formale Aufnahme von Sauerstoff muss deshalb mit der Substitution der Aminogruppen und Ausbildung von P–O–P-Brücken einhergehen. Da das stark empfindliche Edukt im Inneren des Schlenkrohrs nicht vollständig der Feuchtigkeit ausgesetzt ist, findet vermutlich im ersten Schritt die teilweise Hydrolyse statt. Unter Freisetzung von Ammoniak und Chlorwasserstoff entsteht das Phosphoroxidtriamid als Hydrolyseprodukt.

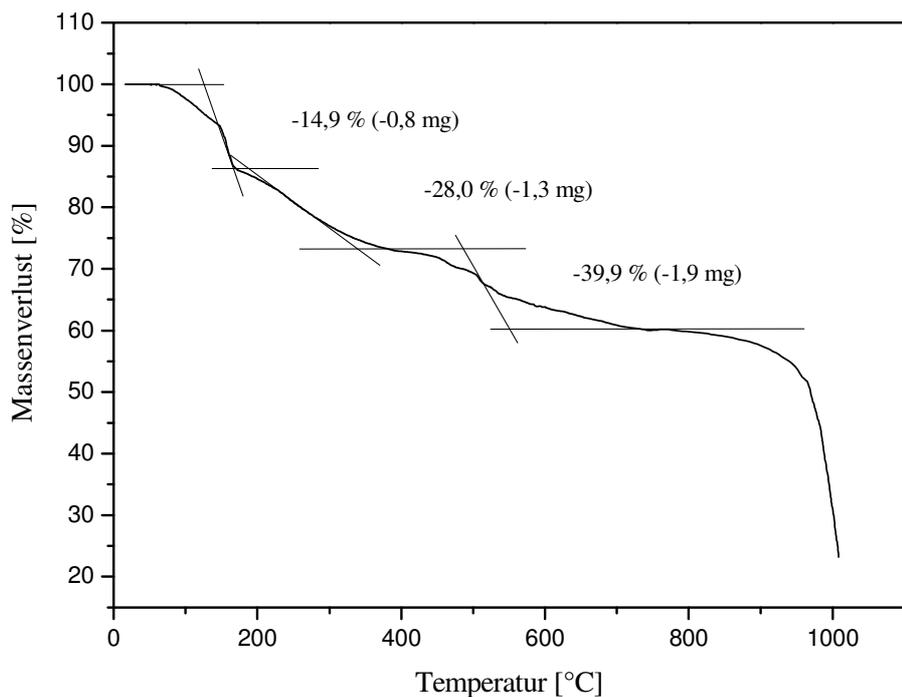


Die gleichzeitige Wärmezufuhr wirkt sich positiv auf die Kondensation aus. Es bilden sich die im FT-IR-Spektrum nachweisbaren P–NH–P-Brücken aus.

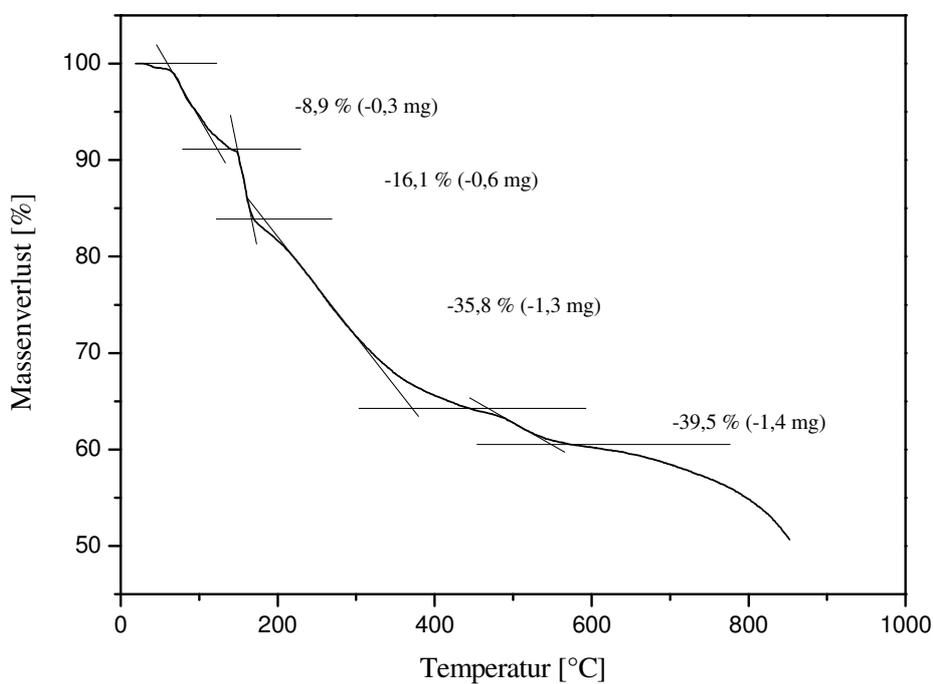
### 3.3.2 Thermisches Verhalten von Phosphoroxidtriamid

In diesem Unterkapitel geht es in erster Linie um die Bestätigung der am Ende des vorherigen Kapitels aufgestellten Hypothese, dass bei niedrigen Temperaturen die Bildung von sauerstoffhaltigen Thermolyseprodukten die Hydrolyse der Edukte voraussetzt. Dazu wird das Phosphoroxidtriamid ebenfalls thermogravimetrisch untersucht. Die Hypothese ist bewiesen, wenn nach dem thermischen Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter inerten Bedingungen ein dem Thermolyseprodukt von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  im Sauerstoffstrom vergleichbares Produkt entsteht. Zusätzlich wurde die Stabilität von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  im Sauerstoff näher betrachtet.

Die erhaltenen Thermogramme sind in den Abbildungen 3-27 und 3-28 zu sehen. Beide Kurven zeigen sehr ähnliche Verläufe mit schlecht trennbaren Abbaustufen. Die Substanz ist unter Argon bis ca. 80 °C thermisch stabil. Unter Sauerstoff beginnt der Abbau bereits ca. 30 °C früher und verläuft mit größerer Geschwindigkeit. Insgesamt werden hier bis 850 °C rund 49 % der Masse abgebaut. Das sind ca. 10 % mehr als unter Argon. Die thermische Zersetzung von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  zu  $(\text{PNO})_n$  ist unter der Einbeziehung von bislang bekannten polymeren Phasen in die Abbildung 3-29 eingezeichnet [90, 103]. Insgesamt werden drei Abbaustufen erwartet. Das unter Argonatmosphäre erhaltene Thermogramm entspricht mit geringen Abweichungen der theoretischen Erwartung. Auch die Temperaturbereiche stimmen überein.



**Abb. 3-27** Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Argon (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 4,809 mg, offener Pt-Tiegel).



**Abb. 3-28** Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Sauerstoff (Heizrate: 10 K/min, Einwaage 3,564 mg, offener Pt-Tiegel).

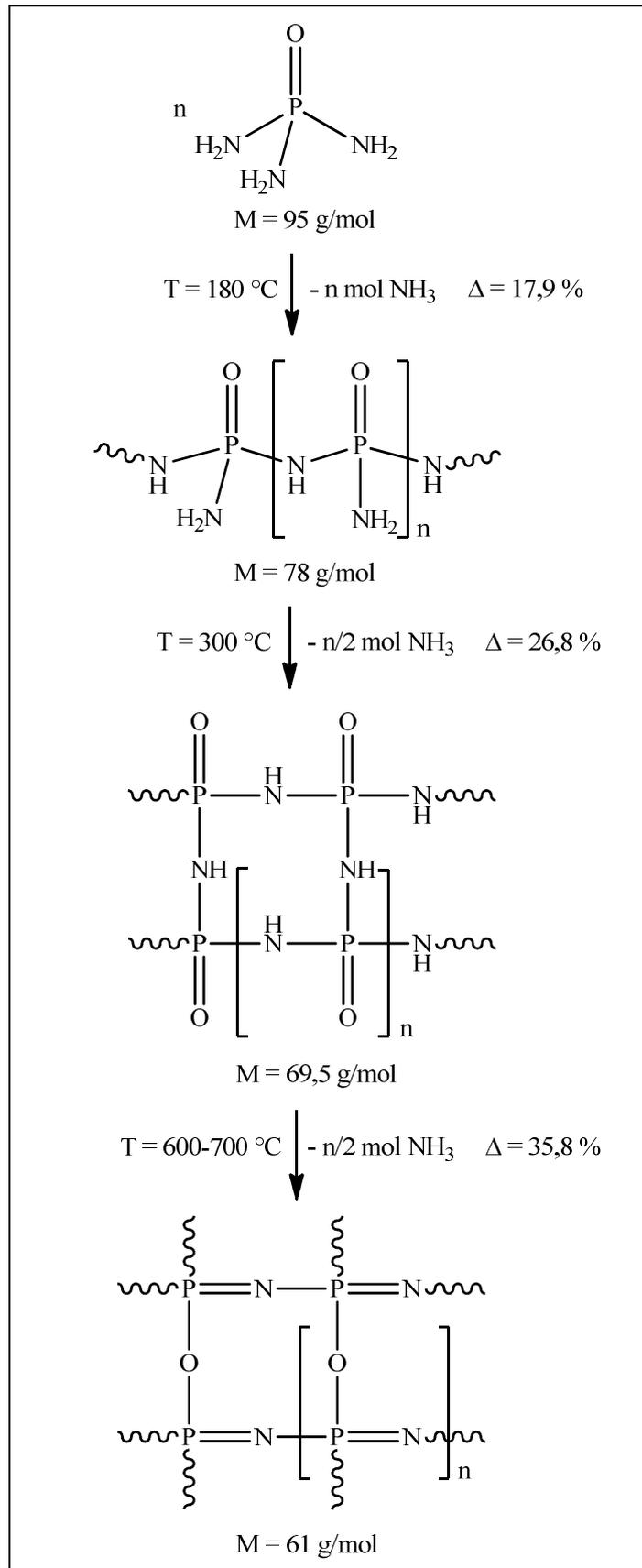
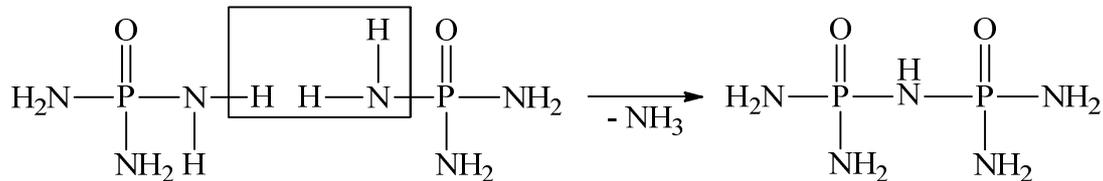


Abb. 3-29 Thermischer Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  zu  $(\text{PNO})_n$ .

Das Thermogramm (Abb.3-30) zeigt drei ineinander übergehende Abbaustufen in den Temperaturbereichen 100 - 200 °C, 200 - 400 °C und 400 - 750 °C. Der erste Abbauschritt ist mit der Freisetzung von einem Mol NH<sub>3</sub> verbunden. Analog zur Kondensation in P–N–H-Systemen entstehen P–NH–P-Brücken (Abb. 3-30) [90, 103].

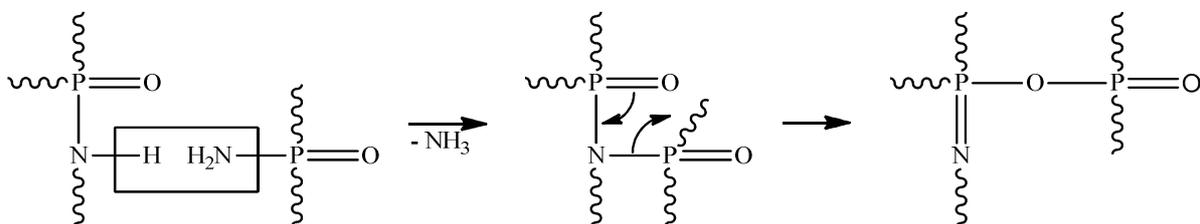


**Abb. 3-30** Erster Kondensationsschritt: Ausbildung von P–NH–P-Brücken.

Dabei bilden sich in Wasser lösliche, lineare Polymere mit einer Molmasse von über 6000 g/mol [103]. *Pietschnig et al.* [104] stellten anhand <sup>31</sup>P-NMR und massenspektroskopischen Daten fest, dass die Bildung von dreidimensionalen Netzwerken bereits hier möglich ist.

Das wasserunlösliche Produkt der zweiten Stufe ist zweidimensional über P–NH–P-Brücken vernetzt. Es liegen nur wenige ungebundene Aminogruppen vor. Dieser Schritt ist mit dem Verlust von einem halben Mol NH<sub>3</sub> verbunden. Im betrachteten Thermogramm (Abb. 3-27) findet diese Umwandlung zwischen 200 und 400 °C statt.

Bereits bei Temperaturen ab 300 °C kommt es zur Bildung von ersten P–O–P-Brücken und P=N-Einheiten. Dabei wird ein viergliedriger Übergangszustand angenommen [90].



**Abb. 3-31** Zweiter Kondensationsschritt: Ausbildung von P–O–P-Brücken und P=N-Bindungen.

Die Teilschritte dieser Reaktion müssen auch dann möglich sein, wenn keine NH<sub>2</sub>-Gruppen mehr zur Verfügung stehen. Sodass bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C

wasserstoffarme PNO-Polymere entstehen können [90]. Das wasserstofffreie  $(\text{PNO})_n$  stellt ein vollständig vernetztes Polymer dar.

Der letzte Kondensationsschritt wurde thermogravimetrisch bei 400 bis 750 °C registriert. Das gebildete  $(\text{PNO})_n$  bleibt für ca. 80 °C stabil, bevor es sich mit steigender Temperatur schnell zersetzt. Bei 1000 °C sind nur noch rund 23 % der Ursprungsmasse vorhanden.

Der thermische Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter Sauerstoffatmosphäre (Abb. 3-28) verläuft anders als in der Abbildung 2-29 dargestellt. Die gewählte Atmosphäre übt einen großen Einfluss auf den Verlauf der Kurve aus. Der frühe Abbaubeginn hängt vermutlich mit Lösungsmittelresten zusammen, die bei ca. 50 °C die Probe verlassen. Die Zusammenfassung der ersten beiden Stufen ergibt eine Freisetzung von rund einem Mol  $\text{NH}_3$ . Dies entspricht dem erwarteten Verlust für die Bildung linearer Polymere.

Wird die Thermolyse bei 200 °C für 6 Stunden unter Vakuum ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar) durchgeführt und das Produkt anschließend mit Wasser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -frei gewaschen, so zeigt das FT-IR-Spektrum des Produkts ebenfalls die charakteristischen  $\text{P}=\text{O}$ - und  $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ -Valenzschwingungen. Bis zu dieser Temperatur führt die Kondensation von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  zu gleich aufgebauten Polymeren unabhängig von der herrschenden Atmosphäre.

Die zusätzliche Abbaustufe im Thermogramm (Abb. 3-28) zwischen 450 und 600 °C kann der Oxidation von  $(\text{PNO})_n$  zu Phosphor(V)-oxid  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  zugeordnet werden [105].

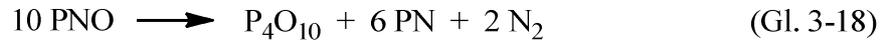


Es wird keine Massenzunahme beobachtet. Die Ursache dafür liegt in der sofortigen Sublimation des Zerfallsprodukts, sodass beide Reaktionen in Konkurrenz treten.

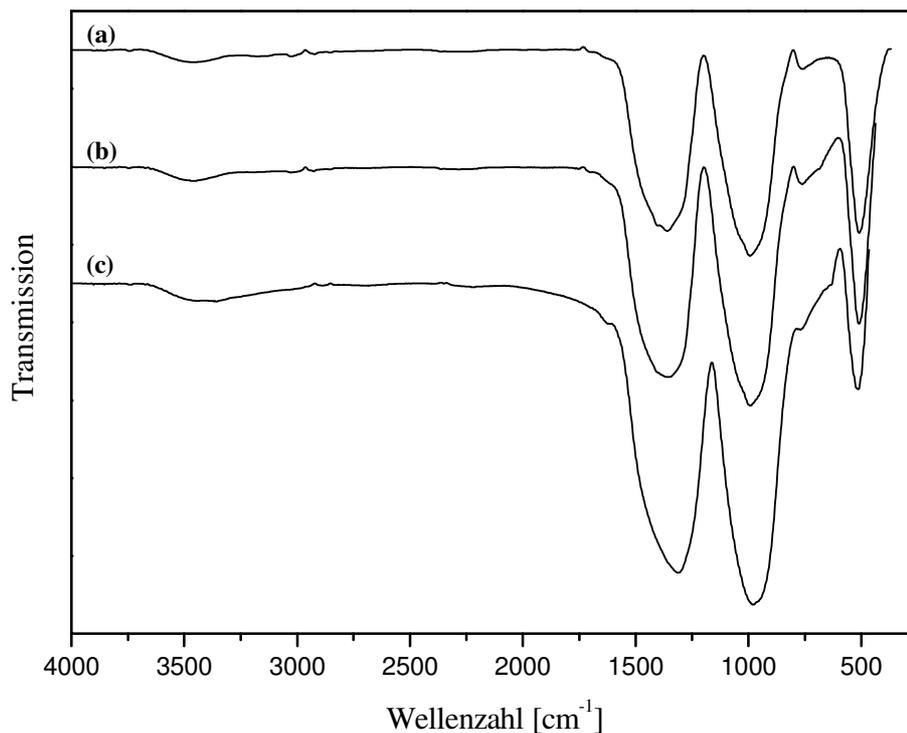
Die vollständige Aufklärung des Ablaufs des TG-Abbaus von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  ist aufgrund von nicht eindeutig separierbarer Absorptionsbanden im Bereich der  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -,  $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ -,  $\text{P}=\text{O}$ - und  $\text{P}=\text{N}-\text{P}$ -Valenzschwingungen nicht möglich. Zusätzlich erschweren die zum Teil parallel ablaufenden Kondensationsreaktionen eine exakte Trennung der einzelnen Abbaustufen. Auch bei kleineren Heizraten konnte keine bessere Trennung erreicht werden.

Auch im Falle des Abbaus unter nicht oxidierenden Reaktionsbedingungen muss die thermische Zersetzung von  $(\text{PNO})_n$  über die Bildung von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ablaufen. Dafür spricht die durchgeführte spektroskopische Untersuchung an den TG-Rückständen (Abb. 3-32). Es bleiben identisch aufgebaute Polymere zurück. Außerdem wird bei der Darstellung von

(PNO)<sub>n</sub> in einem Strömungsrohr unter Stickstoffatmosphäre bei 800 °C die Bildung von orangefarbenem Phosphor(III)-nitrid PN in Form einer dünnen Schicht an der Rohrwand beobachtet. Demnach kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden.



Die untersuchten TG-Abbauprodukte zeigen die für (PNO)<sub>n</sub> typischen P–O–P- und P=N–P-Valenzschwingungen sowie sehr schwache OH-Absorptionen. Die letzteren stammen von den Hydrolyseprodukten des in geringen Mengen während der Zersetzung gebildeten P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Das Oxid ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert sofort mit der Luftfeuchtigkeit. Das gleichzeitige Fehlen von NH<sub>2</sub>- und NH-Gruppen bestätigt zusätzlich die vollständige Vernetzung des PNO-Polymers. Es werden nahezu identische Bandenlagen sowie Intensitäten beobachten. Die ausführliche Auswertung der FT-IR-Spektren ist in Tabelle 3-17 dargestellt.



**Abb. 3-32** FT-IR-Spektren der TG-Abbauprodukte von PO(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> unter Argon (a) und Sauerstoff (b) im Vergleich zu (PNO)<sub>n</sub> (c).

**Tab. 3-17** Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von TG-Produkten im Vergleich zu  $(\text{PNO})_n$ .

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$(\text{PNO})_n^*$	Zuordnung der Banden
TG-Rest (Ar)	TG-Rest ( $\text{O}_2$ )		
3454 vw, br	3464 vw, br	3417 vw, br	$\nu(\text{OH})$ Feuchtigkeit
		1622 w	$\delta(\text{OH})$ Feuchtigkeit
1360 vs, br	1353 vs, br	1309 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})$
994 vs, br	993 vs, br	981 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{NP})/\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
764 w, br	762 w, br	770 w, br	$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
	675 sh	632 sh	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
509 m	510 m	513 m	$\delta(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

\* Das Thermolyseprodukt wurde synthetisiert ausgehend von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  und 3 Tagen im  $\text{N}_2$ -Stom.

Mit dem Erhalt von PNO nach dem thermischen Abbau von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  unter inerten Bedingungen gilt die These als bewiesen, dass bei Temperaturen unter  $300\text{ }^\circ\text{C}$  die Bildung von sauerstoffhaltigen Thermolyseprodukten die Hydrolyse der Edukte voraussetzt.

### 3.3.3 Thermolyse von Ammonolyseproduktgemischen

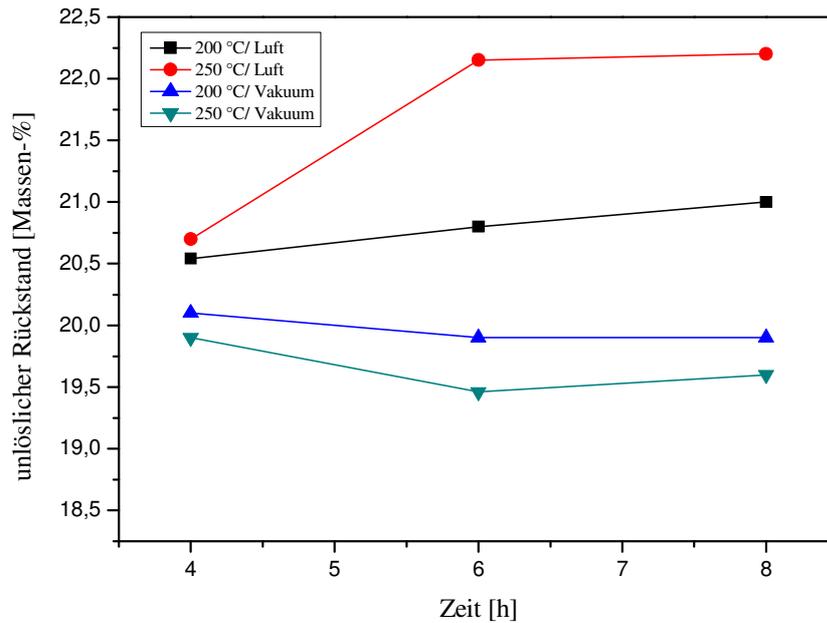
Die in Kapitel 3.1.4 vorgestellten Methoden zur Entfernung des Ammoniumchlorids aus dem Ammonolyseproduktgemisch eignen sich kaum für die industrielle Anwendung. Die Methode nach *Klement* und *Koch* [11] ist sehr zeitaufwendig und erfordert große Mengen an organischen Lösungsmitteln und Reagenzien. Die in dieser Arbeit entwickelte Methode mittels Kaliumamid ist auch bei großem Produktvolumen einsetzbar, aber nur für die in Ammoniak löslichen Ammonolyseprodukte geeignet. Bereits polymerisiert vorliegende Produkte sind in Ammoniak unlöslich und würden zusammen mit KCl zurückbleiben. Dieses Verfahren ist somit mit hohen Phosphorverlusten verbunden.

Wie die Untersuchung der thermischen Stabilität von unterschiedlichen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen gezeigt hat (Kapitel 3.3.1), ergibt die Thermolyse bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  unabhängig von der vorliegenden Substanz gleich aufgebaute Polymere. Diese sind in Wasser unlöslich und folglich kann das Nebenprodukt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ohne großen Aufwand mit Wasser aus dem Gemisch herausgewaschen werden, bevor die resultierenden Verbindungen im nächsten Schritt der Kondensation bei Temperaturen über  $500\text{ }^\circ\text{C}$  unterworfen werden. Diese Methode wurde bereits von *Steger* und *Mildner* [90] erfolgreich an  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  getestet.

Da im Fokus dieser Arbeit die weitere Umsetzung der getemperten Ammonolyseprodukte zu hochkondensierten Phosphor(V)-nitridoxiden liegt, sind insbesondere die Ergebnisse der Thermolyse an der Raumluft von großer Bedeutung. Das Ziel sind wasserstabile Thermolyseprodukte, die durch die Behandlung mit Wasser von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  befreit werden können.

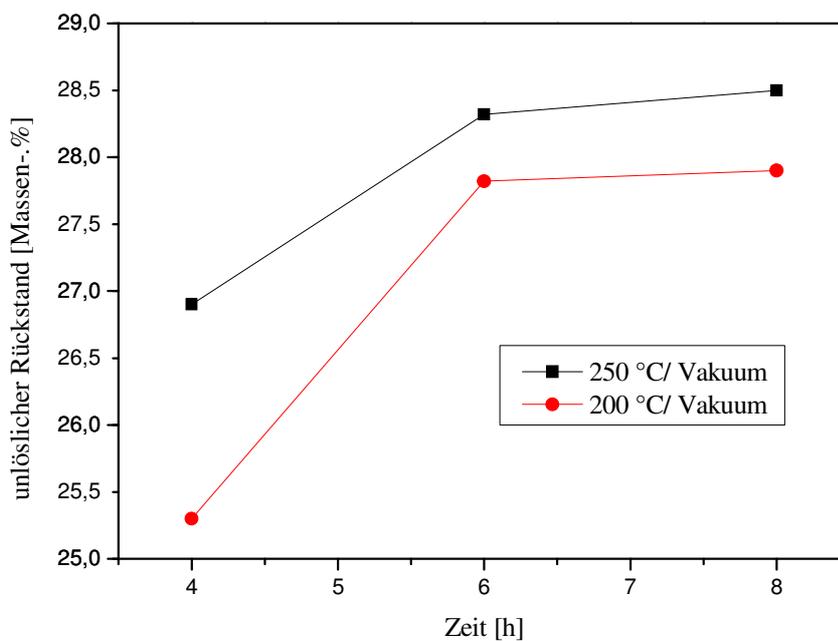
Für die Untersuchung wurde das Produkt der Ammonolyse bei  $-45\text{ °C}$  erzeugt und einem  $\text{PCl}_5\text{:NH}_3$ -Verhältnis von 1:32 (entsprechend dem Fall D im Kapitel 3.1.4) ausgewählt. Das Produktgemisch enthält neben  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  und  $[(\text{NH}_2)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  bereits zum Teil polymer aufgebaute Strukturen in Form von Ketten und Cyclen. Für die Thermolyse wurden 10 g des Ammonolyseprodukts inklusive  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in einem Schlenkrohr entweder geschlossen unter Vakuum oder offen an der Umgebungsluft bei 200 bzw. 250 °C für 4, 6 und 8 Stunden in einem Rohrofen getempert. Als Referenz dient das im Vakuum bei derselben Temperatur und Dauer thermisch behandelte  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ . Das erkaltete Kondensationsprodukt wurde mit ca. 300 mL dest. Wasser gewaschen. Der unlösliche Rückstand wurde bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Zur Beurteilung des Kondensationsfortschritts wurde das Waschwasser auf den Phosphorgehalt analysiert.

Die Ergebnisse der Kondensationsversuchsreihe sind in den Abbildungen 3-33 und 3-34 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist der prozentuale Anteil an wasserunlöslichem Rückstand gegen die Thermolysedauer. Insgesamt bleiben zwischen 19,5 und 28,5 Massen-% an polymeren Produkten nach dem Auswaschen zurück. Die in Wasser löslichen PN-Verbindungen sowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden erfolgreich aus dem Gemisch abgetrennt. Im Falle der Behandlung im Vakuum stellt das Produkt ein farbloses Pulver dar. Die Thermolyse an der Luft ergibt einen leicht gräulichen Feststoff. Generell steigt die Ausbeute an Produkt mit steigender Thermolysedauer und -temperatur. Eine Ausnahme stellen die Ergebnisse der Thermolyse von sauerstofffreien Ammonolyseprodukten dar. Die Ausbeuten werden unabhängig von der Temperatur und Zeit nahezu als konstant betrachtet. Einerseits lässt sich die Differenz von maximal einem Massen-% durch Inhomogenität in der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches zurückführen.



**Abb. 3-33** Kondensation des Ammonolyseprodukts.

Andererseits gibt es Anzeichen dafür, dass die Kondensation im Vakuum bei 250 °C insbesondere bei 6 und 8 Stunden im Vergleich zu den restlichen Versuchen weiter fortgeschritten ist. Das spiegelt sich in der niedrigeren Ausbeute bei gleichzeitig kaum vorhandenen Phosphorverlusten im Waschwasser wider (Tab. 3-16).



**Abb. 3-34** Kondensation von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  im Vakuum.

Im Vergleich zur Kondensation des Ammonolyseprodukts ergibt die Kondensation von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  um durchschnittlich 5 Massen-% höhere Anteile an unlöslichen Produkten. Dieses Ergebnis kann plausibel durch folgende Betrachtung erklärt werden: Das  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ -Molekül verfügt über drei Aminogruppen. Es muss 1,5 Mol  $\text{NH}_3$  freisetzen um zweidimensional vernetzt vorzuliegen. Die Abgabe von 2 Mol  $\text{NH}_3$  zieht die vollständige Vernetzung zum  $(\text{PNO})_n$  nach sich. Im Falle von chloridhaltigen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen muss zusätzlich 1 Mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Molekül verlassen. Dieses hat eine deutlich höhere Molmasse und verursacht somit einen geringeren Anteil an kondensierten Verbindungen.

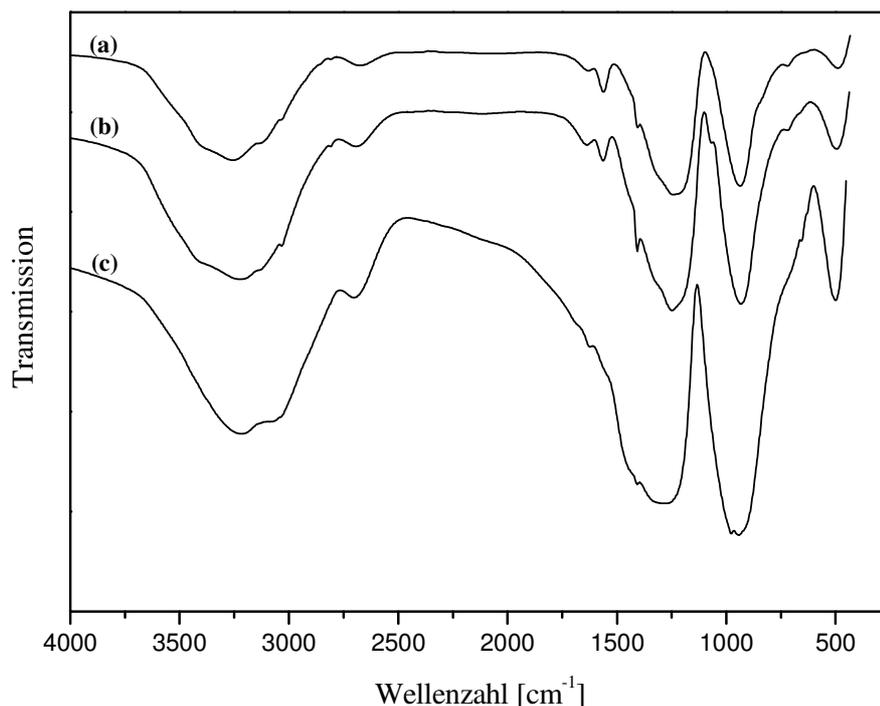
Den Resultaten von *Kajiwara et al.* zur Folge muss der strukturelle Aufbau der erhaltenen Feststoffe zwischen linearen Polymerketten (Bildung bei 180 °C unter Stickstoffatmosphäre) und Netzwerken (Bildung ab 300 °C, unter Stickstoffatmosphäre) liegen [103]. Den hohen Kondensationsgrad der Produkte bestätigen die sehr niedrigen Phosphoranteile im Waschwasser (Tab. 3-18). Mit steigendem Kondensationsgrad der PN-Verbindungen sinkt ihre Löslichkeit im Wasser.

Alle synthetisierten Thermolyseprodukte sind röntgenamorph und unlöslich in Methanol sowie gängigen organischen Lösungsmitteln.

**Tab. 3-18** Ergebnisse zur Thermolyse von Ammonolyseprodukten inkl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Einwaage = 10,00 g).

Probe	Behandlung	Auswaage nach dem Tempern [g]	Auswaage nach dem Waschen [g]	Gesamtmassenverlust [Massen-%]	Wasserlöslicher P-Anteil nach dem Tempern [mg]
Ammonolyseproduktgemisch inkl. $\text{NH}_4\text{Cl}$	200°C/Luft/4h	9,98	2,07	79,30	78,7
	250°C/Luft/4h	9,92	2,05	79,46	46,28
	200°C/Luft/6h	9,87	2,21	77,85	24,4
	250°C/Luft/6h	9,79	2,08	79,20	0,6
	200°C/Luft/8h	9,75	2,22	78,80	3,5
	250°C/Luft/8h	9,78	2,10	79,00	0,6
	200°C/Vakuum/4h	9,74	2,01	79,90	17,3
	250°C/Vakuum/4h	9,69	1,99	80,10	10,7
	200°C/Vakuum/6h	9,61	1,99	80,10	7,2
	250°C/Vakuum/6h	9,48	1,95	80,54	1,5
	200°C/Vakuum/8h	9,39	1,99	80,10	0,6
	250°C/Vakuum/8h	9,25	1,96	80,4	0,6
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ inkl. $\text{NH}_4\text{Cl}$	200°C/Vakuum/4h	9,67	2,69	73,10	12,3
	250°C/Vakuum/4h	9,13	2,53	74,70	3,0
	200°C/Vakuum/6h	9,14	2,83	71,68	6,2
	250°C/Vakuum/6h	8,64	2,78	71,18	0,3
	200°C/Vakuum/8h	8,75	2,85	71,50	0,3
	250°C/Vakuum/8h	7,98	2,79	71,10	0,3

Die sehr ähnlichen FT-IR-Spektren zeigen Schwingungen, die die polymere Struktur der Thermolyseprodukte bestätigen. Für eine bessere Übersicht wurden in die Abbildung 3-35 nur die Spektren von Thermolyseprodukten, hergestellt bei 200 °C, in Abhängigkeit von der verwendeten Atmosphäre dargestellt. Alle drei Produkte sind deutlich von  $\text{NH}_2$ - bzw.  $\text{NH}$ -Gruppen geprägt. Das Spektrum b zeigt im Vergleich zu a etwas breitere Banden. Das liegt am gleichzeitigen Auftreten von  $\text{P}=\text{O}$ - und  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Schwingungen im Bereich unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Die genaue Zuordnung der einzelnen Banden ist in der Tabelle 3-19 zusammengestellt.



**Abb. 3-35** FT-IR-Spektren von Thermolyseprodukten bei 200 °C ausgehend von Ammonolyseprodukten inkl.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Vakuum (a) und an der Luft (b) sowie von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  im Vakuum (c).

**Tab. 3-19** Zuordnung detektierter FT-IR-Banden von Thermolyseprodukten erzeugt bei 200 °C: ausgehend von sauerstofffreien Ammonolyseprodukten (TP1 und TP2) und  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  (TP3).

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		TP3 (Vakuum)	Zuordnung der Banden
TP1 (Vakuum)	TP2 (Luft)		
3255 vs, br	3228 vs, br	3217, 3068 vs, br	$\nu(\text{NH})$
2674 w	2690 w	2705 m	$\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl}^-)$
1630 w	1639 w	1625 vw, sh	$\delta(\text{OH})?$
1562 m	1562 m		$\delta(\text{P}=\text{NH}_2)$
1406 w, sh	1402 w, sh	1410 w	$\delta(\text{NH})$
1243 vs, br	1242 vs, br	1283 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$
	1065 sh		
937 vs, br	926 vs, br	981, 945 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{NH}-\text{P})/\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
722 vw	721 vw		$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
486 m	490 m	501 m	$\delta(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Wie vermutet ersetzt die thermische Behandlung von Ammonolyseprodukten und anschließende Behandlung mit Wasser erfolgreich die umständliche  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Entfernung nach *Klement* und *Koch* [11]. Hinsichtlich der weiteren Umsetzung zu hochkondensierten PNH- bzw. PNO-Systemen ist dieser Zwischenschritt eine enorme Entlastung. Einerseits entfällt die Verwendung von organischen Lösungsmitteln bzw. Reagenzien vollkommen. Andererseits muss beim Tempern kein unnötiges Volumen an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  miterhitzt werden, falls auf die Methode von *Klement* und *Koch* [11] verzichtet wird, was Energiekosten spart und Probleme in der Prozessführung wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Ablagerungen vermeidet.

### 3.4 Hochkondensierte Phosphor(V)-nitride und-nitridoxide

Der letzte Syntheseschritt in der Darstellung von hochkondensierten Phosphor(V)-nitriden und -nitridoxiden ist die Thermolyse von wasserstabilen, sauerstofffreien bzw. sauerstoffhaltigen Phosphor-Stickstoff-Präkursoren (vgl. Kapitel 3.3) bei Reaktionstemperaturen ab 500 °C und Normaldruck. Im Folgenden wird untersucht inwieweit die gewählten Reaktionsbedingungen die Produktbildung beeinflussen. Dabei wird auch die Möglichkeit einer homogenen Katalyse untersucht. Als Maß für den Fortschritt der Kondensation dient der während der Reaktion erfolgte thermische Abbau mit Freisetzung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Da zahlreiche Verbindungen in die Gruppe der hochkondensierten Phosphor(V)-nitride und -nitridoxide gehören, soll folgende Übersicht für Klarheit sorgen.

#### 3.4.1 Literaturübersicht

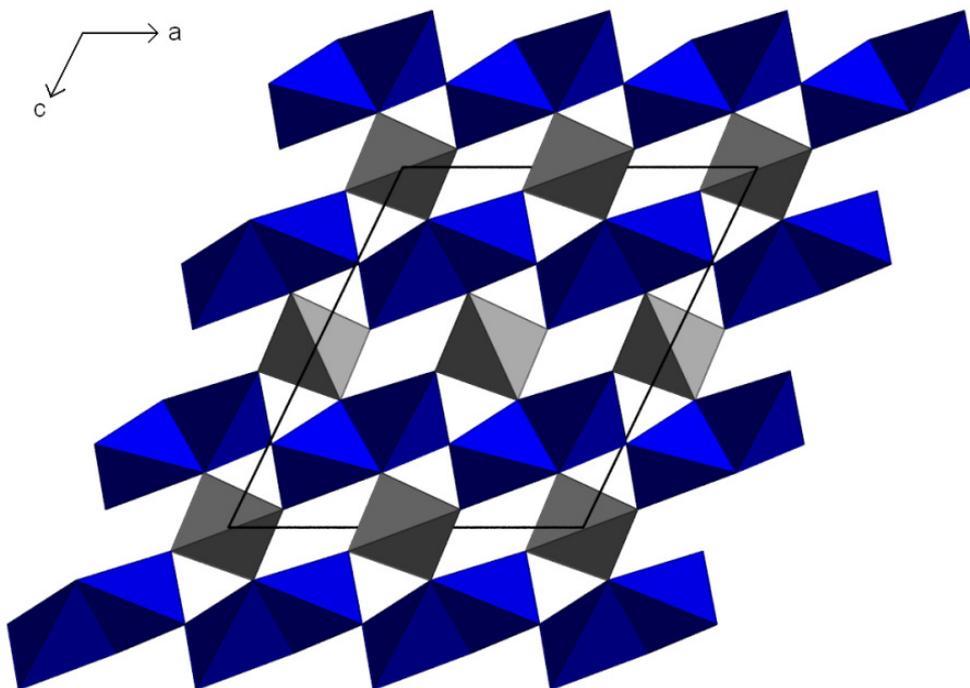
Die einzigen bis heute bekannten und strukturell aufgeklärten Verbindungen im P–N–H-System sind die hochkondensierten Phosphor(V)-nitridimide,  $\text{HPN}_2$  und  $\text{HP}_4\text{N}_7$ . *Steger* bezeichnet die Konstitution von Phospham ( $\text{HPN}_2$ ) als ein unregelmäßiges Haufwerk von Phosphor-Atomen mit P–NH–P- und P=N–P-Brücken [106]. In reiner Form ist es mittels heterogener Ammonolyse von  $\text{P}_3\text{N}_5$  in Quarzampullen nach *Schnick* und *Lücke* zugänglich [3]. Das kristalline und phasenreine  $\text{HP}_4\text{N}_7$  wurde ausgehend von  $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$  in geschlossenen Druckampullen bei 750 °C ebenfalls im Arbeitskreis *Schnick* synthetisiert und charakterisiert [91, 107]. Über die Hochtemperatur-Hochdruck-Synthese sind hochkondensierte ternäre Alkalimetallphosphor(V)-nitride mit der Summenformel  $\text{MP}_4\text{N}_7$  mit  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  [108] sowie Erdalkalinitridophosphate  $\text{MP}_2\text{N}_4$  mit  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$  bzw.  $\text{MM}'_2\text{P}_6\text{N}_{12}$  mit  $\text{M} = \text{Ba}$  und  $\text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}$  [109–111] darstellbar. Weitere bereits strukturell charakterisierte Alkalimetallphosphor(V)-nitride sind  $\text{Na}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  und  $\text{K}_3\text{P}_6\text{N}_{11}$  [112, 113]. Von Lithium sind in reiner Form vier definierte Verbindungen bekannt.  $\text{Li}_7\text{PN}_4$  [114],  $\text{Li}_{12}\text{P}_3\text{N}_9$  [115],  $\text{Li}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$  [116, 117] und  $\text{LiPN}_2$  [118] sind aus  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{P}_3\text{N}_5$  in entsprechenden stöchiometrischen Mengen synthetisierbar. Zu den zahlreichen Vertretern der Phosphor(V)-nitride im Sodalith-Strukturtyp gehören z. B.  $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Zn}_8[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Te}_2$  [119–121].

Ferner sind amorphe Phosphor(V)-nitridimide mit der Zusammensetzung  $\text{H}_{3x}\text{P}_3\text{N}_{5-x}$  als Nanotubes mit lumineszierenden Eigenschaften bekannt [92]. Zugänglich sind diese Imide unter solvothermalen Reaktionsbedingungen ausgehend von Hexachlorotriphosphazen  $[\text{NPCl}_2]_3$ . Durch die Umsetzung des gleichen Edukts mit  $\text{Li}_3\text{N}$  bzw.  $\text{Na}_3\text{N}$  können Plättchen

und kugelförmige Partikel der allgemeinen Summenformel  $H_yPN_x$  hergestellt werden, wobei  $x$  zwischen 1,4 und 1,6 liegt und  $y$  gegen Null geht [92].

Das vollständig kondensierte Phosphor(V)-nitrid  $P_3N_5$  ist ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Obwohl *Stock* und *Hoffmann* schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts in der Lage waren  $P_3N_5$  durch Einwirken von flüssigem Ammoniak auf Tetraphosphordecasulfid  $P_4S_{10}$  herzustellen [23, 122], blieb dessen Struktur für mehrere Jahrzehnte unbekannt. Erst 1997 gelang es *Schnick et al.* die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $P_3N_5$  mittels Synchrotron-Pulver-Röntgenbeugung aufzuklären [123]. Bis heute sind drei  $P_3N_5$ -Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ) bekannt, die eingehend kristallografisch untersucht wurden. Dabei liegt die Kristallstruktur der  $\beta$ -Phase noch nicht im Detail fest [124, 125]. Die Existenz einer weiteren Hochdruckmodifikation ( $\delta$ - $P_3N_5$ ) ist möglich [126].

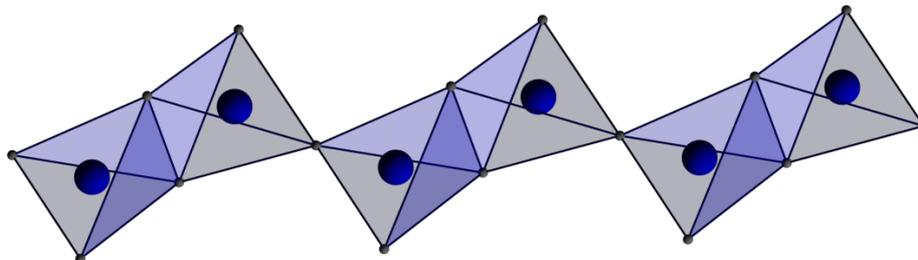
Das  $\alpha$ - $P_3N_5$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in den Raumgruppen  $Cc$  oder  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3-36) [123].



**Abb. 3-36** Kristallstruktur von  $\alpha$ - $P_3N_5$  entlang  $[0,1,0]$  nach Horstmann [123].

Das dreidimensionale Netzwerk ist gekennzeichnet durch  $PN_4$ -Tetraeder (grau), die über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Dabei sind zwei Fünftel der

N-Atome durch drei P-Atome planar koordiniert. Die übrigen drei Fünftel verbrücken jeweils zwei P-Atome gewinkelt miteinander. Es resultieren Zweier-Einfachketten (blau), die aus abwechselnd über Kanten und Ecken miteinander verbundenen  $\text{PN}_4$ -Tetraedern bestehen (Abb. 3-37). Die Verknüpfung dieser Einfachketten erfolgt über gemeinsame N-Atome [123].



**Abb. 3-37** Polyederdarstellung von Zweier-Einfachketten in  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ .

Das  $\beta\text{-P}_3\text{N}_5$  entspricht wahrscheinlich einer geordneten Stapelvariante von  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ . Diese Vermutung muss jedoch noch bestätigt werden [124, 125].

Die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-P}_3\text{N}_5$ , die unter Hochdruck bei 110 kbar und 1500 °C aus der  $\alpha$ -Modifikation synthetisierbar ist, besteht aus  $\text{PN}_4$ -Tetraedern sowie verzerrten quadratischen  $\text{PN}_5$ -Pyramiden [127, 128].

Ausgehend von der Dichtefunktional-Theorie konnte im Arbeitskreis *Schnick* für das hypothetische  $\delta\text{-P}_3\text{N}_5$  die Kyanitstruktur berechnet werden. Diese Modifikation soll unter Drücken höher als 43 GPa entstehen [126].

Reines  $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$  ist ein farbloses Pulver. Meist liegt es jedoch durch Verunreinigungen leicht beige gefärbt vor. Es ist bei Raumtemperatur hydrolyseunempfindlich und in bekannten Lösungsmitteln sowie heißen Laugen und Säuren unlöslich. An der Luft hydrolysiert es aufgrund von Luftfeuchtigkeit bereits ab 300 °C. In Sauerstoffatmosphäre zeigt es dagegen hohe Stabilität. Auch beim Erwärmen auf 800 °C für mehrere Stunden verändert es kaum seine Zusammensetzung. Unter Stickstoff beginnt der thermische Abbau bei 1000 °C und ist bei 1150 °C bereits abgeschlossen, wobei  $\text{P}_3\text{N}_5$  vollständig in die Elemente zerfällt [123].

Reines, kristallines  $\text{P}_3\text{N}_5$  dient im Labor zur Darstellung von ternären und höheren Phosphor(V)-nitriden mit elektropositiven Elementen. Die systematische Untersuchung dieser Stoffklasse konnte erst durch die Möglichkeit der Reindarstellung von  $\text{P}_3\text{N}_5$  aufgenommen werden [20].

Die Synthese von reinen binären Phosphornitriden ist nicht trivial. Da viele Elemente eine deutlich geringere Affinität zu Stickstoff als zu Sauerstoff besitzen, ist die Bildung von Oxiden die bedeutendste Konkurrenzreaktion bei der Herstellung von Nitriden. Aus diesem Grund muss während der Synthese der vollständige Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit gesichert sein. Diese präparativen Anforderungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit für die noch lückenhafte Erforschung der Nitride mitverantwortlich [91].

Aufgrund seiner feuerresistenten Eigenschaften gehört  $P_3N_5$  seit Jahrzehnten zum Gegenstand der Forschung. Für die Synthese von  $P_3N_5$  stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Eine Auswahl an bekannten Darstellungsmethoden ist in folgendem Diagramm (Abb. 3-38) dargestellt.

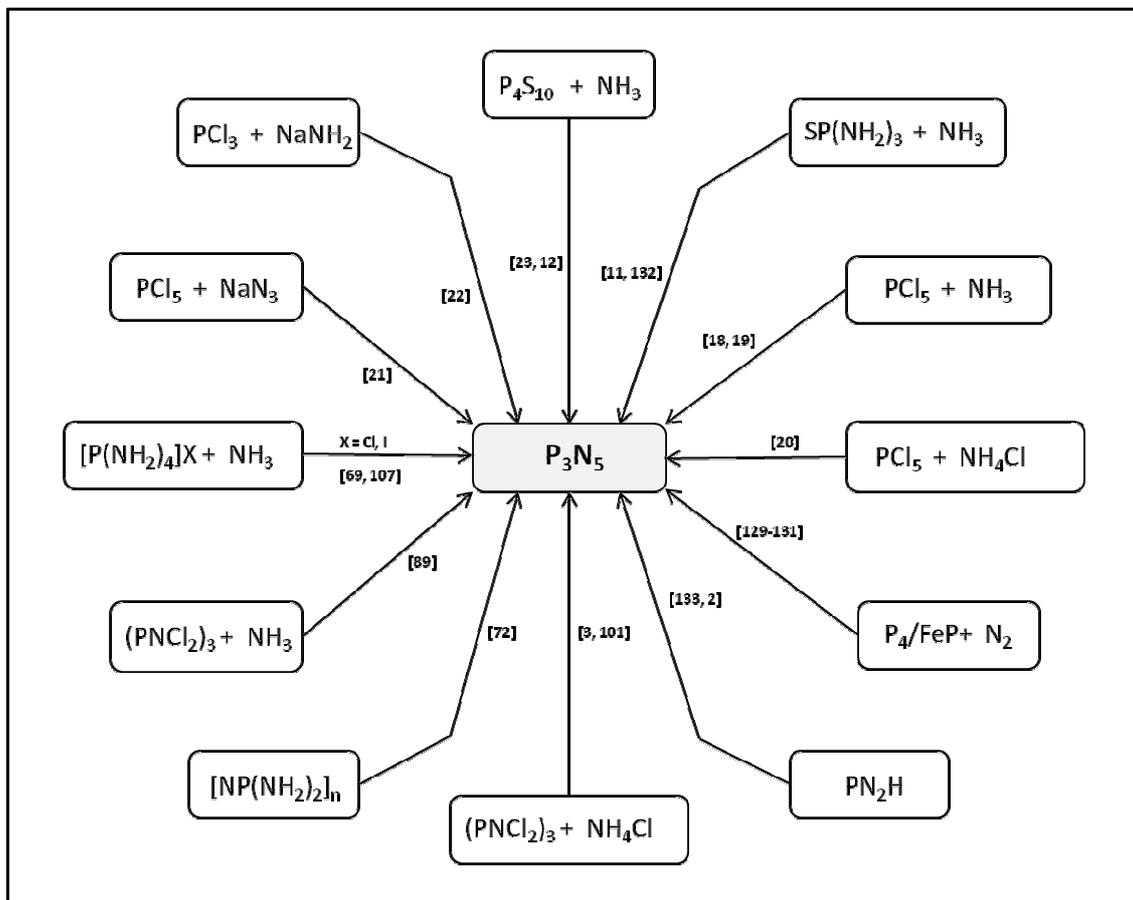


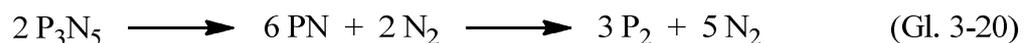
Abb. 3-38 Einige literaturbekannte Synthesewege für die Darstellung von  $P_3N_5$ .

Die Synthese von reinem und definiertem  $P_3N_5$  verläuft im Gegensatz zur Reindarstellung von BN und  $Si_3N_4$  deutlich komplizierter, obwohl ähnliche Methoden Anwendung finden.

Die direkte Umsetzung von elementarem Phosphor bzw. Ferrophosphor im Stickstoffstrom bei hohen Temperaturen sowie die Nitridierung in Niederdruckplasma führen zu amorphem  $P_3N_5$  [129–131]. Zu ebenfalls meist amorphen und teilweise mit Chlor, Schwefel und/oder Wasserstoff verunreinigten Produkten führt die Ammonolyse von phosphorhaltigen Verbindungen wie  $PCl_5$  [18–21],  $PCl_3$  [22],  $(PNCl_2)_3$  [3, 89, 101],  $P_4S_{10}$  [12, 23] und  $SP(NH_2)_3$  [11, 132]. Als Stickstoffkomponente kommen Ammoniak, Ammoniumchlorid, Natriumazid oder Natriumamid in Frage, wobei mit Ammoniumchlorid die besten Ergebnisse erzielt werden [3, 101]. Das Poly(diaminophosphazen) kondensiert unter Wärmeeinwirkung in Ammoniakatmosphäre zu mikrokristallinem  $P_3N_5$  [72]. Auch das Phospham  $PN_2H$  (=  $(NPNH)_n$ ) eignet sich nur bedingt zur Synthese von reinem  $P_3N_5$  [2, 133]. Phasenreines und zur Kristallstrukturaufklärung bestens geeignetes  $\alpha$ - $P_3N_5$  ist in geringen Mengen aus  $[P(NH_2)_4]I$  nach Gleichung 3-19 gut zugänglich [69, 123].



Im Gegensatz zu BN und  $Si_3N_4$  ist  $P_3N_5$  thermisch deutlich weniger stabil. Unter Abspaltung von elementarem  $N_2$  zersetzt es sich ab ca.  $850\text{ }^\circ\text{C}$  zunächst zu orangebraunem, amorphem Phosphor(III)-nitrid (PN), welches dann bei weiterem Erwärmen in die Elemente zerfällt (Gl. 3-20) [20].



Der niedrige Zersetzungspunkt erschwert die  $P_3N_5$ -Reindarstellung erheblich. Die sonst bei höheren Temperaturen mögliche Entfernung von H-, Cl- und S-Verunreinigungen, die bei der Synthese durch Ammonolyse von molekularen Phosphorverbindungen anfallen, kann hier nicht erfolgen [20].

Die Vielfältigkeit von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen wird durch den teilweisen Austausch von Stickstoff-Atomen durch Sauerstoff-Atome immens vergrößert. Dabei bleibt die enge strukturelle Ähnlichkeit, wie sie z.B. zwischen Nitridoxidphosphaten und Oxysilicaten gegeben ist, bestehen. Diese Verbindungen sind durch Strukturen, die jeweils aus eckenverknüpften  $P(O,N)_4$ - bzw.  $SiO_4$ -Tetraedern zu Netzwerken aufgebaut sind, charakterisiert. Das Phosphor(V)-nitridimid  $HPN_2$  ist wie das Phosphor(V)-nitridoxid PNO, welches als Stammverbindung der Nitridoxidphosphate angesehen wird, isoelektronisch zu Siliziumdioxid  $SiO_2$  [3, 134, 135].

Vor kurzem wurde das erste kristalline Phosphor(V)-nitridoxidimid  $\text{H}_3\text{P}_8\text{O}_8\text{N}_9$  ( $= \text{P}_8\text{O}_8\text{N}_6(\text{NH}_3)$ ) mittels Hochtemperatur- und Hochdrucksynthese dargestellt und strukturell aufgeklärt [136]. Die Struktur basiert auf einem Gerüst aus eckenverknüpften  $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern. Diese bilden ein unterbrochenes dreidimensionales Netzwerk.

Die Polymorphie in PNO ist bezogen auf die Ähnlichkeit zum  $\text{SiO}_2$  gut untersucht [135]. Beide Verbindungen existieren in Cristobalit-, Quarz- sowie Moganit-Modifikationen. Der Cristobalittyp bildet sich bei beiden unter Normalbedingungen aus. Dabei leidet die Anordnung der N- und O-Atome in den  $\text{PO}_2\text{N}_2$ -Tetraedern des PNO stark unter Unordnung [135]. Das reine  $\beta$ -Cristobalit-PNO ist u. a. nach *Boukbir et al.* [137] zugänglich und dient als Ausgangssubstanz zur Synthese von der  $\alpha$ -Quarz-Modifikation [138]. Diese ist unter Hochdruck von 4,5 GPa und 750 °C darstellbar. Der dritte Strukturtyp Moganit kann ebenfalls aus  $\beta$ -Cristobalit-PNO in einer Goldkapsel mittels Hochdruck- und Hochtemperatur-Methode nach *Chateau et al.* in einer speziellen Apparatur hergestellt werden [134, 139]. Im Arbeitskreis *Schnick* wurde vor kurzem die vierte polymorphe Form des PNO mit der Bezeichnung  $\beta$ -PNO synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert [140]. Es ist die erste Modifikation, die nicht in einem der von  $\text{SiO}_2$  bekannten Strukturtypen kristallisiert. Diese neue Hochdruckphase weist eine  $\text{AB}_2$ -Struktur auf und bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus  $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern aus.

Röntgenamorphes Phosphor(V)-nitridoxid kann beispielweise direkt durch die mehrtägige thermische Behandlung von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  im Vakuum bei einer Reaktionstemperatur zwischen 500 und 525 °C [141] oder indirekt durch die Thermolyse eines Gemisches bestehend aus Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  und Ammoniumdihydrogenphosphat  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  zunächst bei 300 °C und dann bei 800 °C [142] dargestellt werden. Während des zweiten Schritts entweichen Kohlendioxid, Ammoniak, Stickstoff und Dicyan aus dem System.

Im Jahre 1986 berichteten *Millers et al.* über die gelungene Synthese eines Phosphor(V)-nitridoxids mit der empirischen Formel  $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$  ( $= \text{PNO} \cdot \text{P}_3\text{N}_5$ ) [143]. Dazu wurde kristallines PNO unter Einwirkung von  $\text{NH}_3$ -Gas bei 850 °C für 30 Stunden thermisch behandelt. Die Kristallstruktur konnte einige Jahre später von *Ronis et al.* erfolgreich aufgeklärt werden [144]. Das dreidimensionale Netzwerk besteht aus  $\text{PNO}_3$ - und  $\text{PN}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind.

### 3.4.2 Hochkondensierte Phosphor(V)-nitride

Bevor der katalytische Einfluss von Metallpulvern auf die Synthese von hochkondensierten Phosphor(V)-nitriden und -nitridoxiden analysiert werden kann, sind Referenzmaterialien in Form von kristallinem  $P_3N_5$  notwendig.

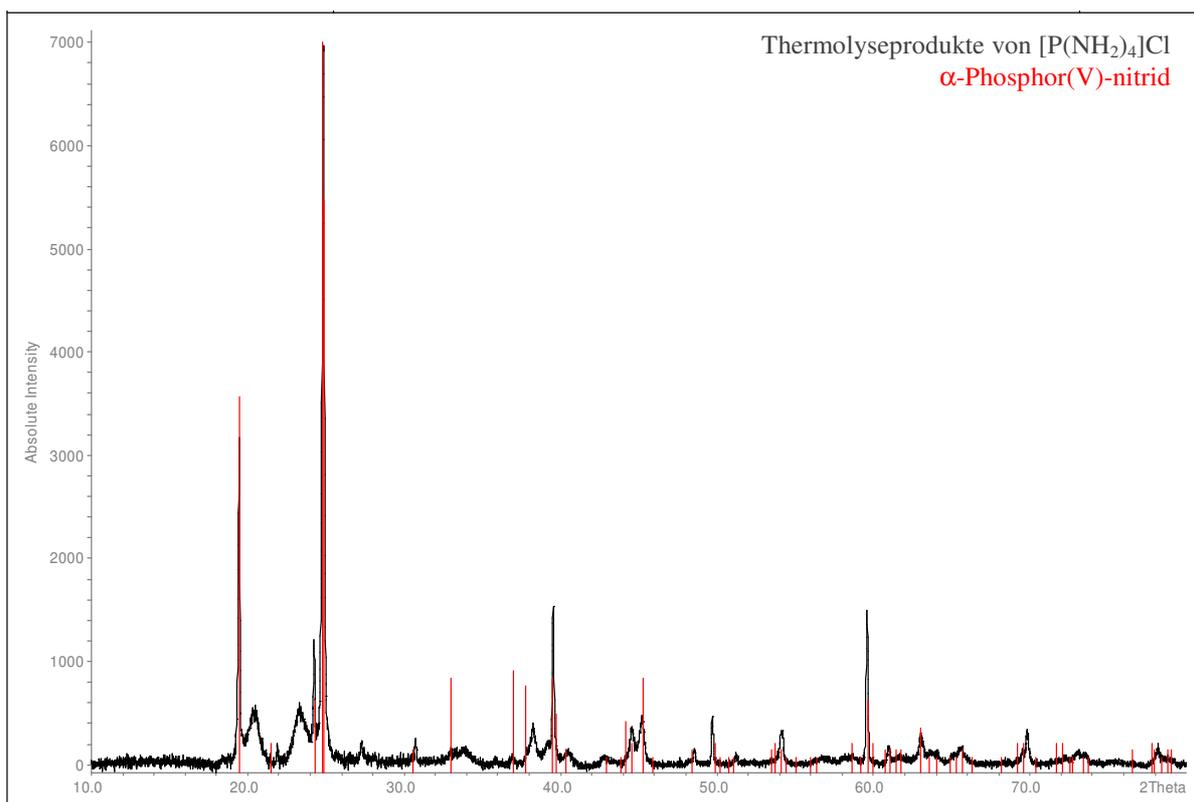
*Lücke* beschreibt die erfolgreiche Darstellung von kristallinem, wasserstofffreiem  $P_3N_5$  in Folge der Reaktion zwischen Cyclophosphazen  $(NPCl_2)_3$  und  $NH_4Cl$  in einer Druckampulle [101]. *Horstmann* unternahm vergebens den Versuch das gleiche Produkt über die thermische Zersetzung von  $[P(NH_2)_4]Cl$  herzustellen [69]. In geschlossenen Ampullen erhielt er bei einer Thermolysetemperatur unterhalb von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  röntgenamorphe und wasserstoffhaltige Produkte. Oberhalb von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Bildung von kristallinen Verbindungen beobachtet, wobei vorwiegend das Phosphor(V)-nitridimid  $HPN_2$  als Produkt isoliert wurde. Weder die Erhöhung der Temperatur noch die Verringerung des  $NH_3$ -Drucks in der Ampulle führten zum gewünschten Produkt. Auch der Wechsel zu einer Ampulle mit einem Überdruckventil ergab nur mäßigen Erfolg. Nach 3 Tagen bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein nahezu farblos, kristalliner Feststoff erhalten, welcher als das wasserstofffreie, stapelfehlgeordnete  $P_3N_5$  charakterisiert wurde. Erst durch den Austausch des Edukts  $[P(NH_2)_4]Cl$  durch  $[P(NH_2)_4]I$  konnte einphasiges  $\alpha$ - $P_3N_5$  in sehr niedriger Ausbeute synthetisiert werden [123].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung von kristallinem  $P_3N_5$  ausgehend von  $[P(NH_2)_4]Cl$  erfolgreich durch die Verwendung eines Strömungsrohrs durchgeführt. Dazu wurden  $0,21\text{ g}$  ( $1,61\text{ mmol}$ ) des Edukts in einen Quarzglasiegel gefüllt und mittig im Strömungsrohr, das einseitig geschlossen war, in einem Röhrenofen platziert. Hier wurde kein externes Gas als Atmosphäre verwendet. Das andere Ende des Rohrs wird mit einer mit Silikonöl gefüllten Standflasche zum Druckausgleich verbunden. Bei einer Reaktionstemperatur von  $810\text{ }^\circ\text{C}$  für 72 Stunden bildet sich ein kristallines, leicht beigefarbenes Pulver. Aufgrund der bereits bei diesen Temperaturen stattfindenden Zersetzung des Produkts kommt es zu einer leicht verringerten Ausbeute von  $82,7\%$ . Während der Zersetzung entsteht das orangebraune PN, das bei der herrschenden Reaktionstemperatur leicht flüchtig ist und sich an der kälteren Rohrwand als sehr dünner Film niederschlägt (Abb. 3-39).



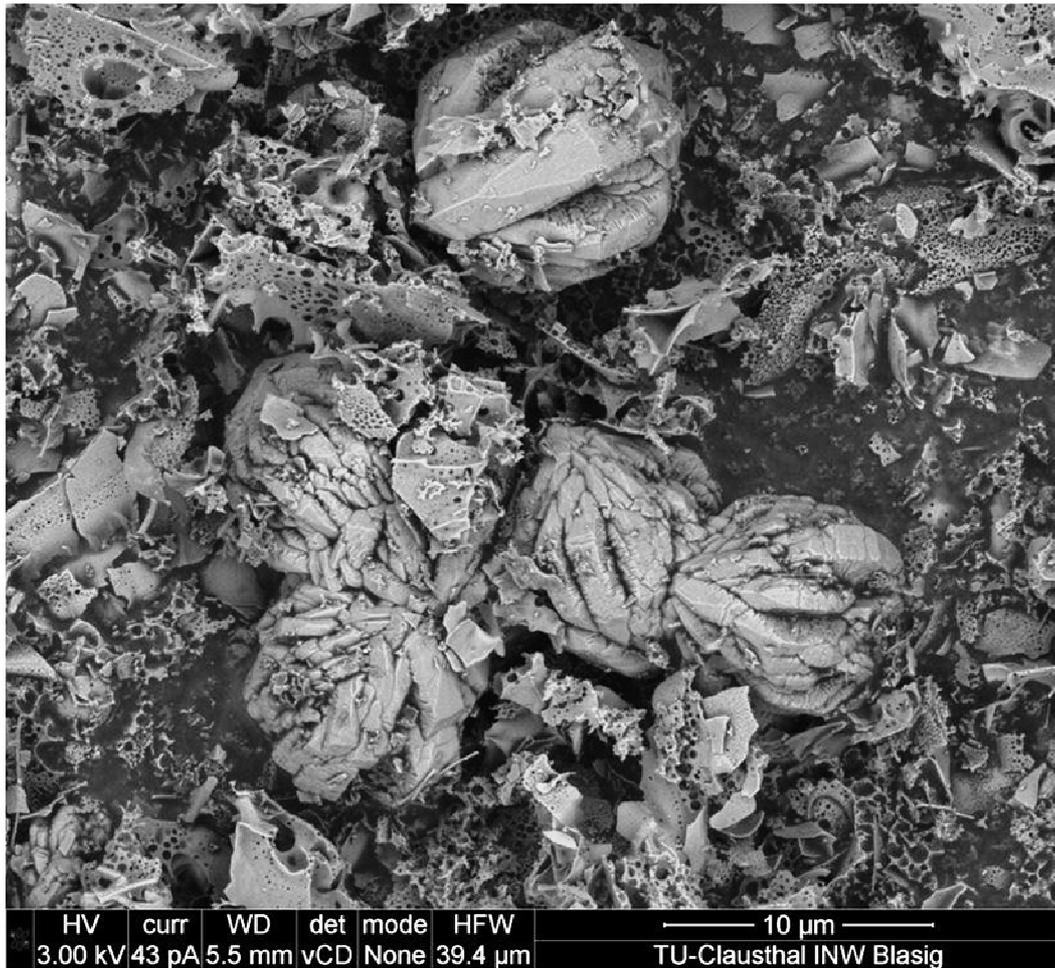
**Abb. 3-39** Orangebraune PN-Ablagerungen am Reaktionsrohr.

Dieses ist ebenfalls für die Verfärbung des  $P_3N_5$  verantwortlich. Das reine  $P_3N_5$  stellt ein farbloses Pulver dar. Wie das unten aufgeführte Pulverdiffraktogramm (Abb. 3-41) zeigt, besteht das entstandene Produkt nicht vollständig aus  $\alpha$ - $P_3N_5$ . Die zweite Phase wird durch den Vergleich mit der Arbeit von *Horstmann* [69] dem stapelfehlgeordneten  $P_3N_5$  zugeordnet. Die breiten Reflexe sind typisch für diese Phase.



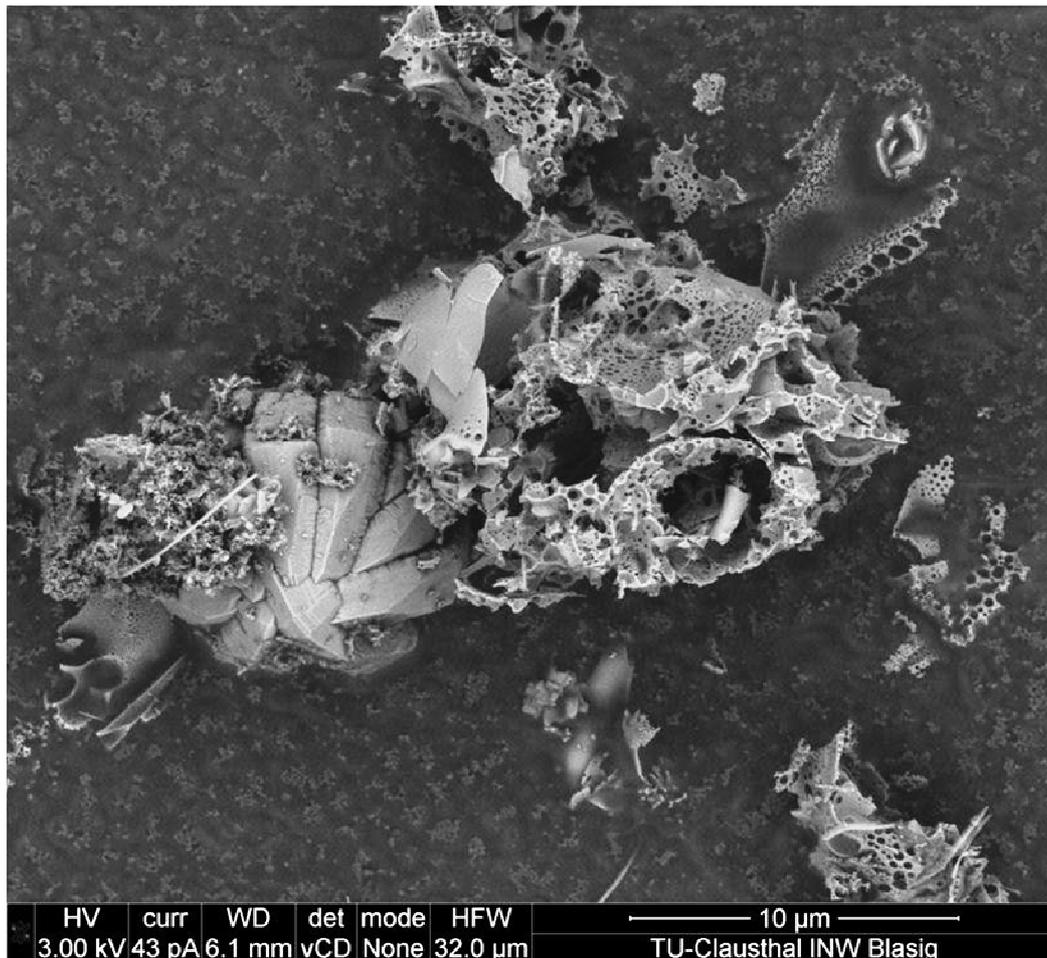
**Abb. 3-40** Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ - $P_3N_5$  und stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$ .

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3-41 und 3-42) bestätigen die gleichzeitige Anwesenheit von beiden  $P_3N_5$ -Phasen.



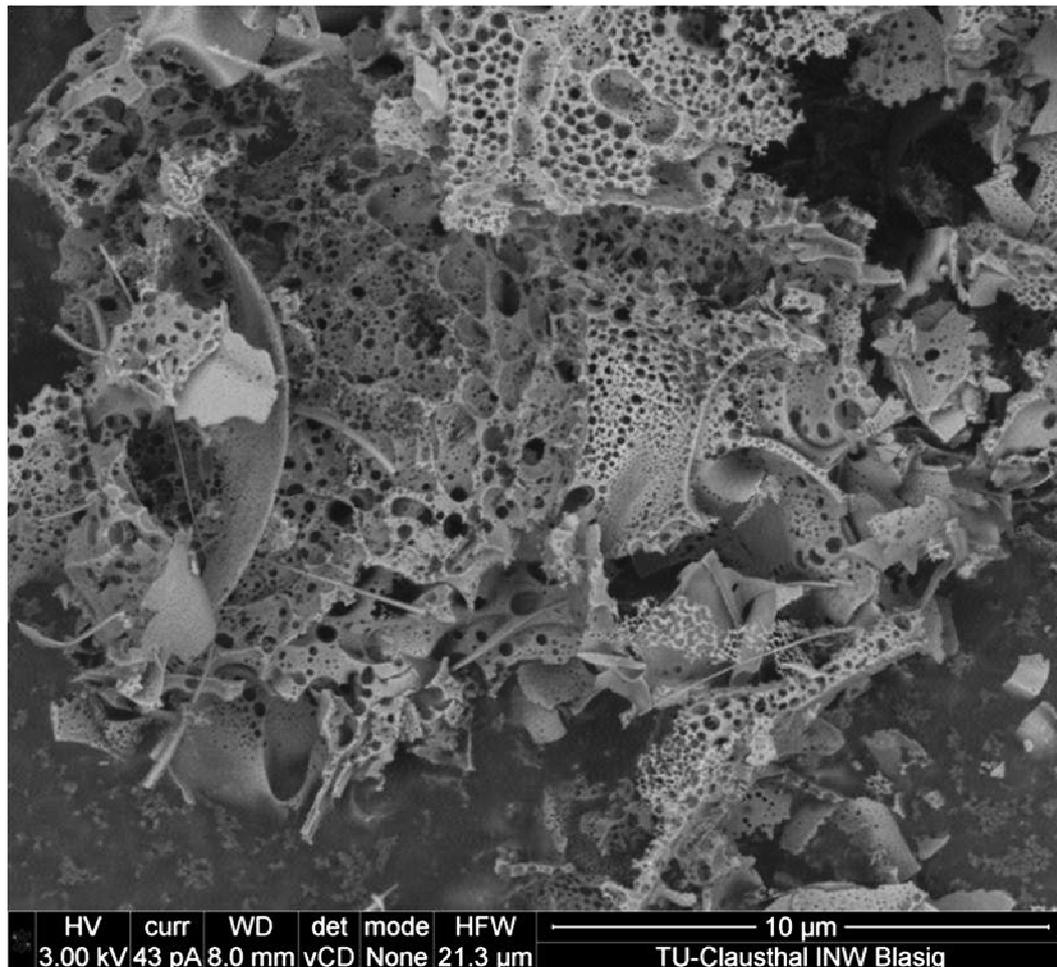
**Abb. 3-41** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\alpha$ - $P_3N_5$  (Kristallitgebilde) und stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$  (dünne, poröse Plättchen).

Das  $\alpha$ - $P_3N_5$  liegt in Form von im Durchmesser ca. 10  $\mu m$  großen, ellipsoidförmigen Gebilden vor. Sie bestehen aus einzelnen Kristalliten in Form von längs von oben nach unten angeordneten Strängen mit scharfen Kanten. Die einzelnen Gebilde sind zum Teil auch untereinander zu kleinen Gruppen verwachsen. Daneben liegen stark poröse, wahllos zerstreute Plättchen von stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$ . Die Dicke der einzelnen Kristallite liegt im Nanometerbereich. Die Kantenlänge variiert stark zwischen 1 und 10  $\mu m$ . Die Plättchen sind somit deutlich größer als sie von *Horstmann* beschrieben wurden [69]. Die löchrige Struktur des stapelfehlgeordneten  $P_3N_5$  ist vermutlich aufgrund von schlechterer Auflösung seiner REM-Aufnahmen nicht erkennbar.



**Abb. 3-42** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\alpha$ - $P_3N_5$ , das sehr mit stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$  verwachsen ist.

Die obige Aufnahme (Abb. 3-42) verdeutlicht, wie eng die beiden Phasen nebeneinander existieren. Das stapelfehlgeordnete  $P_3N_5$  umhüllt u.a. den unteren Teil des  $\alpha$ - $P_3N_5$ -Kristalls als dünne Schicht oder es wächst fein und porös auf der gegenüberliegenden Seite. Die ausgefallene Netzstruktur der einzelnen, gebogenen Plättchen ist in Abbildung 3-43 besonders gut zu sehen.

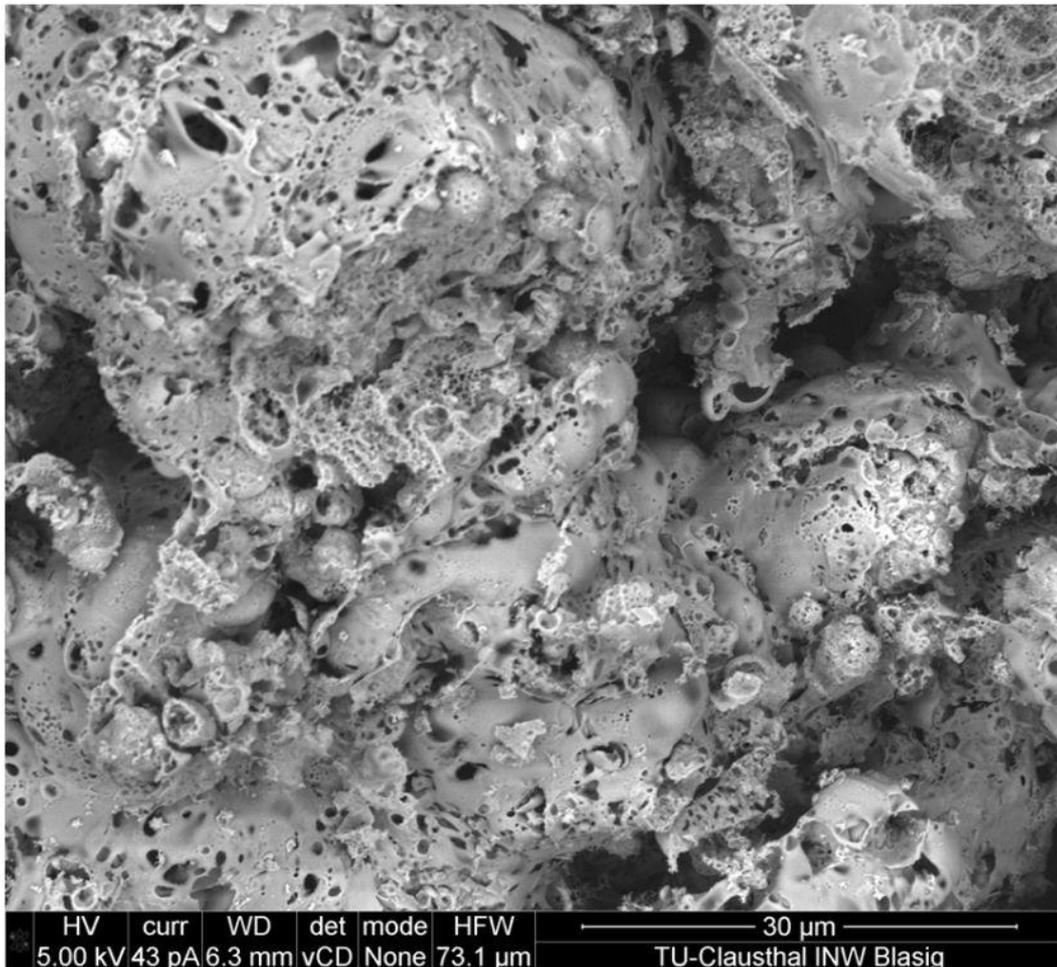


**Abb. 3-43** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$ .

Wird die Thermolyse von  $[P(NH_2)_4]Cl$  unter leichtem Durchfluss von trockenem Stickstoff bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, so wird ein röntgenamorphes, intensiver beigegefärbtes Produkt erhalten. Das durchströmende Gas reißt auf seinem Weg das freigesetzte  $NH_3$ ,  $HCl$  und bedingt durch die Zersetzung, auch das  $PN$  mit. Aufgrund dieser zügigeren Entfernung der Abbauprodukte aus dem System resultiert eine deutlich niedrigere Ausbeute an  $P_3N_5$ . Diese liegt in diesem Fall bei 62 %. Durch den Einsatz des Stickstoffstroms muss die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht worden sein, sodass bei der gleichen Temperatur und Thermolysedauer deutlich mehr abgebaut und somit das gewünschte Produkt bereits zum früheren Zeitpunkt gebildet wurde. Die bereits deutlich fortgeschrittene Zersetzung von  $P_3N_5$  spiegelt sich in der intensiveren Färbung des Produkts wider.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der röntgenamorphen Probe (Abb. 3-44) zeigt im Vergleich zu kristallinem  $P_3N_5$  eine andere Struktur auf. Es liegen im Durchmesser bis zu 50 µm große, teilweise kugelartige Gebilde aus stark porösem Material vor. Auf der

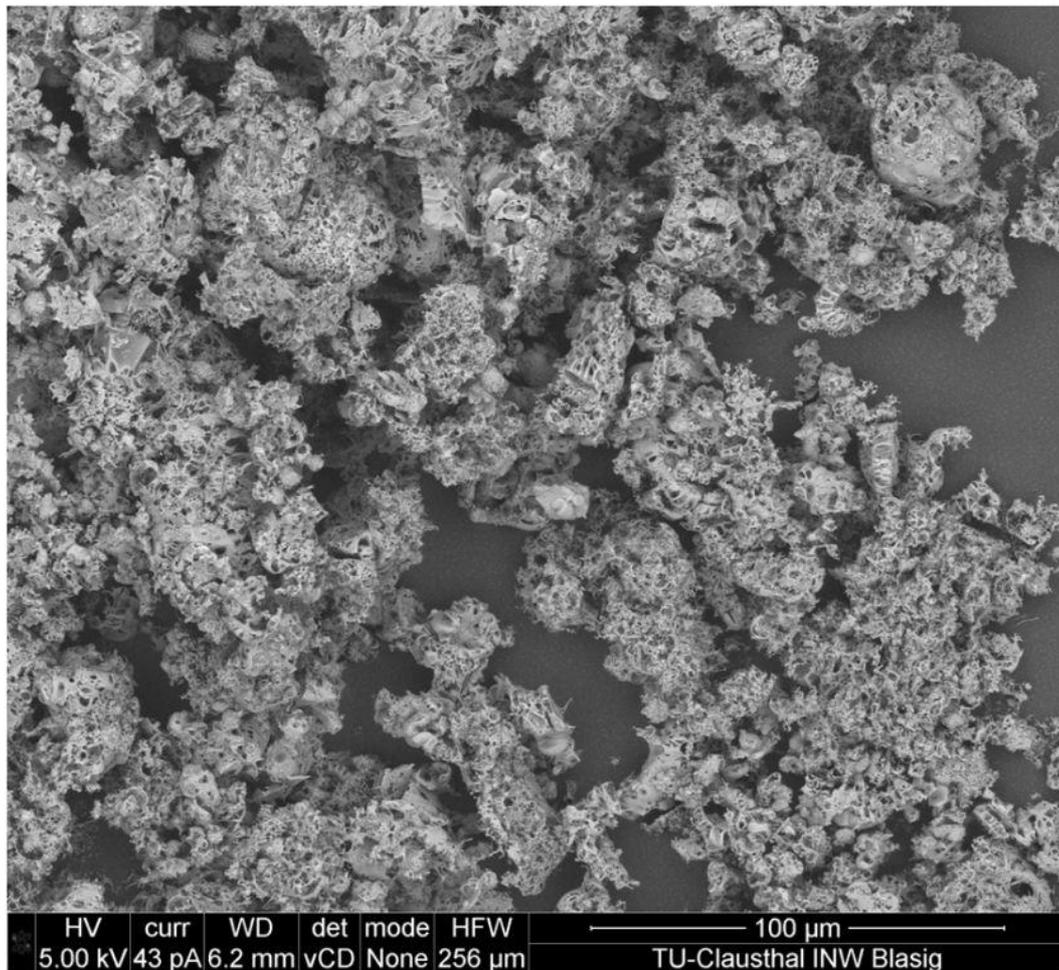
Oberfläche dieser haften deutlich kleinere, 5 bis 10  $\mu\text{m}$  große Sphäroide. Es liegen keine einzelnen Plättchen wie im Falle des kristallinen  $\text{P}_3\text{N}_5$  vor, sondern über größeren Raum zusammenhängende Netzstrukturen.



**Abb. 3-44** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem  $\text{P}_3\text{N}_5$ .

Für die schwammartige Struktur der Substanz ist vermutlich das während der Thermolyse austreibende Gas verantwortlich.

Wird zur Synthese von  $\text{P}_3\text{N}_5$  das  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freie, wasserstabile Thermolyseprodukt von  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  (vgl. 2.3.5) unter Stickstoffstrom und sonst identischen Reaktionsbedingungen eingesetzt, so bildet sich als Produkt auch das röntgenamorphe, beigefarbene  $\text{P}_3\text{N}_5$ . Der thermisch abgebaute Massenanteil liegt bei 33,4 %. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Probe (Abb. 3-45) zeigt große Ähnlichkeit zur Morphologie des amorphen  $\text{P}_3\text{N}_5$  aus  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ . Es liegen zum Teil runde bzw. halbrunde im Durchmesser bis zu 50  $\mu\text{m}$  große, stark voluminöse Strukturen vor.



**Abb. 3-45** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem  $P_3N_5$  hergestellt aus wasserstabilen Thermolyseprodukt des  $[P(NH_2)_4]Cl$ .

Die Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalyse belegen im Rahmen der Messgenauigkeit für alle  $P_3N_5$ -Proben die berechnete Zusammensetzung. Da die Abtrennung des  $\alpha$ - $P_3N_5$  von stapelfehlgeordnetem  $P_3N_5$  nicht möglich ist, wurde beides als Gemisch untersucht und als kristallines  $P_3N_5$  bezeichnet. Der geringe Restwasserstoffgehalt liegt sehr nahe an der Nachweisgrenze.

**Tab. 3-20** Elementare Zusammensetzung verschiedener  $P_3N_5$ -Proben. In Klammern sind die Ergebnisse der EDX-Analyse angegeben.

Produkt	P [Massen-%]	N [Massen-%]	H [Massen-%]
$P_3N_5$ (theoretisch)	57,0	43,0	-
kristallines $P_3N_5$	56,8 (55,9)	42,9 (44,1)	0,1
amorphes $P_3N_5$ aus $[P(NH_2)_4]Cl$	55,3 (56,7)	43,1 (43,3)	0,1
amorphes $P_3N_5$ aus wasserstabilem Thermolyseprodukt des $[P(NH_2)_4]Cl$	56,4 (53,9)	43,2 (46,1)	0,2

Alle drei Synthesemöglichkeiten führen zu  $P_3N_5$ , wobei die Produkte sich sehr stark morphologisch unterscheiden. Für die Synthese von röntgenamorphem  $P_3N_5$  eignet sich das wasserstabile Thermolyseprodukt des  $[P(NH_2)_4]Cl$  am besten. Um dagegen kristallines  $P_3N_5$  zu erhalten, ist die Darstellung über das reine und äußerst hydrolyseempfindliche  $[P(NH_2)_4]Cl$  besser geeignet.

### 3.4.3 Hochkondensierte Phosphor(V)-nitridoxide

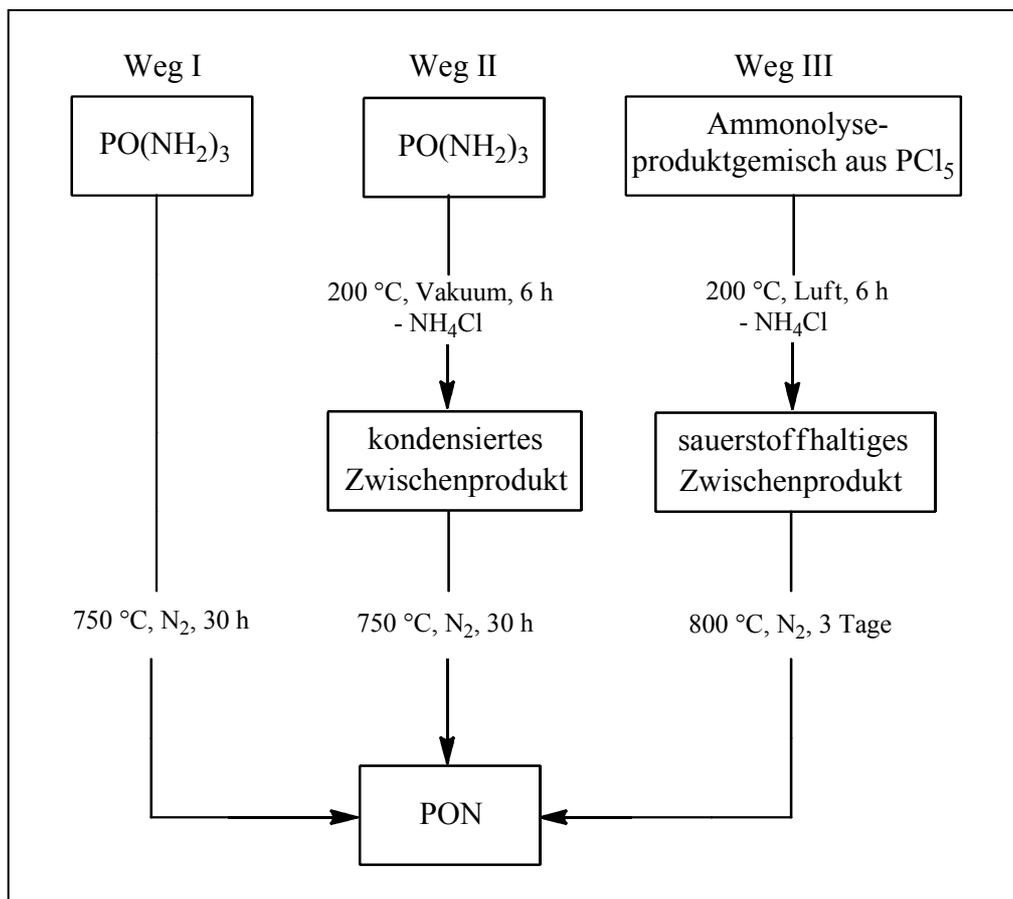
Bevor der mögliche katalytische Einfluss von Metallpulvern auf die Synthese von hochkondensierten Phosphor(V)-nitriden und -nitridoxiden analysiert werden kann, sind Referenzmaterialien in Form von wasserstofffreiem PNO notwendig.

Das wasserstofffreie PNO ist vor allem über die thermische Zersetzung von Phosphoroxotriamid  $PO(NH_2)_3$  gut zugänglich. In der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich zwei weitere Synthesewege erfolgreich getestet (Abb. 3-46). Zum einen wurde das bereits vorgetemperte und von  $NH_4Cl$  befreite  $PO(NH_2)_3$  verwendet und ebenfalls der Thermolyse bei 750 °C unterzogen. Auf diese Weise entfällt das umständliche Entfernen von  $NH_4Cl$  nach der Ammonolyse. Zum anderen wurde das vorgetemperte Produktgemisch mit  $P/N = 1$  nach der Ammonolyse von  $PCl_5$  verwendet. Die elementare Zusammensetzung der Edukte für den zweiten und dritten Syntheseweg ist in der Tabelle 3-21 zu sehen. Der Einsatz von vorgetemperten Verbindungen hat den Vorteil, dass während der Thermolyse deutlich weniger  $NH_4Cl$  entsteht und der Rohrausgang nicht durch  $NH_4Cl$ -Ablagerungen blockiert wird.

**Tab. 3-21** Elementare Zusammensetzung beider Zwischenprodukte.

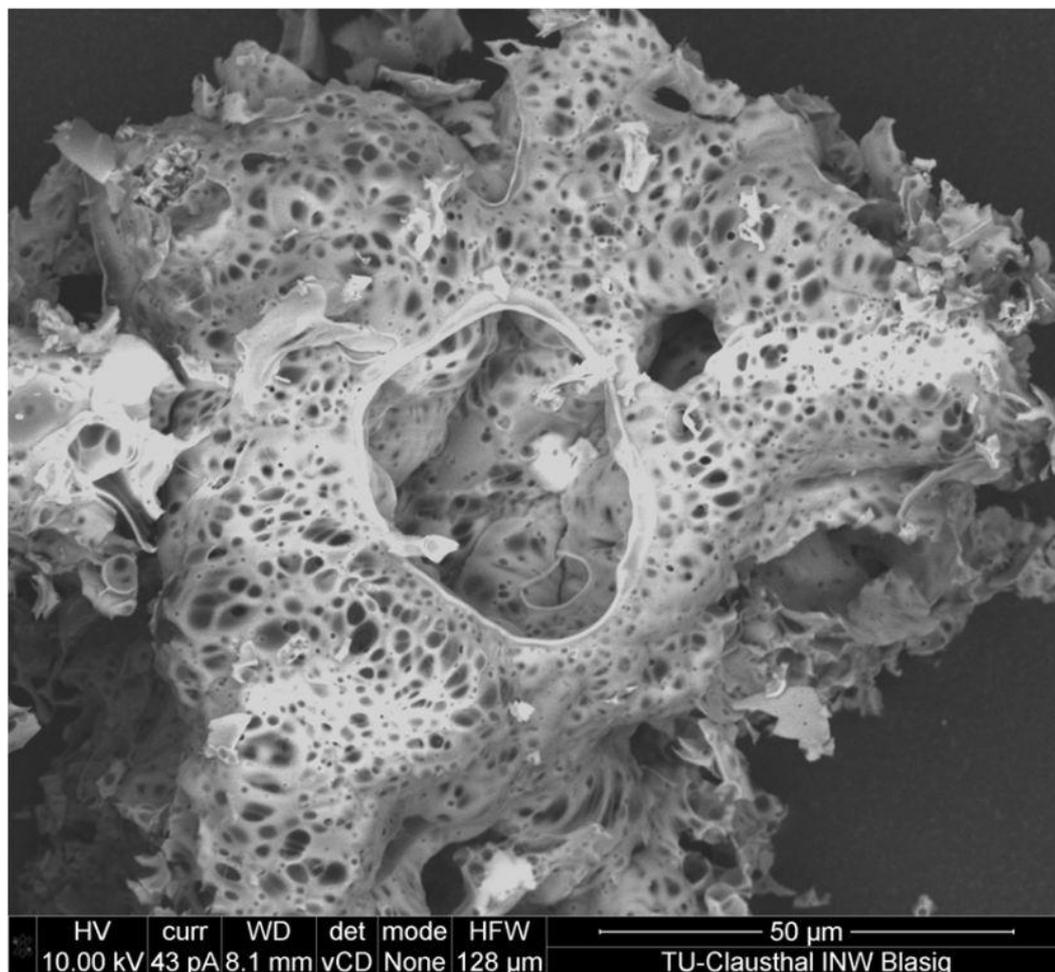
Zwischenprodukt	P [Massen-%]	O [Massen-%]	N [Massen-%]	H [Massen-%]	Cl [Massen-%]
Syntheseweg II	40,2	18,8	35,8	3,1	-
Syntheseweg III	38,6	13,6	38,7	4,2	2,7

Die genaue Vorgehensweise in allen drei Synthesen ist in Abbildung 3-46 abgebildet.

**Abb. 3-46** Drei Wege zur Synthese von PNO.

Keine der Synthesen führt zur Bildung von kristallinem PNO. In allen drei Fällen wurden optisch sehr ähnliche, röntgenamorphe Pulver erhalten. In Abbildung 3-47 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von dem Produkt der direkten Thermolyse von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  zu sehen. Im Vergleich zu den bereits diskutierten Bildern von  $\text{P}_3\text{N}_5$ -Proben ist dieses deutlich voluminöser und verfügt über eine noch stärkere Vernetzung. Gleichzeitig sind keine sphärischen Gebilde zu beobachten. Alle Produkte sind nahezu wasserstofffrei und

entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit der errechneten Zusammensetzung von PNO (Tab. 3-22).



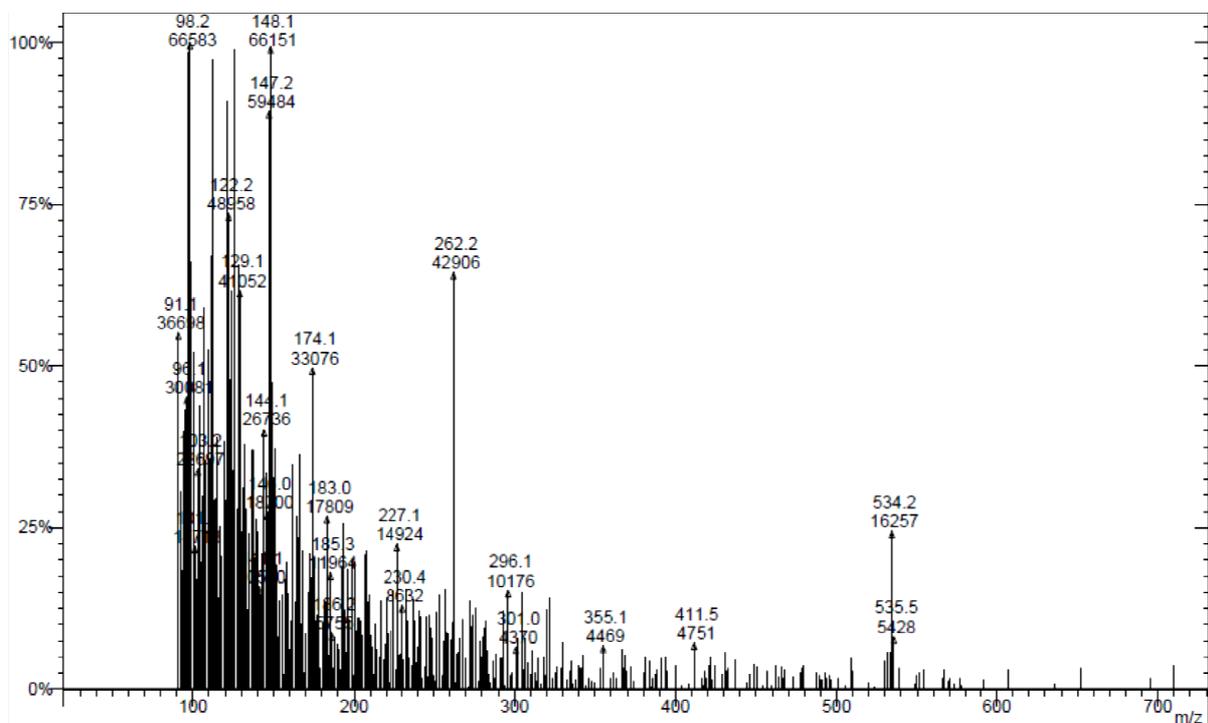
**Abb. 3-47** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von röntgenamorphem PNO hergestellt aus  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ .

**Tab. 3-22** Elementare Zusammensetzung (Elementaranalyse) verschiedener PNO-Proben. In Klammern sind die Ergebnisse der EDX-Analyse angegeben.

Produkt	P [Massen-%]	O [Massen-%]	N [Massen-%]	H [Massen-%]
PNO (theoretisch)	50,8	26,2	23,0	-
PNO aus $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	49,4 (52,6)	25,8 (25,3)	23,5 (22,4)	0,1
PNO aus wasserstabilem Thermolyseprodukt des $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	50,3	26,5	22,1	0,2
PNO aus wasserstabilen, sauerstoffhaltigen PN- Polymeren (P/N = 1)	50,0	24,2	25,0	0,2

Aufgrund der hohen chemischen und thermischen Stabilität der synthetisierten kondensierten PN-Verbindungen ist die Auswahl an geeigneten Analysemethoden zur strukturellen Charakterisierung dieser stark eingeschränkt. Alle gängigen Methoden, wie z.B. Gelpermeationschromatographie, ESI- und MALDI-TOP-Massenspektrometrie, die üblicherweise zur Untersuchung der Kettenlänge von polymeren Strukturen herangezogen werden, sind für unlösliche Verbindungen wie kondensierte PN-Verbindungen ungeeignet. Eine der wenigen Möglichkeiten den strukturellen Aufbau von den erhaltenen Produkten dennoch zu untersuchen ist der Einsatz eines Massenspektrometers mit Direkteinlass für Feststoffe. Hierbei wird die Probe zunächst bei 370 °C im Hochvakuum verdampft. Thermische Reaktionen in der Probe sind dabei nicht auszuschließen. Anschließend erfolgt die Ionisierung mittels Elektronenstoßionisation. Diese führt gleichzeitig zur Fragmentierung der Moleküle. Die detektierte Masse der einzelnen Ionen gibt Rückschlüsse über den strukturellen Aufbau der Substanz.

Das sauerstoffhaltige Zwischenprodukt sowie das Endprodukt des Synthesewegs III (vgl. Abb. 3-46) wurden erfolgreich mittels Massenspektrometrie auf ihren strukturellen Aufbau untersucht. Erwartungsgemäß wurde im Falle des Zwischenprodukts ein sehr breites Massenspektrum mit  $m/z$ -Werten zwischen 91 und 709 (Abb. 3-48) erhalten. Der Basispeak liegt bei 98.



**Abb. 3-48** Massenspektrum vom röntgenamorphen, wasserstabilen Thermolyseprodukt (identisch mit dem sauerstoffhaltigen Zwischenprodukt, Syntheseweg III (vgl. Abb. 3-46)).

Ob dieser Peak gleichzeitig dem Molekülpeak entspricht, kann aufgrund der breiten Massenverteilung und deren Häufigkeit nicht eindeutig festgestellt werden. Die breite Massenverteilung bestätigt im Einklang mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie die polymere Struktur von kondensierten PN-Verbindungen. Es liegen unterschiedlich lange PN-Ketten und zum Teil bereits über P–NH–P-Brücken vernetzte Strukturen vor, die bevorzugt an der schwächeren P–N-Einfachbindung gespalten werden und somit dieses breite Spektrum verursachen. Für die Spaltung dieser Einfachbindung ist eine mittlere Bindungsenergie von 290 kJ/mol erforderlich [145]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Pietschnig et al.* [104] wird hier unter Berücksichtigung der höheren Thermolysedauer und -temperatur sowie elementaranalytischen und spektroskopischen Resultaten auch das Vorhandensein von P=N-Bindungen angenommen. Die Untersuchung von *Pietschnig* beschränkte sich auf reines  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  als Edukt, welches einer Thermolyse bei 180 °C für eine Stunde unterworfen wurde. Dabei sind teilweise wasserlösliche Verbindungen entstanden.

In Abbildung 3-49 sind einige Fragmente mit dazugehörigen m/z-Werten zusammengestellt.

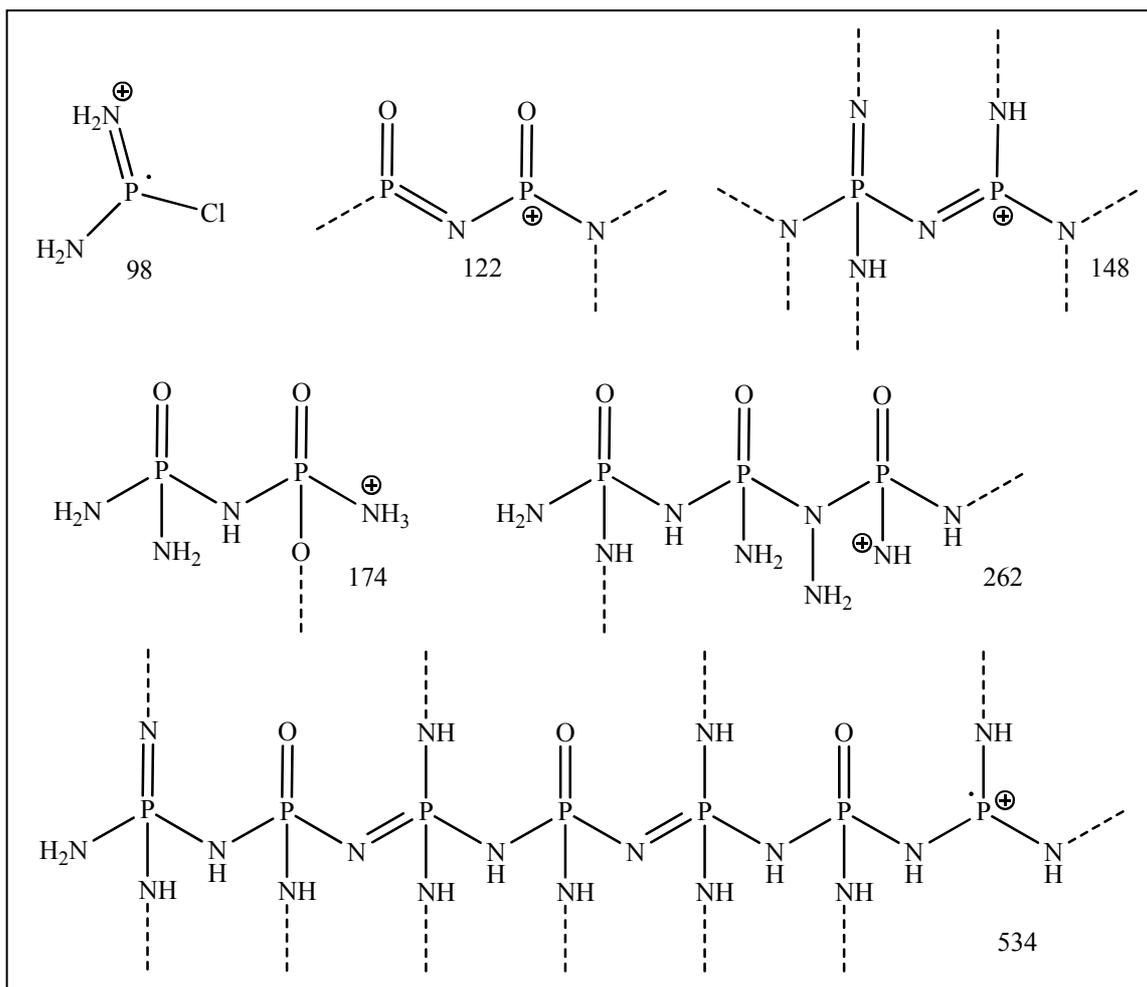
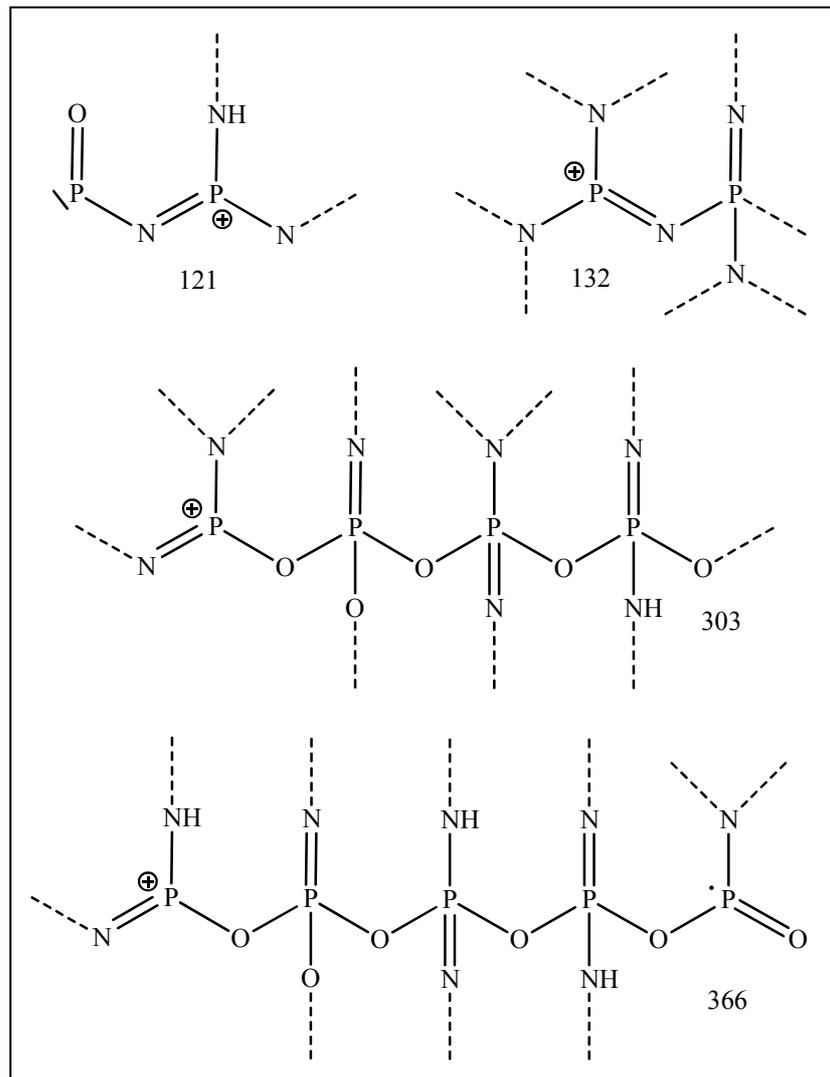


Abb. 3-49 Einige vermutete Fragmente mit dazugehörigen m/z-Werten.





**Abb. 3-51** Einige vermutete Fragmente mit dazugehörigen m/z-Werten.

Wie bereits beschrieben stellt die Darstellung von reinem  $P_3N_5$  eine Gratwanderung zwischen unvollständig ablaufender Kondensation und beginnender Zersetzung des Produkts dar. Bei Reaktionstemperaturen unterhalb von  $750\text{ }^\circ\text{C}$  bildet sich ein wasserstoff- und chlorhaltiges Produkt. Dagegen bei Temperaturen oberhalb von  $750\text{ }^\circ\text{C}$  muss mit Phosphorverlusten gerechnet werden, da die Zersetzung des Produkts zu PN und  $N_2$  einsetzt.

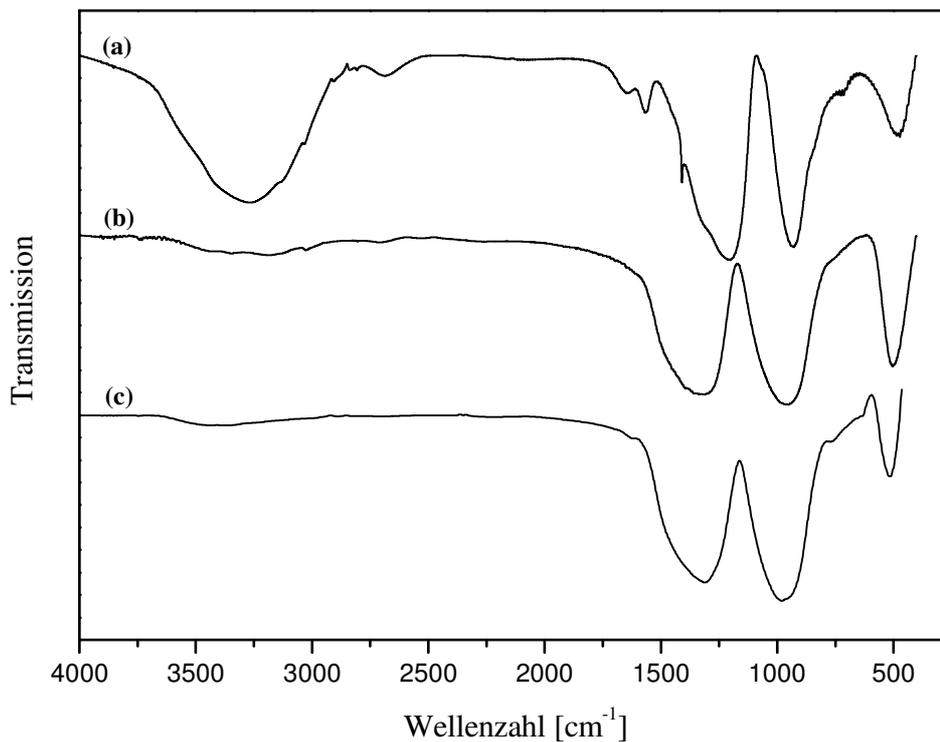
Diese Einschränkung gilt ebenfalls für die Synthese von PNO. Hier kommt erschwerend hinzu, dass sich während der Hochtemperaturthermolyse das Reaktionsgemisch stark verfestigt. Deshalb ist eine Unterbrechung nach den ersten 24 Stunden von 72 Stunden unerlässlich. Das Gemisch wird zerkleinert und anschließend für weitere 48 Stunden thermisch behandelt. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass der größte Massenverlust innerhalb der ersten 24 Stunden stattfindet. Dieser liegt in Abhängigkeit von der herrschenden Reaktionstemperatur zwischen 21 und 30 Massen-%.

Zur Problembehebung werden zwei Lösungsansätze in Betracht gezogen. Um die Verfestigung der Probe zu vermeiden und durch verbesserten Gasaustausch die Reaktionszeit zu verringern, ist eine Rührvorrichtung sinnvoll. Um die Thermolysedauer von drei Tagen zu reduzieren und möglicherweise auch die Reaktionstemperatur zu minimieren, ist der Einsatz von Metallpulvern überlegenswert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung folgen im Kapitel 3.4.4.

Zur praktischen Realisierung des ersten Lösungsansatzes wird ein Reaktionsgefäß mit einem Boden zum senkrechten Aufhängen gewählt (vgl. Abb. 2-3). Das nach unten abgeschlossene Gefäß hat den Vorteil, dass nun problemlos das Edukt gerührt werden kann und somit ein besserer Gasaustausch gewährleistet wird. Auf diese Weise wird der Produktverfestigung entgegengewirkt. Das Gefäß wird samt Edukt in einem äußeren Gefäß platziert und mit Hilfe eines Schraubverschlusses, welcher drei Öffnungen für Gaseingang, Gasausgang sowie KPG-Rührwelle besitzt, dicht verschlossen und im senkrecht stehenden Ofen eingehängt. Unter ständigem Rühren in der Stickstoffatmosphäre wird die Probe bei 750 °C für die Dauer zwischen 3,5 und 24 Stunden der Thermolyse unterzogen. Während der Thermolyse verlassen freiwerdendes Ammoniak sowie überschüssiger Stickstoff den Reaktionsraum durch die dafür vorgesehene Öffnung. Das erkaltete Produktgemisch wird zerkleinert und dann durch Zugabe von dest. Wasser aus dem Produkt herausgewaschen. Zurück bleibt ein farbloses bis leicht graues Pulver im Gemisch mit glasartigen Partikeln. Die elementare Produktszusammensetzung variiert in Abhängigkeit von den herrschenden Reaktionsbedingungen.

Wird als Edukt das sauerstoffhaltige, vorgetemperte Zwischenprodukt (PNO-Synthese, Weg III) mit  $P/N = 1$  eingesetzt, so bildet sich ab einer Thermolysedauer von mindestens 3,5 Stunden und 750 °C ebenfalls PNO. Das Produkt hat die elementare Zusammensetzung von 49,5 % P, 24,0 % O, 25,7 % N und 0,3 % H und besteht aus hohlen und gefüllten, mikroskopisch kleinen Sphäroiden. Höhere Behandlungszeiten haben einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Dagegen steigt der Wasserstoffgehalt mit Verkürzung dieser.

In Abbildung 3-52 sind die FT-IR-Spektren des eingesetzten Edukts, des resultierenden Thermolyseprodukts PNO aus dem vertikalen Ofen sowie das PNO aus  $PO(NH_2)_3$  hergestellt im horizontalen Ofen abgebildet. Die beiden Produkte ergeben identische Spektren. Die im Edukt noch sehr stark vertretenen NH-Schwingungen ( $3268$ ,  $1569$  und  $928\text{ cm}^{-1}$ ) sind nahezu vollständig verschwunden. Die genaue Zuordnung der Banden ist in der Tabelle 3-23 angegeben.



**Abb. 3-52** FT-IR-Spektren des eingesetzten Edukts (a) und des erhaltenen PNO-Produkts bei 750 °C und 3,5 Stunden (b) im Vergleich zu PNO nach der Thermolyse von  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  bei 700 °C und 24 Stunden im Strömungsrohr (c).

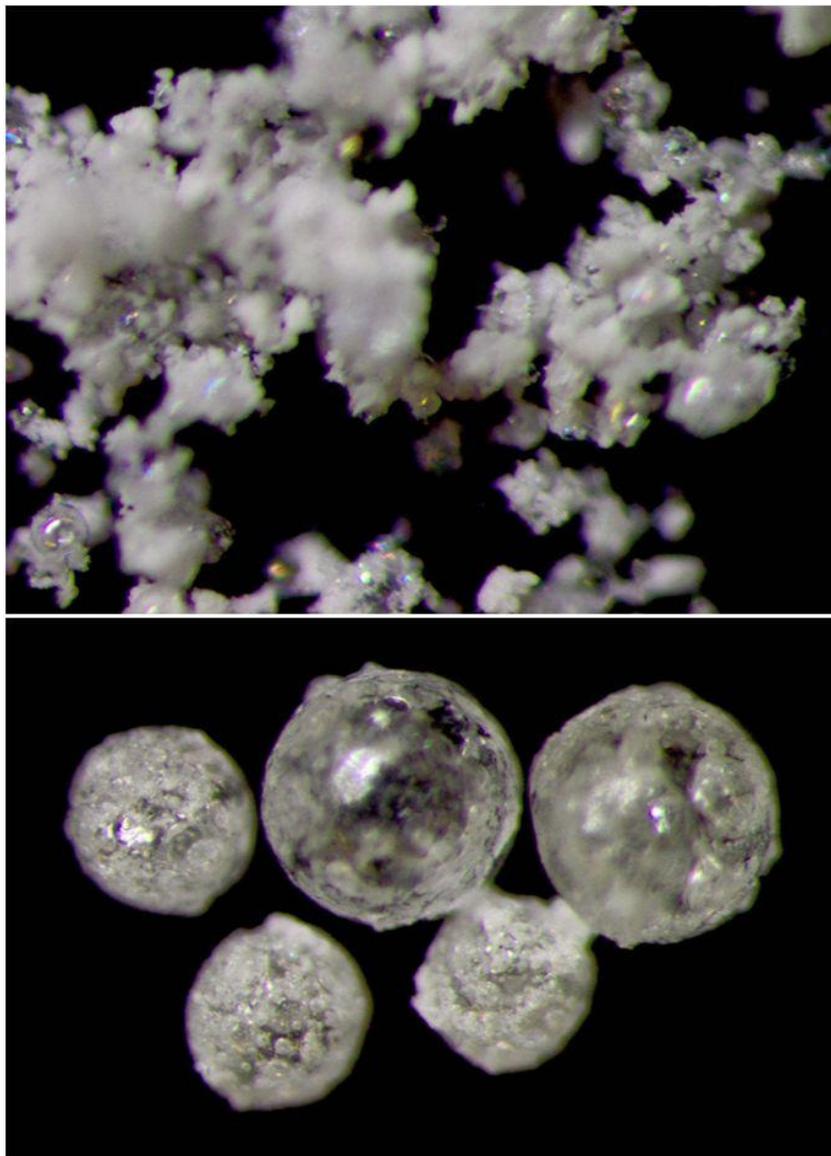
**Tab. 3-23** Zuordnung detektierter FT-IR-Frequenzen des Edukts (a) und des erhaltenen PNO-Produkts (b) im Vergleich zu aus  $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$  hergestelltem PNO (c).

Beobachtete Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		(c)	Zuordnung der Banden
(a)	(b)		
3268 vs, br	3197 vw, br		$\nu(\text{NH})$
2685 w			
1646 w			
1569 m			$\delta(\text{P}=\text{NH}_2)$
1410 w, sh			$\delta(\text{NH})$
1202 vs, br	1319 w	1309 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{O})$
928 vs, br			$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{NH}-\text{P})$
	961 vs, br	981 vs, br	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$
714 vw			$\nu(\text{PN})$
486 m	507 s	513 m	$\delta(\text{P}=\text{N}-\text{P})/\delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

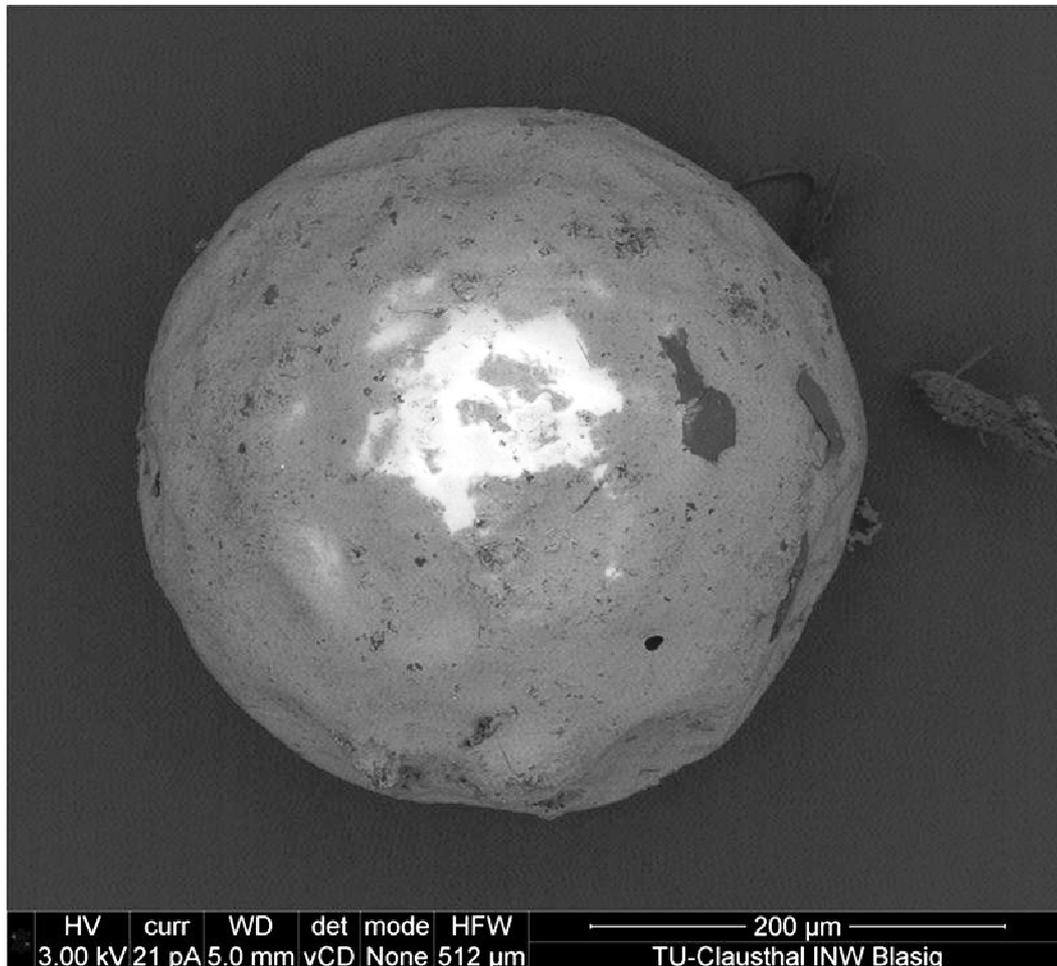
Das Rühren während der Thermolyse in vertikaler Position führt nicht nur zur schnelleren Umsetzung des Edukts, sondern ergibt gleichzeitig ein Produkt mit einer anderen

Morphologie. Das röntgenamorphe, farblose Pulver ist locker strukturiert und besteht aus runden Hohlkörpern, die nur wenige Mikrometer groß sind (Abb. 3-53, oberes Bild). Ähnliche Strukturen sind bereits von Phosphor(V)-nitridimiden mit der allgemeinen Summenformel  $H_yPN_x$  bekannt, wobei  $x$  zwischen 1,4 und 1,6 liegt und  $y$  gegen Null geht [92]. Massive Sphäroide sind von dieser Verbindungsklasse nicht bekannt. Sie befinden sich vereinzelt im Produkt und sind unter dem Lichtmikroskop als glasige Körper sehr gut zu sehen (vgl. Abb. 3-53, unteres Bild). Ihr Durchmesser beträgt maximal 500  $\mu\text{m}$ . Wie im Inneren so auch auf der Oberfläche der Sphäroide sind eingeschlossene Gasbläschen zu beobachten.



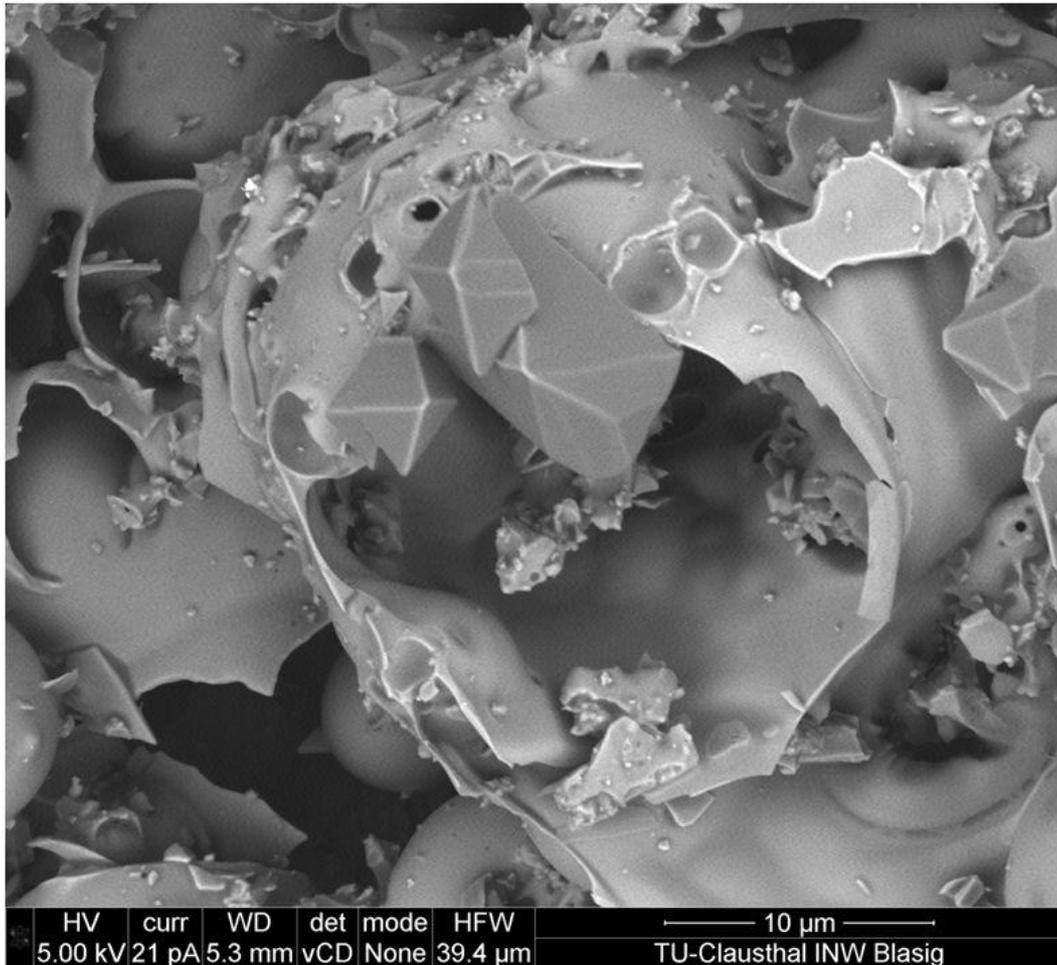
**Abb. 3-53** Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Produktpulver mit Hohlsphäroiden (oben) und einzelnen Massivsphäroiden (unten).

Die rasterelektronische Aufnahme bestätigt die durch zahlreiche Bläschen deformierte Oberfläche der Sphäroide (Abb. 3-54). Die dunklen Flächen enthalten Kohlenstoff und sind auf das Kohlenstoffklebebad zurückzuführen. Dieses wird für die Fixierung der Probe verwendet.



**Abb. 3-54** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines massiven Sphäroiden.

Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PNO-Pulvers (Abb. 3-55) zeigt teils erhaltene und teils bereits aufgeplatzte Hohlkörper, wobei die Hülle dieser Gebilde eine Dicke unter 1 µm aufweist. Auf der Oberfläche wachsen in kleinen Gruppen Kristalle. Sie haben die Form einer tetragonalen Pyramide. Die Position der Kristalle verrät, dass diese erst nach dem Aufplatzen der Schale, wahrscheinlich in der Abkühlphase, gewachsen sind. Die Kristallmenge ist sehr gering. Deshalb können sie nicht röntgenographisch erfasst werden. Alle unternommenen Versuche die Ausbeute an Kristallen zu erhöhen, wie z.B. durch unterschiedliche Abkühlraten oder Variation der Thermolysedauer, ergaben keine verwendbaren Ergebnisse.



**Abb. 3-55** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des PNO-Pulvers.

Die EDX-Analyse ergibt für alle drei PNO-Phasen (hohle und massive Sphäroide, Kristalle) sehr ähnliche Zusammensetzungen (Tab. 3-24). Sie weichen nur geringfügig von den berechneten Werten für PNO ab. Die geringen Kohlenstoffverunreinigungen sind während der Probenpräparation entstanden. Für sehr leichte Elemente wie Wasserstoff ist die EDX-Analyse ungeeignet.

**Tab. 3-24** Elementare Zusammensetzung verschiedener PNO-Proben bestimmt mittels EDX-Analyse.

Produkt	P [Massen-%]	O [Massen-%]	N [Massen-%]	C [Massen-%]
PNO (theoretisch)	50,8	26,2	23,0	-
hohle Sphäroide	51,0	27,3	21,0	0,7
massive Sphäroide	49,3	26,7	22,6	1,4
Kristalle	50,7	27,0	22,3	-

Die durchgeführte Untersuchung zeigt, dass mit dem Wechsel zur vertikalen Apparatur mit einer Rührvorrichtung die sich sonst nachteilig auswirkende Verfestigung des Produkts verhindern lässt. Zusätzlich konnte die Thermolysedauer von 72 Stunden auf 3,5 Stunden reduziert werden.

Eine weitere Möglichkeit den chemischen Aufbau von kondensierten PN-Verbindungen, trotz ihrer Unlöslichkeit in jeglichem Lösungsmittel, zu untersuchen bietet die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Mittels XPS kann nicht nur die elementare Zusammensetzung ermittelt, sondern auch die Bindungszustände der Atome gemessen werden. Aus diesen Daten können anschließend Aussagen über die chemische Struktur des Festkörpers getroffen werden. Zur Anregung dienen Photonen, die in der Materie das direkte Austreten von Photoelektronen hervorrufen. Da diese emittieren Elektronen sich nur wenige Nanometer im Festkörper bewegen können bis sie absorbiert werden, kann die XPS nur zur Oberflächenanalyse herangezogen werden. Die Informationstiefe ist nur von der freien Weglänge der Photoelektronen in der Materie abhängig. Stößt sich das Photoelektron beim Verlassen der Festkörperoberfläche nicht mit anderen Elektronen, so trägt es mit seiner gesamten kinetischen Energie zu einem scharfen Peak im XPS-Diagramm bei. Jedes chemische Element besitzt eine charakteristische kinetische Energie. Geht die Energie des Photoelektrons infolge von Adsorptionsprozessen durch Zusammenstöße verloren, so führt es zu einem niedrigen Signal-Rausch-Verhältnis. Aus dem Vergleich mit Referenzdaten werden die erhaltenen charakteristischen Linien den Energieniveaus der Elemente zugeordnet [28, 29].

Mittels XPS wurden drei Substanzen untersucht. Als erstes das vorgetemperte, sauerstoffhaltige PN-Eduktgemisch mit  $P/N = 1$ , welches als Edukt für die Thermolysen bei hohen Temperaturen diente. Außerdem wurden das PNO-Produkt, nach der Thermolyse bei 750 °C

für 3,5 Stunden unter Rühren, sowie das PNO-Produkt, synthetisiert bei 800 °C und 4 Tagen ohne Rühren, vermessen. Alle drei Übersichtsspektren bestätigen, dass die Probenoberflächen aus den drei Elementen Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff bestehen. Zusätzlich wurde in allen Proben Kohlenstoff mit Anteilen zwischen 20 und 36 Massen-% gefunden. Da jedoch mittels gewöhnlicher Elementaranalyse für Kohlenstoff Werte unterhalb von 0,2 Massen-% (entspricht der Fehlergrenze) nachgewiesen wurden und die XPS nur an der Oberfläche misst, können diese hohen Werte nur durch Verunreinigungen erklärt werden. Die oberen Atomlagen enthalten oft Adsorbate wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aus der Atmosphäre. Eine weitere Quelle für den Kohlenstoff könnte der verwendete Kohlenstoffpad, der Kleber oder Staub sein. Die energetischen Lagen einzelner Atomorbitale sind in Tabelle 3-25 zusammengestellt.

**Tab. 3-25** Bindungsenergien [eV] aus den XPS-Messungen.

Atomorbital	PN-Gemisch (P/N = 1)	PNO (750 °C/3,5 h)	PNO (800 °C/4 h)
P2p	137,7	138,4	138,7
P2s	194,1	195,2	193,9
C1s	287,6	286,3	288,6
N1s	402,6	402,7	404,0
O1s	534,7	533,9	534,2

In Abbildung 3-56 ist beispielhaft das XPS-Spektrum von dem vorgetemperten PN-Eduktgemisch zu sehen. Die zwei markierten Peaks im oberen Energiebereich sind die Auger-Elektronen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs.

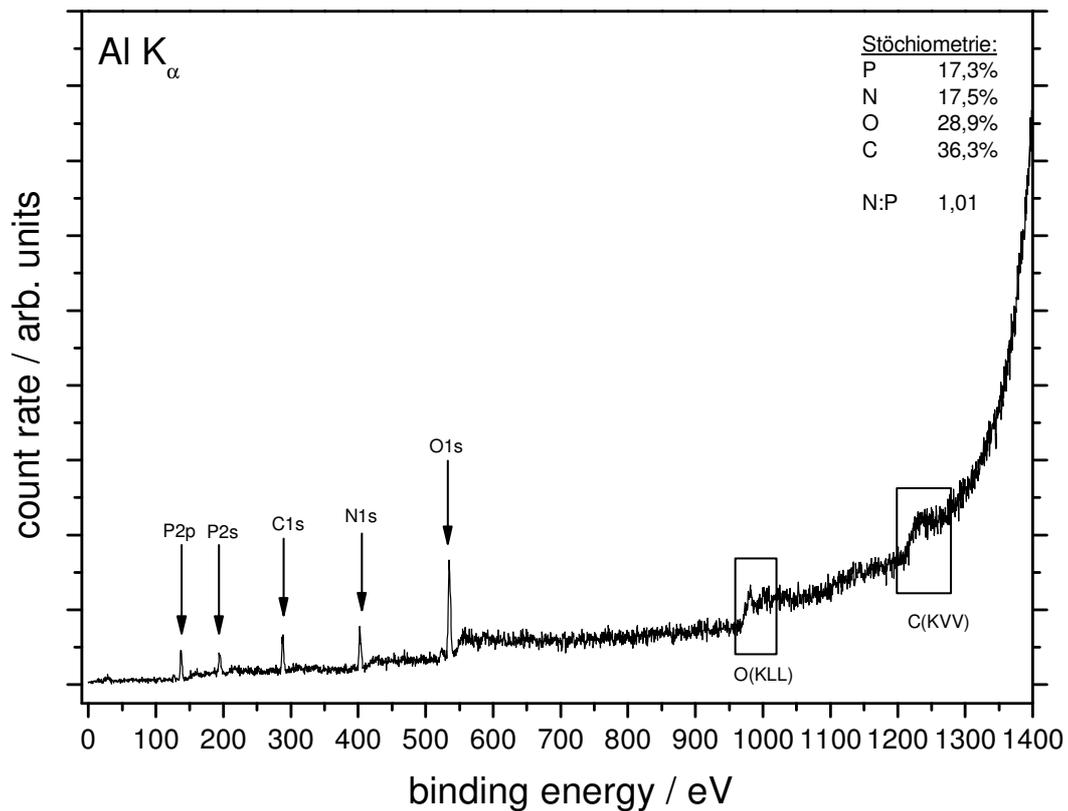
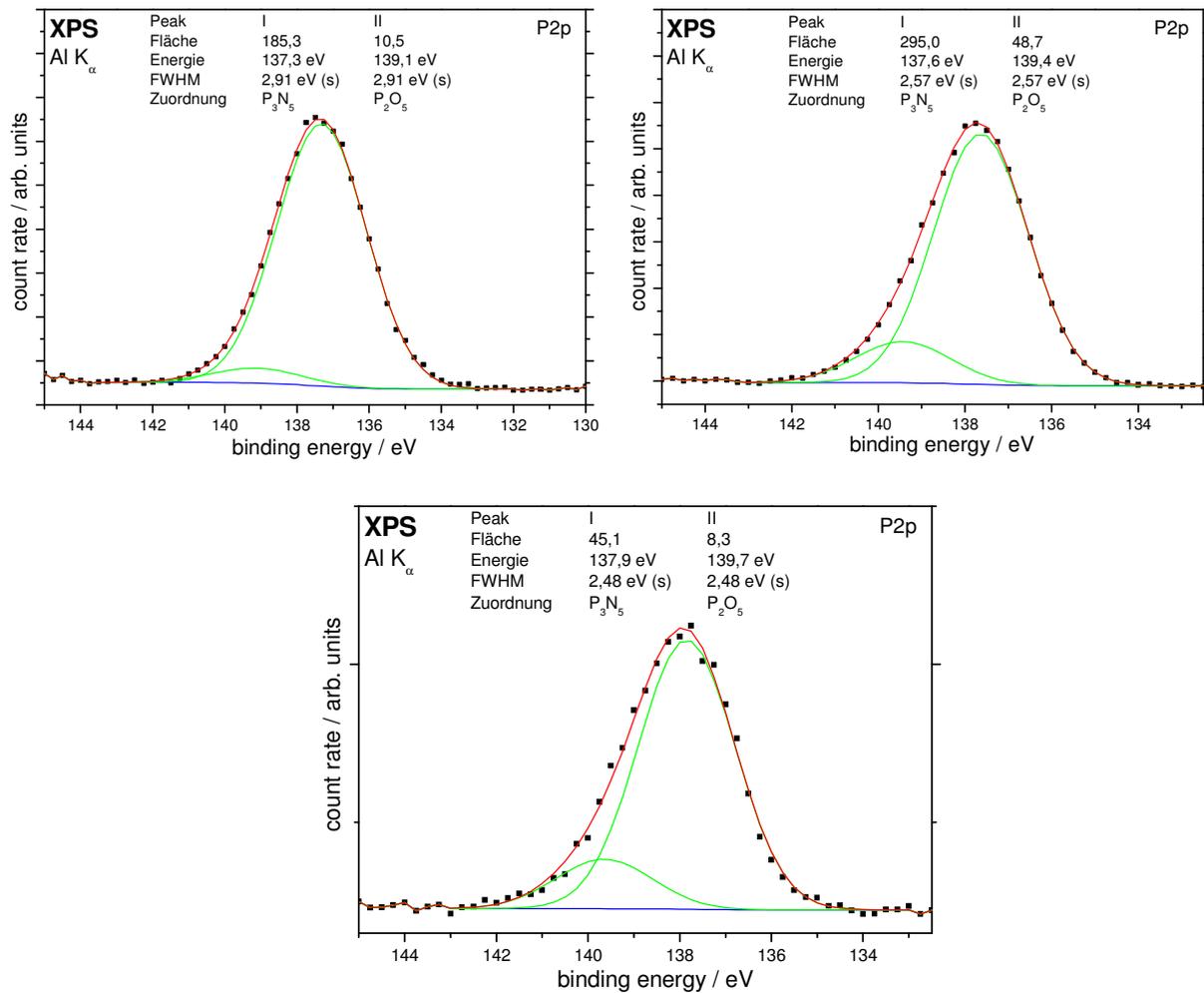


Abb. 3-56 XPS-Spektrum des vorgetemperten PN-Eduktgemischs mit P/N = 1.

Zum Nachweis des chemischen Bindungszustands müssen die beteiligten Elemente unterschiedliche Elektronegativitäten besitzen. Wenn diese Grundvoraussetzung erfüllt ist, bewirkt die chemische Bindung eine Verschiebung der Elektronenbindungsenergien. Diese ergibt eine Verschiebung des entsprechenden XPS-Peaks im Spektrum. An die gemessene Kurve werden dann mit Hilfe von Literaturangaben für die bestimmte chemische Bindung bekannte Energiedifferenzen angepasst. In folgenden Abbildungen sind in rot die geglätteten Messpeaks dargestellt. Die grünen Kurven repräsentieren die für bestimmte Verbindung gefitteten Kurven.

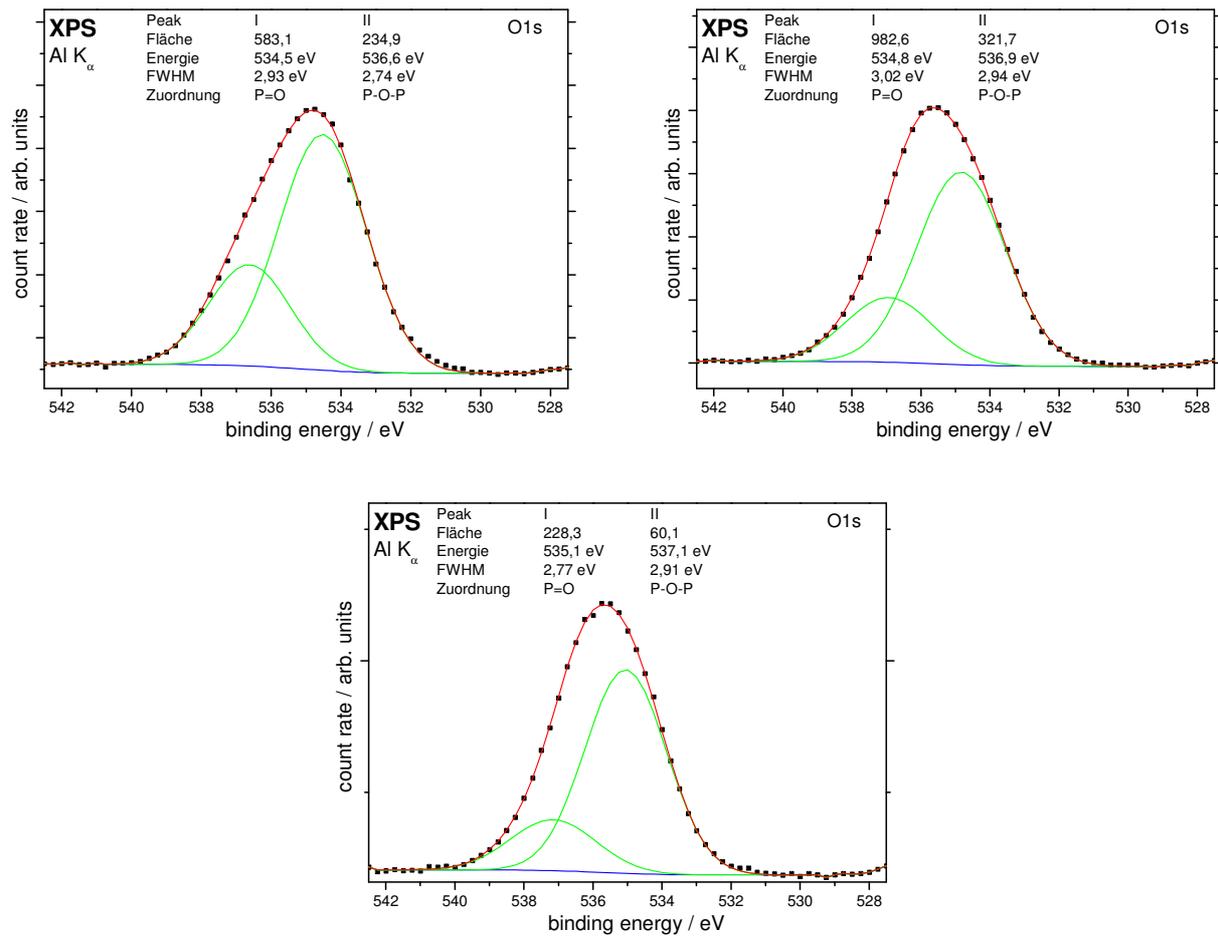
Zum Fitten des P2p-Atomzustands wird die Vorgabe nach *Dake et al.* mit  $\Delta E(\text{P2p P}_3\text{N}_5, \text{P2p P}_2\text{O}_5) = 1,8 \text{ eV}$  verwendet [146]. Die deutliche Zunahme der Oxid-Spezies im Vergleich zur Nitrid-Spezies weist darauf hin, dass der Sauerstoff in die Struktur von  $\text{P}_3\text{N}_5$  eingebaut wurde (Abb. 3-57).



**Abb. 3-57** P2p-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).

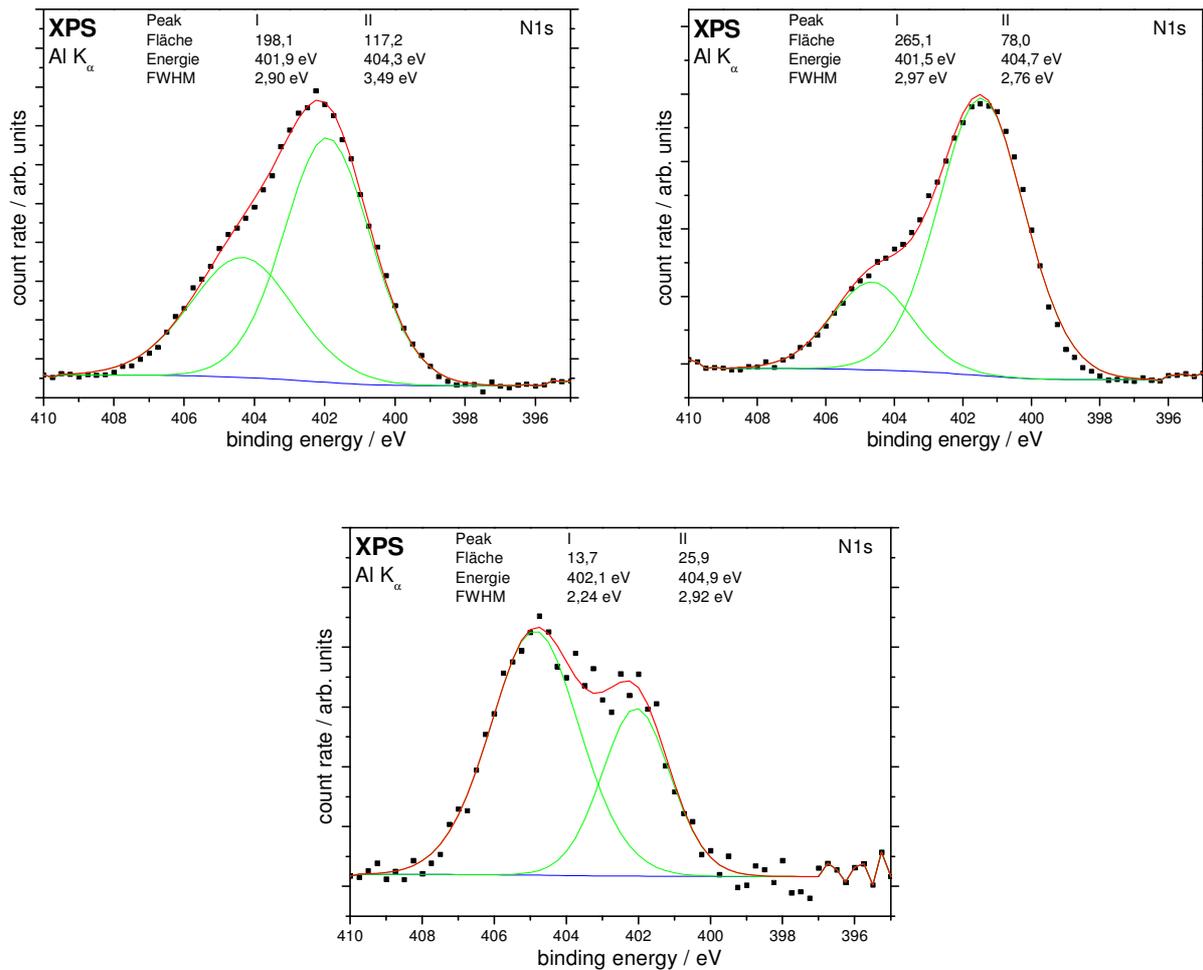
Das Fitten des O1s-Peaks erfolgt unter der Verwendung von Vorgaben nach *Benítez* [147] mit  $\Delta E(\text{P2p P}_2\text{O}_5, \text{O1s P-O-P}) = 399,3 \text{ eV}$  und *Hbib* [148] mit  $\Delta E(\text{O1s P=O}, \text{O1s P-O-P}) = 2,1 \text{ eV}$ . Die Aufspaltung des O1s-Spektrums in zwei Peaks mit den Beiträgen des nicht-verbrückenden Sauerstoffs (P=O) und des verbrückenden Sauerstoffs (P-O-P) wurde bereits von *Gresch et al.* [149] und *Brow et al.* [150] vorgeschlagen als sie Natriumphosphatgläser und nitridische Alkalimetaphosphatgläser untersuchten.

Der Spektrenvergleich von den synthetisierten Verbindungen zeigt, dass das P=O/P-O-P-Flächenverhältnis mit der Höhe der Thermolysetemperatur und Behandlungsdauer von 2,5 zu 3,8 steigt. Das bedeutet, dass zumindest auf der Oberfläche der Vernetzungsgrad sinkt. In *Abbildung 3-58* sind die O1s-Spektren zu allen drei Proben zu sehen.



**Abb. 3-58** O1s-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).

Aufgrund von fehlenden Literaturdaten bereitet die Auswertung von N1s Probleme. Zum Fitten wird die Vorgabe  $\Delta E(\text{P2p P}_2\text{O}_5, \text{N1s P-O-P}) = 265,22 \text{ eV}$  passend nach *Chen et al.* [22] verwendet. Ansonsten wird vorgabenlos gefittet (Abb. 3-60). In allen drei Fällen liegen zwei unterschiedlich gebundene Stickstoffatome vor. Vermutlich handelt es sich dabei um einen zweifach ( $-\text{N}=\text{}$ ) und einen dreifach gebundenen Stickstoff ( $-\text{N}<$ ) [151, 152]. Da im Vergleich zu den Ergebnissen von *Wang et al.* [151] die gemessenen Bindungsenergie-differenzen ca. doppel so hoch liegen und die Peaks unvollständig getrennt sind, ist eine verlässliche Auswertung unmöglich. Auch verhindert der Mangel an Referenzdaten zu P2p- und O1s-Zuständen eine eindeutige Zuordnung.



**Abb. 3-59** N1s-XPS-Spektren von vorgetempertem PN-Eduktgemisch (links), PNO-Produkt/750 °C, 3,5 h (rechts) und PNO-Produkt/800 °C, 4 Tage (unten).

Die Erkenntnisse aus der XPS-Untersuchung stehen im Einklang mit den bereits vorgestellten Ergebnissen aus der FT-IR-Spektroskopie (Abb. 3-52). Mit Hilfe beider Methoden wurde der Einbau von O-Atomen in das Netzwerk nachgewiesen. Gleichzeitig weisen die im XPS-Spektrum identifizierten P=O-Bindungszustände in beiden PNO-Produkten im Vergleich zum Edukt auf ein zumindest auf der Oberfläche unvollständig kondensiertes System hin. Dafür spricht die Abnahme der P–O–P-Spezies gegenüber der P=O-Spezies.

### 3.4.4 Synthese unter Zusatz von Metallpulvern

Der zweite Ansatz zur Lösung der bereits beschriebenen Problematik in der Synthese von reinem Phosphor(V)-nitrid und -nitridoxid wird in diesem Kapitel näher betrachtet. Um die Reaktionstemperatur zu erniedrigen und somit die Bildung von PN zu verhindern, wird der Einsatz eines Katalysators in Form von Metallpulvern geprüft. Neben den erwähnten Vorteilen eines Katalysators wirkt sich eine Verringerung der Thermolysedauer positiv auf die Energiebilanz des Verfahrens aus.

Zum ersten Mal wird der Einsatz eines Katalysators in der  $P_3N_5$ -Synthese in einem französischen Patent aus dem Jahre 1929 erwähnt [129]. Als Edukt dient dabei das Ferrophosphor FeP, eine Vorlegierung, die aus 18 - 24 % Phosphor, 18 - 25 % Eisen, 0,5 - 0,75 % Silicium und maximal 0,25 % Kohlenstoff besteht. Das feinerriebene Edukt wird in einem Stickstoffstrom bei 900 °C in Anwesenheit eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches umgesetzt. Als geeignete Katalysatoren werden die Metalle Aluminium, Magnesium, Calcium, Lithium u.v.m. angesehen. Das gebildete  $P_3N_5$  wird anschließend samt der Nebenprodukte einer Wasser-Wasserdampf-Behandlung bei geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen unterzogen. Als gewünschtes Produkt wird reines  $P_3N_5$  erhalten.

Die katalytische Wirkung der Metalle der Platingruppe ist schon lange bekannt. Der Einsatz von Platin erstreckt sich vom Fahrzeugkatalysator zur Reinigung der Autoabgase bis hin zur Verwendung in großindustriellen Prozessen wie der Salpetersäure-Herstellung. Hydrierkatalysatoren auf Palladium- und Platinbasis begünstigen die Addition von Wasserstoff an aliphatische und aromatische C-C-Mehrfachbindungen. Palladium wird auch zum katalytischen Cracken von Kohlenwasserstoffen eingesetzt.

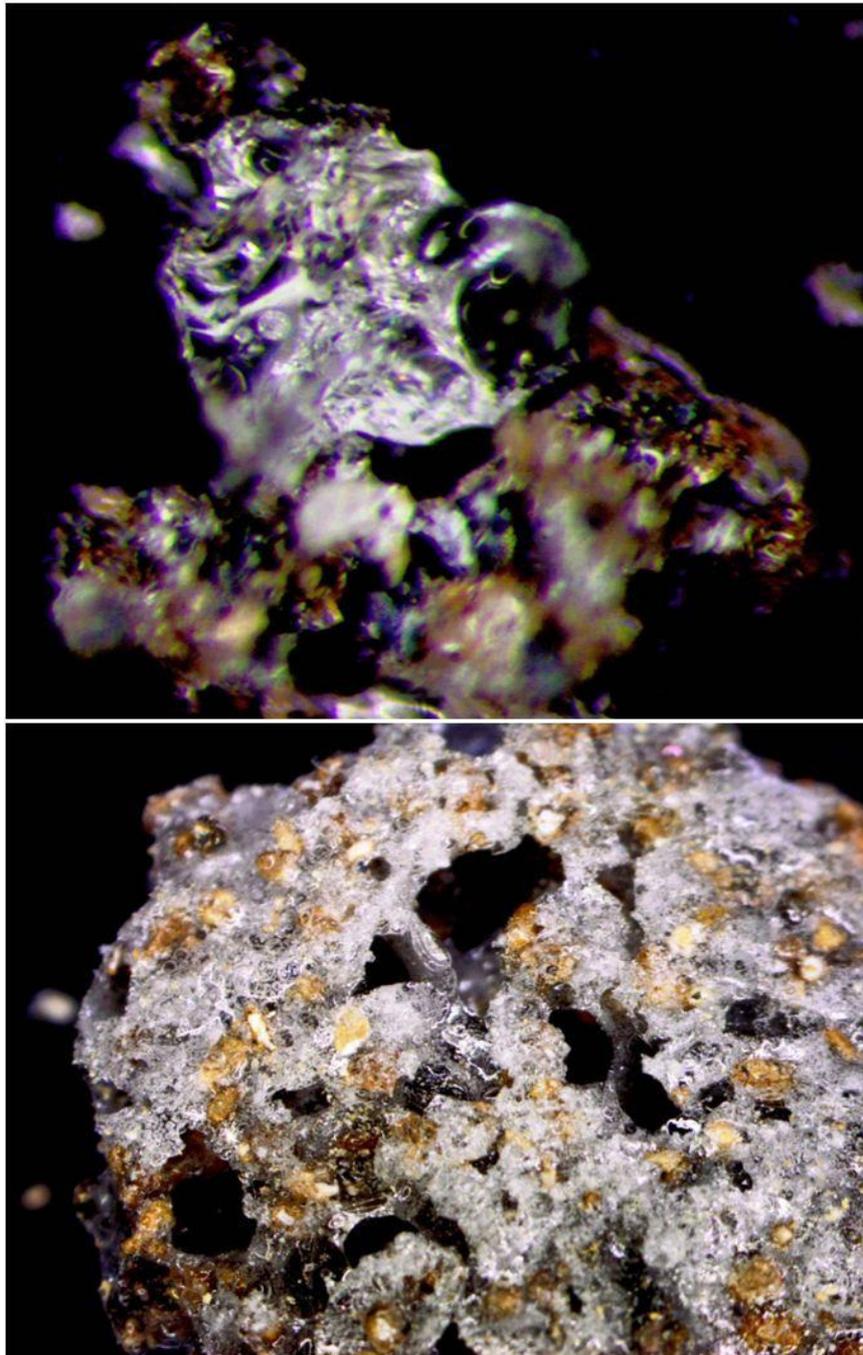
Als ein unedleres Metall und Vertreter der Mangangruppe wird Rhenium selten elementar eingesetzt, sondern als Beimenge in verschiedene Legierungen und in Platin-Rhenium-Katalysatoren verwendet. Diese erhöhen z.B. die Oktanzahl von bleifreiem Benzin durch Reformieren („Rheniforming“). Im Vergleich zu reinem Platin erhöht der Rheniumzusatz die Lebensdauer des Katalysators.

Im Rahmen dieser Arbeit werden einerseits die Metallpulver Aluminium und Magnesium zur Übertragung der Patentangaben auf das vorgetemperte, sauerstoffhaltige PN-Eduktgemisch mit  $P/N = 1$  als Edukt eingesetzt, wobei Reaktionstemperaturen über 800 °C vermieden werden, um der einsetzenden Zersetzung des Produkts zu entgehen. Andererseits werden die

deutlich unreaktiveren Metalle Platin, Palladium und Rhenium verwendet. Zusätzlich werden die hochschmelzenden Metalle Niob und Tantal auf ihre katalytische Wirkung untersucht.

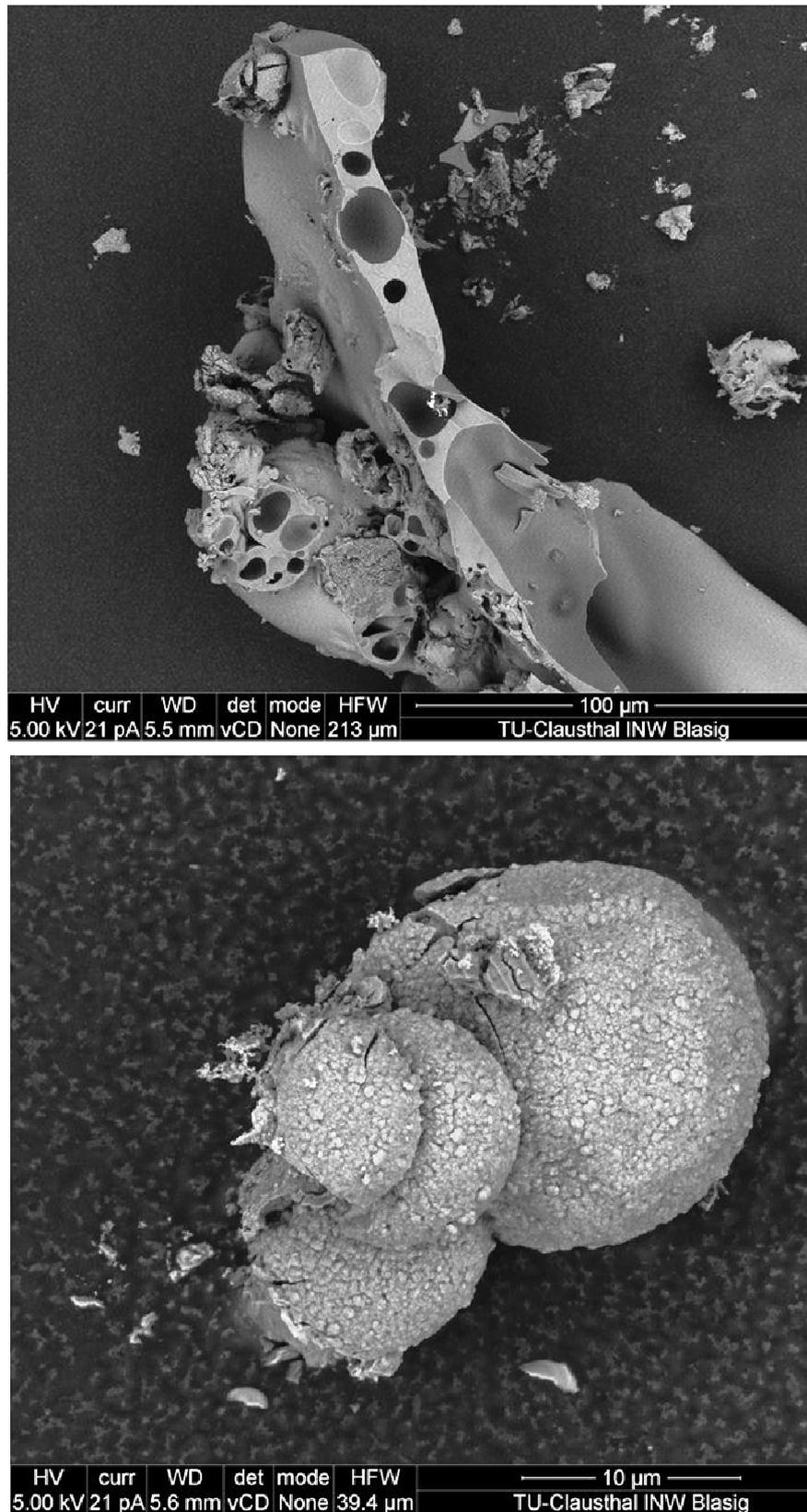
Das  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -freie Thermolyseprodukt wird zusammen mit 10 Massen-% des entsprechenden Metallpulvers mechanisch fein verrieben und in einen Quarzglas-Tiegel gefüllt. Die Probe wird in einem Quarzrohr in Stickstoffatmosphäre zunächst für 24 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 500, 600, 700, 750 bzw. 800 °C konstant gehalten. Das erkaltete Vorprodukt wird fein zerkleinert und für weitere 48 Stunden bei denselben Reaktionsbedingungen im Ofen thermisch behandelt. Im Tiegel verbleibt eine helle bis dunkle, zum Teil glasartig erstarrte Masse mit unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen. Der eintretende Massenverlust schwankt in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallpulver und der Thermolysetemperatur.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass Aluminium und Magnesium als Katalysatoren aufgrund der starken Nebenproduktbildung ungeeignet sind. Neben glasartigen, röntgenamorphen Phosphor(V)-nitridoxiden entstehen bereits bei 750 °C im ersten Fall das hydrolyseempfindliche Aluminiumnitrid  $\text{AlN}$ , das Aluminiumoxidnitrid  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$  sowie das giftige Aluminiumphosphid  $\text{AlP}$ . Magnesium reagiert dagegen zu gelbbraunem Magnesiumnitrid  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  und Magnesiumnitridphosphid  $\text{Mg}_2\text{N}_3\text{P}$ . Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3-60) einer bei 750 °C und 24 Stunden getemperten Probe zeigen eingeschlossene Nebenprodukte in einer klaren, erstarrten Glasschmelze. Alle aufgeführten Nebenprodukte konnten röntgenographisch nachgewiesen werden.



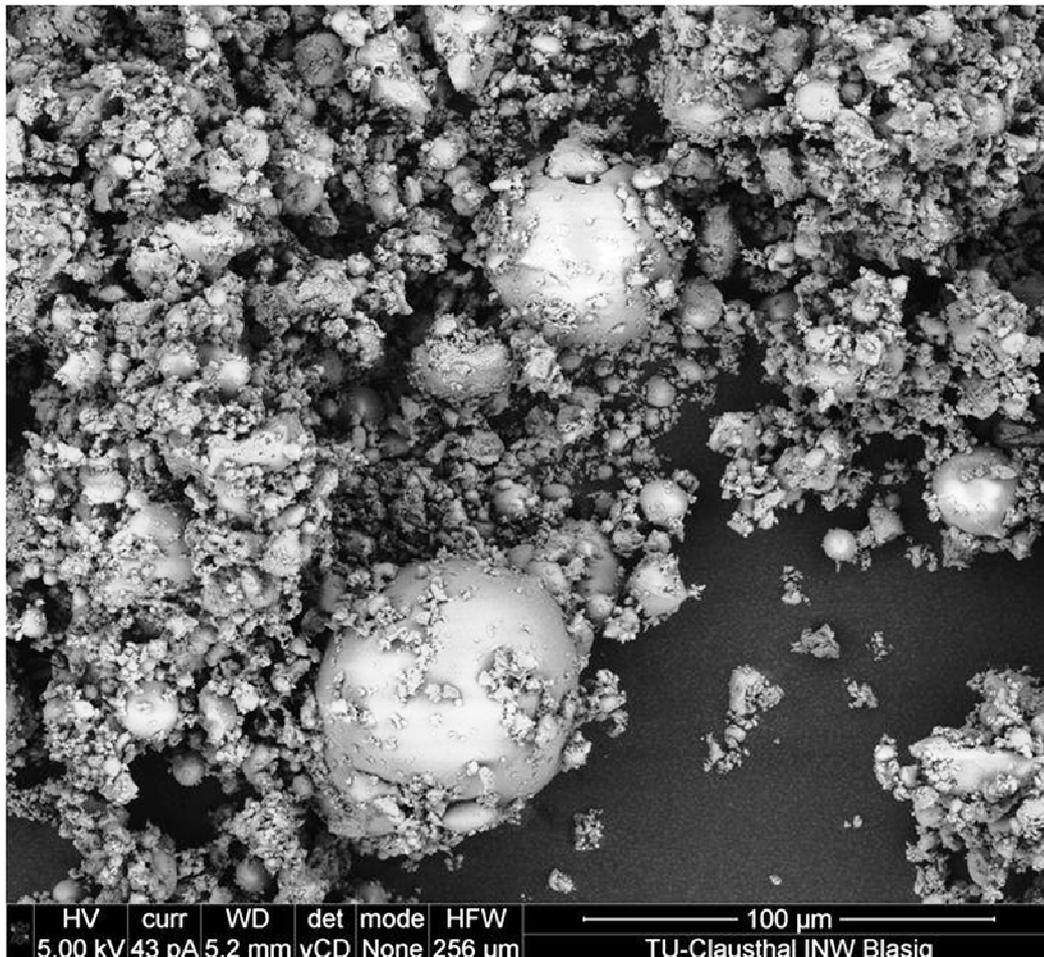
**Abb. 3-60** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Produkten nach der mit Al (oben) und Mg (unten) katalysierten Thermolyse.

Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops bestätigen ebenfalls die Glasbildung. Gläser sind an den scharfen Kanten zu erkennen. Diese entstehen beim Zerkleinern der Probe nach der Thermolyse. Das Material ist im Vergleich zu den zuvor gezeigten PNO-Proben deutlich dichter, verfügt dennoch über viele Hohlräume. Neben diesen Glasbruchstücken sind vereinzelt sphärische Gebilde vorzufinden, deren Oberfläche mit zahlreichen Sphäroiden übersät ist (Abb. 3-61).



**Abb. 3-61** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts nach der mit Al katalysierten Thermolyse: massive Glasbruchstücke (oben) und kugelartige Gebilde (unten).

Die EDX-Analyseergebnisse verdeutlichen, dass das Aluminium mit dem Edukt reagiert. In Abhängigkeit vom fokussierten Bereich liegen die Al-Gehalte zwischen 0,8 und 6 Massen-%, wobei die helleren Gebiete mehr Aluminium enthalten. In Abbildung 3-62 ist die raster-elektronenmikroskopische Aufnahme des Thermolyseprodukts (72 Stunden/750 °C) gezeigt. Des Weiteren werden nur wenige Metallpartikel in der Probe beobachtet.



**Abb. 3-62** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts nach der mit Al katalysierten Thermolyse bei 750 °C und 72 Stunden.

Die Aluminophosphatnitridoxide (AIPNOs) sind seit über 20 Jahren bekannt. Sie gehören in die Klasse der hocheffektiven basischen Katalysatoren und sind beispielsweise hervorragend für die Knoevenagel-Kondensation geeignet [153, 154]. Außerdem sind bifunktionale Katalysatorsysteme (AIMPNO) mit basischem und metallischem Charakter erfolgreich in der Methylisobutylketon-Synthese getestet worden [155]. Weiterhin existieren gemischte Metallophosphatnitridoxide ( $\text{AlM}^{\text{III}}\text{PNO}$  mit  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Cr}$ ), die insbesondere für die Dehydrierung von Isobutan geeignet sind [156].

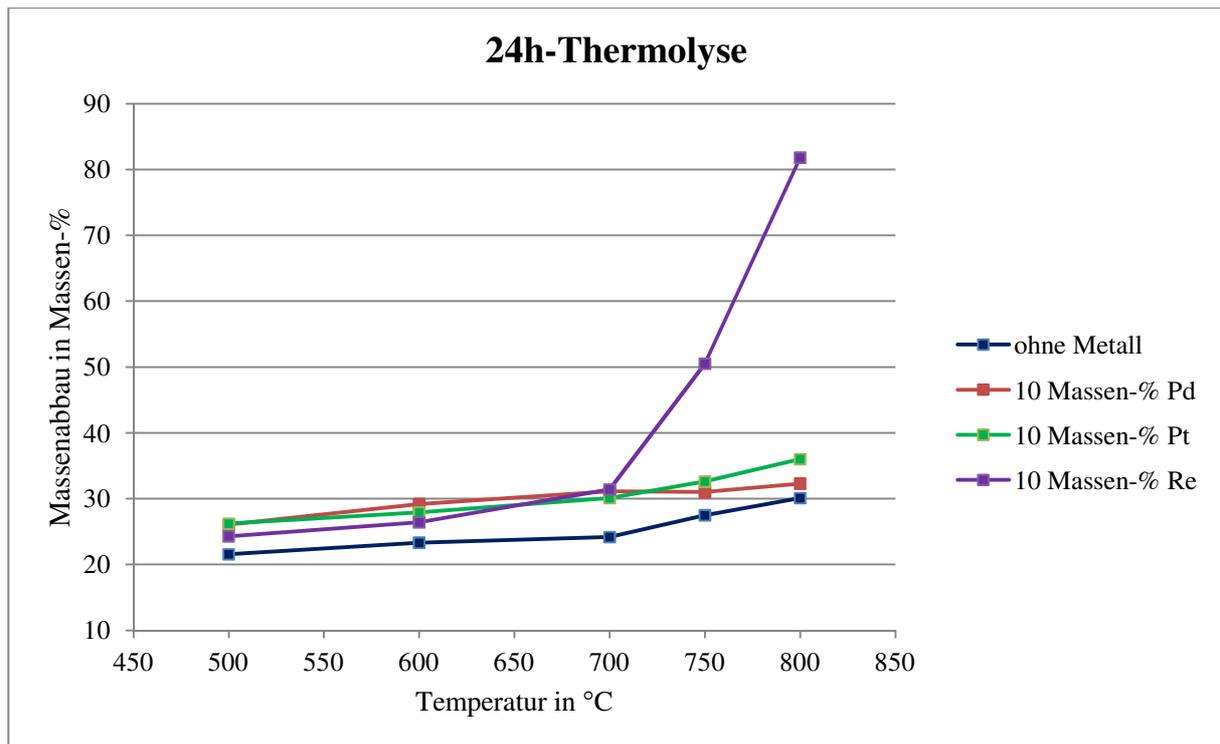
Die AIPNOs werden in der Regel durch die Nitridierung von  $\text{AlPO}_4$  im  $\text{NH}_3$ -Strom bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt [157]. Im hier untersuchten Fall dient das vorgelegte Edukt als  $\text{NH}_3$ -Quelle. Durch das Entfernen des während der Kondensation freigesetzten  $\text{NH}_3$  mittels Stickstoffstrom steht es jedoch nur in einer begrenzten Menge als Reagenz zur Verfügung, sodass das Aluminium nicht vollständig zu AIPNO reagieren kann. Das erklärt den vergleichsweise niedrigen Al-Gehalt der Proben. Für die stöchiometrische Verbindung AIPNO werden 30,7 Massen-% erwartet.

Der während der Thermolyse stattfindende Massenabbau in Form von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist ein verlässlicher Parameter zur Beurteilung des Kondensationsverlaufs. Je höher die Ofentemperatur und die Behandlungsdauer, desto fortgeschrittener ist die Kondensation. Laut theoretischer Berechnung ist zum Erhalt von wasserstoff- und chlorfreiem PNO ausgehend vom vorgetemperten, sauerstoffhaltigen PN-Eduktgemisch mit  $\text{P/N} = 1$  der Abbau von rund 28 Massen-% notwendig. Dieser Wert wird bereits nach den ersten 24 Stunden Thermolysezeit bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  auch ohne die Zugabe von Metallpulvern überschritten (Tab. 3-26). Jedoch enthalten die Produkte je nach Thermolysetemperatur Restwasserstoffgehalte von 1,2 bis 2,5 Massen-%.

**Tab. 3-26** Massenabbau während der Thermolyse.

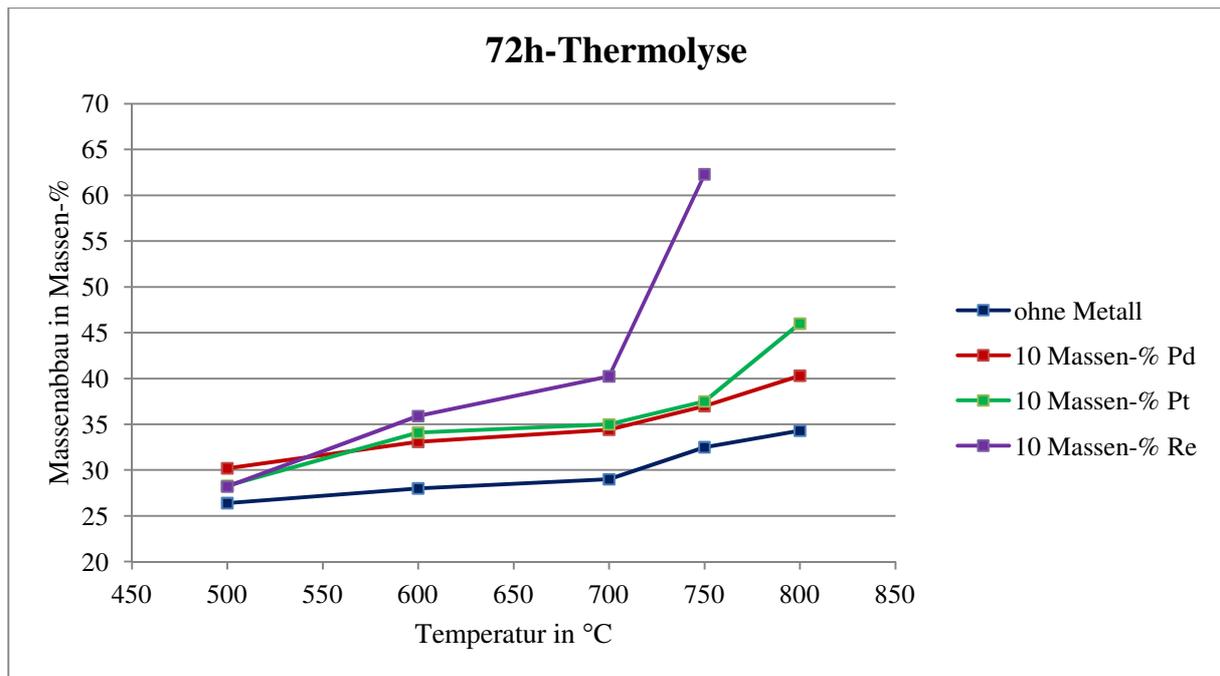
24h-Thermolyse				
Temperatur [°C]	Massenabbau abhängig vom Metallpulver [Massen-%]			
	ohne	Pd	Pt	Re
500	21,6	26,1	26,2	24,3
600	23,3	29,2	27,9	26,4
700	24,2	31,1	30,1	31,4
750	27,5	31,0	32,6	50,5
800	30,1	32,3	36,0	81,8
72h-Thermolyse				
Temperatur [°C]	Massenabbau abhängig vom Metallpulver [Massen-%]			
	ohne	Pd	Pt	Re
500	26,4	30,2	28,3	28,2
600	28,0	33,1	34,1	35,9
700	29,0	34,4	35	40,24
750	32,5	37	37,5	62,3
800	34,3	40,3	46	-

Die graphische Auftragung der Massenverluste während der Thermolyse ist in den Abbildungen 3-63 und 3-64 zu sehen. Es fällt auf, dass innerhalb der ersten 24 Stunden sehr ähnliche Abbauverläufe von unkatalysierten sowie mit Platin und Palladium katalysierten Reaktionen festzustellen sind. Die katalytische Wirkung der beiden Metalle bestätigt sich durch einen höheren Massenverlust. In Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur sind es 4 bis 12 Massen-%. Bis 700 °C nimmt die Re-Kurve einen ähnlichen Verlauf an. Jedoch bereits bei 750 °C nimmt der Abbau drastisch zu und liegt rund 20 Massen-% höher als bei Palladium und Platin. Bei 800 °C ist die Wirkung des Metallpulvers so stark, dass über 80 Massen-% des Edukts abgebaut werden, wobei orangefarbenes PN freigesetzt wird.



**Abb. 3-63** Graphische Darstellung der Massenverluste während der ersten Thermolysephase.

Während der zweiten Thermolysephase werden bedeutend geringere Massenverluste registriert. Nach der dreitägigen Behandlung werden insgesamt zwischen 26,4 (ohne Metallpulver, 500 °C) und 62 Massen-% (Re, 750 °C) festgestellt. Die Sonderstellung des Rheniums mit dem größten Massenverlust bleibt erhalten. Das Palladium grenzt sich bei 800 °C durch um rund 5 Massen-% größeren Massenverlust von Pt ab.



**Abb. 3-64** Graphische Darstellung der Gesamtmassenverluste während der Thermolyse.

Bezüglich der Wasserstoffrestgehalte erzielen nach dreitägiger Thermolyse Rhenium bei 700 °C, gefolgt von Palladium und Platin bei 750 °C das optimale Ergebnis (Tab. 3-27). Wenn ein Wasserstoffgehalt von unter 1 Massen-% nicht störend ist, reicht die Thermolyse bei 500 °C bei allen drei Metallen aus, um entsprechende Produkte zu erhalten.

Insgesamt entstehen sehr ähnlich zusammengesetzte Verbindungen der allgemeinen Summenformel  $H_xPN_yO_z$  mit  $0,6 \geq x \geq 0,1$ ;  $1,3 \geq y \geq 0,8$  und  $0,9 \geq z \geq 0,7$  (vgl. Tab. 3-27). Wie erwartet sinkt der Wasserstoffgehalt mit der Temperatursteigerung, wobei bei metallkatalysierten Reaktionen der Gehalt von 0,2 Massen-% bereits bei 700 °C erreicht wird. In allen Produkten, die bei Temperaturen bis 750 °C synthetisiert wurden, steigt der Phosphorgehalt stetig an. Der Gehalt an Phosphor sinkt, wenn die Proben bei 800 °C getempert werden. Dieser Phosphorverlust ist auf die einsetzende Bildung von Phosphor(III)-nitrid, die in Form von orangebraunen Ablagerungen am Reaktionsrohr sichtbar ist, zurückzuführen. Alle drei Metallpulver begünstigen diese Nebenreaktion. Die beginnende Zersetzung ist ab 750 °C erkennbar. Insgesamt fällt auf, dass die Phosphorgehalte in Produkten unter Metallzusatz höher liegen als für PNO erwartet. Die Abweichung liegt zwischen 1 und 5 Massen-%. Eine störende Wirkung der Metallpulver auf die Analyseergebnisse kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Stickstoffwerte nehmen, bedingt durch die Freisetzung von  $NH_3$ ,  $NH_4Cl$  sowie PN, erwartungsgemäß ab. Da der

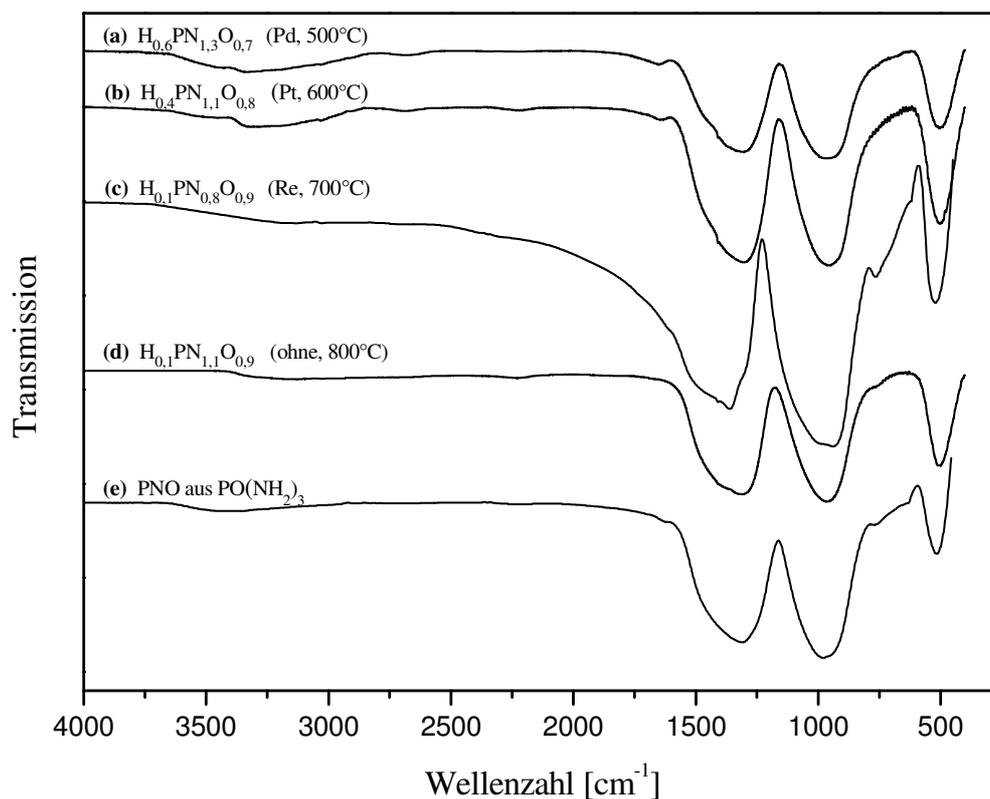
gebundene Sauerstoff nicht an der Bildung von Nebenprodukten beteiligt ist, steigt sein Gehalt stetig an.

**Tab. 3-27** Elementaranalyseergebnisse von Thermolyseprodukten nach 72 Stunden.

Temperatur [°C]	Metall	Produktzusammensetzung [Massen-%]				Formel
		P	O	N	H	
500	-	46,1	17,4	32,7	1,9	H <sub>1,3</sub> PN <sub>1,6</sub> O <sub>0,7</sub>
600	-	48,7	19,1	31,0	1,3	H <sub>0,8</sub> PN <sub>1,4</sub> O <sub>0,8</sub>
700	-	50,4	21,52	27,3	0,5	H <sub>0,3</sub> PN <sub>1,2</sub> O <sub>0,9</sub>
750	-	50,2	22,8	26,4	0,3	H <sub>0,2</sub> PN <sub>1,2</sub> O <sub>0,9</sub>
800	-	50,0	24,2	25,0	0,2	H <sub>0,1</sub> PN <sub>1,1</sub> O <sub>0,9</sub>
500	Pd	48,3	17,6	28,8	0,9	H <sub>0,6</sub> PN <sub>1,3</sub> O <sub>0,7</sub>
600	Pd	51,2	18,6	29,6	0,6	H <sub>0,4</sub> PN <sub>1,3</sub> O <sub>0,7</sub>
700	Pd	51,7	19,8	28,2	0,2	H <sub>0,1</sub> PN <sub>1,2</sub> O <sub>0,7</sub>
750	Pd	55,0	20,9	24,0	0,1	H <sub>0,07</sub> PNO <sub>0,7</sub>
800	Pd	51,0	26,1	22,7	0,1	H <sub>0,07</sub> PNO
500	Pt	49,8	21,9	27,4	0,9	H <sub>0,6</sub> PN <sub>1,2</sub> O <sub>0,9</sub>
600	Pt	51,7	20,9	26,8	0,7	H <sub>0,4</sub> PN <sub>1,1</sub> O <sub>0,8</sub>
700	Pt	51,4	20,8	27,5	0,2	H <sub>0,1</sub> PN <sub>1,2</sub> O <sub>0,8</sub>
750	Pt	54,2	18,3	27,2	0,2	H <sub>0,1</sub> PN <sub>1,1</sub> O <sub>0,7</sub>
800	Pt	53,3	21,2	25,2	0,1	H <sub>0,1</sub> PNO <sub>0,8</sub>
500	Re	52,1	23,2	23,7	0,9	H <sub>0,6</sub> PNO <sub>0,9</sub>
600	Re	52,8	23,6	23,2	0,5	H <sub>0,3</sub> PNO <sub>0,9</sub>
700	Re	54,5	24,4	20,8	0,2	H <sub>0,1</sub> PN <sub>0,8</sub> O <sub>0,9</sub>
750	Re	55,0	24,8	20,1	0,1	H <sub>0,07</sub> PN <sub>0,8</sub> O <sub>0,9</sub>

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung stimmt mit den Ergebnissen der Elementaranalyse überein (Abb. 3-65). Die geringen Wasserstoffgehalte spiegeln sich in den sehr schwachen NH-Valenzschwingungen, vor allem bei Produkten der niedrigen

Reaktionstemperaturen, wider. Unabhängig davon, ob die Thermolyse katalysiert wurde oder nicht, zeichnen sich die Spektren durch sehr breite Banden in den typischen Lagen für P–O–P-, P=N–P- und P–N-Valenz- und Deformationsschwingungen aus. Die genaue Zuordnung der beobachteten Banden ist in Tabelle 3-28 aufgeführt.



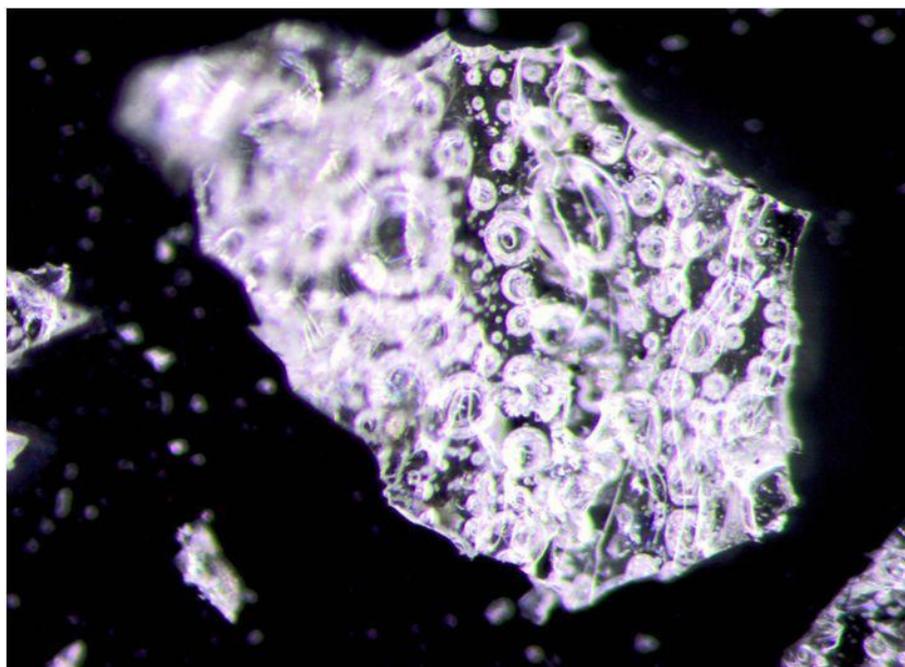
**Abb. 3-65** FT-IR-Spektren von H<sub>x</sub>PN<sub>y</sub>O<sub>z</sub>-Produkten, erzeugt unter in Klammern angegebenen Bedingungen, im Vergleich zu PNO ausgehend von PO(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

**Tab. 3-28** Zuordnung detektierter IR-Banden von  $H_xPN_yO_z$ -Produkten (a-d) im Vergleich zu PNO (e) aus  $PO(NH_2)$ .

Beobachtete Frequenz [ $cm^{-1}$ ]					Zuordnung der Banden
(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	
		3438 vw, br			$\nu(OH)$
3335 vw, br	3280 vw, br		3228 vw, br	3334 vw, br	$\nu(NH)$
1653 vw	1646 vw				
1302 vs, br	1305 vs, br	1363 vs, br	1307 vs, br	1308 vs, br	$\nu_{as}(P=N-P)$
970 vs, br	949 vs, br	939 vs, br	967 vs, br	975 vs, br	$\nu_{as}(P-O-P)$
		762 w			$\nu(PN)$
507 s	502 s	485 vs	500 s	505 vs	$\delta(P=N-P)/$ $\delta(P-O-P)$

s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder

Im Falle der nicht katalysierten Thermolyse entstehen röntgenamorphe, farblose Pulver. Die Zugabe der Metallpulver beeinflusst stark die Morphologie der Produkte. Es bilden sich leicht bis intensiv graue, glasartige Substanzen, die durch das freiwerdende Gas stark aufgebläht und beim Abkühlen erstarrt sind. Auf der Oberfläche beginnt die Glasbildung bereits bei 500 °C. Ab 750 °C sind die Proben sehr hart und spröde. In Abbildung 3-66 ist die Mikroskopaufnahme eines solchen Glasstücks mit eingeschlossenen Gasbläschen zu sehen.

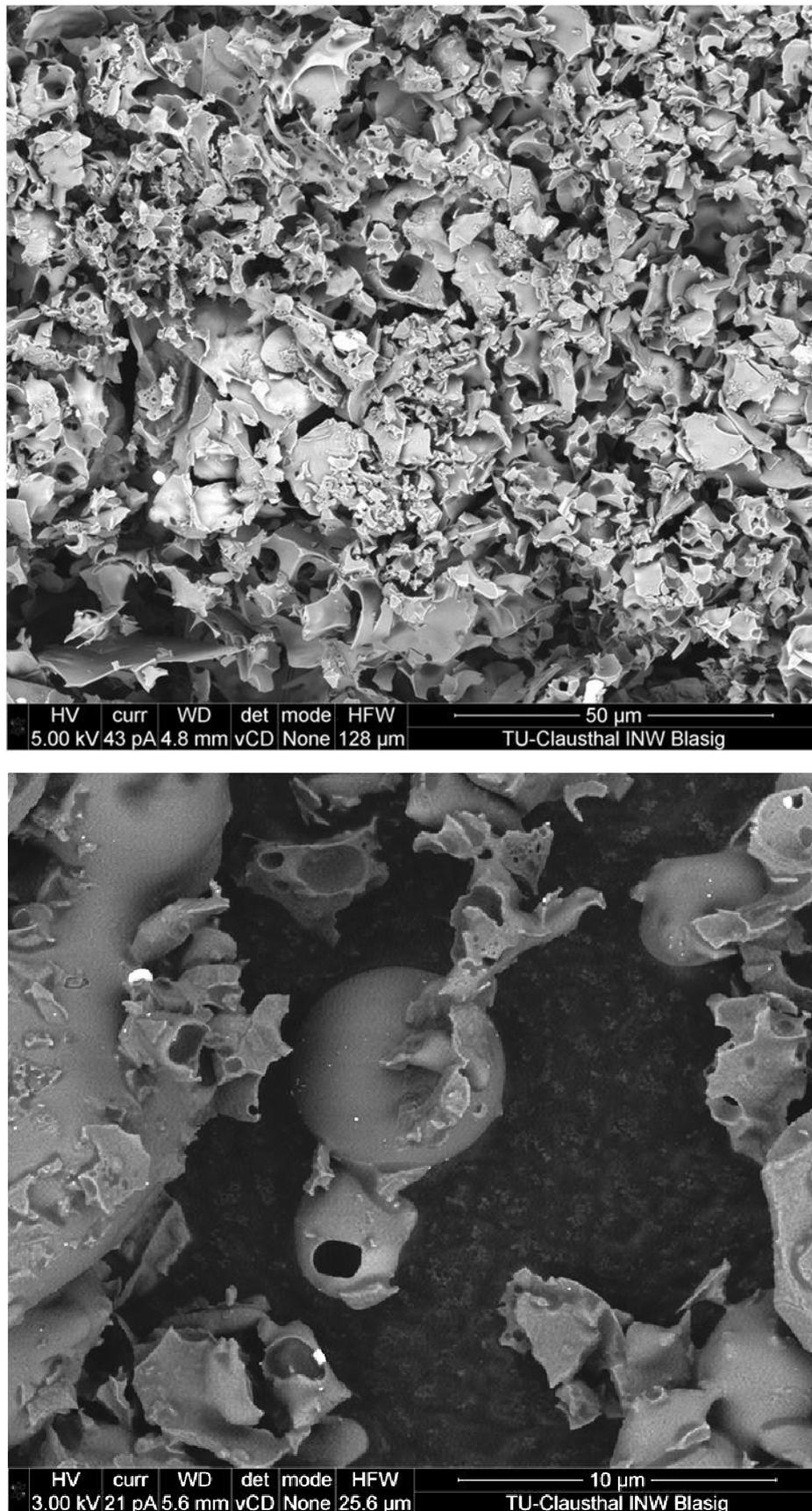


**Abb. 3-66** Lichtmikroskopische Aufnahme des mit Pt katalysierten Produkts nach 24 Stunden bei 800 °C.

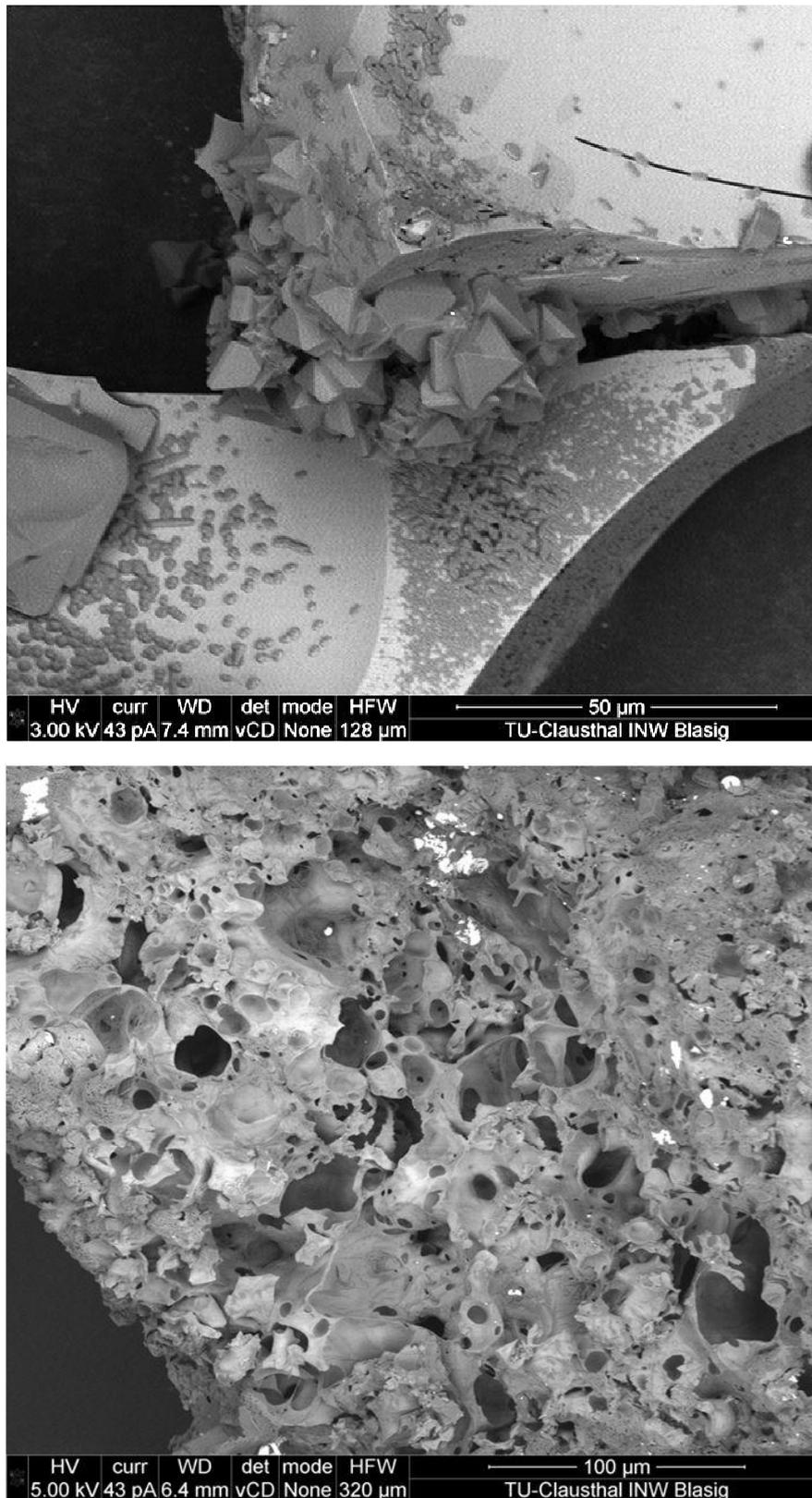
Die röntgenelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3-67 bis 3-69) verdeutlichen die Änderung des äußeren Erscheinungsbildes der Produkte in Abhängigkeit von der Thermolysedauer. In den ersten 24 Stunden entstehen einheitlich nur kompakte Strukturen. Dies ist insbesondere bei dem Produkt aus der platinkatalysierten Reaktion zu sehen (Abb. 3-68). Bedingt durch die schnell einsetzende  $\text{NH}_3$ - und  $\text{HCl}$ -Freisetzung bilden sich in der Substanz große Hohlräume mit Wandstärken von einigen Mikrometern. Die gezeigten Bruchstücke entstehen beim vorsichtigen zerdrücken der aufgeblähten Proben. Im Falle des Platins ist das Wachstum von PNO-Kristallen an der Kante zu sehen.

Das Verreiben der Proben nach der ersten Thermolysephase sorgt dafür, dass im weiteren Verlauf der Behandlung nun deutlich feinere Strukturen gebildet werden. Es entstehen entweder einzelne Hohlkörper von wenigen Mikrometern im Durchmesser, Schuppen von 40 bis 100 nm Dicke als auch schwammartige Gebilde.

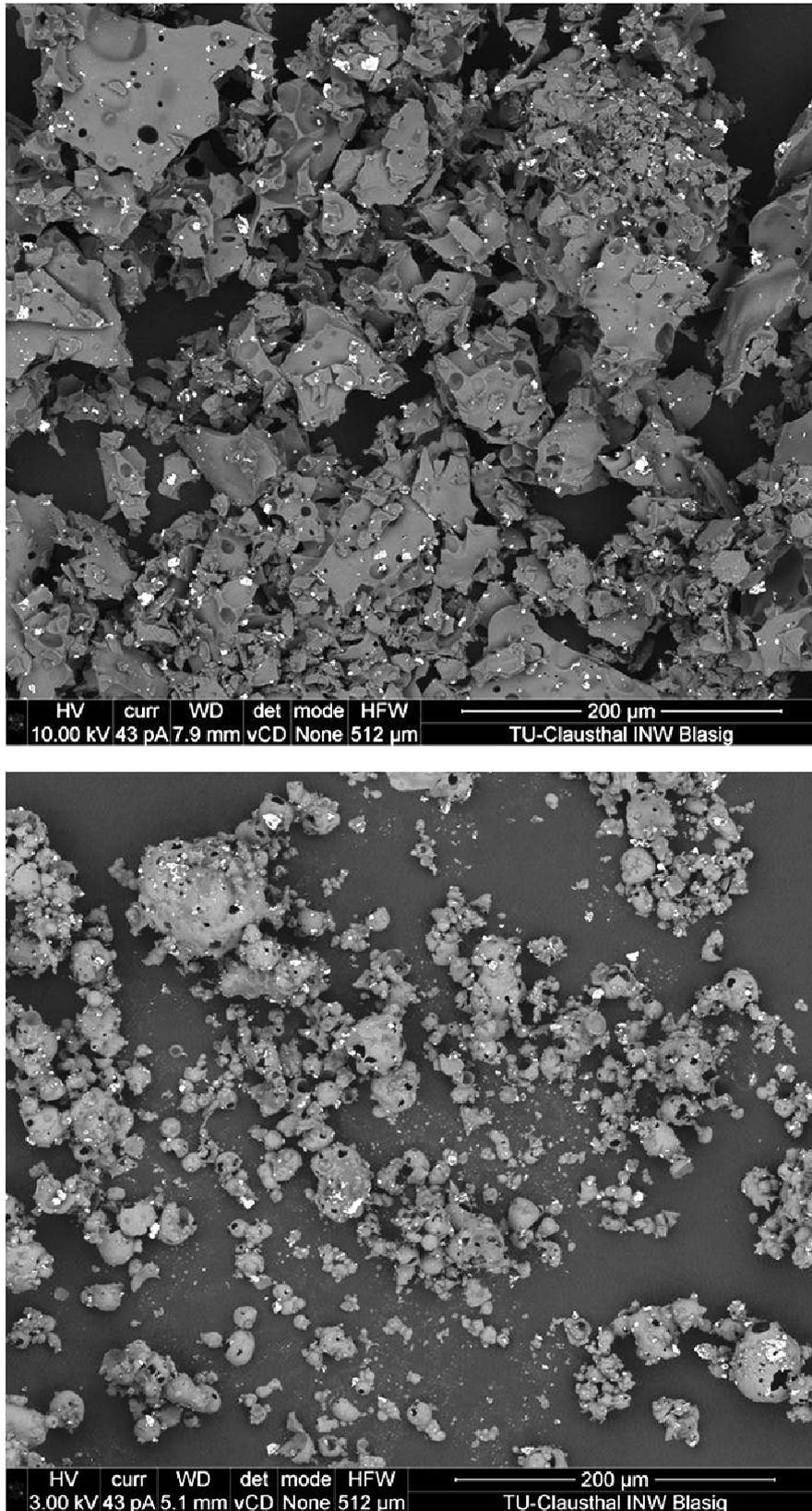
Die hell erscheinenden Flächen in den Aufnahmen sind die entsprechenden Metallpulverpartikel.



**Abb. 3-67** Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 800 °C mit Pd katalysierten Produkts nach 24 Stunden (oben) und 72 Stunden (unten).



**Abb. 3-68** Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 800 °C mit Pt katalysierten Produkts nach 24 Stunden mit PNO-Kristallen (oben) und 72 Stunden (unten).

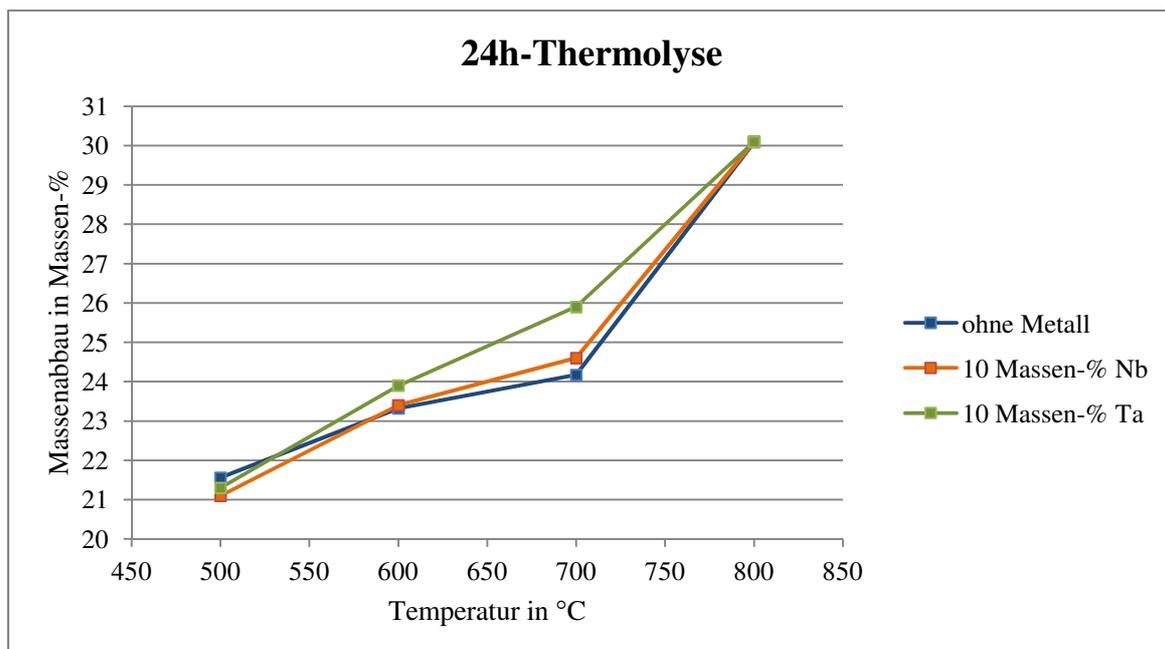


**Abb. 3-69** Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des bei 750 °C mit Re katalysierten Produkts nach 24 Stunden (oben) und 72 Stunden (unten).

Nachteilig auf die Reinheit der Produkte wirkt sich die bereits bei 750 °C stattfindende Phosphidbildung aus. In den metallkatalysierten Produkten wurden in geringen Mengen die Nebenprodukte  $\text{PdP}_2$ ,  $\text{PtP}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{P}$  bzw.  $\text{Re}_3\text{P}_4$  röntgenographisch nachgewiesen, wobei diese nicht unter dem Röntgenelektronenmikroskop erkennbar waren. Dasselbe gilt für die Produkte der Thermolyse bei 800 °C.

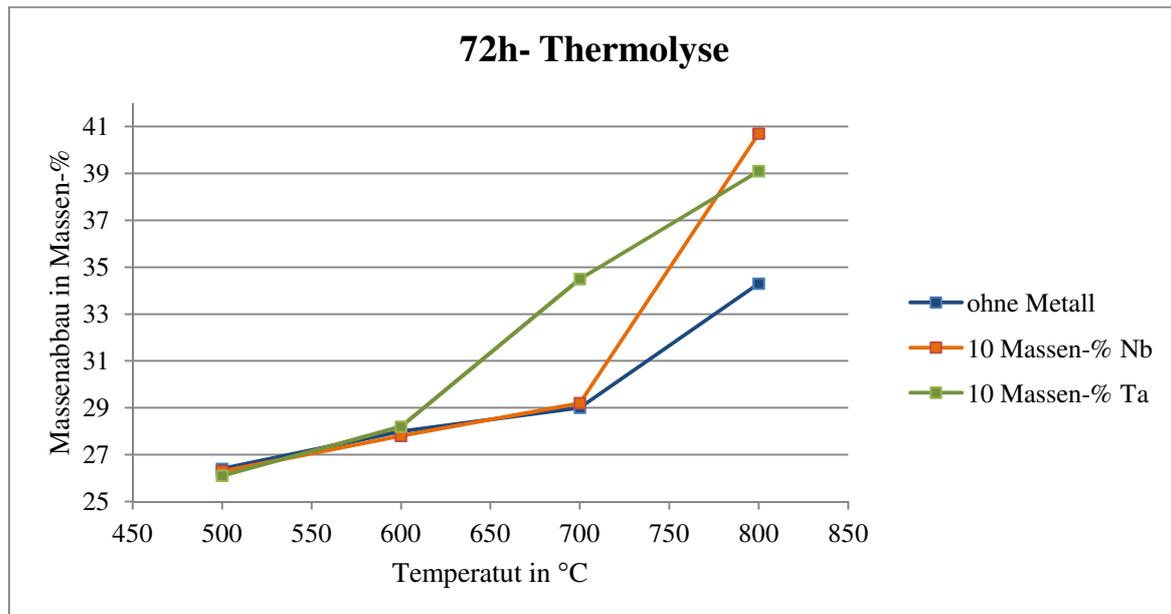
Die Refraktärmetallpulver Niob und Tantal sind aufgrund ihres unedleren Charakters deutlich reaktiver als Palladium und Platin. Die Kondensation wird deshalb stärker von Nebenreaktionen begleitet. Allerdings entstehen keine Phosphide. Stattdessen dient das eingesetzte PN-Eduktgemisch als Sauerstoff- und Stickstoffquelle und das Tantal reagiert bereits bei 700 °C zum Nitridoxid TaON. Daneben werden röntgenpulverdiffraktometrisch das PNO und das Nitridimid  $\text{PN}_2\text{H}$  in der kristallinen Phase nachgewiesen. Die Thermolyse bei 800 °C ergibt nur Tantaloxid  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  als Nebenprodukt. Die Oxidbildung setzt bei Nb schon bei 700 °C ein. Neben teilweise kristallinem PNO liegen die Oxide  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_{1,93}$  sowie  $\text{NbO}_{1,1}$  im Produkt vor. Das bei 800 °C gewonnene Produktgemisch enthält die Oxide  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ .

Beide Metalle zeigen eine sehr geringe katalytische Wirkung. Während der ersten Thermolysephase übertrifft der festgestellte Massenabbau nur im Falle des Tantals bei 700 °C um 2 Massen-% das Ergebnis der unkatalysierten Reaktion (Abb. 3-70).



**Abb. 3-70** Graphische Darstellung der Massenverluste während der ersten Thermolysephase.

Nach dreitägiger Thermolyse werden Massenverluste von 39 Massen-% für Niob und 40,7 Massen-% für Tantal erreicht (Abb. 3-71). Diese Ergebnisse liegen sehr nahe an den Massenverlusten durch Palladium mit 40,3 Massen-%. Im Vergleich zu Niob beeinflusst Tantal die Kondensation bei 700 °C stärker. An dieser Stelle werden für Ta rund 5 Massen-% mehr abgebaut als bei Niob bzw. metallfreier Thermolyse. Unterhalb von 600 °C ist keinerlei Wirkung zu beobachten.



**Abb. 3-71** Graphische Darstellung der Gesamtmassenverluste während der Thermolyse.

Der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald definierte den Katalysator als „ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern“ [158]. In Abhängigkeit davon, ob das/die Edukt/e und der Katalysator in identischen oder unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen, wird von der homogenen bzw. heterogenen Katalyse gesprochen.

In welche Kategorie die in vorliegender Arbeit betrachtete thermische Zersetzung von polymerem PN-Eduktgemisch ( $P/N = 1$ ) einzuordnen ist, kann nicht eindeutig gesagt werden. Einerseits liegen das Edukt und die verwendeten Übergangsmetallpulver in fester Phase vor. Das spricht für die homogene Katalyse. Andererseits setzt die beobachtete Glasbildung bei Temperaturen über 700 °C einen flüssigen Zustand voraus, sodass in diesem Fall die Bezeichnung „heterogene Katalyse“ berechtigter ist.

Die Edelmetalle Platin und Palladium sind besonders gut für die Hydrierung von z.B. gesättigten Kohlenwasserstoffen geeignet. Infolge der Chemisorption eines Wasserstoffmoleküls auf der Katalysatoroberfläche wird die Bindung zwischen den beiden Atomen geschwächt. Mit der formalen Übertragung von je zwei Wasserstoffatomen vom Katalysator auf die entsprechende C–C-Mehrfachbindung ist die Hydrierung vollzogen. Dabei spielt die spezifische Oberfläche des Katalysators die entscheidende Rolle. Bevorzugt werden Metallpulver, die in feinverteilter Form entweder elementar vorliegen oder meist an einem porösen, oxidischen Katalysatorträger wie Zeolithe aufgebracht sind.

Es existieren keine Informationen über die Wirkungsweise von Metallpulvern in einer Fest-Fest-Katalyse. Zur Untersuchung der katalytischen Wirkung von Rhenium, Palladium und Platin wurde deren Oberfläche näher analysiert. Dadurch sollte geklärt werden, warum die Thermolyse in Anwesenheit von Rhenium die besten Ergebnisse ergab. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit Hilfe eines Areameters nach DIN 66132 an nicht zerkleinerten Proben. Gemessen wurde die Fähigkeit der entsprechenden Metalloberfläche Stickstoff zu adsorbieren. Die Messungen ergaben, dass im Vergleich zu Palladium und Platin das Rheniumpulver eine doppelt so große spezifische Oberfläche besitzt (Tab. 3-29). Parallel durchgeführte rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen (Abb. 3-72 und 3-73), dass alle drei Metallpulver aus durchschnittlich 10,1 bis 25,6  $\mu\text{m}$  großen Agglomeraten bestehen. Diese setzen sich aus zahlreichen sphärischen Gebilden zusammen. Die durchschnittliche Größe dieser Primäreinheiten variiert zwischen 5  $\mu\text{m}$  für Platin und 75 nm für Rhenium. Das Rheniumpulver liegt partiell kristallin vor.

**Tab. 3-29** Zur Untersuchung der Metallpulveroberfläche.

Metall	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Durchschnittsgröße der Agglomerate [ $\mu\text{m}$ ]	Durchschnittsgröße der Primäreinheit [ $\mu\text{m}$ ]	Molmasse [g/mol]
Re	1	10,1	0,075	186,2
Pd	< 0,5	16,72	0,5	106,4
Pt	< 0,5	25,6	5	195,1

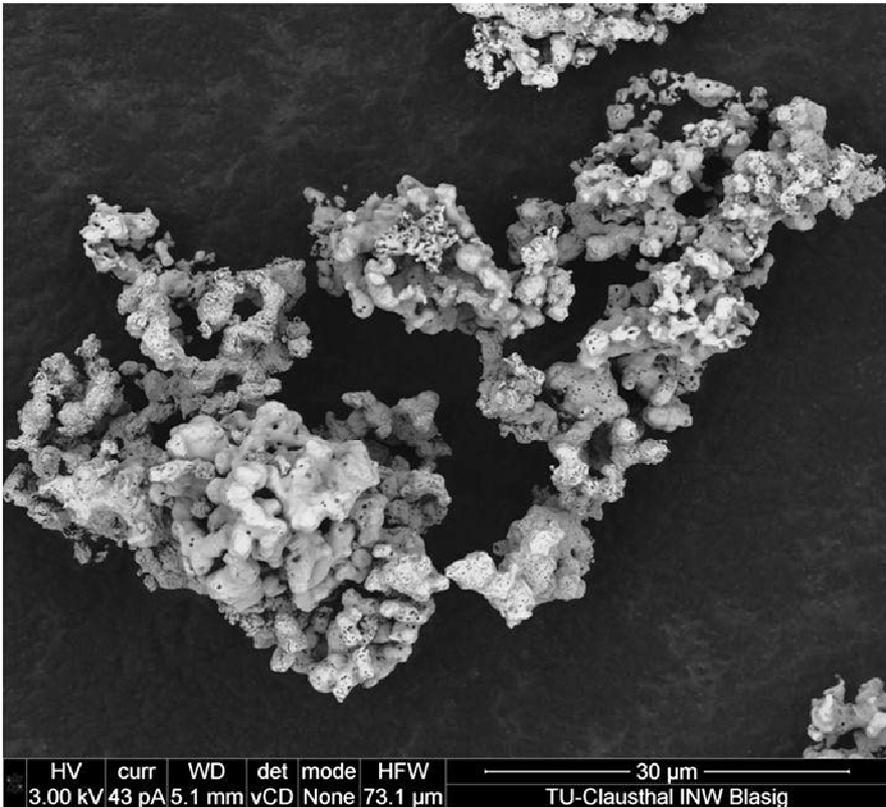
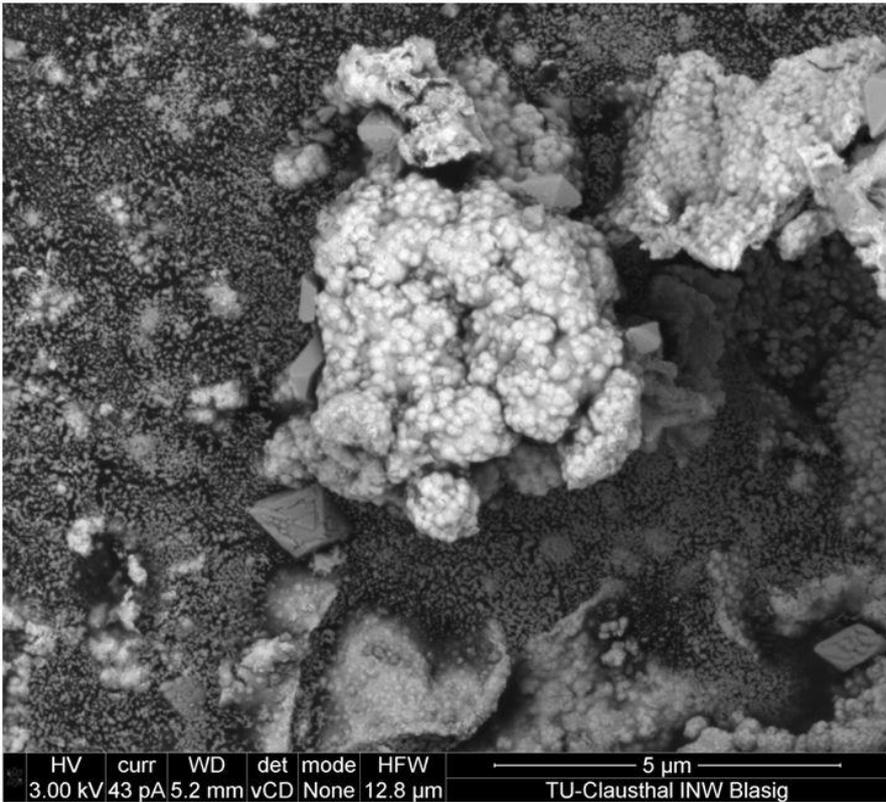
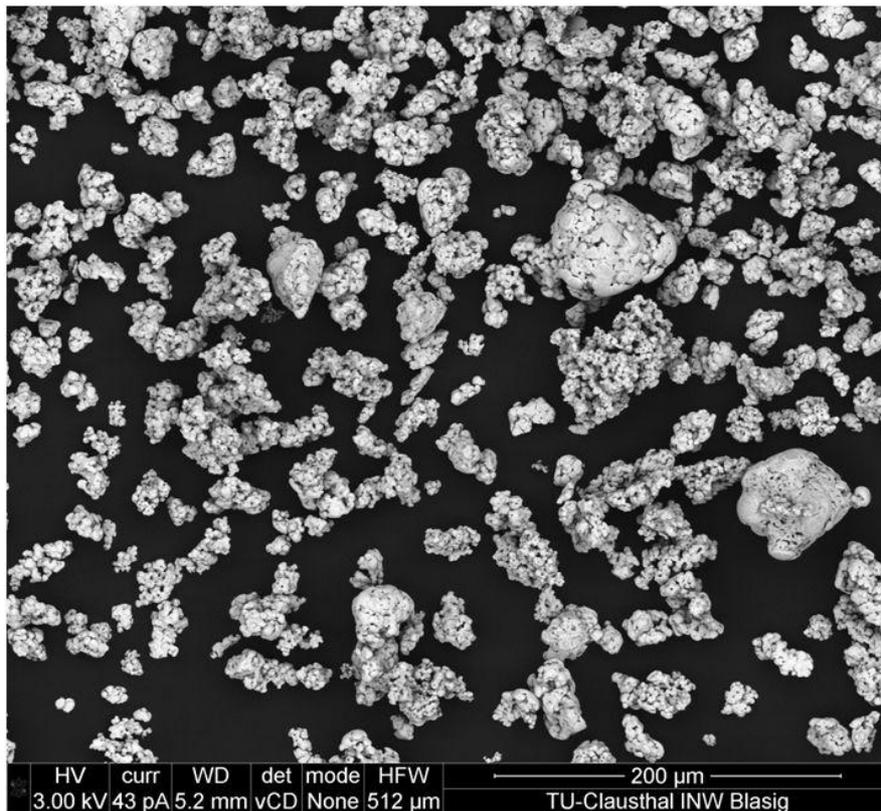


Abb. 3-72 Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme der Pulver Rhenium (oben) und Palladium (unten).



**Abb. 3-73** Röntgenelektronenmikroskopische Aufnahme des Platinpulvers.

Die geringe spezifische Oberfläche des verwendeten Platins spiegelt sich in den großen Agglomeraten wider (Abb. 3-73). Zudem hat Platin im Vergleich zu Rhenium und Palladium die höchste Molmasse von 195,1 g/mol. Die Metallpartikel werden zwar durch das Verreiben homogen im Edukt verteilt, dennoch ist die zur Verfügung stehende Kontaktfläche nicht ausreichend. Deshalb zeigt das Platin im Vergleich zu den beiden anderen Metallen eine schlechtere katalytische Wirkung.

Das Rhenium hat zwar ebenfalls eine große Molmasse, jedoch wird dies durch eine deutlich größere spezifische Oberfläche samt der nanopartikelgroßen Primäreinheiten kompensiert. Zudem lässt sich das Pulver mechanisch sehr leicht zerkleinern, sodass eine hohe Homogenität und eine große Kontaktfläche gegeben sind.

Die Reduktion der Metallpulvermenge auf 5 Massen-% bei 700 °C und sonst identischen Reaktionsbedingungen führt zu rund 5 Massen-% bei Rhenium und 8 Massen-% bei Platin niedrigeren Massenverlusten. Somit muss auch in der vorliegenden Fest-Fest-Katalyse die Metalloberfläche entscheidend die katalytische Wirkung beeinflussen. Durch die Anlagerung von P-NH<sub>2</sub>- bzw. NH-Gruppen an die Metalloberfläche werden die  $\sigma$ -Bindungen geschwächt, sodass die Abspaltung von Ammoniak beschleunigt wird.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Synthese von röntgenamorphen, wasserstofffreien Phosphor(V)-nitridoxiden ausgehend von den preisgünstigen und leicht zugänglichen Edukten  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_3$ . Das Ergebnis dieser Arbeit stellt eine dreistufige Synthese dar, die einen Reinigungszwischenschritt enthält:

- Syntheseschritt I: Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  ( $-75/-45$  °C)  
Syntheseschritt II: Thermolyse an der Luft (200/250 °C)  
Reinigungsschritt: Entfernung des Nebenprodukts  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
Syntheseschritt III: Hochtemperaturthermolyse (500 - 800 °C, mit/ohne Metallzusatz)

Zur Entwicklung dieses Verfahrens waren zunächst systematische Untersuchungen der für die Darstellung einheitlicher Ammonolyseprodukte notwendigen Reaktionsbedingungen von Bedeutung. Diese Untersuchungen zeigten, dass insbesondere die Reaktionstemperatur und das eingesetzte Molverhältnis der Edukte entscheidend die Produktbildung beeinflussen. Während bei  $-75$  °C und großem Ammoniaküberschuss einheitlich  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  entsteht, bilden sich bei  $-45$  °C und geringerem Ammoniaküberschuss zusätzlich  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$  und höher kondensierte Verbindungen.

Der zweite Syntheseschritt dient der Umwandlung der in Wasser leicht löslichen Ammonolyseprodukte in unlösliche Formen, damit der notwendige Schritt der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Entfernung integriert werden kann. Das Waschen der Thermolyseprodukte mit Wasser erspart Zeit, Energiekosten und ist umweltfreundlich, da keine organischen Lösungsmittel und Reagenzien verwendet werden.

Zur Identifikation des geeigneten Edukts für den zweiten Syntheseschritt des entwickelten Verfahrens wurden thermogravimetrische Untersuchungen ausgewählter Ammonolyseprodukte wie  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$  im Gemisch mit  $[(\text{NH}_2)_3\text{PNP}(\text{NH}_2)_3]\text{Cl}$ ,  $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$  sowie von bereits teilkondensierten Ammonolyseprodukten durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass prinzipiell alle Ammonolyseprodukte für den zweiten Verfahrensschritt geeignet sind. Alle erhaltenen Verbindungen sind wasserstabil. Die Untersuchungen zeigten außerdem, dass in Abhängigkeit von der verwendeten Atmosphäre unterschiedliche Produkte entstehen. Während in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit kondensierte Phosphor(V)-nitridoxide gebildet

werden, entstehen im Stickstoffstrom polymere Phosphor(V)-nitride. Zudem wurde gezeigt, dass durch die thermische Behandlung an der Umgebungsluft das Edukt zunächst hydrolysiert, bevor es dann infolge von Wärmeeinwirkung unter Ausbildung von P–NH–P-, P–O–P- und P=N–P-Brücken kondensiert. Somit ermöglicht die kontrollierte Teilhydrolyse der Ammonolyseprodukte einen einfachen Zugang zu PNO aus  $\text{PCl}_5$  und Ammoniak.

Der letzte Syntheseschritt ist notwendig, um die dreidimensionale Netzstruktur der Endprodukte auszubilden, sodass nach 72 Stunden nahezu wasserstofffreie Produkte der allgemeinen Formel  $\text{H}_x\text{PN}_y\text{O}_z$  mit  $1,3 \geq x \geq 0,1$ ;  $1,6 \geq y \geq 1,1$  und  $0,9 \geq z \geq 0,7$  entstehen. Der Einfluss der Thermolysetemperatur sowie der Thermolysedauer auf die Produktbildung ist von großer Bedeutung. Mit der Steigerung der beiden Parameter konnte eine deutliche Erniedrigung der Restwasserstoffgehalte festgestellt werden, wobei ab  $750\text{ °C}$  verstärkt die Zersetzung des Produkts einsetzt und zu Massenverlusten führt.

Um den hohen energetischen Aufwand während des letzten Thermolyseschritts zu vermeiden, wurden zur Optimierung des erarbeiteten Verfahrens zwei Methoden erfolgreich angewendet. Der Einsatz einer Rührvorrichtung führte bereits nach 3,5 Stunden bei  $750\text{ °C}$  zu PNO mit 0,3 Massen-% an Restwasserstoff ohne Beginn einer Zersetzung. Wird der letzte Syntheseschritt durch Zugabe von Metallpulvern (Pt, Pd und Re) in einem Strömungsrohr ohne Rührvorrichtung katalysiert, bilden sich bereits bei  $500\text{ °C}$  PNO-Produkte mit einem Restwasserstoffgehalt von 0,9 Massen-%. Ohne Metallkatalyse entsteht bei gleichen Reaktionsbedingungen PNO mit 1,9 Massen-% an Wasserstoff. Als optimale Katalysatoren zeigten sich Rhenium, gefolgt von Palladium und Platin. Die spezifische Oberfläche der eingesetzten Metallpulver ist sehr wahrscheinlich für ihre katalytische Wirkung mitverantwortlich. Die Metalle Magnesium, Aluminium, Niob und Tantal sind aufgrund der starken Nebenproduktbildung als Katalysatoren ungeeignet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Morphologie der synthetisierten Phosphor(V)-nitride und -nitridoxide. Unter dem Einsatz der erwähnten Metallpulver wurde nicht nur der Verlauf der Thermolyse, sondern auch die Morphologie der Produkte beeinflusst. Insbesondere bei höheren Temperaturen kam es zur Glasbildung. Daneben lagen Sphäroide mit einem Durchmesser von 80 nm bis hin zu wenigen Mikrometern vor sowie Schuppen von 40 - 100 nm Dicke und auch schwammartige Gebilde.

Die Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgte in erster Linie spektroskopisch (FT-IR- und FT-Raman-Spektroskopie), massenspektrometrisch, röntgenographisch (XRD, XPS), optisch (FEREM) und elementaranalytisch.

Die Untersuchung der katalytischen Wirkung von Metallpulvern in der Synthese von Phosphor(V)-nitridoxiden stellt einen Meilenstein in der Forschung dar. Die dazu durchgeführten Versuche ergaben überaus positive Ergebnisse. Allerdings ist der Einsatz von reinen Metallpulvern als Vollkatalysatoren ein wichtiger Kostenfaktor. Eine mögliche Alternative dürfen deshalb sogenannte „Trägerkatalysatoren“ sein. Hierbei wird das katalytisch aktive Metall als dünne Schicht auf Trägermaterialien mit großer Oberfläche aufgebracht. Als Trägermaterialien sind z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivkohlen oder keramische Festkörper geeignet. Es entstehen hocheffiziente Katalysatoren mit großer spezifischer Metalloberfläche.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] M. Becke-Goehring, W. Lehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 127.
- [2] E. Steger, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 266.
- [3] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 121.
- [4] J. Liebig, F. Wöhler, *Ann. Chem.* **1834**, 11, 139.
- [5] H. Rose, *Ann. Chem.* **1834**, 11, 131.
- [6] H. N. Stokes, *Z. Anorg. Chem.* **1899**, 19, 36.
- [7] H. Moureu, P. Rocquet, *Compt. rend.* **1933**, 197, 1643.
- [8] H. Moureu, P. Rocquet, *Compt. rend.* **1935**, 200, 1407.
- [9] M. Becke-Goehring, K. Niedenzu, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2072.
- [10] L. F. Audrieth, F. B. Sowerby, *Chem. Ind.* **1959**, 748.
- [11] R. Klement, O. Koch, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 333.
- [12] Patentoffenlegungsschrift DE 198 38 718 A1.
- [13] H. Krässig, *Lenzinger Berichte* **1976**, 40, 125.
- [14] Patent US 474 19 71.
- [15] W. Xiong, L. Chen, D. Wang, F. Song, Y. Wang, *Chin. J. Polym. Sci.* **2012**, 1, 72.
- [16] S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil, M. Klatt, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 264, 48.
- [17] Patent CA 028 124 53.
- [18] Patentoffenlegungsschrift DT 25 16 915 A1.
- [19] Patentoffenlegungsschrift DT 26 08 018 A1.
- [20] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 846.
- [21] Z. Meng, Y. Peng, Z. Yang, Y. Qian, *Chemistry Letters* **2000**, 11, 1252.
- [22] L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7, 643.
- [23] A. Stock, H. Grüneberg, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2573.
- [24] Patent GB 146 16 15.
- [25] Bruker Optik GmbH, *OPUS-Spektroskopiesoftware 3.1*, Bremen **2001**.
- [26] D. Stoe & Cie, *Software-Paket Stoe Stadi P (WinXPow)*, Darmstadt **1999**.
- [27] International Centre for Diffraction Data, *Software Powder Diffraction Files*, Newtown Square **2004**.
- [28] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical surface analysis by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, Chichester **1990-1992**.

- [29] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg Lehrbuch physikalische Chemie, Vieweg, Braunschweig **1995**.
- [30] Du Pont / TA Instruments, *General Analysis Utility Program V 2.0*, Wilmington **1987**.
- [31] Origin Lab Corporation, *7.5G Origin*, Northampton **2006**.
- [32] TA Instruments, *Software Thermal Solutions*, Alzenau **1997**.
- [33] TA Instruments, *Software Universal Data Analysis*, Alzenau **1997**.
- [34] M. Becke-Goehring, B. Scharf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 320.
- [35] M. Kingston, *Dissertation, Universität Bremen, Bremen* **2002**.
- [36] H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compound: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, New York, London **1972**.
- [37] G. Gore, *Proc. Roy. Soc.* **1872**, 20, 441.
- [38] G. Gore, *Proc. Roy. Soc.* **1873**, 21, 140.
- [39] E. C. Franklin, C. A. Kraus, *Am. Chem. J.* **1898**, 20, 820.
- [40] J. Bronn, *Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel*, Springer, Berlin **1905**.
- [41] J. Jander, C. Lafrenz, *Chemische Taschenbücher: Wasserähnliche Lösungsmittel*, Verlag Chemie, Berlin **1968**.
- [42] *Nitrogen (fixed)-Ammonia*, U.S. Geological survey, *Mineral Commodity Summaries*, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2009-nitro.pdf>, aufgerufen am 07.05.2013.
- [43] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin **2007**.
- [44] GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, *Phosphorpentachlorid*, [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/003000.xml?f=templates\\$fn=print.htm#1100](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/003000.xml?f=templates$fn=print.htm#1100), aufgerufen am 07.05.2013.
- [45] L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 293, 147.
- [46] M. Rouault, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1938**, 207, 620.
- [47] M. Magat, G. Wettruff, H. Moureu, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1937**, 205, 276.
- [48] D. Clark, H. M. Powell, A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1942**, 642.
- [49] H. Gerding, H. Houtgaraaf, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1955**, 74, 5.
- [50] D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1052.
- [51] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 303.
- [52] A. Schmidpeter, C. Weingand, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 573.
- [53] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 1732.
- [54] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 127.

- [55] A. V. Kirsanov, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **1954**, 4, 646.
- [56] M. Becke-Goehring, T. Mann, H. D. Euler, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 193.
- [57] M. Becke-Goehring, W. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 281.
- [58] M. Becke-Goehring, W. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 333, 128.
- [59] M. Becke-Goehring, W. Gehrmann, W. Goetze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 326, 127.
- [60] A. V. Kirsanov, *J. allg. Chem. (russ.)* **1952**, 22, 1346.
- [61] I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Angew. Chem. (russ.)* **1960**, 30, 3044.
- [62] M. Becke-Goehring, E. Fluck, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 382.
- [63] H. R. Allcock, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 153.
- [64] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 1381.
- [65] M. Becke-Goehring, B. Scharf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 287.
- [66] H. Schadow, B. Thomas, H.-A. Lehmann, L. Meznik, *Z. Chem.* **1984**, 24, 445.
- [67] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1995**, 1, 3467; G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3<sup>rd</sup> Ed., J. Wiley & Sons, London **2004**.
- [68] H. Jacobs, R. Kirchgrässner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 125.
- [69] S. Horstmann, *Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth* **1997**.
- [70] F. Golinski, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 695.
- [71] F. B. Sowerby, L. F. Audrieth, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2670.
- [72] M. Hoffmann, *Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth* **1999**.
- [73] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Phosphorus Compound, Inorganic*, 6<sup>th</sup> Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2002**.
- [74] *The MAK Collection for Occupational Health and Safety, Phosphorylchlorid* (Eds: Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG), Wiley-VCH, Weinheim **1984**.
- [75] Patent US 418 39 05.
- [76] Patent DE 119 43 82.
- [77] M. M. Achmatowicz, O. R. Thiel, J. T. Colyer, J. Hu, M. V. S. Elipse, J. Tomaskevich, J. S. Tedrow, R. D. Larsen, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, 14, 1490.
- [78] T. Kaspas, R. F. Griffiths, *J. Hazard. Mater.* **2001**, A81, 223.
- [79] R. F. Hudson, G. Moss, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3599.
- [80] J. H. Gladstone, *J. Chem. Soc.* **1869**, 22, 15.
- [81] M. Becke-Goehring, K. Niedenzu, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1768.
- [82] Patent US 258 21 81.
- [83] Patent CA 54 60 56 (A).

- [84] Patent US 368 59 74.
- [85] Z. T. Wakefield, B. B. Luff, J. J. Kohler, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17, 94.
- [86] R. Klement, H. Bär, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, 300, 221.
- [87] M. Becke-Goehring, K. Niedenzu, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1771.
- [88] E. Steger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 114.
- [89] K. Landskron, *Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München* **2001**.
- [90] E. Steger, G. Mildner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 332, 314.
- [91] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1992.
- [92] Q. Guo, Q. Yang, L. Zhu, C. Yi, Y. Xie, *J. Mater. Res.* **2005**, 20, 325.
- [93] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, *J. Chem. Soc.* **17**, 17, 225.
- [94] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, *Ann. Chem. Phys.* **1864**, 3, 465.
- [95] C. W. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 137.
- [96] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken, M. A. Whitehead, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2423.
- [97] E. Steger, R. Stahlberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 326, 243.
- [98] J. A. Barth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 420, 280.
- [99] A. C. Chapman, N. L. Paddock, *J. Chem. Soc.* **1962**, 635.
- [100] L. W. Daasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3403.
- [101] W. Schnick, J. Lücke, F. Krumeich, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 281.
- [102] J. Lücke, *Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Bonn* **1994**.
- [103] M. Kajiwara, Y. Kurachi, H. Saito, *J. inorg. nucl. Chem.* **1980**, 42, 171.
- [104] R. Pietschnig, M. Fechtelkord, S. Spirk, G. N. Rechberger, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, 18, 272.
- [105] F. Tessier, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 148.
- [106] E. Steger, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 266.
- [107] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 221.
- [108] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2548.
- [109] F. Karau et al., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6841.
- [110] F. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 135.
- [111] F. Karau, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 231.
- [112] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 429.
- [113] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. N. Miller, *Latv. PSR Zinat. Akad. Verstis, Kim. Ser.* **1990**, 3, 299.
- [114] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, 87, 101.

- [115] W. Schnick, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, 76, 183.
- [116] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 857.
- [117] W. Schnick, U. Berger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 830.
- [118] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 19.
- [119] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 208.
- [120] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 213.
- [121] F. Wester, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1281.
- [122] A. Stock, H. Grüneberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 314.
- [123] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 620.
- [124] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1938.
- [125] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1873.
- [126] P. Kroll, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3530.
- [127] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2643.
- [128] K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 626, 1465.
- [129] Patent FR 67 43 70.
- [130] Patent FR 68 31 87.
- [131] S. Veprek, J. Roos, *J. Phys. Chem. Solids* **1976**, 36, 554.
- [132] W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 942.
- [133] H. Moureu, P. Rocquet, *Bull. Soc. Chim. France* **1936**, 3, 1801.
- [134] J. M. Léger, J. Haines, C. Chateau, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 1447.
- [135] A. Le Sauze, J. Haines, C. Chateac, J. M. Léger, R. Marchand, *Mater. Sci. Forum* **2000**, 325-326, 77.
- [136] S. J. Sedlmaier, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 4358.
- [137] L. Boukbir, R. Marchand, B. Y. Laurent, *Ann. Chim. Fr.* **1989**, 14, 475.
- [138] J. M. Léger, J. Haines, L. de Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, S. Hill, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 145.
- [139] C. Chateau, J. Haines, J. M. Léger, A. Le Sauze, R. Marchand, *Am. Miner.* **1999**, 84, 207.
- [140] D. Baumann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4707.
- [141] G. Wettruff, *Compt. rend.* **1937**, 205, 668.

- [142] W. Feldmann, *Z. Chem.* **1986**, 26, 448.
- [143] T. Millers, A. Vitola, *Inorganic Compounds of Phosphorus with Nitrogen.*, Zinatne, Riga **1986**.
- [144] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 265.
- [145] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York **1999**.
- [146] L. S. Dake, D. R. Baer, D. M. Friedrich, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 1634.
- [147] J. J. Benítez, Díaz, Y. Laurent, J. A. Odriozola, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 687.
- [148] H. Hbib, M. H. Bonnaud, R. Marchand, A. Quermerais, *Thin Solid Films* **1997**, 310, 1.
- [149] R. Gresch, M. R. Müller-Warmuth, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **1979**, 34, 127.
- [150] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 99, 178.
- [151] B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales, J. B. Bates, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, 183, 297.
- [152] F. Muñoz, L. Pascuala, A. Durãna, J. Rocherullé, R. Marchand, *C. R. Chimie* **2002**, 5, 731.
- [153] P. Grande, P. Pastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, *Appl. Catal. A* **1994**, 114, 191.
- [154] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornes, A. Frau, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1996**, 163, 392.
- [155] L. M. Gandia, R. Malm, R. Marchand, R. Conanec, Y. Laurent, M. Montes, *Appl. Catal. A* **1994**, 114, L1.
- [156] E. Gueguen, S. Delsarte, V. Peltier, R. Conanec, Y. Laurent, J. Grange, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 2007.
- [157] J. J. Benítez, J. Oviedo, J. Fernandez-Sanz, J. A. Odriozola, *Mater. Sci. Forum* **2000**, 325-326, 313.
- [158] *Wilhelm Ostwald - Biographical*,  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwald-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwald-bio.html),  
aufgerufen am 25.6.2013.

## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Arnold Adam danke ich für das freundliche Überlassen des interessanten Themas und für die große Freiheit in Detailfragen bei der Gestaltung der praktischen Arbeiten.

Frau Priv.-Doz. Dr. Mimoza Gijkaj möchte ich für die Übernahme des Koreferates und Ihre stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Dr. Christoph Schnitter von der H.C. Starck GmbH danke ich für sein Vertrauen und fachliche Mitwirkung im Rahmen des Projekts. Außerdem danke ich Herrn Dr. Jan Sunderkoetter und seinem Team für die durchgeführten Phosphor- und Chlorbestimmungen.

Besonders möchte ich Frau Karin Bode für die unzähligen IR- und Ramanmessungen sowie Elementaranalysen danken. Außerdem danke ich ihr herzlich für die tolle Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Büro.

Für die Aufnahme zahlreicher Pulverdiffraktogramme und deren Auswertung danke ich Frau Henrike Rempel sowie Herrn Philipp Schlender. Bei Frau Petra Lassen bedanke ich mich für die Bestimmung der Chlor- und Phosphorgehalte in löslichen Proben.

Herrn Werner Bischof danke ich für die Bestimmung der Sauerstoffgehalte, Frau Maïke Weigert für die Aufnahmen der Massenspektren. Bei Herrn Dr. Sebastian Dahle bedanke ich mich für die Durchführung von XPS-Messungen sowie seine Geduld und Hilfe bei der Auswertung der Spektren.

Allen Mitarbeitern des IAAC möchte ich für das angenehme Arbeitsklima danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Ehemann Andreas für die liebevolle Unterstützung und für seine Geduld während des gesamten Studiums und der Promotion sowie für die Erziehung und Betreuung unserer Söhne in meiner Abwesenheit.

Bei meinen Kindern Benjamin und Daniel bedanke ich mich für deren stets gute Laune. Sie schaffen es immer wieder, mich aufzumuntern.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Eltern und Schwestern, die immer für mich da sind und mich stets auf meinem Weg unterstützt haben.

## **Eidesstattliche Erklärungen**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

---

Tatjana Artys

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

Tatjana Artys

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Tatjana Artys  
Diplom-Chemikerin  
Geboren am 12. Mai 1980 in Tschagly (Kasachstan)

### Berufs- und Praxiserfahrungen

Seit 10/2009	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal
07/2009 – 08/2009	Industriepraktikum bei der H. C. Starck GmbH, Goslar Bereich für Forschung und Entwicklung
Projektarbeit	„Herstellung von wasserlöslichen, kristallinen Verbindungen des Tantals“
11/2007 – 09/2009	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Clausthal

### Studium

Seit 10/2009	TU Clausthal, Promotion in Kooperation mit der H.C.Starck GmbH, Goslar
Promotionsthema	„Untersuchungen zur Synthese polymerer Phosphor(V)-nitride und -nitridoxide aus Ammonolyseprodukten des Phosphor(V)-chlorids und Phosphorylchlorids“
09/2011 – 12/2011	Elternzeit
10/2002 – 07/2009	TU Clausthal, Chemiestudium, Abschlussnote: 1,2
Diplomarbeitsthema	„Synthese, Kristallstrukturen und schwingungsspektroskopische Charakterisierung neuer komplexer Oxidverbindungen des Niobs“
10/2005 – 09/2006	Elternzeit

**Schulbildung**

08/1999 – 06/2002	Hölty-Gymnasium, Celle (Allgemeine Hochschulreife)
08/1997 – 07/1999	Realschule auf der Heese, Celle (erweiterter Sekundarabschluss I)
02/1996 – 07/1997	Neustädter Hauptschule, Celle
09/1996 -12/1995	Mittelschule, Tschamolgan (Kasachstan)