

EBERHARD STEGER

Zur Konstitution des Phosphams und verwandter Verbindungen auf Grund der Infrarotspektren¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 17. März 1960)

Das in klassischer Weise hergestellte Phospham ist als ungeordnetes Haufwerk von P-Atomen, verbunden durch Stickstoff- und Amidobrücken aufzufassen. Die Gruppierung $P=N-P$ gibt eine Bande mit dem Maximum bei 1280/cm, $P-NH-P$ bei 950/cm, wie an Vergleichssubstanzen gezeigt werden kann. Die definierteren Phosphame, erzeugt durch Hineingeben bestimmter Phosphornitri-
ringe, lassen diese im Spektrum nicht mehr erkennen. Für Phosphorstickstoff
und Phosphoroxynitrid wird ein ähnlicher ungeordneter Aufbau gefunden.

Das Phospham, jenes unlösliche, unschmelzbare, amorphe Produkt der Formel PN_2H ist schon von DAVY 1811 dargestellt und dann von ROSE, LIEBIG und WÖHLER, GERHARDT und anderen untersucht worden. Hinzu kamen die ähnlich beschaffenen Verbindungen PNO, PNS und P_3N_5 .

Die ältere Literatur findet man in den Handbüchern²⁾, eine neuere monographische Behandlung i. c.³⁾. Zu dieser letzteren wären die Untersuchungen von STOCK und Mitarbeitern nachzutragen^{4,5)}. Der makromolekulare Charakter der Stoffe ist um 1935 erkannt worden^{6,7)}. Untersuchungen der neuesten Zeit sind auch auf die monomeren Reaktionsprodukte der Phosphorhalogenide mit Ammoniak gerichtet gewesen⁸⁻¹¹⁾, es sind aber auch neue Bildungsweisen und Reaktionen phosphamähnlicher Hochpolymerer beschrieben worden^{8,12,13)}.

Für das Bauprinzip des Phosphams gibt es noch keine irgendwie bewiesene Vorstellung. Die Schwierigkeit konstitutioneller Aussagen bei diesen Stoffen folgt aus dem inerten Charakter und besonders auch, weil sie noch nicht kristallisiert erhalten

¹⁾ Vgl. E. STEGER, *Mittel.-Bl. d. Chem. Ges. i. d. DDR, Sonderheft 1957*, 41, und *Angew. Chem.* **69**, 145 [1957].

²⁾ GMELIN-KRAUT, *Handbuch d. anorg. Chem. Heidelberg 1907*, Phosphorband, S. 206. Verlag C. Winter's Universitätsbuchhandlung, oder SCHENCK in Abeggs *Handbuch*, 3. Bd., 3. Abteil., Leipzig 1907, Verlag S. Hirzel.

³⁾ L. F. AUDRIETH, R. STEINMAN und A. D. F. TOY, *Chem. Reviews* **32**, 109 [1943].

⁴⁾ A. STOCK und B. HOFFMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **36**, 314 [1903].

⁵⁾ A. STOCK und H. GRÜNEBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 2573 [1907].

⁶⁾ H. MOUREU und G. WETROFF, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **201**, 1381 [1935]; **204**, 51, 436 [1937]; *Bull. Soc. chim. France* **4**, 918, 1233 [1937].

⁷⁾ G. WETROFF, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **205**, 668 [1937].

⁸⁾ R. KLEMENT und O. KOCH, *Chem. Ber.* **87**, 333 [1954].

⁹⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, *Chem. Ber.* **89**, 1768 [1956].

¹⁰⁾ M. BECKE-GOEHRING und K. NIEDENZU, *Chem. Ber.* **90**, 2072 [1957].

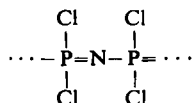
¹¹⁾ M. BECKE-GOEHRING und J. SCHULZE, *Chem. Ber.* **91**, 1188 [1958].

¹²⁾ H. BODE und H. CLAUSEN, *Z. anorg. allg. Chem.* **258**, 99 [1944].

¹³⁾ G. RATZEL, *Dissertat. Univ. Heidelberg 1958*.

werden konnten (außer P_3N_5 ¹⁴), vgl. auch ¹²). Das diffuse Röntgenbeugungsbild z. B. von PNO⁷) ist nicht ausgewertet worden. Aussichtsreich schien aber die Anwendung der Infrarotspektroskopie.

Allerdings ist bei Hochpolymeren die Auskunft aus den Schwingungsspektren meist nicht erschöpfend. Wegen der begrenzten Kopplung zwischen den einzelnen Gliedern ist das Spektrum ganz oder bis zu einem hohen Grade das der monomeren Einheit. Die vorliegende Untersuchung kann deshalb nur bis zur Identifizierung der Baugruppen gehen. Als Vergleichssubstanzen werden hochpolymeres Phosphornitrilchlorid und Imidopolyphosphorsäure — sonst meist als Poly-Phosphimsäure benannt — herangezogen. Diese Stoffe selbst sind noch nicht soweit bekannt, daß ihre Konstitution völlig sicher wäre. Für das hochpolymere Phosphornitrilchlorid stellt R. A. SHAW die verschiedenen Ansichten der einzelnen Autoren zusammen¹⁵). Für unsere Zwecke genügt es, $(PNCl_2)_\infty$ als ein Kettenpolymeres nach dem Prinzip



anzusehen, welches in nicht näher bekannter Weise weiter verbunden ist. Die Phosphimsäuren andererseits sind auch als Phosphornitrilsäuren bezeichnet worden³), ohne daß damit aber eine Hypothese über ihre Konstitution ausgesprochen werden sollte¹⁶). Die Phosphimat-Konstitution wird hier zugrunde gelegt wegen der spektroskopischen Ergebnisse beim trimeren Natriumamidophosphimat¹⁷). Die entgegengesetzten Ergebnisse einer Infrarotuntersuchung¹⁸) sind inzwischen richtiggestellt worden¹⁹).

DISKUSSION DES PHOSPHAMSPEKTRUMS

Das IR-Spektrum des Phosphams (Abbild. 1) zeigt im untersuchten Bereich breite Banden oder besser Absorptionsgebiete von je etwa 200 bis 300/cm Halbwertsbreite, aber mit einer ganz ausgeglichenen Kontur. Dieses Spektrum muß seiner Form nach als Ausdruck des amorph-polymeren Charakters angesehen werden. Die Absorption der NH-Valenzschwingungen erstreckt sich von etwa 2400 bis 3500/cm mit einem Hauptmaximum von 3000 bis 3200/cm und einem Nebenmaximum bei 2700/cm. Daß Gruppen N—H vorliegen, ist daraus zu ersehen, daß keine NH-Deformationsschwingung einer NH_2 - oder NH_3 -Gruppe zu beobachten ist. Diese Gruppen geben starke bis mittlere Infrarotabsorptionen von großer Lagekonstanz. Die Deformationsschwingungen der NH-Gruppe aber sind meist nur sehr schwach oder oft überhaupt nicht gefunden worden²⁰).

¹⁴) E. O. HUFFMANN, G. TARBUTTON, G. V. ELMORE, A. J. SMITH und M. G. ROUNTREE, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1765 [1957].

¹⁵) JUPAC Symposium über Makromoleküle, Sektion IV B 2 [1959].

¹⁶) L. F. AUDRIETH, Privatmitteil.

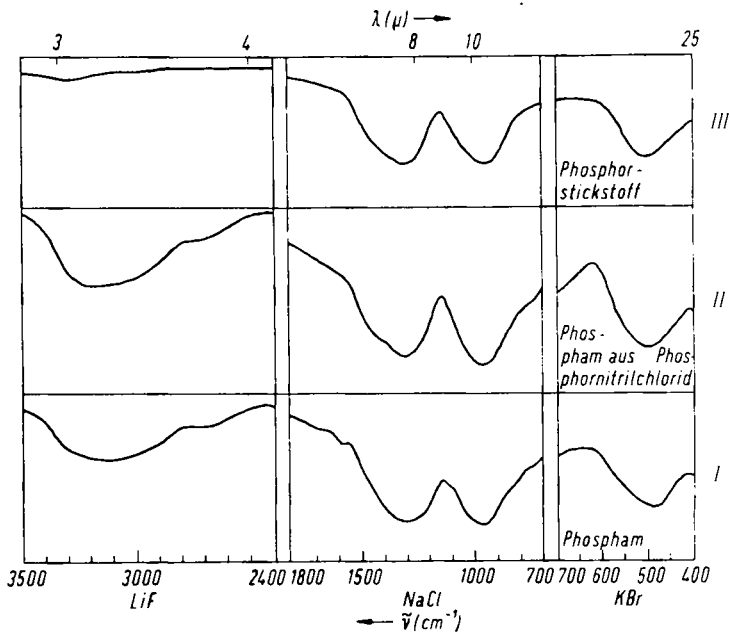
¹⁷) A. SIMON und E. STEGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **277**, 209 [1954].

¹⁸) D. E. C. CORBRIDGE und J. LOWE, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 4555.

¹⁹) J. v. PUSTINGER JR., W. T. CAVE und M. L. NIELSEN, *Spectrochim. Acta [London]* **1959**, 909.

²⁰) L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Übers. W. BRÜGEL, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955, S. 203; J. LECOMTE in *Handbuch d. Physik*, Bd. 26, S. 567, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

Das Nebenmaximum der NH-Valenzschwingungen ist nur mangelhaft erklärbar, vielleicht als Oberschwingungsbereich zu dem Absorptionsgebiet um 1250/cm, verstärkt durch Fermi-Resonanz mit den NH-Valenzschwingungen. Die Breite des NH-Absorptionsgebietes kann durch Wasserstoffbrücken bedingt sein, aber vielleicht auch durch veränderliche Hybridisierungsverhältnisse im Zusammenhang mit ungleichmäßigen Valenzwinkeln am Stickstoffatom. Der Frequenzunterschied infolge sp^2 -, bzw. sp^3 -Hybridisierung ist etwa 200/cm²¹).



Abbild. 1. IR-Spektren von Phospham verschiedener Darstellung (I: aus PCl_5 , II: aus $(PNCl_2)_4$) und von Phosphorstickstoff (III) (registriert mit UR 10)

Die zwei weiteren Absorptionsbereiche des Phosphams mit Maxima bei 950/cm und 1250/cm beruhen auf den Valenzschwingungen der schwereren Atome. Die erstere liegt im Bereich typischer Einfachbindungen, die letztere hat hohen Doppelbindungsanteil. Sie findet sich nach Form und Lage beim hochpolymeren Phosphornitrilchlorid wieder (dessen zusätzliche Bande von 1233 gehört nicht zu den PNP-Absorptionen, vgl. 22)).

Verursacht wird sie durch die Brückenschwingungen (antisymmetrische Valenzschwingungen) der $1\frac{1}{2}$ -fach gebundenen N-Atome zwischen den schwereren, wenig bewegten P-Atomen. Entsprechende Schwingungen waren in den ringförmigen Phosphornitrilchloriden $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ mit den Frequenzen 1218/cm und 1315/cm gefunden und zugeordnet worden²³). Wegen des Unordnungszustandes der

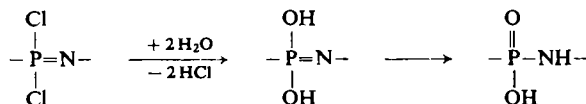
²¹) W. J. ORVILLE-THOMAS, Chem. Reviews 57, 1179 [1957].

²²) L. W. DAASCH und D. C. SMITH, Analytic. Chem. 23, 853 [1951].

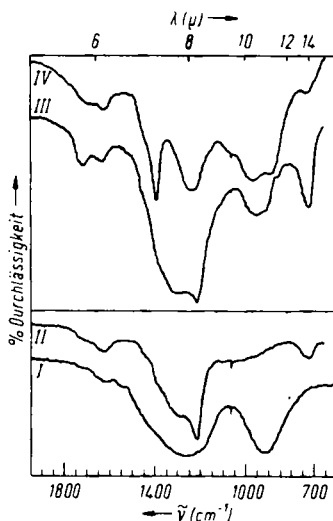
²³) L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 [1954], vgl. R. A. SHAW, Chem. and Ind. 1959, 54; N. L. PADDOCK und H. T. SEARLE, Advances in Inorganic Chem. Radiochem. 1, 372 [1959].

amorph-Polymeren finden sich die einzelnen P—N=P-Brücken in geometrisch verschiedenen Anordnungen nebeneinander, vielleicht auch mit unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten (infolge ungleichmäßiger Atomabstände). So kommt für $(\text{PNCl}_2)_\infty$ und für Phosham der gleiche, sehr breite Absorptionsbereich zustande.

Die Deutung der Phoshamabsorption um 950/cm ergibt sich bei der Betrachtung von hydrolytischen Zersetzungsprodukten des hochpolymeren Phosphornitrilchlorids. Diese Umsetzung verläuft unter Bildung von „Polyphosphimsäure“ oder Polyimidophosphorsäure:



Diese wird dann leicht weiter zersetzt unter schließlicher Bildung von NH_4^\oplus und Phosphat-Endgruppen. Die Umwandlungen lassen sich an den Spektren zweier verschieden weit zersetzter Proben (III und IV) von hochpolymerem Phosphornitrilchlorid (II) verfolgen (vgl. Abbild. 2).



Abbild. 2. IR-Spektrum, Bereich der Valenzschwingungen der schweren Atome: I Phosham zum Vergleich, II hochpolymeres Phosphornitrilchlorid, III und IV Zersetzung des hochpolymeren Phosphornitrilchlorids zu Polyimidophosphorsäuren (registriert mit PEC Mod. 21)

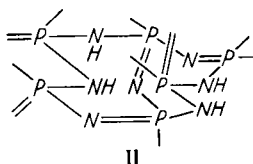
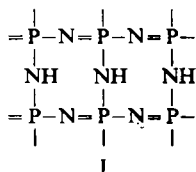
In Tab. 1 wird eine Deutung der nacheinander auftretenden Banden gegeben.

Tab. 1 (zu Abbild. 2). IR-Absorptionen in cm^{-1} von $(\text{PNCl}_2)_\infty$ und Zersetzungsprodukten

I Phosham	II $(\text{PNCl}_2)_\infty$	III länger gelagerte Folie	IV nach H_2O - Dampf einwirk.	Deutung
—	—	—	1405 st	$\delta\text{NH}_4^\oplus, f_2$
1250 b, st	1300 b, st	1300 b	—	$\nu_{\text{as}}\text{PNP}$
—	—	—	1257 st	$\nu_{\text{as}}\text{POO}^\ominus$
—	—	—	1102 s	$\nu_{\text{s}}\text{POO}^\ominus$
950 b, st	—	984 b, m	1003 b, m	$\nu_{\text{as}}\text{P}-\text{NH}-\text{P}$
—	—	904 s	927 m	$\nu\text{P}-\text{OH}$

Die Absorption bei 950/cm wird also als P—NH—P-Brückenschwingung betrachtet und ihre Breite wieder als Hinweis auf Unordnung der Struktur angesehen.

Die symmetrischen Schwingungen der PNHP- und PNP-Gruppierungen, die man gleichzeitig als Gitterschwingungen der schweren Atome zu betrachten hat, und die Deformationsschwingungen müssen bei tieferen Frequenzen liegen, und nur *ein* entsprechendes Absorptionsgebiet liegt im untersuchten Bereich (Maximum 480/cm). Ein Hinweis für die Zuordnung ergibt sich weiter unten. Um die spektroskopischen Ergebnisse zusammenzufassen, kann man I als Konstitutionsformel des Phosphams schreiben.



Dabei ist aber die räumliche Anordnung der einzelnen NH- und N-Brücken ganz unregelmäßig. Sie muß, um mit der regelmäßigen Kontur der Banden in Übereinstimmung zu stehen, von statistisch idealer Unordnung sein, so daß man die Formel mehr wie II schreiben müßte, wenn sie als Strukturformel aufgefaßt werden soll.

GEORDNETE PHOSPHAME

Neben der für das Phospham hier angegebenen spektroskopisch plausiblen Struktur eines unregelmäßigen Haufwerkes von P-Atomen mit P—NH—P- und P=N—P-Brücken steht noch die Ansicht, daß im Phospham regelmäßige Strukturelemente in Form von Ringen zusammengepackt sind. Zur Beurteilung dieses Punktes wurde Phospham aus dem tetrameren Phosphornitrilchlorid hergestellt und damit eine definierte Ringstruktur hineingegeben. Das Infrarotspektrum dieses Produktes ist im wesentlichen den anderen Phosphamspektren gleich (Abbild. 1). Trotz der möglicherweise vollen Erhaltung der Ringbindungen sind durch die weitere Vernetzung die Ringe nicht mehr im Spektrum zu erkennen und infolge der Verzerrungen ist ein System von P—N=P- und neugebildeten P—NH—P-Brücken das Ergebnis.

Nichtsdestoweniger ist es aber möglich, Phosphame herzustellen, die nach ihren IR-Spektren besondere Vorzugszustände für die PNP-Brücken haben. Herr R. A. SHAW überließ mir Präparate, die aus trimerem bzw. tetramerem Phosphornitrilamid dargestellt worden waren. Er wird im einzelnen darüber selbst berichten. Die Spektren zeigen für die Absorption nach kleineren Frequenzen verschobene Maxima und in der Kontur die Unterschiede, daß beim Phospham aus trimerem Phosphornitrilchlorid die PNP-Bande deutlich abgeflacht, bei dem Präparat aus tetramerem aber unsymmetrisch mit einer stärksten Erhebung bei 1185/cm ist. Auch die Absorption bei 480/cm ist verändert, so daß sie ebenfalls mit den PNP-Brücken zusammenhängen sollte. Eine Beziehung zu den Ringschwingungen der Ausgangsprodukte ist aber nicht unmittelbar zu bemerken. L. F. AUDRIETH und D. B. SOWERBY, die schon ähnliche Präparate herstellten und die Infrarotspektren aufnahmen²⁴⁾, sehen sich ebenfalls zu

²⁴⁾ Chem. and Ind. 1959, 748.

einem solchen Schluß nicht in der Lage. Die Produkte von G. RATZEL¹³⁾ könnten ähnliche Spektren zeigen.

PHOSPHORSTICKSTOFF UND PHOSPHORNITRILOXYD

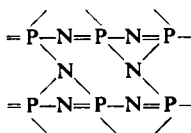
Beim Glühen des Phosphams erhält man unter NH_3 -Entwicklung den ebenfalls amorph-polymeren Phosphorstickstoff P_3N_5 . Das Infrarotspektrum gleicht dem des Phosphams überraschend, nur die NH -Schwingungen sind verschwunden (Abbild. 1). Man kann deshalb annehmen, daß durch Ammoniakverlust im Phospham an die Stelle zweier $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ -Brücken eine Gruppierung mit tertiärem Stickstoff tritt (nebenstehende Formel).



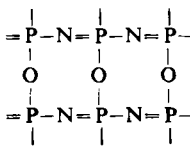
Dabei wird man zunächst erwarten, daß statt der $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ -Absorption eine andere Bande erscheint. Für die Gruppierung NP_3 läßt sich aber mit einer groben Modellrechnung zeigen, daß sie die gleiche Frequenz wie die Brücke $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ haben kann (als entartete Valenzschwingung). Phosphorstickstoff stellt also ein Haufwerk von Phosphoratomen, verknüpft durch $-\text{N}=\text{P}$ -Brücken und durch 3-bindige tertiäre Stickstoffatome dar.

Wiederum völlig gleich dem Phospham, bis auf das Fehlen der Wasserstoffabsorptionen, ist in spektroskopischer Hinsicht das Phosphoroxynitrid $(\text{PNO})_\infty$. Man muß annehmen, daß in seiner Struktur $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücken an die Stelle der $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ -Brücken getreten sind. Die schwingenden Massen und die Kraftkonstanten müssen sehr ähnlich sein. Das Spektrum des pulverförmigen $(\text{PNO})_\infty$ ist auch gleich dem des durch Schmelzen erhaltenen schwarzen Glases.

Wenn man das Bauprinzip dieser Stoffe ausdrücken will, so kann man schreiben:



Phosphorstickstoff



Phosphoroxynitrid

Wie beim Phospham zeigt diese Darstellung nur das Verkettungsprinzip. Es ist im Auge zu behalten, daß diese Verbindungen bei den üblichen Darstellungsmethoden als ungeordnete Haufwerke entstehen sollen. Ihr amorph-polymerer Charakter scheint damit besser verständlich geworden zu sein.

Im wesentlichsten wurden diese Ergebnisse bereits 1956 bei einem Aufenthalt am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart gewonnen. Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU auf das herzlichste.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Darstellung des Phosphams* erfolgte nach altbekannter Methode²⁵⁾ durch Behandeln von PCl_5 mit NH_3 und Erhitzen des Reaktionsproduktes. Zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit wurde PCl_5 in einen Kolben eindestilliert, chloriert, das überschüssige Cl_2 mit N_2 vertrieben und dann vorsichtig NH_3 übergeleitet, wobei das Entweichen erhitzter Reaktionsprodukte nicht vermeidbar ist. In einigen Fällen wurde unter entsprechender Kühlung noch zusätzlich NH_3 auf das Reaktionsprodukt kondensiert zur Gewährleistung vollständiger Umsetzung. Anschließend wurde ohne besondere Maßnahmen nach Überführung in einen Kolben erhitzt, welcher in einem elektrischen auf 300° geregelten Ofen stand, und mit einer Vorlage und der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Das Sublimat kondensierte sich zur Hauptsache im Kolbenhals.

Es ist sehr zeitraubend, eine Verbindung der genauen Zusammensetzung PN_2H darzustellen, da NH_4Cl nur langsam herausgeht und bei höherer Temperatur schon NH_3 abgespalten wird. Die Verunreinigung zeigt sich im IR-Spektrum an der NH_4 -Absorption bei $1400/\text{cm}$. Nach Aufschluß mit HNO_3 im Einschlußrohr wurde wie üblich analysiert, man erhält aber die gleichen Resultate beim Aufschluß mit konz. H_2SO_4 (NH_3 nach KJELDAHL und PO_4 nach v. LORENZ²⁶⁾).

Phospham aus $(\text{PNCl}_2)_4$: Tetrameres Phosphornitrilchlorid, dargestellt nach R. SCHENCK und G. RÖMER²⁷⁾, wurde behandelt wie PCl_5 .

Phosphoroxynitrid²⁷⁾: POCl_3 wurde tropfenweise flüssigem NH_3 zugesetzt, welches durch Umkondensieren über Na getrocknet worden war; der verbleibende Rückstand wurde, wie oben beschrieben, erhitzt. Das Produkt ist hygroskopisch.

Phosphorstickstoff: Phospham wurde bei 500° bis zum Aufhören der NH_3 -Abspaltung erhitzt.

Hochpolymeres Phosphornitrilchlorid: Man ging von reinem trimeren Phosphornitrilchlorid, hergestellt nach SCHENCK und RÖMER²⁷⁾, aus und bewirkte die Polymerisation durch 5stdg. Erhitzen im abgeschmolzenen Rohr (unter Einschluß des Luftsauerstoffs) auf 300° ²⁸⁾. Das Produkt war braun und stark kautschukelastisch. Für die spektroskopische Untersuchung wurde es frisch hergestellt. Beim Aufbewahren an der Luft spaltete es infolge hydrolytischer Zersetzung Chlorwasserstoff ab. Ein folienartiges Stück in diesem Zustand war das Hydrolysenprodukt III. Ein Hydrolysenprodukt IV entstand durch 12stdg. Einwirkung einer Wasserdampf-atmosphäre bei 80° . Die Probe war nicht mehr kautschukelastisch, sondern schmierig.

Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden zum Teil mit einem PERKIN-ELMER-Infrarot-spektrophotometer Modell 21 im NaCl-Bereich, zum Teil mit dem Infrarotspektralphotometer UR 10 aus Jena aufgenommen. Die Substanzen wurden mit Hilfe der KBr-Preßtechnik untersucht (Beschreibung und Originalliteratur²⁹⁾). Sie wurden nach besonderer Trocknung in einer Menge von 2 bis 4 mg mit 0,3 g KBr verrieben und verpreßt. Beim kautschukelastischen $(\text{PNCl}_2)_\infty$ gelang die ausreichende Zerkleinerung dadurch, daß die Probe nach Quellung in Benzol zerkleinert und mit KBr verrieben wurde. Durch Anwendung einer großen KBr-Zulage wurde die Substanzkonzentration auf das Notwendige vermindert, das Quellungsmittel durch Erhitzen vertrieben.

²⁵⁾ Vgl. neben ²⁾ bes. A. BESSON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **111**, 972 [1890]; nach Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, III, 67 [1891]; und C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **114**, 1264 [1892]; nach Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, III, 561 [1892].

²⁶⁾ nach R. KLEMENT im Handb. d. analyt. Chem. Vaß, S. 33, Springer-Verlag, Heidelberg 1953.

²⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1343 [1924].

²⁸⁾ F. PATAT und F. KOLLNSKY, Makromolekulare Chem. **6**, 292 [1951].

²⁹⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 196, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1954.