Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Wasserstoffabgabe von BNH-Verbindungen

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplomchemiker Jana Baumann
geboren am 29.09.1972 in Erlabrunn

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. G. Wolf, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. G. Marx, Chemnitz
Dr. rer. nat. F. Mertens, Mainz - Kastel

Tag der Verleihung: 14.03.03

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. G. Wolf für das interessante und anspruchsvolle Promotionsthema, die stets wohlwollende Förderung und gute Betreuung, die unzählige anregende Diskussionen und viele praktische Hinweise einschließt.
Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Bohmhammel danke ich für sein Interesse an der Arbeit, seine Hilfsbereitschaft und vor allem für die Durchführung und die Interpretation thermodynamischer Berechnungen.
Prof. Dr. G. Marx und Dr. F. Mertens danke ich für die Übernahme der Gutachtertätigkeit und das Interesse an dieser Dissertation.

Herrn Dr. F. Baitalow möchte ich meinen Dank aussprechen für die gute Zusammenarbeit, die vielen Diskussionen, die von seinem Ideenreichtum geprägt wurden, seine ständige Hilfsbereitschaft und seine großartige Motivationskunst.
Weiterhin danke ich Herrn Dr. F.P. Hoffmann und Herrn Dipl. Phys. K. Jaenicke-Rößler für die durchgeführten TGA/FTIR- und TG/MS-Untersuchungen, die wesentliche Erkenntnisse lieferten und damit zum Gelingen der Arbeit beitrugen.
Den Mitarbeitern des Institutes für analytische Chemie der TU Bergakademie Freiberg gilt mein Dank für die Aufnahme und Interpretation der IR- und NMR-Spektren.
Frau J. Lange möchte ich besonders für die Durchführung und Auswertung der zahlreichen röntgenographischen Untersuchungen danken.
Allen Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie, die mir in den letzten Jahren zur Seite gestanden haben, sei an dieser Stelle für das freundliche Arbeitsklima, die lustigen Stunden innerhalb und außerhalb des Institutes, für praktische Unterstützungen, das Korrekturlesen und die vielen, vielen anderen kleinen Hilfeleistungen gedankt. In diesen Zusammenhang möchte ich besonders die Teilnehmer der Kaffeerunde, Frau Dr. R. Hüttl und Frau R. Härtel hervorheben.
Gleichzeitig gilt mein Dank den Angestellten des technischen Bereiches für die unkomplizierte Hilfe und Unterstützung.

Die Finanzierung der Arbeit erfolgte aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und über Stipendien des Sächsischen Ministeriums für Wissenschaft und Kunst. Hierfür sei an dieser Stelle gedankt.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für die große Geduld, die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung in den vergangenen Jahren, ohne die diese Arbeit undenkbar gewesen wäre.

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	**1**
1	**Literaturauswertung**	**3**
1.1	Methoden zur Speicherung von Wasserstoff	3
1.2	BNH-Verbindungen	5
1.2.1	Borazan	5
1.2.2	Aminoboran	9
1.2.3	Borazin	12
2	**Untersuchungsmethoden**	**16**
2.1	Synthese eingesetzter Bor-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen	16
2.2	Kalorimetrische Untersuchungen	16
2.3	Thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung	18
2.4	Volumetrische Untersuchungen der Zersetzung	19
2.5	Analysen	19
3	**Ergebnisse**	**21**
3.1	Thermische Zersetzung von Borazan	21
3.1.1	Einfluss des Temperaturregimes auf die Zersetzungsreaktion	22
3.1.1.1	Trennung der Reaktionseffekte	23
3.1.1.2	Volumetrische Untersuchungen der Zersetzung	27
3.1.1.3	Thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung	30
3.1.2	Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre	32
3.1.2.1	Dynamische Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre	33
3.1.2.2	Statische Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre	34
3.1.3	Untersuchungen zum Druckeinfluss auf die thermische Zersetzung	35
3.1.4	Analysen	36
3.1.4.1	Analyse der Gasphase während der thermischen Zersetzung	37
3.1.4.2	Analyse der festen Produkte	43
3.2	BNH-Verbindungen in wässriger Lösung	49
3.2.1	Hydrolyse von Borazan	49
3.2.1.1	Borazanhydrolyse mit Katalysatoren	50
3.2.1.2	Borazanhydrolyse im sauren Medium	54
3.2.2	Hydrolyse von Aminoboran	56
3.2.3	Analyse der Hydrolyseprodukte	57

3.3	Thermodynamik zum Stoffsystem der untersuchten BNH-Verbindungen	60
3.3.1	Bestimmung der Temperaturfunktion C_p (T) und der molaren Standardentropie des Borazans	60
3.3.2	Phasenumwandlung von Borazan	61
3.3.3	Thermodynamik der Hydrolyse von Borazan	62
3.3.3.1	Ermittlung der Standardbildungsenthalpie bei Einsatz von Katalysatoren	63
3.3.3.2	Ermittlung der Standardbildungsenthalpie bei saurer Hydrolyse	65
3.3.4	Thermodynamik der Verbrennung von Borazan	67
3.3.4.1	Ermittlung der Standardbildungsenthalpie durch Verbrennung	67
3.3.4.2	Analyse der Verbrennungsprodukte	69
3.3.5	Thermodynamik der sauren Hydrolyse von Aminoboran	70
3.3.6	Thermodynamik der Verbrennung von Aminoboran	71
4	**Auswertung der Ergebnisse und Diskussion**	**73**
4.1	Thermische Zersetzung von BNH-Verbindungen	73
4.1.1	Reaktionsablauf der thermischen Zersetzung von Borazan im Temperaturbereich von 20°C bis 200°C	73
4.1.1.1	Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte	75
4.1.1.2	Charakterisierung der festen an der Zersetzung beteiligten Verbindungen	78
4.1.2	Zersetzung von Borazan zu Aminoboran	80
4.1.3	Zersetzung von Aminoboran zum $(BNH_x)_z$-Polymer	82
4.1.3.1	Kalorimetrische Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe	82
4.1.3.2	Vergleich von Thermogravimetrischen- und Volumetrischen Untersuchungen	85
4.1.3.3	Analysen der an der zweiten Zersetzungsstufe beteiligten Verbindungen	86
4.1.4	Diskussion zum Ablauf der thermischen Borazanzersetzung	87
4.2	BNH-Verbindungen in wässriger Lösung	91
4.2.1	Borazan in wässriger Lösung	91
4.2.2	Weitere BNH-Verbindungen in wässriger Lösung	95
4.3	Thermodynamische Größen	96
4.3.1	Tieftemperaturuntersuchungen von Borazan	96
4.3.2	Standardbildungsenthalpie von Borazan	97
5	**Zusammenfassung**	**99**
6	**Literatur**	**101**
7	**Anhang**	**104**
7.1	Tabellen zum Kapitel 1	104
7.2	Tabellen zum Kapitel 3	107
7.3	Abbildungen zum Kapitel 3	120
7.4	Tabellen zum Kapitel 4	121
7.5	Abkürzungen und Symbole	123
7.6	Abbildungsverzeichnis	124

Einleitung und Problemstellung

Angesichts der zunehmenden ökologischen Probleme ist in den letzten Jahren das Interesse an alternativen Energieträgern stark gestiegen. Wasserstoff ist als Energieträger besonders geeignet, da er in Brennstoffzellen zur Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme eingesetzt werden kann. Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung der Wasserstofftechnologie besteht in der Bereitstellung von geeigneten Medien für die Wasserstoffspeicherung.
Bisher werden Metallhydride als Speichermedien und verschiedene organische Verbindungen (z.B. Methanol und Methylcyclohexan) als Wasserstoffquellen eingesetzt, die aber nur ungenügend den notwendigen Anforderungen entsprechen.
Bei der Suche nach geeigneten Wasserstoffspeichermedien oder Wasserstoffquellen bietet sich das Borazan H_3BNH_3 an, eine dem Ethan isostere Bor-Stickstoff-Wasserstoffverbindung. Borazan ist ein stabiler Feststoff von dem keine toxischen Eigenschaften bekannt sind, mit einem außerordentlich hohen Wasserstoffgehalt von 19,5-Masse%.
Um als Wasserstoffquelle eingesetzt werden zu können, muss das Borazan den chemisch gebundenen Wasserstoff unter moderaten Bedingungen abgeben. Diese Wasserstofffreisetzung kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen.
Zum einen sollte der Wasserstoff bei der thermischen Zersetzung von Borazan in einem Temperaturbereich von 70 °C bis 200 °C abgegeben werden. Bei dieser Zersetzungsreaktion treten Zwischenprodukte auf, die zu aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen isoster sind. Diese Analogie unterstreicht das wissenschaftliche Interesse an den Zersetzungsprozessen im BNH-System.
Zum anderen erfolgt die Abgabe von Wasserstoff durch die Hydrolyse von Borazan. Die Tatsache, dass diese Wasserstofffreisetzung auch bei Raumtemperatur erfolgt, ist von enormer praktischer Bedeutung.

Die Problemstellung dieser Arbeit ergibt sich aus den bisher lückenhaften Kenntnissen zum Reaktionsverlauf bei der thermischen Zersetzung und der Hydrolyse von Borazan.

Das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist es, den Verlauf der thermischen Zersetzung von Borazan in Abhängigkeit von den Zersetzungsbedingungen aufzuklären. Im Vordergrund steht dabei die Charakterisierung ablaufender Prozesse unter Einsatz verschiedener thermoanalytischer Methoden. Insbesondere die Kalorimetrie ist gut geeignet für das Monitoring der thermischen Zersetzung, da diese Methode die Möglichkeit der universellen stoffunabhängigen Detektion der Zersetzungsprozesse bietet.

Weiterhin muss die Frage beantwortet werden, in welcher Weise der Reaktionsverlauf und damit die Wasserstofffreisetzung durch die Prozessbedingungen beeinflusst werden und ob die Wasserstofffreisetzung durch die gezielte Wahl dieser Bedingungen gesteuert werden kann.

Aus praktischer Sicht wäre eine mögliche Beladung der BNH-Zersetzungsprodukte mit Wasserstoff von immenser Bedeutung. In diesem Zusammenhang sollten Experimente zur

gezielten Hydrierung der unter verschiedenen definierten Bedingungen entstandenen festen BNH-Produkte einen wichtigen Teil der Forschungsarbeiten bilden.

Zum Ablauf der Hydrolyse von Borazan werden ebenfalls detaillierte Angaben ermittelt. Von besonderem Interesse sind hierbei Aussagen zur Stabilität einer Borazanlösung und die Suche nach einem geeigneten Katalysator hinsichtlich der Hydrolysegeschwindigkeit und der Menge des freigesetzten Wasserstoffes.

Ein weiteres Ziel stellt die stoffliche Charakterisierung der bei der thermischen Zersetzung und bei der Hydrolyse gebildeter Produkte dar. Auftretende Zwischenprodukte sollten isoliert und weitestgehend stofflich aufgeklärt werden. Somit wird ein Beitrag zum besseren Verständnis der ablaufenden Zersetzungsprozesse geleistet.

Die bestehenden Erkenntnisse zur thermisch initiierten Zersetzung des festen Borazans H_3BNH_3 deuten auf einem komplexen Zersetzungsmechanismus hin, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt wird. Bei der thermischen Borazanzersetzung laufen in einem relativ schmalen Temperaturbereich mehrere Reaktionsschritte mit stark unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die Kinetik der einzelnen Prozesse hat damit einen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf der gesamten Borazanzersetzung und sollte unbedingt Gegenstand detaillierter Untersuchungen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde, aufgrund des komplexen Reaktionsmechanismus sowie der spezifischen Schwierigkeiten der kinetischen Charakterisierung von Festkörperreaktionen, auf die Durchführung einer systematischen kinetischen Analyse der Zersetzungsprozesse verzichtet. Somit entfiel die Anhäufung von wenig aussagekräftigen kinetischen Daten zur Bruttozersetzung des Borazans, welche durch die Auswertung der thermochemischen Messergebnisse zugänglich sind.

1 Literaturauswertung

1.1 Methoden zur Speicherung von Wasserstoff

Der Wasserstoff eignet sich aufgrund seiner Eigenschaften als potentieller alternativer Energieträger. Um das Problem des Transportes und der Speicherung von Wasserstoff zu lösen, wurden in den letzten Jahren bereits mehrere Speichermöglichkeiten untersucht.
In elementarer Form lässt sich Wasserstoff gasförmig oder flüssig speichern. Für die Speicherung von gasförmigem Wasserstoff werden unterirdische Porenspeicher, Salz- oder Felskavernen genutzt, die jedoch erst ab einem zu speichernden Volumen von einigen Millionen Kubikmetern relevant sind. Stationäre Kleinspeicher sind Stahlflaschen mit einem Volumen von 2 l bis 50 l /1/. Der Nachteil dieser Speichermöglichkeit liegt in dem hohen Gewicht der Behälter, da für ein Kilogramm Wasserstoff mit einer Behältermasse von 70 kg bis 80 kg zu rechnen ist /1/.
Durch Verflüssigung von Wasserstoff (T = 21 K) lassen sich die Speicherkosten aufgrund der erhöhten volumetrischen Energiedichte gegenüber der Druckgasspeicherung senken. Von Nachteil sind aber die Kosten für den hohen Isolationsaufwand und für die Verflüssigung sowie die nicht unerhebliche Verdampfungsrate von 1,5 % bis 2 % pro Tag /1/.

Neben der Speicherung von Wasserstoff in elementarer Form lässt sich der Wasserstoff auch chemisch gebunden als z.B. Ammoniak, Methanol, Methylcyclohexan oder Metallhydrid bevorraten.
Entsprechende Verbindungen mit zwei entscheidenden Parametern sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Wasserstoffspeichermöglichkeiten

	Literatur	**Wasserstoffspeicherkapazität / Masse-%**	**Temperatur der Wasserstofffreisetzung**
Ammoniak	/1/	17,7	600 °C
Methanol	/2/	12,6	250 °C
Methylcyclohexan	/1/	6,2	310 °C
MgH_2 (HTH)	/3/	7,6	320 °C
Mg_2NiH_4	/3/	3,8	280 °C
$NaAlH_4$	/4/	5,5	150 °C
GNF	/5/	bis 58,4	25 °C

Ammoniak zeichnet sich durch eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität aus, hat aber aufgrund der hohen Zersetzungstemperaturen und der toxischen Eigenschaften keine Zukunft als Wasserstoffspeicher.

Eine interessante Speichermöglichkeit bietet das Methanol mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität von 12,6 Masse-%. Es ist einfach transportierbar und kann direkt in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Methanol verfügt ebenfalls über toxischen Eigenschaften /2/.
Im Euro-Quebec-Projekt wurde ab 1988 der Versuch unternommen, die gewaltigen kanadischen Wasserkraftreserven für die Energieversorgung nutzbar zu machen. Der Transport des durch Elektrolyse gewonnenen Wasserstoffes erfolgt chemisch gebunden an Methylcyclohexan, welches sich bei $\vartheta \geq 310$ °C zu Wasserstoff und gesundheitsschädlichem Toluol umsetzt /1/.
Aufgrund des gegebenen Sicherheitspotentials und der damit guten Transporteigenschaften sind Metallhydride interessante Wasserstoffspeicher. Akzeptable Wasserstoffspeicherkapazitäten bieten Hochtemperaturhydride und Leichtmetallhydride. Die Hochtemperaturhydride (MgH_2, Mg_2NiH_4) zeichnen sich durch eine gute Zyklenstabilität aus, setzen den chemisch gebundenen Wasserstoff aber erst bei Temperaturen $\vartheta \geq 280$ °C frei /3/.
Das Leichtmetallhydrid $NaAlH_4$ zeigt gegenüber den Hochtemperaturhydriden eine vergleichbare Wasserstoffspeicherkapazität, gibt den chemisch gebundenen Wasserstoff aber bereits im Temperaturbereich von 130 °C bis 180 °C ab /4/.
Die Wasserstoffspeicherung mit Hilfe von Grafitnanofasern (GNF) stellt wohl die aktuellste Möglichkeit zur Speicherthematik dar. Vorteilhaft sind die extrem hohe Speicherkapazität und die Tatsache, dass die Be- und Entladung von Wasserstoff unter Raumtemperatur erfolgt. Die Beladung erfolgt unter einem Druck von 120 atm. Bei Verringerung des Druckes wird der Wasserstoff von den GNF wieder abgegeben /5/. Die Eignung dieser Grafitnanofasern als Wasserstoffspeichersystem sollte zunächst kritisch betrachtet werden, da die von den Autoren erreichte Speicherkapazität von anderen Arbeitsgruppen nicht reproduziert werden konnte.

Nicht unerwähnt bleiben soll jedoch die Tatsache, dass zur Wasserstoffgewinnung hauptsächlich fossile Energieträger wie Kohle, Erdgas und Erdöl eingesetzt werden, da der Wasserstoff aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit in der Natur nur in gebundener Form vorkommt.
Der Wasserstoff kann aber auch auf Basis von regenerativen Energiequellen, durch Elektrolyse von Wasser und aus Biomasse /1/ hergestellt werden. Entsprechende Verfahren zur Nutzung der Biomasse als Energiequelle sind auf der Entwicklungsebene ausgearbeitet, aber die großtechnische Umsetzung dieser Verfahren bereitet Probleme /6/.

1.2 BNH-Verbindungen

Die Suche nach Wasserstoffspeichermedien beinhaltet die Suche nach Verbindungen mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität. Neben dem hohen Wasserstoffgehalt erscheinen die BNH-Verbindungen Borazan H_3BNH_3, Aminoboran H_2BNH_2 und Borazin $(HBNH)_3$ aufgrund ihrer Analogie zu Kohlenstoffverbindungen interessant. Die bekannteste Verbindung ist das Borazin, eine ringförmige, dem Benzen isostere Verbindung mit benzenähnlichen Eigenschaften. Dieses Borazin und das in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte Borazan wurden in der Literatur bereits ausführlich hinsichtlich chemischer und physikalischer Eigenschaften beschrieben. Im Folgenden wird der Kenntnisstand zur Ausgangsverbindung Borazan und den Zersetzungsprodukten Aminoboran und Borazin vorgestellt.

1.2.1 Borazan

Die Synthese von Borazan kann nach verschiedenen in der Literatur mitgeteilten Vorschriften erfolgen, wobei sich die Synthese aus einem Metallborhydrid und einem Ammoniumsalz für den Labormaßstab als besonders geeignet erwies.
Von Shore und Parry /7, 8/ sowie Hu et al. /9/ wurde die Borazansynthese aus Lithiumborhydrid und Ammoniumchlorid beschrieben (Gl. 1)

$$LiBH_4 + NH_4Cl \rightarrow H_3BNH_3 + LiCl + H_2 \quad (1)$$

Die eingesetzten Ausgangsstoffe lassen sich auch durch Natriumborhydrid $NaBH_4$ /9/ sowie Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ /9, 7, 10/ ersetzen. Es wird eine Ausbeute von ca. 45 % erreicht.

Eine vergleichbare Synthesevorschrift beinhaltet die Umsetzung der in der Literatur als "Diammoniat des Diborans" bezeichneten Verbindung der Summenformel $[H_2B(NH_3)_2][BH_4]$ mit Ammoniumchlorid /7, 8, 10/. Um diese Synthesereaktion durchführen zu können, muss aber zunächst das Diammoniat des Diborans aus Ammoniak und Diboran synthetisiert werden /11/.
Letztendlich wird bei allen vorgestellten Synthesewegen ein weißer Feststoff gebildet, bei dem es sich um das Borazan mit der Summenformel H_3BNH_3 handelt. Diese Verbindung stellt eine dem Ethan analoge Verbindung dar, dessen Eigenschaften sich aber aufgrund der Polarisation am Bor- und am Stickstoffatom deutlich von denen des Ethans unterscheiden /12/.

Zur Stabilität dieser Verbindung liegen in der Literatur widersprüchliche Aussagen vor. In älteren Literaturangaben wird berichtet, dass das Borazan eine instabile Verbindung ist, die sich bei Raumtemperatur unter Wasserstoffabgabe zersetzt /7, 8/ oder sich zum bereits erwähnten Diammoniat des Diborans umwandelt /8/.

Von Hu et al. /9/ wird dagegen berichtet, dass es sich beim Borazan um eine stabile Verbindung handelt, die bei Raumtemperatur über mehrere Monate keinen Wasserstoff abgibt. Aussagen zur Stabilität von Borazan liefern auch Kuznesof et al. /13/. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Gasphase über Borazan wurde festgestellt, dass sich ca. 4 Masse-% bis 8 Masse-% des Borazans zu Diboran und Ammoniak umsetzen. Ein Beweis für eine Wasserstoffabgabe bei Raumtemperatur wurde jedoch nicht gefunden, da keine Spezies mit niedrigerem Wasserstoffgehalt (H_2BNH_2 und HBNH) detektiert werden konnten.

In der folgenden Tabelle sind wesentliche in der Literatur mitgeteilte Eigenschaften von Borazan aufgeführt.

Tabelle 1.2.1: Eigenschaften von Borazan

Eigenschaften	**Borazan**	**Literatur**
Molmasse	30,86 g mol^{-1}	-
allgemein	weißer kristalliner Feststoff	/8/
Löslichkeit	Wasser: 33,6 g/100 ml, Ethanol: 6,5 g / 100 ml Ether: 0,76 g / 100 ml, Dioxan: 0,5 g / 100 ml Benzol: 0,04 g / 100 ml, Toluol: 0,03 g / 100 ml Tetrachlorkohlenstoff: 0,02 g / 100 ml löslich und stabil in wasserfreiem Ammoniak	/10/ /8/
Schmelzpunkt	ϑ = 104 °C ϑ = 110 °C bis ϑ = 112 °C	/10/ /9/
Elementarzelle bei ϑ = 25 °C	rhombisch flächenzentriert mit a = 7,22 Å; b = 7,38 Å und c = 5,23 Å tetragonal mit a = 5,234 Å und c = 5,027 Å tetragonal mit a = 5,240 Å und c = 5,028 Å tetragonal mit a = 5,255 Å und c = 5,048 Å	/10/ /14/ /15/ /16/
Elementarzelle bei ϑ = -163 °C	orthorhombisch mit a = 5,517 Å, b = 4,724 Å und c = 5,202 Å	/15/
Bindungsparameter	B – N : 1,65 Å, B – H : 1,19 Å, N – H : 1,017 Å < HBH = 112°, < HNH = 107,25°	/17/
Dichte	ρ = 0,74 g ml^{-1} ρ = 0,73 g ml^{-1}	/8, 14, 16/ /10/
Bildungsenthalpie	$\Delta_B H_{H3BNH3}$ = -178,11 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{H3BNH3}$ = -74,94 kJ mol^{-1} (elipsed) $\Delta_B H_{H3BNH3}$ = -80,80 kJ mol^{-1} (staggered) $\Delta_B H_{H3BNH3}$ = -73,35 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{H3BNH3}$ = (-100,5 bis -105) kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{H3BNH3}$ = -115,48 kJ mol^{-1}	/18/ /19/ /19/ /20/ /21/ /22, 23/
Entropie	S_{H3BNH3} = 112,55 J K^{-1} mol^{-1}	/22, 23/

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, variieren die wiedergegebenen Literaturangaben zur Elementarzelle von Borazan. Relevante XRD-Daten der kristallinen Substanz sind in Tabelle 1.2.1a im Anhang zusammengetragen.

Während von Hughes /16/, Lippert et al. /14/ und Hoon et al. /15/ eine tetragonale Elementarzelle bestimmt wurde, beschreiben Sorokin et al. /10/ für Borazan eine orthorhombisch flächenzentrierte Elementarzelle mit a = 7,22 Å , b = 7,38 Å und c = 5,23 Å.
Hoon et al. /15/ führten auch röntgenographische Untersuchungen bei einer Temperatur von 110 K durch und ermittelten so für Borazan eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 5,517 Å, b = 4,742 Å und c = 5,020 Å. Nach Reynhardt et al. /24/ liegt die Ursache für das Auftreten dieser Elementarzelle bei T = 110 K in einer Phasenumwandlung bei T = 225 K, die auf einem Einfrieren der Rotation der BH_3- und NH_3-Gruppen basiert. Bei einer Temperatur von 295 K können diese Gruppen entweder frei rotieren oder zwölf verschiedene Anordnungsmöglichkeiten einnehmen.

Ebenfalls konträre Literaturdaten wurden zur Bildungsenthalpie von Borazan wiedergegeben. Die angegebenen Bildungsenthalpien wurden durch ab initio Berechnungen /19, 20/ oder thermochemische Interpolation /21/ ermittelt. Eine experimentelle Bestimmung der Bildungsenthalpie über die Verbrennung von Borazan erfolgte von Schaulov et al. /18/, deren Bildungsenthalpie einen deutlich größeren Wert ergab.

Neben den Daten zu röntgenographischen Untersuchungen wurden auch Daten zur IR-Spektroskopie [Anhang: Tab. 3.1.4b] von Goubeau et al. /25/ und Hu et al. /9/ wiedergegeben und Daten zur Massenspektrometrie von Borazan mitgeteilt, die in der Tabelle 1.2.1b im Anhang zusammengefasst sind. Eine interessante Möglichkeit zur Strukturaufklärung von Borverbindungen stellt die Kernresonanzspektroskopie dar. Es wurden in zwei verschieden Literaturangaben vergleichbare ^{11}B-Kernresonanzdaten mitgeteilt, die in Tabelle 1.2.1c im Anhang wiedergegeben werden.

Zur Charakterisierung von Borazan lässt sich abschließend zusammenfassen, dass umfassende Analysenmethoden und entsprechende Daten von Borazan in der Literatur beschrieben sind. Die Charakterisierung der Verbindung Borazan stellt nur einen kleinen Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dar.

Neben den Angaben zur Charakterisierung von Borazan werden in der Literatur auch Angaben zum Zersetzungsverhalten dieser Verbindung mitgeteilt. Wie bereits berichtet, handelt es sich bei Borazan um eine bei Raumtemperatur stabile Verbindung. In Analogie zum Borazin spaltet das Borazan beim Erwärmen Wasserstoff ab /12/. Diese thermische Zersetzung von Borazan wurde bereits mittels DTA, TG und volumetrischen Messungen untersucht /26/. Die Ergebnisse werden an dieser Stelle detailliert beschrieben, da vergleichbare thermoanalytische Untersuchungen in dieser Arbeit vorgestellt werden.

Eine von Hu et al. /26/ durchgeführte DTA-Untersuchung (Abb. 1) von Borazan im Temperaturscan mit einer Heizrate von β = 10 K min^{-1} zeigt ein endothermes Schmelzsignal ab einer Temperatur von 112 °C und ab ϑ = 117 °C zwei exotherme nicht trennbare Zersetzungsprozesse.

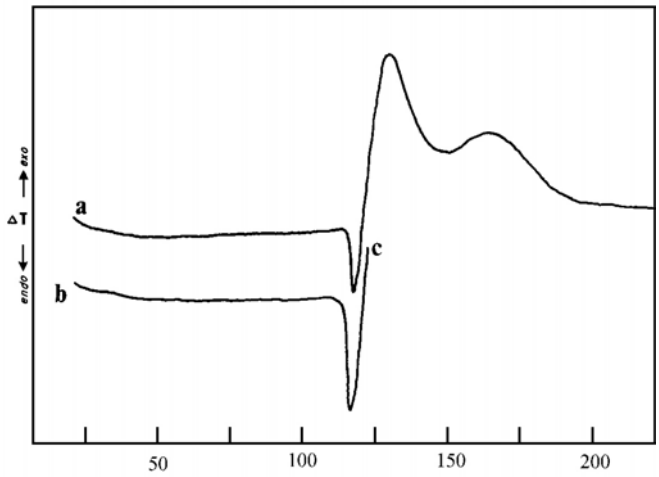


Abb. 1: DTA-Untersuchungen von Borazan nach Hu et al. mit β = 10 K min^{-1}

Die Zersetzungsprozesse werden von einer Wasserstofffreisetzung begleitet. Hu et al. /26/ detektierten thermogravimetrisch ab einer Temperatur von 120 °C einen Masseverlust von 31,6 Masse-%, der bis zu einer Temperatur von 200 °C insgesamt 35 Masse-% beträgt.
Von Sorokin et al. /10/ wurde dagegen berichtet, dass bei ϑ = 105 °C der Masseverlust ca. 6,5 Masse-%, bei ϑ = 150 °C ca. 9,8 Masse-% und bei ϑ = 300 °C ca. 12,7 Masse-% beträgt. Außerdem wurde von Sorokin et al. die Umsetzung von Borazan zu Bornitrid unter Abgabe des gesamten gebundenen Wasserstoffes beschrieben.
Volumetrisch wurde die Wasserstofffreisetzung ab einer Temperatur von 120 °C über einen Druckanstieg detektiert, wobei ab ϑ = 145 °C ein Anstiegswechsel im Kurvenverlauf sichtbar wird, der dem Beginn des zweiten Zersetzungsprozesses zuzuordnen ist /26/.

Bei der thermischen Borazanzersetzung entstehen nach Hu et al. /26/ ein weißer Feststoff mit der Zusammensetzung BNH_x (x = 0,8 bis 1,2) und verschiedene gasförmige Pyrolyseprodukte. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden als Diboran /26, 27/, Borazin /26/, Ammoniak /27/ und monomeres Aminoboran mit der Summenformel H_2BNH_2 /27/ analysiert.

Neben der thermischen Zersetzung ist auch die Hydrolyse von Borazan für diese Arbeit von wesentlichem Interesse. Von Shore und Parry /7, 8/ wird berichtet, dass eine langsame Wasserstofffreisetzung bereits aus einer wässrigen Borazanlösung erfolgt und nach Ansäuern dieser Lösung die Geschwindigkeit der Wasserstoffabgabe deutlich zunimmt. Keine Wasserstoffabgabe aus einer wässrigen Borazanlösung wird dagegen von Hu et al. /9/ beobachtet. Analog dazu beschreiben Sorokin et al. /10/, dass das Borazan in Wasser stabil ist und nach 24 Stunden

lediglich ein Hydrolysegrad von 0,5 % bis 0,9 % erreicht wird. Erst durch Säurezugabe setzt sich Borazan unter Wasserstoffabgabe zu Borsäure und Ammoniumhydroxid um.
Ausführliche Untersuchungen zur säurekatalysierten Hydrolyse von Borazan wurden von Kelly et al. /28/ durchgeführt. Die Autoren untersuchten die Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Außerdem wurden zwei verschiedene Hydrolysemechanismen aufgestellt, die im Kapitel 4.2 abgebildet und beschrieben sind.

1.2.2 Aminoboran

Das Aminoboran ist eine Verbindung mit der Summenformel H_2BNH_2, deren Existenz in monomerer, polymerer und cyclischer Form bekannt ist. Aminoboran wird auch als Borazen bezeichnet, um die Analogie dieser Verbindung zum Ethen zu verdeutlichen.
Monomeres Aminoboran ist eine gasförmige Verbindung, die sich durch eine hohe Polymerisationsneigung auszeichnet. Es bildet sich bei der Pyrolyse von Borazan /27/ und Borazin /29/. Dieses monomere Aminoboran konnte von Kwon et al. /29/ bei einer Temperatur von -78 °C aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert werden. Die ermittelten Daten sind in der Tabelle 1.2.2a im Anhang zusammengefasst.
Mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfolgte von Carpenter et al. /27/ und Gerry et al. /30/ die Charakterisierung von monomerem Aminoboran [Anhang: Tab. 4.1.1a]. Zusätzlich wurden bei der Borazanpyrolyse auch IR-Banden von Diboran und Ammoniak detektiert. Carpenter et al. schlussfolgern daraus, dass die Aminoboranbildung aus diesen beiden Verbindungen erfolgt.

In allen Veröffentlichungen zum monomeren Aminoboran wird berichtet, dass dieses monomere Aminoboran bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Es geht bei dieser Temperatur in eine feste polymere Form über, die in der Abbildung 2 dargestellt ist.

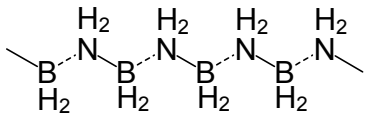


Abb. 2: Struktur des polymeren Aminoboran nach Wiberg /12/

Das Zersetzungsverhalten des polymeren Aminoborans wurde von Kim et al. /31/ charakterisiert. Dieses polymere Aminoboran wurde von den Autoren als Nebenprodukt bei der Borazinbildung durch Borazanpyrolyse erhalten. Bei dem entstandenen polymeren Aminoboran handelt es sich um eine feste weiße Verbindung, die nicht in Anilin, Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst werden konnte.
Die thermische Zersetzung von polymerem Aminoboran wurde von Kim et al. /31/ mit Hilfe einer TG/DSC in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 1000 °C untersucht. Das DSC-Signal weist im

Temperaturbereich von 60 °C bis 200 °C mehrere exotherme Prozesse auf, die von einem Masseverlust begleitet sind. Dieser Masseverlust wurde von den Autoren der Bildung von gasförmigem Aminoboran und Borazin zugeordnet.
Im Temperaturbereich von 200 °C bis 1000 °C wurde kein signifikanter Masseverlust beobachtet. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu den von Kim et al. /31/ durchgeführten IR-Untersuchungen, die den Hinweis geben, dass sich polymeres Aminoboran oberhalb einer Temperatur von 200 °C zu einer Verbindungen mit einer ringförmigen B_3N_3-Struktur umsetzt. Diese Zersetzungsreaktion ist von einer Wasserstofffreisetzung begleitet, die thermogravimetrisch hätte detektiert werden müssen.

Komm et al. /32/ charakterisierten das durch Borazanpyrolyse gebildete polymere Aminoboran mit Hilfe verschiedener Analysenmethoden. Die grundlegenden Daten zur Röntgenpulverdiffraktometrie [Anhang: Tab. 1.2.2b], IR-Spektroskopie [Anhang: Tab. 3.1.4d] und Kernresonanzspektroskopie [Anhang: Tab. 1.2.2c] werden in verschiedenen Tabellen vorgestellt. Zusätzlich wurden von Komm et al. /32/ mit Hilfe der Elementaranalyse folgenden Daten von polymerem Aminoboran mit bestimmt.

B:	exp.: 37,9	berechnet: 37,6
H:	exp.: 6,97	berechnet: 7,00

Neben der bisher erwähnten monomeren und den polymeren Formen der Verbindung Aminoboran, werden in der Literatur auch cyclische Aminoborane vorgestellt. Die Bildung dieser cyclischen Aminoborane erfolgt allerdings nicht durch thermische Zersetzung von Borazin oder Borazan, sondern durch Umsetzung von Natriumamid in einer Ammoniaklösung mit Diboran. Böddecker et al. /33/ beschreiben die Synthese, Eigenschaften und Analysendaten von cyclischen dimeren, trimeren, tetrameren und pentameren Aminoboranen, deren Strukturen in Abbildung 3 wiedergegeben werden.

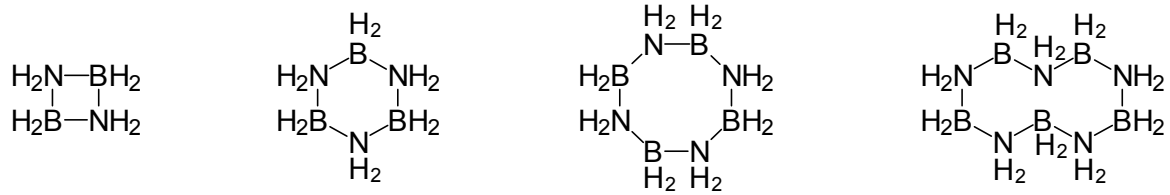


Abb. 3: Strukturen der dimeren, trimeren, tetrameren und pentameren Aminoborane /33/

Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden in der Tabelle 1.2.2 zusammengefasst. Die Bestimmung der Molmasse erfolgte kryoskopisch in Dioxan für das Dimer, in Ammoniak für das Trimer und in DMSO für das Tetramer und das Pentamer.

Tabelle 1.2.2: Eigenschaften und Analysendaten der cyclischen Aminoborane nach Böddeker et al. /33/

	$(H_2BNH_2)_2$	$(H_2BNH_2)_3$	$(H_2BNH_2)_4$	$(H_2BNH_2)_5$
Molmasse (theor.)	57,7	86,5	115,4	144,3
Molmasse (exp.)	58 ± 3	83 ± 1	123 ± 3	145 ± 4
thermisch stabil	ϑ > 100°C	ϑ > 100°C	ϑ > 100°C	ϑ > 100°C
löslich in	DMSO, Ether, Ammoniak, Dioxan, Wasser, Methanol	DMSO, Ether, Ammoniak, Dioxan, Wasser, Methanol	DMSO, Ammoniak, Wasser	DMSO, Ammoniak, Wasser
Elementaranalyse (ber.)	H: 6,99 B: 37,49 N: 48,54	-	-	H: 6,99 B: 37,49 N: 48,54
Elementaranalyse (exp.)	H: 7,7 und 7,5 B: 36,6 und 37,3 N: 48,8 und 48,2	-	-	H: 7,07 B: 36,3 N: 47,0

Mitgeteilte Daten zur Pulverdiffraktometrie der Cycloaminoborane werden in Tabelle 1.2.2d im Anhang vorgestellt. Die beschriebenen Beugungsmuster stimmen nicht mit den vorgestellten XRD-Daten des polymeren Aminoborans nach Komm et al. /32/ überein. Daten zur IR-Spektroskopie sind in Tabelle 3.1.4c im Anhang wiedergegeben.

Aus der ^{11}B-NMR-Untersuchung /33/ resultiert für das trimere Aminoboran ein 1:2:1-Triplett mit einer Verschiebung von δ = -29,2 ppm, die sich nicht von der Verschiebung des Dimers unterscheiden lässt. Die Untersuchung erfolgte in Methanol mit $(CH_3O)_3B$ als Standard. Eingesetzt wurde für diese Untersuchung das dimere Aminoboran, welches sich aber nach einer Dimer-Trimer-Umwandlung zu trimeren Aminoboran umgesetzt hat.
Gaines et al. /34/ führten ^{11}B-NMR-Untersuchungen zum trimeren Aminoboran in Ammoniak durch. Gegenüber BF_3 OC_2H_5 als Standard resultiert aus diesen Untersuchungen eine Verschiebung von δ = 11,3 ppm.

Die cyclischen Aminoborane lassen sich, wie bereits erwähnt, ineinander umwandeln /33/. Das Dimer setzt sich bereits bei Raumtemperatur in Ammoniaklösung, Ether und Methanol zum Trimer und bei ϑ = 135 °C zum monomeren Aminoboran um.
Das pentamere Aminoboran lässt sich im Temperaturbereich von 125 °C bis 145 °C zu dimerem Aminoboran und Borazan zersetzen, die bei Raumtemperatur aufgefangen werden. Ein drittes Produkt der Zersetzung des pentameren Aminoborans ist eine Verbindung mit einer Summenformel B_2NH_7, die bei einer Temperatur von -196 °C aufgefangen wurde.
Eine Wasserstoffabspaltung und damit die Bildung eines "Iminoboranes" wurde bei Zersetzung der cyclischen Aminoborane nicht erreicht.

Im Gegensatz dazu steht die Pyrolyse des polymeren Aminoborans. Wie bereits von Kim et al. /31/ diskutiert und auch von Wiberg /12/ beschrieben, lässt sich Aminoboran unter Wasserstoffabgabe thermisch zersetzen, bis im "Endzustand" ein Bornitrid erhalten wird.

1.2.3 Borazin

Bereits im Jahr 1926 wurden von Stock und Pohland die Bildung und die Eigenschaften von Borazin $B_3N_3H_6$ mitgeteilt /35/. Den Autoren entsprechend erfolgt die Borazinbildung nach Gl. 2 aus Diboran und Ammoniak.

$$1{,}5\ B_2H_6 \ + \ 3\ NH_3 \ \rightarrow \ B_3N_3H_6 \ + \ 6\ H_2 \qquad (2)$$

Neben Borazin werden auf diesem Weg höherkondensierte BNH-Verbindungen gebildet /12/. Die in Gleichung (2) beschriebene Bruttoreaktion erfolgt über die im nachfolgenden Schema dargestellten definierten Zwischenstufen, die wegen ihrer strukturellen Analogie zu den Kohlenwasserstoffen von Wiberg als Borazan, Borazen und Borazin bezeichnet wurden.

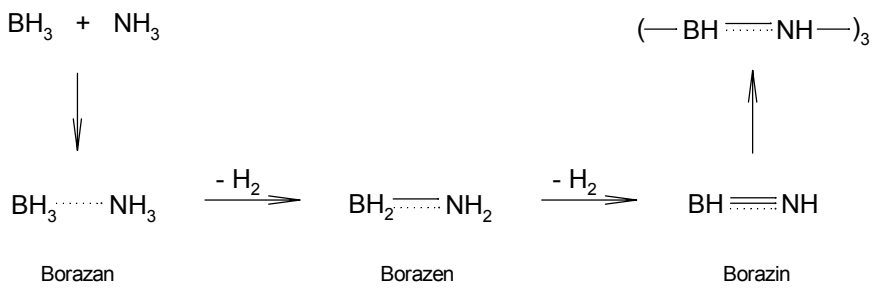


Abb. 4: Schema der Borazinbildung über BNH-Zwischenstufen nach Wiberg /12/

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und dem Druck variieren die Anteile des gebildeten Borazins von 17 Masse-% bis 41 Masse-%. Zur Borazinbildung kommt es jedoch erst, wenn das Ammoniak-Diboranverhältnis 2 : 1 beträgt und die Reaktion im Temperaturbereich von 200 °C bis 220 °C sowie unterhalb eines Druckes von $p < 1$ bar abläuft /36/.
Die Borazinbildung durch Pyrolyse von Borazan bei Wasserstoffdrücken $p > 1$ bar wurde von Lindner /37/ untersucht, wobei Borazan bei $\vartheta = 120$ °C unter verschiedenen Wasserstoffdrücken ($p = 1$ bar bis $p = 70$ bar) zersetzt wurde. Der Masseanteil des gebildeten Borazins variierte bei den verschiedenen Drücken.

Eine zweite Synthesemöglichkeit stellt die von Schaeffer et al. /38/ beschriebene Reaktion von Ammoniumchlorid mit Lithiumborhydrid (Gl. 3) im Temperaturbereich von 220 °C bis 290 °C dar, wobei die Borazinausbeute im Bereich von 30 Masse-% bis 35 Masse-% liegt.

$$3\ NH_4Cl + 3\ LiBH_4 \rightarrow 9\ H_2 + B_3N_3H_6 + 3\ LiCl \quad (3)$$

Bei einem weiteren Syntheseweg erfolgt die Reduktion von Trichlorborazin, die nach folgender Gleichung (4) abläuft /39/.

$$3\ LiBH_4 + B_3N_3H_3Cl_3 \rightarrow B_3N_3H_6 + 3\ LiCl + 1{,}5\ B_2H_6 \quad (4)$$

Neben den verschiedenen Synthesemöglichkeiten werden auch Eigenschaften und thermodynamische Daten in der Literatur mitgeteilt. Ausgewählte physikalische und thermodynamische Eigenschaften und Daten von Borazin sind in Tabelle 1.2.3 zusammengefasst:

Tabelle 1.2.3: Eigenschaften von Borazin

Eigenschaften	**Borazin**	**Literatur**
Molmasse	80,5 g mol^{-1}	/36/
allgemein	farblose, leichtbewegliche, brennbare und fettlösende Flüssigkeit mit aromatischem Geruch, löslich in Alkoholen und Ether, unlöslich in Wasser	/36, 40/ /41/
Siedepunkt	ϑ = 53 °C bis 56,3 °C ϑ = 55 °C	/12/ /36, 40/
Schmelzpunkt	ϑ = -58 °C	/35, 36, 40/
Bindungsparameter	B – N : 1,44 Å B = N : 1,30 Å B – H : 1,20 Å, B – H : 1,258 Å N – H : 1,02 Å, N – H : 1,050 Å < NBN = 117,7 $\pm$ 1,2° < BNB = 121,1 $\pm$ 1,2°	/36, 42/ /41/ /42, 43/ /42, 43/ /43/ /43/
Dichte	ρ (55 °C) = 0,81 g ml^{-1} ρ (0 °C) = 0,824 g ml^{-1} ρ (-57 °C) = 0,898 g ml^{-1} ρ (-65 °C) = 1,00 g ml^{-1}	/36/ /35/ /35/ /35/
Verdampfungsenthalpie	$\Delta_V H_{B3N3H6}$ = 29,30 kJ mol^{-1}	/36, 40, 41, 44/
Bildungsenthalpie	$\Delta_B H_{B3N3H6\ (l)}$ = -541,00 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{B3N3H6\ (l)}$ = -548,5 $\pm$ 13,4 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{B3N3H6\ (l)}$ = -594,1 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{B3N3H6\ (l)}$ = -857,9 kJ mol^{-1} $\Delta_B H_{B3N3H6\ (g)}$ = -510,0 kJ mol^{-1}	/22/ /45/ /19/ /44/ /46/
Entropie	$S_{B3N3H6\ (l)}$ = 199,6 J K^{-1} mol^{-1} $S_{B3N3H6\ (g)}$ = 288,7 J K^{-1} mol^{-1}	/22/ /46/

Gravierende Unterschiede lassen sich bei den mitgeteilten Literaturdaten für die Bildungsenthalpie von flüssigem Borazin feststellen. Die von Smith et al. /44/ mittels Hydrolyse von Borazin ermittelte Bildungsenthalpie von Borazin zeigt eine deutliche Abweichung zu den Werten der Bildungsenthalpie, der anderen aufgeführten Literaturdaten. Diese Differenzen sind auf die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Bildungsenthalpie zurückzuführen.

Zum chemischen Verhalten von Borazin muss zunächst festgestellt werden, dass im Vergleich zu vielen anderen BNH-Verbindungen das Borazin eine sehr stabile Verbindung darstellt. Wegen der halbaufgerichteten Doppelbindungen ist das Borazin deutlich reaktionsfreudiger als das isostere Benzen /40/. Der Begriff der "halbaufgerichteten Doppelbindungen" ist auf je ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom zurückzuführen. Das Boratom ist in diesem Fall von nur sechs Elektronen umgeben.
In Abwesenheit von Wasser ist das Borazin über einen Zeitraum von mehreren Monaten stabil, polymerisiert aber langsam zu einem weißen Feststoff /35/.
Durch Wasser wird Borazin entsprechend Gl. (5) zu Borsäure, Ammoniak und Wasserstoff hydrolysiert.

$$B_3N_3H_6 + 9\,H_2O \rightarrow 3\,H_3BO_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2 \qquad (5)$$

Von Stock und Pohland wurde berichtet, dass sich Borazin bei Raumtemperatur erst in Wasser löst und die Wasserstoffabgabe allmählich beginnt /35/. Smith et al. /44/ berichten dagegen von einer schnellen Hydrolysereaktion bei ϑ = 25 °C, wenn das Borazin in Kontakt mit Wasser kommt.

Andere Verbindungen, wie z.B.: Chlorwasserstoff, Methanol und Ammoniak werden vom Borazin bei Raumtemperatur ohne Katalysatoreinsatz angelagert, wobei Derivate des cyclischen trimeren Aminoborans entstehen. In einigen Fällen wird der Ring anschließend in drei gleiche Teile gespalten /36, 40/. Sauerstoff zeigt bei Raumtemperatur keinen Einfluss auf Borazin. Nach Zündung eines Sauerstoff-Borazin-Gemisches verbrennt Borazin jedoch zu Bortrioxid, Stickstoff und Wasser /40/.

Eine im Hinblick auf der Suche nach einem Wasserstoffspeicher sehr interessante Reaktion stellt die katalytische Hydrierung des Borazins dar.
Ein Hydrierungsversuch des Borazins mit Hilfe von Palladium- und Nickelkatalysatoren von Wiberg /36, 40/ erbrachte aber nicht die gewünschte Reaktion. Nach einer Ringsprengung wurden höher-kondensierte wasserstoffärmere Polymere gebildet.

Eine Wasserstofffreisetzung aus Borazin erfolgt auch durch thermische Zersetzung bei Temperaturen ϑ > 300 °C. Es bildet sich ein Polymer mit der Bruttozusammensetzung $(BNH)_x$, welches erst im Temperaturbereich von 800 °C bis 900 °C den restlichen gebundenen Wasserstoff freisetzt /35/. Nach Laubengayer et al. /47/ lässt sich das Borazin im Temperaturbereich von 340 °C bis 380 °C unter Wasserstoffabgabe zu einem Polymer mit der Zusammensetzung $BNH_{0,8}$ zersetzen. Außerdem setzten sich ca. 5 Masse-% des Borazins zu flüchtigen Verbindungen um, die von den Autoren in Kühlfallen aufgefangen werden konnten. Bei unterschiedlichen Temperaturen (0 °C, -15 °C und -45 °C) wurden diese flüchtigen Produkte in drei verschiedene Fraktionen getrennt, die mittels Elementaranalyse, XRD, MS und IR charakterisiert

wurden. Es handelte sich bei der ersten Fraktion um ein Produktgemisch, dessen Hauptbestandteil das 2,4-Diaminoborazin mit der Summenformel $B_3N_6H_8$ darstellt. Die zweite Fraktion bestand aus einer dem Naphthalen analogen Verbindung mit einer Summenformel von $B_5N_5H_8$ und die dritte Fraktion schließlich aus einer dem Diphenyl analogen Verbindung mit der Summenformel $B_6N_6H_{10}$ /47/.

Das Verhalten von Borazin im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen wurde von Fazen et al. /48/ charakterisiert. So wird bereits bei einer Temperatur von 70 °C eine Ringverknüpfung unter Wasserstoffabgabe beschrieben. Nach einer Temperaturerhöhung auf 400 °C bilden sich unter Wasserstoffabgabe netzartige Polymere, die sich bei ϑ = 1200 °C unter weiterer Wasserstoffabgabe zu Bornitrid umsetzen.

Abschließend werden in diesem Kapitel die für diese Arbeit relevanten Daten zur Analyse von Borazin zusammengefasst. Es werden nur die Literaturdaten zu gasförmigem Borazin vorgestellt, da das Borazin, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, aufgrund seiner geringen Siedetemperatur im untersuchten Reaktionssystem gasförmig vorliegt.

Kwon et al. /29/ charakterisierten das gasförmige Borazin mit Hilfe der Massenspektrometrie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1.2.3a im Anhang aufgelistet.

Die zweite relevante Möglichkeit zur Charakterisierung von gasförmigem Borazin besteht in der Gasphaseninfrarotspektroskopie. Entsprechende Literaturdaten wurden von Kaldor und Porter /49/ mitgeteilt und in Tabelle 4.1.1a im Anhang wiedergegeben.

2 Untersuchungsmethoden

2.1 Synthese eingesetzter Bor-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen

Borazan

Die Synthese von Borazan H_3BNH_3 wurde nach einer Methode von Hu et al. /9/ durchgeführt und optimiert. Die getrockneten Ausgangsstoffe Ammoniumcarbonat und Natriumborhydrid (siehe Gl. 6) wurden unter Inertgasatmosphäre in einem Kolben mit getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) ca. 72 h bei ϑ = 40 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurde der Kolben mit einer Kältemischung (Aceton/$N_{2\,(l)}$) auf eine Temperatur zwischen ϑ = -50 °C und ϑ = -40 °C gekühlt, um das entstandene Borazan in THF zu lösen. Nach Abfiltrieren des Nebenproduktes Natriumcarbonat wurde das THF von der Borazanlösung unter Vakuum bei ϑ = 30 °C abdestilliert. Die Borazanausbeute betrug ca. 60 Masse-%. Die Reinheitsbestimmung erfolgte mit XRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

$$2\ NaBH_4 + (NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{THF} 2\ H_3BNH_3 + 2\ H_2 + Na_2CO_3 \qquad (6)$$

Aminoboran

Die Synthese von Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ entspricht der ersten Stufe der thermischen Borazanzersetzung. Borazan wurde bei ϑ = 90 °C unter Inertgasatmosphäre zersetzt. Die Zersetzungsdauer betrug $t \geq 500$ min. Die Charakterisierung des Aminoborans wird im Abschnitt 3.1.4.2 beschrieben.

2.2 Kalorimetrische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Zersetzung und bei der Bestimmung thermodynamischer Daten von Borazan und Aminoboran kamen folgende thermophysikalischen Geräte zum Einsatz.

Linseis DSC L63
DSC 111, DSC C 80, DSC 141 und Hochtemperatur DTA der Firma Setaram
isoperiboles LKB 8700, LKB Stockholm
TA-Mikroskopzelle FP84 der Firma Mettler
Thermogravimetrischer Analysator TGA 2950 der Firma TA-Instruments
Verbrennungskalorimeter Babelsberger Bau
Verbrennungskalorimeter Laget MS 10 A
adiabatisches Tieftemperaturkalorimeter /50/

Im Folgenden werden Kalorimeter, die für intensive experimentelle Arbeiten eingesetzt wurden, mit entsprechenden Messparametern beschrieben.

DSC 111 der Firma Setaram:

Die Untersuchungen zur thermischen Zersetzung wurden in dieser DSC (Zylindermesssystem nach Messprinzip von TIAN und CALVET) von Raumtemperatur bis ϑ = 220 °C mit Heizraten von 0,2 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} unter Inertgasatmosphäre (12 ml / min) durchgeführt. Das Tiegelvolumen begrenzte die Einwaage auf 3 mg bis 6 mg Probe. (Empfindlichkeit: isotherm 5 µW, programmiert 15 µW)

DSC C 80 der Firma Setaram:

Dieses Calvet-Kalorimeter (Zylindermesssystem nach TIAN und CALVET) gestattete die Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Borazan im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis ϑ = 200 °C unter Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Luft. Die Zersetzung wurde mit Heizraten $\beta \leq$ 1 K min^{-1} und unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Es konnten 3 mg bis 60 mg Borazan zersetzt werden.

Die Untersuchungen der Zersetzungsreaktion des Borazans unter verschiedenen Gasatmosphären erfolgten unter dynamischen (10 ml / min) und statischen Bedingungen in Gasflusszellen (1507).

Der Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Zersetzungsreaktion wurde mittels isobarer DSC-Messungen in den Druckzellen (1506) ermittelt. Diese Messungen wurden statisch mit einer Heizrate von β = 0,1 K min^{-1} im Druckbereich von 1 bar bis 80 bar durchgeführt.

Die Messungen zur Bestimmung der Hydrolyseenthalpie von Borazan und Aminoboran erfolgten in der C80 mit Kippzellen (1508) unter Stickstoffatmosphäre bei ϑ = 30 °C. Die Kippzellen bestehen aus einem inneren und einem äußeren Zylinder, wobei sich im inneren Zylinder die zu untersuchende Probe und im äußeren Zylinder das Lösungsmittel befand. Durch Schwenken des gesamten Kalorimeters wurden die Inhalte der beiden Zylinder in Kontakt gebracht.
(Detektionsschwelle: 10 µW)

DSC 141 der Firma Setaram:

Das aus der isothermen Zersetzung des Borazans erhaltene Aminoboran wurde in der DSC 141 mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von 90 °C bis 250 °C unter Inertgasatmosphäre (30 ml / min) untersucht. (Empfindlichkeit: isotherm 30 µW)

Tieftemperaturuntersuchungen von Borazan wurden mit einer Heizrate von β = 10 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von 140 K bis 280 K durchgeführt.

Alle Untersuchungen mit den drei aufgeführten Setaramgeräten sind unter vergleichbaren Zersetzungsbedingungen reproduzierbar. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit einer Auswertesoftware der Firma Linseis. Benötigte Basislinien wurden aus Messungen mit leeren Zellen und Tiegeln erhalten.

TA-Mikroskopzelle FP84, Mettler

Mit Hilfe einer TA-Mikroskopzelle FP84 der Firma Mettler wurde die thermische Borazanzersetzung von ϑ = 60 °C bis ϑ = 200 °C optisch verfolgt. Bei 100facher Vergrößerung wurde die thermische Zersetzung bei Heizraten von β = (0,8; 1; 3; 5 und 10) K min^{-1} beobachtet.

LKB 8700, LKB Stockholm

Die Lösungsenthalpie von Borazan wurde in einem modifizierten isoperibolen LKB 8700 mit einer Zeitkonstante von ca. 10^5 s bestimmt. Der Aufbau des Kalorimeters und die Auswertung der Messdaten mit Hilfe eines Computerprogramms sind in der Literatur /51, 52/ beschrieben.

Die Messzelle mit einem Zellvolumen von 80 ml wurde mit Wasser gefüllt, die Ampulle (1 ml) enthielt das feste Borazan. Durch Zerbrechen der Ampulle wurde die Reaktion gestartet. Die Untersuchungen wurden bei ϑ = 25 °C und ϑ = 40 °C durchgeführt.

Verbrennungskalorimetrie

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme wurden zwei Verbrennungskalorimeter mit gleichem prinzipiellen Aufbau genutzt. Aufbau, Versuchsdurchführung und Auswertung dieser Kalorimeter sind in /53/ detailliert beschrieben.

Die Vorbereitung der zu verbrennenden Probe variierte aufgrund unterschiedlicher verfügbarer Probenmengen. Große Probenmengen ($m_{Borazan} \approx 200$ mg) wurden pulverförmig in den Quarztiegel gegeben, da Tabletten aus Borazan nicht vollständig verbrannten. Die kleinen Probemengen von Aminoboran (20 mg bis 50 mg) wurden in Hochdruckpolyethylentüten verbrannt. Der Zünddraht lag als Schlaufe in den Proben.

Die Kalibrierung erfolgte mit Benzoesäure oder Polyethylen. Die erhaltenen ΔT-Kurven wurden nach der Dickinsonmethode ausgewertet.

2.3 Thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung

TG/DSC 111 der Firma Setaram:

Thermogravimetrische Untersuchungen werden zur quantitativen Erfassung der gasförmigen Zersetzungsprodukte herangezogen. Die thermische Zersetzung erfolgte in der TG/DSC von Raumtemperatur bis ϑ = 400 °C mit Heizraten von 0,2 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} unter Inertgasatmosphäre (12 ml / min). (Empfindlichkeit: isotherm 5 µW, programmiert 15 µW)

2.4 Volumetrische Untersuchungen der Zersetzung

Für die durchgeführten volumetrischen Untersuchungen wurden zwei verschiedene Apparaturen genutzt. Die Zersetzung erfolgte unter Luft, Stickstoff, Argon oder im Vakuum.
Eine Glasapparatur mit konstantem Volumen gestattete die Erfassung gasförmiger Zersetzungsprodukte über eine Druckänderung (Manometrie). Diese Apparatur wurde mit Hilfe von Kolben bekannter Volumina (V_1 = 260,87 ml bis V_4 = 1059,10 ml) auf Grundlage des Boyle-Mariottschen Gesetzes kalibriert. Die Bestimmung des Kolbenvolumens erfolgte durch Befüllen und Auswiegen mit Quecksilber. Kondensierbare Zersetzungsprodukte wurden bei Messungen im Vakuum in einer Kühlfalle aufgefangen.
Die zweite Apparatur (z.T. an die C 80 gekoppelt) erfasste bei Raumtemperatur nicht kondensierbare Gase über eine Volumenverdrängung bei Atmosphärendruck. Die Glasapparatur wurde vor Beginn der Messung mit Wasser gefüllt. Der gebildete Wasserstoff löst sich zum Teil in dem Wasser der Messapparatur /54/ und für die Stoffmengenberechnung wurde das ideale Gasgesetz genutzt. Deshalb wurde für diese Untersuchungen ein Fehler von 7 % abgeschätzt. Die Löslichkeit des Wasserstoffes in verschiedenen organischen Lösungsmitteln beträgt das 12- bis 50fache /55/, so dass auf das Befüllen der Volumenverdrängungsapparatur mit anderen Lösungsmitteln verzichtet wurde.
Die volumetrischen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Borazan wurden parallel zu den kalorimetrischen Untersuchungen bei verschiedenen Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} bzw. unter isothermen Bedingungen (ϑ_{iso} = 70 °C bis ϑ_{iso} = 90 °C) durchgeführt.
Die Bestimmung der freigesetzten Wasserstoffmenge bei der Borazanhydrolyse erfolgte bei Raumtemperatur.

2.5 Analysen

Zur Analyse auftretender fester und gasförmiger Zersetzungsprodukte wurden verschiedene Analysenmethoden eingesetzt.
Die Charakterisierung fester Zersetzungsprodukte erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) (CuKα-Strahlung, ϑ = 1,5418 Å, HZG 4 von der Freiberger Präzisionsmechanik und dem Diffraktometer D 5000 von Siemens mit dem Tieftemperaturzusatz Cryojet LT 708 von Oxford Instruments), FTIR (Fourier Transformed IR Spectrometer 510 von Nicolet), ^{11}B-NMR Festkörperuntersuchungen (MSL 300 MHz Spectrometers der Firma Bruker), ^{11}B- und ^{1}H-NMR (DPX 400 von Bruker) und Elementaranalyse (Analysator Herraens CHN-O-Rapid).
Die Charakterisierung gasförmiger Zersetzungsprodukte erfolgte mit TGA/FTIR-Untersuchungen und TGA/MS-Untersuchungen.

TGA/FTIR

Die TGA/FTIR-Untersuchungen wurden im Applikationslabor von Mettler Toledo in Giessen von F.P. Hoffmann durchgeführt /56/. Borazan wurde von ϑ = 25 °C bis ϑ = 250 °C mit β = 0,5 K min^{-1} oder isotherm mit ϑ_{iso} = 80 °C oder ϑ_{iso} = 90 °C unter Argon in der TGA/SDTA 851e von Mettler Toledo zersetzt. Die Aufnahme der Gasphasenspektren erfolgte mit dem Protege 460 von Nicolet Instruments.

TGA/MS

TGA/MS-Untersuchungen wurden im Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Dresden von K. Jaenicke-Rößler /57/ durchgeführt.

Die Zersetzung des Borazans erfolgte mit der STA 409 von Netzsch von ϑ = 40 °C bis ϑ = 250 °C mit β = (0,5 ; 1; und 1,5) K min^{-1} sowie isotherm mit ϑ_{iso} = 90 °C unter Helium oder Argon. Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Quadropolmassenspektrometer von Balzers genutzt. Die Druckreduktion erfolgte in einer ersten Stufe von 10^3 mbar auf 0,1 mbar und in einer zweiten Stufe von 0,1 mbar auf 10^{-5} mbar.

3 Ergebnisse

3.1 Thermische Zersetzung von Borazan

Um die Absicht der folgenden thermoanalytischen Untersuchungen zu veranschaulichen, wird zunächst eine erste orientierende Untersuchung zur Zersetzung von Borazan H_3BNH_3 gezeigt, welche zugleich den Ausgangspunkt für die weiteren experimentellen Arbeiten darstellt.

Das Borazan wurde unter Stickstoffspülung von Raumtemperatur bis ϑ = 200 °C mit einer Heizrate von β = 5 K min^{-1} in der Linseis DSC L63 zersetzt (Abb. 5).

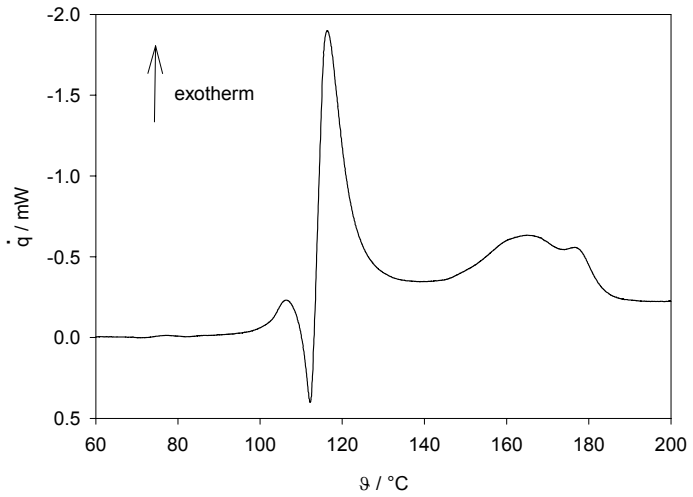


Abb. 5: Thermische Borazanzersetzung bis ϑ = 200 °C unter N_2 mit β = 5 K min^{-1}

Die bei einer Temperatur ϑ_{on} = 95 °C beginnende Reaktion verläuft über zwei signifikante exotherme Prozesse. Außerdem zeigt sich im Reaktionsverlauf bei ϑ_{on} = 110 °C ein endothermer Effekt, welcher den ersten exothermen Prozess überlagert.

Die Charakterisierung der beiden exothermen Prozesse mittels thermoanalytischer Untersuchungsmethoden ist notwendig, um Aussagen zum Reaktionsmechanismus der thermischen Zersetzung von Borazan machen zu können.
Die detektierten Reaktionseffekte sollten mit einem geeigneten Temperaturprogramm getrennt und separat untersucht werden. Durch Variation der Versuchsbedingungen wurde Einfluss auf den Reaktionsmechanismus genommen. Bei Änderung

- des Temperaturregimes
- der Gasatmosphäre
- und des Druckes

wurden völlig verschiedene Reaktionsabläufe beobachtet und unterschiedliche Produkte erhalten.

In den folgenden Kapiteln werden thermochemische, thermogravimetrische und volumetrische Ergebnisse zur thermischen Zersetzung von Borazan und die Charakterisierung der an der Zersetzungsreaktion beteiligten Verbindungen vorgestellt. Die notwendigen Untersuchungen erfolgten von Raumtemperatur bis ϑ_{max} = 200 °C, da bei dieser Temperatur die Borazanzersetzung zunächst beendet ist. Erst bei Temperaturen ϑ > 900 °C erfolgen weitere Zersetzungsreaktionen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit waren.

3.1.1 Einfluss des Temperaturregimes auf die Zersetzungsreaktion

Nach ersten orientierenden Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich der Reaktionsverlauf der Zersetzung von Borazan in Abhängigkeit vom gewählten Temperaturregime ändert. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde das Borazan im Temperaturscan mit unterschiedlichen Heizraten und unter isothermen Bedingungen zersetzt.

Der Einfluss der Heizrate auf den Reaktionsverlauf wird mit Hilfe von DSC-Untersuchungen der thermischen Borazanzersetzung in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Zersetzung des Borazans erfolgte im Temperaturscan mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}.

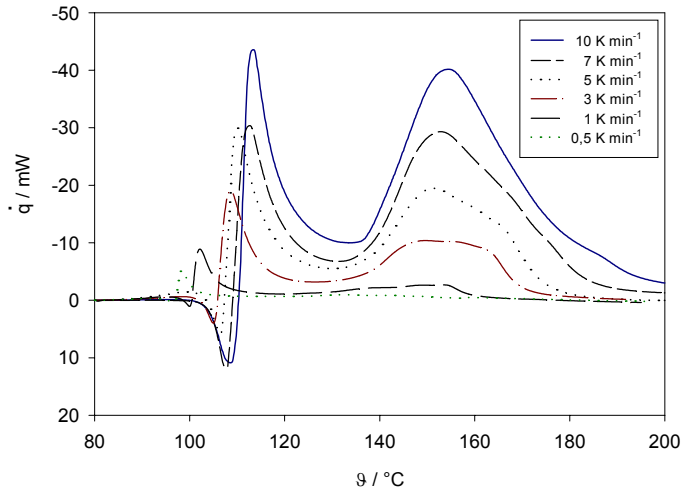


Abb. 6: Thermische Borazanzersetzung bis ϑ = 200 °C unter Argon mit β = 0,5 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1}

Alle abgebildeten DSC-Kurven zeigen die beiden teilweise überlappenden exothermen Prozesse. In Abhängigkeit von der Heizrate beginnt der erste exotherme Prozess bei einer Temperatur von ϑ_{on} = 95 °C bis 100 °C und hat sein Maximum zwischen ϑ_{max} = 98 °C und 113 °C. Das Peakmaximum und die Onsettemperatur verschieben sich bei Verringerung der Heizrate zu niedrigeren Temperaturen. Außerdem zeigt sich in allen dargestellten DSC-Kurven eine Überlagerung dieses ersten exothermen Prozesses durch einen endothermen Effekt.

Thermooptische Untersuchungen bei verschiedenen Heizraten (0,8 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}) mit der TA-Mikroskopzelle FP84 der Firma Mettler belegten, dass dieser endotherme Peak dem Schmelzen von Borazan (ϑ_F = 102 °C bis 108 °C) zugeordnet werden kann.

Die Onsettemperatur für den zweiten exothermen Prozess lässt sich, aufgrund der Überlappung beider exothermer Effekte, nicht festlegen. Bei Heizraten $\beta \leq 1$ K min^{-1} reichte die detektierte Reaktionsleistung für den zweiten exothermen Prozess nicht aus, um diesen Peak deutlich aufzulösen.
Eine enthalpische Auswertung des endothermen Schmelzpeaks und der beiden exothermen Prozesse wurde aufgrund der Überlagerung der einzelnen Signale nicht durchgeführt.

3.1.1.1 Trennung der Reaktionseffekte

Die Frage ob sich die beiden überlappenden exothermen Prozesse trennen lassen, damit auftretende Zwischenprodukte isoliert und Aussagen zur Reaktionsdynamik gemacht werden können, sollte mit den folgenden Untersuchungen geklärt werden.
Bei den bisher durchgeführten DSC-Untersuchungen war die Trennung der Prozesse aufgrund kinetischer Hindernisse nicht möglich. Die Aufspaltung der Prozesse konnte schließlich durch Zersetzung mit verringerter Heizrate (β << 0,5 K min^{-1}) und unter isothermen Bedingungen erreicht werden.

<u>Zersetzung bei Heizraten β << 0,5 K min^{-1}</u>

Mit Hilfe des Calvet-Kalorimeters C 80 von Setaram konnten die Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Borazan mit Heizraten von 0,05 K min^{-1} bis 1 K min^{-1} durchgeführt werden. Messungen mit Heizraten β > 1 K min^{-1} sind für dieses Gerät nicht vorgesehen.

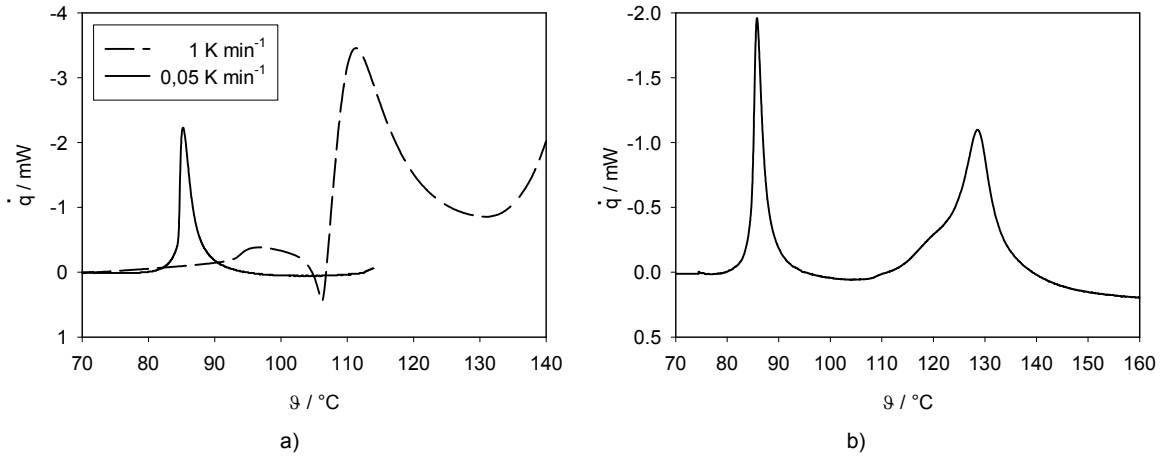


Abb. 7: Thermische Borazanzersetzung unter N_2 mit (a) β = 0,05 K min^{-1} und 1 K min^{-1}, (b) β = 0,05 K min^{-1}

Die Abbildung 7 zeigt typische DSC-Messungen der Zersetzung im Calvet-Kalorimeter. In der ersten Abbildung (a) ist die Zersetzung von Borazan in einem Temperaturbereich von 70 °C bis 140 °C unter Stickstoff mit einer Heizrate β = 0,05 K min^{-1} und zum Vergleich mit einer Heizrate β = 1 K min^{-1} dargestellt.

Durch die DSC-Messung mit einer Heizrate von β = 1 K min^{-1} (gestrichelte Linie) wird ab ϑ_{on} = 92 °C der erste exotherme Prozess detektiert. Unmittelbar nach Beginn dieses exothermen Prozesses wurde ab ϑ_{on} = 100 °C der endotherme Schmelzpeak beobachtet, der den ersten exothermen Reaktionseffekt überlagert. Noch bevor dieser erste exotherme Prozess beendet ist ($\vartheta \approx$ 130 °C), wurde der Beginn des zweiten exothermen Prozesses sichtbar.

Die zweite DSC-Kurve der Abbildung 7a mit einer Heizrate von β = 0,05 K min^{-1} (durchgezogene Linie) zeigt nur noch den ersten exothermen Reaktionseffekt mit einer Onsettemperatur von ϑ_{on} = 80 °C. Mit dieser Heizrate ist die Trennung der exothermen Prozesse möglich. Der endotherme Schmelzpeak des Borazans wurde nicht mehr beobachtet, da bei Erreichen der Schmelztemperatur (ϑ_F = 102 °C bis 108 °C) das Borazan bereits vollständig zersetzt ist.

Die zweite Abbildung (Abb. 7b) gibt die beiden deutlich getrennten exothermen Prozesse der Zersetzung mit einer Heizrate von β = 0,05 K min^{-1} wieder. Der zweite exotherme Prozess setzte bei einer Onsettemperatur von ϑ_{on} = 108 °C ein.

Zersetzung unter isothermen Bedingungen

Die zweite Möglichkeit zur Trennung der beiden exothermen Reaktionseffekte bestand in der Zersetzung unter isothermen Bedingungen. Um nur den ersten exothermen Prozess zu detektieren, müssen wie in Abb. 7 gezeigt, Temperaturen ϑ < 100 °C gewählt werden, da bei diesen Temperaturen kein Schmelzen des Borazans einsetzte und auch kein zweiter Zersetzungsprozess ablief.

Bei diesen Untersuchungen kam ebenfalls das Calvet-Kalorimeter C 80 zum Einsatz, da dieses Gerät über die notwendige hohe Empfindlichkeit und Basislinienstabilität verfügt.

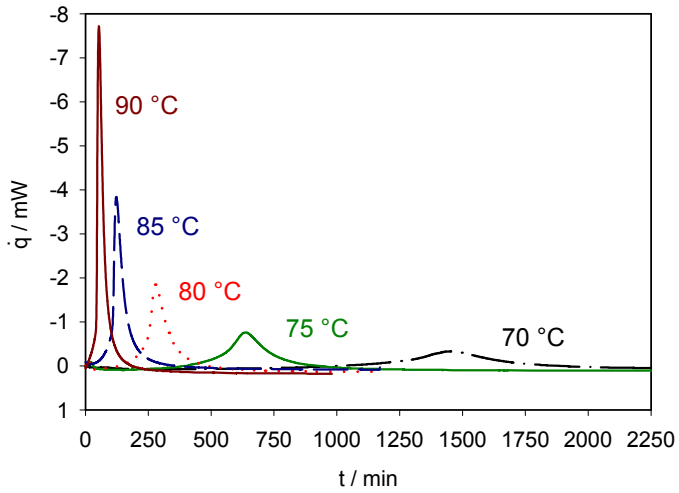


Abb. 8: Erster Prozess der thermischen Borazanzersetzung unter N_2

Um festzustellen, ob die Zersetzung unter isothermen Bedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu stabilen Endzuständen führt, wurden die Untersuchungen mit ϑ_{iso} = 70 °C bis ϑ_{iso} = 90 °C vorgenommen (Abb. 8).

Die gewählte Temperatur wurde mit einer Heizrate von 0,5 K min^{-1} erreicht und der Zeitpunkt nach Erreichen der Isothermentemperatur in dieser Abbildung t = 0 min gesetzt.
Es wird für alle fünf Temperaturen jeweils der erste exotherme Prozess detektiert. Die Peakmaxima zeigen deutlich eine zeitliche Verschiebung in Abhängigkeit von der Isothermentemperatur. Während bei einer Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C die Zersetzung von Borazan nach 8 Stunden beendet ist, wird bei ϑ_{iso} = 70 °C nach 38 Stunden immer noch ein Wärmefluss detektiert, der auf ein Fortwähren der Zersetzungsreaktion hinweist.
Da die Flächen und damit die Zersetzungsenthalpiewerte für alle durchgeführten isothermen Untersuchungen gleich sind, lässt sich schlussfolgern, dass der erreichte Endzustand nach dem ersten exothermen Prozess unabhängig von der Temperatur ist.

Für den ersten exothermen Prozess wurde zum einem im Temperaturscan mit $\beta \leq 0{,}1$ K min^{-1} und zum anderen unter isothermen Bedingungen (ϑ_{iso} = 70 °C bis ϑ_{iso} = 90 °C) eine Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_1$ = -(21,1 $\pm$ 1,2) kJ mol^{-1} [Anhang: Tab. 3.1.1a bis 3.1.1d] ermittelt.

Nachdem sich der erste exotherme Prozess bei konstanten Temperaturen deutlich detektieren ließ, sollte auch der zweite exotherme Prozess unter isothermen Bedingungen untersucht werden.
Zunächst wurde das Borazan bei einer Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C (t = 500 min) zersetzt (siehe Abb. 9). Eine anschließende Temperaturerhöhung auf ϑ_{iso} = 100 °C führte zu keiner Veränderung des erreichten Endzustandes. Erst nach einer erneuten Temperaturerhöhung auf ϑ_{iso} = 103,8 °C lässt sich im Kurvenverlauf der zweite exotherme Prozess erkennen.

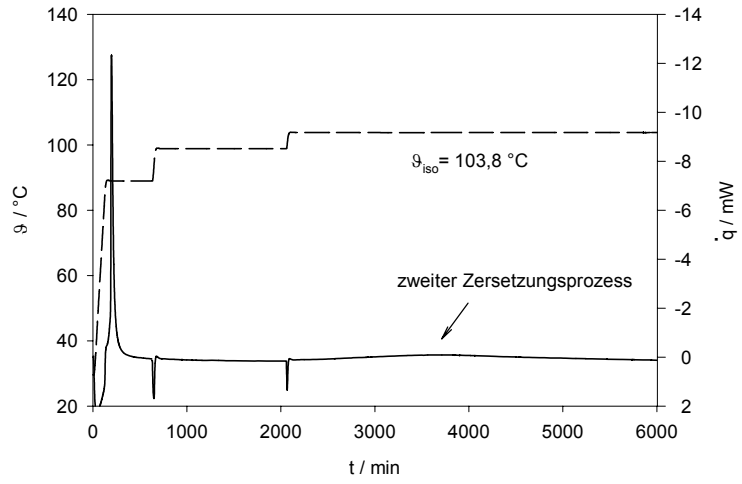


Abb. 9: Thermische Zersetzung von Borazan unter N_2, ϑ_{iso} = 90 °C, 100 °C, 103,8 °C

Aufgrund der geringen Zersetzungsgeschwindigkeit ist die Reaktionsleistung unter diesen Bedingungen nicht ausreichend, um den zweiten Prozess deutlich zu erfassen. Selbst nach einer Zersetzungsdauer von t = 67 h wird noch ein Wärmefluss detektiert, der darauf hinweist, dass der zweite Zersetzungsprozess andauert.
Um die Zersetzungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wurde die Temperatur nach Ablaufen des ersten Prozesses bei ϑ_{iso} = 90 °C mit einer Heizrate von β = 0,5 K min^{-1} auf 110 °C, 115 °C und 120 °C erhöht. Eine enthalpische Auswertung des zweiten Prozesses ist dennoch nicht möglich, da sich der eigentliche Reaktionseffekt und das Einschwingen des Wärmeflusses beim Erreichen der konstanten Temperatur überlagern. Deshalb war es nicht sinnvoll, den zweiten Prozess unter isothermen Bedingungen zu untersuchen.

Aus den vorangegangenen Versuchen ließ sich ein Temperaturprogramm (Abb. 10) ableiten, mit dem die Trennung der exothermen Reaktionseffekte bei der thermischen Borazanzersetzung möglich ist und welches für die weiteren Untersuchungen genutzt wurde.
Das Borazan wurde wiederum mit einer Heizrate von 0,5 K min^{-1} auf eine Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C gebracht und diese Temperatur über eine Zeitdauer von t > 500 min konstant gehalten.

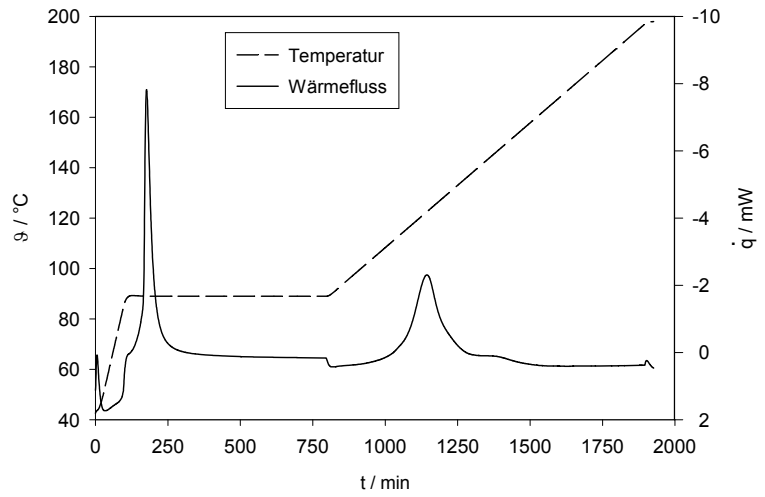


Abb. 10: Thermische Borazanzersetzung, ϑ_{iso} = 90 °C, β_2 = 0,1 K min^{-1}, N_2-Spülung

Nach Erreichen der Isothermentemperatur wird im DSC-Signal der erste exotherme Reaktionseffekt sichtbar, der wie bereits erwähnt durch einen stabilen Endzustand und unabhängig von dem gewählten Temperaturregime (Zersetzung mit β = 0,1 K min^{-1} oder unter isothermen Bedingungen), durch eine konstante Zersetzungsenthalpie gekennzeichnet ist.
Im anschließenden Temperaturscan mit einer Heizrate von β = 0,1 K min^{-1} beginnt bei einer Temperatur von ϑ = 104 °C der zweite exotherme Prozess.

Für diesen zweiten Prozess weist die Heizrate einen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf auf, der in der Abbildung 11 veranschaulicht wird. Diese Abbildung zeigt DSC-Kurven des zweiten exothermen Prozesses im Temperaturbereich von ϑ = 100 °C bis 240 °C mit unterschiedlichen Heizraten (0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}).

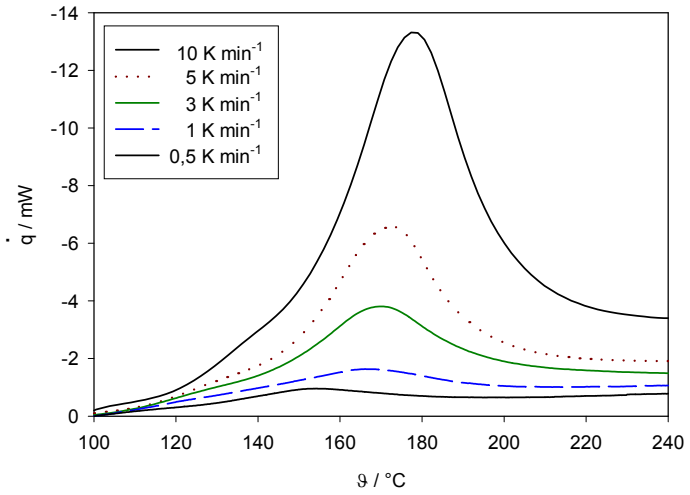


Abb. 11: Zweiter Reaktionsprozess unter N_2 mit β = 0,5 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1}

Für den zweiten Reaktionseffekt lässt sich eine deutliche Abhängigkeit der ermittelten Zersetzungsenthalpie von der gewählten Heizrate erkennen. Die Zersetzungsenthalpie wurde mit der C 80 für Heizraten von 0,05 K min^{-1} bis 0,5 K min^{-1} und mit der DSC 141 für Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} ermittelt. Bei Verringerung der Heizrate zeigte sich die deutliche Zunahme der exothermen Werte der Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_2$ = -15 kJ mol^{-1} bei β = 10 K min^{-1} bis $\Delta_R H_2$ = -27 kJ mol^{-1} bei β = 0,05 K min^{-1} [Anhang: Tab. 3.1.1e].

3.1.1.2 Volumetrische Untersuchungen der Zersetzung

Die mittels DSC-Untersuchungen detektierten exothermen Zersetzungsprozesse sind, wie aus der Literatur bekannt, mit einer Wasserstoffabgabe verbunden. Mit Hilfe volumetrischer Messungen konnte die quantitative Erfassung des bei der Zersetzung abgegebenen Wasserstoffes erfolgen.

In Analogie zu den durchgeführten DSC-Untersuchungen wurde in der Abbildung 12 die volumetrisch erfasste Wasserstoffabgabe in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Heizraten dargestellt. Die Zersetzung des Borazans erfolgte dafür in einem temperaturgesteuerten Röhrenofen mit Heizraten von β = 1 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1} [Anhang: Tab. 3.1.1f].

Es wurden zwei Stufen der Wasserstoffabgabe beobachtet, die den beiden kalorimetrisch detektierten exothermen Prozessen zugeordnet werden müssen. Weiterhin zeigte sich, wie bereits bei den DSC-Untersuchungen, die Verschiebung der Onsettemperatur in Abhängigkeit von der Heizrate.

Eine Trennung der beiden Stufen der Wasserstoffabgabe konnte bei Zersetzung mit diesen Heizraten (β = 1 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1}) nicht erreicht werden, womit auch keine Aussagen zur freigesetzten Wasserstoffmenge nach der ersten Zersetzungsstufe gewonnen wurden.

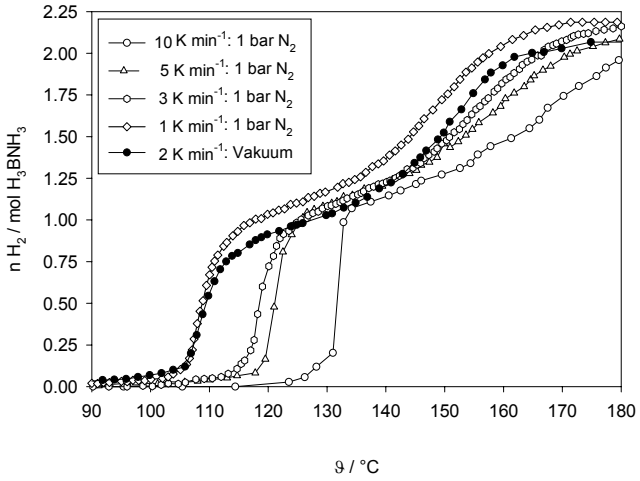


Abb. 12: Volumetrische Untersuchung der thermischen Borazanzersetzung bei verschiedenen Heizraten im Vakuum und unter 1 bar N_2

Insgesamt wurde bei diesen volumetrischen Messungen, unabhängig von der Heizrate, eine konstante Wasserstoffmenge von n = (2,2 $\pm$ 0,2) mol H_2 / mol H_3BNH_3 ermittelt.

Um direkt neben den kalorimetrisch detektierten Reaktionseffekten Aussagen zum freigesetzten Wasserstoff zu erhalten, wurde das Calvet-Kalorimeter C 80 mit einer Volumenmessung gekoppelt [Anhang: Tab. 3.1.1c und 3.1.1d].

Nachdem die exothermen Prozesse durch Zersetzung unter isothermen Bedingungen aufgespalten werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass auch die Freisetzung des Wasserstoffes in zwei zeitlich getrennten Stufen erfolgt.

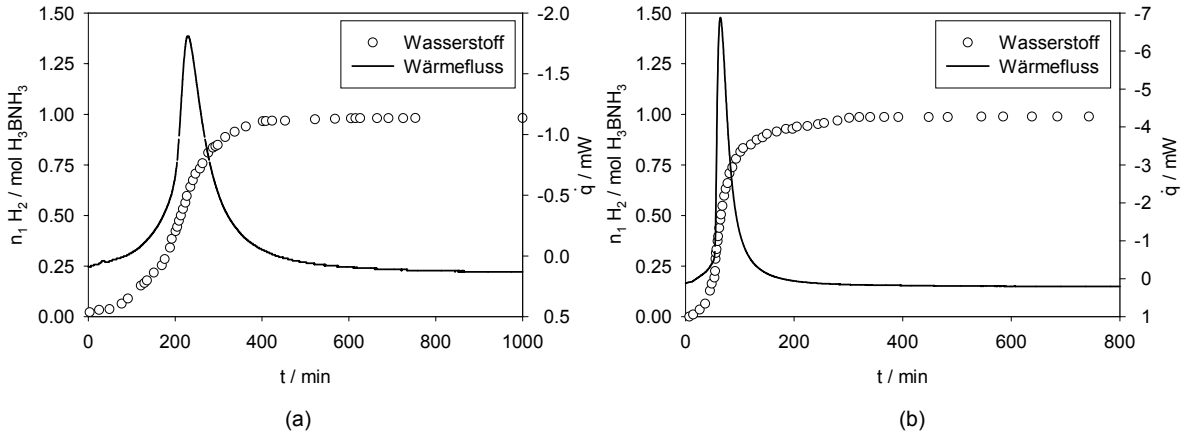


Abb. 13: Volumetrische Untersuchung der Borazanzersetzung unter isothermen Bedingungen bei (a) 80 °C und (b) 90 °C

In Abb. 13 sind für die erste Zersetzungsstufe gekoppelte DSC- und Volumetrieuntersuchungen bei zwei Temperaturen (ϑ_{iso} = 80 °C und ϑ_{iso} = 90 °C) dargestellt.
Das Erreichen der Isothermentemperatur wurde in den Abbildungen t = 0 min gesetzt. Simultan zum exothermen Reaktionseffekt konnte die Wasserstoffabgabe detektiert werden. Unabhängig von der Zersetzungstemperatur wurde für die erste Zersetzungsstufe eine konstante Wasserstoffmenge von n_1 = (1,1 ± 0,1) mol H_2 / mol H_3BNH_3 ermittelt.

Wurde nach Erreichen des stabilen Endzustandes nach der ersten Zersetzungsstufe die Temperatur bis ϑ = 200 °C erhöht, ließ sich neben dem kalorimetrisch detektierten zweiten Prozess auch die Wasserstoffabgabe der zweiten Zersetzungsstufe beobachten. In Abbildung 14 ist deutlich zu sehen, dass die Wasserstoffabgabe in zwei getrennten Stufen erfolgt.

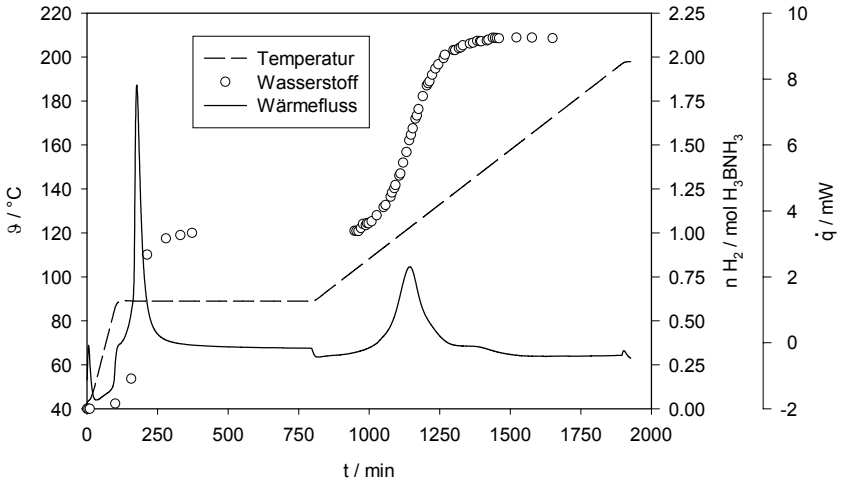


Abb. 14: Wasserstoffabgabe in zwei getrennten Stufen bei der thermische Borazanzersetzung

Aus den durchgeführten volumetrischen Untersuchungen resultierte, dass beide Zersetzungsstufen mit einer Wasserstoffabgabe verbunden sind, die sich ebenfalls mit einem geeigneten Temperaturregime aufspalten lassen.
Die freigesetzte Wasserstoffmenge für die erste Stufe der thermischen Borazanzersetzung betrug n_1 = (1,1 ± 0,1) mol H_2 / mol H_3BNH_3. Durch Aufstellung einer Reaktionsgleichung (7) für diesen Zersetzungsschritt, ließ sich für das feste Zersetzungsprodukt nach Erreichen des stabilen Endzustandes die Summenformel $(H_2BNH_2)_x$ schlussfolgern. Dieses Produkt entspricht dem Aminoboran.

$$x\ H_3BNH_3 \longrightarrow x\ H_2 + (H_2BNH_2)_x \qquad (7)$$

Erfolgte die thermische Borazanzersetzung in zwei Stufen bis zu einer Temperatur von ϑ = 200 °C, ließ sich eine Wasserstoffmenge von n = (2,2 ± 0,2) mol H_2 / mol Borazan ermitteln. Bei diesem Zersetzungsendprodukt nach der zweiten Zersetzungsstufe handelt es sich vermutlich um einen

polymeren Feststoff mit der Summenformel $(HBNH)_x$, welcher im Weiteren als $(BNH_x)_z$-Polymer bezeichnet wird.

3.1.1.3 Thermogravimetrische Untersuchungen der Zersetzung

Neben der Volumetrie wurde auch die Thermogravimetrie zur Untersuchung der Wasserstoffabgabe bei der thermischen Zersetzung von Borazan eingesetzt.
Zur quantitativen Erfassung der bei der Reaktion auftretenden gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden TG-Messungen gekoppelt mit DSC durchgeführt. Im Masseverlust ist die Abgabe aller gasförmigen Zersetzungsprodukte sichtbar. Es wurden auch die flüchtigen Produkte erfasst, die mittels volumetrischer Untersuchungen aufgrund von Kondensation und Polymerisation nicht erfasst werden konnten.

In Abbildung 15 sind TG-Untersuchungen der Zersetzung von Borazan unter Argon mit Heizraten von 0,2 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} in einem Temperaturbereich von 60 °C bis 180 °C dargestellt.
Es lassen sich im TG-Signal die beiden bereits kalorimetrisch und volumetrisch detektierten Zersetzungsstufen erkennen.

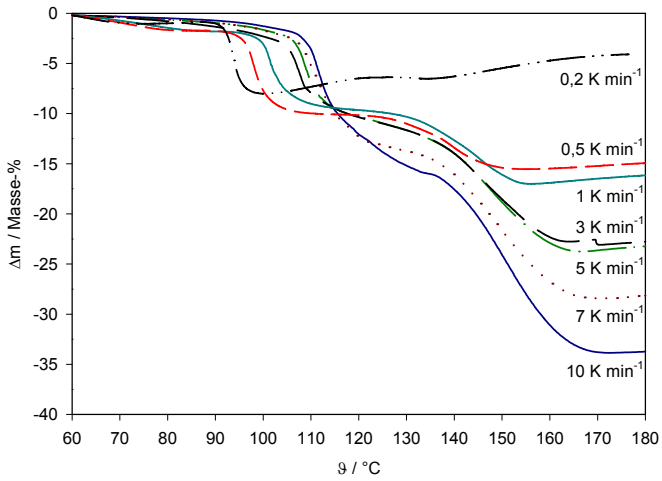


Abb. 15: TG-Untersuchungen der thermischen Borazanzersetzung mit Heizraten von 0,2 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}

Weiterhin zeigt sich für die erste Zersetzungsstufe, analog zur Volumetrie und den DSC-Untersuchungen, die zeitliche Verschiebung des Zersetzungsbeginns (ϑ_{on} = 90 °C bis 104 °C) in Abhängigkeit von der Heizrate. Eine Temperatur für das Reaktionsende lässt sich für die erste Zersetzungsstufe nicht festlegen, da eine Trennung der beiden Zersetzungsstufen im TG-Signal erst mit Heizraten $\beta \leq 1$ K min^{-1} möglich ist.
Angaben zum Masseverlust der ersten Zersetzungsstufe können somit nicht erfolgen, es lässt sich jedoch ein konstanter, von der Heizrate unabhängiger, Masseverlust vermuten.
Nach Erreichen der Zersetzungsendtemperatur ϑ = 180 °C erkennt man deutlich den Einfluss der Heizrate auf den Zersetzungsverlauf, welcher bereits bei DSC-Untersuchungen beobachtet werden

konnte. Im Unterschied zur konstanten volumetrisch ermittelten Wasserstoffmenge, ist der Gesamtmasseverlust bei der thermischen Zersetzung von der Heizrate abhängig.
Mit steigender Heizrate von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} wird die Zunahme des Gesamtmasseverlustes Δm von 14 Masse-% auf 33 Masse-% registriert [Anhang: Tab. 3.1.1g].
Um aus den thermogravimetrischen Untersuchungen Aussagen zum Zersetzungsmechanismus zu gewinnen, sollte der Masseverlust für beide Zersetzungsstufen einzeln ermittelt und damit die Frage der Heizratenabhängigkeit der Abgabe gasförmiger Zersetzungsprodukte geklärt werden.

Deshalb wurde zunächst die erste Zersetzungsstufe unter isothermen Bedingungen untersucht. Die nächste Abbildung (Abb. 16) zeigt TG/DSC-Messungen bei ϑ_{iso} = 80 °C und ϑ_{iso} = 90 °C.

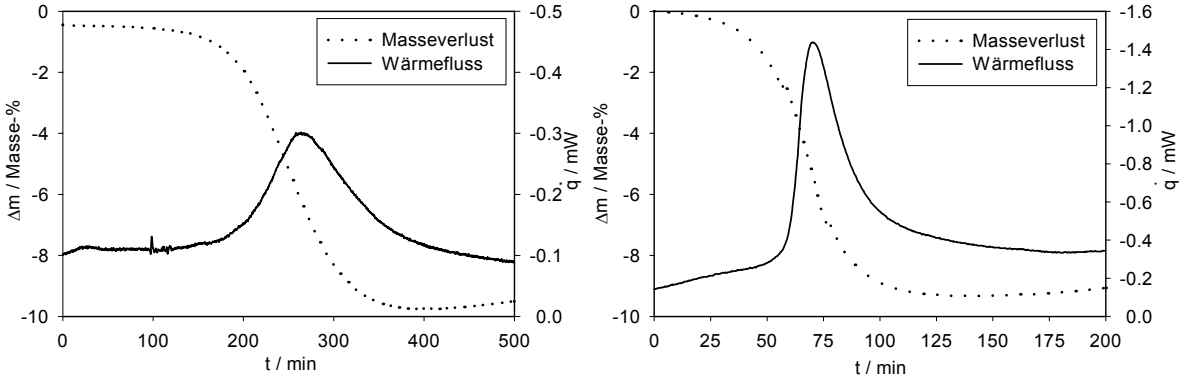


Abb. 16: TG/DSC-Untersuchungen der Borazanzersetzung unter isothermen Bedingungen bei (a) 80 °C und (b) 90 °C

Bei beiden Temperaturen wurde simultan zu den exothermen Effekten im TG-Verlauf der Masseverlust der Zersetzung von Borazan zu Aminoboran detektiert.
Damit konnten aus diesen Untersuchungen für die erste Zersetzungsstufe, unabhängig von der Temperatur, ein konstanter Masseverlust von Δm_1 = (9,0 $\pm$ 1,1) Masse-% und eine Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_1$ = -(22,0 $\pm$ 2,9) kJ mol^{-1} ermittelt werden [Anhang: Tab. 3.1.1h].

Da für die erste Zersetzungsstufe ein konstanter Masseverlust resultierte, muss die bei Zersetzung im Temperaturscan detektierte Abhängigkeit des Gesamtmasseverlustes von der Heizrate ausschließlich der zweiten Zersetzungsstufe zuzuordnen sein.
Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde zunächst Borazan bei ϑ_{iso} = 90°C und t_{iso} = 600 min in der TG/DSC zu Aminoboran umgesetzt.
Anschließend erfolgte die Zersetzung des gebildeten Aminoborans im Temperaturscan mit unterschiedlichen Heizraten (siehe Abb. 17).
Anhand dieser TG-Kurven wurde erstmals die Verschiebung der Onsettemperatur in Abhängigkeit von der Heizrate auch für die zweite Zersetzungsstufe deutlich.

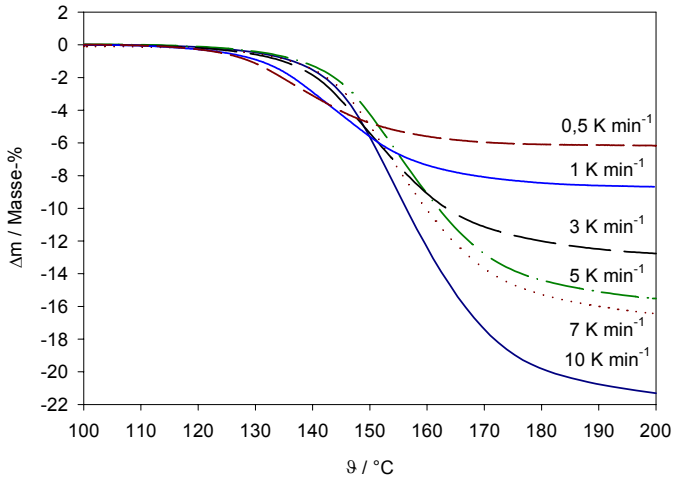


Abb. 17: TG-Untersuchungen der thermischen Aminoboranzersetzung mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}

Nach diesen Untersuchungen konnte die im Gesamtmasseverlust detektierte Zunahme des Masseverlustes mit steigender Heizrate eindeutig der zweiten Zersetzungsstufe zugeordnet werden. Es wurde für die zweite Zersetzungsstufe mit Anstieg der Heizrate die Zunahme des Masseverlustes Δm_2 von 6,2 Masse-% auf 20,3 Masse-% registriert [Anhang Tab. 3.1.1i].

Dieser unerwartete Unterschied zwischen volumetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen deutet auf die Bildung weiterer gasförmiger Produkte neben Wasserstoff hin.

3.1.2 Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre

Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Borazan wird neben dem Temperaturregime auch durch unterschiedliche Gasatmosphären beeinflusst. Um diesen Einfluss zu charakterisieren, wurden dynamische und statische Messungen mit verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt.

Für die dynamischen Untersuchungen erfolgte eine ständige Spülung der eingesetzten Gasflusszellen mit Stickstoff, Luft oder Wasserstoff. Um den Feuchtigkeitseinfluss auf den Zersetzungsverlauf zu verfolgen, wurden außerdem Messungen unter wasserdampfgesättigter Stickstoffatmosphäre und Luft vorgenommen.
Für die statischen Untersuchungen spülte man die eingesetzten Gasflusszellen nur vor Beginn der Messung mit der jeweiligen Gasatmosphäre.

Zur besseren Beurteilung des Einflusses der Gasatmosphären auf den Zersetzungsverlauf der einzelnen Zersetzungsstufen wurden diese durch ein geeignetes Temperaturprogramm voneinander getrennt.

3.1.2.1 Dynamische Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre

Um dynamische Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre auf den Zersetzungsverlauf der ersten Stufe durchführen zu können, wurde Borazan bei ϑ_{iso} = 90 °C zersetzt.

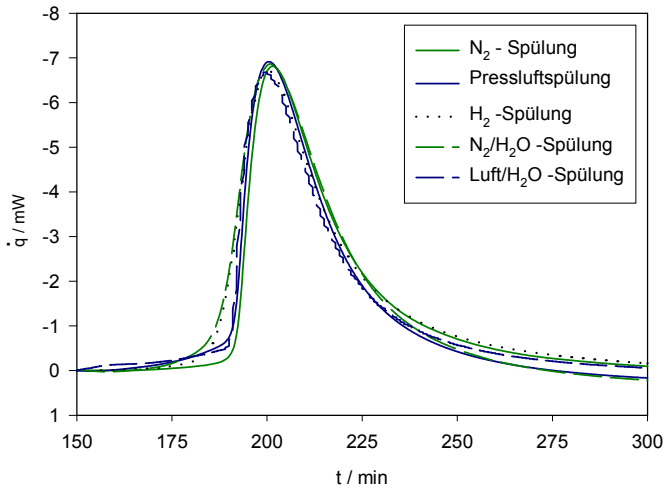


Abb. 18: Thermische Borazanzersetzung bei ϑ_{iso} = 90°C unter verschiedenen Gasatmosphären

Die DSC-Kurven für verschiedene Gasatmosphären sind in Abbildung 18 dargestellt. Diese Kurven spiegeln keinen signifikanten Einfluss der unterschiedlichen Gasatmosphären auf die Zersetzungsenthalpie der ersten Zersetzungsstufe wider [Anhang: Tab. 3.1.2a].

Ferner sollte der Einfluss der Gasatmosphären auf den zweiten Zersetzungsschritt untersucht werden. Zunächst wurde Aminoboran durch thermische Zersetzung von Borazan im Calvet-Kalorimeter C 80 unter definierten Bedingungen (ϑ_{iso} = 90 °C, t > 500 min) hergestellt. Anschließend erfolgte die Zersetzung des Aminoborans im Temperaturscan von ϑ = 90 °C bis ϑ = 200 °C mit einer Heizrate von β = 0,1 K min^{-1}.
Die Abbildung 19 zeigt den Zersetzungspeak der zweiten Stufe unter dynamischen Bedingungen. Der detektierte Kurvenverlauf und die ermittelte Zersetzungsenthalpie der Aminoboranzersetzung variieren stark in Abhängigkeit von der gewählten Gasatmosphäre, im Vergleich zur Zersetzung des Borazans zu Aminoboran.

Um die Werte der ermittelten Zersetzungsenthalpie der dynamischen Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe vergleichen zu können, musste die Zersetzung des Aminoborans stets mit gleicher Heizrate erfolgen (β = 0,1 K min^{-1}), da der Reaktionsverlauf der zweiten Stufe auch eine Abhängigkeit von der Heizrate zeigte.

Unter Stickstoffffluss wurde für die Zersetzung des Aminoborans ein Peak detektiert, für den eine Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_2$ = -(23,9 ± 2,4) kJ mol^{-1} ermittelt wurde [Anhang: Tab. 3.1.1e].

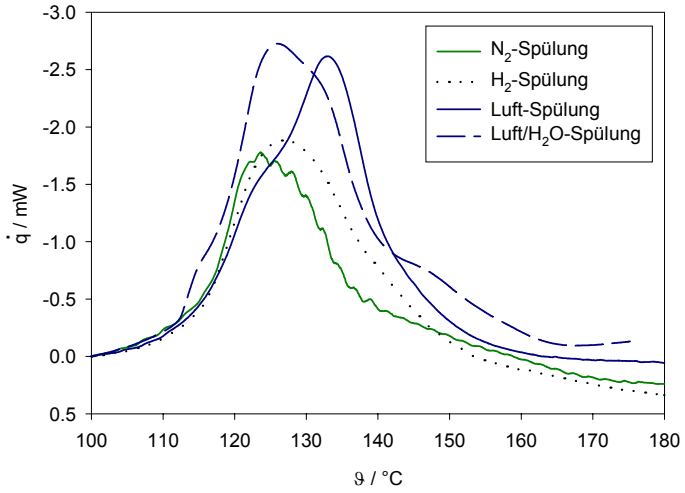


Abb. 19: Thermische Zersetzung von Aminoboran unter verschiedenen Gasatmosphären, β = 0,1 K min^{-1}

Die Zersetzung unter Wasserstoffffluss lieferte vergleichbare Ergebnisse für die Peakform und die Zersetzungsenthalpie ($\Delta_R H_2 \approx$ -23,5 kJ mol^{-1}) [Anhang: Tab. 3.1.2a].

Deutliche Abweichungen vom Kurvenverlauf ergaben sich, wenn die Untersuchungen zur Zersetzung von Aminoboran unter Luft oder wasserdampfgesättigter Luft durchgeführt wurden.
Erfolgten die Messungen unter Luft, zeigte der Peak eine Schulter und die ermittelte Zersetzungsenthalpie betrug $\Delta_R H_2$ = -31,3 kJ mol^{-1} [Anhang: Tab. 3.1.2a]. Der veränderte Kurvenverlauf ließ auf eine Überlagerung mehrerer Teilreaktionen schließen.
Unter wasserdampfgesättigter Luft änderte sich der Kurvenverlauf erneut, denn der detektierte Peak zeigte zwei Schultern. Die Zersetzungsenthalpie unter wasserdampfgesättigter Luft ($\Delta_R H_2$ = -32,6 kJ mol^{-1}) stimmt nicht mit den bisher ermittelten Werten der Enthalpie für die Zersetzung unter Stickstoff und Wasserstoff überein [Anhang: Tab. 3.1.2a].

3.1.2.2 Statische Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre

Für die statischen Untersuchungen bei verschiedenen Gasatmosphären ist nur die zweite Zersetzungsstufe von Interesse, da bei der ersten Zersetzungsstufe keine signifikanten Unterschiede im Kurvenverlauf und der Zersetzungsenthalpie zu den dynamischen Untersuchungen auftraten.

Die Abbildung 20 zeigt Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe unter statischen Bedingungen bei verschiedenen Gasatmosphären (a) im Vergleich zu einer dynamischen Messung unter Stickstoff (b).
Unabhängig von der Gasatmosphäre resultierten unter statischen Bedingungen annähernd gleiche Peakformen und Enthalpien [Anhang: Tab. 3.1.2b]. Aber der Kurvenverlauf dieser statischen Untersuchungen unterscheidet sich deutlich von dem Kurvenverlauf dynamischer Untersuchungen.

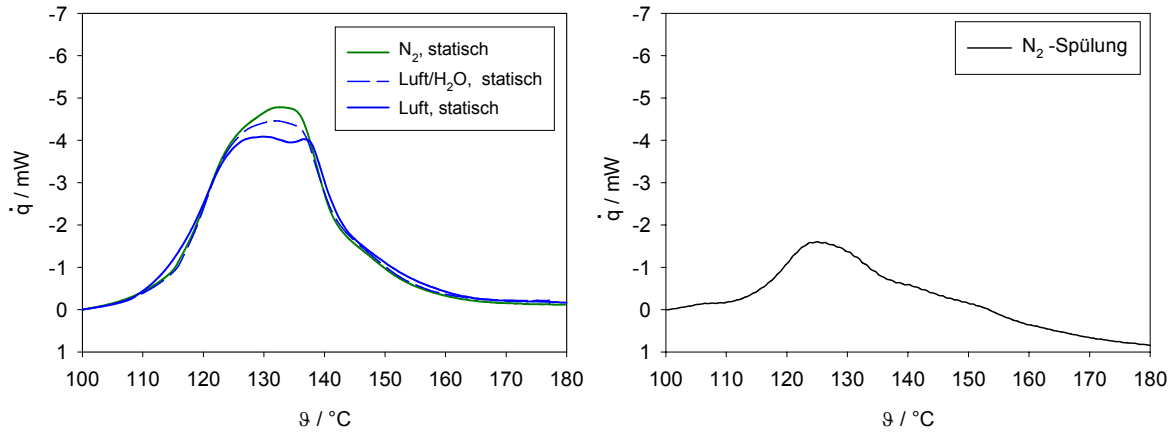


Abb. 20: Thermische Zersetzung von Aminoboran (a) unter statischen Bedingungen und (b) unter Stickstoffspülung, β = 0,1 K min^{-1}

Im Unterschied zur Zersetzung unter Stickstoffffluss ($\Delta_R H_2$ = -(23,9 $\pm$ 2,4) kJ mol^{-1}) wurde für die zweite Zersetzungsstufe unter statischen Bedingungen eine exotherme Zersetzungsenthalpie mit einem deutlich größeren exothermen Wert ($\Delta_R H_2$ = -(40,2 $\pm$ 1,3) kJ mol^{-1}) ermittelt.

3.1.3 Untersuchungen zum Druckeinfluss auf die thermische Zersetzung

Nach Darstellung der Ergebnisse zum Einfluss des Temperaturregimes und der Gasatmosphäre auf den Verlauf der thermischen Borazanzersetzung werden abschließend Ergebnisse zum Druckeinfluss auf die Zersetzungsreaktion vorgestellt.

Die am Institut vorhandenen Geräte bieten die Möglichkeit, statisch isobare Untersuchungen bis zu einem Druck von p = 80 bar durchzuführen. Um den Einfluss des Wasserstoffdruckes auf beide Zersetzungsstufen beobachten zu können, wurde Borazan in dem Calvet-Kalorimeter C 80 mit einer Heizrate von β = 0,1 K min^{-1} unter verschiedenen Wasserstoffdrücken zersetzt (Abb. 21). Diese Heizrate gewährleistete erfahrungsgemäß eine deutliche Trennung der Zersetzungsstufen.

Es wurden für alle Messungen wiederum die zwei erwarteten exothermen Prozesse detektiert. Der Kurvenverlauf zeigte für alle Drücke keine signifikanten Unterschiede. Ein Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Zersetzungsreaktion ließ sich damit in diesem Druckbereich von 1 bar bis 80 bar nicht ableiten.

Die so ermittelte Zersetzungsenthalpie der ersten Stufe ($\Delta_R H_1$ = -(20,0 $\pm$ 0,4) kJ mol^{-1}) stimmt mit den Zersetzungsenthalpien unter dynamischen und statischen Gasatmosphären überein.

Für die zweite Zersetzungsstufe wurde für alle Messungen bei verschiedenen Drücken eine konstante Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_2$ = -(13,7 $\pm$ 2,9) kJ mol^{-1} ermittelt [Anhang: Tab. 3.1.3a]. Diese unterscheidet sich im Gegensatz zur ersten Zersetzungsstufe stark von der Enthalpie der

zweiten Stufe unter Stickstoffffluss ($\Delta_R H_2$ = -(23,9 ± 2,4) kJ mol^{-1}) und unter statischen Gasatmosphären ($\Delta_R H_2$ = -(40,2 ± 1,3) kJ mol^{-1}) [Anhang: Tab. 3.1.1e].

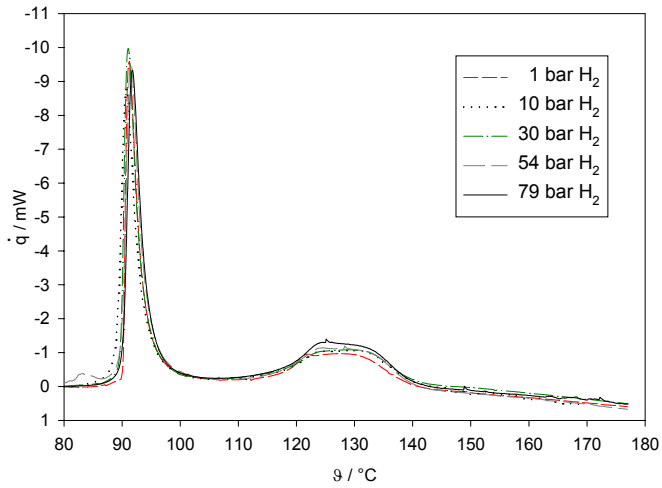


Abb. 21: Thermischen Zersetzung von Borazan mit verschiedenen Drücken, β = 0,1 K min^{-1}

3.1.4 Analysen

Aus den durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen (DSC, TG und Volumetrie) ließ sich ableiten, dass die thermische Zersetzung von Borazan in zwei Stufen unter Wasserstoffabgabe erfolgt. Das gewählte Temperaturregime hatte einen erheblichen Einfluss auf den Zersetzungsverlauf, so dass unter geeigneten Bedingungen eine Trennung der Zersetzungsstufen erzielt wurde.

Bei Änderung der Versuchsbedingungen variierte der Verlauf der Zersetzungsprozesse. Aus dem Vergleich der volumetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen wurde, vornehmlich für die zweite Zersetzungsstufe, die Abgabe weiterer gasförmiger Produkte neben Wasserstoff sichtbar, die bei Raumtemperatur kondensieren.

Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse von zwei Emissionsgasthermoanalysen (EGA) gezeigt, mit denen ein Nachweis gasförmiger Spezies bei programmierter Wärmebehandlung in definierter Atmosphäre möglich ist. Ferner werden Analysen der festen an der Zersetzung beteiligten Produkte vorgestellt, um ablaufende Zersetzungsprozesse auch stofflich charakterisieren zu können.

3.1.4.1 Analyse der Gasphase während der thermischen Zersetzung

Die Charakterisierung der Emissionsgase erfolgte mit Hilfe von TGA/FTIR und TG/MS-Untersuchungen.

- TGA/FTIR:

Zunächst wurde die Freisetzung gasförmiger Produkte bei der thermischen Borazanzersetzung mit Hilfe der TGA/FTIR untersucht. Die Abbildung 22 zeigt eine solche TGA/FTIR-Untersuchung. Das Borazan wurde in einem Temperaturbereich von 40 °C bis 240 °C mit einer Heizrate von β = 0,5 K min^{-1} zersetzt.

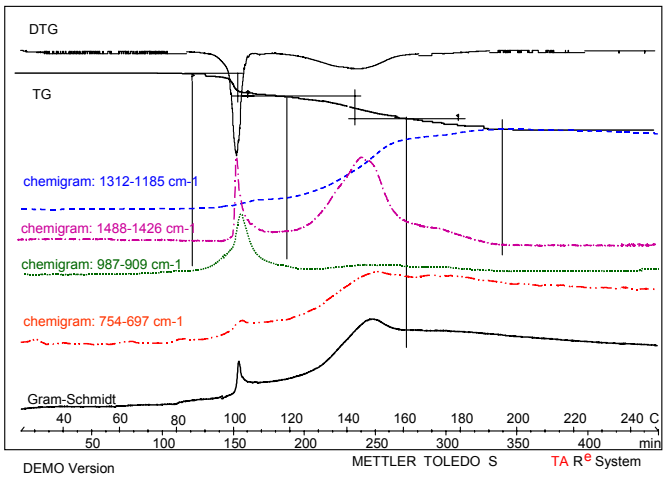


Abb. 22: TGA/FTIR-Untersuchung zur Borazanzersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur, β = 0,5 K min^{-1}

Im TG- und im DTG-Signal ist der Masseverlust in zwei Stufen deutlich erkennbar. Der ermittelte Gesamtmasseverlust von Δm = 16 Masse-% ist mit dem Masseverlust aus den TG/DSC-Messungen (Δm = 13,7 Masse-%) vergleichbar [Anhang: Tab. 3.1.1g].

In der Abbildung 22 sind außerdem farbige Chemigramme dargestellt, d.h. charakteristische Wellenzahlbereiche der bei der Zersetzung abgegebenen gasförmigen Komponenten als Funktion der Zeit oder der Temperatur.
Die Gram-Schmidt-Kurve stellt die Summe aller Chemigramme dar. Würde bei der Zersetzung ausschließlich Wasserstoff als gasförmige Spezies freigesetzt, könnten keine Chemigramme erstellt werden, da das Wasserstoffmolekül nicht IR-aktiv ist.
Die Chemigrammen zeigen für beide Zersetzungsstufen die Abgabe gasförmiger Produkte, d.h. in beiden Zersetzungsprozessen erfolgte eine Freisetzung von anderen Spezies neben Wasserstoff.

Analog zur Volumetrie, DSC- und TG-Untersuchungen war durch ein geeignetes Temperaturprogramm auch mit der TGA/FTIR die Trennung der Zersetzungsstufen möglich. In der folgenden Abbildung 23 ließ sich, nach Zersetzung des Borazans bei ϑ_{iso} = 90 °C, die Abgabe gasförmiger

Produkte für die erste Stufe im TG- und DTG-Signal, sowie in den dargestellten Chemigrammen erkennen.

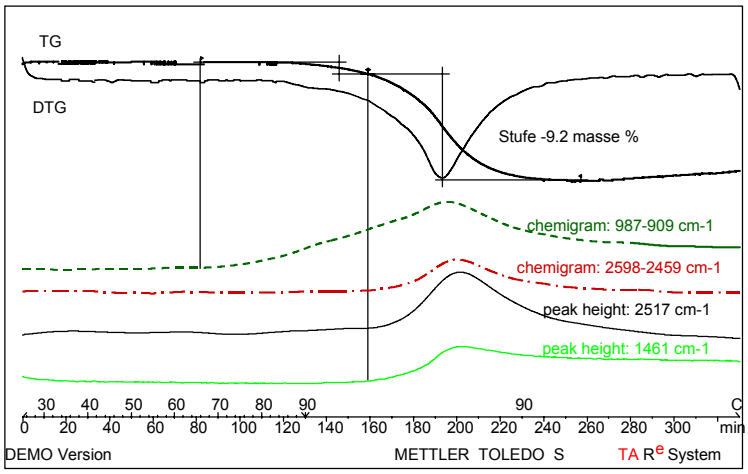


Abb. 23: TGA/FTIR-Untersuchung zur thermischen Zersetzung von Borazan bei ϑ_{iso} = 90°C

Der detektierte Masseverlust der ersten Zersetzungsstufe von Δm_1 = 9,2 Masse-% stimmt ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen aus früheren TG/DSC-Untersuchungen (Δm_1 = (9,1 ± 1,1) Masse-%) [Anhang: Tab. 3.1.1h] überein.

- TG/MS:

Die durchgeführten TG/FTIR-Untersuchungen lieferten den Beweis, dass bei der thermischen Borazanzersetzung neben Wasserstoff weitere gasförmige Produkte entstehen. Die Identifizierung dieser Produkte war nur durch Vergleich der erhaltenen Spektren mit in der Literatur beschriebenen Gasphasenspektren möglich (siehe Kapitel 4.1.1.1).
Durch die Kopplung der Massenspektrometrie mit der Thermogravimetrie können direkt qualitative und quantitative Informationen zu den Emissionsgasen in Abhängigkeit von der Zeit und der Zersetzungstemperatur gewonnen werden.

Nach einer orientierenden Messung mit 28 detektierten Massezahlen im Bereich von m/e = 2 bis m/e = 81 wurden die 16 intensivsten Massezahlen ausgewählt. Diese 16 Massezahlen konnten in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur in weiteren Untersuchungen verfolgt werden.
Nachdem die detektierten Massezahlen in nachfolgender Tabelle möglichen Fragmenten zugeordnet wurden, ließen sich direkte qualitative Aussagen zu den Emissionsgasen treffen. Bei einigen Massezahlen (z.B.: m/e = 2, 26, 28, 80) handelte es sich um Molekülpeaks, die den Molmassen der gasförmigen Spezies entsprechen.

Tabelle 3.1.4.1: Massenspektrometrie: Fragmente bei der Borazanzersetzung

m/e	Fragmente	m/e	Fragmente
2	H_2	27	$^{10}BNH_3$, $^{11}BNH_2$
11	^{10}BH	28	$^{10}BH_2NH_2$
12	$^{10}BH_2$, ^{11}BH	42	$^{10}BH_2$-NH_2-BH_2
13	$^{10}BH_3$, $^{11}BH_2$	53	^{10}BH-NH-BH-NH_2
14	$^{10}BH_4$, $^{11}BH_3$	62	-
24	^{10}BN	63	-
25	^{10}BNH, ^{11}BN	78	$^{10}B_3N_3H_6$
26	$^{10}BNH_2$, ^{11}BNH, $^{10}B_2H_6$	80	$B_3N_3H_6$

In den folgenden drei Grafiken wird eine TG/MS-Übersichtsmessung der thermischen Zersetzung von Borazan mit einer Heizrate von $\beta \approx 0{,}7$ K min^{-1} bis zu einer Temperatur von $\vartheta = 180$ °C dargestellt. Die TG-Kurve zeigt den Masseverlust bei der Zersetzung in den erwarteten zwei Stufen, wobei der Gesamtmasseverlust wiederum mit den Ergebnissen bisheriger Untersuchungen (TG/DSC und TG/FTIR) vergleichbar ist. Die detektierten Massezahlen wurden den gasförmigen Spezies zugeordnet, deren Abgabe bei der thermischen Borazanzersetzung denkbar ist.

In der ersten Abbildung 24 wurde simultan zum TG-Signal die Abgabe des Wasserstoffes mit der Massezahl m/e = 2 in zwei Stufen detektiert. Aufgrund der hohen Intensität dieser Massezahl konnten keine weiteren Massezahlen beobachtet werden.

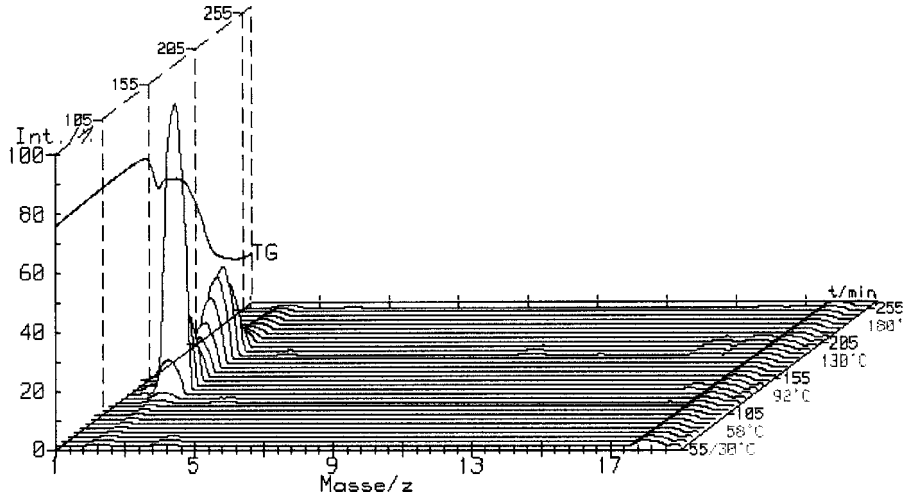


Abb. 24: TG/MS-Messung mit $\beta = 0{,}7$ K min^{-1}, m/e = 2 bis 18 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

Die Abbildung 25 zeigt BN- und Diboranfragmente mit den Massezahlen m/e = 24 bis 26. Die Bildung dieser Fragmente konnte erst bei Temperaturen $\vartheta \geq 100$°C beobachtet werden. Die Abgabe von monomerem Aminoboran zeigte sich mit den Massezahlen m/e = 27 bis 29 ab $\vartheta = 85$ °C, die Aufspaltung in zwei Zersetzungsstufen wird in dieser Darstellung jedoch nicht

deutlich. Die Massezahlen m/e = 36 und m/e = 39 geben Reste des Spülgases Argon wieder, dass durch Subtraktion nicht vollständig aus dem Spektrum entfernt werden konnte.

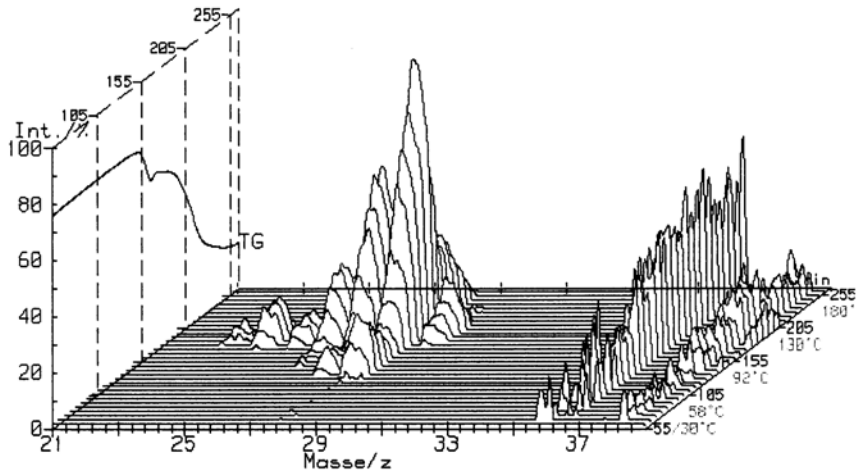


Abb. 25: TG/MS-Messung mit β = 0,7 K min^{-1}, m/e = 21 bis 39 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

In der Abbildung 26 sind ab einer Temperatur von ϑ = 92°C mit m/e = 55 dimeres Aminoboran $(H_2BNH_2)_2$ und mit m/e = 80 Borazin $B_3N_3H_6$ dargestellt. Die Intensitätsmaxima dieser beiden Massezahlen wurden etwa bei einer Temperatur von $\vartheta \approx$ 130 °C erreicht. Beide Produkte wurden überwiegend bei Temperaturen detektiert, die man unter diesen Bedingungen der zweiten Stufe zuordnen muss.

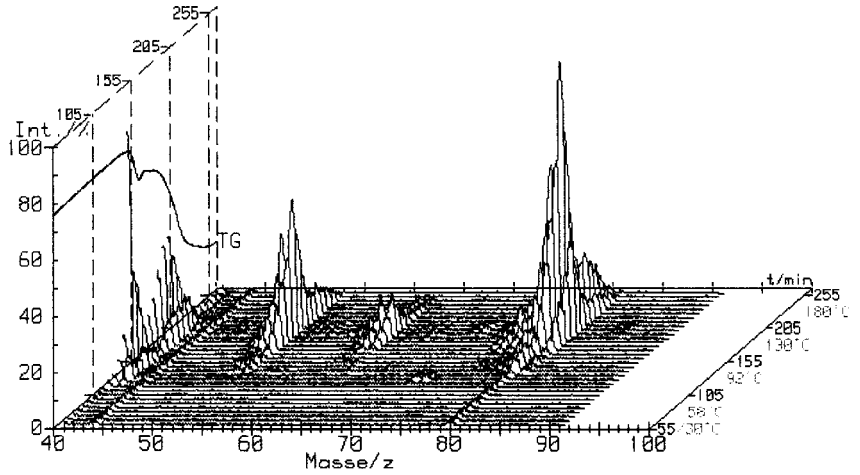


Abb. 26: TG/MS-Messung mit β = 0,7 K min^{-1}, m/e = 40 bis 90 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

Die aus DSC- und TG-Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, dass sich durch Variation des Temperaturregimes der Verlauf der Zersetzung von Borazan ändert, konnte somit auch mit Hilfe von TG/MS-Untersuchungen bestätigt werden.

Die Abbildungen 27 und 28 zeigen Intensitäten von drei ausgewählten Massezahlen (m/e = 2, 28, 80) in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur bei unterschiedlichen Heizraten

(β = 5 K min^{-1} und β = 0,5 K min^{-1}). Die Massezahlen wurden den Molekülpeaks von Wasserstoff (m/e = 2), monomerem Aminoboran (m/e = 28) und Borazin (m/e = 80) zugeordnet.

In Abbildung 27 sind die Massezahlen bei der Zersetzung mit einer Heizrate von β = 5 K min^{-1} wiedergegeben. Der Kurvenverlauf der Massezahl m/e = 2 für Wasserstoff zeigt zwei überlappende Stufen, die aufgrund der hohen Intensität 50-fach verringert dargestellt wurden. Die Abgabe von gasförmigem monomeren Aminoboran und Borazin erfolgte ebenfalls in zwei nicht trennbaren Stufen.

Die maximalen Intensitäten der Massezahlen m/e = 28 und m/e = 80 bei einer Temperatur von ϑ = 170 °C lassen vermuten, dass die Freisetzung von monomeren Aminoboran und Borazin überwiegend in der zweiten Zersetzungsstufe stattfindet.

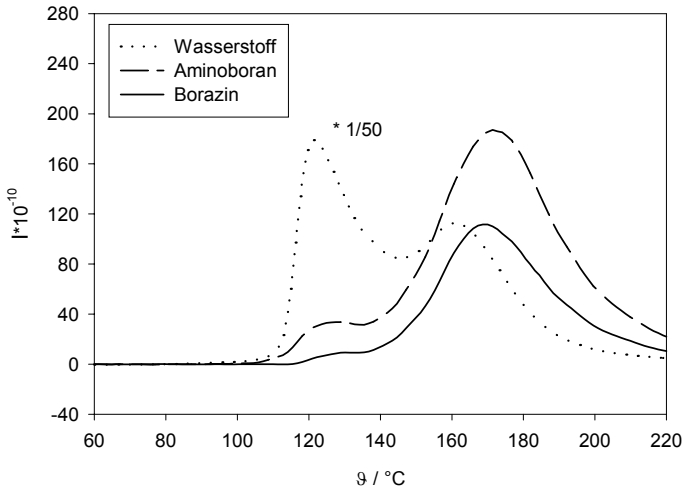


Abb. 27: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung mit β = 5 K min^{-1}, m/e = 2, 28 und 80 in Abhängigkeit von der Temperatur

Wurde die Zersetzung mit einer verringerten Heizrate von β = 0,5 K min^{-1} (Abb. 28) durchgeführt, detektierte man die Massezahlen für Wasserstoff und Aminoboran in zwei Stufen.

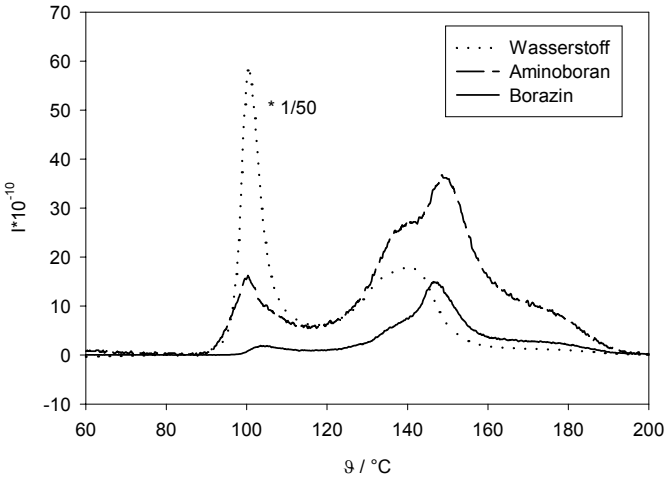


Abb. 28: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung mit β = 0,5 K min^{-1}, m/e = 2, 28 und 80 in Abhängigkeit von der Temperatur

Aminoboran und Borazin wurden auch bei dieser Heizrate überwiegend im Verlauf der zweiten Zersetzungsstufe freigesetzt. Der Anteil des detektierten Borazins bei der ersten Zersetzungsstufe ist vernachlässigbar klein.

Um eine stufenweise Trennung der Abgabe der gasförmigen Zersetzungsprodukte zu erhalten, musste die Zersetzung analog zu den DSC-Untersuchungen unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden. Bei einer Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C wurde Borazan zunächst zu Aminoboran zersetzt. Anschließend erfolgte die Zersetzung des entstandenen Aminoborans mit einer Heizrate von β = 1 K min^{-1}. Die Abbildung 29 zeigt Intensitäten der drei ausgewählten Massezahlen (m/e = 2, 28, 80) für Wasserstoff, monomeres Aminoboran und Borazin in Abhängigkeit von der Zeit bei dem veränderten Temperaturprogramm.

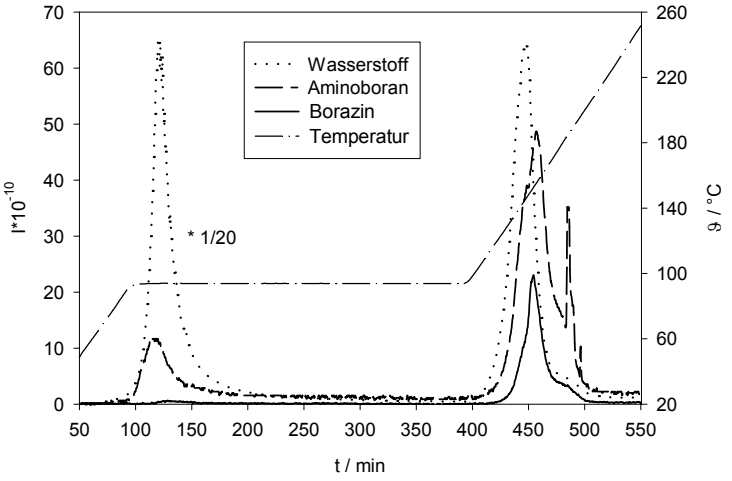


Abb. 29: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung, Massezahlen m/e = 2, 28 und 80 stufenweise getrennt

Mit Hilfe dieses Temperaturprogrammes ließ sich auch die Trennung der Gasentwicklung in zwei Stufen beobachten. Für die Zersetzung von Borazan zum festem polymeren Aminoboran bei einer Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C wurde lediglich die Abgabe von Wasserstoff (Kurvenverlauf der Massezahl für Wasserstoff 20-fach verringert dargestellt) und monomeren Aminoboran detektiert. Nachdem das gesamte Borazan zu polymerem Aminoboran umgesetzt wurde, kam auch die Bildung der gasförmigen Produkte zum Erliegen. Eine Borazinbildung wurde für diese erste Zersetzungsstufe nicht detektiert.
Bei der anschließenden Zersetzung des polymeren Aminoborans im Temperaturscan wurde die Bildung von Wasserstoff, monomerem Aminoboran und Borazin beobachtet.

Um Aussagen zum Zersetzungsmechanismus machen zu können, sind neben den qualitativen auch quantitative Informationen zu den einzelnen Zersetzungsprodukten anzustreben.
Volumetrische und thermogravimetrische Untersuchungen dienten in diesem Fall zur Abschätzung der entstehenden Anteile von monomerem Aminoboran und Borazin (siehe Kapitel 4.1.1.1).

Direkte quantitative Aussagen konnten aus den Massenspektren nicht ermittelt werden. Die gemessenen Intensitäten der einzelnen Massezahlen ließen zwar auf die Häufigkeit der einzelnen Fragmente schließen, aber mit Erhöhung der Massezahlen verringerte sich die Durchlässigkeit durch die Skimmer. Somit würde bei einen Verhältnis von 1:1 der Massezahlen m2 : m80 für m2 eine scheinbar größere Intensität detektiert. Nach einer Kalibrierung des Massenspektrometers mit Borazin könnte man quantitative Aussagen erhalten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden solche Messungen jedoch nicht durchgeführt.

3.1.4.2 Analyse der festen Produkte

Bei der thermischen Zersetzung von Borazan sind verschiedene Feststoffe beteiligt, der Ausgangsstoff Borazan selbst, das nach der ersten Zersetzungsstufe vorliegende Aminoboran und das als $(BNH_x)_z$-Polymer bezeichnete Endprodukt nach der zweiten Zersetzungsstufe.

Nach der Synthese des Borazans (siehe Kapitel 2.1) wurden Elementaranalysen, XRD- und IR-Untersuchungen herangezogen, um die Reinheit der Borazanchargen zu gewährleisten. Daten aus NMR-Untersuchungen, UV/VIS-Untersuchungen und der Massenspektrometrie von Borazan und den Zersetzungsprodukten wurden miteinander verglichen.

Bei der Charakterisierung des Aminoborans war von besonderem Interesse, ob trotz der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen (ϑ_{iso} = 70 °C bis ϑ_{iso} = 90 °C) ein Aminoboran mit definierter Zusammensetzung oder ein Produktgemisch mit der Summenformel $(H_2BNH_2)_x$ gebildet wurde, da Volumetrie, DSC- und TG-Untersuchungen auf das Erreichen eines stabilen Endzustandes hinwiesen.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse wurde für den Ausgangsstoff Borazan, das Zwischenprodukt Aminoboran und das $(BNH_x)_z$-Polymer durchgeführt. Es war nur die Bestimmung der Wasserstoff- und Stickstoffanteile möglich. Der Anteil des Bors wurde dann berechnet.

Auf diese Weise wurde für Borazan mit Hilfe der Elementaranalyse eine Summenformel von $B_{1,0}N_{1,0}H_{5,8}$ ermittelt [Anhang: Tab. 3.1.4a].

Das entstandene Aminoboran nach der ersten Zersetzungsstufe wurde ebenfalls mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht. Es wurden verschiedene Proben betrachtet, die aus der Zersetzung in dem Calvet-Kalorimeter C 80 von Setaram bei unterschiedlichen Temperaturen (ϑ_{iso} = 75 °C, 80 °C, 85 °C, 90 °C) resultierten [Anhang: Tab. 3.1.4a]. Die Summenformel der drei Proben ist mit $B_{1,0}N_{0,9}H_{3,9}$ nahezu konstant. Man erhielt trotz unterschiedlicher Zersetzungsbedingungen ein Produkt gleicher Zusammensetzung.

Die Charakterisierung des $(BNH_x)_z$-Polymers mit der Elementaranalyse bereitete Schwierigkeiten. Die verschiedenen untersuchten Polymere zeigten in Abhängigkeit von den gewählten

Zersetzungsbedingungen bei den ermittelten Summenformeln große Unterschiede im Wasserstoffgehalt [Anhang: Tab. 3.1.4a].

XRD:

Mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchungen (XRD) konnten neben Borazan (siehe Abb. 30) auch die Syntheseausgangsstoffe und die Nebenprodukte $(NH_4)_2CO_3$, $NaBH_4$ und Na_2CO_3 analysiert werden. Durch Vergleich der ermittelten d-Werte mit der JCPDS-ICDD-Datenbank /58/ erfolgte die eindeutige Zuordnung des detektierten Beugungsmusters zu Borazan.

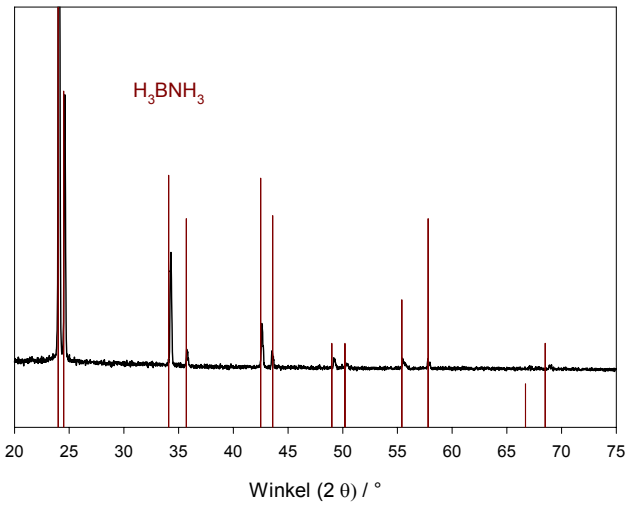


Abb. 30: Röntgenpulverdiffraktogramm von Borazan

Die Abbildung 31 gibt ein Beugungsmuster von Borazan und Natriumborhydrid wieder, wenn die Synthese im Überschuss von $NaBH_4$ durchgeführt wurde und dieses nicht vollständig aus dem Borazan entfernt werden konnte.

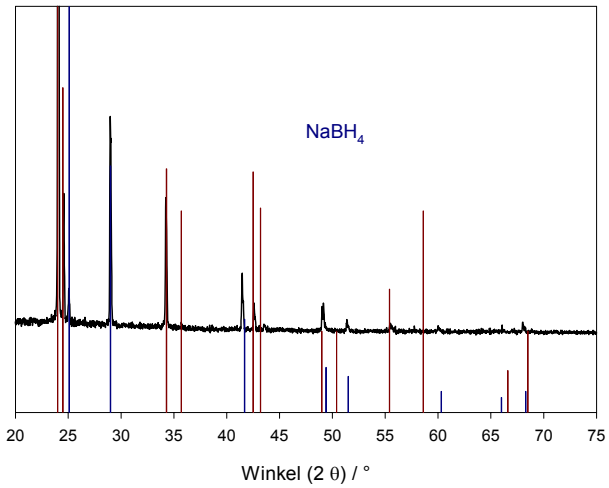


Abb. 31: Röntgenpulverdiffraktogramm von Borazan und Natriumborhydrid

Die röntgenographischen Untersuchungen des Aminoborans weisen darauf hin, dass Aminoboran zunächst nicht kristallin vorliegt. Erst nach Sublimation des Feststoffes kristallisieren Nadeln, die ein Beugungsmuster liefern, welches in Abbildung 32 dargestellt ist.

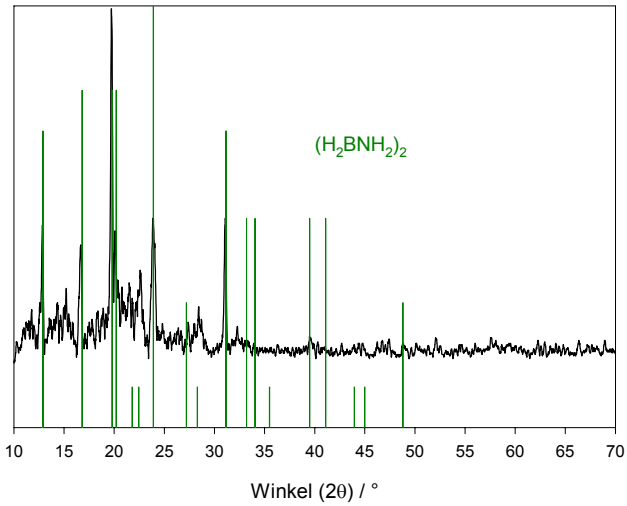


Abb. 32: Röntgenpulverdiffraktogramm von Aminoboran

Röntgendiffraktometrieuntersuchungen des erhaltenen $(BNH_x)_z$-Polymers nach der zweiten Zersetzungsstufe bis zu einer Temperatur von ϑ = 200 °C lassen ebenfalls auf das Fehlen kristalliner Anteile schließen.

IR:

Die FTIR-Spektroskopie erwies sich zur Charakterisierung der festen, an der Zersetzungsreaktion beteiligten Verbindungen als besonders geeignet. Obwohl nicht alle detektierten Banden der Spektren mit Literaturangaben verglichen werden konnten, lassen sich durch Vergleich der Spektren nach verschiedenen Zersetzungsschritten Rückschlüsse auf die vorliegenden Verbindungen ziehen.

Die Abbildung 33 zeigt FTIR-Spektren von Borazan, polymerem Aminoboran und dem $(BNH_x)_z$-Polymer. Die Wellenzahlenbereiche, bei denen Banden detektiert werden, stimmen für alle drei Verbindungen aufgrund von ähnlichen Molekülschwingungen überein.
Schwarz dargestellt ist das Spektrum von Borazan (a). Mit Hilfe der Banden im Wellenzahlenbereich von 1600 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} kann das Borazanspektrum eindeutig von den Spektren der Zersetzungsprodukte unterschieden werden. Alle detektierten Banden sowie deren Zuordnung zu Molekülgruppen sind tabellarisch wiedergegeben [Anhang: Tab. 3.1.4b].
Das Spektrum des polymeren Aminoborans (b), welches in diesem Fall nach Zersetzung von Borazan bei einer Temperatur von ϑ_{iso} = 90 °C synthetisiert wurde, ist rot dargestellt. Die FTIR-Banden des Aminoborans wurden im Anhang tabelliert [Anhang: Tab. 3.1.4c und 3.1.4d] und mit Literaturdaten verglichen.

Durch Zersetzung von Borazan zu Aminoboran unter verschiedenen Isothermentemperaturen (75 °C bis 90 °C) wurden mehrere Aminoboranproben erhalten, die identische IR-Spektren lieferten. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die Zersetzungstemperatur keinen Einfluss auf das entstehende Produkt hat.

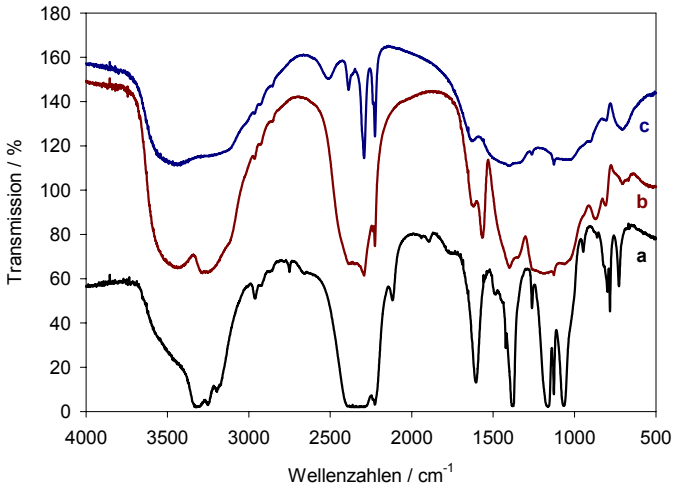


Abb. 33: FTIR-Messung von Borazan (a), Aminoboran (b) und dem $(BNH_x)_z$-Polymer (c)

Blau abgebildet ist das Spektrum des $(BNH_x)_z$-Polymers (c), welches durch die Zersetzung von Aminoboran im Temperaturscan bis ϑ = 200 °C mit einer Heizrate von β = 5 K min^{-1} gewonnen wurde.

Da die durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen gezeigt haben, dass der Verlauf der zweiten Zersetzungsstufe stark von den Versuchsbedingungen abhängig ist, wurden auch mehrere Spektren vom $(BNH_x)_z$-Polymer (Abb. 34) aufgenommen. Die Zersetzung erfolgte dafür mit verschiedenen Temperaturprogrammen [Anhang: Tab. 3.1.4e].

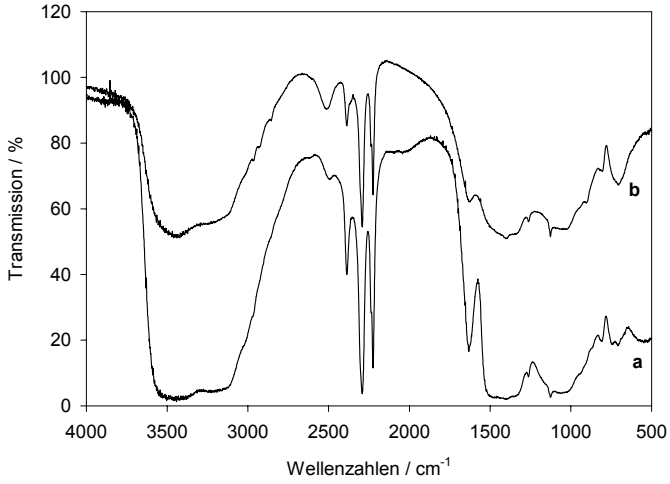


Abb. 34: FTIR-Messung des $(BNH_x)_z$-Polymers nach Borazanzersetzung im Temperaturscan (a) und nach Zersetzung mit ϑ_{iso} = 90 °C und anschließendem Temperaturscan (b)

Die Abbildung 34 zeigt zwei Spektren des $(BNH_x)_z$-Polymers. Zum einen wurde Borazan im Temperaturscan mit einer Heizrate von β = 5 K min^{-1} zersetzt (a) und zum anderen erfolgte die Zersetzung von Borazan in zwei getrennten Zersetzungsstufen, erst isotherm bei ϑ_{iso} = 90 °C und mit anschließendem Temperaturscan mit β = 5 K min^{-1}. Unerwarteterweise sind die detektierten Spektren jedoch nahezu identisch.

UV/VIS-Spektroskopie:

Ein wichtiges Ziel der verschiedenen Charakterisierungsversuche war die Suche nach einer einfachen Methode zur Analyse von Borazan und den Zersetzungsprodukten. Deshalb wurden auch UV/VIS-Spektren aufgenommen. Die UV/VIS-Spektren (Abb. 35) von Borazan und Aminoboran in DMSO zeigen jedoch keinen signifikanten Unterschied.

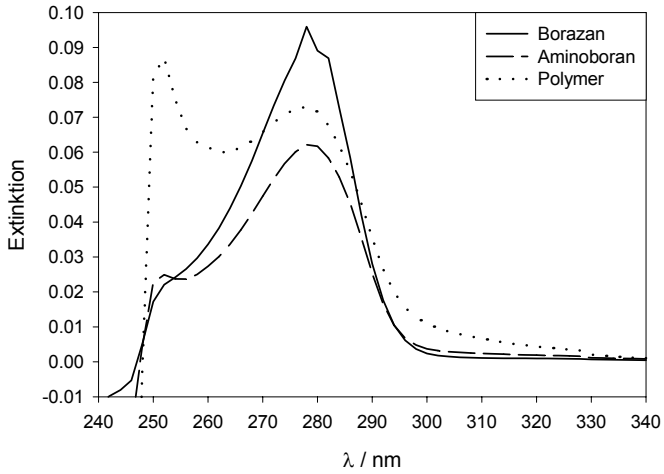


Abb. 35: UV/VIS-Spektroskopie von Borazan, Aminoboran und $(BNH_x)_z$-Polymer in DMSO

Beide Substanzen absorbierten im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 300 nm, mit einem Maximum bei 280 nm. Das $(BNH_x)_z$–Polymer absorbierte ebenfalls im Bereich von 250 nm bis 300 nm. Es erschienen zwei Extinktionsmaxima bei 255 nm und 280 nm. Eine Aussage zur Charakterisierung des Borazans, Aminoborans und $(BNH_x)_z$–Polymers konnte mit dieser Methode nicht gewonnen werden.

NMR-Untersuchungen:

Die bei der thermischen Borazanzersetzung auftretenden festen Verbindungen Borazan, Aminoboran und $(BNH_x)_z$-Polymer enthalten ausschließlich Wasserstoff, Stickstoff und Bor. Alle drei Atome besitzen ein durch einen Kernspin hervorgerufenes magnetisches Moment und können damit kernspektroskopisch analysiert werden.

Am Institut für Analytische Chemie der TU BAF konnten ^{11}B-NMR und ^{1}H-NMR-Untersuchungen in DMSO und ^{11}B-NMR-Festkörperuntersuchungen durchgeführt werden.

^{11}B-NMR-Untersuchungen lieferten für Borazan ein Signal mit der eindeutig zuordenbaren Verschiebung von δ = -23,9 ppm und ein Signal mit einer Verschiebung von δ = -5,3 ppm. Die

Ursache für das Auftreten des zweiten Signals liegt vermutlich in der Detektion von Hydrolyseprodukten.
Während die untersuchten BNH-Verbindungen in Wasser stabil sind, hydrolysieren sie in feuchten Lösungsmitteln. Das DMSO (deuteriert und getrocknet aus der Ampulle) nimmt während der Probenvorbereitung bereits Wasser auf.
Bei den zeitlich versetzt aufgenommenen ^{11}B-NMR-Spektren von Aminoboran werden Signale detektiert, die nicht zugeordnet werden können. Da die Intensität des Signals mit der Verschiebung von $\delta \approx$ -6 ppm mit fortschreitender Zeit zunimmt, scheint die Vermutung der Detektion von Hydrolyseprodukten bestätigt.
Bei den durchgeführten ^{1}H-NMR-Untersuchungen von Borazan und Aminoboran wurden Signale detektiert, aus denen sich aufgrund fehlender Zuordnung keine Aussagen zur Struktur der Verbindungen gewinnen lassen. Die detektierten Verschiebungen der ^{11}B-NMR und ^{1}H-NMR-Untersuchungen befinden sich in der Tabelle 3.1.4f im Anhang.

Durchgeführte ^{11}B-NMR-Festkörperuntersuchungen geben Hinweise zur Struktur des Aminoborans. Das im Spektrum gezeigte Satellitenmuster (Abb. 36) zeigt Dreifach- und Vierfachkoordinationen am Boratom an. Durch Integration der einzelnen Satelliten war es möglich, das Verhältnis von dreifach- und vierfachkoordinierten Boratomen genau zu bestimmen. Aufgrund der schlechten Basislinienstabilität und dem hohen zeitlichen Aufwand wurden diese Auswertungen nicht vorgenommen.

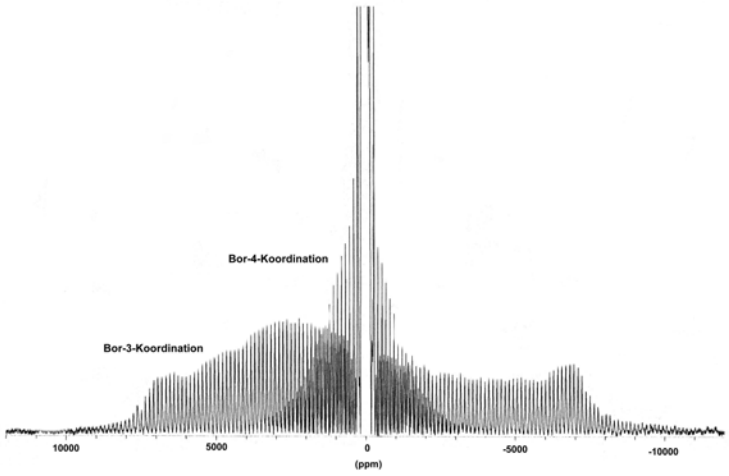


Abb. 36: ^{11}B-NMR Festkörperuntersuchung von Aminoboran

NMR-Untersuchungen vom $(BNH_x)_z$-Polymer wurden nicht durchgeführt, da bereits beim Aminoboran die detektierten Signale nicht zugeordnet werden konnten und somit keine Strukturbestimmung möglich war.

3.2 BNH-Verbindungen in wässriger Lösung

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen zum Verhalten von BNH-Verbindungen in wässriger Lösung beschrieben. Hintergrund dieser Experimente ist die Tatsache, dass die BNH-Verbindungen den chemisch gebundenen Wasserstoff nicht nur durch die thermische Zersetzung, sondern auch durch Hydrolyse dieser Verbindungen abgeben. Um die Hydrolyse von Borazan und dem polymeren Aminoboran zu charakterisieren, muss zunächst festgestellt werden, wie sich diese Verbindungen in wässriger Lösung verhalten.

3.2.1 Hydrolyse von Borazan

Das Borazan kann in Wasser gelöst werden und diese wässrige Lösung ist überraschenderweise stabil. Erst mit Hilfe von Katalysatoren wird das Borazan in der Lösung zersetzt. Ohne Katalysatorzusatz erfolgt keine Hydrolyse.

Entsprechend dieser Aussage erfolgte eine Prüfung der Stabilität der eingesetzten Borazanlösung mit Hilfe der Volumetrie, XRD, IR, Leitfähigkeitsmessungen und der DSC.

- Bei der Borazanhydrolyse wird Wasserstoff freigesetzt, welcher mittels der Volumetrie quantitativ erfasst werden kann. Die wässrige Borazanlösung gibt über mehrere Tage jedoch keinen Wasserstoff ab.
- Für XRD- und IR-Untersuchungen wurde Borazan in Wasser gelöst und diese Lösung dann nach acht Tagen eingedampft. Der so erhaltene Feststoff wurde als Borazan charakterisiert.
- Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen wurde nach 24 Stunden ein Hydrolysegrad von 0,4 % ermittelt. Nach insgesamt 70 Tagen beträgt der Hydrolysegrad 15 %. Es erfolgten Messungen der Leitfähigkeit von Wasser, einer Borazanlösung ohne Katalysator und einer Borazanlösung mit Katalysator (Abb. 37).

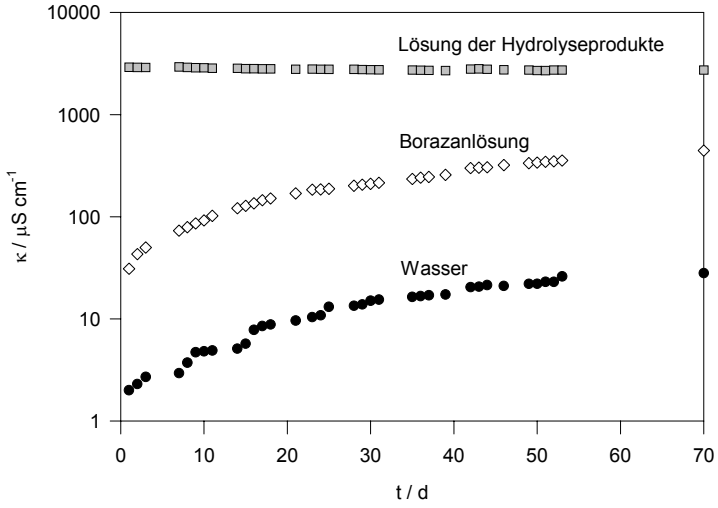


Abb. 37: Leitfähigkeitsmessungen einer wässrigen Borazanlösung und einer Lösung nach erfolgter Borazanhydrolyse

Für beide Probelösungen wurden jeweils 200 mg Borazan in 10 ml Wasser gelöst (c = 0,65 mol l^{-1}). Die Leitfähigkeit der Borazanlösung ohne Katalysator betrug nach 70 Tagen κ = 444 µS cm^{-1}, die der Lösung mit Katalysator im Vergleich dazu κ = 2730 µS cm^{-1}. Diese erhöhte Leitfähigkeit führt zur Schlussfolgerung, dass die Hydrolyseprodukte in der wässrigen Lösung dissoziiert vorliegen.

- Ergänzend wurde die Langzeitstabilität von Borazan in Wasser im Calvet-Kalorimeter C 80 kontrolliert (Abb. 38). Nach Kontakt des Borazans mit Wasser wurde ein endothermer Peak detektiert, der dem Auflösen von Borazan zuzuordnen ist. Ein signifikanter Hinweis im Wärmefluss auf eine Hydrolysereaktion konnte über mehrere Tage nicht beobachtet werden.

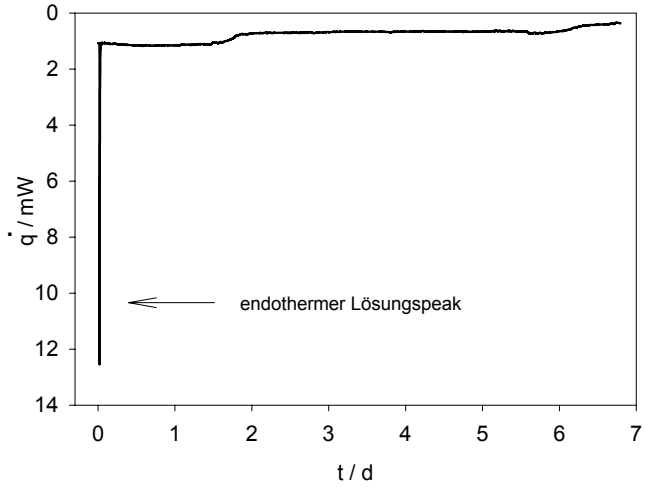


Abb. 38: Langzeitstabilität von Borazan (m = 9,43 mg) in wässriger Lösung

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist die schnelle Borazanhydrolyse nur unter Einsatz von Katalysatoren möglich. Die Untersuchungen zur Hydrolyse mit Katalysatoren werden nachfolgend beschrieben.

Neben der Hydrolyse bei Katalysatoreinsatz besteht auch die Möglichkeit, die Hydrolyse von Borazan im sauren Medium durchzuführen. Entsprechende Ergebnisse werden ebenfalls vorgestellt.

3.2.1.1 Borazanhydrolyse mit Katalysatoren

Die Hydrolyse von Borazan wurde mit Platin-, Nickel- und Palladiumkatalysatoren durchgeführt. Bei Einsatz dieser Metallkatalysatoren lässt sich für die Hydrolyse folgende Reaktionsgleichung (8) formulieren:

$$H_3BNH_{3\,(aq)} \xrightarrow{(Kat)\,aq} (NH_3 + H_3BO_3)_{aq} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad (8)$$

Das gelöste Borazan wird zu Ammoniak und Borsäure umgesetzt, die ebenfalls gelöst vorliegen. Damit sind weiterführende Reaktionen dieser Hydrolyseprodukte denkbar. Interessant für einen Einsatz des Borazans als Wasserstoffquelle ist jedoch die Tatsache, dass bei der Hydrolyse erhebliche Mengen Wasserstoff freigesetzt werden, wie in Reaktionsgleichung (8) deutlich wird. Die Erfassung dieses Wasserstoffes wurde in volumetrischen Experimenten nachgewiesen.
Die Abbildung 39 zeigt eine Wärmeflusskurve der Hydrolysereaktion von Borazan im Calvet-Kalorimeter C 80. Für dieses Experiment wurde Borazan zunächst in Wasser gelöst und in den äußeren Zylinder der eingesetzten Kippzelle gegeben. Im inneren Zylinder befanden sich der Katalysator und Wasser. Bei dem eingesetzten Katalysator handelte es sich um 0,5 % Platin auf einem Korundträger (8815 Leuna), der vor dem Einsatz im Wasserstoffstrom aktiviert wurde. Nach Schwenken des Kalorimeters wurden beide Zylinderinhalte bei einer Temperatur von ϑ = 30 °C in Kontakt gebracht und ein exothermer Effekt detektiert.

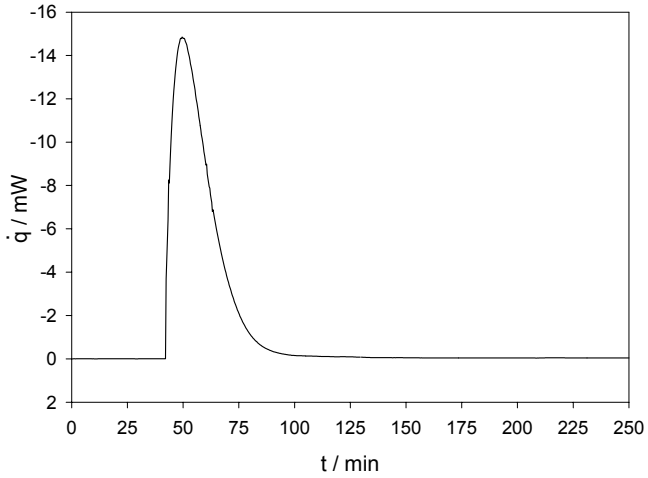


Abb. 39: Hydrolyse von gelöstem Borazan mit Pt/Al_2O_3 -Katalysator unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Dieser exotherme Peak zeigt deutlich, dass sich die Hydrolyse unter Katalysatoreinsatz bereits bei Raumtemperatur durchführen und damit eine Wasserstoffabgabe aus Borazan initiieren lässt. Experimente mit einer Temperatur ϑ < 30 °C wurden im Calvet-Kalorimeter C 80 aufgrund einer zu hohen Umgebungstemperatur nicht vorgenommen.

Zur Durchführung der Hydrolysereaktion mit festem Borazan, wurde dieses in den inneren Zylinder der Kippzelle eingesetzt und der äußere Zylinder mit Pt/Al_2O_3 und Wasser befüllt. Nach Schwenken des Kalorimeters wurde zunächst, wie in der Abbildung 40 zu sehen ist, der endotherme Lösungspeak detektiert. Das endotherme Lösungssignal und der exotherme Hydrolysepeak überlagern sich. Die Hydrolysereaktion war nach 100 bis 120 min beendet.

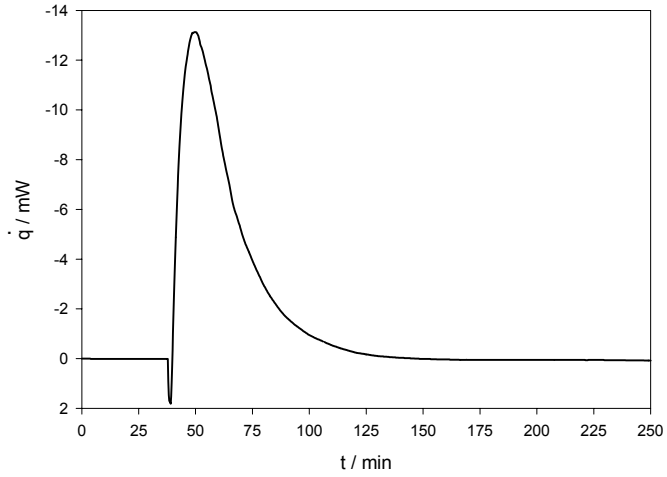


Abb. 40: Hydrolyse von festem Borazan mit Pt/Al_2O_3 -Katalysator unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Die Hydrolysereaktion wurde zusätzlich auch mit Hilfe von verschiedenen Nickelkatalysatoren und Pd/Al_2O_3 durchgeführt. Der Palladiumkatalysator zeigte die geringste Aktivität zur Beschleunigung der Hydrolyse. Mit Hilfe von DSC und Volumetrie wurde bei einer Reaktionsdauer von 10 Stunden keine vollständige Hydrolyse festgestellt.

Für erste Hydrolyseuntersuchungen standen geringe Mengen eines Katalysators zur Verfügung, der von Lindner /37/ synthetisiert und von ihm mit Hilfe der XRD als Ni_3B charakterisiert wurde. Dieser Katalysator zeichnete sich durch eine Aktivität aus, die mit der Aktivität des Pt/Al_2O_3 vergleichbar war. Versuche, nach der beschriebenen Vorschrift /37/ weitere Nickelboride zu synthetisieren, verliefen ohne Erfolg. Es wurde Nickelpulver erhalten. Die in der Literatur beschriebene Synthese von Nickelborid /59, 60/ durch Reduktion von Nickelsalzen mit Natriumborhydrid in wässriger Lösung wurde ebenfalls durchgeführt und die synthetisierte Verbindung röntgenographisch als Nickelpulver charakterisiert. Trotz der unterschiedlichen Synthesewege zeigten die entstandenen Nickelpulver nur geringfügige Unterschiede in der Aktivität. Die Hydrolysedauer betrug ca. 200 min.

Die Synthese von Nickelboriden erfolgte letztendlich analog der Nickelsilicidsynthese /61/ aus Nickelchlorid und pulverförmigen Bor in einer Quarzglasampulle bei 500 °C. Es entstand ein Gemisch von Ni_2B und Ni_3B, welches röntgenographisch nachgewiesen wurde [Abb. A3.2.1 im Anhang]. Die Aktivität dieses Gemisches fiel aber geringer aus als die Aktivität der pulverförmigen Nickelkatalysatoren (Hydrolysedauer > 200 min).

Da bei der Hydrolyse mit Platinkatalysator die größten Hydrolysegeschwindigkeiten auftraten, wurde dieser für die weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Katalysatormenge und der Konzentration der Borazanlösung auf den Verlauf der Hydrolyse eingesetzt.

Der Einfluss der Katalysatormenge auf die Dauer der Hydrolyse ist in der Abbildung 41 dargestellt. Für diese volumetrischen Untersuchungen wurden ca. 30 mg Borazan in 5 ml Wasser gelöst. Der aktivierte Platinkatalysator befand sich in einem Schwenkarm und nach Drehen dieses Armes kam der Katalysator mit der Borazanlösung in Kontakt. Die volumetrischen Experimente wurden, wie

auch bereits die Untersuchungen im Calvet-Kalorimeter C 80, unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um Reaktionen des Katalysators mit Luftsauerstoff auszuschließen [Anhang: Tab. 3.2.1a].

Insgesamt wurde bei allen drei dargestellten Messungen unabhängig von der Katalysatormenge eine Wasserstoffmenge von n ≈ 2,9 mol H_2 / mol H_3BNH_3 freigesetzt.
Die Reaktionsdauer zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

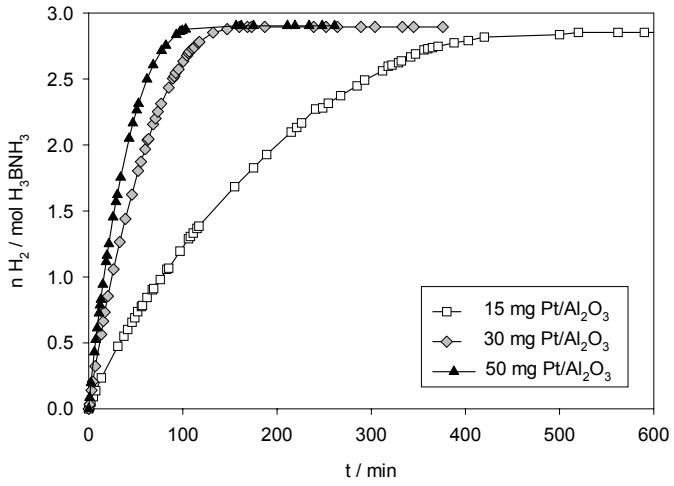


Abb. 41: Volumetrische Untersuchungen zur Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Katalysatormengen

Die Borazankonzentration der wässrigen Lösung zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Hydrolysereaktion. Um eine vollständige Hydrolyse zu gewährleisten, müssen pro mol Borazan mindestens 3 mol Wasser zur Verfügung stehen. Bei allen durchgeführten Experimenten war diese Bedingung erfüllt [Anhang: Tab. 3.2.1a].

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Borazankonzentration wurden unterschiedliche Mengen Borazan (Abb. 42) in 0,5 ml Wasser gelöst. Die Katalysatormenge betrug ca. 50 mg. Bei Erhöhung der Borazankonzentration stieg die Konzentration der entstehenden Borsäure über deren Löslichkeitsgrenze (c_{H3BO3} = 0,8 mol l^{-1}), so dass die Borsäure ausfällt. Die Hydrolysereaktion wurde dadurch nicht beeinflusst [Anhang: Tab. 3.2.1a].

Die Abbildung 42 zeigt deutlich, dass die unterschiedlichen Borazankonzentrationen keinen signifikanten Einfluss auf die Hydrolysedauer haben.
Entsprechend der formulierten Reaktionsgleichung (8) wurde unabhängig von der Borazankonzentration eine Wasserstoffmenge von n ≈ 2,9 mol H_2 / mol H_3BNH_3 bestimmt.

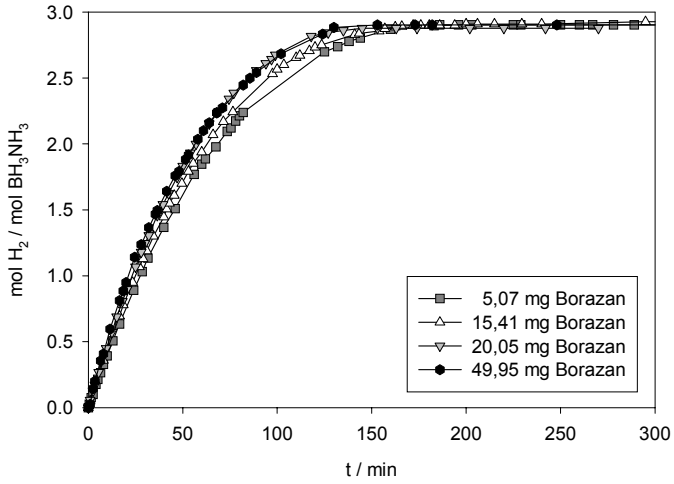


Abb. 42: Volumetrische Untersuchungen zur Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Borazanmengen

3.2.1.2 Borazanhydrolyse im sauren Medium

Wie im Abschnitt 3.2.1 erwähnt, ließ sich die Hydrolyse auch im sauren Medium durchführen. Die Untersuchungen zur sauren Hydrolyse erfolgten hauptsächlich mit Salzsäure. Die Salzsäure wurde eingesetzt, da diese Reaktion auch zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von Borazan genutzt wird (siehe Abschnitt 3.3.2.1). Um Bildungsenthalpien berechnen zu können, sind Kenntnisse zu allen an der Reaktion beteiligten Verbindungen erforderlich.
Für die Hydrolyse von Borazan mit HCl lässt sich folgende Reaktionsgleichung (9) aufstellen.

$$H_3BNH_{3\,(aq)} + HCl_{\,(aq)} \longrightarrow (NH_4Cl + H_3BO_3)_{aq,HCl} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad (9)$$

Von den gebildeten Hydrolyseprodukten Borsäure und Ammoniumchlorid sind die benötigten Bildungsenthalpien bekannt.

Auch bei Einsatz von Schwefelsäure und Essigsäure erfolgte die Hydrolyse. Eine gesättigte wässrige Borazanlösung hat einen pH-Wert = 9,0. Bereits nach Herabsetzung dieses pH-Wertes mit Hilfe einer Säure auf pH = 8,0 wurde die beginnende Hydrolyse beobachtet.

Wärmeflusskurven zur sauren Hydrolyse von festem Borazan und Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen (0,01 N bis 1 N) unter Stickstoffatmosphäre zeigt die Abbildung 43. Die Zersetzungsreaktion ist nach ca. 25 min beendet.
Mit Salzsäurekonzentrationen von 0,01 N bis 0,04 N HCl wurde zunächst der endotherme Lösungspeak des Borazans detektiert, welcher schnell in den exothermen Zersetzungspeak übergeht. Für diese Salzsäurekonzentrationen wurde keine vollständige Hydrolyse von Borazan beobachtet. Die Ursache für diese unvollständige Hydrolyse liegt im Borazan-Salzsäure-Verhältnis. In die Zylinder konnten aufgrund des begrenzten Volumens nur 2 ml Säure gefüllt werden. Bei

einer Einwaage von ca. 3 mg Borazan entspricht das einem Verhältnis von $n_{Borazan} / n_{HCl} > 1$. Erst bei einem Borazan-Salzsäure-Verhältnis von $n_{Borazan} / n_{HCl} \leq 1$ ($c_{HCl} \geq 0{,}05$ mol l^{-1}) erfolgte die vollständige Hydrolyse.

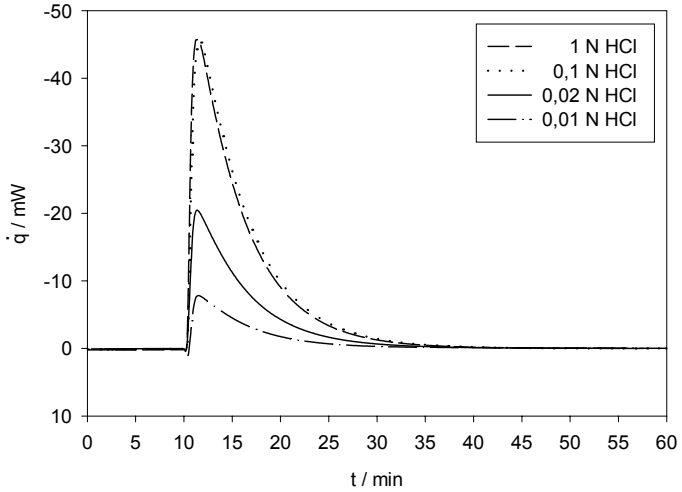


Abb. 43: Saure Hydrolyse von festem Borazan mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Bei höheren Salzsäurekonzentrationen ($c_{HCl} \geq 0{,}05$ mol l^{-1}) wurde nur der exotherme Zersetzungspeak detektiert, da die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich größer war als die Geschwindigkeit des Auflösens von Borazan.

Untersuchungen zur Hydrolysedauer und zum Hydrolysegrad wurden neben den DSC-Untersuchungen auch mit Hilfe der Volumetrie durchgeführt. In Abbildung 44 sind volumetrische Untersuchungen mit 0,1 N HCl und unterschiedlichen H_3BNH_3/HCl-Verhältnissen dargestellt.

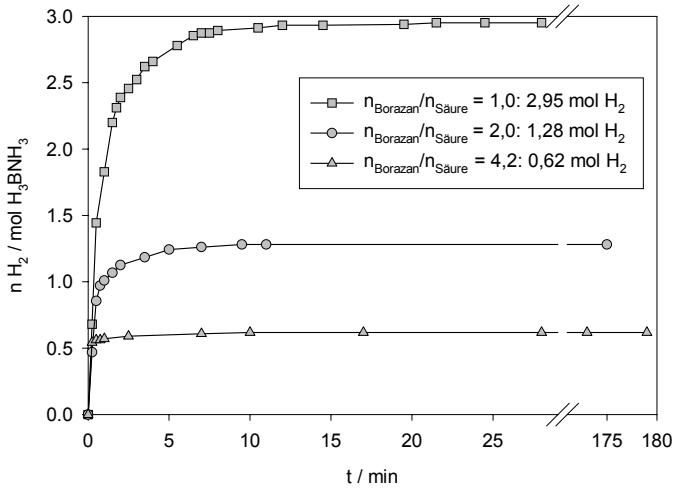


Abb. 44: Volumetrische Untersuchungen zur sauren Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen H_3BNH_3/HCl-Verhältnissen

Mit $n_{Borazan} / n_{HCl} = 1$ erfolgte die Hydrolyse vollständig, d.h. es bildeten sich 2,95 mol Wasserstoff pro mol Borazan. Befand sich Borazan im Überschuss ($n_{Borazan} / n_{HCl} > 1$) entsprach die erfasste

Wasserstoffmenge selbst nach 3 Stunden nicht einer vollständigen Hydrolyse [Anhang Tab. 3.2.1b].

Das Borazan-Salzsäure-Verhältnis übte nicht nur auf den Hydrolysegrad einen Einfluss aus, auch die Reaktionsdauer zeigte eine Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure. In der Abbildung 45 sind zwei volumetrische Messungen zur sauren Hydrolyse mit einem Verhältnis von $n_{Borazan}/n_{Säure} = 1$ dargestellt. Die beiden Experimente wurden mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen durchgeführt.

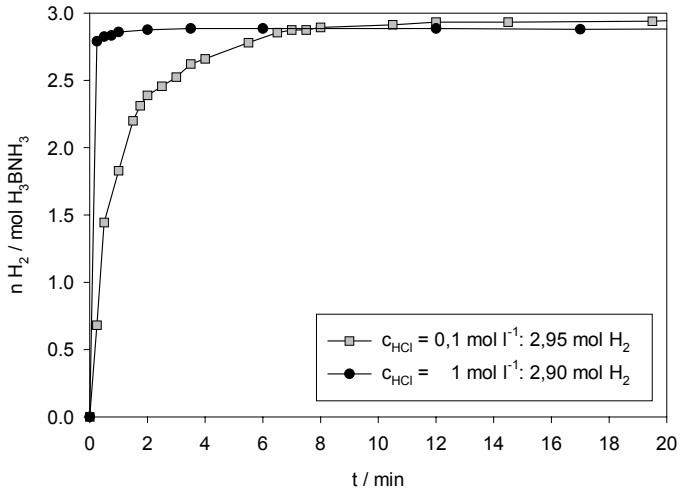


Abb. 45: Volumetrische Untersuchungen zur sauren Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen

Bei einer Salzsäurekonzentration $c_{HCl} = 1$ mol l^{-1} war die Hydrolysereaktion bereits nach 2 min beendet. Erfolgte die Messung mit einer Konzentration von $c_{HCl} = 0{,}1$ mol l^{-1} betrug die Hydrolysedauer mindestens 12 min. Bei einem vollständigen Umsatz wurde auch für die saure Hydrolyse eine Wasserstoffmenge von $n \approx 2{,}9$ mol H_2/ mol H_3BNH_3 ermittelt.

3.2.2 Hydrolyse von Aminoboran

Im Abschnitt 3.1 wurde eine Verbindung vorgestellt, die als polymeres Aminoboran bezeichnet, durch thermische Zersetzung von Borazan bei Temperaturen $\vartheta < 100$ °C erhalten wurde. Dieses Aminoboran mit der Summenformel $(H_2BNH_2)_x$ ist, wie das Borazan, in wässriger Lösung stabil. Die Hydrolyse dieses Aminoborans erfolgte mit Hilfe von Metallkatalysatoren und im sauren Medium.

Die Hydrolysereaktion des Aminoborans im sauren Medium kann durch folgende Bruttoreaktionsgleichung (10) beschrieben werden:

$$H_2BNH_{2\,(aq)} + HCl_{\,(aq)} \longrightarrow (NH_4Cl + H_3BO_3)_{aq,HCl} + 2\,H_{2\,(g)} \qquad (10)$$

Die Abbildung 46 zeigt eine Wärmeflusskurve zur sauren Hydrolyse von festem Aminoboran. Analog zum Borazan wurde das Aminoboran unter Stickstoffatmosphäre mit 2 ml 0,1 N Salzsäure in Kippzellen zersetzt. Nachdem die Zylinderinhalte durch Schwenken in Kontakt gebracht wurden, wurde der exotherme Hydrolysepeak detektiert. Ein endothermes Signal für den Auflösevorgang wurde nicht beobachtet.

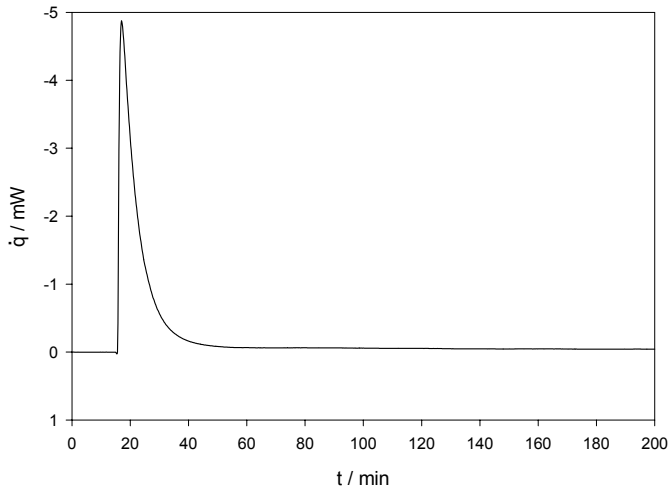


Abb. 46: Saure Hydrolyse von Aminoboran unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Die Hydrolysedauer des Aminoborans ist vergleichbar mit der bereits ermittelten Reaktionsdauer der sauren Hydrolyse von Borazan. Weitere Untersuchungen zur Hydrolyse von Aminoboran im sauren Medium und mit Metallkatalysatoren wurden aufgrund der Ähnlichkeit zur Borazanhydrolyse nicht vorgenommen, da analoge Ergebnisse zu erwarten sind.

3.2.3 Analyse der Hydrolyseprodukte

Die bereits aufgestellten Reaktionsgleichungen (8, 9, 10) zur Hydrolyse von Borazan und Aminoboran weisen als Reaktionsprodukte Wasserstoff und Borsäure aus. In Abhängigkeit vom Hydrolyseweg entstanden außerdem Ammoniak oder Ammoniumchlorid.

Der qualitative und quantitative Nachweis zur Bildung dieser Verbindungen wird im folgenden Abschnitt erbracht.

Ergebnisse aus volumetrischen Untersuchungen zur Borazanhydrolyse wurden bereits vorgestellt und werden an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengefasst. Bei Durchführung der Hydrolyse mit Platinkatalysator und der vollständigen sauren Hydrolyse ließ sich die Abgabe von $n = (2{,}9 \pm 0{,}1)$ mol H_2 / mol H_3BNH_3 ermitteln.

Die Kopplung eines isoperibolen Kalorimeters vom Typ LKB 8700 mit einer volumetrischen Apparatur gestattete es, die Wasserstoffabgabe während der Hydrolyse simultan zur Temperaturänderung zu verfolgen. Die Temperaturänderung wurde durch die freiwerdende Reaktionswärme hervorgerufen (Abb. 47).

Für dieses Experiment wurde eine Glasampulle mit Borazan und die Messzelle mit 0,1 N HCl befüllt. Nach Zerbrechen der Ampulle begann sofort die Wasserstofffreisetzung.

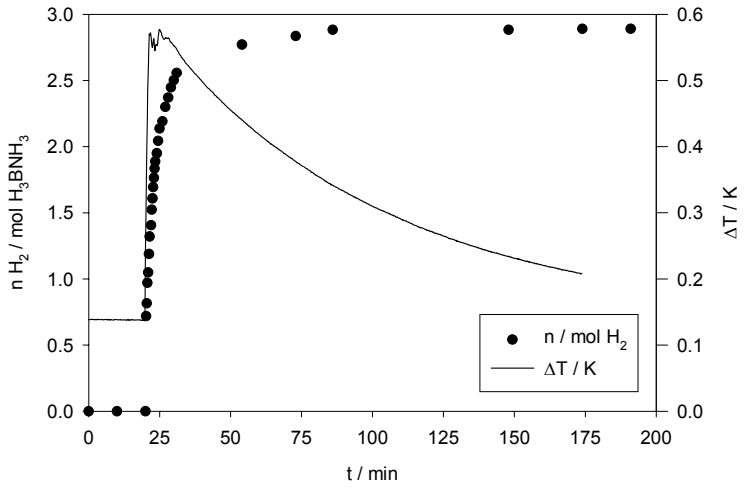


Abb. 47: LKB-Messung zur sauren Hydrolyse von festem Borazan mit simultaner Wasserstofferfassung

Zur Charakterisierung der entstehenden Borsäure wurde die Hydrolyse zum einem mit Pt/Al_2O_3 und zum anderen mit einem Nickelkatalysator durchgeführt. Nach Beendigung der Hydrolysereaktion wurden die Katalysatoren abfiltriert und die verbleibende klare Lösung eingedampft. Der dabei erhaltene feste weiße Rückstand wurde röntgenographisch und mit Hilfe der IR-Spektroskopie als Borsäure charakterisiert.

Weiterhin wurde angenommen, dass bei der Hydrolyse Ammoniak gebildet wird. Dieses Ammoniak ist in Wasser leicht löslich (bei ϑ = 20 °C werden in einem Liter Wasser ca. 670 Liter Ammoniak gelöst). Da bei den durchgeführten Untersuchungen maximal 80 ml NH_3 / 1 l H_2O entstanden, war das gebildete Ammoniak in Wasser gelöst.
Der Nachweis der Boratanionen und Ammoniumionen in der Lösung erfolgte mittels einer Kjeldahl-Titration, d.h., nach einer Wasserdampfdestillation wurden die Ionen getrennt und anschließend die entstandenen Borsäure- und die Ammoniumhydroxidlösungen titriert. Pro mol Borazan wurde die Bildung von 0,92 mol Borsäure und 1 mol Ammoniak nachgewiesen.

Die gebildeten Hydrolyseprodukte Borsäure und Ammoniak verblieben in der wässrigen Lösung, was offenbar zu Folgereaktionen führte. Die dabei entstandenen Folgeprodukte wurden mittels Elektronenspray-Massenspektrometrie (Abb. 48) analysiert.
Für diese Analyse wurde Borazan mit Hilfe von Essigsäure (CH_3COOH mit einem Molekülpeak von m/e = 60) hydrolysiert und ein Massenspektrum mit Massezahlen von m/e = 50 bis 200 aufgenommen. Borazan und Ammoniumhydroxid wurden aufgrund ihrer geringen Molekülmassen nicht erfasst.
Die detektierten Massezahlen (Abb. 48) deuteten auf H_3BO_3 (m/e = 61), $(NH_4)H_2BO_3$ mit m/e = 79 und höhere Ammoniumborate wie $(NH_4)_3BO_3$ und $NH_4[B_3O_3(OH)_4]$ hin.

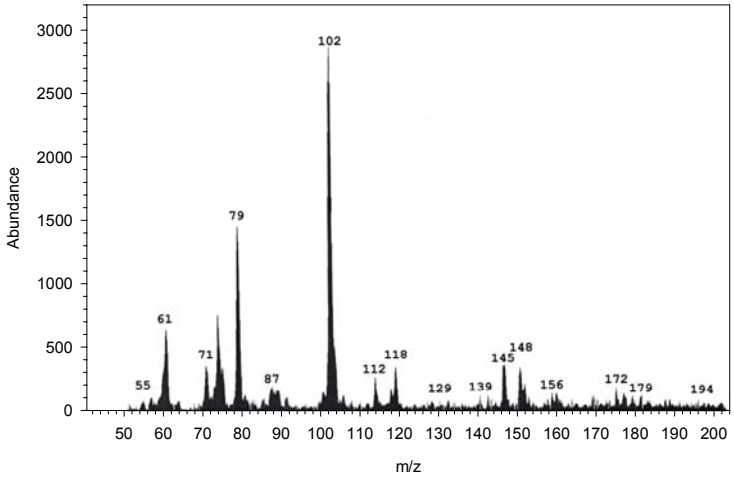


Abb. 48: Elektronenspray-Massenspektrometrie der Hydrolyseprodukte bei sauer Hydrolyse

Beim Massepeak m/e = 102 mit der größten Intensität handelt es sich ebenfalls um $(NH_4)H_2BO_3$, wobei jedoch ein Austausch von H^+ mit Na^+ (aus dem Gerät) stattfand.

3.3 Thermodynamik zum Stoffsystem der untersuchten BNH-Verbindungen

Wie der Literaturübersicht dieser Arbeit zu entnehmen ist, liegen zur Thermodynamik der Wasserstofffreisetzung aus BNH-Verbindungen keine gesicherten Daten vor. Um eine fundierte Basis für die Interpretation des Reaktionsablaufes zu schaffen, erscheint es notwendig, Kenntnisse zu thermodynamischen Daten dieser Verbindungen zu erwerben.
Im Abschnitt 3.1 wurden bereits die Zersetzungsenthalpien der beiden Prozesse bestimmt, die bei der thermischen Zersetzung auftraten.
In diesem Abschnitt werden die experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der molaren Temperaturfunktion C_p (T) und damit der molaren Standardentropie von Borazan sowie die Ermittlung der molaren Standardbildungsenthalpie einzelner BNH-Verbindungen mit Hilfe der Hydrolyse und der Verbrennung dieser Verbindungen vorgestellt.

3.3.1 Bestimmung der Temperaturfunktion C_p (T) und der molaren Standardentropie des Borazans

Mit Hilfe der adiabatischen Tieftemperaturkalorimetrie konnten Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt und somit die Temperaturfunktion C_p (T) und auf dieser Grundlage die molare Standardentropie des Borazans bestimmt werden /62/.
Von U. Wolf wurden am Institut für Physikalische Chemie der TU BAF diese Tieftemperatur-untersuchungen (siehe Abb. 49) im Temperaturbereich von T = 15 K bis T = 185 K und von J.C. Miltenburg vom Department of Interfaces and Thermodynamics der State University Utrecht im Temperaturbereich von T = 10 K bis T = 289 K vorgenommen.

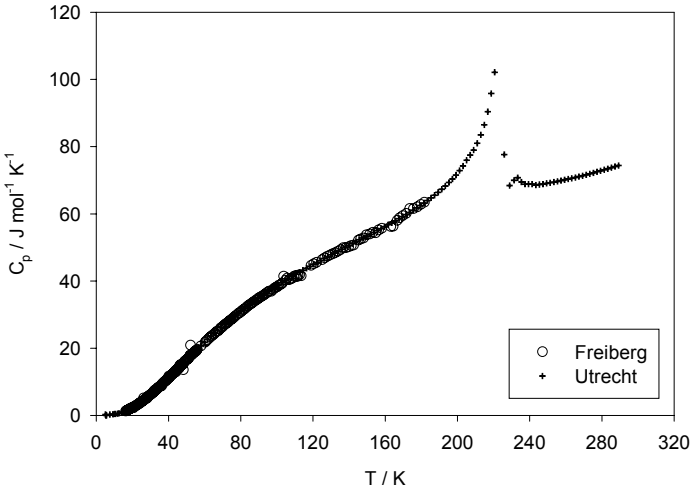


Abb. 49: Temperaturverlauf der molaren Wärmekapazität von Borazan im Temperaturbereich von 10 K bis 289 K

Auffällig im Temperaturverlauf von C_p ist eine Anomalie mit $T_{on} \approx 200$ K und $T_{max} = 224$ K. Diese ließ sich einer orthorhombischen-tetragonalen Phasenumwandlung des Borazans zuordnen.

Um die molare Standardentropie $S°_{Borazan}(298\ K)$ berechnen zu können, musste der Temperaturverlauf der molaren Wärmekapazität auf T = 298 K extrapoliert werden. Diese Extrapolation erfolgte nach einer Anpassung des Temperaturverlaufes von C_p an ein Polynom im Temperaturbereich von 240 K bis 289 K.

Für $S°_{Borazan}$ (298 K) resultiert folgender Wert:

$S°(298\ K) = 96{,}34\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

3.3.2 Phasenumwandlung von Borazan

In einer DSC 141 mit Heizleistungskompensation wurde das Auftreten der Phasenumwandlung von Borazan bestätigt. Diese Tieftemperaturuntersuchungen wurden von R. Naumann (SETARAM, APPLIKATIONS-BÜRO FREIBERG) vorgenommen.

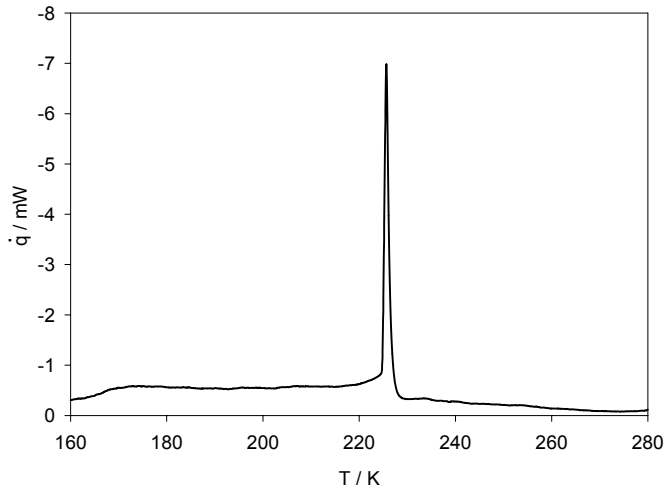


Abb. 50: Tieftemperaturuntersuchung der Phasenumwandlung von Borazan

Das Borazan wurde zunächst auf T = 133 K herabgekühlt und von dieser Temperatur mit $\beta = 10\ K\ min^{-1}$ aufgeheizt. Das Peakmaximum der DSC-Kurve liegt bei einer Temperatur von $T_{max} = 228\ K$. Nach Integration dieses Signals wurde eine Phasenumwandlungsenthalpie von Borazan mit $\Delta_P H = (1{,}34 \pm 0{,}07)\ kJ\ mol^{-1}$ ermittelt.

Aus der in Abbildung 49 dargestellten molaren Temperaturfunktion C_p (T) wurde die Phasenumwandlungsentropie von $\Delta_P S = 6{,}87\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ bestimmt. Diese Entropie entspricht der Differenz aus einem hypothetischen Wert ohne Phasenumwandlung, welcher nach der Extrapolation der gefitteten molaren Temperaturfunktion C_p (T) in einem Temperaturbereich von 140 K bis 240 K berechnet wurde und einem Wert der durch Integration im gleichen Temperaturintervall erhalten wurde.

Mit Hilfe dieser Phasenumwandlungsentropie ließ sich eine Phasenumwandlungsenthalpie von $\Delta_P H = 1{,}54$ kJ mol^{-1} berechnen.

Neben den DSC- und Wärmekapazitätsmessungen dienten röntgenographische Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Phasenumwandlung. Das Borazan wurde dazu in einer Quarzkapillare bis auf T = 160 K gekühlt und bis auf Raumtemperatur erwärmt.

Die Abbildung 51 zeigt oberhalb einer Temperatur von T = 220 K die Diffraktogramme einer tetragonalen Borazanphase und unterhalb davon die Diffraktogramme der orthorhombischen Tieftemperaturphase. Deutlich wird die Phasenumwandlung mit Hilfe der markierten Reflexe, die sich entweder zu niedrigeren θ-Winkeln verschieben oder neu entstehen.

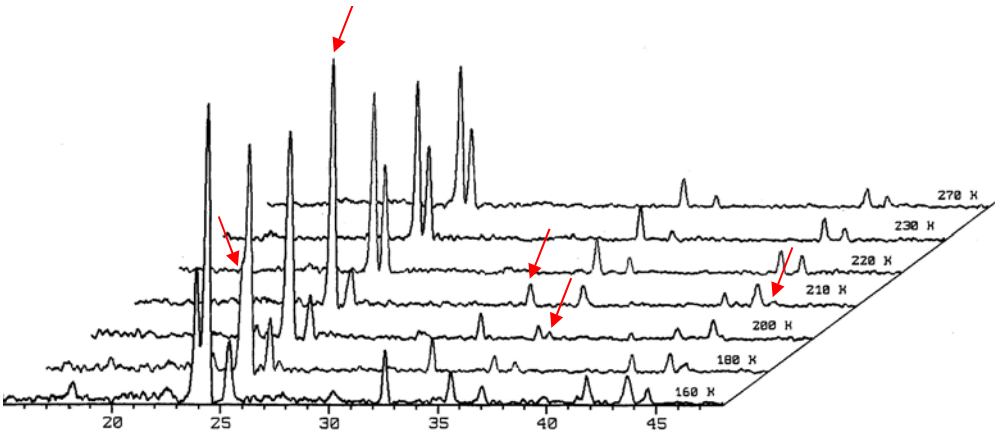


Abb. 51: Röntgenographische Tieftemperaturuntersuchungen zur Phasenumwandlung von Borazan

Nach Indizierung des bei T = 160 K erhaltenen Pulverdiffraktogramms ergab sich eine orthorhombische Zelle mit a = 5,4848 Å, b = 4,8572 Å und c = 5,0345 Å.

3.3.3 Thermodynamik der Hydrolyse von Borazan

Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.2 gezeigt, ließ sich das Borazan mit Hilfe eines Metallkatalysators oder im sauren Medium hydrolysieren. Diese Reaktion läuft über mehrere Teilreaktionen ab. Unter der Voraussetzung, dass bei der Borazanhydrolyse alle Enthalpien der ablaufenden Teilreaktionen und die Bildungsenthalpien von Wasser und den Hydrolyseprodukten bekannt sind, kann die Bildungsenthalpie des Borazans berechnet werden.

Nachdem im Abschnitt 3.2 bereits die Produkte der Borazanhydrolyse charakterisiert wurden, lässt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen.:

$$\begin{array}{ccccccc} H_3BNH_{3\,(aq)} & \xrightarrow{(Kat)\,aq} & (NH_3 & + & H_3BO_3)_{\,aq} & + & H_{2\,(g)} \\ \uparrow\ \Delta_L H_1 & & \uparrow\ \Delta_L H_3 & & \uparrow\ \Delta_L H_2 & & \\ H_3BNH_{3\,(s)} & & NH_{3\,(g)} & + & H_3BO_{3\,(s)} & & \end{array}$$

Abb. 52: Reaktionsschema der Borazanhydrolyse

3.3.3.1 Ermittlung der Standardbildungsenthalpie bei Einsatz von Katalysatoren

Zunächst wurde die Hydrolyseenthalpie von Borazan nach der Zersetzung mit einem Katalysator bestimmt, die sich anhand folgender Gleichung (11) beschreiben lässt.

$$H_3BNH_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{(l)} \rightarrow NH_{3\,(g)} + H_3BO_{3\,(s)} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad (11)$$

Die dabei theoretisch auftretenden Teilreaktionen sind in den nachfolgenden Gleichungen dargestellt. Die Enthalpien dieser einzelnen Teilreaktionen wurden in Kippzellen des Calvet-Kalorimeters C 80 unter Stickstoffatmosphäre und im LKB 8700 ermittelt [Anhang: Tab. 3.3.3a-e].

$$\Delta_R H_3: \quad H_3BNH_{3\,(aq)} + 3\,H_2O \xrightarrow{\text{Kat.}} 3\,H_{2\,(g)} + NH_{3\,(aq)} + H_3BO_{3\,(aq)} \qquad (12)$$

$$\Delta_L H_1: \quad H_3BNH_{3\,(s)} \xrightarrow{H2O} H_3BNH_{3\,(aq)} \qquad (13)$$

$$\Delta_L H_2: \quad H_3BO_{3\,(s)} \xrightarrow{H2O} H_3BO_{3\,(aq)} \qquad (14)$$

$$\Delta_L H_3: \quad NH_{3\,(g)} \xrightarrow{H2O} NH_{3\,(aq)} \qquad (15)$$

$$\Delta_R H_4: \quad H_3BO_{3\,(aq)} + NH_{3\,(aq)} \longrightarrow [\text{Folgeprodukte}]_{H2O} \qquad (16)$$

Für die Ermittlung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3$ erfolgte die Zersetzung von Borazan (Gl. 12) mit Hilfe der im Abschnitt 3.2 erwähnten Katalysatoren Pt/Al_2O_3 und pulverförmigem Nickel. Bei Einsatz von festem Borazan für diese Untersuchungen wurden, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, ein endothermer Lösungspeak und ein exothermer Hydrolysepeak detektiert (siehe Abb. 40, Kapitel 3.2.1.1). Um die Integration des Hydrolysepeaks zu erleichtern, wurde für diese Untersuchung bereits gelöstes Borazan mit dem Katalysator in Kontakt gebracht, um so lediglich den exothermen Hydrolysevorgang (siehe Abb. 39) zu detektieren [Anhang: Tab. 3.3.3a und b].
Die ermittelte Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3$ beträgt:

$$\Delta_R H_3 = -(179{,}2 \pm 8{,}0)\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Da für die Ermittlung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3$ bereits gelöstes Borazan eingesetzt wurde, musste die Lösungsenthalpie von Borazan $\Delta_L H_1$ (Gl. 13) bestimmt werden [Anhang: Tab. 3.3.3c]. Die notwendigen Messungen erfolgten im LKB 8700, nachdem das Borazan in eine Ampulle eingewogen und nach Zerbrechen dieser Ampulle in Wasser gelöst wurde.

$$\Delta_L H_1 = (16{,}4 \pm 1{,}3)\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Da sich das Borazan entsprechend der Reaktionsgleichung (12) zu Ammoniak und Borsäure umsetzte, welche am Reaktionsende in Wasser gelöst vorliegen, ist die Kenntnis der Lösungsenthalpien $\Delta_L H_2$ und $\Delta_L H_3$ für die Berechnung der Hydrolyseenthalpie ebenfalls erforderlich.

Mit Hilfe der Chemsage-Datenbank ließen sich die Lösungsenthalpien von Borsäure und Ammoniak ermitteln, die in den Abbildungen 53 und 54 in Abhängigkeit von der Molalität der Lösungen dargestellt werden.

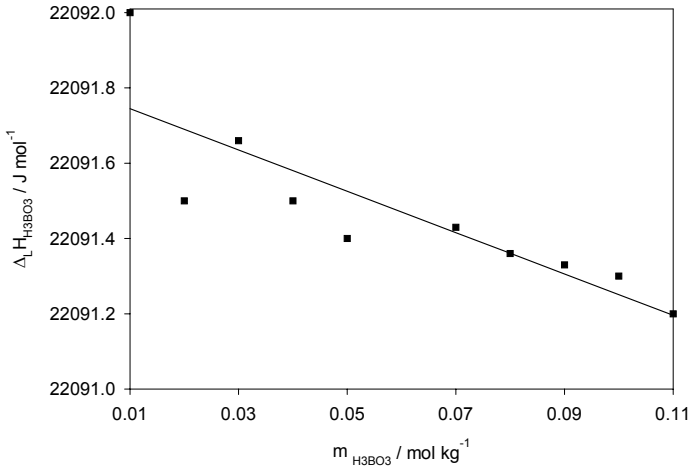


Abb. 53: Lösungsenthalpie von Borsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Molalität

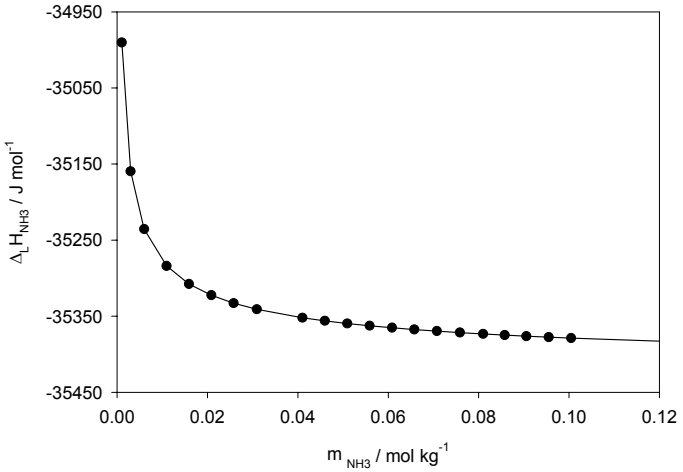


Abb. 54: Lösungsenthalpie von $NH_{3\ (g)}$ in Wasser bei T = 298,15 K in Abhängigkeit von der Molalität

Zum Vergleich wurden außerdem zwei Messungen zur Bestimmung der Lösungsenthalpie von Borsäure durchgeführt [Anhang: Tab. 3.3.3d], deren Werte mit der berechneten Lösungsenthalpie von Borsäure $\Delta_L H_{H3BO3}$ übereinstimmen. Die folgenden Werte gelten für den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich.

$\Delta_L H_{\ H3BO3}$ = 22,1 kJ mol^{-1}

$\Delta_L H_{\ NH3}$ = -35,3 kJ mol^{-1}

Im Abschnitt 3.3 wurde bereits berichtet, dass sich Borsäure und Ammoniak in Lösung zu Folgeprodukten umsetzen. Diese Produkte konnten mit Hilfe der Elektronenmassenspektrometrie nachgewiesen werden (siehe Abb. 48, Kapitel 3.2.3).
Demzufolge musste die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_3$ um die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_4$ (Gl. 16) korrigiert werden. Die experimentelle Bestimmung dieser Enthalpie ($\Delta_R H_4$) erfolgte durch Vermischen einer Borsäurelösung und einer Ammoniaklösung im Calvet-Kalorimeter C 80 [Anhang: Tab. 3.3.3e].

$\Delta_R H_4 = -(20{,}7 \pm 0{,}3)$ kJ mol^{-1}

Nachdem alle Enthalpien der Teilreaktionen der Borazanhydrolyse experimentell ermittelt wurden, setzt sich die Hydrolyseenthalpie für die in Gl. 11 dargestellte Reaktion wie folgt zusammen:

$$\Delta_R H_{\,H3BNH3\,/\,Kat} = \Delta_R H_3 + \Delta_L H_1 - \Delta_L H_2 - \Delta_L H_3 - \Delta_R H_4 \qquad (17)$$

$\Delta_R H_{\,H3BNH3\,/\,Kat} = -(129 \pm 8)$ kJ mol^{-1}

Die für die weitere Berechnung notwendigen Bildungsenthalpien von Wasser /46/, gasförmiges Ammoniak /63/ und feste Borsäure /64/ wurden der Literatur entnommen.

$\Delta_B H_{\,H3BO3} = -1093{,}99$ kJ mol^{-1}
$\Delta_B H_{\,H2O} = -285{,}83$ kJ mol^{-1}
$\Delta_B H_{\,NH3} = -45{,}94$ kJ mol^{-1}

Mit Hilfe der berechneten Hydrolyseenthalpie ($\Delta_R H_{H3BNH3\,/\,Kat}$) und den aufgeführten Bildungsenthalpien von Wasser, Borsäure und Ammoniak wird die molare Standardbildungsenthalpie des Borazans nach Gl. 18 berechnet.

$$\Delta_B H_{\,H3BNH3\,/\,Kat.} = \Delta_B H_{\,H3BO3} + \Delta_B H_{\,NH3} - 3\,\Delta_B H_{\,H2O} - \Delta_R H_{\,H3BNH3\,/\,Kat} \qquad (18)$$

$\Delta_B H_{\,H3BNH3\,/\,Kat.} = -(153 \pm 8)$ kJ mol^{-1}

3.3.3.2 Ermittlung der Standardbildungsenthalpie bei saurer Hydrolyse

Die Hydrolyse von Borazan ist, wie bereits erwähnt, auch im sauren Medium möglich. Diese Hydrolysereaktion eignete sich besonders gut zur experimentellen Bestimmung der Bildungsenthalpie, da sie sehr schnell abläuft. Für die Borazanhydrolyse im sauren Medium wurde folgende Reaktionsgleichung (19) aufgestellt:

$$H_3BNH_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{\,(l)} + HCl_{\,(aq)} \rightarrow NH_4Cl_{\,(s)} + H_3BO_{3\,(s)} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad (19)$$

Auch für diese Hydrolysereaktion mussten mehrere Teilreaktionen betrachtet werden, die in den folgenden Gleichungen aufgelistet sind.

$\Delta_R H_5$: $H_3BNH_{3\,(s)} + 3\,H_2O \xrightarrow{HCl} 3\,H_{2\,(g)} + NH_4Cl_{(aq,\,HCl)} + H_3BO_{3(aq,\,HCl)}$ (20)

$\Delta_L H_4$: $H_3BO_{3\,(s)} \xrightarrow{HCl} H_3BO_{3\,(aq,\,HCl)}$ (21)

$\Delta_L H_5$: $NH_4Cl_{\,(s)} \xrightarrow{HCl} NH_4Cl_{\,(aq,\,HCl)}$ (22)

$\Delta_R H_6$: $H_3BO_{3\,(aq,\,HCl)} + NH_4Cl_{\,(aq,\,HCl)} \longrightarrow$ [Folgeprodukte] $_{(aq,\,HCl)}$ (23)

Die Enthalpien der jeweiligen Teilreaktionen (Gl. 20-23) wurden in den Kippzellen des Calvet-Kalorimeters C80 unter Stickstoffatmosphäre bestimmt [Anhang: Tab. 3.3.3f-i].
Für die experimentelle Ermittlung der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_5$ bei der Hydrolyse von Borazan im sauren Medium wurden festes Borazan und 2 ml Salzsäure, deren Konzentration von 0,05 N bis 1 N variierte (siehe Abb. 43, Kapitel 3.2.1.2), eingesetzt. Obwohl festes Borazan eingesetzt wurde, konnte aufgrund der hohen Salzsäurekonzentration einzig der exotherme Zersetzungspeak der Borazanhydrolyse detektiert werden. Messungen mit bereits gelöstem Borazan mussten demzufolge nicht vorgenommen werden. Diese Teilreaktion, die bei Einsatz von Metallkatalysatoren separat durchgeführt wurde, entfiel bei der Hydrolyse im sauren Medium.

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_5$ bei der sauren Hydrolyse von Borazan beträgt [Anhang: Tab. 3.3.3f]:

$\Delta_R H_5 = -(189{,}6 \pm 7{,}0)\ kJ\ mol^{-1}$

Bei Durchführung der Borazanhydrolyse mit Hilfe von Salzsäure entstanden Borsäure und Ammoniumchlorid als Hydrolyseprodukte. Für die Ermittlung der Lösungsenthalpie dieser Verbindungen $\Delta_L H_4$ und $\Delta_L H_5$ versetzte man feste Borsäure und festes Ammoniumchlorid mit Salzsäure [Anhang: Tab. 3.3.3g und h].

$\Delta_L H_4 = 22{,}0\ kJ\ mol^{-1}$
$\Delta_L H_5 = 14{,}0\ kJ\ mol^{-1}$

Auch bei Durchführung der sauren Hydrolyse wurde mit Folgereaktionen der Hydrolyseprodukte gerechnet. Um die Enthalpie ($\Delta_R H_6$) dieser Folgereaktionen zu bestimmen, wurden jeweils 2 ml einer Borsäure-Salzsäurelösung und einer Ammoniumchlorid-Salzsäurelösung ($c_{HCl} = 0{,}1\ mol\ l^{-1}$) im Calvet-Kalorimeter vermischt. Die Enthalpie dieser Folgereaktion beträgt [Anhang: Tab. 3.3.3i]:

$\Delta_R H_6 = 0{,}8\ kJ\ mol^{-1}$

Die Hydrolyseenthalpie für die saure Hydrolyse lässt sich damit wie folgt berechnen:

$\Delta_R H_{H3BNH3\,/\,HCl} = \Delta_R H_5 - \Delta_L H_4 - \Delta_L H_5 - \Delta_R H_6$ (24)

$\Delta_R H_{H3BNH3\,/\,HCl} = -(226 \pm 7)$ kJ mol^{-1}

Nach Ermittlung der Hydrolyseenthalpie ist analog zur Hydrolyse mit Metallkatalysatoren die Bildungsenthalpie des Borazans berechenbar. In der Literatur werden die zur Berechnung fehlenden Bildungsenthalpien für Ammoniumchlorid /65/ und Salzsäure /66/ mitgeteilt.

$\Delta_B H_{NH4Cl} = -314{,}553$ kJ mol^{-1}

$\Delta_B H_{HCl} = -167{,}08$ kJ mol^{-1}

Die Berechnung der molaren Standardbildungsenthalpie von Borazan mittels saurer Hydrolyse erfolgt nach der Gleichung 25:

$\Delta_B H_{H3BNH3\,/\,HCl} = \Delta_B H_{H3BO3} + \Delta_B H_{NH4Cl} - 3\,\Delta_B H_{H2O} - \Delta_B H_{HCl} - \Delta_R H_{H3BNH3\,/\,HCl}$ (25)

$\Delta_B H_{H3BNH3\,/\,HCl} = -(157 \pm 7)$ kJ mol^{-1}

3.3.4 Thermodynamik der Verbrennung von Borazan

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von Borazan ist die Verbrennung in einer kalorimetrischen Bombe. Voraussetzung dafür ist, dass die Verbrennung vollständig abläuft, die Verbrennungsprodukte eindeutig charakterisiert werden können und deren Bildungsenthalpien bekannt sind. Die Verbrennung von Borazan bietet den Vorteil, dass keine weiteren Teilreaktionen berücksichtigt werden müssen.

3.3.4.1 Ermittlung der Standardbildungsenthalpie durch Verbrennung

Das Borazan verbrennt in der kalorimetrischen Bombe vermutlich zu Wasser, Bortrioxid und Stickstoff. Damit lässt sich für die Verbrennung folgende Reaktionsgleichung aufstellen.

$H_3BNH_{3\,(s)} + 2{,}25\ O_{2\,(g)} \rightarrow 3\ H_2O_{(l)} + 0{,}5\ B_2O_{3\,(s)} + 0{,}5\ N_{2\,(g)}$ (26)

Die Verbrennungsenthalpie von Borazan wurde mit einer kalorimetrischen Bombe "Babelsberger Bau" bestimmt [Anhang: Tab. 3.3.4a]. Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgte mit Benzoesäure [Anhang: Tab. 3.3.4b].

Experimentelle Schwierigkeiten bereitete zunächst die Probenvorbereitung für die Verbrennung. Üblicherweise werden die zu untersuchenden Substanzen zu Tabletten verpresst. Bei der Verbrennung dieser Borazantabletten bildete sich ein Agglomerat, welches zur Bestimmung der Verbrennungsprodukte mittels XRD zu einem feinen Pulver zermahlen werden musste. Die röntgenographische Analyse ergab Ammoniumpentaborat und Bortrioxid als Endprodukte. Da die

Menge des entstehenden Ammoniumpentaborates sehr unterschiedlich ausfiel, variierte dementsprechend die ermittelte Verbrennungsenthalpie. Außerdem ist die Bildungsenthalpie von Ammoniumpentaborat nicht bekannt.
Aus diesen Gründen wurde das Borazan als Pulver in die Quarztiegel der kalorimetrischen Bombe eingesetzt und auf diesem Wege eine vollständige Verbrennung zu Stickstoff und Bortrioxid erreicht. Die Abbildung 55 zeigt eine so bestimmte ΔT-Kurve der Verbrennung von Borazan.

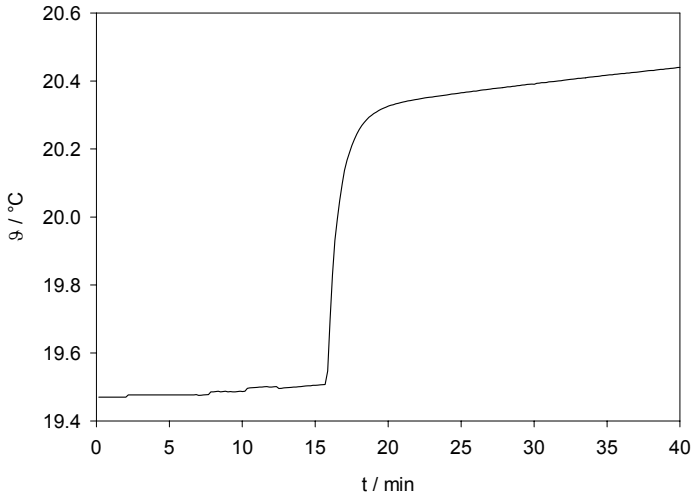


Abb. 55: Temperaturänderung bei Verbrennung von Borazan in einer kalorimetrischen Bombe

Während der Vorperiode von ca. 15 min zeigt sich ein Anstieg in der Temperaturkurve aufgrund einer Raumtemperaturerhöhung, obwohl sich die Bombe in einem thermostatierten Mantelgefäß befand. Nach der Zündung stieg die Temperatur um ca. 1 K an. In der Nachperiode wurde wiederum ein Anstieg der Temperatur beobachtet, deren eine Ursache noch immer die Raumtemperatur ist. Eine zweite Möglichkeit für den Temperaturanstieg ist in der Umsetzung des entstandenen Bortrioxides zu Borsäure zu sehen, worauf im Kapitel 3.3.4.2 noch eingegangen wird.
Die ermittelte Verbrennungsenthalpie [Anhang: Tab. 3.3.4a] beträgt

$\Delta_R H_{\ H3BNH3\ /\ Verbr.} = -(1337 \pm 20)$ kJ mol^{-1}

Um zu klären, ob die ermittelte Verbrennungswärme als Verbrennungsenthalpie bezeichnet werden kann, wurde die Differenz zwischen Verbrennungsenthalpie und Verbrennungsenergie berechnet. Die Differenz beträgt lediglich 4 kJ mol^{-1} ($\Delta_R H_{\ H3BNH3/Verbr.} = \Delta_R U_{\ H3BNH3/Verbr}$ - 4 kJ mol^{-1}). Im Vergleich zur Standardabweichung von 20 kJ mol^{-1} ist diese Differenz vernachlässigbar, womit die Bezeichnung Verbrennungsenthalpie gerechtfertigt ist.

Zur Berechnung der Bildungsenthalpie wurden die ermittelte Verbrennungsenthalpie und die Bildungsenthalpien der Verbrennungsprodukte Wasser /46/ und Bortrioxid /65/ benötigt.

$\Delta_B H_{H2O}$ = -285,83 kJ mol^{-1}

$\Delta_B H_{B2O3}$ = -1271,94 kJ mol^{-1}

Die Berechnung der molaren Standardbildungsenthalpie von Borazan bei der Verbrennung erfolgt somit nach Gl. (27):

$$\Delta_B H_{H3BNH3\,/\,Verbr.} = 0{,}5\ \Delta_B H_{B2O3} + 3\ \Delta_B H_{H2O} - \Delta_R H_{H3BNH3\,/\,Verbr.} \qquad (27)$$

$\Delta_B H_{H3BNH3\,/\,Verbr.}$ = -(156 $\pm$ 20) kJ mol^{-1}

Wie die im folgenden Abschnitt beschriebenen Analysen zeigen, entstanden 0,03 mol Salpetersäure pro mol Borazan. Bezog man diese Salpetersäure in die Rechnung ein, wurde eine Bildungsenthalpie von $\Delta_B H_{H3BNH3\,/\,Verb.}$ = -(157 $\pm$ 20) kJ mol^{-1} errechnet. Aufgrund dieser Ergebnisse zeigte sich, dass die entstandene Salpetersäure für die Berechnung nicht mit berücksichtigt werden musste.

Die Ursache für die hohe Standardabweichung lag in dem großen Wert für die experimentell bestimmte Verbrennungsenthalpie von $\Delta_R H_{H3BNH3\,/\,Verbr.}$ = -(1337 $\pm$ 20) kJ mol^{-1}. Bezieht man die Standardabweichung von 20 kJ mol^{-1} auf die Verbrennungsenthalpie, stellt sie einen Fehler von 1,4 % dar.

Eine bedeutende Fehlerquelle lag im nicht exakt definierbaren festen Verbrennungsendprodukt. Das gebildete Bortrioxid setzte sich mit Wasser sehr schnell zu Borsäure um. Dieses Wasser entstand als Verbrennungsprodukt und lag außerdem bereits vor der Verbrennungsreaktion in der Bombe vor, um zu verhindern, dass Kondensationseffekte zur Verbrennungswärme beitragen.

Der Anteil der entstandenen Borsäure konnte nicht bestimmt werden. Die bei der Umsetzung von Bortrioxid zu Borsäure freigesetzte Wärme könnte demzufolge bereits in der gemessenen Temperaturänderung enthalten sein.

3.3.4.2 Analyse der Verbrennungsprodukte

Bei vollständiger Verbrennung des eingesetzten Borazans in der kalorimetrischen Bombe entstanden Bortrioxid, Wasser und Stickstoff. Die qualitative Analyse des gebildeten Bortrioxides bereitete Schwierigkeiten, denn es ist allgemein bekannt, dass Bortrioxid in Gegenwart von Wasser unter Wärmefreisetzung leicht zu Borsäure hydrolysiert.

Nach röntgenographischen Untersuchungen des festen Verbrennungsproduktes konnte im Röntgendiffraktogramm lediglich die schon entstandene Borsäure (Abb. A3.3.4a im Anhang) nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurde von kommerziell erhältlichem Bortrioxid ebenfalls eine röntgenographische Untersuchung (Abb. A3.3.4b im Anhang) vorgenommen.

Obwohl Bortrioxid ein röntgenamorpher Stoff ist, zeigte das erhaltene Beugungsmuster Reflexe, die mit der Borsäure koinzidieren.

Zur quantitativen Charakterisierung des festen Verbrennungsproduktes wurde dieses nahezu vollständig in Wasser gelöst. Anschließend erfolgte eine Titration dieser Lösung unter Zusatz von Mannit mit 0,1 N NaOH und es wurden ca. 0,9 mol H_3BO_3 pro mol H_3BNH_3 ermittelt. Demzufolge müssen sich ca. 0,5 mol Bortrioxid bei der Borazanverbrennung gebildet haben.
Um die Frage zu klären, in welcher Form der Stickstoff in den Endprodukten vorliegt, wurde zunächst mit verschiedenen Analysenreagenzien die Anwesenheit einzelner Ionen getestet. Das Versetzen der Lösung mit Neßlers Reagenz und Lunge Reagenz führte nicht zum Nachweis von NH_4^+- und NO_2^--Ionen in der Lösung. Gab man jedoch zur Lösung Lunge Reagenz und Zn-Staub, konnte die Bildung eines Azofarbstoffes beobachtet werden. Dieser bildete sich nur, wenn NO_3^--Ionen in der Lösung auftraten. Die Titration dieser Lösung mit 0,1 N NaOH ergab vernachlässigbare Werte von 0,03 mol HNO_3 pro mol H_3BNH_3.
Vor dem Öffnen der Bombe wurde das bei der Verbrennung entstandene Gas langsam in Wasser geleitet. Mit Hilfe der genannten Analysenreagenzien ließen sich keine Ionen nachweisen. Demzufolge liegt der Stickstoff nach der Verbrennung nahezu vollständig in seiner stabilsten Form N_2 vor.

Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen bestätigen die aufgestellte Reaktionsgleichung (Gl. 26) für die Verbrennung von Borazan.

3.3.5 Thermodynamik der sauren Hydrolyse von Aminoboran

Für das bei der thermischen Zersetzung von Borazan bei $\vartheta < 100$ °C erhaltene Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ konnten keine Literaturangaben zur Bestimmung von thermodynamischen Daten gefunden werden. Offenbar entstehen bei der Hydrolyse und der Verbrennung jedoch die gleichen Endprodukte, wie sie bei Durchführung dieser Reaktionen mit Borazan gebildet wurden. Die Bildungsenthalpie von Aminoboran ist damit ebenfalls bestimmbar. Da sich das Aminoboran aufgrund der polymeren Struktur in Wasser deutlich schlechter löst, wurde die Hydrolyse nur im sauren Medium durchgeführt. Die Reaktion lässt sich wie folgt beschreiben:

$$H_2BNH_{2\,(s)} + 3\,H_2O_{\,(l)} + HCl_{\,(aq)} \rightarrow NH_4Cl_{\,(s)} + H_3BO_{3\,(s)} + 2\,H_{2\,(g)} \quad (28)$$

In Analogie zur sauren Borazanhydrolyse müssen auch hier die Enthalpien mehrerer Teilreaktionen bestimmt werden:

$$\Delta_R H_7: \quad H_2BNH_{2\,(s)} + 3\,H_2O \xrightarrow{HCl} 2\,H_{2\,(g)} + NH_4Cl_{(aq,\,HCl)} + H_3BO_{3(aq,\,HCl)} \quad (29)$$

$$\Delta_L H_4: \quad H_3BO_{3\,(s)} \xrightarrow{HCl} H_3BO_{3\,(aq,\,HCl)} \quad (21)$$

$$\Delta_L H_5: \quad NH_4Cl_{\,(s)} \xrightarrow{HCl} NH_4Cl_{\,(aq,\,HCl)} \quad (22)$$

$$\Delta_R H_6: \quad H_3BO_{3\,(aq,\,HCl)} + NH_4Cl_{\,(aq,\,HCl)} \longrightarrow [\text{Folgeprodukte}]_{\,(aq,\,HCl)} \quad (23)$$

Für die experimentell zu bestimmende Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_7$ (Gl. 29) wurden Messungen zur Hydrolyse von Aminoboran ebenfalls in den Kippzellen des Calvet-Kalorimeter C 80 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt [Anhang: Tab. 3.3.5]. Die Enthalpien der Teilreaktionen in den Gleichungen (21) bis (23) wurden den Untersuchungen zur sauren Borazanhydrolyse entnommen [Anhang: Tab. 3.3.3.g-i].

Entsprechend der Gl. (29) beträgt die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_7$ der sauren Hydrolyse des Aminoborans:

$\Delta_R H_7 = -(19{,}9 \pm 1{,}5)\ kJ\ mol^{-1}$

Die Hydrolyseenthalpie von Aminoboran lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta_R H_{H2BNH2\,/\,HCl} = \Delta_R H_7 - \Delta_L H_4 - \Delta_L H_5 - \Delta_R H_6 \qquad (30)$$

$$\Delta_R H_{H2BNH2\,/\,HCl} = -(56{,}7 \pm 1{,}5)\ kJ\ mol^{-1}$$

Aus der ermittelten Hydrolyseenthalpie ist die Standardbildungsenthalpie von Aminoboran berechenbar.

$$\Delta_B H_{H2BNH2\,/\,HCl} = \Delta_B H_{H3BO3} + \Delta_B H_{NH4Cl} - 3\,\Delta_B H_{H2O} - \Delta_B H_{HCl} - \Delta_R H_{H2BNH2\,/\,HCl} \qquad (31)$$

$$\mathbf{\Delta_B H_{H2BNH2\,/\,HCl} = -(327 \pm 2)\ kJ\ mol^{-1} = -(11{,}2 \pm 0{,}1)\ kJ\ g^{-1}}$$

Die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Aminoboran wurde für ein hypothetisches monomeres Aminoboran mit einer Molmasse von M = 28,84 g mol^{-1} durchgeführt. Da es sich bei dem Aminoboran um ein polymeres Produkt handelt, erfolgt die Angabe der Bildungsenthalpie zusätzlich mit der Einheit [kJ g^{-1}].

3.3.6 Thermodynamik der Verbrennung von Aminoboran

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpie des Aminoborans wurde ebenfalls eine zweite Methode genutzt. Auch Aminoboran wurde in einer kalorimetrischen Bombe (Typ LAGET MS 10 A) zu Wasser, Bortrioxid und Stickstoff entsprechend folgender Reaktionsgleichung verbrannt:

$$H_2BNH_{2\,(s)} + 1{,}75\ O_{2\,(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)} + 0{,}5\ B_2O_{3\,(s)} + 0{,}5\ N_{2\,(g)} \qquad (32)$$

Aufgrund geringer verfügbarer Probenmengen konnte das Aminoboran (ca. 20 mg) nicht in Tablettenform oder pulverförmig im Quarzglastiegel verbrannt werden. Die Verbrennung erfolgte in Hochdruckpolyethylentüten, welche die Umsetzung kleiner Aminoboranmengen gestatteten [Anhang: Tab. 3.3.6].

Bei der Verbrennung von Aminoboran kann die Verbrennungswärme ebenfalls als Enthalpie bezeichnet werden, da die Differenz zwischen Verbrennungsenthalpie und Verbrennungsenergie lediglich 3 kJ mol^{-1} beträgt. ($\Delta_R H_{H2BNH2 / Verbr.} = \Delta_R U_{H2BNH2 / Verbr.} - 3$ kJ mol^{-1}). Für die mittlere Verbrennungsenthalpie von Aminoboran resultiert damit ein Wert von:

$\Delta_R H_{H2BNH2 / Verbr.} = -(912 \pm 83)$ kJ mol^{-1}

Die ermittelten Werte der Verbrennungsenthalpie von Aminoboran variieren von $\Delta_R H_{H2BNH2 / Verbr.} = -790$ kJ mol^{-1} bis -1024 kJ mol^{-1} [Anhang: Tab. 3.3.6]. Die Ursache liegt zum einen in einem Temperaturanstieg aufgrund der Bildung von Borsäure aus Bortrioxid und zum anderen in den geringen Probenmengen und dem daraus resultierenden geringen Temperaturanstieg (ΔT = 0,14 K bis 0,26 K) bei der Verbrennung. Abweichungen im ermittelten Temperaturanstieg von ΔT = 0,001 K führen für die Verbrennungsenthalpie bereits zu Abweichungen von 35 kJ mol^{-1}.
Um die Unterschiede der Verbrennungsenthalpie aufgrund der Probenmenge zu minimieren, müsste die Aminoboraneinwaage mindestens verzehnfacht werden.

Nach Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von Aminoboran kann die Standardbildungsenthalpie nach Gleichung (33) berechnet werden.

$$\Delta_B H_{H2BNH2 / Verbr.} = 0{,}5\ \Delta_B H_{B2O3} + 2\ \Delta_B H_{H2O} - \Delta_R H_{Verbr.} \qquad (33)$$

$$\mathbf{\Delta_B H_{H2BNH2 / Verbr.} = -(298 \pm 83)\ kJ\ mol^{-1} = -(10{,}3 \pm 2{,}9)\ kJ\ g^{-1}}$$

Für die Verbrennung von Aminoboran fiel der experimentelle Aufwand geringer aus, da keine weiteren Teilreaktionen mit einbezogen werden mussten. Aufgrund der geringen einsetzbaren Probenmenge und einer möglicherweise auftretenden Reaktion von Bortrioxid zu Borsäure, ergaben sich jedoch deutliche Unterschiede bei den ermittelten Werten der Verbrennungsenthalpie von Aminoboran, die sich auch auf die daraus berechnete Standardbildungsenthalpie auswirkten.
Unter Berücksichtigung der Standardabweichung von 83 kJ mol^{-1} stimmen die beiden Werte für die Standardbildungsenthalpie von Aminoboran gut überein, die mit Hilfe der Hydrolyse und der Verbrennung ermittelt wurden.

4 Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

4.1 Thermische Zersetzung von BNH-Verbindungen

Zum besseren Verständnis wird an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass die Ausgangsverbindung Borazan H_3BNH_3 ein bei Raumtemperatur stabiler Feststoff von geringer Dichte und einem Wasserstoffgehalt von 19,5 Masse-% ist. Borazan gibt Wasserstoff thermisch initiiert mit moderaten Zersetzungstemperaturen zwischen ϑ = 80 °C bis ϑ = 150 °C ab.
Die thermische Zersetzung von Borazan wurde bereits von Hu et al. /26/ mittels DTA und TG untersucht und es wurde folgende Reaktionsgleichung (34) angenommen:

$$H_3BNH_3 \xrightarrow{\Delta T} \frac{1}{x}(BNH_4)_x + H_2 \xrightarrow{\Delta T} \frac{1}{x}(BNH_2)_x + H_2 \qquad (34)$$

Die thermoanalytischen Untersuchungen von Hu et al. /26/ zeigten, dass die Zersetzung in zwei Prozessen abläuft, lassen jedoch Fragen zum Zersetzungsverlauf und dem Einfluss verschiedener Zersetzungsbedingungen offen.

Im Kapitel 3.1 dieser Arbeit wurden Ergebnisse beschrieben, die mit Hilfe von unterschiedlichen Untersuchungsmethoden gewonnen wurden und Antworten auf die Fragen zur thermischen Zersetzung von Borazan geben. Die gewonnenen, zum Teil unerwarteten Ergebnisse, werden nun in den folgenden Abschnitten diskutiert und bewertet, um zuverlässige Informationen zum Ablauf der thermischen Zersetzung von Borazan bis zu einer Temperatur von ϑ = 200 °C zu gewinnen und damit den komplizierten Reaktionsmechanismus weitestgehend aufzuklären.

4.1.1 Reaktionsablauf der thermischen Zersetzung von Borazan im Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C

Die Ergebnisse zum Reaktionsverlauf resultieren aus den in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 beschriebenen Methoden. Mit Hilfe kalorimetrischer Untersuchungen wurden zwei überlappende exotherme Stufen detektiert, die der Wasserstoffabgabe entsprechen. Bei Zersetzung mit Heizraten $\beta \geq 0{,}5$ K min^{-1} begann die Abgabe des Wasserstoffes aus einer flüssigen Borazanphase heraus, da das Borazan im Temperaturbereich von ϑ_F = 102 °C bis 110 °C schmilzt.
Der charakteristische Verlauf durchgeführter DSC-Untersuchungen bei verschiedenen Heizraten (0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}) (siehe Abb. 6) stimmte mit dem Kurvenverlauf der von Hu et al. /26/ beschriebenen DTA-Kurve (siehe Abb. 1, Kapitel 1.2.1) überein.

Analog zu den durchgeführten DSC-Untersuchungen wurden bei volumetrischen und thermogravimetrischen Messungen mit verschiedenen Heizraten zwei Stufen der Abgabe von

gasförmigen Zersetzungsprodukten detektiert. Die deutliche Trennung der beiden überlappenden Zersetzungsstufen war für alle drei Methoden mit Heizraten $\beta \geq 0{,}5$ K min^{-1} nicht möglich.

Volumetrisch wurde bei der Borazanzersetzung in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C ein konstanter und von der Heizrate unabhängiger Wert von $n = (2{,}2 \pm 0{,}2)$ mol H_2 / pro mol H_3BNH_3 (siehe Abb. 12, Kapitel 3.1.1.2) ermittelt, der einem Masseverlust von $\Delta m = 14{,}2$ Masse-% entspricht.

Dieses Resultat ließ sich vorerst nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der kalorimetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen bringen. Während sich im Kurvenverlauf der durchgeführten DSC-Untersuchungen bereits der Einfluss verschiedener Heizraten andeutete, zeigte sich im TG-Signal die deutliche Abhängigkeit des Gesamtmasseverlustes von der Zersetzungsheizrate (siehe Abb. 15, Kapitel 3.1.1.3). Bei einer Verminderung der Heizrate von 10 K min^{-1} auf 0,5 K min^{-1} verringerte sich auch der ermittelte Gesamtmasseverlust von 33 Masse-% auf 14 Masse-%.

Die Differenz zwischen dem thermogravimetrisch ermittelten Masseverlust und dem berechneten Masseverlust für den entstehenden Wasserstoff, ließ auf die Bildung weiterer gasförmiger Zersetzungsprodukte schließen. Diese gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden nicht volumetrisch erfasst, womit sich der Unterschied zu den Resultaten aus TG und Volumetrie erklären lässt.

Um quantitative Aussagen zu den gasförmigen Zersetzungsprodukten zu erhalten, wurden volumetrische und thermogravimetrische Daten bei diskreten Heizraten miteinander verglichen. In der Abbildung 56 wurde der volumetrisch registrierte Wasserstoff auf den berechneten Masseverlust von $\Delta m = 14{,}2$ Masse-% bezogen, so dass ein direkter Vergleich der Wasserstofffreisetzung mit der Abgabe weiterer gasförmiger Zersetzungsprodukte möglich ist.

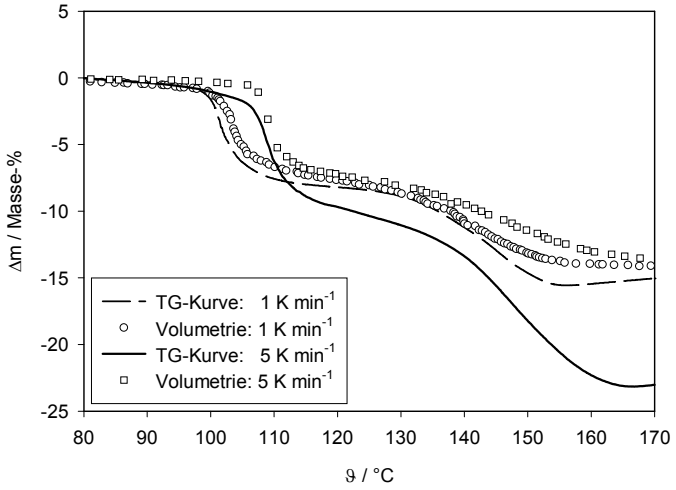


Abb. 56: Vergleich von volumetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen der thermischen Borazanzersetzung bei verschiedenen Heizraten

Bei der Zersetzung des Borazans mit einer Heizrate von $\beta = 1$ K min^{-1} konnte im TG-Signal (gestrichelte Linie) ein Masseverlust von $\Delta m \approx 16$ Masse-% detektiert werden. Die Differenz

zwischen dem berechneten Masseverlust für die Wasserstofffreisetzung und dem experimentell ermittelten Wert aus der TG-Messung beträgt ca. 2 Masse-%. Diese Differenz muss, wie in Kapitel 3.1.4.1 gezeigt wurde, weiteren gasförmigen Zersetzungsprodukten zugeordnet werden.

Bei der Durchführung der Zersetzung mit einer Heizrate von $\beta = 5\ K\ min^{-1}$ (durchgezogene Linie) erhöhte sich der Masseverlust auf $\Delta m \approx 23$ Masse-%. Der Anteil gasförmiger Produkte neben Wasserstoff beträgt damit ca. 9 Masse-%.

4.1.1.1 Charakterisierung der gasförmigen Zersetzungsprodukte

Die im Kapitel 3.1.4.1 dargestellten Abbildungen (22 und 23) von FTIR-Untersuchungen zeigten die Abgabe von gasförmigen Zersetzungsprodukten in Chemigrammen.

Die Abbildung 57 gibt Spektren dieser gasförmigen Produkte bei diskreten Temperaturen wieder. Das erste Spektrum (rot) wurde bei $\vartheta = 102{,}5\ °C$ aufgenommen und wird der ersten Zersetzungsstufe zugeordnet. Das zweite Spektrum (grün) wurde bei $\vartheta = 150\ °C$ aufgenommen, entspricht damit der zweiten Zersetzungsstufe. Die erhaltenen Banden [Anhang: Tab. 4.1.1a] konnten nach einem Vergleich mit Literaturdaten /30, 49/ dem monomeren Aminoboran mit der Summenformel H_2BNH_2 und dem ringförmigen aromatischen Borazin mit der Summenformel $B_3N_3H_6$ zugeordnet werden. Die detektierten Banden bei beiden Temperaturen ($\vartheta = 102{,}5\ °C$ und $\vartheta = 150\ °C$) zeigen, dass für beide Zersetzungsstufen monomeres Aminoboran und Borazin in der Gasphase nachweisbar ist.

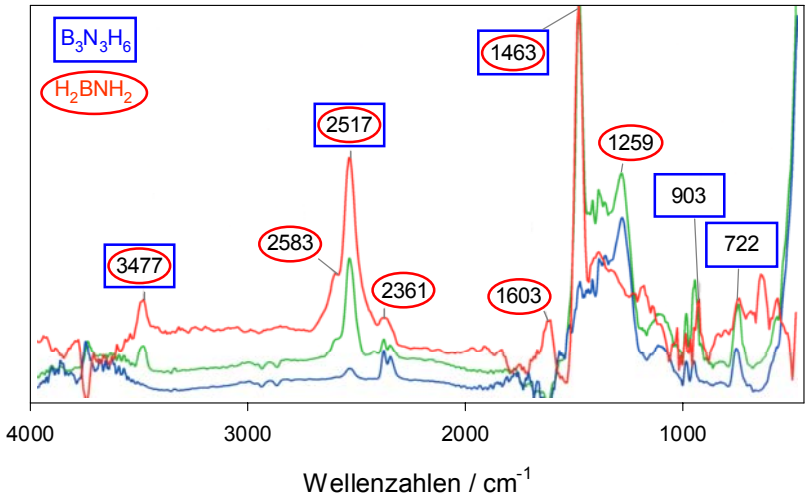


Abb. 57: FTIR-Spektren der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei den diskreten Temperaturen $\vartheta = 102{,}5\ °C$, $\vartheta = 150\ °C$ und $\vartheta = 180\ °C$ für Borazin und Aminoboran

Da keine Untersuchungen zur Freisetzung gasförmiger Produkte in Abhängigkeit von der Heizrate durchgeführt wurden, konnten keine quantitativen Aussagen zur Bildung von monomerem Aminoboran und Borazin gewonnen werden. Partielle Überlappungen einzelner IR-Banden

verhinderten, dass aus den dargestellten Untersuchungen quantitative Informationen zu den beiden gasförmigen Zersetzungsprodukten erhalten werden konnten.
Die aus den TG/FTIR-Untersuchungen gewonnene Information, dass neben Wasserstoff monomeres Aminoboran und gasförmiges Borazin entstand, konnte mit Hilfe der TG/MS als zweite Untersuchungsmethode bestätigt werden.
Die detektierten Massenzahlen [siehe Tabelle 3.1.4.1] wurden eindeutig dem Borazin /29, 67/ mit dem Molekülpeak m/e = 80; dem gasförmigen monomeren Aminoboran /29/ mit dem Molekülpeak m/e = 28 und dem Diboran /13, 67/ mit dem Molekülpeak m/e = 24 zugeordnet. Ein Vergleich mit Literaturdaten für Borazan /9/ zeigte, dass die gemessenen Massenspektren kein Borazan beinhalten.

Während sich der Wasserstoff im FTIR-Spektrum nicht nachweisen ließ, konnte er mit dem Molekülpeak m/e = 2 in jedem aufgenommenen Massenspektrum mit der größten Intensität detektiert werden. Analog zu volumetrischen Untersuchungen wurde die Freisetzung des Wasserstoffes in zwei Stufen erfasst.
Die Abbildung 58 demonstriert die Vergleichbarkeit verschiedener Methoden zur Detektion der Wasserstofffreisetzung. Die Grafik (a) zeigt den Kurvenverlauf der Massezahl m/e = 2 und eine Volumetriekurve für die Borazanzersetzung mit einer Heizrate von β = 5 K min^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur. Um den Kurvenverlauf besser miteinander vergleichen zu können, wurde die nach der Temperatur differenzierte Form der Volumetriekurve dargestellt. Der simultane Anstieg der beiden Kurven ab einer Temperatur von ϑ = 110 °C und die Übereinstimmung der Temperaturen bei den beiden erreichten Peakmaxima ($\vartheta_{max1} \approx$ 120 °C, ϑ_{max2} = 160 °C) zeigen, dass mit zwei voneinander unabhängigen Methoden vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden.

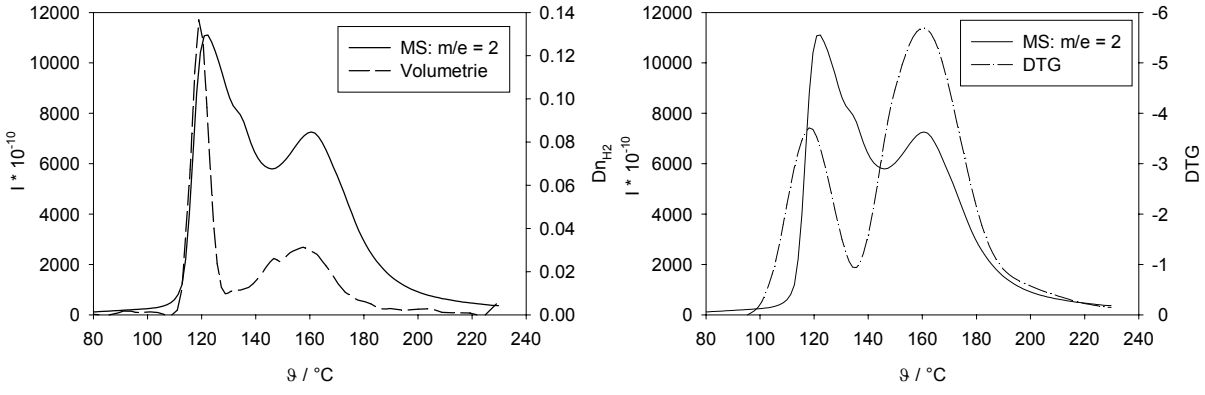


Abb. 58: Vergleich der Wasserstofffreisetzung bei der thermischen Borazanzersetzung mit Hilfe der Volumetrie und der TG/MS, β = 5 K min^{-1}

In Grafik (b) sind das DTG-Signal und der Kurvenverlauf der Massenzahl m/e = 2 in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet. Die Temperaturen der Peakmaxima stimmen annähernd überein, das DTG-Signal weist aber auf die Abgabe gasförmiger Produkte bei der thermischen Zersetzung von Borazan hin, bevor die Wasserstofffreisetzung im MS-Signal detektiert wird.

Im Anschluss wird eine Abschätzung zu den entstehenden Anteilen von monomerem Aminoboran und Borazin aus volumetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} vorgenommen. Da keine Kalibrierung des Massenspektrometers mit Borazin oder monomerem Aminoboran durchgeführt wurde, konnten keine korrekten quantitativen Aussagen zu den gasförmigen Zersetzungsprodukten getroffen werden. Um die Anteile von Borazin und monomerem Aminoboran abzuschätzen, mussten bestimmte Verhältnisse der Anteile festgelegt werden. Der Anteil des gebildeten Diborans wurde in diese Berechnung nicht mit einbezogen.

Folgt man der Hypothese, dass die gebildeten gasförmigen Produkte in den Verhältnissen $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6}$ = 1:1 vorliegen, wurden pro mol eingesetztem Borazan bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} ca. 0,10 mol Aminoboran und 0,04 mol Borazin gebildet [Anhang: Tab. 4.1.1b].
Bei Durchführung dieser Berechnungen für ein Verhältnis von $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6}$ = 3:1, erhielt man 0,16 mol Aminoboran und 0,02 mol Borazin [Anhang: Tab. 4.1.1c].
Diese Betrachtungen konnte man erweitern, indem statt des Masseverlustes der TG-Untersuchungen nur die Massedifferenzen vor und nach der thermischen Zersetzung in der Volumetrieapparatur genutzt wurden, um Aussagen zu den gasförmigen bzw. kondensierten Produkten zu erhalten [Anhang: Tab. 4.1.1d]. Es wurden bei der Zersetzung mit einer Heizrate von β = 10 K min^{-1} (Verhältnis von $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6}$ = 3:1) für Aminoboran 0,17 mol und für Borazin 0,02 mol pro 1 mol zersetztes Borazan berechnet.

Diese Berechnungen sind nur hypothetisch, da keine Kenntnisse vorhanden sind, in welchen Mengenverhältnissen das gasförmige monomere Aminoboran und das Borazin tatsächlich vorhanden sind. Außerdem wurde bei der Berechnung die Existenz weiterer gasförmiger Produkte nicht berücksichtigt.

Eine weitere Möglichkeit zum Erhalt quantitativer Informationen zu den einzelnen gasförmigen Produkten bestand durch die Nutzung des gesamten Massenspektrums von Borazin, monomeren Aminoboran und Diboran zur Berechnung der Anteile.
Folgte man der Annahme, dass der Massepeak m/e = 80 dem Molekülpeak von Borazin entspricht, konnte man dessen Intensität auf 100% normieren. Literaturdaten (Massezahlen und Intensitäten) zum Massespektrum von Borazin /29, 67/ wurden den detektierten Massezahlen zugeordnet. Bezog man die Intensitäten der Literaturangaben auf die einzelnen Massezahlen, ließ sich das Massenspektrum von Borazin isolieren und es blieb ein „Restspektrum“. Bei Wiederholung dieses Verfahrens mit den Massezahlen m/e = 28 für Aminoboran /29/ und m/e = 24 für Diboran /13, 67/ blieb ein vernachlässigbarer Rest. Durch Integration der Molekülpeaks dieser drei Verbindungen (m/e = 24, 28 und 80) wurden die Anteile der entstehenden Gase geschätzt [Anhang: Tab. 4.1.1e].
Die ermittelten molaren Borazin- und Aminoboranmengen aus massenspektrometrischen, volumetrischen und thermogravimetrischen Daten stimmen größenordnungsmäßig überein, wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird.

Tabelle: 4.1.1 Vergleich der mit Hilfe unterschiedlicher Methoden ermittelten Stoffmengenanteile von monomeren Aminoboran und Borazin

Methode	**angenommenes Verhältnis** m_{H2BNH2} **:** m_{B3N3H6}	n_{H2BNH2} **/ mol**	n_{B3N3H6} **/ mol**
TG	1:1	0,05	0,02
TG	3:1	0,08	0,01
Volumetrie	1:1	0,07	0,02
Volumetrie	3:1	0,10	0,01
MS	-	0,19	0,07

Aus den massenspektrometrischen Daten lässt sich ein Verhältnis von monomerem Aminoboran zu Borazin (m_{H2BNH2} : m_{B3N3H6}) von 1:1 vermuten.

4.1.1.2 Charakterisierung der festen an der Zersetzung beteiligten Verbindungen

Die in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass bei der thermischen Zersetzung von Borazan im Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C mit β = 0,5 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1} neben den gasförmigen Produkten auch zwei feste Verbindungen an der Zersetzungsreaktion beteiligt sind, wobei bereits Wasserstoff, monomeres Aminoboran, Diboran und Borazin als gasförmige Spezies charakterisiert wurden. Bei den beiden Feststoffen handelt es sich um das Ausgangsprodukt Borazan und das polymere Zersetzungsendprodukt, welches als $(BNH_x)_z$-Polymer bezeichnet wurde. Im Folgenden werden nun die analytischen Ergebnisse diskutiert.

- **Borazan**

In der Literatur sind zur Charakterisierung des Borazans Analysenmethoden und die entsprechenden Analysendaten beschrieben. Geeignete Methoden mit gesicherten Daten sind die Röntgenpulverdiffraktometrie /7, 9, 16/, Elementaranalyse /7/, Infrarotspektroskopie /9/, Massenspektrometrie /9/, ^{1}H-NMR- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie /9, 68, 69, 70, 71/.
Nach der Synthese wurde das Borazan mit Hilfe von Elementaranalyse, XRD-, IR- und ^{11}B-NMR-Untersuchungen und dem anschließenden Vergleich mit Literaturdaten eindeutig dem in der Literatur beschriebenen Borazan mit der Summenformel H_3BNH_3 zugeordnet.

- **$(BNH_x)_z$-Polymer**

Die qualitative Analyse des entstehenden Endproduktes bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da nicht auf Literaturdaten zur Charakterisierung dieses Polymers zurückgegriffen werden konnte. Es wurden Versuche vorgenommen, die keine zufriedenstellenden Angaben zur Struktur des $(BNH_x)_z$-Polymers lieferten.
Informationen zur Struktur des Polymers konnten aus FTIR-Untersuchungen gewonnen werden, obwohl kein Vergleich der erhaltenen Banden mit Literaturdaten möglich war. Demzufolge musste

auf Literaturdaten für Borazan, polymeres Aminoboran und Bornitrid zurückgegriffen werden [Anhang: Tab. 3.1.4e]. Die sich zum Teil überschneidenden Bereiche für Schwingungen einzelner Gruppen erschwerten aber die Bestimmung der Molekülstruktur des Polymers. Auffällig jedoch ist, dass nicht nur BH-, NH- und BN-Banden detektiert wurden, womit die Bildung eines langen kettenförmigen Polymers mit der Summenformel $(BHNH)_z$ auszuschließen ist. Wahrscheinlicher ist das Auftreten von kurzkettigen netzartigen Polymeren.

Mit Hilfe der Elementaranalyse wurden Summenformeln von Polymeren bestimmt, die durch Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen erhalten wurden. Obwohl aus volumetrischen Untersuchungen unter verschiedenen Zersetzungsbedingungen eine konstante Wasserstoff-freisetzung resultierte, wurden mittels der Elementaranalyse verschiedene Summenformeln ermittelt. Es entstand kein festes Endprodukt mit definierter Zusammensetzung, sondern möglicherweise Gemische von verschiedenen Polymeren.

Die signifikanten Unterschiede im Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit von den gewählten Zersetzungsbedingungen [Anhang: Tab. 3.1.4a] ließen vermuten, dass der Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Zersetzungsdauer steht.

Die schlechte Löslichkeit des Polymers gestattete den Einsatz verschiedener Analysenmethoden (Massenspektrometrie, Kernresonanzspektroskopie, Molmassebestimmung) nicht. Nur in DMSO konnte dieses Polymer (ca. 3 mg in 1 ml DMSO) gelöst werden, was wiederum auf eine stark vernetzte Struktur hindeutete.

Nach Auswertung der durchgeführten Untersuchungen und Analysen zur thermischen Borazan-zersetzung im Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1} lässt sich zusammenfassen:

1. Die Zersetzung von Borazan mit verschiedenen Heizraten verlief in zwei überlappenden Zersetzungsstufen zum $(BNH_x)_z$-Polymer als festes Endprodukt. Eine Trennung dieser überlappenden Stufen war mit den eingesetzten thermoanalytischen Methoden bei Heizraten $\beta \geq 0{,}5$ K min^{-1} nicht möglich. Demzufolge konnten weder Zwischenprodukte isoliert und analysiert werden, noch konnte die Bestimmung thermodynamischer Daten erfolgen.
2. Beide Zersetzungsstufen wurden von einer Wasserstoffabgabe begleitet und es ließ sich unabhängig von der Heizrate ein konstanter Wert von n = (2,2 $\pm$ 0,2) mol H_2 / pro mol H_3BNH_3 ermitteln. Einen qualitativen Nachweis boten die TG/MS-Untersuchungen, wobei der Wasserstoff als Massepeak m/e = 2 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur dargestellt wurde.
3. Im Unterschied zu den Ergebnissen aus volumetrischen Untersuchungen resultierte aus dem TG-Signal eine deutliche Abhängigkeit des Gesamtmasseverlustes von der Zersetzungsheiz-rate. Nach der Verminderung der Heizrate von β = 10 K min^{-1} auf β = 0,5 K min^{-1} zeigte sich die Abnahme des ermittelten Gesamtmasseverlustes Δm von 33 Masse-% auf 14 Masse-%.

4. Demzufolge wurden neben Wasserstoff weitere bei Raumtemperatur nicht kondensierbare, gasförmige Zersetzungsprodukte abgegeben, die als monomeres Aminoboran H_2BNH_2, Borazin $B_3N_3H_6$ und Diboran B_2H_6 charakterisiert wurden.
5. Die Freisetzung von monomerem Aminoboran erfolgte in beiden Zersetzungsstufen, der überwiegende Anteil wurde jedoch in der zweiten Zersetzungsstufe detektiert.
6. Die Bildung des ringförmigen Borazins wurde hauptsächlich in der zweiten Zersetzungsstufe beobachtet, für die erste Zersetzungsstufe war die freigesetzte Borazinmenge vernachlässigbar klein.
7. Da keine Kalibrierung des Massenspektrometers mit Borazin oder monomerem Aminoboran vorgenommen wurde, konnten keine korrekten quantitativen Aussagen zu den gasförmigen Zersetzungsprodukten aufgestellt werden. Durch Integration der Molekülpeaks von Diboran, monomerem Aminoboran und Borazin wurden die Anteile der gasförmigen Produkte abgeschätzt.
8. Bereits die durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die Menge der freigesetzten Gase mit steigender Heizrate zunimmt. Die aus massenspektrometrischen Daten abgeschätzten Anteile für monomeres Aminoboran und Borazin zeigten ebenfalls diese signifikante Abhängigkeit.

   Pro mol Borazan wurden für Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 5 K min^{-1} zwischen 0,11 mol bis 0,19 mol monomeres Aminoboran und zwischen 0,03 mol und 0,07 mol Borazin ermittelt.

   Die Bildung von Diboran zeigte jedoch keine signifikante Abhängigkeit von der Zersetzungsheizrate. Es wurden ca. 0,02 mol Diboran gebildet.

Um den Verlauf der thermischen Zersetzung von Borazan aufklären zu können, war es nötig den Gesamtprozess in die zwei Teilschritte aufzuspalten, diese mit den entsprechenden thermoanalytischen Methoden zu charakterisieren und die entstehenden Zwischenprodukte qualitativ und quantitativ zu analysieren.

4.1.2 Zersetzung von Borazan zu Aminoboran

Wie bereits gezeigt, ließen sich die zwei Prozesse der thermischen Zersetzung von Borazan mit Hilfe eines geeigneten Temperaturprogramms trennen (siehe Abb. 7, Kapitel 3.1.1.1) und somit separate thermoanalytische Untersuchungen zu beiden Zersetzungsstufen durchführen. In der ersten Zersetzungsstufe wurde Borazan unterhalb seiner Schmelztemperatur im Temperaturscan mit niedrigen Heizraten ($\beta \leq 0{,}1$ K min^{-1}) und unter isothermen Bedingungen (ϑ_{iso} = 70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C und 90 °C) (siehe Abb. 8) zu Aminoboran umgesetzt.

Diese erste Zersetzungsstufe wurde, wie in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.3 beschrieben, mit kalorimetrischen, thermogravimetrischen und volumetrischen Methoden untersucht. Außerdem erfolgte eine Charakterisierung der bei der Zersetzung auftretenden Verbindungen.

Während der ersten Zersetzungsstufe wurde gasförmiges monomeres Aminoboran freigesetzt, welches mit Hilfe von TG/MS- und TG/FTIR-Untersuchungen analysiert wurde (siehe Kapitel 3.1.4.1 und 4.1.1.1).

Die Charakterisierung des Borazans wurde bereits beschrieben.
Die Ergebnisse der Analysen zum festen Produkt nach der ersten Zersetzungsstufe werden nachfolgend interpretiert. Die Charakterisierung des polymeren Aminoborans gestaltete sich schwierig, da es für viele Analysentechniken, die zur Aufklärung der Struktur beitragen können (NMR, Molmassebestimmung, Elektronenspraymassenspektrometrie) notwendig ist, das Aminoboran in Lösung zu bringen. Bisher konnten nur DMSO und DMF als Lösungsmittel genutzt werden. Versuche, das Aminoboran in den Lösungsmitteln Wasser, Ethanol, Methanol, Chloroform, Aceton und THF zu lösen, waren nicht erfolgreich, was dimeres und trimeres cyclisches sowie oligomeres Aminoboran ausschließt und auf eine vernetzte Struktur hindeutet.

In der Literatur werden für Aminoboran folgende Summenformeln mitgeteilt, die aus der Elementaranalyse resultieren: $B_{1,0}N_{1,0}H_{4,3}$ /33/ und $B_{1,0}N_{1,0}H_{3,9}$ /32/. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Summenformel $B_{1,0}N_{0,9}H_{3,9}$ stimmt mit den Literaturangaben und einer angenommenen Summenformel von H_2BNH_2 überein.
Die röntgenographischen Untersuchungen wiesen zunächst einen röntgenamorphen Feststoff aus. Nach Sublimation dieses Feststoffes erhielt man ca. 5 mm lange kristalline Nadeln. Diese lieferten dann ein Beugungsmuster, bei dem es sich nach der JCPDS – ICDD – Datenbank /58/ und Böddeker et al. /33/ um dimeres Aminoboran mit der Summenformel $(H_2BNH_2)_2$ handelte. Vermutungen auf tetrameres, pentameres und polymeres kristallines Aminoboran konnten durch den Vergleich mit Literaturdaten nicht bestätigt werden /32/.

In der Literatur wurden bereits Daten zu FTIR-Spektren von cyclischem Aminoboran /33/ und polymerem Aminoboran /32/ mitgeteilt. Die im FTIR vermessenen Proben stimmten annähernd mit allen bekannten Literaturdaten zum oligomeren und polymeren Aminoboran überein. Es wurde festgestellt, dass die größte Übereinstimmung der Banden mit dem pentameren $(H_2BNH_2)_5$ und polymeren $(H_2BNH_2)_x$ Aminoboran auftrat [Anhang: Tab. 3.1.4c und d].
Durchgeführte ^{11}B-NMR-Untersuchungen zum Aminoboran lieferten keine Hinweise zur Struktur, obwohl bereits in der Literatur Verschiebungen zu polymeren sowie cyclischen dimeren und trimeren Aminoboranen beschrieben sind /32, 33, 71/.
Ein wichtiges Resultat konnte aus den Charakterisierungsversuchen mittels ^{11}B-NMR zum Aminoboran in DMSO-Lösung jedoch gewonnen werden. Man erhielt bei der thermischen Zersetzung von Borazan unabhängig von den Zersetzungsbedingungen und entgegen den Vermutungen aus den FTIR-Untersuchungen ein Aminoboran mit definierter Zusammensetzung. Entstehen bei der Zersetzung von Borazan Aminoborangemische, z.B. cyclische Verbindungen oder kettenförmige und netzartige Polymere, müssen mehrere Signale detektiert werden.
Aus dem Satellitenmuster der ^{11}B-NMR-Festkörperuntersuchung (siehe Abb. 36) ist ersichtlich, dass die Boratome mit Dreifachkoordination deutlich überwiegen. Demzufolge lässt sich die Bildung langer kettenförmiger Aminoborane ausschließen. Es bildeten sich netzartige Polymere.

Damit lässt sich für die erste Zersetzungsstufe zusammenfassen:

1. Das Borazan wurde unterhalb seiner Schmelztemperatur zu einem festen polymeren Aminoboran mit der Summenformel $(H_2BNH_2)_x$ zersetzt, dessen Struktur und Polymerisationsgrad sich mit den bisher durchgeführten Analysenmethoden nicht wiedergeben lässt.
2. Aus kalorimetrischen Untersuchungen wurde, unabhängig vom gewählten Temperaturprogramm, eine konstante Zersetzungsenthalpie von $\Delta_R H_1 = -(21{,}1 \pm 1{,}2)$ kJ mol^{-1} ermittelt.
3. Ebenfalls unabhängig vom Temperaturprogramm konnte für die erste Zersetzungsstufe die Freisetzung einer konstanten Wasserstoffmenge von $n_1 = (1{,}1 \pm 0{,}1)$ mol H_2 pro mol Borazan und ein Masseverlust von $\Delta m_1 = (9{,}0 \pm 1{,}1)$ Masse-% bestimmt werden. Die volumetrisch ermittelte Wasserstoffmenge für die erste Zersetzungsstufe entspricht einem Masseverlust von $\Delta m = 7{,}1$ Masse-%.
4. In der ersten Zersetzungsstufe wurden gasförmige Zersetzungsprodukte freigesetzt. Im Unterschied zur Borazanzersetzung mit Heizraten $\beta \geq 0{,}5$ K min^{-1} konnten nur monomeres Aminoboran und Wasserstoff analysiert werden. Die Abgabe von Diboran und Borazin wurde nicht detektiert.
5. Verschiedene Gasatmosphären, Drücke und die Feuchtigkeit zeigten keinen Einfluss auf den DSC-Kurvenverlauf und die Zersetzungsenthalpie.

4.1.3 Zersetzung von Aminoboran zum $(BNH_x)_z$-Polymer

4.1.3.1 Kalorimetrische Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe

Um die zweite Zersetzungsstufe untersuchen zu können, musste zunächst das Borazan isotherm bei einer Temperatur von $\vartheta_{iso} = 90$ °C zu Aminoboran zersetzt werden. Erst durch eine anschließende Temperaturerhöhung konnte die zweite Stufe mit kalorimetrischen, thermogravimetrischen und volumetrischen Methoden detektiert und die Charakterisierung der bei der Zersetzung auftretenden Verbindungen vorgenommen werden.

Während verschiedene Zersetzungsbedingungen keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf der ersten Zersetzungsstufe ausübten, zeigten die kalorimetrischen Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe, dass Änderungen der Bedingungen Einfluss auf den Reaktionsablauf der Zersetzung des Aminoborans nahmen. Die folgenden Bedingungen beeinflussen den Zersetzungsverlauf und werden anschließend einzeln ausgewertet.

Temperaturprogramm
Gasatmosphäre
Zersetzung unter dynamischen oder statischen Bedingungen
Zersetzung unter isobaren Bedingungen (p > 1 bar)

- Kalorimetrische Untersuchungen zur zweiten Zersetzungsstufe zeigten bei Variation der Heizrate (β = 0,1 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}) Unterschiede, die anhand der ermittelten Zersetzungsenthalpie deutlich wurden.

  Die ermittelten exothermen Werte der Zersetzungsenthalpie verringerten sich mit steigender Heizrate von $\Delta_R H_2$ = -27 kJ mol^{-1} auf $\Delta_R H_2$ = -15 kJ mol^{-1} [Anhang: Tab. 3.1.1.e].

  In der Abbildung 59 sind die exothermen Werte der Zersetzungsenthalpie in Abhängigkeit von der Heizrate grafisch dargestellt. Die auftretenden Unterschiede in der Enthalpie geben den Hinweis, dass der Reaktionsmechanismus durch die gewählte Heizrate bestimmt wird.

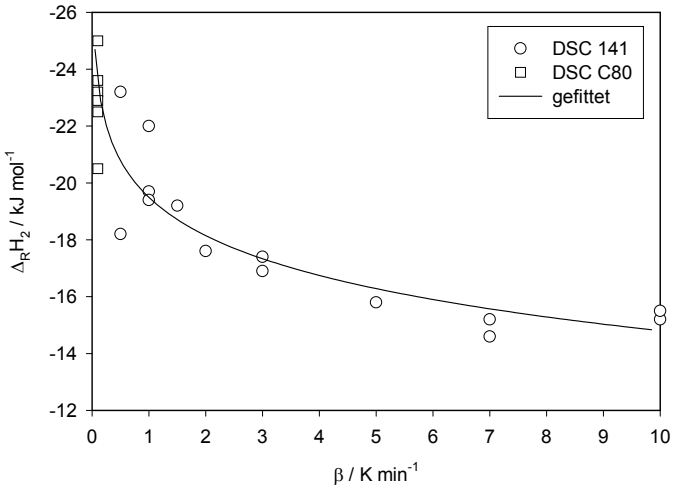


Abb. 59: Enthalpie der zweiten Zersetzungsstufe in Abhängigkeit von der Heizrate (unter N_2-Spülung)

- Erfolgte die Zersetzung von Aminoboran unter verschiedenen Gasatmosphären, wurde ein weiterer Unterschied zur ersten Zersetzungsstufe deutlich. Während die Reaktion von Borazan zu Aminoboran von der Gasatmosphäre nicht signifikant beeinflusst wurde, zeigte der Verlauf der zweiten Zersetzungsstufe eine starke Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Bei Messungen mit unterschiedlichen Atmosphären wurden verschiedene Peakformen und Zersetzungsenthalpien bestimmt.

- Untersuchungen zum Einfluss der Gasatmosphäre auf den Reaktionsverlauf erfolgten durch Zersetzung von Aminoboran im Temperaturscan mit einer Heizrate von β = 0,1 K min^{-1}. Unter Stickstoff- und Wasserstofffluss wurde eine Enthalpie von $\Delta_R H_2$ = -(23,9 $\pm$ 2,4) kJ mol^{-1} ermittelt.

  Bei Spülung der Messzelle mit Luft (siehe Abb. 19) veränderte sich der Kurvenverlauf der DSC-Untersuchungen und der exotherme Wert der Zersetzungsenthalpie stieg. Neben der thermischen Zersetzung fand vermutlich noch eine Reaktion des Sauerstoffes mit den Zersetzungsprodukten statt. Die Reaktion des Sauerstoffes mit Aminoboran konnte ausgeschlossen werden, da sonst bereits bei der Zersetzung von Borazan zu Aminoboran eine Veränderung im Kurvenverlauf hätte detektiert werden müssen.

  Bei Zersetzung des Aminoborans unter wasserdampfgesättigter Luft überlagerten sich mehrere Teilreaktionen, welche durch den erneut veränderten Kurvenverlauf und die ermittelte

Zersetzungsenthalpie ($\Delta_R H_2$ = -32,6 kJ mol^{-1}) sichtbar wurden. Da die entstehenden Produkte bei Zersetzung unter Luft und Feuchtigkeit nicht charakterisiert wurden, sind auch keine Aussagen zum Zersetzungsmechanismus unter diesen Gasatmosphären möglich.

- Erfolgte die Zersetzung des Aminoborans unter statischen Bedingungen, wurde erneut eine veränderte Wärmeflusskurve detektiert. Die ermittelte Enthalpie ($\Delta_R H_2$ = -(40,2 $\pm$ 1,3) kJ mol^{-1}) [Anhang: Tab. 3.1.2b] deutete auch unter diesen Bedingungen auf mehrere Teilreaktionen hin, deren Ursache offenbar die Bildung weiterer gasförmiger Zersetzungsprodukte neben Wasserstoff ist.
  Unter Stickstoffffluss wurden diese gebildeten Produkte aus der Messzelle entfernt, während unter statischen Bedingungen die gasförmigen Produkte im Reaktionsraum verblieben und damit Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausübten.
  Ordnete man die Enthalpiedifferenz zwischen dynamischer und statischer Zersetzung ausschließlich der Polymerisation zu, müsste die Polymerisationsenthalpie der gasförmigen BNH-Produkte etwa ($\Delta_{Po}H \approx$ -18 kJ mol^{-1}) betragen.
  Bei Untersuchungen unter statischen Bedingungen wurden annähernd gleiche Peakformen und Enthalpien erhalten. Reaktionen der polymeren oder gasförmigen Zersetzungsprodukte mit Wasser oder Luftsauerstoff wurden nicht beobachtet, da die Gasflusszelle nur vor Messungsbeginn mit der jeweiligen Gasatmosphäre gespült wurde.
  Für die erste Zersetzungsstufe resultierte aus dem Vergleich von volumetrischen mit thermogravimetrischen Untersuchungen, dass nur geringe Mengen gasförmiger BNH-Produkte entstehen. Deshalb wurde für diese erste Zersetzungsstufe keine Enthalpiedifferenz bei Durchführung von statischen und dynamischen Messungen ermittelt.

- Im Hinblick einer Anwendung des Stoffsystems als Wasserstoffquelle war der Einfluss des Druckes auf die Zersetzungsreaktion von wesentlichem Interesse. Es stellte sich die Frage, ob sich das Reaktionsgleichgewicht bei hohen Drücken verschieben lässt. Das Calvet-Kalorimeter C 80 bot die Möglichkeit statisch isobare Untersuchungen mit Drücken von 1 bar bis 80 bar durchzuführen. Die Abbildung 21 (siehe Kapitel 3.1.3) zeigte, dass eine erwartete Verschiebung des Zersetzungsbeginns zu höheren Temperaturen durch einen höheren Druck nicht detektiert werden konnte.
  Während die erste Zersetzungsstufe nicht vom Druck beeinflusst wurde, ließ sich für die Aminoboranzersetzung ein Einfluss des Druckes auf den Reaktionsverlauf erkennen, der sich in einer veränderten Enthalpie widerspiegelt. Es wurde unabhängig vom Druck für diese Zersetzungsstufe unter statisch isobaren Bedingungen eine Enthalpie von $\Delta_R H_2$ = -(13,7 $\pm$ 2,9) kJ mol^{-1} ermittelt.
  Die Frage, ob sich die Zersetzungsreaktion bei höheren Drücken (p > 80 bar) verhindern lässt, bleibt weiterhin bestehen.

- Die ermittelten Enthalpiewerte der zweiten Zersetzungsstufe für einen Druck von p = 1 bar unterscheiden sich deutlich, wenn die Zersetzung in offenen Gasflusszellen unter Gasfluss ($\Delta_R H_2$ = -(23,9 ± 2,4) kJ mol^{-1}), unter statischen Bedingungen in offenen Gasflusszellen ($\Delta_R H_2$ = -(40,2 ± 1,3) kJ mol^{-1}) oder in Druckzellen ($\Delta_R H_2$ = -(13,7 ± 2,9) kJ mol^{-1}) durchgeführt wurde.

  Die Ursache für diese Unterschiede ist in der Bildung der gasförmigen Zersetzungsprodukte neben Wasserstoff zu suchen. Während unter Gasfluss die entstehenden gasförmigen Produkte aus den Messzellen ausgetragen werden, sind unter statischen Bedingungen weiterführende Reaktionen denkbar.

  Offenbar unterschieden sich die Anteile der gebildeten gasförmigen Produkte unter verschiedenen Zersetzungsbedingungen so stark, dass neben der Zersetzungsenthalpie unterschiedliche Beiträge für die weiterführenden Reaktionen detektiert wurden.

  Ausführliche Untersuchungen zur Bildung der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei unterschiedlichen Bedingungen, deren weiterführenden Reaktionen und den entsprechenden enthalpischen Beiträgen können nur durch Kopplung der DSC mit Gasphasen-FTIR oder Massenspektrometrie erfolgen. Beide Möglichkeiten standen für die bisherigen Untersuchungen nicht zur Verfügung.

4.1.3.2 Vergleich von thermogravimetrischen und volumetrischen Untersuchungen

Die thermogravimetrischen und volumetrischen Untersuchungen zur Borazanzersetzung im Temperaturscan bis ϑ = 200 °C mit Heizraten $\beta \geq$ 0,5 K min^{-1} zeigten, dass die Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte von der Zersetzungsheizrate abhängig ist. Mit Hilfe der Volumetrie ließ sich unabhängig vom Temperaturprogramm eine konstante Wasserstoffmenge von n = 2,2 mol H_2 ermitteln. Aus thermogravimetrischen Messungen resultierte aber, dass mit steigender Heizrate die Menge der gebildeten gasförmigen Zersetzungsprodukte zunahm.
Nach Trennung der Zersetzungsstufen ließen sich für die erste Stufe eine konstante Wasserstoffmenge und ein konstanter Masseverlust detektieren.

Damit stellte sich die Frage, ob die Heizrate Einfluss auf die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte in der zweiten Zersetzungsstufe hat. Volumetrisch wurde auch für diese zweite Stufe unabhängig von der Heizrate eine konstante Wasserstoffabgabe von n_2 = (1,1 ± 0,1) mol H_2 ermittelt.
Thermogravimetrische Untersuchungen belegten, dass die Zunahme des detektierten Gesamtmasseverlustes bei Zersetzung im Temperaturscan mit steigender Heizrate der zweiten Zersetzungsstufe (siehe Abb. 17, Kapitel 3.1.1.3) zuzuordnen ist.
Die nachfolgende Abbildung 60 gibt den Gesamtmasseverlust und den Masseverlust der zweiten Zersetzungsstufe in Abhängigkeit von der Heizrate wieder.

Blau dargestellt ist der Gesamtmasseverlust bei der Borazanzersetzung im Temperaturscan. Nach Trennung der Zersetzungsstufen wurde rot zum einen der Masseverlust der zweiten Zersetzungsstufe und zum anderen die Summe des Masseverlustes von erster und zweiter Stufe dargestellt.
Alle drei dargestellten Kurven lassen eine Zunahme des Masseverlustes mit steigender Heizrate erkennen. Die nahezu konstante Differenz zwischen dem Masseverlust des Gesamtprozesses und der zweiten Zersetzungsstufe bestätigt, dass für die erste Zersetzungsstufe ein konstanter Masseverlust resultiert.

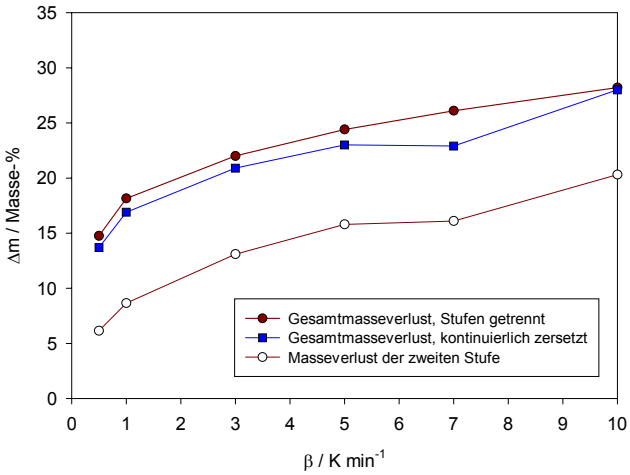


Abb. 60: Vergleich vom Gesamtmasseverlust bei der thermischen Borazanzersetzung mit dem Masseverlust der zweiten Zersetzungsstufe

Die geringfügigen Unterschiede im Masseverlust der Zersetzung im Temperaturscan und nach Trennung der beiden Zersetzungsstufen können bereits durch geringe Änderungen der Gasspülung erklärt werden.

4.1.3.3 Analyse der an der zweiten Zersetzungsstufe beteiligten Verbindungen

In der zweiten Zersetzungsstufe wurde polymeres Aminoboran unter Wasserstoffabgabe zum $(BNH_x)_z$-Polymer umgesetzt. Während dieser Zersetzungsreaktion konnte mit Hilfe der TG/MS und der TG/FTIR die Freisetzung von monomerem Aminoboran, gasförmigem Borazin und Diboran detektiert werden. Die Ergebnisse aus den Charakterisierungsversuchen zum Ausgangsprodukt Aminoboran und dem $(BNH_x)_z$-Polymer als Zersetzungsendprodukt wurden bereits vorgestellt und festgestellt, dass bei Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen offenbar unterschiedliche Endprodukte entstehen. Trotzdem konnten anhand von FTIR-Untersuchungen des $(BNH_x)_z$-Polymers (siehe Abb. 34, Kapitel 3.1.4.2) nahezu identische Spektren erhalten werden, obwohl die Zersetzung einmal kontinuierlich im Temperaturscan und einmal mit temperaturbedingter Trennung der Zersetzungsstufen erfolgte.

Die durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen und Analysen zeigten, dass sich die thermische Zersetzung von polymerem Aminoboran stark von der Borazanzersetzung bis zu einer Temperatur von $\vartheta < 100$ °C unterscheidet. Die wichtigsten Erkenntnisse werden nachfolgend zusammengefasst:

1. Das polymere Aminoboran wurde bei Temperaturen $\vartheta > 100$ °C unter Abgabe einer konstanten Wasserstoffmenge von $n_2 = (1{,}1 \pm 0{,}1)$ mol H_2 zu einem ebenfalls polymeren Endprodukt $(BNH_x)_z$ zersetzt.
2. In Abhängigkeit von den gewählten Zersetzungsbedingungen (T, p) änderten sich der Verlauf der Aminoboranzersetzung und die Zusammensetzung des polymeren Endproduktes $(BNH_x)_z$ $(1{,}2 \leq x \leq 2{,}4)$.
3. Erfolgte die Zersetzung unter verschiedenen Gasatmosphären und Drücken, wurden unterschiedliche Kurvenverläufe und Enthalpien erhalten. Diese sind auf verschiedene Teilreaktionen der entstehenden Zersetzungsprodukte untereinander oder auf Reaktionen mit der Luft zurückzuführen. Um diese Zersetzungsreaktion kontrollieren zu können, müssen demzufolge stets definierte Zersetzungsbedingungen eingehalten werden.
4. Aus dem TG-Signal resultierte, im Gegensatz zu den volumetrischen Daten, eine deutliche Abhängigkeit des Gesamtmasseverlustes von der Zersetzungsheizrate, die auf gasförmige Produkte neben Wasserstoff schließen ließ. Diese Produkte wurden als monomeres Aminoboran H_2BNH_2, Borazin $B_3N_3H_6$ und Diboran B_2H_6 charakterisiert.
5. Analog zur Borazanzersetzung bis $\vartheta = 200$ °C mit Heizraten $\beta \geq 0{,}5$ K min^{-1} nahm bei Verminderung der Heizrate die Menge dieser gasförmigen Zersetzungsprodukte ab.

4.1.4 Diskussion zum Ablauf der thermischen Borazanzersetzung

Die Mechanismusaufklärung der thermischen Borazanzersetzung im Temperaturbereich von 25 °C bis 200 ° wird erheblich erschwert, da entsprechend den vorliegenden Untersuchungsergebnissen folgende ungewöhnliche Prozessparameter sorgfältig berücksichtigt werden müssen:

1. Die Zersetzung von Borazan H_3BNH_3 erfolgt grundsätzlich in zwei Zersetzungsstufen, die von einer Wasserstoffabgabe begleitet sind. Es werden insgesamt 2,2 mol Wasserstoff freigesetzt. Der verbleibende Rückstand nach beiden Stufen ist jeweils ein festes polymeres Zersetzungsprodukt mit folgender Zusammensetzung:

   erste Zersetzungsstufe: $(H_2BNH_2)_x$

   zweite Zersetzungsstufe: $(BNH_x)_z$-Polymer mit $1{,}2 \leq x \leq 2{,}4$

   Angaben zur Struktur und zum Polymerisationsgrad dieser beiden Zersetzungsprodukte liegen nicht vor. Das feste Zersetzungsprodukt der ersten Zersetzungsstufe sollte jedoch Ausgangspunkt für die Zersetzung in der zweiten Stufe sein.
2. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist insbesondere in der ersten Stufe extrem langsam. Zur Aktivierung des Zersetzungsvorganges bei Anwendung der üblichen Aufheizraten von

$\beta \geq 0{,}5\ K\ min^{-1}$ erfolgt deshalb keine dem vorgegebenen Temperaturprogramm entsprechende Einstellung des Zersetzungsgleichgewichtes.

3. Der stark exotherme Verlauf beider Zersetzungsstufen im Zusammenwirken mit der geringen Wärmeleitfähigkeit des Borazans bzw. des in der zweiten Stufe zersetzten Polymers ist für erhebliche Temperaturinhomogenitäten im Probenraum verantwortlich.

Folgende summarische Prozessspezifika sind Ursache für die bei Anwendung üblicher Heizraten beobachteten Besonderheiten:

1. Infolge der Diskrepanz zwischen Heizrate und Zersetzungsgeschwindigkeit wird ein Aufschmelzen von Borazan im Temperaturbereich von 102 °C bis 108 °C beobachtet, obwohl entsprechend den erzielten Ergebnissen isothermer Messungen bei $\vartheta < 100$ °C Borazan vollständig zersetzt sein sollte.

   Die flüssigen und festen Borazanreste bei $\vartheta > 100$ °C können den Ausgangspunkt zur Bildung der gasförmigen Zersetzungsprodukte monomeres Aminoboran H_2BNH_2 und Borazin $(HBNH)_3$ darstellen.

2. Die Temperaturinhomogenitäten im Probenraum führen zur partiellen Überlagerung der beiden Zersetzungsstufen. Während noch immer Borazan im Probenraum vorhanden ist, wird bereits das nach der ersten Stufe gebildete $(H_2BNH_2)_x$ in das $(BNH_x)_z$-Polymer als Endprodukt der zweiten Stufe zersetzt. Demzufolge kann das feste Zersetzungsprodukt $(H_2BNH_2)_x$ nach der ersten Stufe nicht isoliert werden. Die Zuordnung der Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte zu einer bestimmten Zersetzungsstufe wird durch die auftretende partielle Überlagerung zusätzlich erschwert.

Die Aufklärung des Zersetzungsmechanismus kann erfolgen, wenn die Prozessparameter der Zersetzungsgeschwindigkeit angepasst werden. Demzufolge wurde gezielt nach einem Temperaturprogramm gesucht, welches die Zersetzung unter gleichgewichtsnahen Bedingungen, insbesondere für die erste Zersetzungsstufe, unterstützt. Mit Hilfe des im Folgenden beschriebenen Temperaturprogrammes können die Zersetzungsstufen getrennt und detaillierte Aussagen zur Bildung einzelner Produkte für die jeweilige Zersetzungsstufe erhalten werden.

Das Borazan wird in der ersten Stufe unter isothermen Bedingungen mit Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C oder quasiisotherm mit extrem kleinen Heizraten $\beta << 0{,}5\ K\ min^{-1}$ im Temperaturscan bis $\vartheta < 100$ °C zersetzt. Die Zersetzung des nach der ersten Stufe gebildeten Polymers $(H_2BNH_2)_x$ im anschließenden Temperaturscan mit Heizraten von $0{,}1\ K\ min^{-1}$ bis $10\ K\ min^{-1}$ entspricht der zweiten Zersetzungsstufe.

Erfolgen die Untersuchungen zur thermischen Borazanzersetzung mit Hilfe dieses Temperaturprogrammes kann der Mechanismus der thermischen Borazanzersetzung, nach der Charakterisierung der entstandenen Verbindungen, schematisch (Abb. 61) zusammengefasst werden:

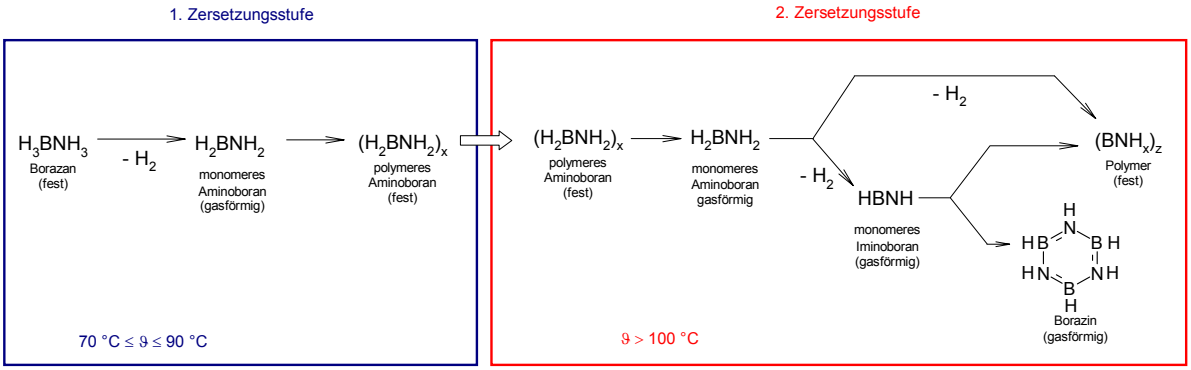


Abb. 61: Schema der thermischen Borazanzersetzung in Abhängigkeit vom gewählten Temperaturprogramm

In der ersten Zersetzungsstufe wird das Borazan zunächst zu gasförmigem monomeren Aminoboran H_2BNH_2 umgesetzt. Diese gasförmige, massenspektrometrisch nachgewiesene, Verbindung polymerisiert sehr schnell zur festen Verbindung $(H_2BNH_2)_x$, die als polymeres Aminoboran bezeichnet wird. Die Zersetzungsreaktion der ersten Stufe ist von einer Wasserstoffabgabe von insgesamt 1,1 mol H_2 pro mol H_3BNH_3 begleitet.
Ein Schmelzen des Borazans wird unter den genannten gleichgewichtsnahen Bedingungen nicht detektiert, da das Borazan bereits vollständig zersetzt ist, bevor die Schmelztemperatur erreicht wird.

In der zweiten Zersetzungsstufe wird das polymere Aminoboran unter erneuter Wasserstofffreisetzung von 1,1 mol H_2 zum $(BNH_x)_z$-Polymer zersetzt. Dabei wurde in der Gasphase mit Hilfe der Massenspektrometrie die Bildung von monomerem Aminoboran H_2BNH_2 und dem ringförmigen Borazin $(HBNH)_3$ nachgewiesen.
Die erneute Bildung des gasförmigen monomeren Aminoborans aus dem polymeren Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ ist unerwartet, da für die zweiten Zersetzungsstufe ausschließlich die Bildung wasserstoffärmerer Verbindungen angenommen wurde. Bereits von Böddeker et al. /33/ wird aber berichtet, dass sich cyclisches pentameres Aminoboran $(H_2BNH_2)_5$ bei ϑ = 135 °C zu cyclischem dimeren Aminoboran $(H_2BNH_2)_2$ und dieses bei Temperaturen zwischen 125 °C und 145 °C weiter zu monomerem Aminoboran umsetzt.
Die Bildung des gasförmigen Borazins $(HBNH)_3$ erfolgt offenbar aus dem monomeren Aminoboran über das Zwischenprodukt des monomeren Iminoborans HBNH. Dieses instabile monomere Iminoboran trimerisiert infolge seiner hohen Polymerisationsneigung sofort zu Borazin oder setzt sich zum festen $(BNH_x)_z$-Polymer um.
Aufgrund der hohen Polymerisationsneigung der monomeren Verbindungen Aminoboran H_2BNH_2 und Iminoboran HBNH wird eine erstrebenswerte Hydrierungsreaktion dieser Monomere zu wasserstoffreicheren Verbindungen verhindert.

Ein bedeutender Prozessparameter für den Verlauf der zweiten Zersetzungsstufe ist die Heizrate. Grundsätzlich erfolgt die Zersetzung des polymeren Aminoborans in der zweiten Stufe zu Wasserstoff, monomerem Aminoboran, Borazin und dem festen $(BNH_x)_z$-Polymer. In Abhängigkeit von der Zersetzungsdauer, die mit der Heizrate korreliert, verändert sich jedoch die Zusammensetzung des festen $(BNH_x)_z$-Polymers mit x = 1,2 bis 2,4. Gemäß der Elementaranalyse zeigt sich bei Verlängerung der Zersetzungsdauer die Verringerung des Wasserstoffgehaltes.
Aus thermogravimetrischen Untersuchungen resultiert zudem, dass die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte in der zweiten Zersetzungsstufe mit steigender Heizrate deutlich zunimmt. Dies wird auch durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt, die auf eine Erhöhung der Ausbeute an gasförmigem monomeren Aminoboran H_2BNH_2 und an Borazin $(HBNH)_3$ mit steigender Heizrate hinweisen. Die bei der Borazanzersetzung abgegebene Wasserstoffmenge ist dagegen unabhängig vom gewählten Temperaturprogramm.

Diese Erkenntnis ist von erheblicher Bedeutung für eine potentielle praktische Anwendung des Borazans als Wasserstoffquelle. Sie dient als wissenschaftliche Grundlage für eine gezielte Einstellung der Temperaturbedingungen bei der Wasserstoffgenerierung. Damit ist es ebenso möglich, den Wasserstoff mit einem minimalen Anteil an gasförmigen Verunreinigungen bei einer gleichbleibenden Wasserstoffausbeute zu gewinnen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die thermische Borazanzersetzung und die damit verbundene Wasserstofffreisetzung nach einem Mechanismus erfolgt, der stark von verschiedenen Prozessparametern beeinflusst wird. Die vorangegangene Diskussion beschäftigt sich ausschließlich mit den Parametern Temperatur und Heizrate. Da die Zersetzung unter gleichgewichtsnahen Bedingungen durchgeführt wurde, konnten gezielte Aussagen zum Zersetzungsmechanismus erhalten werden.
Aus den durchgeführten Untersuchungen zur Gasatmosphäre unter statischen und dynamischen Bedingungen werden keine wesentlichen Resultate erzielt, die zur Aufklärung des Mechanismus der thermischen Borazanzersetzung beitragen.
Der Prozessparameter Druck wurde nicht in die Diskussion einbezogen, da aufgrund fehlender Charakterisierung der entstehenden Zersetzungsprodukte keine Aussagen zum Einfluss des Druckes auf den Zersetzungsmechanismus erhalten werden. Es werden keine Hinweise auf mögliche Hydrierungsreaktionen von Borazan oder den Zersetzungsprodukten erhalten.

4.2 BNH-Verbindungen in wässriger Lösung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand darin, das Borazan im Hinblick einer Anwendung als Wasserstoffquelle zu untersuchen. Die thermische Zersetzung von Borazan bot bereits die Möglichkeit den Wasserstoff bei moderaten Temperaturen freizusetzen.
Von deutlich größerem Interesse für einen praktischen Einsatz von Borazan ist jedoch die Tatsache, dass der Wasserstoff auch durch Hydrolyse von Borazan abgegeben werden kann.
Nachfolgend werden mehrere gewonnene Erkenntnisse diskutiert, die für den Einsatz des Borazans in wässriger Lösung von großer Bedeutung sind.

4.2.1 Borazan in wässriger Lösung

Das Borazan zeichnet sich durch eine hohe Stabilität in Wasser aus, wie die im Abschnitt 3.2 vorgestellten Untersuchungen belegten. Nach Sorokin et al. /10/ erreichte eine 2,5%ige Lösung bei Raumtemperatur in 24 Stunden einen Hydrolysegrad von 0,5 % bis 0,9 %. Eigene Experimente unter gleichen Bedingungen ließen nach 24 Stunden auf einen Hydrolysegrad von 0,4 % schließen.
Diese Tatsache stand im Widerspruch zu den von Shore und Parry gemachten Angaben /8/, dass das Borazan bereits durch Luftfeuchtigkeit unter Wasserstoff- und Ammoniakabgabe zersetzt wird. Hu et al. /9/ berichten dagegen von einer Stabilität des Borazans bei Raumtemperatur über mehrere Monate. Diese Beobachtung stimmte mit eigenen Erfahrungen zur Stabilität von Borazan überein. Eine Zersetzung des Borazans bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit wurde nur dann beobachtet, wenn das Borazan noch mit Lösungsmittelresten (Tetrahydrofuran) nach der Synthese verunreinigt ist.

Erst nach Kontakt der wässrigen Borazanlösung mit einem Katalysator setzte die sofortige Hydrolyse und damit die Wasserstofffreisetzung ein. Neben dem Einsatz von Metallkatalysatoren ließ sich die Hydrolyse auch mit Hilfe von Säuren durchführen. Abgesehen von den bereits genannten Literaturstellen von Sorokin et al. /10/ und Hu et al. /9/ wird auch von Kelly et al. /28/ der Hinweis gegeben, dass die Hydrolyse im sauren Medium schnell verläuft.
Der Vorteil der Hydrolyse im sauren Medium liegt in der bedeutend höheren Hydrolysegeschwindigkeit gegenüber der hydrolytischen Zersetzung mit einem Metallkatalysator.
Die Abbildung 62 zeigt anhand der freigesetzten Wasserstoffmenge deutlich den Unterschied in der Hydrolysegeschwindigkeit, wenn die Hydrolyse zum einem im sauren Medium und zum anderen mit Hilfe eines Platinkatalysators durchgeführt wird.
Für die in Abb. 62 dargestellte Hydrolysereaktion mit einem Platinkatalysator kam Platin auf einem Korundträger zum Einsatz. Die Menge des Katalysators war nahezu doppelt so groß wie die eingesetzte Borazanmenge, da wie im Abschnitt 3.2 bereits gezeigt wurde, die Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatormenge steht. Diese Katalysatormenge sollte mindestens mit der zu zersetzenden Borazanmenge identisch sein ($m_{Pt/Al2O3} \geq m_{H3BNH3}$), um eine

relativ hohe Geschwindigkeit zu erreichen. Bei den durchgeführten Experimenten betrug die Hydrolysedauer 100 min bis 120 min in Abhängigkeit von der Katalysatormenge.

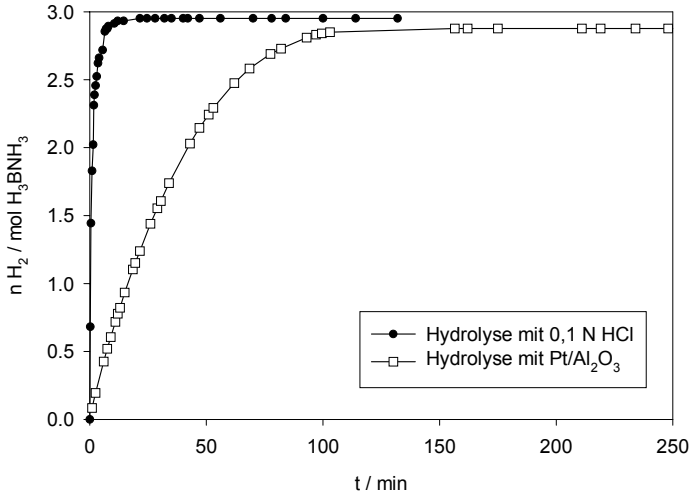


Abb. 62: Geschwindigkeiten der Wasserstofffreisetzung bei der Hydrolyse mit Pt/Al_2O_3 und mit 0,1 N Salzsäure

Die saure Hydrolyse war jedoch unabhängig von der Säurekonzentration bei allen durchgeführten Experimenten nach maximal 25 min beendet. Diese hohe Hydrolysegeschwindigkeit konnte bei Einsatz des Platinkatalysators nicht erreicht werden.

Die hohe Geschwindigkeit der Hydrolyse im sauren Medium stellt einen Vorteil gegenüber der Hydrolyse mit Metallkatalysator dar. Von größerem Interesse für den Einsatz dieses wässrigen Systems als Wasserstoffquelle ist jedoch die Tatsache, dass sich die Hydrolysereaktion und damit die Wasserstofffreisetzung bei Einsatz von Metallkatalysatoren stoppen ließ. Nach Entfernen des Katalysators aus der Lösung kam die Wasserstofffreisetzung zum Stillstand. Erst durch wiederholte Katalysatorzugabe erfolgte die weitere Hydrolysereaktion bis zur Umsetzung des gesamten eingesetzten Borazans.

Ob sich die saure Hydrolyse durch Änderung des pH-Wertes stoppen lässt, wurde jedoch bisher nicht untersucht. Aus den durchgeführten Experimenten resultierte, dass verschiedene Säurekonzentrationen vor allem Einfluss auf die Vollständigkeit der Hydrolyse ausüben.
Erst wenn ein Borazan – Salzsäure - Verhältnis von $n_{Borazan} / n_{HCl} \leq 1$ erreicht wurde, erfolgte die vollständige Borazanhydrolyse. Die Wasserstofffreisetzung ließ sich somit über die Säurekonzentration steuern. Die Frage, ob eine weitere Zugabe von Säure nach unvollständiger Hydrolyse ($n_{Borazan} / n_{HCl} > 1$) zu einer erneuten Wasserstofffreisetzung führt, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der Ablauf der sauren Hydrolyse lässt sich mit zwei verschiedenen Hydrolysemechanismen wiedergeben, die von Kelly et al. /28/ beschrieben wurden.

Das erste Schema (Abb. 63) zeigt die Umsetzung von Borazan mit Salzsäure zu einem aktivierten Komplex. Kelly et al. /28/ sehen die Bildung dieses Komplexes dabei als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrolysereaktion an.

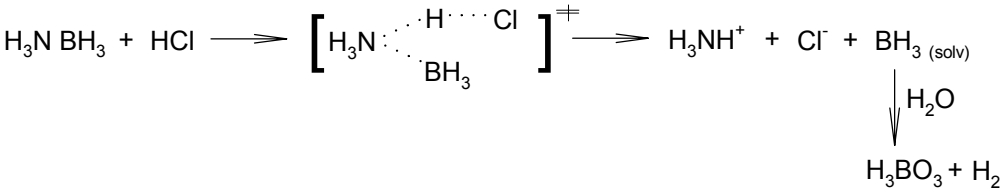


Abb. 63: Mechanismus der sauren Hydrolyse von Borazan über einen aktivierten Komplex nach Kelly et al. /28/

Das Stickstoffatom verbindet sich mit dem Wasserstoffion der Salzsäure und die BH_3-Gruppe bleibt, wie im Schema zu sehen, erhalten. Nach Abspaltung dieser BH_3-Gruppe aus dem aktivierten Komplex setzt sich diese mit Wasser zu Borsäure und Wasserstoff um.

Das zweite Schema zur sauren Hydrolyse von Borazan (Abb. 64) wurde ebenfalls von Kelly et al. /28/ vorgestellt. Die Borazanhydrolyse erfolgt hierbei analog der BH_4^--Hydrolyse.

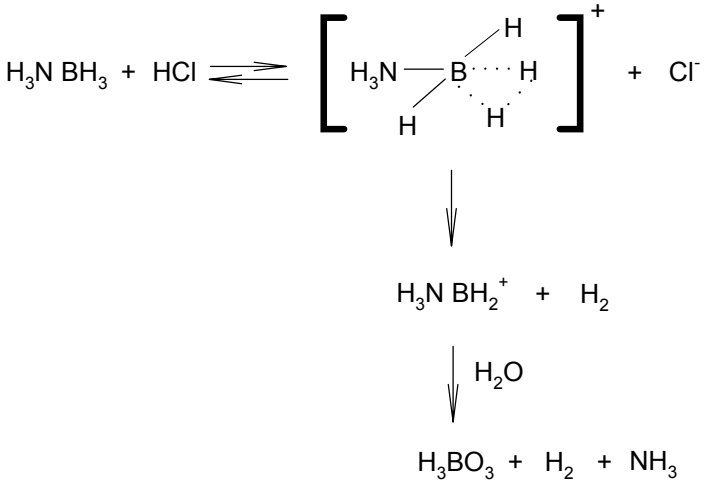


Abb. 64: Mechanismus der sauren Borazanhydrolyse über einen Komplex mit 5-fach Koordination am Boratom nach Kelly et al. /28/

Bei diesem Modell wird das Borazan mit Salzsäure zu einem Komplex umgesetzt, der von einer 5-fach Koordination am Boratom ausgeht. Nach Abspaltung von Wasserstoff reagiert die Verbindung $H_3NBH_2^+$ mit Wasser zu Borsäure, Ammoniak und Wasserstoff. Bei diesem angenommenen Reaktionsmechanismus ist die Bildung des Übergangszustandes mit dem 5-fach koordinierten Boratom der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Frage, nach welchem Mechanismus die saure Hydrolyse tatsächlich abläuft, kann mit Hilfe der durchgeführten Experimente nicht beantwortet werden. Die IR-Spektroskopie im Onlinebetrieb würde zwar die Möglichkeit bieten, die Anzahl der Wasserstoffatome am Bor- und Stickstoffatom zu bestimmen, aber aufgrund der hohen Hydrolysegeschwindigkeit lässt sich der Verlauf der Hydrolysereaktion schwer verfolgen.
Da jedoch die Wasserstofffreisetzung im Mittelpunkt des Interesses dieser Arbeiten stand, wurden keine Analysen durchgeführt, die einen Mechanismus zur sauren Hydrolyse festlegen.
Generell bot die Hydrolysereaktion von Borazan im sauren Medium oder bei Einsatz von Metallkatalysatoren im Hinblick auf die Wasserstofffreisetzung einige Vorteile gegenüber der thermischen Borazanzersetzung. Diese Vorteile werden nachfolgend aufgelistet:

- Der wichtigste Vorteil der Hydrolyse von Borazan gegenüber der thermischen Borazanzersetzung wird bei Betrachtung der freigesetzten Wasserstoffmenge deutlich. Bei der thermischen Borazanzersetzung wurden bis ϑ = 200 °C maximal n = 2,2 mol H_2 / mol H_3BNH_3 abgegeben, die einer massebezogenen Energiedichte von 14 Masse % Wasserstoff entsprechen. Bei Durchführung der Hydrolyse ließ sich diese Energiedichte noch um 5 Masse-% erhöhen, da 2,9 mol H_2 / mol H_3BNH_3 freigesetzt werden.
- Bedeutend für den technischen Einsatz sind auch die Zersetzungstemperaturen. Die Wasserstoffabgabe bei der thermischen Borazanzersetzung mit einer akzeptablen Geschwindigkeit begann bei Temperaturen von $\vartheta \geq 80$ °C. Damit lag die Temperatur der Wasserstoffabgabe bereits deutlich unterhalb der Temperaturen bekannter Wasserstoffspeicher. So geben die Metallhydride MgH_2 und $MgNiH_4$ den chemisch gebundenen Wasserstoff erst bei Temperaturen ϑ > 280 °C ab /1, 3/.

  Obwohl die Wasserstoffabgabe bei der thermischen Borazanzersetzung bereits bei moderaten Temperaturen stattfand, zeigte die Hydrolysereaktion in diesem Punkt einen weiteren Vorteil. Die Wasserstofffreisetzung bei der Borazanhydrolyse erfolgte bereits unter Raumtemperatur. Diese Gegebenheit ist von enormer ökonomischer und technischer Bedeutung für den Einsatz der wässrigen Borazanlösung als Wasserstoffquelle.
- Ebenfalls von großem Interesse kann die Tatsache bewertet werden, dass es möglich war, die Wasserstofffreisetzung bei ablaufender Hydrolysereaktion durch Entfernung des Katalysators aus der Borazanlösung zu stoppen. Der Wasserstoff konnte somit gezielt portionsweise aus der Borazanlösung gewonnen werden. Die Wasserstoffabgabe bei thermische Zersetzung konnte lediglich in zwei Stufen mit jeweils n = 1,1 mol H_2 getrennt werden.
- Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Hydrolysereaktion gegenüber der thermischen Zersetzung lag in der Hydrolysegeschwindigkeit. Diese Geschwindigkeit ließ sich mit Hilfe der Katalysatoren steuern. Entscheidend waren dabei die Art und die Menge des Katalysators. Bei der thermischen Zersetzung wurde die Geschwindigkeit durch die Heizrate vorgegeben, die damit auch den Verlauf der Zersetzungsreaktion und die Zusammensetzung der Produkte bestimmte.

Zusammenfassend soll noch erwähnt werden, dass die durchgeführten Untersuchungen zur Zersetzung von Borazan im wässrigen System interessante Möglichkeiten für den Einsatz des Borazans in Brennstoffzellen aufzeigen. Es besteht zum einen die Möglichkeit das Borazan zu hydrolysieren und den entwickelten Wasserstoff anschließend der Brennstoffzelle zuzuführen. Von größerem Interesse ist aber die Tatsache, dass eine wässrige Borazanlösung direkt in die Brennstoffzelle gegeben werden kann und die Wasserstofffreisetzung an den Platinelektroden erfolgt. Um das Borazan direkt in Brennstoffzellen einsetzen zu können, sind weitere umfassende Experimente zur Charakterisierung des Verlaufes der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit von der Temperatur, der Borazankonzentration und dem Katalysator notwendig.

Auch die Zersetzung von Borazan in nichtwässrigen Lösungsmitteln sollte Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein. Vorversuche zeigten, dass die Zersetzung von Borazan in organischen Lösungsmitteln mit Hilfe von Katalysatoren unter moderaten Temperaturen und mit definierter Wasserstoffabgabe erfolgt. Die Zusammensetzung und die Menge der entstehenden Zersetzungsprodukte ist offensichtlich stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und es sollte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Zersetzungsprodukte mit Hilfe von Katalysatoren oder auf elektrochemischen Weg hydriert werden können.

4.2.2 Weitere BNH-Verbindungen in wässriger Lösung

Bisher wurde das Verhalten von Borazan in wässriger Lösung beschrieben. An dieser Stelle soll noch kurz auf das Verhalten von Aminoboran und Borazin in wässriger Lösungen eingegangen werden, die jedoch nicht ausführlich untersucht wurden. Analog zum Borazan war das Aminoboran in wässriger Lösungen stabil und ließ sich ebenfalls erst mit Hilfe von Katalysatoren und Säure unter Wasserstoffabgabe zersetzen.
Im Gegensatz dazu hydrolysierte das Borazin sofort bei Kontakt mit Wasser unter Wasserstofffreisetzung. Dieses Verhalten wurde auch von Smith et al. /44/ beobachtet. Von Stock et al. /35/ wurde erst das Auflösen von Borazin und anschließend eine langsame Wasserstoffentwicklung beschrieben, was jedoch nicht mit den eigenen Erkenntnissen übereinstimmt.

Nach beiden genannten Literaturstellen hydrolysiert das Borazin nach folgender Gleichung (35) zu Borsäure, Ammoniak und Wasserstoff:

$$B_3N_3H_{6\,(l)} + 9\,H_2O \rightarrow 3\,H_3BO_{3\,(aq)} + 3\,NH_{3\,(aq)} + 3\,H_{2\,(g)} \qquad (35)$$

4.3 Thermodynamische Größen

Aus den bisherigen Ergebnissen resultierte, dass bei der thermischen Zersetzung von Borazan in Abhängigkeit von der Temperatur und der Heizrate verschiedene Zersetzungsprodukte entstanden. Außerdem wurde bei T = 228 K eine Phasenumwandlung von Borazan beobachtet.
Zur Charakterisierung der verschiedenen BNH-Verbindungen und der auftretenden Phasenumwandlung, sollten thermodynamische Daten bestimmt werden. Im Abschnitt 3.3 wurde die Ermittlung der molaren Temperaturfunktion C_p (T) und der Entropie von Borazan beschrieben. Außerdem wurde von den Verbindungen Borazan und Aminoboran die molare Standardbildungsenthalpie mit Hilfe von Hydrolyse- und Verbrennungsreaktionen bestimmt.

Neben dem festen Aminoboran wurden bei der Borazanzersetzung auch gasförmiges monomeres Aminoboran, gasförmiges Borazin und ein festes $(BNH_x)_z$-Polymer gebildet. Für diese Verbindungen erfolgte bisher keine Bestimmung der Bildungsenthalpie.
Für das feste $(BNH_x)_z$-Polymer wurde aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen, infolge verschiedener Zersetzungsbedingungen, keine Ermittlung der Bildungsenthalpie vorgenommen.
Das gasförmige monomere Aminoboran ist eine instabile reaktive Verbindung, deren Bildungsenthalpie nicht experimentell bestimmt werden konnte.
Auch die Bildungsenthalpie des gasförmigen Borazins wurde aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nicht ermittelt. Nach Bestimmung der Bildungsenthalpie von flüssigem Borazin und der Verdampfungsenthalpie könnte die Bildungsenthalpie des gasförmigen Borazins berechnet werden. Aus Literaturangaben ist bekannt, dass flüssiges Borazin $B_3N_3H_6$ ebenfalls zu Borsäure und Ammoniak hydrolysiert, ohne dass der Einsatz eines Katalysators erforderlich ist /44/. Diese Experimente sind weiteren Arbeiten vorbehalten.

4.3.1 Tieftemperaturuntersuchungen von Borazan

Zur Ermittlung der molaren Temperaturfunktion C_p (T) und der molaren Standardentropie wurden Tieftemperaturuntersuchungen in einem Temperaturbereich von 10 K bis 289 K durchgeführt. Obwohl für die notwendigen Messungen zwei verschiedene adiabatische Kalorimeter eingesetzt wurden, sind die erhaltenen Daten vergleichbar (siehe Abschnitt 3.3.1) /62/.
Die durchgeführten Tieftemperaturexperimente ließen eine Phasenumwandlung von Borazan erkennen, die bereits von Lippert et al. /14/ beschrieben wurde. Mit Hilfe der Phasen umwandlungsentropie von $\Delta_P S = 6{,}87\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ konnte die Phasenumwandlungsenthalpie mit $\Delta_P H = 1{,}54\ kJ\ mol^{-1}$ berechnet werden. Nach Integration des DSC-Signals wurde eine vergleichbare Phasenumwandlungsenthalpie mit $\Delta_P H = (1{,}34 \pm 0{,}07)\ kJ\ mol^{-1}$ ermittelt.

Röntgenographische Untersuchungen der Phasenumwandlung von Borazan erbrachten den Nachweis, dass bei Raumtemperatur eine tetragonale Borazanphase und unterhalb T = 228 K eine orthorhombische Tieftemperaturphase des Borazans auftrat. In Übereinstimmung mit Literaturdaten /15, 24/ handelte es sich dabei um eine Phasenumwandlung erster Ordnung.

4.3.2 Bildungsenthalpie von Borazan

Obwohl in der Literatur bereits Angaben zur Bildungsenthalpie von Borazan zu finden sind, wurden eigene experimentelle Arbeiten zur Ermittlung der molaren Standardbildungsenthalpie vorgenommen. Den Anlass gab die große Differenz der in der Literatur mitgeteilten Werte, die zwischen $\Delta_B H_{\ H3BNH3}$ = -73 kJ mol^{-1} /19/ und $\Delta_B H_{\ H3BNH3}$ = -178 kJ mol^{-1} /18/ schwanken. Nur von Schaulov et al. /18/ wurde die Bildungsenthalpie experimentell bestimmt. Die Enthalpien anderer Literaturangaben wurden durch Näherungsberechnungen und thermochemische Interpolation ermittelt.

Die experimentelle Bestimmung der molaren Standardbildungsenthalpie über die Hydrolysereaktion erforderte einen höheren experimentellen und rechnerischen Aufwand, da mehrere Teilreaktionen an der eigentlichen Hydrolyse beteiligt sind. Der so ermittelte Wert beträgt:

$$\Delta_B H_{\ H3BNH3\ /\ Kat.} = -(153 \pm 8)\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Obwohl der angenommene Reaktionsablauf bei der metallkatalysierten Hydrolyse bereits durch die durchgeführten Analysen bestätigt ist, wurden vergleichende Berechnungen zur Bildungsenthalpie vorgenommen. Es handelte sich hierbei um thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen auf Grundlage der Minimierung der freien Enthalpie, die mit dem Programm Chemsage /72/ durchgeführt wurden. Die Standardwerte für $\Delta_B H°(295)$, $S°(298)$, $C_p(T)$ wurden dem Datenbankprogramm HSC /73/, die Werte für die integrale Lösungswärme $NH_{3\ (g)}$ in H_2O aus Gleichgewichtsmessungen von Bieling et al. /74/ entnommen. Die auf diesem Wege berechnete Bildungsenthalpie, unter Verwendung der experimentell bestimmten Enthalpien ($\Delta_R H_3$ und $\Delta_L H_1$), beträgt $\Delta_B H_{\ H3BNH3\ /\ Kat.}$ = -156,56 kJ mol^{-1}. Diese gute Übereinstimmung bestätigt den angenommenen Reaktionsablauf.

Mit Hilfe der Borazanhydrolyse im sauren Medium ließ sich ebenfalls eine molare Standardbildungsenthalpie ermitteln. Von Vorteil bei dieser Reaktion war, dass sie sehr schnell ablief und Teilreaktionen entfielen. Die Bestimmung der Lösungsenthalpie war nicht erforderlich, da festes Borazan als Edukt eingesetzt wurde. Es ergab sich ein Wert von:

$$\Delta_B H_{\ H3BNH3\ /\ HCl} = -(157 \pm 7)\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Bei der Verbrennung von Borazan fiel der experimentelle Aufwand deutlich geringer aus. Es lief nur eine Verbrennungsreaktion ab und somit mussten keine weiteren Teilreaktionen mit einbezogen werden. Der auf dieser Grundlage berechnete Wert beträgt:

$$\Delta_B H_{\text{H3BNH3 / Verbr.}} = -(156 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die große Standardabweichung von 20 kJ mol^{-1} hatte ihre Ursache in dem großen experimentellen Fehler.

In der Literatur werden, wie bereits erwähnt, Bildungsenthalpien für Borazan mitgeteilt (siehe Kapitel 1.2.2). Schaulov et al. /18/ bestimmten die Bildungsenthalpie experimentell mit $\Delta_B H_{\text{H3BNH3 / Verb}} = -(178 \pm 3)$ kJ mol^{-1}. Dazu erfolgte ebenfalls die Verbrennung von Borazan und die Analysen wiesen auf Borsäure und einen vernachlässigbaren Anteil Salpetersäure hin.

Zur Berechnung nutzten die Autoren die Gleichung (36) und es wurde für die Borsäure eine Bildungsenthalpie von $\Delta_B H_{H3BO3} = -1098$ kJ mol^{-1} und eine Verbrennungsenthalpie von $\Delta_R H_{\text{Verbr.}} = -(1349 \pm 3)$ kJ mol^{-1} eingesetzt.

$$H_3BNH_{3\,(s)} + 2{,}25\ O_{2\,(g)} \rightarrow 1{,}5\ H_2O_{(l)} + H_3BO_{3\,(s)} + 0{,}5\ N_{2\,(g)} \qquad (36)$$

In Anbetracht der großen experimentellen Fehler, die auf nicht exakt definierbare Verbrennungsprodukte zurückgeführt werden müssen, sind die von Schaulov et al. /18/ mitgeteilte Bildungsenthalpie und die Bildungsenthalpie nach eigenen durchgeführten Verbrennungsversuchen durchaus vergleichbar.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass nach der experimentellen Bestimmung der molaren Standardbildungsenthalpie von Borazan mit drei verschiedenen Methoden und nach den durchgeführten Chemsageberechnungen vergleichbare Werte für die molare Standardbildungsenthalpie von Borazan ermittelt wurden, die alle im Bereich der Literaturangaben liegen.

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Wasserstofffreisetzung aus BNH-Verbindungen. Die betrachtete Ausgangsverbindung ist ein Feststoff mit der Summenformel H_3BNH_3, der als Borazan bezeichnet wird. Dieses Borazan gibt den chemisch gebundenen Wasserstoff durch thermische Zersetzung oder durch Hydrolyse dieser Verbindung ab.

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der thermischen Borazanzersetzung und der Borazanhydrolyse, sowie die Ermittlung geeigneter Prozessparameter für die Wasserstoffgenerierung. Der Ablauf der thermischen und der hydrolytischen Zersetzung wurde durch physikalisch-chemische Untersuchungen aufgeklärt, wobei insbesondere kalorimetrische, volumetrische und thermogravimetrische Methoden zum Einsatz kamen. Außerdem erfolgte weitestgehend eine stoffliche Charakterisierung der an den Zersetzungsreaktionen beteiligten Verbindungen.

Die wichtigsten Erkenntnisse zu beiden Reaktionen die zur Wasserstofffreisetzung aus Borazan führen, werden nachfolgend einzeln zusammengefasst.

<u>Thermische Zersetzung von Borazan:</u>

- Die thermische Zersetzung von Borazan im Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C erfolgt in zwei exothermen Prozessen, die mit einer Wasserstofffreisetzung verbunden sind.
- Der Verlauf der Zersetzung wird auffallend stark von der gewählten Heizrate beeinflusst. Erfolgt die thermische Zersetzung unter üblichen Heizraten von $\beta \geq 0{,}5\ K\ min^{-1}$, treten infolge der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit und der starken Exothermie Temperaturinhomogenitäten auf, die zur zeitlichen Überlagerung mehrerer Zersetzungsprozesse führen. Unter diesen Bedingungen werden keine Aussagen zum Zersetzungsmechanismus erhalten.
- Erst durch die Trennung der detektierten Zersetzungsstufen liefern die eingesetzten thermoanalytischen Untersuchungsmethoden Informationen, die zur Charakterisierung der thermischen Borazanzersetzung beitragen. Zur Trennung der Stufen erweist sich zum einen die Zersetzung unter isothermen Bedingungen (70 °C bis 90 °C) und anschließendem Temperaturscan oder die quasiisotherme Zersetzung mit extrem kleinen Heizraten ($\beta << 0{,}5\ K\ min^{-1}$) als geeignet, da gleichgewichtsnahe Zustände erzielt werden.
- Mit Trennung der Zersetzungsstufen erfolgt die Freisetzung des Wasserstoffes ebenfalls in zwei Stufen, wobei jeweils 1,1 mol H_2 abgegeben werden.
- Die erste Zersetzungsstufe entspricht der Umsetzung von Borazan H_3BNH_3 zu gasförmigem monomeren Aminoboran H_2BNH_2, welches zum festen Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ polymerisiert.
- In der zweiten Zersetzungsstufe wird das polymere Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ im Temperaturscan unter Heizraten von $0{,}1\ K\ min^{-1}$ bis $10\ K\ min^{-1}$ zum wasserstoffärmeren festen $(BNH_x)_z$-Polymer umgesetzt. Diese Zersetzungsreaktion wird stark von der gewählten Heizrate beeinflusst. Mit Erhöhung der Zersetzungsheizrate nimmt die Bildung der gasförmigen Zersetzungsprodukte Borazin $(HBNH)_3$ und monomeres Aminoboran H_2BNH_2 deutlich zu.

  Bei Anwendung des Borazans als Wasserstoffquelle ist dieses Ergebnis von besonderer Bedeutung, da die Wasserstoffgenerierung durch eine geeignete Zersetzungsgeschwindigkeit optimiert werden kann, indem die Bildung zusätzlicher gasförmiger Produkte minimiert wird.

- Die Hydrierung der festen polymeren Zersetzungsprodukte Aminoboran $(H_2BNH_2)_x$ und $(BNH_x)_z$-Polymer konnte für den untersuchten Druckbereich (1 bar bis 80 bar) nicht beobachtet werden.

Die thermische Borazanzersetzung sollte Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein. Zum einen sind die gasförmigen Produkte von Interesse. Für das gasförmige monomere Aminoboran H_2BNH_2 und das monomere Iminoboran HBNH, welches ein Zwischenprodukt der Borazinbildung darstellt, sollte die Möglichkeit einer Hydrierung untersucht werden. Die Hydrierung dieser beiden sehr reaktiven Verbindungen wäre ein bedeutender Schritt zu Entwicklung eines BNH-Wasserstoff-speichersystems.
Zum anderen wurde bisher nicht die Möglichkeit vorgestellt, die untersuchten Bor-Stickstoff-Wasserstoffverbindungen als Precursor für Bornitridkeramiken einzusetzen. Um dieses Anwendungs-gebiet zu verfolgen, sind physikalisch-chemische Untersuchungen der thermischen Borazan-zersetzung im Temperaturbereich von 200 °C bis 1500 °C erforderlich. Zusätzlich sollte dann eine ausführliche strukturelle Charakterisierung der bei der thermischen Zersetzung auftretenden polymeren Verbindungen vorgenommen werden.

Hydrolyse von Borazan:

- Die Hydrolyse von Borazan unter Wasserstofffreisetzung erfolgt erst durch Katalysatoreinsatz, da das Borazan in Wasser gelöst eine hohe Stabilität aufweist. Besonders geeignet sind Platin- und verschiedene Nickelkatalysatoren. Neben der metallkatalysierten Hydrolyse wird das Borazan auch mit Hilfe von Säuren hydrolysiert.
- Die Hydrolysereaktion von Borazan verlief unter Wasserstoffabgabe zu Borsäure und Ammoniak, die in der wässrigen Lösung Ammoniumborate bilden.
- Die Menge des bei der Borazanhydrolyse freigesetzten Wasserstoffes überschreitet mit 19 Masse-% deutlich die Menge des bei der thermischen Borazanzersetzung abgegebenen Wasserstoffes.
- Die Hydrolysereaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab und die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit Hilfe der Katalysatormenge steuerbar. Durch Entfernen des Katalysators aus der Borazanlösung kann die Hydrolysereaktion gestoppt und somit der Wasserstoff kontrolliert aus der Lösung gewonnen werden.

Aufgrund der erhaltenen Erkenntnisse zur Borazanhydrolyse soll abschließend noch ein Ausblick für weiterführende Arbeiten gegeben werden.
Zur hydrolytischen Zersetzung von Borazan sind weiterführende systematische Untersuchungen notwendig. Im Vordergrund muss dabei der Einfluss der gewählten Katalysatoren, der Lösungsmittel, des pH-Wertes und der Temperatur auf die Zersetzungsreaktion stehen. Diese Angaben sind erforderlich, um die Wasserstofffreisetzung hinsichtlich der Prozessparameter optimieren zu können.
Eine besonders interessante und zukunftsorientierte Anwendung der wässrigen Borazanlösung liegt im Einsatz in Brennstoffzellen. Die Hydrolysereaktion wird aufgrund des Kontaktes zum Elektroden-material katalysiert und damit sollte eine wässrige Borazanlösung direkt in den Brennstoffzellen zur Stromerzeugung genutzt werden können.

6 Literaturverzeichnis

/1/ Hoffmann, V.U.: Wasserstoff - Energie mit Zukunft, Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, Leipzig (1994), S. 73 – 88

/2/ Zimmer, M.-M.: Reaktionstechnische Beiträge zur Entwicklung direkter Methanolbrennstoffzellen, Technische Universität Clausthal, Dissertation, (1996)

/3/ Christ, B.: Reaktionsverhalten von Magnesiumhydrid und Hydriden ausgewählter Magnesiumlegierungen mit Lanthan, Cer, Kupfer und Eisen, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation (1998)

/4/ Tölle, J.: Ti- oder Ti- und Fe-dotierte Natriumalanate als neue reversible Wasserstoffspeichermaterialien, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, (1998)

/5/ Chambers, A.; Park, C.; Baker, R.T.K.; Rodriguez, N.M.: J. of. Physical Chemistry B 102 (1998), Nr. 22, S. 4253 – 4256

/6/ Informationsmaterial Brennstoffzellentechnologie, Adam Opel AG, Öffentlichkeitsarbeit, Rüsselsheim, Bestellnr. 0864153

/7/ Shore, S.G; Parry, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 70 (1955), S. 6084 – 6085

/8/ Shore, S.G.; Parry, R.W.: J. Am. Chem. Soc. 80 (1958), S. 8 – 15

/9/ Hu, M.G.; Van Paaschen, J.M.; Geanangel, R.A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977), S. 2147 - 2150

/10/ Sorokin, V.P.; Vesnina, B.I.; Klimova, N.S.: Zh. Neorgan. Khim. 8 (1963), S. 66 – 68

/11/ Parry, R.W; Shore, S.G.: J. Am. Chem. Soc. 80 (1958), S. 15 - 19

/12/ Wiberg, E.: Chem. Berichte 4 (1984), S. 182 – 188

/13/ Kuznesof, P.M.; Shriver, D.F.; Stafford, F.E.: J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), S. 2557 - 2560

/14/ Lippert; E.L.; Lipscomb, W.N.: J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), S. 503 – 504

/15/ Hoon, C.F.; Reynhardt, E. C.: J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983), S. 6129 - 6136

/16/ Hughes, W.: J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), S. 502 – 503

/17/ Zirz, C.; Ahlrichs, R.: J. Chem. Phys. 75 (1981), Nr. 10, S. 4980 – 4982

/18/ Schaulov, J.Ch.; Schmyreva, G.O.; Tubjanskaja, W.S.: Zh. Fiz. Khim 40, (1966), S. 122 - 125

/19/ Dewar, M.J.S.; Jie, C.; Zoebisch, E.G.: Organometallics 7 (1988), S. 513 – 521

/20/ Sana, M.; Leroy, G.; Wilante, C.: Oranometallics 11 (1992), S. 781 - 787

/21/ Brown, C.: J. Chem. Soc. (1956), S. 1248 – 1268

/22/ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th edition, CRC press., (1994)

/23/ Karapet'yants, M.Kh.; Karapet'yans, M.L.: Thermodynamic constants of inorganic and organic compounds. Ann Arbor- Humprey Science Publishers, London, 461, (1970)

/24/ Reynhardt, E.C.; Hoon, C.F.: J. Phys. C: solid State Phys. 16 (1983), S. 6137 – 6152

/25/ Goubeau, J.; Rickert, E.: Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie 310 (1961), S. 123 – 142

/26/ Hu, M.G.; Geanangel, R.A.; Wendlandt, W.W.: Thermochimica Acta 23 (1978), S. 249 - 255

/27/ Carpenter, J.D.; Ault, B.S.: Chemical Physics Letters 197 (1992), Nr. 1,2; S. 171 - 173

/28/ Kelly, H.C.; Marriott, V.B.: Inorganic Chemistry 18 (1979) Nr. 10, S. 2875 - 2878

/29/ Kwon, C.T.; Mc Gee, H.A.: Inorganic Chemistry 9 (1970), Nr. 11, S. 2458 - 2461

/30/ Gerry, M.C.L.; Lewis-Bevan, W.; Merer, A.J.; Westwood. N.P.C.: J. Mol Spectrosc. 110 (1985), S. 153 - 163

/31/ Kim, D.; Moon, K.; Kho, J.; Economy, J.; Gervais, C.; Babonneau, F.: Polymers for advanced Technologies 10 (1999), S. 702 - 713

/32/ Komm, R.; Geanangel, R.A.; Liepins, R.: Inorg. Chem. 22 (1983), S. 1684 - 1686

/33/ Böddeker, K.W.; Shore, S.G.; Bunting, R. K.: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), Nr. 19, S. 4396 – 4401

/34/ Gaines, D.F.; Schaeffer, R.: J. Am. Chem. Soc. 86 (1964), S. 1505 - 1507

/35/ Stock, A.; Pohland, E.: Chemische Berichte 59 (1926), S. 2215 - 2223

/36/ Wiberg, E.; Bolz, A.: Chem. Berichte 3 (1940), S. 209 - 233

/37/ Lindner, Th.: Thermophysikalische Untersuchungen zum Reaktionssystem Borazan-Borazin-Wasserstoff, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Diplomarbeit, (1995)

/38/ Schaeffer, G.W.; Schaeffer, R.; Schlesinger, H.I.: J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), S. 1612 - 1614

/39/ Schaeffer, R.; Steindler, M.; Hohstedt, L.; Smith, H.S.; Eddy, L.B.; Schlesinger, H.I.: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), S. 3303 - 3309

/40/ Wiberg, E.: Chem. Berichte 7 (1948), S. 212 - 217

/41/ Rector, C.W.; Schaeffer, G.W.; Platt, J.R.: J. Chem. Physics 17 (1949), Nr. 5, S. 460 - 465

/42/ Bauer, S.H.: J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), S. 524 – 530

/43/ Harshbarger, W.; Lee, G.; Porter, R.F.; Bauer, S.H.: Inorg. Chem. 8 (1969), Nr. 8, S. 1683 - 1689

/44/ Smith, B.C.; Thakur, L.; Wassef, M.A.: J. Chem. Soc (A) (1967), S. 1616 - 1618

/45/ Lebedev, B.V.; Kulgina, T.G.: J. Chem. Thermodynamics 23 (1991), S. 1097 - 1106

/46/ Chase, M.W; et. al.: JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., J. of Phys. and Chem. 14 (1985), Nr. 1, S. 1 – 1856

/47/ Laubengayer, A.W.; Moews, P.C.; Porter, R.F.: J. Am. Chem. Soc. 83 (1961), S. 1337 - 1342

/48/ Fazen, P.J.; Remsen, E.E.; Sneddon, L.G.: Polymer preprints 32 (1991), S. 544 - 545

/49/ Kaldor, A.; Porter, R.F.: Inorganic Chemistry 10 (1971), Nr. 4, S. 775 - 785

/50/ Wolf, U.; Bohmhammel, K.; Wolf, G.: Thermochimica Acta 310 (1998), S. 37 - 42

/51/ Bohmhammel, K.; Hüttl, R.; Pritzkat, K.; Wolf, G.: Thermochimica Acta 217 (1993), S. 1 – 7

/52/ Wolf, G.: Nauchn. Apparat. 1 (1986), Nr. 4, S. 76 – 87

/53/ DIN 51900 Teil 1 (1989), Teil 3 (1977)

/54/ Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R.J.: Chemical Reviews 77 (1977), Nr. 2, S. 219 – 262

/55/ Wilhelm, E.; Battino, R.: Chemical Reviews 73 (1973), Nr. 1, S. 1 – 9

/56/ Hoffmann, F.P., Persönliche Mitteilungen (1999)

/57/ Jaenicke-Rößler, K., Persönliche Mitteilungen (2000)

/58/ JCPDS – ICDD – Datenbank (1994) International Center of Diffraction Data, Newton Square Corporate Campus, Pennsylvania USA

/59/ Brown, C.; Brown, A.: Am. Chem. Soc. 85 (1963), S. 1003 – 1006

/60/ Choi, J.; Yoon, N.M.: Tetrahedron Letters 37 (1996), S. 1057 - 1060

/61/ Acker, J.: Thermodynamische und kinetische Untersuchungen der Reaktivität von Nickelsiliciden im System Ni-Si-Cl-H, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Dissertation (1998)

/62/ Wolf, G.; Miltenburg, J.C.; Wolf, U.: Thermochimica Acta 317 (1998), S. 111 - 116

/63/ Barin, I.; Knacke, O.; Kubaschewski, O.: Thermochemical Propeties of inorganic Substances, Supplement, Springer Verlag Berlin (1977), S. 861

/64/ Pankratz, L.B. Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides and other selected Substances, U.S. Dep. of the Interior Washington, D.G. (1995), S. 957

/65/ Barin, I.: Thermochemical Data of pure Substances, (Part I) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)

/66/ Shock, E.; Helgeson, H.C.: Geochim. Cosmochim. Acta 52 (1988), S. 2009 – 2036

/67/ Baylis, A.B.; Pressley, G.A.; Stafford, F.E.: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966), Nr. 11, S. 2428 – 2433

/68/ Phillips, W.D.; Miller, H.C.; Muetterties, E.L.: J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), S. 4496 - 4500

/69/ Nöth, H.; Vahrenkamp, H.: Chem. Berichte 99 (1966), S. 1049 – 1067

/70/ Gaines, D.F.; Schaeffer, R.: J. Am. Chem. Soc. 85 (1963), S. 3592 - 3594

/71/ Nöth, H.; Wrackmeyer, B.: Chem. Berichte 107 (1974), S. 3070 - 3088

/72/ Erikson, G.; Hack, K.: Metall. Trans. B 21 (1990), S. 2013

/73/ Roine, A.: Outokumpu HSC Chemistry © for Windows, Chemical Reactions and Equilibrium Software with Extentive Thermochemical Database, Pori, Finnland

/74/ Bieling, V.; Rumpf, B.; Strepp, F.; Maurer. G.: Fluid Phase Equilibria 53 (1989), S. 251

/75/ Dahl, H.G.; Schaeffer, R.: J. Am. Chem. Soc. 83 (1961), S. 3032 - 3034

/76/ Nyquist, R.A.; Kagel, R.O.: Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Academic Press, Inc., San Diego (1997)

7 Anhang

7.1 Tabellen zum Kapitel 1

Tabelle 1.2.1a: Röntgenographische Daten von Borazan

d / Å /7/	Intensität *)	d / Å /9/	Intensität *)	d / Å /15/	Intensität *)
3,72	vvs	3,67	vvs	3,72	vvs
3,65	vs			3,65	vs
2,63	s	2,62	ms	2,63	s
2,52	ms	2,51	w	2,52	ms
2,13	s	2,13	s	2,13	s
2,09	ms	2,08	m	2,09	ms
1,86	w	1,85	m	1,86	w
1,82	w	1,82	w	1,82	w
1,66	mw	1,66	mw	1,66	mw
1,60	ms	1,60	ms	1,60	ms
1,40	vw	1,40	vw	1,40	vw
1,37	w	1,36	w	1,37	w

*) s = strong, m = medium, w = weak, v = very

Tabelle 1.2.1b: Massenspektrometriedaten von Borazan nach Hu et al. /9/

m /e	Intensität	m /e	Intensität
10	0,5	18	8,3
11	2,3	26	7,9
12	1,9	27	34,9
13	4,2	28	70,6
14	1,5	29	53,2
15	1,5	30	100
16	2,3	31	7,9
17	10,9	-	-

Tabelle 1.2.1c: Daten zur Kernresonanzspektroskopie von Borazan

	δ / ppm	Standard	Lösungsmittel	Literatur
^{11}B-NMR	23,8	BF $O(C_2H_5)$	Wasser	/70/
	22,8	BF $O(C_2H_5)$	Monoglym	/71/
^{14}N-NMR	370	$NaNO_3$-Lösg.	Monoglym	/71/

Tabelle 1.2.2a: Massenspektrometriedaten zum monomeren Aminoboran nach Kwon et al. /29/

m/e	Intensität	Fragmente	m/e	Intensität	Fragmente
1	0,25	H^+	15	0,61	NH^+
2	0,15	H_2^+	16	1,43	NH_2^+
10	1,27	$^{10}B^+$	24	0,29	$^{10}BN^+$
11	5,40	$^{11}B^+$, $^{10}BH^+$	25	2,53	$^{11}BN^+$, $^{10}BNH^+$
12	1,84	$^{11}BH^+$, $^{10}BH_2^+$	26	13,83	$^{11}BNH^+$, $^{10}BNH_2^+$
13	1,08	$^{11}BH_2^+$	27	56,20	$^{11}BNH_2^+$, $^{10}BNH_3^+$
13,5	0,30	-	28	100,00	$^{11}BNH_3^+$, $^{10}BNH_4^+$, N_2^+
14	0,84	N^+	29	38,83	$^{11}BNH_4^+$

Tabelle 1.2.2b: Röntgenographische Daten zum polymeren Aminoboran nach Komm et al. /32/

d / Å	Intensität *)	d / Å	Intensität *)
8,66	vvw	2,20	m
5,59	vvw	1,99	w
3,76	vvs	1,90	w
2,62	w	1,36	vvw

*) s = strong, m = medium, w = weak, v = very

Tabelle 1.2.2c: Kernresonanzspektroskopiedaten des polymeren Aminoborans

	Literatur	Lösungsmittel	δ / ppm	Standard	Bemerkungen
^{11}B-NMR	/32/	DMSO	-50	$BF_3\,OC_2H_5$	breites unsymmetrisches Triplett
	/31/	fest	-20 und -30	$BF_3\,OC_2H_5$	für BH_2N_2 und BNH_3
^{15}N-NMR	/31/	fest	-340 bis -380	NH_4NO_3	mehrere Signal, des tetrakoordinierten N

Tabelle 1.2.2d: Röntgenographische Daten der cyclischen Aminoborane nach Böddeker et al. /33/ und Dahl et al. /75/

$(H_2BNH_2)_2$ d / Å /33/	Intensität*)	$(H_2BNH_2)_3$ d / Å /75/	Intensität *)	$(H_2BNH_2)_4$ d / Å /33/	Intensität *)	$(H_2BNH_2)_5$ d / Å /33/	Intensität *)
6,83	ms	6,28	vs	7,08	ms	4,38	m
5,28	s	5,79	vs	5,94	s	3,80	vs
4,48	m	4,50	s	5,18	vw	2,87	w
4,39	s	3,95	m	4,48	m	2,188	m
4,08	w	3,10	m	4,20	w	2,108	vw
3,93	w	3,07	m	4,08	s	1,895	w
3,71	vs	3,00	m	3,93	vs	1,668	vw
3,28	mw	2,84	s	3,71	w	1,538	vw
3,14	w	2,72	m	3,52	w	1,433	vw
2,87	ms	2,583	m	3,24	vw	1,258	vw
2,69	m	2,576	m	3,03	m	-	-
2,63	m	-	-	2,825	m	-	-
2,520	w	-	-	2,347	mw	-	-
2,276	m	-	-	2,227	m	-	-
2,198	m	-	-	2,108	mw	-	-
2,058	w	-	-	2,014	vw	-	-
2,018	w	-	-	1,922	vw	-	-

*) s = strong, m = medium, w = weak, v = very

Tabelle 1.2.3a: Massenspektrometriedaten von gasförmigen Borazin nach Kwon et al. /29/

m/e	Intensität	Fragmente	m/e	Intensität	Fragmente
2	0,66	H_2^+	16	0,09	NH_2^+
10	1,49	$^{10}B^+$	24	0,37	$^{10}BN^+$
11	5,42	$^{11}B^+$, $^{10}BH^+$	25	0,12	$^{11}BN^+$, $^{10}BNH^+$
12	0,97	$^{11}BH^+$, $^{10}BH_2^+$	26	0,96	$^{11}BNH^+$, $^{10}BNH_2^+$
13	1,06	$^{11}BH_2^+$	27	2,62	$^{11}BNH_2^+$, $^{10}BNH_3^+$
14	0,23	N^+	28	4,45	$^{11}BNH_3^+$, $^{10}BNH_4^+$, N_2^+
15	0,08	NH^+	100	100,00	$B_3N_3H_6^+$

7.2 Tabellen zum Kapitel 3

Tabelle 3.1.1a: Enthalpie der ersten Zersetzungsstufe der thermischen Borazanzersetzung unter isothermen Bedingungen (Calvet-Kalorimeter C80, N_2-Spülung)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	ϑ_{iso} / °C	β / K min^{-1}	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}
Bo3k90-1	9,00	90	1,0	-19,9
Bo3k85-1	8,99	85	0,5	-20,8
Bo3k80-1	9,17	80	0,1	-22,8
Bo3k70-1	9,52	70	0,1	-20,6
Mittelwert				**-21,0**
Standardabw.				**1,1**

Tabelle 3.1.1b: Enthalpie der ersten Zersetzungsstufe der thermischen Borazanzersetzung im Temperaturscan mit β = 0,05 K min^{-1} (Calvet-Kalorimeter C80)

Name	m_{H3BNH3} / mg	Atm.	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}
Bo3ksc8	9,02	Luft	-24,7
Bo3ksc11	9,03	Luft	-26,3
Bo3ksc12	8,17	N_2	-24,2
Mittelwert			**-25,1**
Standardabw.			**0,9**

Tabelle 3.1.1c: Enthalpie, Masseverlust und volumetrisch ermittelte Wasserstoffmenge für die erste Zersetzungsstufe bei der thermischen Borazanzersetzung (Calvet-Kalorimeter C80)

Name	m_{H3BNH3} / mg	ϑ_{iso} / °C	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}	Δm_1 / Masse-%*)	n_1 / mol H_2
Bo3kvo1	20,0	80	-20,2	9,0	-
Bo3kvo2	19,1	85	-20,1	7,3	1,13
Bo3kvo3	20,3	75	-21,4	8,4	1,27
Bo3kvo4	19,5	80	-20,1	8,7	1,03
Bo3kvo5	20,6	90	-20,5	8,3	1,03
Bo3kvo6	24,0	70	-21,0	8,7	1,10
Bo3kvo7	22,2	90	-21,8	7,7	1,00
Bo3kvo8	29,8	85	-21,2	9,7	0,95
Bo3kvo9	11,1	90	-20,8	-	1,00
Bo3kvo14	14,7	90	-20,3	-	1,16
Bo3kvo17	15,8	90	-22,0	-	0,97
Bo3kvo20	18,1	90	-20,9	-	1,07
Bo3pvo4	25,8	90	-21,3	7,4	0,99
Bo3pvo8	24,5	90	-19,8	7,3	0,92
Bo3pvo18	21,5	90	-20,3	9,8	0,96
Bo3pvo24	35,3	90	-20,3	8,5	0,92
Mittelwert			**-20,8**	**8,4**	**1,03**
Standardabw.			**0,6**	**0,8**	**0,09**

*) Δm_1 ausgewogen, vor und nach der Zersetzung

Tabelle 3.1.1d: Enthalpie und volumetrisch ermittelte Wasserstoffmenge für die erste Stufe (ϑ_{iso} = 90°C), Masseverlust und volumetrisch ermittelte Wasserstoffmenge für beide Stufen der Borazanzersetzung im Temperaturscan (Calvet-Kalorimeter C80)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	β_2 / K min^{-1}	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}	n_1 / mol H_2	n / mol H_2	Δm / Masse-%*)
Bo3mvo1	21,3	0,1	-20,6	1,08	2,27	-
Bo3mvo2	23,0	0,1	-21,9	-	2,07	-
Bo3mvo3	19,7	0,1	-20,2	-	-	12,7
Bo3mvo4	22,3	0,05	-20,7	1,02	2,09	-
Bo3mvo7	29,1	0,5	-20,8	1,01	-	26,8
Bo3mvo16	23,0	0,1	-22,0	-	1,99	-
Bo3mvo17	28,2	0,1	-20,6	1,07	2,28	-
Bo3mvo18	30,0	0,1	-20,6	0,99	2,23	-
Bo3mvo19	26,6	0,1	-20,4	0,97	2,18	-
Bo3oavo8	20,4	0,5	-20,2	1,09	2,00	-
Bo3oav10	61,4	0,1	-20,8	0,91	1,89	-
Bo3oav11	53,5	0,1	-19,6	-	1,90	-
Bo3oav13	43,1	0,1	-21,4	-	1,92	-
Bo3oav14	40,6	0,1	-19,8	0,99	1,97	-
Bo3pvo21	44,9	0,01	-20,5	-	-	6,1
Bo2pvo23	46,9	0,02	-21,7	-	-	15,4
Mittelwert			**-20,8**	**1,01**	**2,07**	
Standardabw.			**0,7**	**0,06**	**0,14**	

*) Δm_1 ausgewogen, vor und nach der Zersetzung

Tabelle 3.1.1e: Enthalpie der zweiten Zersetzungsstufe (Calvet-Kalorimeter C 80 und DSC 141, N_2-Spülung)

Datei	Gerät	m_{H3BNH3} / mg	β_2 / K min^{-1}	$\Delta_R H_2$ / kJ mol^{-1}
Bo3p3	C 80	39,2	0,1	-20,5
Bo3p4	C 80	59,9	0,1	-23,2
Bo3p5	C 80	22,3	0,1	-22,9
Bo3p7	C 80	37,1	0,1	-25,7
Bo3p8	C 80	28,0	0,1	-22,5
Bo3p10	C 80	30,5	0,1	-25,0
Bo3p33	C 80	44,6	0,1	-24,8
Bo3q8	C 80	19,0	0,05	-27,0
Bo3q13	C 80	19,4	0,05	-27,1
Sbo3q1	DSC 141	6,35	1	-22,0
Sbo3q2	DSC 141	6,70	0,5	-23,2
Sbo3q3	DSC 141	6,35	5	-15,8
Sbo3q4	DSC 141	6,14	3	-17,4
Sbo3q5	DSC 141	6,32	10	-15,2
Sbo3q6	DSC 141	6,53	2	-17,6
Sbo3q7	DSC 141	6,85	7	-14,6
Sbo3q8	DSC 141	6,25	7	-15,2
Sbo3q9	DSC 141	6,49	3	-16,9
Sbo3q10	DSC 141	6,70	10	-15,5
Sbo3q11	DSC 141	6,26	1	-19,4
Sbo3q12	DSC 141	6,48	1,5	-19,2
Mittelwert (β = 0,1 K/min)				**-23,9**
Standardabw.				**2,4**

Tabelle 3.1.1f: Volumetrisch ermittelte Wasserstoffmenge bei thermischer Borazanzersetzung im Temperaturscan bis ϑ = 200 °C unter N_2

m_{H3BNH3} / mg	β / K min^{-1}	n / mol H_2
25,1	5	2,20
24,4	10	2,16
25,6	3	2,17
27,6	1	2,18

Tabelle 3.1.1g: Masseverlust für die erste und die zweite Zersetzungsstufe der thermischen Borazanzersetzung im Temperaturscan (TG/DSC 111, Ar-Spülung)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	β / K min^{-1}	Δm_1 / Masse-%	Δm_2 / Masse-%
Tgbo3k8	3,15	0,1	9,5	0,6
Tgbo3o2	12,0	0,1	7,3	5,1
Tgbo3p1	2,9	5	9,8	13,2
Tgbo3p5	3,04	5	10,0	12,9
Tgbo3p6	3,31	10	14,7	18,2
Tgbo3p7	2,49	3	9,2	11,7
Tgbo3p8	2,65	0,2	6,9	-
Tgbo3p9	2,64	7	13,4	14,6
Tgbo3p10	2,39	1	9,6	7,3
Tgbo3p11	2,54	0,5	8,3	5,4
Mittelwert			**9,9**	
Standardabw.			**2,3**	

Tabelle 3.1.1h: Masseverlust für die erste Zersetzungsstufe der thermischer Borazanzersetzung (TG/DSC 111, ϑ_{iso} = 90 °C, Ar-Spülung)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}	Δm_1 / Masse-%
Tgbo3k1	2,74	-24,1	9,8
Tgbo3k3	2,88	-22,8	9,9
Tgbo3k5	2,87	-17,9	7,5
Tgbo3k1	2,74	-24,1	9,8
Tgbo3k3	2,88	-24,9	9,8
Tgbo3k5	2,87	-17,9	7,5
Mittelwert		**-22,0**	**9,1**
Standardabw.		**2,9**	**1,1**

Tabelle 3.1.1i: Enthalpie und Masseverlust für die zweite Zersetzungsstufe (TG/DSC 111, Ar-Spülung)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	β / K min^{-1}	Δm_2 / Masse-%	$\Delta_R H_2$ / kJ mol^{-1}
tgbo3q2	5,89	0,5	6,2	-7,7
tgbo3q3	4,98	1	8,7	-10,8
tgbo3q4	5,75	3	13,1	-14,4
tgbo3q5	5,51	7	17,1	-17,1
tgbo3q7	5,93	10	22,0	-16,3
tgbo3q8	4,93	5	15,8	-16,6

Tabelle 3.1.2a: Enthalpie für die erste und die zweite Zersetzungsstufe der thermischen Borazanzersetzung unter dynamischen Bedingungen, erste Stufe bei ϑ_{iso} = 90 °C, zweite Stufe im Temperaturscan mit β = 0,1 K min^{-1} (Calvet-Kalorimeter C 80)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	Atm.	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_R H_2$ / kJ mol^{-1}
Bo3ph2o1	21,0	N_2/H_2O	-21,9	-41,3
Bo3ph2o2	54,2	N_2/H_2O	-20,6	-25,4
Bo3plw1	45,1	Luft/H_2O	-19,3	-32,6
Bo3qh2o1	22,8	N_2/H_2O	-20,7	-36,2
Bo3qh1	23,3	H_2	-21,3	-21,5
Bo3qh2	54,8	H_2	-19,8	-25,5
Bo3q3	54,2	Luft	-20,4	-31,3
Bo3q16	51,7	N_2	-20,7	-22,2
Mittelwert			**-20,9**	-
Standardabw.			**1,0**	

Tabelle 3.1.2b: Enthalpie für die zweite Zersetzungsstufe der thermischen Borazanzersetzung unter statischen Bedingungen (Calvet-Kalorimeter C 80, β = 0,1 K min^{-1})

Datei	m_{H3BNH3} / mg	Atm.	$\Delta_R H_2$ / kJ mol^{-1}
Bo3q17	50,7	N_2	-42,2
Bo3q20	51,6	H_2	-40,1
Bo3q18	49,9	Luft	-40,7
Bo3q22	54,7	Luft/H_2O	-39,4
Bo3q24	20,7	N_2	-38,5
Mittelwert			**-40,2**
Standardabw.			**1,3**

Tabelle 3.1.3a: Enthalpie für die erste und die zweite Zersetzungsstufe der Borazanzersetzung unter Wasserstoffdruck im Temperaturscan (Calvet-Kalorimeter C 80, β = 0,1 K min^{-1})

Datei	m_{H3BNH3} / mg	p_{H2} / bar	$\vartheta_{on,1}$ / °C	$\Delta_R H_1$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_R H_2$ / kJ mol^{-1}
Pbo3q2	29,18	11	89,1	-20,2	-13,2
Pbo3q3	31,14	31	89,8	-19,8	-11,7
Pbo3q4	28,39	55	90,0	-20,1	-12,9
Pbo3q6	31,55	76	90,2	-21,0	-13,3
Pbo3q7	29,78	1	90,2	-19,7	-11,9
Pbo3q8	25,63	79	90,2	-19,8	-13,5
Pbo3q9	25,63	1	90,1	-19,9	-12,6
Mittelwert				**-20,0**	**-13,7**
Standardabw.				**0,4**	**2,9**

Tabelle 3.1.4a: Elementaranalyse von Borazan, Aminoboran und $(BNH_x)_z$-Polymer, Anteil von Stickstoff (y) und Wasserstoff (x) gemessen, Anteil von Bor mit 1 festgelegt

Name	Substanz	Bemerkungen	y	x
1 Borazan	$BH_3NH_3 + Al_2O_3$	nach Synthese	1,0	5,9
2 Borazan	$BH_3NH_3 + Al_2O_3$	nach Synthese	1,0	5,7
Mittelwert			**1,0**	**5,8**
Bo3kvo1	$BH_2NH_2 + Al_2O_3$	zersetzt mit T_{iso} = 80°C	0,9	3,7
Bo3kvo2	$BH_2NH_2 + Al_2O_3$	zersetzt mit T_{iso} = 85°C	1,0	3,9
Bo3kvo3	$BH_2NH_2 + Al_2O_3$	zersetzt mit T_{iso} = 75°C	0,9	4,0
Bo3q10	BH_2NH_2	zersetzt mit T_{iso} = 90°C	0,9	3,9
Mittelwert			**0,9**	**3,9**
Ab3oavo1	$(BNH_x)_z$-Polymer	T_{end} = 200°C, t_{ges} = 27 h	0,8	1,4
Ab3pis4	$(BNH_x)_z$-Polymer	T_{end} = 200°C, t_{ges} = 103 h	0,8	1,2
Ab3p10	$(BNH_x)_z$-Polymer	T_{end} = 200°C, t_{ges} = 18 h	0,9	2,4

Tabelle 3.1.4b: IR-Spektroskopiedaten von Borazan und mitgeteilte Literaturdaten zum Vergleich

Molekül-gruppen	$\bar{\nu}$ / cm^{-1} /9/	Intensität*)	$\bar{\nu}$ / cm^{-1} /25/	Intensität*)	Borazan $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	Intensität*)
ν NH_2, ν NH_3	3320	vs	3315	vs	3316	vs
ν NH_2	3260	sh	3245	s	3249	sh
ν NH_2	3200	sh	3170	m	3192	sh
ν BH_2	2330	vs	2315	vs	2325	vs
ν BH_2	2280	sh	2270	s	2285	sh
ν BH_2	2230	sh	2215	m	2220	sh
	2130	sh	2115	w	2125	w
δ NH_2	1605	m	1597	m	1607	m
ν BN, γ NH_2	1380	s	1374	s	1369	s
δ BH_2	-	-	1258	vs	-	-
τ BH_2	1165	s	1155	vs	1161	s
ν BN	1065	s	1058	s	1058	s
ν BN	790	w	790	w	788	w
ν BN	-	-	776	w	732	w
ν BN	735	w	719	w	-	-

*) s = strong, m = medium, w = weak, v = very, br = broad, sh = shoulder
ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, γ = aus der Ebene heraus,
τ = Torsion

Tabelle 3.1.4c: IR-Spektroskopiedaten von Aminoboran und mitgeteilte Literaturdaten von cyclischen Aminoboranen zum Vergleich

Molekül-gruppen	$(H_2BNH_2)_2$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /33/	I.*)	$(H_2BNH_2)_4$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /33/	I.*)	$(H_2BNH_2)_5$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /33/	I.*)	Amino-boran $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	I.*)
ν NH_2	3310	s	3328	s	3301	s	3425	s
ν NH_2	3264	s	3300	s	3250	s	3275	vs
ν NH_2	-	-	3247	s	-	-	3197	sh
ν BH_2	2380-2300	s	2400-2345	s	2420-2300	s	2348	vs
δ NH_2	1605	m	-	-	-	-	1622	m
δ NH_2	1585	m	1587	w	-	-	-	-
γ NH_2	1567	s	1558	m	1551	m	-	-
ν BN, γ NH_2	1385	s	1405	m	1412	m	1400	vs
δ BH_2	1240	s	1241	s	-	-	-	-
γ BH_2	1202	s	1207	s	1205	s	1182	s
γ NH_2	-	-	1172	s	-	-	-	-
τ BH_2	1140	s	1147	m	-	-	-	-
	-	-	1125	s	1087	m	-	-
ν BN	1065	m	1059	m	1062	m	1068	s
ν BN	1048	m	-	-	-	-	-	-
γ NH_2	-	-	-	-	973	w	-	-
ν BN	894	w	874	w	845	w	866	w
ν BN	820	w	805	w	-	-	809	w
ν BN	721	w	-	-	-	-	706	w
	693	w	-	-	650	w	576	vw

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

Tabelle 3.1.4d: IR-Spektroskopiedaten von Aminoboran und mitgeteilte Literaturdaten von polymeren Aminoboran zum Vergleich

Molekülgruppen	$(H_2BNH_2)_x$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /32/	Intensität*)	Aminoboran $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	Intensität*)
ν NH_2	3300	m, s	3425-3197	s, sh
ν BH_2	2300-2230	m, sh	2348	vs
δ NH_2	1600	w, br	1622	m
ν BN, γ NH_2	1380	m, s	1400	vs
τ BH_2	1160	w, br	1182	s
ν BN	1040	m, br	1068	s
ν BN	850	vw, br	866	w
ν BN	780	vw	809	w
ν BN	725	vw	706	w
	-	-	576	vw

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

Tabelle 3.1.4e: IR-Spektroskopiedaten vom $(BNH_x)_z$-Polymer und mitgeteilte Literaturdaten von Borazan, polymeren Aminoboran und Bornitrid zum Vergleich

Molekülgruppen	H_3BNH_3 $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /9/	$(H_2BNH_2)_x$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /32/	BN $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /76/	$(BNH_x)_z$-Polymer $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	I.*)
ν NH_2, ν NH_3, ν NH	3320-3200	3300	-	3430 3264	vs vs
ν BH_2	2330 2230	2330-2230	-	2389 2291	vs vs
	2130	-	-	-	-
δ NH_2, NH	-	-	-	1628	sh
δ NH_2	1605	1600	-	1571	s
γ NH_2	1380	1380	-	1405	m
	-	-	1370 1340	-	-
τ BH_2, ν BN	1165	1160	-	1203	vs
ν BN	1065	1040	-	1058	sh
	-	850	-	871	m
ν BN	790	780	820	820	w
ν BN	735	725	-	-	-

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

Tabelle: 3.1.4f: Daten aus ^{11}B-NMR und ^{1}H-NMR-Untersuchungen von Borazan und Aminoboran

Datei	NMR	δ / ppm	Zuordnung	NMR	δ / ppm	Zuordnung
Borazan	^{11}B	-5,3 -23,9	- BH_3NH_3	^{1}H	3,56 0,49 / 0,37 / 0,25	- -
(AB)x_1		-6,06 -12,15 -23,75 -36,32	$(BH_2NH_2)_x + H_2O$ $(BH_2NH_2)_x$ BH_3NH_3 $[BH_4]^-$		2,6 4,2	- -
(AB)x_2		-6,41 -12,24 -21,93 -23,76 -36,33	$(BH_2NH_2)_x + H_2O$ $(BH_2NH_2)_x$ - BH_3NH_3 $[BH_4]^-$		2,6 1 Quadroplett	- $[BH_4]^-$
(AB)x_3		-5,77 -23,70 -36,33	- BH_3NH_3 $[BH_4]^-$		5,70 4,36 3,79 2,50 1,68 1,03 0,53 -0,84 - 1,25	- - - - - - - $[BH_4]^-$

Tabelle 3.2.1a: Volumetrische Daten zur Borazanhydrolyse mit Pt/Al_2O_3 ($\vartheta \approx 22$ °C, unter N_2)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	V_{H2O} / ml	$m_{Pt/Al2O3}$ / mg	c_{H3BO3} / mol l^{-1}	n_{H2O} / n_{H3BNH3}	V_{NH3}* / V_{H2O}	n_{H2} / mol
volpt_1	20,29	2	48,0	0,3	169	8	2,90
volpt_2	30,83	1	47,5	1,0	56	24	2,93
volpt_3	40,10	1	51,0	1,3	43	31	2,88
volpt_4	29,91	0,5	50,0	1,9	29	47	2,90
volpt_5	49,95	0,5	50,9	3,2	17	78	2,90
volpt_6	30,71	0,5	15,2	2,0	28	48	2,85
volpt_7	31,11	0,5	30,2	2,0	28	49	2,90

* Berechnung des Ammoniakvolumens nach idealer Gasgleichung

Tabelle 3.2.1b: Volumetrische Daten zur sauren Borazanhydrolyse ($\vartheta \approx 22$ °C, unter N_2)

Datei	m_{BH3NH3}/ mg	V_{HCl} / ml	c_{HCl} / mol l^{-1}	$n_{Borazan}$ / n_{HCl}	pH_{end}	n_{H2} / mol	Umsatz / %
volhcl_1	12,60	4	0,1	1	3	2,95	98
volhcl_2	12,44	2	0,1	2	7	1,28	41
volhcl_3	25,90	2	0,1	4,2	8	0,62	21
volhcl_4	30,70	2	1	0,5	1-2	2,84	95
volhcl_5	31,62	1	1	1	3	2,90	96
volhcl_6	40,82	1	1	1,3	6	2,23	74

Tabelle 3.3.3a: Daten zur Borazanhydrolyse mit Pt/Al_2O_3
(Calvet-Kalorimeter C 80, unter N_2, $\vartheta_{iso} = 30$ °C)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	$m_{Pt/Al2O3}$ / mg	c_{H3BNH3} / mol l^{-1}	$\Delta_R H_3$ / kJ mol^{-1}
Lbo3k9	3,08	55	0,050	-188,5
Lbo3k23	3,80	34	0,062	-168,5
Lbo3k32	4,26	39	0,069	-169,3
Lbo3k34	3,18	42	0,052	-179,0
Lbo3k35	3,34	38	0,054	-185,5
Lbo3k39	3,98	37	0,064	-184,4
Mittelwert				**-179,2**
Standardabw.				**8,0**

Tabelle 3.3.3b: Daten zur Borazanhydrolyse mit Pt/Al_2O_3 und verschiedenen Nickelkatalysatoren (LKB, ϑ = 25 °C)

Datei	Vorlage	m_{H2O} / mg	m_{H3BNH3} / mg	c_{H3BNH3} / mol l^{-1}	$\Delta_R H_3$ / kJ mol^{-1}
B2	$H_2O + Ni_3B$	59,97	68,1	0,037	-175,9
B3	$H_2O + Ni_3B$	60,15	63,7	0,034	-174,0
B5	$H_2O + Ni_3B$	60,86	78,1	0,042	-170,5
L11	$H_2O + Ni_3B$	60,06	81,4	0,044	-177,3
L7	H_2O + Ni	60,02	77,8	0,042	-188,3
B15	H_2O + Ni	60,98	81,0	0,043	-188,2
B22	$H_2O + Pt/Al_2O_3$	61,10	81,0	0,043	-180,5
Mittelwert					**-179,2**
Standardabw.					**6,4**

Tabelle 3.3.3c: Lösungsenthalpie von Borazan (LKB, ϑ = 25 °C)

Datei	m_{H2O} / mg	m_{H3BNH3} / mg	c_{H3BNH3} / mol l^{-1}	$\Delta_L H_1$ / kJ mol^{-1}
B7	61,68	90,4	0,048	17,5
B8	62,43	76,8	0,040	16,7
B9	60,47	71,7	0,038	16,5
B14	60,98	74,5	0,040	15,3
B18	60,70	71,9	0,038	17,5
B23	60,43	84,2	0,045	17,4
B27	60,00	54,9	0,030	14,5
L2	60,32	84,7	0,046	13,8
L3	60,00	86,7	0,047	15,6
L5	60,18	81,0	0,044	17,3
L6	60,02	77,8	0,042	18,1
L8	60,00	67,8	0,037	16,6
Mittelwert				**16,4**
Standardabw.				**1,3**

Tabelle 3.3.3d: Lösungsenthalpie von Borsäure (LKB, ϑ = 25 °C)

Datei	m_{H3BO3} / mg	c_{H3BO3} / mol l^{-1}	m_{H2O} / mg	$\Delta_L H_2$ / kJ mol^{-1}
BL11	83,80	0,019	71,21	21,63
BL12	105,34	0,024	70,17	22,48
Mittelwert				**22,1**

Tabelle 3.3.3e: Enthalpie der Reaktion von Borsäure- und Ammoniaklösung (LKB, ϑ = 25 °C, c_{NH3} = 0,0274 mol l^{-1}, c_{H3BO3} = 0,020 mol l^{-1})

Datei	m_{H3BO3} / mg	m_{NH3} / mg	$\Delta_R H_4$ / kJ mol^{-1}
BN6	84,27	69,8	-20,3
BN8	88,74	70,2	-20,9
BN9	87,13	70,7	-20,4
BN10	86,93	71,2	-21,1
Mittelwert			**-20,7**
Standardab.			**0,3**

Tabelle 3.3.3f: Borazanhydrolyse im sauren Medium (Calvet-Kalorimeter C 80, N_2, V_{HCl} = 2 ml, ϑ = 30 °C)

Datei	m_{H3BNH3} / mg	c_{HCl} / mol l^{-1}	$\Delta_R H_5$ / kJ mol^{-1}	n_{H3BNH3} / n_{HCl}
Lbo3k16	3,15	0,1	-184,0	0,51
Lbo3k27	3,25	0,1	-194,7	0,53
Lbo3k28	2,87	0,1	-185,7	0,47
Lbo3k29	3,03	0,1	-186,4	0,49
Lbo3k30	3,05	0,1	-189,4	0,49
Lbo3p1	3,12	0,1	-194,2	0,51
Lbo3p2	3,20	0,1	-188,0	0,52
Lbo3p4	3,68	1	-193,6	0,06
Lbo3p5	2,92	1	-193,0	0,05
Lbo3p7	3,01	0,5	-187,8	0,10
Lbo3p8	3,16	0,5	-184,8	0,10
Lbo3p10	3,28	0,05	-194,6	1,06
Lbo3p11	3,21	0,05	-194,2	1,04
Lbo3p14	3,02	0,1	-192,4	0,49
Lbo3p18	3,23	0,1	-194,8	0,52
Lbo3p21	2,93	0,2	-186,4	0,24
Lbo3p22	3,06	0,2	-184,5	0,25
Lbo3p25	3,08	0,2	-186,7	0,25
Lbo3p27	3,07	0,5	-188,5	0,10
Lbo3p28	3,16	0,5	-187,7	0,10
Mittelwert			**-189,6**	
Standardabw.			**7,0**	
Lbo3p3	3,10	0,01	-34,4	5,02
Lbo3p6	2,89	0,01	-36,9	4,68
Lbo3p9	3,18	0,01	-32,5	5,15
Lbo3p19	3,44	0,02	-71,6	2,79
Lbo3p20	3,19	0,02	-81,0	2,58
Lbo3p23	3,00	0,04	-179,5	1,22
Lbo3p24	3,15	0,04	-171,1	1,28
Lbo3p26	2,97	0,04	-181,6	1,20

Tabelle 3.3.3g: Enthalpie der Lösungsreaktion von Borsäure in 0,1 N HCl (Calvet-Kalorimeter C 80, ϑ = 30 °C)

Datei	m_{H3BO3} / mg	$c_{H3BO3\ in\ HCl}$ / mol l^{-1}	$\Delta_L H_4$ / kJ mol^{-1}
Vboh1	7,49	0,061	21,6
Vboh2	7,67	0,062	22,3
Vboh3	7,09	0,057	23,1
Vboh5	7,74	0,063	21,1
Mittelwert			**22,0**
Standardabw.			**0,8**

Tabelle 3.3.3h: Enthalpie der Lösungsreaktion von Ammoniumchlorid in 0,1 N HCl (Calvet-Kalorimeter C 80, ϑ = 30 °C)

Datei	m_{NH4Cl} / mg	$c_{NH4Cl\ in\ HCl}$ / mol l^{-1}	$\Delta_L H_5$ / kJ mol^{-1}
Vnh4cl1	5,72	0,053	14,7
Vnh4cl2	8,44	0,079	14,7
Vnh4cl3	5,90	0,055	12,9
Vnh4cl4	7,09	0,066	13,6
Mittelwert			**14,0**
Standardabw.			**0,8**

Tabelle 3.3.3i: Enthalpie der Reaktion der Lösungen von Borsäure und Ammoniumchlorid in HCl (Calvet-Kalorimeter C80, c_{HCl} = 0,1 mol l^{-1}, $c_{NH4Cl\ in\ HCl}$ = 0,060 mol l^{-1}, $c_{H3BO3\ in\ HCl}$ = 0,060 mol l^{-1})

Datei	$m_{NH4Cl\ in\ HCl}$ / g	$m_{H3BO3\ in\ HCl}$ / g	$\Delta_R H_6$ / kJ mol^{-1}
Nnhbo1	1,499	1,500	0,9
Nnhbo2	2,002	2,005	0,7
Mittelwert			**0,8**

Tabelle 3.3.4a: Verbrennungsenthalpie des Borazans

Datei	m_{Probe} / g	$\Delta_R H_{H3BNH3\ /\ Verbr.}$ / kJ g^{-1}	$\Delta_R H_{H3BNH3\ /\ Verbr.}$ / kJ mol^{-1}
Bor3E1	0,3593	-43,70	-1371
Bor3E2	0,2406	-43,04	-1350
Bor3E3	0,1674	-42,58	-1325
Bor3E4	0,1312	-42,20	-1313
Bor3E5	0,1421	-42,30	-1318
Bor3E6	0,2045	-43,24	-1345
Bor3E7	0,1650	-43,02	-1338
Mittelwert			**-1337**
Standardabw.			**20**

Tabelle 3.3.4b: Wärmekapazität des Verbrennungskalorimeters (Babelsberger Bau) mit Benzoesäure ermittelt

Datei	m_{Draht} / mg	$m_{Benzeos.}$ /g	$\Delta_R H_{Draht}$ / J	$\Delta_R H_{gesamt}$ / kJ	ΔT / K	c_p / kJ K^{-1}
benzk1	2,30	1,0067	7,40	-26,65	2,390	-11,152
benzk2	1,54	1,0163	4,93	-26,91	2,422	-11,108
benzk3	2,50	0,9962	8,01	-26,38	2,375	-11,106
benzk4	3,46	0,9867	11,09	-26,13	2,360	-11,072
benzk5	2,37	1,0643	7,60	-28,18	2,540	-11,095
benzk6	3,33	1,0992	10,68	-29,11	2,633	-11,054
benzk7	2,05	1,0292	6,57	-27,25	2,460	-11,076
benzk8	1,02	1,0775	3,29	-28,52	2,570	-11,100
Mittelwert						**-11,095**
Standardabw.						**0,03**

Tabelle 3.3.5: Hydrolyse von Aminoboran im sauren Medium (Calvet-Kalorimeter C 80, unter N_2, c_{HCl} = 0,1 mol l^{-1}, V_{HCl} = 2 ml, ϑ_{iso} = 30 °C)

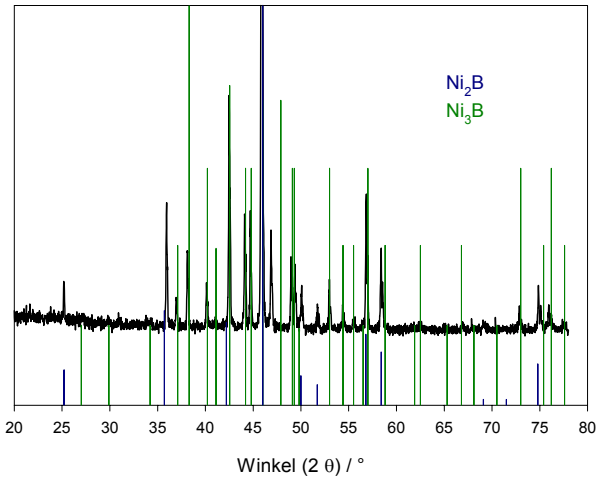
Datei	m_{H2BNH2} / mg	$c_{H2BNH2\ in\ HCl}$ / mol l^{-1}	$\Delta_R H_7$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_R H_{H2BNH2\ /\ HCl}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_B H_{H2BNH2\ /\ HCl}$ / kJ mol^{-1}
lsab3q1	3,07	0,053	-19,2	-56,0	-322,6
lsab3q2	3,31	0,057	-17,9	-54,7	-323,9
lsab3q3	3,52	0,061	-19,8	-56,6	-322,0
lsab3q4	3,50	0,061	-20,8	-57,6	-321,0
lsab3q5	3,52	0,061	-21,4	-58,2	-320,4
lsab3q6	3,56	0,062	-17,2	-54,0	-324,6
lsab3q7	3,63	0,063	-19,8	-56,6	-322,0
lsab3q8	3,77	0,065	-21,6	-58,4	-320,2
lsab3q9	3,58	0,062	-21,6	-58,4	-320,2
Mittelwert			**-19,9**	**-56,7**	**-321,9**
Standardabw.			**1,5**	**1,5**	**1,5**

Tabelle 3.3.6: Verbrennungsenthalpie des Aminoborans, c_p = 9359 J K^{-1}, $\Delta_c U_{HDPE}$ = -46255 J g^{-1}, $\Delta_c U_{Draht(9,5\ cm)}$ = -35,9 J

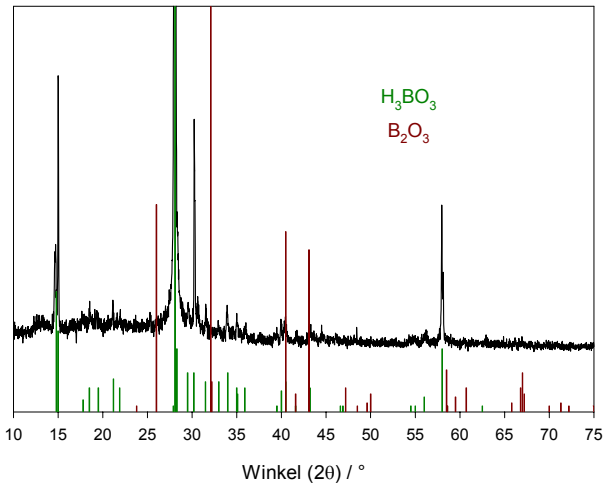
m_{HDPE} / mg	m_{H2BNH2} / mg	ΔT / K	$\Delta_R U_{ges}$ / J	$\Delta_R U_{HDPE}$ / J	$\Delta_R U_{H2BNH2/Verbr}$ / kJ g^{-1}	$\Delta_R U_{H2BNH2/Verbr}$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_B H_{H2BNH2/Verbr}$ / kJ mol^{-1}
11,14	28,72	0,1354	-1267	-515	-27,4	-790	-418
20,94	42,04	0,2591	-2425	-969	-35,5	-1024	-185
16,96	46,78	0,2498	-2338	-784	-34,0	-981	-229
17,11	34,10	0,1845	-1726	-791	-28,5	-822	-388
18,01	49,07	0,2618	-2450	-833	-33,7	-972	-237
16,35	16,60	0,1292	-1210	-756	-29,5	-851	-359
23,00	21,70	0,1856	-1737	-1064	-32,7	-943	-267
					-31,6	**-912**	**-298**
					2,9	**83**	**83**

7.3 Abbildungen zum Kapitel 3

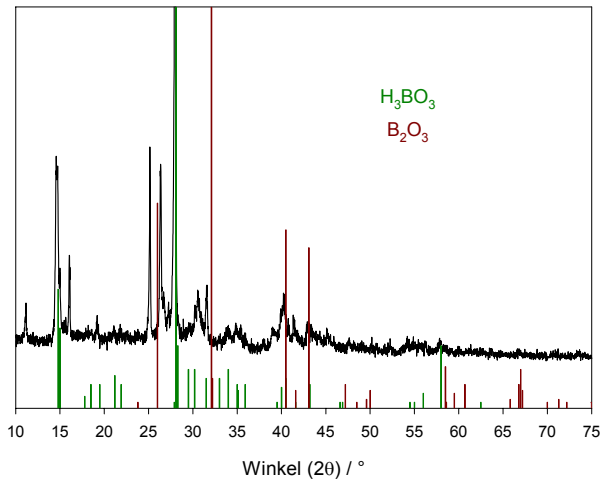
A3.2.1 Röntgenpulverdiffraktogramm von Ni_2B und Ni_3B



A3.3.4a Röntgenpulverdiffraktogramm vom festen Produkt nach der Borazanverbrennung



A3.3.4b Röntgenpulverdiffraktogramm von kommerziell erhältlichem Bortrioxid



7.4 Tabellen zum Kapitel 4

Tabelle 4.1.1a: FTIR-Gasphasenspektren, Vergleich detektierter Banden bei ϑ = 102,5 °C und ϑ = 150 °C mit Literaturdaten für gasförmiges Borazin und monomeres Aminoboran

Molekül-gruppen	ϑ = 102,5 °C $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	I. *)	ϑ = 150 °C $\bar{\nu}$ / cm^{-1}	I. *)	$B_3N_3H_{6\ (g)}$ $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /49/	I. *)	H_2BNH_2 $\bar{\nu}$ / cm^{-1} /30/	I. *)
	3730	w	3730	w	-	-	-	-
ν NH, ν NH_2	3477	w	3477	m	3486	s	3534, 3451	s
ν BH	2583, 2517	s	2583, 2517	s	2520	vs	2564, 2495	w
ν BH	2361	w	2361	w	2423	w	-	-
δ NH_2	1603	w	-	-	-	-	1625	w
	1463	vs	1463	vs	1465	vs	-	-
	-	-	-	-	1406	m	-	-
ν BN, γ NH_2	1350	m	1350	m	-	-	1337	s
δ BH_2	1259	m	1259	m	-	-	1225	s
τ BH_2	-	-	-	-	-	-	1131	w
ν BN	-	-	-	-	1096	m	-	-
ν BN	970	w	970	w	-	-	1005	vw
ν BN	920	m	920	m	918	vs	-	-
ν BN	722	m	722	m	719	m	-	-

*) ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, γ = aus der Ebene heraus, τ = Torsion

Tabelle 4.1.1b: Abschätzung der Anteile von Aminoboran und Borazin aus TG-Messungen; Masseverlust zusammengesetzt aus 14,2 Masse-% H_2, sowie $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6} = 1:1$

Datei	β / K min^{-1}	Δm / Masse-%	n_{H2BNH2} / mol	n_{B3N3H6} / mol
tgbo3p8	0,2	6,9	-	-
tgbo3p11	0,5	13,7	-	-
tgbo3p10	1	16,9	0,02	-
tgbo3p7	3	20,9	0,05	0,02
tgbo3p5	5	22,9	0,05	0,02
tgbo3p9	7	28,0	0,08	0,03
tgbo3p6	10	32,9	0,10	0,04

Tabelle 4.1.1c: Abschätzung der Anteile von Aminoboran und Borazin aus TG-Messungen; Masseverlust zusammengesetzt aus 14,2 Masse-% H_2, sowie $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6} = 3:1$

Datei	β / K min^{-1}	Δm / Masse-%	n_{H2BNH2} / mol	n_{B3N3H6} / mol
tgbo3p8	0,2	6,9	-	-
tgbo3p11	0,5	13,7	-	-
tgbo3p10	1	16,9	0,03	-
tgbo3p7	3	20,9	0,06	0,01
tgbo3p5	5	22,9	0,08	0,01
tgbo3p9	7	28,0	0,12	0,01
tgbo3p6	10	32,9	0,16	0,02

Tabelle 4.1.1d: Abschätzung der Anteile von Aminoboran und Borazin aus volumetrischen Untersuchungen, Masseverlust zusammengesetzt aus H_2, sowie a) $m_{BH2NH2} : m_{B3N3H6} = 1:1$ und b) $m_{H2NH2} : m_{B3N3H6} = 3:1$

β / K min^{-1}	n_{H2} / mol	Δm_{H2} / Masse-%	$\Delta m_{Auswaage}$ / Masse-%	$\Delta m_{Auswaage-H2}$ / Masse-%	a) n_{H2BNH2} / mol	a) n_{B3N3H6} / mol	b) n_{H2BNH2} / mol	b) n_{B3N3H6} / mol
1	2,18	14,1	23,2	9,1	0,05	0,02	0,07	0,01
3	2,17	14,1	25,4	11,3	0,06	0,02	0,09	0,01
5	2,20	14,3	26,7	12,4	0,07	0,02	0,10	0,01
10	2,16	14,0	35,3	21,3	0,11	0,04	0,17	0,02

Tabelle 4.1.1e: Abschätzung ausgewählter Anteile gasförmiger Zersetzungsprodukte durch Integration von Molekülpeaks (aus TG/MS) bekannter Verbindungen (pro 1 mol Borazan)

	β / K min^{-1}	n_{H2} / mol	n_{B2H4} / mol	n_{H2BNH2} / mol	n_{B3N3H6} / mol
qm434	0,5	2,20	0,02	0,12	0,03
qm436	0,5	2,20	0,02	0,11	0,03
qm437	1,5	2,20	0,02	0,16	0,05
qm444	1,5	2,20	0,02	0,15	0,05
qm439	5,0	2,20	0,02	0,19	0,07
qm441	5,0	2,20	0,03	0,19	0,07
qm442	T_{iso}=90°C, 1	2,20	0,02	0,14	0,03

7.5 Abkürzungen und Symbole

β	Heizrate	[K min^{-1}]
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene heraus	
$\Delta_B H$	molare Bildungsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta_L H$	molare Lösungsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta_P H$	molare Phasenumwandlungsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta_{Po} H$	molare Polymerisationsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
$\Delta_V H$	molare Verdampfungsenthalpie	[kJ mol^{-1}]
Δm	Masseverlust	[Masse-%]
$\Delta_P S$	molare Phasenumwandlungsentropie	[J K^{-1} mol^{-1}]
$\Delta_R U$	molare Innere Reaktionsenergie	[kJ mol^{-1}]
ΔT	Temperaturänderung	[K]
δ	chemische Verschiebung	[ppm]
δ	Deformationsschwingung	
ϑ	Temperatur	[°C]
ϑ_F	Schmelztemperatur	[°C]
κ	Leitfähigkeit	[µS cm^{-1}]
θ	Winkel	
λ	Wellenlänge	[nm]
ν	Valenzschwingung	
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	[cm^{-1}]
ρ	Dichte	[g ml^{-1}]
τ	Torsionsschwingung	
c	Konzentration	[mol l^{-1}]
C_p (T)	molare Wärmekapazität	[J K^{-1} mol^{-1}]
DMF	Dimethylformamid	
DMSO	Dimethylsulfoxid	
DSC	Differentielle Scanning Kalorimetrie	
EGA	Emissionsgasthermoanalyse	
I	Intensität	
IR	Infrarot	
m	Masse	[mg]
M	Molmasse	[g mol^{-1}]
m/e	Massezahl	
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[bar]
$\dot{q}$	Wärmefluss	[mW]
S°	molare Standardentropie	[J K^{-1} mol^{-1}]
T	Temperatur	[K]
t	Zeit	[min, h]
TG	Thermogravimetrie	
THF	Tetrahydrofuran	
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie	

7.6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: DTA-Untersuchungen von Borazan nach Hu et al. /26/ mit β = 10 K min^{-1}

Abb. 2: Struktur des polymeren Aminoboran nach Wiberg /12/

Abb. 3: Strukturen der dimeren, trimeren, tetrameren und pentameren Aminoborane /33/

Abb. 4: Schema der Borazinbildung über BNH-Zwischenstufen nach Wiberg /12/

Abb. 5: Thermische Borazanzersetzung bis ϑ = 200 °C unter N_2 mit β = 5 K min^{-1}

Abb. 6: Thermische Borazanzersetzung bis ϑ = 200 °C unter Argon mit β = 0,5 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1}

Abb. 7: Thermische Borazanzersetzung unter N_2 mit (a) β = 0,05 K min^{-1} und 1 K min^{-1}, (b) β = 0,05 K min^{-1}

Abb. 8: Erster Prozess der thermischen Borazanzersetzung unter N_2

Abb. 9: Thermische Zersetzung von Borazan unter N_2, ϑ_{iso} = 90 °C, 100 °C, 103,8 °C

Abb. 10: Thermische Borazanzersetzung, ϑ_{iso} = 90 °C, β_2 = 0,1 K min^{-1}, N_2-Spülung

Abb. 11: Zweiter Reaktionsprozess unter N_2 mit β = 0,5 K min^{-1} bis β = 10 K min^{-1}

Abb. 12: Volumetrische Untersuchung der thermischen Borazanzersetzung bei verschiedenen Heizraten im Vakuum und unter 1 bar N_2

Abb. 13: Volumetrische Untersuchung der Borazanzersetzung unter isothermen Bedingungen bei (a) 80 °C und (b) 90 °C

Abb. 14: Wasserstoffabgabe in zwei getrennten Stufen bei der thermischen Borazanzersetzung

Abb. 15: TG-Untersuchungen der thermischen Borazanzersetzung mit Heizraten von 0,2 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}

Abb. 16: TG/DSC-Untersuchungen der Borazanzersetzung unter isothermen Bedingungen bei (a) 80 °C und (b) 90 °C

Abb. 17: TG-Untersuchungen der thermischen Aminoboranzersetzung mit Heizraten von 0,5 K min^{-1} bis 10 K min^{-1}

Abb. 18: Thermische Borazanzersetzung bei ϑ_{iso} = 90°C unter verschiedenen Gasatmosphären

Abb. 19: Thermische Zersetzung von Aminoboran unter verschiedenen Gasatmosphären, β = 0,1 K min^{-1}

Abb. 20: Thermische Zersetzung von Aminoboran (a) unter statischen Bedingungen und (b) unter Stickstoffspülung, β = 0,1 K min^{-1}

Abb. 21: Thermischen Zersetzung von Borazan mit verschiedenen Drücken, β = 0,1 K min^{-1}

Abb. 22: TGA/FTIR-Untersuchung zur Borazanzersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur, β = 0,5 K min^{-1}

Abb. 23: TGA/FTIR-Untersuchung zur thermischen Zersetzung von Borazan bei ϑ_{iso} = 90°C

Abb. 24: TG/MS-Messung mit β = 0,7 K min^{-1}, m/e = 2 bis 18 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

Abb. 25: TG/MS-Messung mit β = 0,7 K min^{-1}, m/e = 21 bis 39 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

Abb. 26: TG/MS-Messung mit β = 0,7 K min^{-1}, m/e = 40 bis 90 in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit

Abb. 27: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung mit β = 5 K min^{-1}, m/e = 2, 28 und 80 in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 28: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung mit β = 0,5 K min^{-1}, m/e = 2, 28 und 80 in Abhängigkeit von der Temperatur

Abb. 29: TG/MS-Messung der thermischen Borazanzersetzung, Massezahlen m/e = 2, 28 und 80 stufenweise getrennt

Abb. 30: Röntgenpulverdiffraktogramm von Borazan

Abb. 31: Röntgenpulverdiffraktogramm von Borazan und Natriumborhydrid

Abb. 32: Röntgenpulverdiffraktogramm von Aminoboran

Abb. 33: FTIR-Messung von Borazan (a), Aminoboran (b) und dem $(BNH_x)_z$-Polymer (c)

Abb. 34: FTIR-Messung des $(BNH_x)_z$-Polymers nach Borazanzersetzung im Temperatur scan (a) und nach Zersetzung mit ϑ_{iso} = 90 °C und anschließendem Temperaturscan (b)

Abb. 35: UV/VIS-Spektroskopie von Borazan, Aminoboran und $(BNH_x)_z$-Polymer in DMSO

Abb. 36: ^{11}B-NMR Festkörperuntersuchung von Aminoboran

Abb. 37: Leitfähigkeitsmessungen einer wässrigen Borazanlösung und einer Lösung nach erfolgter Borazanhydrolyse

Abb. 38: Langzeitstabilität von Borazan in wässriger Lösung

Abb. 39: Hydrolyse von gelöstem Borazan mit Pt/Al_2O_3 -Katalysator unter N_2, ϑ = 30 °C

Abb. 40: Hydrolyse von festem Borazan mit Pt/Al_2O_3 -Katalysator unter N_2, ϑ = 30 °C

Abb. 41: Volumetrische Untersuchungen zur Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Katalysatormengen

Abb. 42: Volumetrische Untersuchungen zur Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Borazanmengen

Abb. 43: Saure Hydrolyse von festem Borazan mit unterschiedlichen Salzsäure konzentrationen unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Abb. 44: Volumetrische Untersuchungen zur sauren Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen H_3BNH_3-HCl-Verhältnissen

Abb. 45: Volumetrische Untersuchungen zur sauren Borazanhydrolyse mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen

Abb. 46: Saure Hydrolyse von Aminoboran unter N_2, ϑ_{iso} = 30 °C

Abb. 47: LKB-Messung zur sauren Hydrolyse von festem Borazan mit simultaner Wasserstofferfassung

Abb. 48: Elektronenspray-Massenspektrometrie der Hydrolyseprodukte bei sauer Hydrolyse

Abb. 49: Temperaturverlauf der molaren Wärmekapazität von Borazan im Temperatur bereich von 10 K bis 289 K
Abb. 50: Tieftemperaturuntersuchung der Phasenumwandlung von Borazan
Abb. 51: Röntgenographische Tieftemperaturuntersuchungen zur Phasenumwandlung von Borazan
Abb. 52: Reaktionsschema der Borazanhydrolyse
Abb. 53: Lösungsenthalpie von Borsäure in Wasser in Abhängigkeit von der Molalität
Abb. 54: Lösungsenthalpie von $NH_{3\ (g)}$ in Wasser bei T = 298,15 K in Abhängigkeit von der Molalität
Abb. 55: Temperaturänderung bei Verbrennung von Borazan in einer kalorimetrischen Bombe
Abb. 56: Vergleich von volumetrischen und thermogravimetrischen Untersuchungen der thermischen Borazanzersetzung bei verschiedenen Heizraten
Abb. 57: FTIR-Spektren der gasförmigen Zersetzungsprodukte bei den diskreten Temperaturen ϑ = 102,5 °C und ϑ = 150 °C für Borazin und Aminoboran
Abb. 58: Vergleich der Wasserstofffreisetzung bei der thermischen Borazanzersetzung mit Hilfe der Volumetrie und der TG/MS, β = 5 K min^{-1}
Abb. 59: Enthalpie der zweiten Zersetzungsstufe in Abhängigkeit von der Heizrate (unter N_2-Spülung)
Abb. 60: Vergleich vom Gesamtmasseverlust bei der thermischen Borazanzersetzung mit dem Masseverlust der zweiten Zersetzungsstufe
Abb. 61: Schema der thermischen Borazanzersetzung in Abhängigkeit vom gewählten Temperaturprogramm
Abb. 62: Geschwindigkeiten der Wasserstofffreisetzung bei der Hydrolyse mit Pt/Al_2O_3 und mit 0,1 N Salzsäure
Abb. 63: Mechanismus der sauren Hydrolyse von Borazan über einen aktivierten Komplex nach Kelly et al. /28/
Abb. 64: Mechanismus der sauren Borazanhydrolyse über einen Komplex mit 5-fach Koordination am Boratom nach Kelly et al. /28/