

THERMISCHE KONDENSATIONEN VON MONOAMIDOPHOSPHATEN UND HYDROGENAMIDOPHOSPHATEN

K. DOSTÁL und L. MEZNIČEK

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität, Brno*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 19. Januar 1971

Durch thermische Kondensation des Lithium-, Kalium-, Thallium-, Silber- und Bariummonoamidophosphats wurden die Imidodiphosphate und Nitridotriphosphate dieser Metalle gewonnen. Wie festgestellt wurde, führt die gemischte Kondensation der Monoamidophosphate und Hydrogenphosphate unter intermolekularer Wasserabspaltung zur Bildung von Imidodiphosphaten, während die Hydrogenamidophosphate unter Ammoniakabspaltung zu Polyphosphaten kondensieren

Von Stokes^{1,2} wurde auf Grund von Orientierungsversuchen festgestellt, daß Monoamidophosphate beim Erhitzen unter intermolekularer Ammoniakabspaltung in Imidodiphosphate übergehen. Von Klement und Biberacher³ wurde die thermische Kondensation des Natriummonoamidophosphats untersucht und angegeben, daß es sich beim primären Kondensationsprodukt dieses Salzes um Natriumimidodiphosphat handelt, aus dem sich bei höherer Temperatur Nitridotriphosphat bildet. Bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit führt jedoch die thermische Kondensation des Natriumamidophosphats zur Bildung des Natriumdiphosphats⁴. Von Steger und Mildner⁵ wurde mit Hilfe der Infrarotspektroskopie die von Klement und Biberacher³ aufgestellte Formulierung der Kondensationsreaktionen des Monoamidophosphatanions bestätigt; sie konnten jedoch lediglich auf Grund der Infrarotspektren die Frage der Konstitution des Nitridotriphosphatanions nicht eindeutig beantworten. Die Natriummonoamidophosphatkondensation in einer Kaliumformiat oder -phenolatschmelze wurde von Nielsen, Fergusson und Coakley⁶ untersucht.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die thermische Kondensation des Lithium-, Kalium-, Silber-, Thallium(I)- und Bariummonoamidophosphats vor allem vom Gesichtspunkt aus, die Nitridotriphosphate dieser Metalle zu gewinnen und einen Beitrag zur Lösung der Frage der Nitridotriphosphatanionenkonstitution zu leisten. Desweiteren wird in der Arbeit unsere Aufmerksamkeit auf die gemischte Kondensation des Natriummonoamidophosphats mit Hydrogenphosphat und die Kondensation einiger Hydrogenamidophosphate gerichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und analytische Methoden

Natrium-, Kalium-, Silber- und Bariumamidophosphat wurden nach^{1,3} hergestellt. Thallium(I)-amidophosphat und das bisher nichtbeschriebene Lithiumamidophosphat $\text{Li}_2\text{O}_3\text{PNH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (amorphe Substanz) wurden durch Neutralisieren der Amidophosphorsäure gewonnen. Analog wurden Ammonium- und Silberhydrogenamidophosphat hergestellt. Zur Gewinnung des Natrium- und Kaliumhydrogenamidophosphats wurde das Verfahren von Klement und und Becht⁷ herangezogen.

Sämtliche zu analysierenden Verbindungen wurden zuerst mit 30%iger Schwefel- oder Salpetersäure in der Siedehitze zersetzt. Phosphate, Silber, Thallium und Barium wurden mit den üblichen gravimetrischen Methoden, die Alkalimetalle mit Hilfe der Flammenphotometrie bestimmt; zur Stickstoffbestimmung diente die Maßanalyse⁸ oder die volumetrische Mikromethode⁹. Die Reinheit der Amido- und Hydrogenamidophosphate sowie der Mehrzahl ihrer Kondensationsprodukte wurde mit Hilfe der Papierchromatographie überprüft^{10,11}. Zur Identifizierung der Kondensationsprodukte dienten auch die Infrarotspektren und die Röntgenogramme von pulverförmigen Proben. Die Infrarotspektren der in Nujol suspendierten Proben wurden mittels des Apparats UR-20 (Zeiss, Jena) im Bereich der Wellenzahlen von $400-3600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Lage und Intensitäten der Absorptionsbanden in den Spektren der durch Kondensation gewonnenen Imidodiphosphate und Nitridotriphosphate stimmten für die Anionen $\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{NH}_4^-$, bzw. $[\text{N}(\text{PO}_3)_3]^{6-}$ mit den Literaturangaben^{5,12} überein. Die Röntgenogramme der untersuchten Verbindungen wurden in der Kammer von Guinier de-Wolf mit Hilfe des Apparates „Mikrometa“ unter Verwendung der CuK_α -Strahlung bei 30 kV, 25 mA und einer Expositionsdauer von 8 Stunden angefertigt. Die für Luftfeuchtigkeit empfindlichen Präparate wurden in dünnwandigen 0,7 mm-Glaskapillaren aufgenommen. Die Röntgenogramme der Natrium- und Thalliumimidodiphosphate stimmten mit den Literaturangaben¹³ überein.

Thermische Kondensation von Amidophosphaten

Die untersuchten Amidophosphate wurden zuerst durch mehrtägiges Stehenlassen über P_4O_{10} bei 80°C und einem Druck von 0,1 Torr von Kristallwasser und Feuchtigkeit befreit. Auf Grund der zu Orientierungszwecken vorgenommenen thermogravimetrischen Messungen wurden die Temperaturen ermittelt, bei denen die mit dem Abspalten des Ammoniaks verbundenen Kondensationsreaktionen unter vermindertem Druck bei diesen Salzen zu verlaufen beginnen. Auf diese Temperaturen wurden dann die einzelnen Amidophosphate beim Druck von 0,1 Torr in einer Trockenpistole über P_4O_{10} unter Abpumpen des freiwerdenden Ammoniaks einige Tage bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz der Probe erhitzt. Unter gleichen Bedingungen, aber bei höheren Temperaturen, wurden aus den Imidodiphosphaten Nitridotriphosphate gewonnen. Die bei den Kondensationen verwendeten Temperaturen und die ermittelten Mengen des abgespalteten Ammoniaks sind in Tabelle I angeführt.

Gemischte Kondensation des Natriumamidophosphats und -hydrogenphosphats

Ein durchgearbeitetes Gemisch äquimolarer $\text{Na}_2\text{O}_3\text{PNH}_2$ - und Na_2HPO_4 -Mengen wurde bei einem Druck von 1 Torr auf 80°C erhitzt. Nach acht Wochen wurde die Gewichtskonstanz der erhitzten Probe erreicht; die mit Wasserabspaltung verbundene Gewichtsabnahme entsprach der Kondensation zu Imidodiphosphat, das auch eindeutig identifiziert wurde.

Kondensationen von Hydrogenamidophosphaten

Sie wurden prinzipiell auf gleiche Weise wie die Amidophosphatkondensationen durchgeführt. Die entsprechenden Angaben sind aus Tabelle II und III ersichtlich.

ERGEBNISSE

Wie aus den Versuchsergebnissen hervorgeht, kondensieren Lithium-, Kalium-, Thallium-, Silber- und Bariumamidophosphat ähnlich wie Natriumamidophosphat³ zweistufig, wobei sich primär das entsprechende Imidodiphosphat bildet, aus dem bei höherer Temperatur Nitridotriphosphat entsteht. Die Kondensationsprodukte der erwähnten Amidophosphate mit Ausnahme von Lithium-, Kalium- und Silberimidodiphosphat sowie von Lithium- und Bariumnitridotriphosphat wurden im kristallinen Zustand gewonnen. In Abb. 1 sind die Pulverdiagramme der bisher nicht beschriebenen kristallinen Imidodiphosphate und Nitridotriphosphate angegeben.

Die Grundangaben über die Eigenschaften der hergestellten Imidodiphosphate und Nitridotriphosphate sind in Tabelle I angeführt. Während die Imidodiphosphatanionen in wäßrigen Lösungen verhältnismäßig beständig sind, unterliegen die Nitridotriphosphate selbst bei niedrigen Temperaturen einer schnellen Hydro-

TABELLE I

Thermische Kondensation der Amidophosphate zu Imidodiphosphaten bzw. der Imidodiphosphate zu Nitridotriphosphaten

Ausgangssubstanz	Kondensation °C	Gewichtsabnahme der Mole NH ₃ auf 1 Mol Amidophosphat bzw. Imidodiphosphat	Eigenschaften
Li ₂ O ₃ PNH ₂	210	0,46	amorph, löslich
Na ₂ O ₃ PNH ₂	210	0,50	krist. löslich
K ₂ O ₃ PNH ₂	210	0,52	amorph, löslich
Ag ₂ O ₃ PNH ₂	180	0,51	amorph, nichtlöslich
Tl ₂ O ₃ PNH ₂	180	0,50	krist. wenig löslich
BaO ₃ PNH ₂	275	0,46	krist., nichtlöslich
Li ₄ P ₂ O ₆ NH	450	0,33	amorph
Na ₄ P ₂ O ₆ NH	450	0,34	krist.
K ₄ P ₂ O ₆ NH	450	0,30	krist.
Ag ₄ P ₂ O ₆ NH	300	0,33	krist.
Tl ₄ P ₂ O ₆ NH	300	0,36	krist.
Ba ₂ P ₂ O ₆ NH	500	0,34	amorph

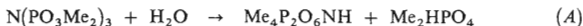
TABELLE II
Hydrogenamidophosphatkondensation

Ausgangssubstanz	Konden- sation °C	Gewichtsabnahme der Mole NH ₃ bez. auf 1 Mol Hydrogen- amidophosphat	Kondensationsprodukt
NaHO ₃ PNH ₂	210	0,97	[NaPO ₃] ₃ und [NaPO ₃] _x .H ₂ O
KHO ₃ PNH ₂	210	1,00	[KPO ₃] _x .H ₂ O
NH ₄ HO ₃ PNH ₂	100	0,95	[NH ₄ PO ₃] _x .H ₂ O
AgHO ₃ PNH ₂	180	1,01	[AgPO ₃] _x .H ₂ O

TABELLE III
Analysergebnisse

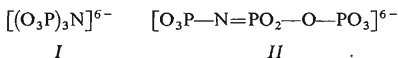
Substanz	Mol.-Gew.	% P		% N		% Metall	
		berech.	gefunden	berech.	gefunden	berech.	gefunden
Li ₂ O ₃ PNH ₂ .2 H ₂ O	144,9	21,37	21,65	9,66	9,38	9,58	9,74
Li ₄ P ₂ O ₆ NH	200,7	30,86	30,64	6,98	7,10	13,83	13,76
(Li ₂ O ₃ P) ₃ N	292,6	31,76	31,65	4,78	4,82	14,23	14,01
K ₄ P ₂ O ₆ NH	329,4	18,81	18,75	4,25	4,22	47,49	47,17
(K ₂ O ₃ P) ₃ N	485,5	19,14	18,79	2,88	2,78	48,32	47,97
Ag ₄ P ₂ O ₆ NH	604,5	10,25	10,06	2,32	2,46	71,38	70,78
(Ag ₂ O ₃ P) ₃ N	898,2	10,34	10,04	1,56	1,48	72,06	72,40
Tl ₄ P ₂ O ₆ NH	990,5	6,25	6,39	1,44	1,47	82,54	82,38
(Tl ₂ O ₃ P) ₃ N	1 477,0	6,16	6,05	0,95	0,93	82,54	82,60
Ba ₂ P ₂ O ₆ NH	447,7	13,84	13,79	3,13	3,05	61,36	61,02
(BaPO ₃) ₃ N	663,0	14,01	13,89	2,11	2,03	62,15	61,04

lyse. Es wurden von uns die Hydrolysenprodukte isoliert, wobei die Bestätigung erbracht wurde, daß die Hydrolyse, wie von Klement und Biberacher³ auf Grund chromatographischer Ergebnisse angeführt wird, nach dem Schema



verläuft.

Bei Verwendung der magnetischen Kernresonanz versuchten wir die Frage zu beantworten, welche der zwei möglichen, von Steger und Mildner⁵ vorausgesetzten Konstitutionsformeln



dem Nitridotriphosphatanion entspricht.

Mit Rücksicht auf die erwähnte leichte Hydrolysierbarkeit der Nitridotriphosphate und mit Rücksicht darauf, daß ein geeignetes, nichtwäßriges Lösungsmittel für diese Salze nicht gefunden werden konnte, mußten die NMR-Spektren von den festen Substanzen aufgenommen werden. Bei sämtlichen Spektren der untersuchten Nitridotriphosphate tritt nur ein Resonanzmaximum mit der Verschiebung 1–15 p.p.m. gegenüber 85% H_3PO_4 als Standardsubstanz ein. Durch die daraus hervorgehende Gleichwertigkeit sämtlicher drei Phosphoratome im Nitridotriphosphatanion würde also die Konstitutionsformel *I* für dieses Anion bestätigt. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Resonanzsignale an den NMR-Spektren, die in differenzierter Form aufgenommen wurden, verhältnismäßig breit sind, es kann demnach die Möglich-

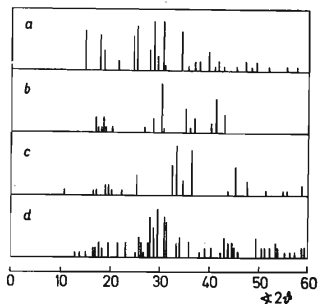


ABB. 1

Pulverdiagramme des Bariumimidodiphosphats und des Kalium-, Silber- und Thalliumnitridotriphosphats

a $Ba_2P_2O_6NH_2$, *b* $K_6[(O_3P)_3N]$;
c $Ag_6[(O_3P)_3N]$; *d* $Tl_6[(O_3P)_3N]$.

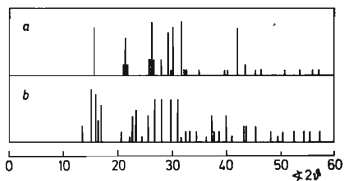


ABB. 2

Pulverdiagramm des löslichen und nichtlöslichen Ammoniumpolyphosphats

a Lösliches Ammoniumpolyphosphat,
b unlösliches Ammoniumpolyphosphat.

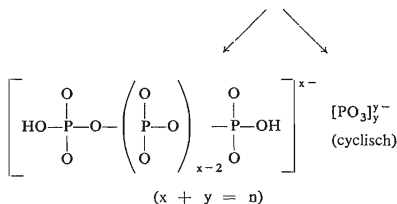
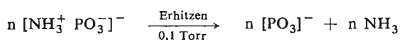
keit nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß sich das unscharfe Resonanzmaximum gegebenenfalls noch mit einem anderen überdeckt.

Unsere weiteren Versuche betrafen die gemische Kondensation der Monoamido- und Hydrogenphosphate. Nach Waněk, Novobilský und Thilo¹⁴ entstehen durch Kondensation der —NH₂— und —OH-Endgruppen in den Polyphosphaten in Abwesenheit von Protonen Imidobrücken. Wie sich zeigte, verläuft in diesem Sinn auch die thermische Kondensation des Natriummonoamidophosphates mit Natriumhydrogenphosphat. Durch die unter vermindertem Druck bei 80°C verlaufende Kondensationsreaktion



wurde verhältnismäßig reines Natriumimidodiphosphat gewonnen.

Vom Standpunkt dieser Erkenntnis aus erwies es sich als interessant, die Hydrogenamidophosphatkondensation zu untersuchen. Wie von uns festgestellt wurde, spalten Natrium-, Kalium-, Silber- und Ammoniumhydrogenamidophosphat bei normalem und stark vermindertem Druck in trockener Atmosphäre thermisch sämtlichen Ammoniak ab und gehen in kondensierte Phosphate über. Beim Natriumhydrogenamidophosphat entsteht unter in Tabelle II₁ angeführten Temperaturbedingungen Trimetaphosphat (NaPO₃)₃ zusammen mit einer kleineren Menge von kettenförmigem (NaPO₃)_n·H₂O. Beim Kalium-, Silber- und Ammoniumhydrogenamidophosphat bilden sich bekannte kristalline Polyphosphate mit kettenförmigen Anionen, die chromatographisch¹¹ und röntgenographisch identifiziert wurden. Das aus Ammoniumhydrogenamidophosphat gewonnene Ammoniumpolyphosphat ist in Wasser sehr gut löslich und ist mit dem Produkt identisch, das von Goehring und Sambeth¹⁵ durch Kondensation der Amidophosphorsäure gewonnen wurde. Sein Pulverdiagramm (Abb. 2) unterscheidet sich wesentlich von dem des nichtlöslichen Ammoniumpolyphosphats¹⁶.



SCHEMA 1

Wie durch Röntgenstrukturanalyse¹⁷ nachgewiesen wurde, treten in der Kristallstruktur des Natriumhydrogenamidophosphats die Zwitterionen $[\text{NH}_3^+\text{PO}_3^-]$ auf. Voraussetzungsgemäß sind die Verhältnisse auch in den Kristallstrukturen der übrigen Hydrogenamidophosphate analog. Durch ihr Erhitzen spaltet sich aus den bipolaren Ionen Ammoniak ab und die offensichtlich entstandenen $[\text{PO}_3]^-$ -Radikale gruppieren sich zu kettenförmigen, ggf. zu cyclischen Anionen der kondensierten Phosphate (Schema 1).

Dr. A. R. Grimmer, Institut für anorganische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften, DDR, Berlin-Adlershof, sprechen wir für die Herstellung der Spektren der magnetischen Kernresonanz unseren herzlichen Dank aus.

LITERATUR

1. Stokes H. N.: Am. Chem. Soc. J. 15, 198 (1893).
2. Stokes H. N.: Am. Chem. Soc. J. 18, 629 (1896).
3. Klement R., Biberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 283, 246 (1956).
4. Klement R., Bär H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 300, 221 (1959).
5. Steger E., Mildner G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 333, 38 (1964).
6. Nielsen M. L., Ferguson R. R., Coakley W. S.: J. Am. Chem. Soc. 83, 99 (1961).
7. Klement R., Becht K. H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 254, 217 (1947).
8. Parnas J. K.: Z. Anal. Chem. 114, 261 (1938).
9. Dubský J. V.: Chem. Ztg. 2, 65 (1919).
10. Biberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 285, 86 (1956).
11. Grunze H., Thilo E.: Sitzber. deut. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem. 1953, Nr. 5.
12. Pustinger J. V., Cave W. T., Nielsen M. L.: Spectrochim. Acta 11, 909 (1959).
13. Herzog A. H., Nielsen M. L.: Anal. Chem. 30, 1490 (1958).
14. Waněk W., Novobilský V., Thilo E.: Z. Chem. 7, 109 (1967).
15. Goehring M., Sambeth J.: Chem. Ber. 90, 232 (1957).
16. Thilo E., Grunze H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 281, 262 (1955).
17. Hobbs E., Corbridge D. E. C., Raistrich B.: Acta Cryst. 6, 621 (1953).

Übersetzt von K. Grundfest.