

ÜBER ALKALI- UND ERDALKALI-DIAMIDOPHOSPHATE UND DEREN THERMISCHE KONDENSATION

K. KADIČ, S. ŠKRAMOVSKÝ und W. WANĚK

*Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí n/L,
Institut für anorganische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2,
Chemisches Institut, Pädagogische Fakultät, Ústí n/L*

Eingegangen am 21. Januar 1971

Es wurden die wasserfreien Diamidophosphate des Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr und Ba dargestellt und thermogravimetrisch die Temperaturmaxima ihrer Kondensationsreaktionen bestimmt. Unter dem Mikroskop konnte nachgewiesen werden, daß bei den Diamidophosphaten der Alkalimetalle die Kondensationsreaktionen in der Schmelze dieser Salze ablaufen. Infolge unterschiedlicher Viskosität dieser Schmelzen erklärt sich das Auftreten der charakteristischen „Schäumungsreaktionen“. Bei den Diamidophosphaten der Erdalkalimetalle liegen die Schmelzpunkte hoch über der Kondensationstemperatur, die Kondensationsreaktionen laufen deshalb bei diesen Verbindungen ohne sichtbare Volumensvergrößerung ab. Die Diamidophosphate der Alkalimetalle zeigen eine Abhängigkeit der Maximalwerte der Kondensationstemperaturen vom Ausmaße des Atomradius des Alkalimetalls. Bei Atomradien der Metalle über 2,14 Å tritt, verursacht durch sterische Hemmungen, ein scharfes Ansteigen der Aktivierungsenergien in Erscheinung. Auf der Grundlage der Untersuchung der thermischen Kondensation des Kalium-Diamidophosphats wurde ein Schema des Reaktionsmechanismus der thermischen Kondensation der Diamidophosphate aufgestellt.

Bisher wurde die Darstellung wasserfreien Natrium- und Kalium-Diamidophosphats beschrieben und die thermische Kondensation des Natrium-Diamidophosphats untersucht^{1,3}. Im Vakuum einer Ölpumpe kondensiert das wasserfreie Natrium-Diamidophosphat unter Ammoniakabspaltung in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur zu linearen Natrium-Diamidopolyphosphaten verschiedenen Kondensationsgrades. Bei Temperaturen von 154–164°C tritt hier die charakteristische „Schäumungsreaktion“ ein, in deren Verlauf die Substanz zu einer schaumigen Masse aufquillt. Nach Abklingen dieser Reaktion besteht das Produkt aus einem Homologen-Gemisch der Reihe $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{2n}(\text{NH})_{n-1}(\text{NH}_2)_2$ ($n = 2$ bis 6)⁴. Bei Temperaturerhöhung laufen im Produkt weitere Polykondensationsreaktionen ab, die z.B. bei Temperaturen von 260–270°C zu Produkten mit einem durchschnittlichen Kondensationsgrad $n = 40$ –50 führen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung der Alkali- und Erdalkali-Diamidophosphate und die Untersuchung ihres thermischen Polykondensationsverhaltens in Abhängigkeit vom Kation.

TABELLE I

Analysenwerte der zubereiteten Diamidophosphate

Darstellungsmethode: A nach ¹; B über Silbersalz; C Neutralisation der Säure.

Diamidophosphate	Darstellungsmethode	Theoretische Werte			Gefunden			
		% N—NH ₂	% P	% Me	% N—NH ₄ ^a	% N—NH ₂	% P	% Me
NaPO ₂ (NH ₂) ₂	A	23,74	26,24	19,48	0,25	23,55	26,35	19,80
KPO ₂ (NH ₂) ₂	A	20,89	23,10	29,15	0,15	20,45	22,85	29,55
RbPO ₂ (NH ₂) ₂	B	15,52	17,16	47,35	0,40	14,90	17,35	47,80
CsPO ₂ (NH ₂) ₂	B	12,29	13,59	58,31	0,60	11,50	14,00	58,90
Be _{1/2} PO ₂ (NH ₂) ₂	B	28,15	31,12	4,53	0,65	27,50	30,85	5,00
	C				0,80	27,30	30,80	5,10
Mg _{1/2} PO ₂ (NH ₂) ₂	B	26,14	28,90	11,35	0,25	25,85	28,65	11,55
Ca _{1/2} PO ₂ (NH ₂) ₂	B	23,35	26,92	17,42	0,15	22,95	26,40	17,45
	C				=	23,12	26,80	17,65
Sr _{1/2} PO ₂ (NH ₂) ₂	B	20,18	22,30	31,56	0,20	19,65	21,90	31,80
	C				0,20	19,80	22,10	31,15
Ba _{1/2} PO ₂ (NH ₂) ₂	B	17,15	18,92	41,95	0,40	16,80	18,80	42,20
	C				0,55	16,85	18,85	42,35

^a Theoretischer Wert: 0 % N—NH₄.

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte und analytische Verfahren

Die kombinierten thermogravimetrischen und differentialthermischen Untersuchungen wurden am Gerät „Derivatograph“ System F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM-Budapest) in einem trockenen Stickstoffstrom (10 Liter/Std.) bei Temperaturanstieg von 1,6–1,9°C/min aufgenommen. Die stark schäumenden Proben (Na-, K- und Rb-Diamidophosphat) wurden vor der thermischen Analyse mit Aluminiumoxidpulver vermischt. Die Röntgen-Diffraktionspulverdiagramme wurden nach geläufiger Technik auf dem Gerät „Röntgen-Diffraktograph URS 50i“ mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung aufgenommen. Die mikroskopischen Untersuchungen wurden am Schmelzpunktgerät HMK 68/2210 der Firma F. Küstner's Nachf. K. G. Dresden bei 100facher Vergrößerung und Aufheizgeschwindigkeit 4°C/min durchgeführt. Der Gesamt-Stickstoffgehalt der Proben wurde nach saurer Hydrolyse volumetrisch mit dead-stop Indikation des Äquivalenzpunktes mit einer Natriumhypochlorit-Maßlösung bestimmt⁵. Der Ammoniak-Stickstoff wurde nach Entfernung des Amido-Stickstoffs mittels Natriumnitritlösung und wegoxydieren des Nitritüberschusses durch Bromwasser, sowie Entfernen des Bromüberschusses durch Natriumsulfidlösung, volumetrisch⁵ bestimmt. Der Amido-Stickstoffgehalt ergibt sich aus der Differenz Gesamtstickstoff – Ammoniakstickstoff. Die Reproduzierbarkeit dieser Methodik wurde an 20 Proben verifiziert. Aus 40 Untersuchungen ergab sich eine relative Fehlerstreuung für zwei parallele Bestimmungen von $s = \pm 0,128$. Der Phosphorgehalt der Proben wurde nach einer modifizierten Lorenz-Methode⁶ bestimmt. Die Bestimmung des Kaliums erfolgte gravimetrisch als Tetraphenylborkalium, die übrigen Alkalimetalle wurden flammenphotometrisch⁷ bestimmt. Das Beryllium wurde gravimetrisch als $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und das Barium als Sulfat bestimmt. Das Calcium wurde als Oxalat gefällt und dieses volumetrisch⁸ bestimmt, Magnesium und Strontium wurden komplexometrisch⁹ bestimmt. Die Reinheitskontrolle der Präparate und die Identifikation der einzelnen Oligomeren in den Kondensationsprodukten wurde mit Hilfe der absteigenden Papierchromatographie⁴ durchgeführt. Zur Anwendung kam Papier Whatman Nr. 1, Bahnlänge 40 cm, Entwicklungsdauer der Chromatogramme 15–20 Stunden bei Raumtemperatur. Einige in Wasser schwer lösliche Kondensationsprodukte wurden vor dem Auftragen auf den Startpunkt der Chromatogramme in einer alkalischen Komplexon-III-Lösung aufgelöst.

TABELLE II

Röntgen-Diffraktionspulverdiagramm von Magnesium-Diamidophosphat

2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>
7,75	10	25,25	30	35,0	20
9,45	25	26,45	30	37,6	10
12,6	8	27,8	55	39,5	13
17,6	63 (III)	28,5	50	42,0	13
19,25	100 (I)	29,3	30	48,75	15
21,00	33	31,4	25	49,9	10
23,55	38	33,8	55	51,9	7
24,3	65 (II)	34,5	23	55,00	7
				59,3	7

Darstellung der Diamidophosphate

Die Diamidophosphorsäure $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$ wurde nach Brauer¹⁰ und das wasserfreie Natrium- und Kalium-Diamidophosphat auf bekannte Weise¹ zubereitet. Das Rubidium- und Cäsium-Diamidophosphat wurden durch Konversion von Silber-Diamidophosphat mit dem entsprechenden Chlorid dargestellt. Die Abscheidung dieser Salze erfolgte nach Abfiltrieren des Silberchlorids durch Acetonzugabe zum Filtrat. Die Diamidophosphate der Erdalkalimetalle wurden durch Neutralisation von wäßrigen Diamidophosphorsäurelösungen mit den entsprechenden Hydroxiden oder durch Konversion von Silber-Diamidophosphat mit den entsprechenden Bromiden dargestellt und aus den wäßrigen Lösungen durch Äthanolzugabe isoliert. Die Ergebnisse der chemischen Analysen der zubereiteten Diamidophosphate sind in Tabelle I zusammengefaßt. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist eine teilweise hydrolytische Spaltung des Diamidophosphats nur schwer zu umgehen. Die dargestellten Proben sind deshalb, wie aus der Nachweisbarkeit einer gewissen Menge von Ammoniumionen hervorgeht, stets durch kleine Mengen ihrer Hydrolysenprodukte verunreinigt. Diese Verunreinigungen treten jedoch auf den Kontrollchromatogrammen und auf den Röntgen-Diffraktionspulverdiagrammen nicht in Erscheinung und beeinflussen auch nicht die Ergebnisse der Kondensationsversuche. Alle dargestellten Diamidophosphate stellen weiße, in Wasser gut lösliche Substanzen dar. Die Diamidophosphate der Erdalkalimetalle sind außerordentlich hygroskopisch, weshalb es nicht möglich war, die Röntgen-Diffraktionspulverdiagramme dieser Verbindungen aufzunehmen. Die Röntgen-Diffraktionspulverdiagramme der Alkali-Diamidophosphate zeigen die Tabellen II bis V, wo 2θ den Diffraktionswinkel in Grad und I die entsprechenden Werte der relativen Intensitäten der Diffraktionslinien darstellen. Das Beryllium-Diamidophosphat ist röntgenamorph.

Die thermische Polykondensation

Die Diamidophosphate der Alkalimetalle zeigen beim Erwärmen die typische „Schäumungsreaktion“. Die Intensität dieser Reaktion sinkt in der Reihe $\text{K} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen liegen unterhalb ihrer, aus den Thermogrammen hervorgehenden

TABELLE III

Röntgen-Diffraktionspulverdiagramm von Calcium-Diamidophosphat

2θ	I	2θ	I	2θ	I
7,85	5	22,30	12	34,7	5
9,18	100 (I)	23,60	20	35,3	12
11,00	10	24,20	8	36,0	15
11,60	10	25,10	12	36,9	5
12,80	12	25,40	15	38,35	5
13,60	15	26,20	40 (III)	42,50	5
18,35	5	27,10	45 (II)	42,9	5
19,25	10	29,20	15	44,8	5
19,70	35	29,50	25	45,3	5
20,10	10	30,9	5	46,1	5
21,70	35	31,9	8		

Maximaltemperaturen der Kondensationsreaktionen. Die thermische Polykondensation verläuft deshalb hier in der Schmelzphase und die Intensität der „Schäumungsreaktion“ steht in direkter Beziehung zur Dichte und Viskosität der jeweiligen Schmelze. Die Schmelzpunkte der Diamidophosphate der Erdalkalimetalle liegen oberhalb 360°C. Da bei diesen Verbindungen die Kondensationsreaktionen nicht in der Schmelzphase ablaufen, tritt hier auch keine „Schäumungsreaktion“ auf. Die Werte der Temperaturmaxima der einzelnen Diamidophosphate sind in Tabelle VI zusammengefaßt. Sie wurden aus den thermogravimetrischen (TGA) Kurven der entsprechenden Derivatogramme (Abb. 1a—1i) entnommen.

Der Verlauf der Kondensationsreaktionen unter isothermalen Bedingungen wurde in der auf Abb. 2 wiedergegebenen Apparatur verfolgt. Jede Probe wurde vor der Reaktion im Vakuum über P_4O_{10} 2 Stunden bei 70°C getrocknet. Während der Kondensationsreaktion wurde durch die Apparatur ein trockener Stickstoffstrom geleitet, der das im Laufe der Reaktion freigesetzte Ammoniak in eine Vorlage mit 2%iger Borsäure ableitete, in welcher es kontinuierlich azidimetrisch bestimmt wurde. Der Verlauf der die Kondensationsreaktionen charakterisierenden Ammoniakfreigabe ist für die einzelnen untersuchten Diamidophosphate aus den Abb. 3 bis 5

TABELLE IV

Röntgen-Diffraktionspulverdiagramm von Strontium-Diamidophosphat

2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>
7,00	100 (I)	23,60	3	31,20	2
13,75	7	26,25	2	38,50	2
20,60	8 (III)	27,60	20 (II)	41,80	3
21,20	2	28,75	2	49,15	3

TABELLE V

Röntgen-Diffraktionspulverdiagramm von Barium-Diamidophosphat

2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>	2 θ	<i>I</i>
7,8	12	31,5	28	46,3	13
9,9	100 (I)	32,15	43	47,5	7
15,9	40	33,05	13	48,5	8
16,2	30	33,95	40	51,0	7
18,95	40	35,4	17	52,0	15
19,6	45	38,2	20	53,9	8
21,98	23	39,2	15	55,0	7
25,3	73 (III)	39,8	15	56,6	7
28,5	75 (II)	41,8	18	58,1	5
29,5	10	42,5	25		

ersichtlich. Die Kondensationstemperaturen wurden nach den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analysen (Abb. 1a–1i) gewählt. Bei den Diamidophosphaten der Erdalkalimetalle (Abb. 4 und 5) wurde der Verlauf der Kondensationsreaktionen bei zwei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Obwohl die Elektronegativität und damit auch die Basizität des Phosphors geringer ist als die des Stickstoffs, tritt bei kovalenter Bindung dieser beiden Elemente in einigen Fällen, wie z.B. bei der Verbindung¹¹ $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_2$, der Phosphor als basi-

TABELLE VI

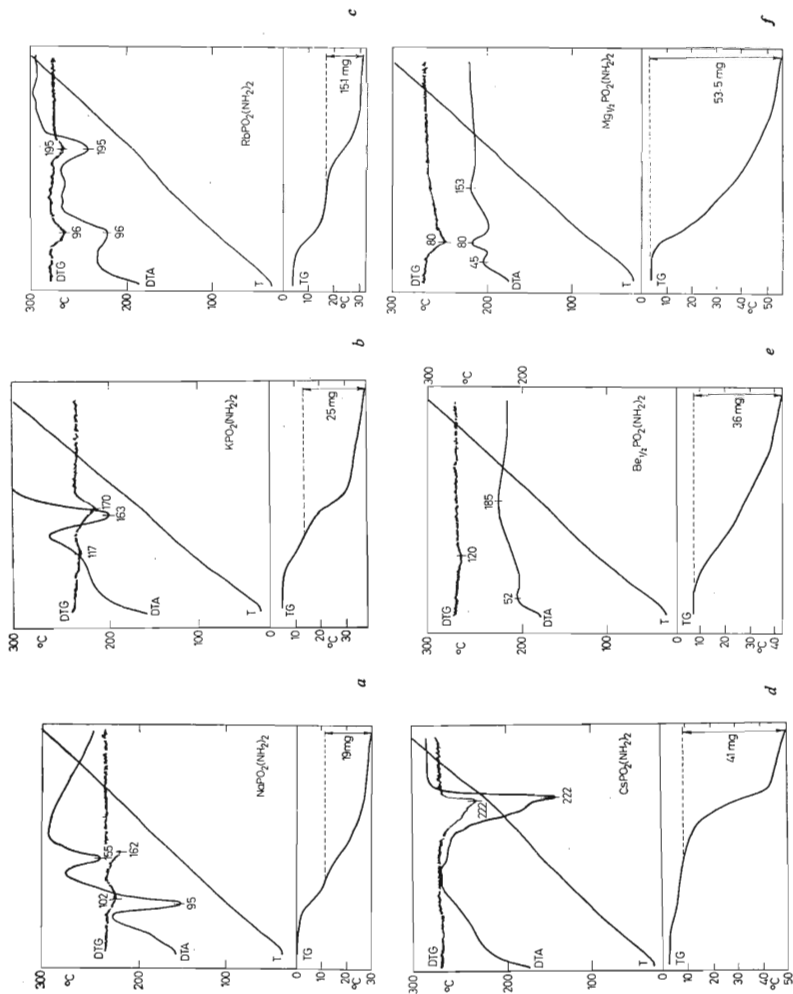
Aus den DTG-Kurven der Derivatogramme bestimmte Temperaturmaxima der Kondensationsreaktionen der Diamidophosphate

Diamidophosphat	°C	Diamidophosphat	°C
$\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$	162	$\text{Be}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	120
$\text{KPO}_2(\text{NH}_2)_2$	170	$\text{Mg}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	80
$\text{RbPO}_2(\text{NH}_2)_2$	195	$\text{Ca}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	185
$\text{CsPO}_2(\text{NH}_2)_2$	222	$\text{Sr}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	105
		$\text{Ba}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	142

TABELLE VII

Geschwindigkeitskonstanten k und Aktivierungsenergien E_a der thermischen Kondensationsreaktionen der Erdalkali-Diamidophosphate

Diamidophosphat	k $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	E_a kcal mol^{-1}
$\text{Be}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	k_{130} 3,08 ± 0,11	9,67 ± 0,48
	k_{170} 9,15 ± 0,15	
$\text{Mg}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	k_{110} 14,09 ± 0,27	7,27 ± 0,22
	k_{150} 34,80 ± 0,30	
$\text{Ca}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	k_{180} 3,65 ± 0,05	10,52 ± 0,48
	k_{220} 8,20 ± 0,18	
$\text{Sr}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	k_{110} 6,34 ± 0,12	13,50 ± 0,20
	k_{150} 33,90 ± 0,35	
$\text{Ba}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$	k_{150} 13,23 ± 0,20	7,97 ± 0,23
	k_{190} 30,00 ± 0,28	



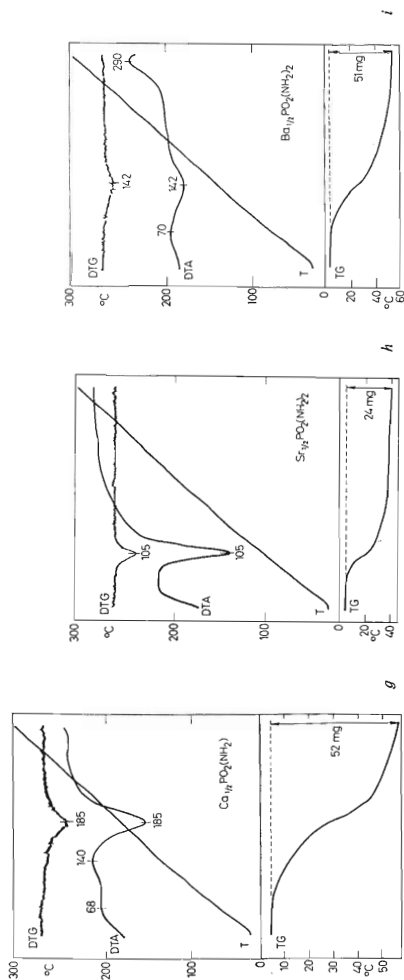


ABB. I

Derivatogramme der Diamidophosphate

a Natrium-, *b* Kalium-, *c* Rubidium-, *d* Cäsium-, *e* Beryllium-, *f* Magnesium-, *g* Kalzium-, *h* Strontium-, *i* Barium-Diamidophosphat.

schere Komponente in Phosphor-Stickstoff-Verbindungen auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem induktiven Effekt zu suchen, der durch die Interaktion des freien Elektronenpaares am Stickstoff und einem unbesetzten d -Orbital des Phosphors zustande kommt. Die Basizität des Phosphoratoms kann allgemein durch Substitution mit nukleophilen Liganden erhöht werden. Für die einfache Bindung P—N wurde die Kernentfernung¹² 1,77 Å berechnet, der in linearen Verbindungen eine Energie¹³ von 66,8 kcal/mol zukommt.

Die Amidogruppen an den Diamidophosphaten haben unterschiedliche Eigenschaften. An der freien Diamidophosphorsäure stellte diese Verhaltensunterschiede bereits Stokes¹⁴ fest. Die Infrarotspektren^{15,16} dieser Säure weisen auf die Struktur eines „inneren Ammoniumsalzes“ $\text{H}_3\text{N}^+\text{PO}_2\text{NH}_2$ mit unterschiedlichen Bindungsstärken P—N hin. Die Bindung P—N⁺H₃ ist durch die positive Ladung am Stickstoffatom abgeschwächt, während die Bindung P—NH₂ durch teilweise dative $p\pi - d\pi$ -Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und einem freien d -Orbital am Phosphor verstärkt wird.

Wie zu erwarten, führt die Erwärmung der freien Diamidophosphorsäure zu Ammonium-Imidophosphaten¹⁷, während bei den Alkali-Diamidophosphaten lineare Diamido-Imidopolyphosphate mit Amidogruppen an den Kettenenden gebildet^{1,18} werden. Die geringe Elektronegativität der Alkalimetallatome wirkt hier einer durch Polarisation bedingten Abschwächung der P—N-Bindungen entgegen. Es kommt deshalb in größerem Ausmaße der induktive Effekt des Stickstoffs auf die Basizität des Phosphors zur Auswirkung. Die Amidogruppen werden als Elektronendonore

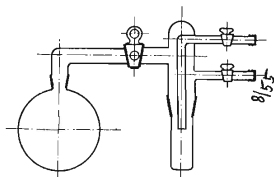


ABB. 2

Schematische Darstellung der Apparatur für die thermische Polykondensation

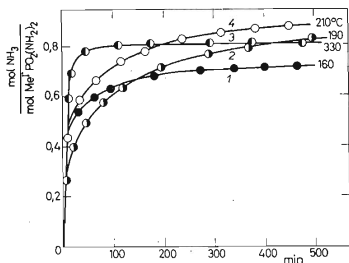


ABB. 3

Verlauf der thermischen Polykondensationsreaktionen der Alkali-Diamidophosphate
 1 $\text{NaPO}_2(\text{NH}_2)_2$; 2 $\text{KPO}_2(\text{NH}_2)_2$; 3 $\text{CsPO}_2(\text{NH}_2)_2$; 4 $\text{RbPO}_2(\text{NH}_2)_2$.

festgehalten. Während eine der beiden Amidogruppen der Diamidophosphate verhältnismäßig leicht an Kondensationsreaktionen teilnimmt, ist nach Wegkondensieren der ersten Amidogruppe die zweite Amidogruppe infolge der Dativbindung reaktionsträger und die Kondensationstendenz der kettenendständigen Amidogruppen an den sich ausbildenden Diamido-Imidopolyphosphate sollte mit steigender Kettenlänge absinken.

Die Differenz der Elektronegativitäten zwischen den einzelnen Alkalimetallen ist zu gering, um experimentell schärfer in Erscheinung zu treten. Bedeutend markanter kann jedoch der Einfluß der Atomradien der Alkalimetalle auf den Kondensationsablauf zur Auswirkung kommen. Dieser im Prinzip sterische Einfluß wird besonders in Beziehung zu den Werten der Temperaturmaxima der Kondensationsreaktionen hervortreten. Der homogene Ablauf der Kondensationsreaktionen ermöglicht bei den Diamidophosphaten der Alkalimetalle die Verfolgung dieser Abhängigkeit. Abb. 6 zeigt die Beziehungen zwischen den Atomhalbmessern der Alkalimetalle und den aus den TGA-Kurven entnommenen Temperaturmaxima der Kondensationsreaktionen. Die Kurve dieser Beziehung zeigt einen deutlichen Knick beim Atomhalbmesserswert $2,14 \text{ \AA}$. Bei den Diamidophosphaten der Metalle mit Atomhalbmessern größer als $2,14 \text{ \AA}$ tritt, verursacht durch sterische Hemmungen, eine markante Vergrößerung der Aktivierungsenergie ihrer Kondensationsreaktionen auf. Die Temperaturmaxima der Kondensationsreaktionen der Alkali-Diamidophosphate sind linear proportional zum Ionengewicht (Abb. 7). Die diese Beziehung ausdrückende Gerade schneidet die x-Koordinate bei einem 149°C entsprechenden Wert. Diese

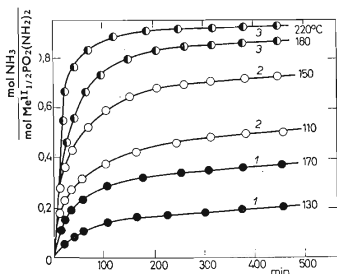


ABB. 4

Verlauf der thermischen Polykondensationsreaktionen von Be-, Mg-, und Ca-Diamidophosphat bei verschiedenen Temperaturen

1 $\text{Be}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$; 2 $\text{Mg}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$;

3 $\text{Ca}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$.

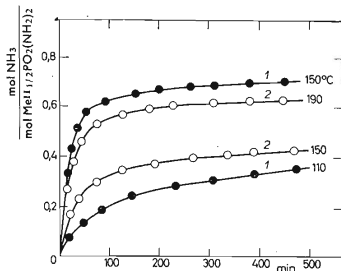


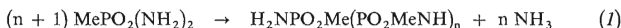
ABB. 5

Verlauf der thermischen Polykondensationsreaktionen von Sr- und Ba-Diamidophosphat bei verschiedenen Temperaturen

1 $\text{Sr}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$; 2 $\text{Ba}_{1/2}\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2$.

Temperatur kann deshalb als die tiefste Temperatur angesehen werden, bei der die Kondensationsreaktionen der Alkali-Diamidophosphate noch ablaufen können.

Bei der thermischen Kondensation der Alkali-Diamidophosphate werden nach dem Reaktionsschema



ausschließlich lineare polykondensierte Diamido-Imidopolyphosphate¹ gebildet. In thermodynamischer und kinetischer Hinsicht handelt es sich hierbei um Polykondensationsreaktionen bifunktioneller Moleküle, deren Verlauf im ersten Stadium der Polykondensation einer Reaktion zweiter Ordnung entspricht und im Endstadium der Polykondensation dann formell in eine Reaktion dritter Ordnung übergeht¹⁹. Von dieser Erwägung gingen offensichtlich auch Coover jr. und Mitarbeiter²⁰ aus, die das Anfangsstadium der thermischen Kondensationsreaktion des Phenyldiamidophosphats als Reaktion zweiter Ordnung auswerteten.

Bei den Diamidophosphaten der Erdalkalimetalle verlaufen die Kondensationsreaktionen infolge der hohen Schmelzpunktwerte dieser Verbindungen im nicht-homogenen Medium. Der Einfluß sterischer Effekte der Erdalkalimetallatomhalbmesser ist deshalb stark verzeichnet und der Einfluß dieses Faktors auf die Temperaturmaxima der Kondensationsreaktionen konnte in diesem Falle nicht sicher nachgewiesen werden. Die DTA-Kurven der diesbezüglichen Derivatogramme weisen ne-

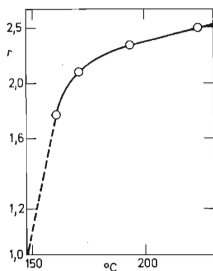


ABB. 6

Logarithmische Beziehung zwischen den Atomhalbmessern der Alkalimetalle und den Temperaturmaxima der Polykondensationsreaktionen der Alkali-Diamidophosphate

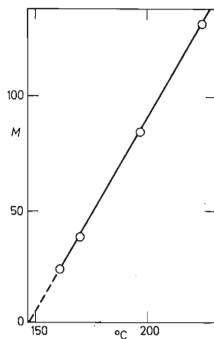


ABB. 7

Beziehung zwischen dem Atomgewicht der Alkalimetalle und den Temperaturmaxima der Polykondensationsreaktionen der Alkali-Diamidophosphate

keiten der einzelnen Teilreaktionen bezeichnen. Die isothermale Polykondensation der Alkali-Diamidophosphate verläuft im Bereich des Temperaturmaximums fast ausschließlich unter Ausbildung von Diamido-Imidopolyphosphaten durch gegenseitige Reaktionen der einzelnen Oligomere mit dem monomeren noch im System vorhandenen Diamidophosphat (Reaktionen $a, b, c, \dots i$), wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktionen in der Reihe $a b c \dots i$ absinkt. Gegenseitige Reaktionen der oligomeren Diamido-Imidopolyphosphate (z.B. die Reaktionen X, Y, Z) treten erst bei höheren Temperaturen merklich in Erscheinung, wobei auch hier die Reaktivität der Amido-Endgruppen scharf mit der Kettenlänge des reagierenden Oligomers absinkt. Das allmähliche Abklingen der isotherm geführten Reaktionen ist das Ergebnis des Konzentrationsrückgangs der reaktionsfähigen Amidogruppen.

Es kann vorausgesetzt werden, daß der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auch für die Erdalkali-Diamidophosphate gilt, unterschiedliche Reaktionsbedingungen (der heterogene Reaktionsablauf) gestatten hier jedoch keine quantitativen Schlußfolgerungen.

LITERATUR

1. Klement R., Bieberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 285, 74 (1956).
2. Klement R., Bär H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 300, 221 (1959).
3. Klement R., Gassner K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 320, 235 (1963).
4. Bieberacher G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 285, 86 (1956).
5. Řezáč Z., Figarová M.: Z. Anal. Chem. 176, 115 (1960).
6. Spengler W.: Z. Anal. Chem. 110, 321 (1937).
7. Dvořák J., Rubeška I., Řezáč Z.: *Laboratorní praxe plamenové fotometrie*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
8. Tomiček O.: *Kvantitativní analýza*. Herausgegeben von Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1954.
9. Přibil R.: *Komplexony v chemické analýze*. Academia, Prag 1957.
10. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart 1954.
11. Burg A. B., Slota jr. P. J.: J. Am. Chem. Soc. 80, 1107 (1958).
12. Bullen G. J.: J. Chem. Soc. 1962, 3193.
13. Fowell P. A., Mortimer C. T.: J. Chem. Soc. 1959, 2913.
14. Stokes H. N.: Am. Chem. J. 16, 123 (1894).
15. Frei J., Steger E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 342, 195 (1966).
16. Steger E.: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 61, 1004 (1957).
17. Becke-Goehring M., Sambeth L.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 297, 287 (1958).
18. Kadič K., Waněk W.: diese Zeitschrift 37, 735 (1972).
19. Jungers J. C., Balceanu J. C., Coussemant F., Eschard F., Giraud A., Hellin M., Leprince P., Limido G. E.: *Chemická kinetika*. Academia, Prag 1963.
20. Coower Jr. H. W., McConnel R. L., Shearer Jr. N. H.: Ind. Eng. Chem. 52, 412 (1960).

Übersetzt vom Autor (W.W.).