

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### HOCHTEMPERATURHYDROLYSE VON $\text{PCl}_3$ und $\text{PBr}_3$ . NACHWEIS VON MOLEKULAREM $\text{HO-P=O}$

Hansgeorg Schnöckel<sup>a</sup>; Stepfan Schunck<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anorganisch Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, FRG

**To cite this Article** Schnöckel, Hansgeorg and Schunck, Stepfan(1988) 'HOCHTEMPERATURHYDROLYSE VON  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$ , NACHWEIS VON MOLEKULAREM  $\text{HO-P=O}$ ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 39: 1, 89 – 90

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808072859

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072859>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# HOCHTEMPERATURHYDROLYSE VON $\text{PCl}_3$ und $\text{PBr}_3$ . NACHWEIS VON MOLEKULAREM $\text{HO}-\text{P}=\text{O}$

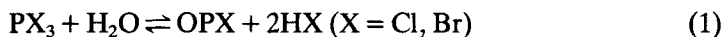
HANSGEORG SCHNÖCKEL und STEPFAN SCHUNCK

*Anorganisch Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D 4400 Münster, FRG*

(Received March 21, 1988)

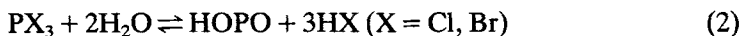
Molecular metaphosphoric acid HOPO is formed in an high-temperature reaction between  $\text{PX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and  $\text{H}_2\text{O}$ . It is characterised as matrix isolated species by IR spectroscopy.

Kürzlich haben wir über die partielle Hochtemperaturhydrolyse von gasförmigem  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$  zu  $\text{OPCl}$  und  $\text{OPBr}$  berichtet<sup>1</sup>.



Diese Moleküle konnten aus den jeweiligen Gleichgewichtsgasmischungen in Edelgasmatrizen abgeschreckt und IR spektroskopisch identifiziert werden. Die Oxidhalogenide  $\text{OPCl}$  und  $\text{OPBr}$  haben wir erstmals vor einigen Jahren durch partielle Enthaloxygenierung von  $\text{OPX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Silber bei ca 1200 K erhalten<sup>2,3</sup>. Nach unseren Hydrolyseversuchen<sup>1</sup> ist mit ihrer Existenz auch bei technischen Prozessen zu rechnen, in denen mit Trihalogeniden bei hohen Temperaturen gearbeitet wird.

Heute berichten wir über erste Versuche zur Darstellung molekularer Phosphoriger Säure HOPO. Hierzu werden  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{PBr}_3$  bei etwa 1000 K mit einem Überschuß  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt:



Es wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Versuchsanordnung verwendet. Der Partialdruck der Ausgangsstoffe  $\text{PX}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird außerhalb des Kryostaten über den Dampfdruck mit geeigneten Temperaturbädern eingestellt. Anschließend wird das Reaktionsgasgemisch mit einem Überschuß an Argon (ca. 1:200) auf einer He-gekühlten Cu-Scheibe ausgefroren und IR-spektroskopisch untersucht<sup>4</sup>. Hierbei zeigt sich, daß mit zunehmendem  $\text{H}_2\text{O}$  Partialdruck zunächst OPX auf Kosten von  $\text{PX}_3$  gebildet wird. Bei großem  $\text{H}_2\text{O}$  Überschuß nimmt schließlich die Intensität der OPX Banden ab und zwei intensive Absorptionen bei  $1252.6 \text{ cm}^{-1}$  und  $841.0 \text{ cm}^{-1}$  werden beobachtet. Ihr Intensitätsverhältnis bleibt unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konstant. Sie müssen also dem gleichen Molekül zugeordnet werden. Da diese Banden sowohl in Versuchen mit  $\text{PCl}_3$  als auch in denen mit  $\text{PBr}_3$  bezüglich ihrer Wellenlänge exact gleich sind ( $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ), ist der Schluß zwingend, daß das gebildete Molekül kein Halogenatom mehr enthält.

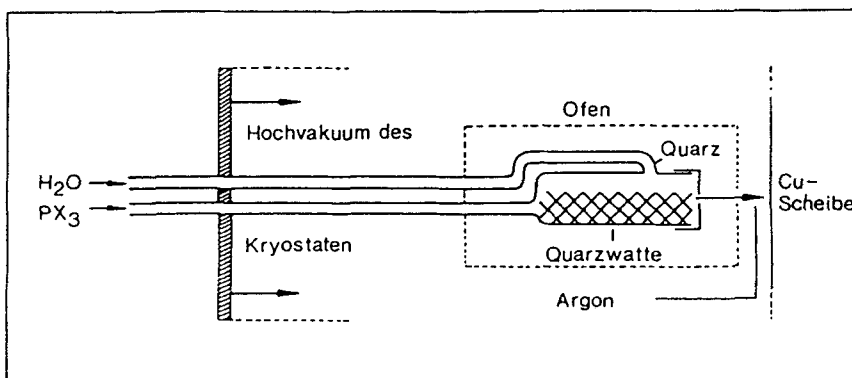


ABBILDUNG 1 Knudsenzelle aus Quarzglas für die Hydrolyse der  $PX_3$ -Verbindungen.

Die gemessenen Bandenlagen entsprechen der Erwartung für eine Spezies, die sowohl PO-Doppelbindungen als auch PO-Einfachbindungen enthält. Um diese Zuordnung ( $\nu(P=O)$ :  $1252.6\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(P-O)$ :  $841.0\text{ cm}^{-1}$ ) abzusichern, haben wir anschließend Versuche mit  $^{18}\text{O}$  angereichertem  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß zusätzlich zu den o.g. zwei Absorptionen nur noch jeweils eine weitere auftritt:  $1207.5\text{ cm}^{-1}$  und  $809.6\text{ cm}^{-1}$ . Das bedeutet, daß in dem fraglichen Molekül nur eine doppelt gebundene und eine einfach gebundene PO-Gruppe auftritt.

Sämtliche Beobachtungen lassen sich nur mit der Bildung eines Moleküls der Struktur  $\text{HO}-\text{P}=\text{O}$  in Übereinstimmung bringen<sup>5</sup>. Darüberhinaus zeigen erste Modellrechnungen, daß die berechneten  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebungen mit den gemessenen gut übereinstimmen<sup>6</sup>.

Ergänzende Untersuchungen mit a) einer Interpretation auch intensitätsschwächerer Banden, b) einer Normalkoordinatenanalyse zur Frage des hier vorliegenden Isomeren (cis/trans), c) Versuchen mit  $\text{D}_2\text{O}$  und d) ab initio SCF Rechnungen<sup>7</sup> befinden sich in Vorbereitung.<sup>8</sup>

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der DFG und des Fond der Chemischen Industrie unterstützt.

## LITERATUR

1. H. Schnöckel und S. Schunck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 161 (1987).
2. M. Binnewies, M. Lakenbrink und H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497**, 7 (1983).
3. M. Binnewies, M. Lakenbrink und H. Schnöckel, *High Tem. Science* **22**, 83 (1986).
4. Es wurde ein FIR Spektrometer verwendet (Bruker IFS 113v). Weitere technische Einzelheiten wurden bereits früher beschrieben: z.B. R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schunck und H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7905 (1986).
5. Bei der beschriebenen Bildung von HOPO bleibt außerdem die für P günstige Oxidationszahl III der Ausgangsverbindungen  $PX_3$  erhalten.
6. Nach dem Zweimassenmodell berechnet man folgende  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  Verschiebungen:  $46.8\text{ cm}^{-1}$  ( $1252.6\text{ cm}^{-1}$ );  $31.9\text{ cm}^{-1}$  ( $841.5\text{ cm}^{-1}$ ) (keine Anharmonizitätskorrektur). Die experimentellen Verschiebungen von  $45.1\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $31.6\text{ cm}^{-1}$  zeigen, daß es sich hier um fast reine PO-Schwingungen handelt, die kaum durch Kopplungen gestört sind.
7. Unsere bisherigen Rechnungen bestätigen diejenigen, die kürzlich publiziert wurden: L. L. Lohr und R. C. Boehm, *J. Phys. Chem.* **91**, 3203 (1987).
8. H. Schnöckel, H. Plitt und S. Schunck, in Vorbereitung.