

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 PCl_3 und PBr_3 , NACHWEIS VON MOLEKULAREM HO-P=O

Hansgeorg Schnöckel^a; Stephan Schunck^a

^a Anorganisch Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, FRG

To cite this Article Schnöckel, Hansgeorg and Schunck, Stephan(1988) 'HOCHTEMPERATURHYDROLYSE VON PCl_3 und PBr_3 , NACHWEIS VON MOLEKULAREM 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 PCl_3 und PBr_3 . NACHWEIS VON MOLEKULAREM $\text{HO}-\text{P}=\text{O}$

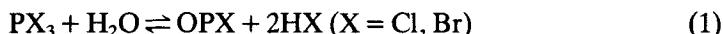
HANSGEORG SCHNÖCKEL und STEPFAN SCHUNCK

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

(Received March 21, 1988)

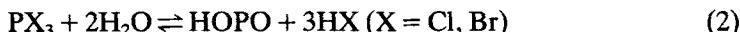
Molecular metaphosphoric acid HOPO is formed in an high-temperature reaction between PX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) and H_2O . It is characterised as matrix isolated species by IR spectroscopy.

Kürzlich haben wir über die partielle Hochtemperaturhydrolyse von gasförmigem PCl_3 und PBr_3 zu OPCl und OPBr berichtet¹.



Diese Moleküle konnten aus den jeweiligen Gleichgewichtsgasmischungen in Edelgasmatrizen abgeschreckt und IR spektroskopisch identifiziert werden. Die Oxidhalogenide OPCl und OPBr haben wir erstmals vor einigen Jahren durch partielle Enthalogenierung von OPX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Silber bei ca 1200 K erhalten^{2,3}. Nach unseren Hydrolyseversuchen¹ 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 PCl_3 bzw. PBr_3 bei etwa 1000 K mit einem Überschuß H_2O umgesetzt:



Es wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Versuchsanordnung verwendet. Der Partialdruck der Ausgangsstoffe PX_3 und H_2O 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 untersucht⁴. Hierbei zeigt sich, daß mit zunehmendem H_2O Partialdruck zunächst OPX auf Kosten von PX_3 gebildet wird. Bei großem H_2O Überschuß nimmt schließlich die Intensität der OPX Banden ab und zwei intensive Absorptionen bei 1252.6 cm^{-1} und 841.0 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 PCl_3 als auch in denen mit 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.

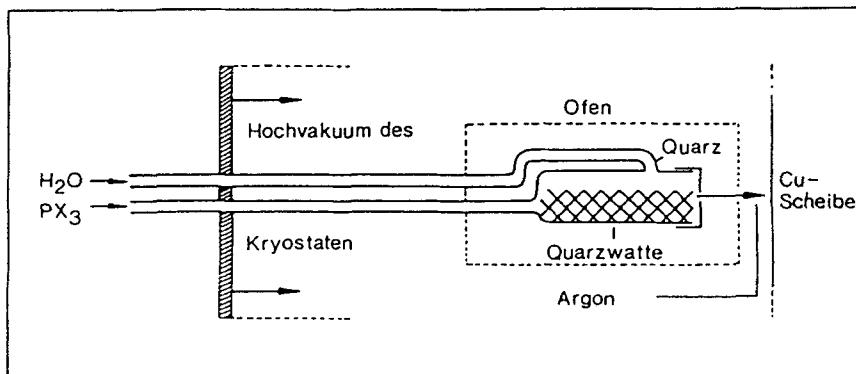


ABBILDUNG 1 Knudsenzelle aus Quarzglas für die Hydrolyse der PX_3 -Verbindungen.

Die gemessenen Bandenlagen entsprechen der Erwartung für eine Spezies, die sowohl PO-Doppelbindungen als auch PO-Einfachbindungen enthält. Um diese Zuordnung ($\nu(\text{P}=\text{O})$: 1252.6 cm^{-1} ; $\nu(\text{P}-\text{O})$: 841.0 cm^{-1}) abzusichern, haben wir anschließend Versuche mit ^{18}O angereichertem H_2O durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß zusätzlich zu den o.g. zwei Absorbtionen nur noch jeweils eine weitere auftritt: 1207.5 cm^{-1} und 809.6 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 bringen⁵. Darüberhinaus zeigen erste Modellrechnungen, daß die berechneten $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebungen mit den gemessenen gut übereinstimmen⁶.

Ergänzende Untersuchungen mit a) einer Interpretation auch intensitätsschwächerer Banden, b) einer Normalkoordinatenanalyse zur Frage des hier vorliegenden Isomeren (cis/trans), c) Versuchen mit D_2O und d) ab initio SCF Rechnungen⁷ befinden sich in Vorbereitung.⁸

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 Temp. 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 cm^{-1} (1252.6 cm^{-1}); 31.9 cm^{-1} (841.0 cm^{-1}) (keine Anharmonizitätskorrektur). Die experimentellen Verschiebungen von 45.1 cm^{-1} bzw. 31.6 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.