

Die Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Natriumnitrit

Von ROBERT C. BRASTED¹⁾, CHARLES R. NAESER²⁾ und JOHN W. GILJE³⁾

Inhaltsübersicht

Es wurde das System Natriumnitrit—Phosphoroxychlorid untersucht, um die neben Nitrosylchlorid entstehenden Reaktionsprodukte zu bestimmen. Dabei konnte entgegen früherer Darstellung kein NO gefunden werden. Die Reaktionsprodukte, die mittels gravimetrischer Analyse, stöchiometrischer Berechnung, der Destillation der gasförmigen Produkte und der röntgenographischen Untersuchung des festen Rückstandes bestimmt worden sind, bestätigen den durch Gleichung (1) dargestellten Reaktionsablauf:



Das Infrarotspektrum eines CCl_4 -Eluats des festen Rückstandes zeigt, daß keine POCl_3 -Additionsprodukte enthalten sind.

Das System Phosphoroxychlorid—Natriumnitrit ist bisher hauptsächlich bezüglich des flüchtigen Reaktionsproduktes Nitrosylchlorid, NOCl, untersucht worden.⁴⁾ Die Reaktion zwischen POCl_3 und NaNO_2 wurde von den Autoren und anderen als eine für die Herstellung von NOCl geeignete Methode beschrieben.⁵⁾

Als das einzige mit Sicherheit entstehende Reaktionsprodukt war bisher NOCl bekannt, obwohl Skinner glaubte, daß als Nebenprodukt auch NO entstünde. Die übrigen Reaktionsprodukte waren bislang nicht näher untersucht worden. Wenn NOCl das einzige flüchtige Produkt ist, wie unten näher diskutiert werden wird, sind die Ausbeuten der Reaktion, die weniger als 50% betragen, sehr niedrig. Höhere Ausbeuten scheinen als Folge der Tatsache, daß die Reaktionsmischung fest wird und POCl_3 einschließt, und dieses somit für die weitere Bildung von NOCl entfällt, nicht möglich.

Die chemische Analyse des Reaktionsgemisches, kombiniert mit der röntgenographischen Untersuchung des festen Rückstandes wie auch der

¹⁾ National Science Foundation and Fulbright Research Fellow, 1961. Universität Heidelberg, Anorg.-Chem. Institut.

²⁾ The George Washington University, Washington, D. C.

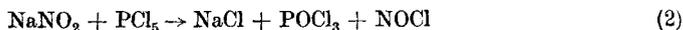
³⁾ Universität Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA.

⁴⁾ R. C. BRASTED, Thesis für M. A., Washington, 1939.

⁵⁾ G. S. SKINNER, J. Am. Chem. Soc. **46**, 731 (1924).

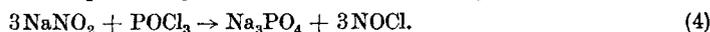
Infrarot-Untersuchung von Eluaten des Rückstandes, erlaubten nun, eine die Reaktion darstellende Gleichung zu formulieren.

Eine von NAQUET⁶⁾ für die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Natriumnitrit vorgeschlagene Reaktionsgleichung



ließ Rückschlüsse auf den Verlauf der Reaktion zu. In dem oben beschriebenen System findet offensichtlich zwischen NaNO_2 und POCl_3 keine weitere Reaktion statt, da das Phosphoroxychlorid aus dem System entfernt wird.

Für das System POCl_3 — NaNO_2 können die zwei Reaktionswege (3) und (4) in Frage kommen:



Beschreibung der Versuche und Ergebnisse

Zu 0,8 Molen NaNO_2 wurden langsam und unter Rühren in einer trockenen, sauerstofffreien Atmosphäre 0,23 Mole flüssiges POCl_3 zugetropft. Man ließ die Temperatur langsam bis auf 60° ansteigen, so daß die Reaktionsmischung flüssig blieb, ohne daß ein Verlust an POCl_3 auftrat. Das entwickelte NOCl wurde in Fallen kondensiert. Es konnte keine Bildung von NO beobachtet werden. NOCl wurde bei -10° kondensiert.

Analyse des Reaktionsrückstandes

Am Ende der Reaktion blieb ein harter Rückstand zurück. Unumgesetztes POCl_3 ließ sich daraus mit den üblichen Methoden nicht entfernen. Thermogravimetrische Kurven zeigen einen kontinuierlichen Gewichtsverlust, so daß nicht auf die Existenz definierter Additionsprodukte von POCl_3 geschlossen werden kann. Es ist jedoch möglich, daß definierte Produkte dieser Art darin enthalten und für die niedrigen Ausbeuten und die Bildung der viskosen Reaktionsrückstände vor der Verfestigung teilweise verantwortlich sind.

Bei den Phosphoranalysen des Rückstandes ist das darin enthaltene POCl_3 berücksichtigt. Der Rückstand wurde zunächst bei 110° getrocknet, um die Hauptmenge des darin enthaltenen POCl_3 zu entfernen. Eine bestimmte Menge des Rückstandes wurde dann zu überschüssiger 0,3 M NaOH gelöst, die Lösung mit HClO_4 auf einem pH von 8,4 gebracht und dann untersucht.

1. Orthophosphat

Das bei der Hydrolyse gebildete Orthophosphat wurde als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Daraus ergibt sich ein Gehalt des vorbehandelten Rückstandes an POCl_3 von 9,89%.

2. Gesamtphosphat

Sowohl nichtvorbehandelter wie auch durch Trocknung vorbehandelter Rückstand wurde in HCl-HNO_3 hydrolysiert und das Phosphat als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Nach Abzug des ursprünglich im Rückstand enthaltenen Orthophosphates ergibt sich daraus der Gehalt an Metaphosphat. Dieser beträgt 32,40%.

⁶⁾ A. NAQUET, Bull. Soc. Chim. 1, (Ser. 1), 158 (1858).

3. Chlorid

Der Gehalt an Cl wurde als AgCl bestimmt. Nach Berücksichtigung des aus POCl_3 stammenden Chlors ergab sich daraus ein Gehalt von 16,07% NaCl.

4. Natriumnitrit

Das im Rückstand enthaltene Natriumnitrit wurde gasanalytisch durch Umsetzung mit Amidosulfonsäure als N_2 bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von 41,70% NaNO_2 . Die Summation der Analysenwerte liefert insgesamt 98,47%. Bei Berücksichtigung der Analysenfehler und der Reinheit der Ausgangssubstanzen kann daraus geschlossen werden, daß die wäßrige Lösung der Reaktionsprodukte ausschließlich NaCl und NaPO_3 enthält. Orthophosphat wird bei der Reaktion zwischen POCl_3 und NaNO_2 nicht gebildet. Die Bildung von Nitrosylchlorid war schon früher festgestellt worden. Die von SKINNER berichtete Bildung von NO konnte nicht beobachtet werden. Weiter sieht man, daß NaCl und NaPO_3 im Molverhältnis 1:1 entstehen. Die Reinheit des NOCl, die durch Titration und Chloranalyse nachgewiesen worden ist, zeigt, daß es das einzige gasförmige Produkt ist. Hinter der Ausfrierfalle für NOCl konnten keine weiteren Gase beobachtet werden.

Gegen die Annahme, daß die Reaktionsgleichung (1) bzw. (3) die Reaktion richtig darstellt, mag man einwenden, daß die Analysen nach der wäßrigen Behandlung der Reaktionsrückstände gemacht worden sind. Es könnte sein, daß wohl in NaCl wie auch NaPO_3 Hydrolyseprodukte oder Produkte anderer wäßriger Reaktionen nach der Lösung des Rückstandes und nicht primäre Reaktionsprodukte sind.

Es wurden deshalb Proben des getrockneten Reaktionsrückstandes röntgenographisch untersucht. Der Rückstand wurde mit CCl_4 eluiert, um POCl_3 soweit wie möglich zu entfernen, und dann bei 85 bis 90° getrocknet. Die Analyse ergab, daß der Rückstand NaCl und Natriummetaphosphat enthielt. Die $[\text{NaPO}_3]_x$ zugeordneten Linien im Debyeogramm stimmten mit denen überein, die von handelsüblichem „Hexametaphosphat“ erzeugt werden.

Das Infrarotspektrum des CCl_4 -Eluats zeigte ausschließlich die Linien von CCl_4 und POCl_3 und enthält demnach keine POCl_3 -Additionsverbindung.

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die Reaktion zwischen Natriumnitrit und Phosphoroychlorid durch die Gleichung



wiedergegeben werden kann. Bei der Reaktion wird kein Na_3PO_4 gebildet.

Minneapolis, University of Minnesota, Institute of Technology, School of Chemistry.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1962.