

prismatisch geformten Kristalle mit Kantenlängen bis zu 10 mm spricht für die Kristallklasse  $D_{2h}$ , so daß die Raumgruppe  $D_{2h}^5$  (Pbmm) die wahrscheinlichste ist.

Mit Hilfe der pyknometrisch ermittelten Dichte von 2,62 ergibt sich die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu  $n = 4$ .

Der Versuch der vollständigen Strukturaufklärung wird gegenwärtig von Herrn Dr. *Lindqvist*, Uppsala, unternommen.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir aufrichtig für die Förderung der Untersuchung.

## Das Solvosystem Benzoylchlorid III. Das Verhalten seiner Lösungen an der Quecksilbertropfelektrode

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann und G. Schöber

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1957)

Es werden polarographische Versuche in Benzoylchlorid beschrieben. Die dabei auftretenden Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf werden auf Reaktion des Lösungsmittels mit dem Quecksilber zurückgeführt.

Obwohl in verschiedenen nichtwäßrigen Lösungsmitteln polarographische Messungen ausgeführt wurden, sind solche in Lösungen wasserfreier Chloride und Oxychloride noch nicht beschrieben worden. Bekanntlich reagiert Dischwefeldichlorid stürmisch mit dem Quecksilber, aber auch Arsen(III)-chlorid oder Phosphoroxychlorid bilden rasch eine dünne Salzsicht auf dem Metall. Daher haben polarographische Untersuchungen der Lösungen des Tetraäthylammoniumchlorids und des Pikrates nur stark ansteigende Ohmsche Gerade ergeben. Die Wirkung von Agar oder Gelatine konnte nicht untersucht werden, da sie bei Zimmertemperatur schwer löslich waren, beim Erwärmen in Phosphoroxychlorid aber verkohlten.

Da die Oberfläche des Quecksilbers unter wasserfreiem Benzoylchlorid längere Zeit blank zu bleiben scheint und erst nach mehreren Tagen eine dünne Haut wahrnehmbar wird, wurden einige polarographische Untersuchungen in diesem Solvens ausgeführt.

<sup>1</sup> II: V. Gutmann und H. Tannenberger, Mh. Chem. 88, 216 (1957).

Hierzu wurde das *Mercksche* Produkt verwendet, welches nach 3maliger Destillation über einer Kolonne bei Normaldruck eine Leitfähigkeit von  $9,2 \cdot 10^{-8}$  rez. Ohm bei  $20^\circ$  besaß. Die Messungen erfolgten gegen eine wäßrige Normalkalomelektrode in der von *Gutmann* und *Schöber*<sup>2</sup> beschriebenen Zelle. Zur Aufnahme der Polarogramme diente ein *Heyrovsky*-Polarograph, Type V 301, mit photographischer Registrierung. Um eine Reaktion der Lösungen mit dem Quecksilber möglichst auszuschalten, wurde unmittelbar nach dem Einfüllen der jeweils vor 24 Stdn. bereiteten Untersuchungs-lösungen in die Meßzelle mit der Aufnahme der Polarogramme begonnen.

Da Alkaliverbindungen in Benzoylchlorid entweder unlöslich sind oder, wie z. B. die Nitate, mit dem Lösungsmittel reagieren, wurden Tetraäthylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumpikrat als Leitsalze versucht. Tetrabutylammoniumjodid löste sich mit brauner, Tetraäthylammoniumpikrat mit hellgelber Farbe. Die Leitfähigkeit einer zirka 0,1 m Tetrabutylammoniumjodidlösung betrug  $9 \cdot 10^{-4}$  rez. Ohm; das Polarogramm zeigte eine gleichmäßig ansteigende Gerade. Ähnlich war es bei der zirka 0,1 m Lösung des Tetraäthylammoniumchlorids, deren Leitfähigkeit  $5 \cdot 10^{-4}$  rez. Ohm betrug.

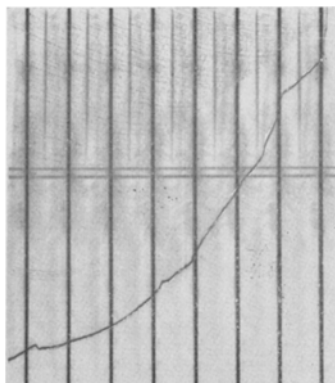


Abb. 1. Tetraäthylammoniumchlorid-lösung in Benzoylchlorid, zirka  $10^{-4}$ %ig an Methylviolett 6 B, Tropfzeit 2,5 Sek.

Demnach sind ohne Anwendung von Dämpfern die Verhältnisse in Benzoylchlorid ähnlich wie in wasserfreiem Äthylendiamin<sup>2</sup>: es bildet sich eine starke Strömung aus, welche die Ausbildung einer Konzentrationspolarisation verhindert. Methylrot, Methylorange, Methylenblau, Titangelb, Morin, Alizarinengelb, Thymolblau, Fuchsin, Phenolphthalein, Coffein, Gelatine, Agar, Brucin, Papaverin, Proccain und Codein erwiesen sich zur Dämpfung in Benzoylchlorid als ungeeignet. Hingegen vermochte eine zirka  $10^{-4}$ %ige Lösung von Methylviolett 6 B dämpfend zu wirken, doch konnte in diesem Fall nur eine Kurve mit stark überhöhtem Grundstrom und teilweise zerklüftetem Endanstieg erhalten werden (Abb. 1).

Da die verwendeten tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalze einwandfreie Polarogramme in wäßriger Lösung, wie auch in wasserfreiem Essigsäureanhydrid<sup>3</sup> ergaben, sind diese Erscheinungen nicht auf vorhandene Verunreinigungen zurückzuführen. Vielmehr dürfte eine Umsetzung zwischen Quecksilber und Benzoylchlorid erfolgen. Hiefür spricht

<sup>2</sup> V. *Gutmann* und G. *Schöber*, Mh. Chem. 88, 206 (1957).

<sup>3</sup> V. *Gutmann* und E. *Nedbalek*, unveröffentlicht.

neben dem schon erwähnten nach mehreren Tagen beobachtbaren Belag am Quecksilber die ausgeprägte Abhängigkeit der Grundstromabweichungen von der Tropfzeit. Mit Abnahme der Tropfgeschwindigkeit wird nämlich eine

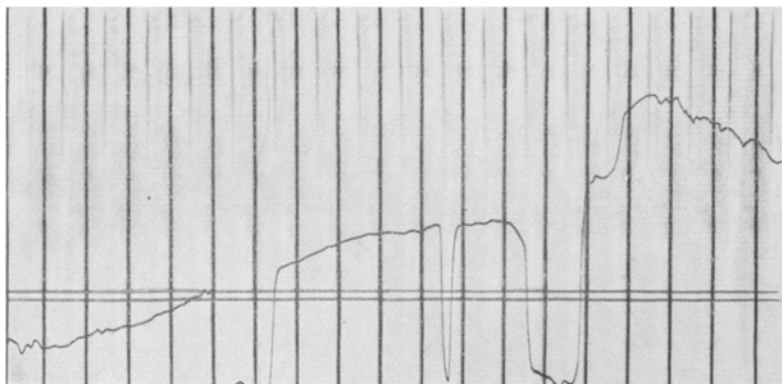


Abb. 2. Zirka 0,1 m Tetraäthylammoniumchloridlösung in Benzoylchlorid, zirka  $10^{-4}$ %ig an Methylviolett 6 B, Tropfzeit 6 Sek.

Zunahme der Anzahl der Minima beobachtet, welche bekanntlich durch Ausbildung von kontakthemmenden Absorptionsschichten am Queck-

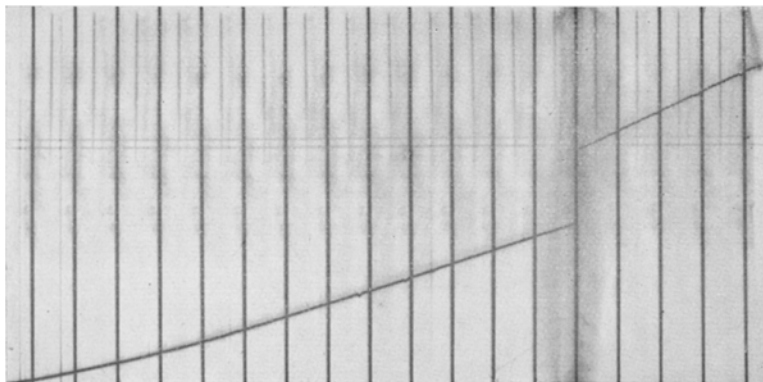


Abb. 3. Zirka 0,6 m Triäthylaminlösung in Benzoylchlorid, zirka  $10^{-4}$ %ig an Methylviolett 6 B, Tropfzeit 5 Sek.

silbertropfen hervorgerufen werden (Abb. 2). Auch bei Tropfzeiten unterhalb von 2 Sek. resultierten unbrauchbare Kurven.

Beim Triäthylamin wird ein scharfer Sprung bei  $-2,8$  V gefunden. Vor und nach diesem Potentialsprung sind Ohmsche Gerade zu beob-

achten. Abb. 3 zeigt die charakteristische Kurvenform. Beim Antimon(V)-chlorid werden zwei ähnliche Sprünge beobachtet, die bei  $-2,8$  V bzw.  $-3,5$  V liegen.

Tabelle 1. Polarographisches Verhalten einiger weiterer Stoffe in wasserfreiem Benzoylchlorid

Elektrolyt	Leitfähigkeit der zirka 0,1 m-Lösung in Benzoylchlorid	Polarographisches Verhalten bei Gegenwart von Methylviolett
Monochloressigsäure .....	$5 \cdot 10^{-6}$	Ohmsche Gerade
Trichloressigsäure .....	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Ohmsche Gerade
Phosphorpentachlorid .....	$4,5 \cdot 10^{-5}$	Ohmsche Gerade
p-Toluolsulfonsäurechlorid .....	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Ohmsche Gerade
Eisen(III)-chlorid .....	$4,1 \cdot 10^{-6}$ <sup>4</sup>	stark zerklüftete Gerade
Aluminiumchlorid .....	—	stark zerklüftete Gerade
Antimon(V)-chlorid .....	$3,0 \cdot 10^{-4}$	2 Sprünge (Abb. 4)
Triäthylamin .....	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1 Sprung (Abb. 3)

Es ist zu hoffen, daß die oszillographische Polarographie, bei welcher Kurven innerhalb eines Zeitraumes von  $10^{-2}$  Sek. aufgenommen werden

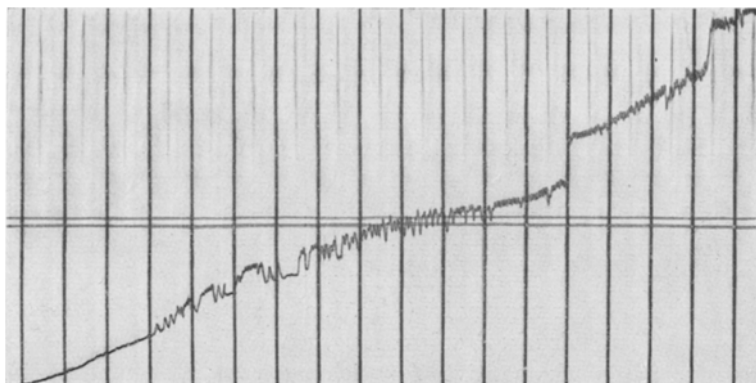


Abb. 4. Zirka 0,1 m Antimonpentachloridlösung, zirka  $10^{-4}$ %ig an Methylviolett 6 B, Tropfzeit 5 Sek.

können, für Untersuchungen in Benzoylchlorid geeignet sein wird. Versuche wurden in Angriff genommen.

<sup>4</sup> E. Wertyporoch und I. Kowalski, Z. physik. Chem. 166, 203 (1933).