

Gaspolarographie¹

Von

H. Dehn, V. Gutmann, H. Kirch und G. Schöber

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 5. September 1962)

Schwefeldioxid, Chlorwasserstoff, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Säurechloride sind in wasserfreiem Dimethylsulfoxid polarographisch erfaßbar; eine analytische Auswertung dieser Beobachtungen erscheint gegeben.

Einleitung

In wäßriger Lösung ist Sauerstoff polarographisch aktiv. Die direkte polarographische Erfassung von z. B. Kohlendioxid oder Schwefeldioxid, welche von analytischer Bedeutung sein könnte, ist in Wasser grundsätzlich unmöglich, da katalytische Wasserstoffwellen auftreten oder im alkalischen Gebiet eine Reduktion der Anionen unmöglich ist. In nicht-wäßrigen Lösungsmitteln sind keine systematischen Untersuchungen gemacht worden. Da in Dimethylsulfoxid ein sehr vielseitig anwendbares Lösungsmittel zur Verfügung steht, haben wir im Rahmen polarographischer Untersuchungen in diesem Lösungsmittel² das Verhalten einiger Gase studiert.

Experimenteller Teil

Die Reindarstellung von Dimethylsulfoxid und des Leitsalzes Tetraäthylammoniumperchlorat erfolgten wie beschrieben³. HCl wurde aus NaCl p. A. und H₂SO₄ dargestellt, H₂S aus Na₂S p. A. und H₂SO₄ und CO₂ aus Bicarbonat und H₂SO₄. SO₂ wurde einer Stahlflasche entnommen.

Die Gase wurden sorgfältig getrocknet, in einer bekannten Menge Dimethylsulfoxid gelöst und durch Verdünnen die entsprechenden Konzentrationen hergestellt.

¹ Zugleich 8. Mitt. der Reihe: „Polarographische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid“.

² 7. Mitt.: H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 877 (1962).

³ V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem. **171**, 339 (1959).

Die Messungen erfolgten mit einem PO 4-Gerät der Firma Radiometer und wurden bei konstanter Temperatur ausgeführt. Als Elektrolysensystem fand sowohl eine von *Gutmann* und *Schöber*⁴ beschriebene Anordnung als auch eine modifizierte konventionelle Zelle, welche extrem geringes Totvolumen besaß, Verwendung. Der Widerstand des Elektrolysensystems wurde mit einer Philips-Brücke bei 1000 Hz gemessen und bei den erhaltenen Halbwellenpotentialen jeweils eine Korrektur angebracht. Die Höhen der Niveaugefäße, die zur Auffindung der Natur der Grenzströme notwendig waren, wurden korrigiert⁵.

Schwefeldioxid

Schwefeldioxid wird, auch in beträchtlichen Mengen, von Dimethylsulfoxid praktisch augenblicklich gelöst. Eine vollkommene Entfernung des gelösten Gases, z. B. durch Ausblasen mit N₂, ist, auch nach längerer Spüldauer (90 Min.), nicht möglich. Die Lösung gibt eine gut ausgebildete Welle mit einem Halbwellenpotential von $-0,77$ V, deren Lage von der gelösten Menge SO₂ unabhängig ist. Die Elektrodenreaktion ist eindeutig irreversibel, der Grenzstrom durch Diffusion bedingt und daher der gelösten Menge SO₂ proportional. Der Einfluß von Wasserzusätzen ist gering (Tab. 1).

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale von Lösungen des Schwefeldioxids in Dimethylsulfoxid nach Zugabe von Wasser

Vol. % Wasser	$E_{1/2}$
0	$-0,77$ V
1	$-0,75$ V
5	$-0,72$ V

Oberhalb 5 Vol. % Wasserzusatz spaltet sich die Welle in zwei eng benachbart liegende Wellen.

Chlorwasserstoff

Wasserfreier Chlorwasserstoff löst sich gut in Dimethylsulfoxid. Ein vollständiges Ausblasen des gelösten Gases mit N₂ ist, auch bei langen Spülzeiten, nicht möglich. Man erhält eine gut ausgebildete Welle mit einem Halbwellenpotential von $-1,12$ V. Bei hoher HCl-Konzentration ist die Spaltung der Welle in eine Doppelwelle deutlich zu erkennen. Die Elektrodenreaktion ist irreversibel, der Grenzstrom durch Diffusion bedingt und daher von der gelösten Menge HCl abhängig. Der Einfluß von Wasser ist geringfügig (Tab. 2).

⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

⁵ V. Gutmann, P. Heilmayer und G. Schöber, Mh. Chem. **92**, 240 (1961).

Tabelle 2. Verschiebung des Halbwellenpotentials einer Lösung von Chlorwasserstoff in Dimethylsulfoxid durch Wasser

Vol. % Wasser	$E_{1/2}$
0	— 1,12 V
1	— 1,13 V
5	— 1,14 V
10	— 1,16 V
20	— 1,16 V

Kohlendioxid

Kohlendioxid wird praktisch augenblicklich von Dimethylsulfoxid gelöst; das Ausspülen aus der Grundlösung mittels Inertgas ist in sehr kurzer Zeit quantitativ möglich. Daher wurde eine Elektrolysenzelle mit extrem geringem Totvolumen verwendet, um ein Entweichen des Kohlendioxids aus der Lösung zu verhindern; die Messung erfolgte in diesem Falle gegen Bodenquecksilber. Dabei wurde eine gut ausgebildete Stufe mit dem Halbwellenpotential von — 2,24 V beobachtet. Die Derivierung der Welle zeigt, daß sie aus 3 Einzelwellen besteht. Eine Untersuchung der Abscheidungsart war daher unmöglich. Der Grenzstrom erwies sich als durch Diffusion bedingt und war mithin konzentrationsproportional. Der geringe Einfluß von Wasserzusätzen auf das Halbwellenpotential ist aus Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3. Einfluß von Wasser auf das Halbwellenpotential des Kohlendioxids in wasserfreiem Dimethylsulfoxid

Vol. % Wasser	$E_{1/2}$
0	— 2,24 V
1	— 2,25 V
5	— 2,25 V
10	— 2,29 V
20	— 2,29 V

Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff erwies sich in Dimethylsulfoxid als nur in geringen Mengen löslich. Sofern gegen Bodenquecksilber gearbeitet wird, sind infolge Reaktion der Lösung mit diesem die Potentialwerte von der Zusammensetzung der Lösung (z. B. Leitsalz, Depolarisator) abhängig und stark zu negativen Bereichen verschoben. Die gegen eine wäßrige Kalomelektrode gemessene H_2S -Welle ist gut ausgebildet und hat ein Halbwellenpotential von — 1,66 V, welches von der Konzentration unabhängig ist. Die Grenzströme sind durch Diffusion bedingt und daher

die Höhe derselben von der Konzentration abhängig. Bei Zugabe von 1 Vol. % H₂O ist die Stufe jedoch nicht mehr ausmeßbar. Die Elektrodenreaktion ist irreversibel.

Säurechloride

In Lösungen des Phosphoroxychlorids in Dimethylsulfoxid ist die bei $-1,10$ V auftretende Welle² von derjenigen des Chlorwasserstoffes ($-1,12$ V) überlagert, welche die Anwesenheit von HCl im Säurechlorid anzeigt. Eine Auswertung der Kurve, welche bei ca. $-1,10$ V liegt, ist demnach problematisch. In Lösungen von Acetylchlorid, Phenylphosphoroxydichlorid oder Benzoylchlorid wurden jeweils 2 Wellen erhalten. Die erste ist teilweise dem vorhandenen HCl zuzuschreiben, der demnach in allen hochgereinigten Säurechloriden vorhanden ist. Die zweite Welle dürfte dem jeweiligen organischen Substituenten zuzuschreiben sein. Zusatz von Wasser bewirkt einen Anstieg der HCl-Welle, während Lage und Form der Wellen dadurch nicht geändert werden.

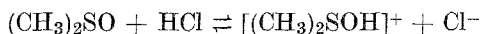
Tabelle 4. Halbwellenpotentiale von Säurechloriden in Dimethylsulfoxid

Substanz	$E_{1/2}$	
	1. Welle	2. Welle
POCl ₃	$-1,12$ V	$-1,10$ V
C ₆ H ₅ POCl ₂	$-1,12$ V	$-1,90$ V
CH ₃ COCl	$-1,12$ V	$-2,30$ V
C ₆ H ₅ COCl	$-1,12$ V	$-1,90$ V

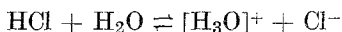
Diskussion

Da die Grenzströme durch Diffusion kontrolliert werden, ist eine Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration gegeben. In Verbindung mit der Beobachtung, daß geringe Zusätze von Wasser die Ergebnisse nicht ändern, ist die analytische Verwertbarkeit möglich. Von Vorteil sind die hohen Lösegeschwindigkeiten von SO₂ und CO₂. Die stark unterschiedlichen Halbwellenpotentiale dieser beiden Gase ($-0,77$ V für SO₂, $-2,24$ V für CO₂) gestatten die gleichzeitige Bestimmung beider Gase. Besonders sei auf die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der Methode, z. B. bei CO₂ (10^{-3} cm³ ergeben 1 μ A) hingewiesen.

Folgende Möglichkeiten bestehen für die Entladungsvorgänge: Bei HCl als potentielltem Elektrolyten wird das nach

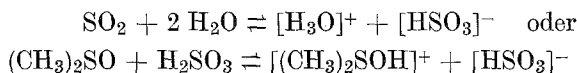


gebildete solvatisierte Proton entladen. Die Möglichkeit, daß HCl mit vorhandenem Wasser

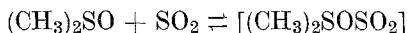


Hydroniumion bildet, welches abgeschieden wird, ist wenig wahrscheinlich, da die Änderungen des Halbwellenpotentials durch Wasserzusätze in erster Näherung den Änderungen der Diffusionspotentiale entsprechen, die mit der Methode des Bezugsions bestimmt wurden⁶.

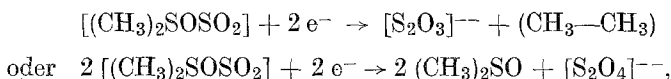
Bei SO₂ wären unter Zuhilfenahme geringer Wassermengen dieselben Vorgänge



denkbar. Die Abscheidung sollte dann bei demselben Potential wie bei HCl erfolgen oder ein ausgeprägter Einfluß von Wasserzusätzen auf die Lage der Welle feststellbar sein. Wasserzusatz bewirkt jedoch nur eine Änderung der Diffusionspotentiale. Die schwere Entfernbarkeit des SO₂ aus der Lösung läßt eine starke Solvatation vermuten:



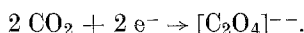
Für die Reduktion des Solvates kämen in Betracht:



wobei die erste Möglichkeit wegen des Ausbleibens einer Gasentwicklung (Äthan) unwahrscheinlich ist.

Die Verhältnisse bei H₂S können infolge Reaktion mit Quecksilber mit denjenigen der übrigen Gase nicht verglichen werden; es wäre jedoch möglich, daß ein ähnlicher Elektrodenmechanismus wie bei HCl vorliegt.

CO₂ könnte zu Oxalat reduziert werden:



Sämtliche Reduktionen könnten schließlich durch die Annahme erklärt werden, daß Solvatmoleküle leichter reduzierbar sind als Solvensmoleküle.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika und für die Überlassung des Lösungsmittels der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A. G., Wesseling.

⁶ G. Schöber und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **90**, 897 (1959).