

# Elektrochemische Untersuchungen in Phenylphosphoroxchlorid, 1. Mitt.

Von

V. Gutmann und G. Schöber

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

(Eingegangen am 18. September 1962)

Polarographische Messungen sind in Phenylphosphoroxdichlorid möglich. Allerdings ist der zur Verfügung stehende Potentialbereich stark eingengt. Das Verhalten einiger Ionen wird beschrieben.

## 1. Grundlösung

Zum Unterschied von anderen Säurechloriden<sup>1</sup> ist Phenylphosphoroxdichlorid gegenüber Quecksilber so beständig, daß sich polarographische Untersuchungen in seinen Lösungen als möglich erwiesen. Als Leitsalz bewährt sich Tetraäthylammoniumperchlorat in 0,05 m Lösung. Diese Lösung gibt bei minimaler Galvanometerempfindlichkeit eine sehr flache kinetisch bedingte Welle zwischen  $-0,1$  und  $-0,55$  V, deren Höhe durch stundenlanges Ausblasen mit trockenem Stickstoff etwa auf die Hälfte reduzierbar ist. Andererseits wird sie durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhöht, so daß sie wenigstens zum Teil auf letzteren zurückführbar ist, der als schwer entfernbare Verunreinigung im Lösungsmittel vorhanden ist. Unterhalb  $-0,9$  V beginnt ein steter Anstieg, der sich bis zum Ende des untersuchten Potentialbereiches ( $-3$  V) fortsetzt. Dieser kontinuierliche Anstieg wird nicht durch Stickstoffspülung beeinflusst und ist, da von der Höhe des Niveaugefäßes unabhängig, nicht als Kapazitätsstrom zu deuten. Tab. 1 zeigt, daß der Beginn des Stromanstieges von der Natur des Leitsalzes abhängig ist, so daß es sich um einen echten Leitsalzanstieg handeln kann. Andererseits könnte eine Reaktion des Lösungsmittels an der Tropfelektrode den Stromanstieg bedingen, welcher bei Änderung des Leitsalzes durch

<sup>1</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. 88, 404 (1957).

die veränderten Aktivitätsverhältnisse und Diffusionspotentiale beeinflusst wird, ohne daß der echte Leitsalzanstieg überhaupt erfaßt wird, wie dies in Acetanhydrid der Fall ist<sup>2</sup>.

Tabelle 1. Stufenfußpotentiale verschiedener Verbindungen in Phenylphosphoroxychlorid bei 21°

Salz	$E_F$ bei 10 $\mu$ A	$c_{\text{Leitsalz}}$
$[(C_2H_5)_4N][ClO_4]$	— 1,16 V	0,05
$[(C_3H_7)_4N] J$	Solvolyse, starke anodische Ströme	
$[(C_4H_9)_4N] J$	— 1,40 V	0,03
$[(C_6H_5)_4P] Br$	unlöslich	
$[(C_6H_5)_4As] Br$	— 0,09 V	0,05

Nach Zusatz von Kaliumperchlorat wird eine Welle bei — 0,9 V erhalten, also um 0,26 V vor der von Tetraäthylammoniumperchlorat, womit gezeigt ist, daß es sich um echte Leitsalzanstiege handelt.

Demnach ist die Spannungskoordinate in Phenylphosphoroxydichlorid gegenüber wäßriger Lösung beträchtlich kontrahiert, was durch das Diffusionspotential gegenüber der wäßrigen Bezugselektrode bedingt sein kann. Nach der Methode von Vlček<sup>3</sup> ergibt sich ein Diffusionspotential von etwa 1,1 V, vermutlich wegen des komplizierten Aufbaues der Diffusionsschicht, bedingt durch in ihr stattfindende hydrolytische Reaktionen.

Der enge Potentialbereich kann durch Messung gegen eine Quecksilbersulfatelektrode erweitert werden. Mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz erfolgt der Anstieg erst bei — 1,6 V. Der Reststrom weist bei — 0,9 V einen Knick auf; die Elektrokapillarkurve zeigt, daß sich bei diesem Potential der elektrokapillare Nullpunkt befindet.

## 2. Einfluß von Wasser

Zusatz auch geringer Mengen von Wasser (z. B. Luftfeuchtigkeit) bewirkt das Auftreten der durch Diffusion bedingten Welle bei — 0,35 V, welche teilweise dem Chlorwasserstoff zuzuschreiben ist. Eine von Chlorwasserstoff weitgehend freie Grundlösung bewirkt regelmäßiges und störungsfreies Tropfen der Kapillare. Mit zunehmendem Gehalt an Chlorwasserstoff wird das Tropfen unregelmäßiger. Werden Bromide oder Jodide als Leitsalze verwendet, so besitzt die Chlorwasserstoffstufe ein Maximum unterschiedlicher Steilheit; außerdem treten starke anodische Ströme auf.

<sup>2</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

<sup>3</sup> A. A. Vlček, Chem. Listy **48**, 1863 (1954).

## 3. Metallsalze

Die Halbwellenpotentiale der untersuchten Metallsalze (Tab. 2) liegen in der Nähe des Halbwellenpotentials von Kalium, vermutlich deshalb, weil die in Form der Perchlorate zugesetzten Metallionen Chlor-komplexe bilden. Die dazu erforderlichen Chloridionen müßten entweder vom Phenylphosphorochlorid selbst<sup>4</sup> oder von ursprünglich vorhandenem Chlorwasserstoff stammen. Zusatz von Chloridionen, z. B. in Form von Tetraäthylammoniumchlorid, bedingt keine meßbare Verschiebung der Wellen.

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale einiger Metallverbindungen in Phenylphosphorochlorid bei 21° C

Metallsalz	$E_{1/2}$	Bezugselektrode	
Mn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	— 0,85 V	gesätt. Kalomel	
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	— 0,75 V	gesätt. Kalomel	
KClO <sub>4</sub>	— 0,90 V	gesätt. Kalomel	
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	Ti (IV) → Ti (II)	— 0,72 V	gesätt. Sulfat
	Ti (II) → Ti (0)	— 1,03 V	
	Organischer Rest	— 1,40 V	
TiCl <sub>4</sub>	— 0,72 V	— 1,03 V	gesätt. Sulfat
FeCl <sub>3</sub>	abhängig von der Konzentration		
Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	— 0,85 V	gesätt. Sulfat	

Bei Depolarisatorkonzentrationen von  $c \sim 10^{-4}$  ist bei  $I = 0,025$  das Koordinationsverhalten durch die bevorzugte Bildung von Chlorokomplexen charakterisierbar, was schon früher auf Grund anderer Befunde an weniger verdünnten Lösungen vermutet worden war.

Die Abscheidungen der untersuchten Ionen erfolgen irreversibel, so daß die Wellen sehr flach sind. Verunreinigungen verschieben die Wellen katalytisch, ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von Komplexen.

Antimon(V)-chlorid ergibt eine durch Adsorption kontrollierte schlecht ausgebildete Stufe. Die Aluminiumstufe ist wegen eines Maximums nicht zur Vermessung geeignet. Eine langsame Einstellung der Komplexe-gleichgewichte zeigt sich beim Zinkperchlorat in zeitabhängigen Kurven. Beim Eisen(III)-chlorid sind die Stufen außerordentlich stark von der Konzentration abhängig. Eine so starke Konzentrationsabhängigkeit ist durch etwaige Autokomplexbildung allein nicht erklärbar, wohl aber durch Bildung höherer Aggregate, wie sie in Eisen(III)-chlorid-Lösungen in Phosphorochlorid durch konduktometrische<sup>5</sup> und kalorimetrische<sup>6</sup> Messungen gezeigt wurden.

<sup>4</sup> M. Baaz, V. Gutmann und T. S. West, Mh. Chem. **92**, 164 (1961).

<sup>5</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 729 (1959).

<sup>6</sup> V. Gutmann, F. Mairinger und H. Winkler, unveröffentlicht.

Der Diffusionskoeffizient von Kalium wurde nach der klassischen *Ilkovič*-Gleichung errechnet und zu  $1,30 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  gefunden. Der entsprechende Wert in Wasser beträgt  $2,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . Die Unterschiede mögen auf die stark verschiedenen Viskositäten der beiden Lösungsmittel zurückzuführen sein; qualitativ ist damit gezeigt, daß es sich um eine echte polarographische Stufe ohne Maximum zweiter Ordnung handelt.

Im positiven Potentialbereich liegen die Ionen edler Metalle, wie Kupfer und Silber, die sich somit der Erfassung entziehen.

### Experimenteller Teil

Nach dreimaliger Fraktionierung (Vakuum, Heizbandkolonne) des Phenylphosphoroxychlorids ( $\kappa = 7,05 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) wurden auch bei hohen Galvanometerempfindlichkeiten ( $10 \mu\text{A}$ , volle Skala) gut ausgebildete Grundströme erhalten. Die vollständige Reinigung eines bereits verwendeten Lösungsmittels war nicht mehr möglich. Die Reinigung des Leitsalzes erfolgte, wie an anderer Stelle beschrieben<sup>7</sup>. Biscyclopentadienyltitanchlorid (IV) wurde nach *Wilkinson* und *Birmingham*<sup>8</sup> dargestellt.  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  wurde aus  $\text{AgClO}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  in wasserfreiem Methanol gewonnen<sup>9</sup>. Die übrigen Produkte (Merck p. a.) wurden bei  $60^\circ\text{C}$  im Vak. getrocknet. Nach Herstellen der Lösungen in der Trockenkammer wurde mit trockenem  $\text{N}_2$  gespült. Allenfalls durch Hydrolyse entstandene Phenylphosphorsäuren verändern die anodischen Kurvenzüge, ohne zu stören.

Die Messungen erfolgten mit einem PO-4-Gerät von Radiometer unter Benützung des schon mehrfach erprobten Elektrolysensystems<sup>10</sup>.

Wir danken für die teilweise Unterstützung dieser Arbeit der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika und für die Überlassung des Phenylphosphoroxychlorids Herrn Dr. *L. E. Netherton*, Victor Chemical Works, Chicago Heights, U. S. A.

<sup>7</sup> *V. Gutmann* und *G. Schöber*, *Z. analyt. Chem.* **171**, 339 (1959).

<sup>8</sup> *G. Wilkinson* und *J. M. Birmingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954).

<sup>9</sup> *J. C. Acerete* und *R. U. Lecal*, *ref. Chem. Abstr.* **52**, 3577 (1958).

<sup>10</sup> *V. Gutmann* und *G. Schöber*, *Mh. Chem.* **88**, 206 (1957).