

Grundzüge einer elektrochemischen Bestimmung von Wasser und organischen Stoffen mit aktivem Wasserstoff^{1, 2}

Von

H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1962)

In Phenylphosphoroxydichlorid und seinen Mischungen mit inerten Lösungsmitteln, wie Chlorbenzol, werden an der Tropf-elektrode nach Zusatz von Chlorwasserstoff *Ohmsche* Gerade erhalten, deren Steigung konzentrationsproportional ist. Es wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, den durch quantitative Hydrolyse bzw. Alkoholyse entstehenden Chlorwasserstoff zu bestimmen.

1. Einleitung

Bei polarographischen Untersuchungen in Essigsäureanhydrid^{3, 4} wurde beobachtet, daß der Leitsalzanstieg von 0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat durch Wasser bzw. Essigsäure zu positiveren Potentialen verschoben wird. Eine solche Verschiebung tritt auch in wasserfreiem Äthylendiamin ein, wenn mehr als 0,5% Wasser zugegeben werden^{5, 6}. In Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid⁷ wird bei Zusatz von löslichen Salzen, wie auch von Wasser, eine *Ohmsche* Gerade mit wechselnder Steilheit des Anstieges erhalten. Ähnliche Erscheinungen wurden nun auch in Phenylphosphoroxychlorid beobachtet² und daher näher untersucht.

¹ Zugleich 2. Mitt. der Reihe: „Elektrochemische Untersuchungen in Phenylphosphoroxychlorid“.

² 1. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1353 (1962).

³ G. Schöber, V. Gutmann und E. Nedbalek, Z. anal. Chem. **180**, 115 (1962).

⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Angew. Chem. **70**, 104 (1959).

⁵ G. Schöber und V. Gutmann, Z. Elektrochem. **63**, 274 (1959).

⁶ G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **92**, 292 (1961).

⁷ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 404 (1957).

2. Grundsätzliche Beobachtungen

Zunächst zeigte sich, daß die Steilheit des Leitsalzanstieges schon von der Leitsalzkonzentration abhängt; je mehr Leitsalz in der Lösung vorhanden ist, um so steiler ist der Anstieg der Stromstärke (Abb. 1). Eine gleichartige Erscheinung wird bei konstantem Leitsalzgehalt durch Wasserzusatz bewirkt (Abb. 2), wobei als Leitsalze Tetraäthylammoniumperchlorat, Tetraäthylammoniumchlorid, Lithiumchlorid oder Calcium-

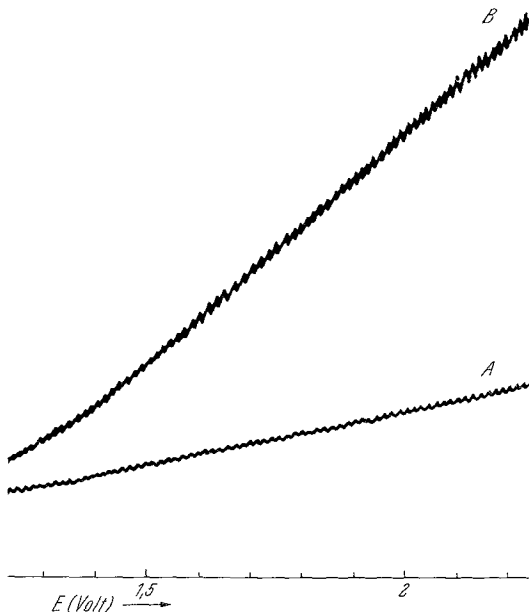


Abb. 1. Leitsalzanstieg in Phenylphosphoroxychlorid
 A 10^{-3} Mol/l $[(C_2H_5)_4N][ClO_4]$ B $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $[(C_2H_5)_4N][ClO_4]$

chlorid verwendet wurden. Da Einleiten von Chlorwasserstoff denselben Effekt gibt, ist der durch Hydrolyse entstehende Chlorwasserstoff dafür verantwortlich.

Reproduzierbare Resultate werden nur dann erhalten, wenn sauerstofffrei gearbeitet und stets frisch gereinigtes Quecksilber verwendet wird. Wechselnde Mengen Bodenquecksilber üben keinen Einfluß auf die gemessene Stromstärke aus. Als Wasserstandard wurde $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ verwendet, welches unlösliches $BaCl_2$ gibt.

Verdünnen mit inerten Lösungsmitteln, wie Aceton, Dioxan, Benzol, Monochlorbenzol oder Tributylphosphat, führt grundsätzlich zu denselben Ergebnissen. Die an wasserfreien Mischungen gemessenen Ströme sind verschieden, vermutlich auf Grund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten (Abb. 3). Ebenso wie Wasser verhalten sich auch organische Stoffe mit aktivem Wasserstoff, z. B. Methylalkohol oder Cetylalkohol (Abb. 4).

Da die Anstiege geradlinig erfolgen, ist die Aufnahme vollständiger Polarogramme nicht erforderlich; die Stromstärke bei einem einmal festgelegten Potential ist ein Maß der durch Alkohol- oder Wasserzusatz gebildeten Chlorwasserstoffmenge. Als Bezugspotential werden

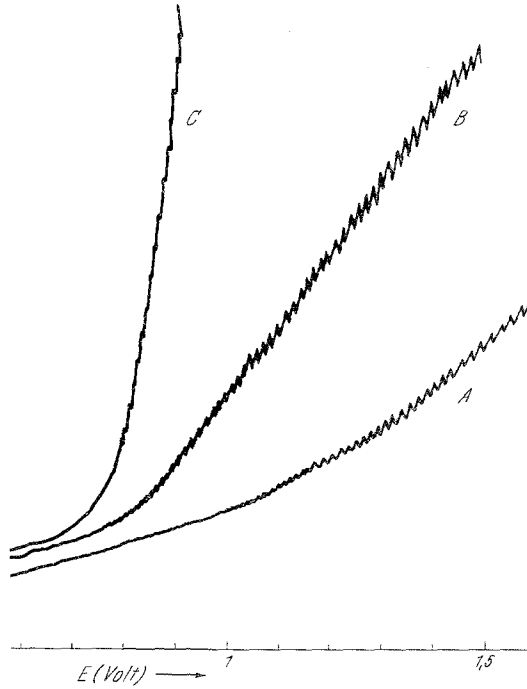


Abb. 2. Einfluß von Wasser auf den Leitsalzanstieg ($5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $[\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}] [\text{ClO}_4]$)
 A ohne Wasserzusatz B 1,5 Vol% Wasser C 5 Vol% Wasser

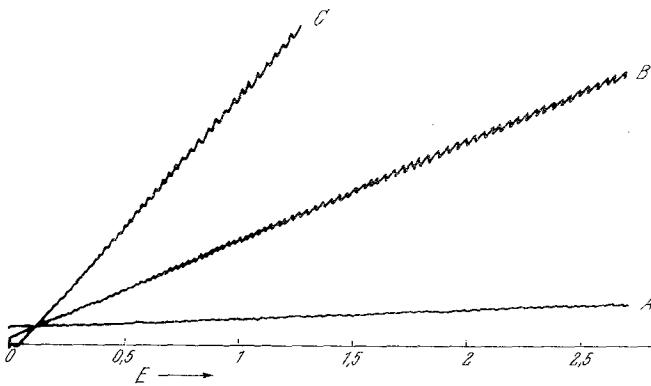


Abb. 3. Leitsalzanstieg in Abhängigkeit vom Lösungsmittel
 A 80 Vol% Benzol + 20 Vol% PhPOCl_2 B 60 Vol% Benzol + 40 Vol% PhPOCl_2
 C 50 Vol% Benzol + 50 Vol% PhPOCl_2

— 2,7 V vorgeschlagen (hohe Empfindlichkeit). Die Messungen werden bei 0° ausgeführt (geringer HCl-Dampfdruck, verringerte Reaktions-

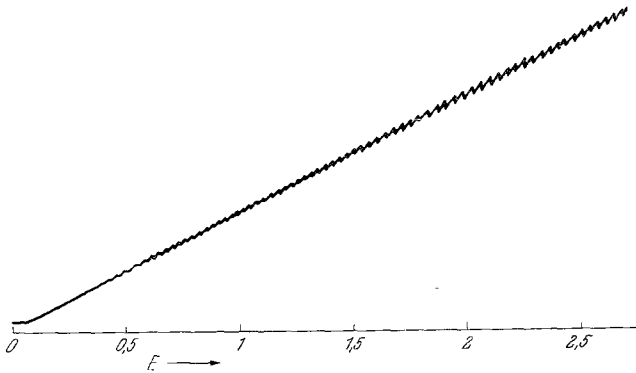


Abb. 4. Stromanstieg von 20 mg Methanol und 134 mg Cetylalkohol in 10 ml Grundlösung (80 Vol% Benzol + 40 Vol% PhPOCl_2). Die Kurve der Grundlösung wurde durch die Kompensationseinrichtung in die Abszisse verlegt

geschwindigkeit mit dem Bodenquecksilber, Eindringen von Luftfeuchtigkeit verursacht während der Messung keine Hydrolyse). Als Verdünnungsmittel bewährt sich Chlorbenzol wegen der Erniedrigung des Schmelzpunktes des Phenylphosphoroxydichlorids. Es wird ohne Leitsalz gearbeitet. Bei konstantem Abstand zwischen Anode und Kathode sind die Ergebnisse von der Füllhöhe unabhängig.

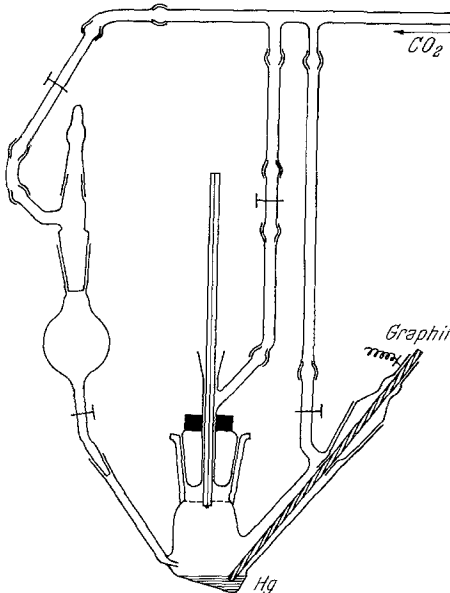


Abb. 5. Elektrolysenzelle

3. Elektrolysenzelle und Ausführung der Messung

3. Elektrolysenzelle und Ausführung der Messung

Abb. 5 zeigt eine Anordnung, die es gestattet, frei von Sauerstoff mit jeweils gereinigtem Quecksilber laufend zu messen. Bei Verwendung eines Platinstiftes zur Stromzuführung wurden periodische Stromschwankungen und in manchen Fällen eine stete langsame Änderung der

Stromstärke bei gleichem Potential beobachtet. Nach zahlreichen Versuchen wurde Graphit als geeignet befunden. Die Graphitelektroden erleiden durch den Gebrauch eine Aktivitätsabnahme, welche durch vor-

heriges Ausglühen verzögert, aber nicht ganz verhindert wird. Für die Mikrobestimmung von Wasser wird eine 1 ml fassende Elektrolysenzelle und eine Wägepipette, mit der die Grundlösung gemessen wird, verwendet.

Die Wasser oder aktiven Wasserstoff enthaltende Substanz wird in ein Gemisch aus 95% Phenylphosphoroxychlorid und 5% Chlorbenzol eingebracht und in einer verschlossenen Schliffflasche (Jodzahlkolben) auf 60°C erwärmt. Unter diesen Bedingungen sind Hydrolyse oder Alkohololyse quantitativ. Sodann wird gekühlt, in die Elektrolysenzelle

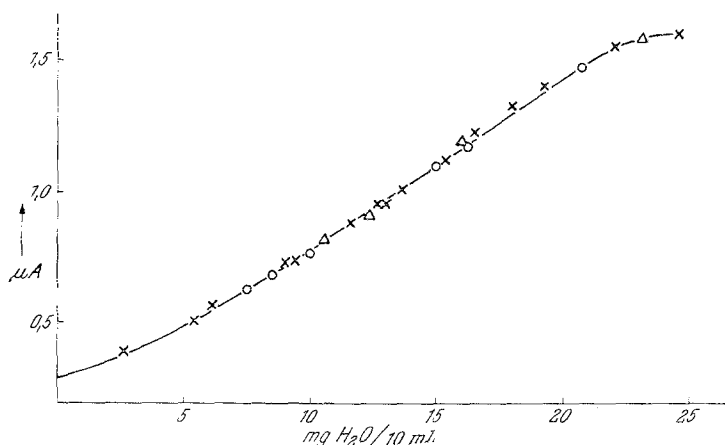


Abb. 6. Eichkurve

- x ... Cetylalkohol (ausgedrückt in mg H₂O/10 ml)
- o ... Methylalkohol (ausgedrückt in mg H₂O/10 ml)
- Δ ... BaCl₂ · 2 H₂O (ausgedrückt in mg H₂O/10 ml)

eingebracht, welche zuvor mit Inertgas gefüllt wurde, und ohne Öffnen der Zelle etwa 2 ml Bodenquecksilber eingedrückt, so daß die Spitze der Graphitanode in dieses eintaucht. Zweckmäßigerweise kann die Hydrolyse direkt in der Zelle stattfinden.

Nach Einsetzen der Tropfkapillare wird bei —2,7 V die Stromstärke gemessen. Da die Höhe des Niveaugefäßes oberhalb der durch den Rückdruck bedingten Mindesthöhe ohne Einfluß auf die Stromstärke ist, kann zur Verringerung der Oszillation mit großer Höhe gearbeitet werden.

4. Analytische Verwertbarkeit

Abb. 6 zeigt die Eichkurve für BaCl₂ · 2 H₂O, Methylalkohol und Cetylalkohol in einem Gemisch von 95% Phenylphosphoroxychlorid und 5% Chlorbenzol. Bei Verwendung von 1 ml Grundlösung ergeben 5 · 10⁻⁴ g Wasser einen Stromanstieg um 70%; eine solche Wassermenge ist bei der Verbrennung von etwa 2,8 mg einer organischen Substanz mittleren Wasserstoffgehaltes zu erwarten. Der Stromanstieg ist mit

einem Fehler von $\pm 1\%$ erfaßbar. An Stelle eines Polarographen kann ein speziell konstruiertes Gerät verwendet werden, welches die Stromstärke beim Bezugspotential sofort registriert⁸.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika und für die Überlassung des Phenylphosphoroxychlorids Herrn Dr. *L. E. Netherton*, Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill., gedankt.

⁸ Hierüber wird gesondert berichtet werden.