

Elektrochemische Untersuchungen in Phenylphosphorochlorid, 3. Mitt.¹

Von

H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Dezember 1962)

Die Stromeffekte in leitsalzfreien Elektrolytlösungen in Phenylphosphorochlorid—Chlorbenzol-Gemischen ergeben analytische Möglichkeiten, wie die Bestimmung geringerer Li-Mengen neben K, Na und Ba, die Bestimmung von Ca in Zn, von Co in „Reinnickel“, die quantitative Erfassung von Spuren Überchlorsäure in gewissen Salzen, von Bromid und Bromat in Natriumchlorid oder die Bestimmung von Spuren Ca und Mg in Wasser.

Vor kurzem wurde gezeigt, daß der Einfluß des Chlorwasserstoffes auf die i — V -Kurven in Mischungen von Phenylphosphorochlorid und Chlorbenzol zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden kann¹. Wesentlich größere Effekte treten auf, sobald stärker dissoziierende Stoffe in analogen leitsalzfreien Lösungsmittelgemischen gelöst wurden. Diese können bis zu 100mal größer sein als bei Chlorwasserstoff (Tab. 1, Abb. 1).

Der Wassergehalt derartiger Elektrolyte kann dabei folgendermaßen erfaßt werden: Es wird der Stromeffekt der wasserhaltigen Salzlösung gemessen, der gebildete Chlorwasserstoff mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff, entfernt und abermals gemessen. Die Differenz der beiden Messungen geht auf den Wassergehalt zurück, während die zweite Messung ein Maß für den Salzgehalt ist. Natürlich müssen jeweils entsprechende Eichkurven verwendet werden.

¹ 2. Mitt.: H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1357 (1962).

Im Lösungsmittelgemisch Phenylphosphoroxychlorid—Chlorbenzol geben unlösliche Stoffe keinen meßbaren Effekt. Die Löslichkeiten können durch Variation des Mischungsverhältnisses beträchtlich verändert werden. Die geringe Löslichkeit von Kaliumchlorid oder

Tabelle 1. Stromstärkemessungen gesättigter Elektrolytlösungen in 95 Vol. % PhPOCl_2 + 5 Vol. % $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei $-2,7\text{ V}$ und 20° C

Elektrolyt	μA	Elektrolyt	μA
HCl*	0,8	CaCl_2	300
KCl	2,7	FeCl_3	300
NaCl	3,5	NaBr	50
CdCl_2	1,0	KBr	6
NiCl_2	1,2	KClO_4	10
ZnCl_2	10	NH_4ClO_4	32
CoCl_2	18	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	150
SrCl_2	35	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	150
LiCl	300	NaClO_4	200

* $c = 10\text{ mg-Aequiv./10 ml}$ Lösung.

Natriumchlorid äußert sich nicht mehr im i — V -Diagramm in einem Gemisch von 40 Vol. % Phenylphosphoroxydichlorid und 60 Vol. % Chlorbenzol. In dieser Mischung sind Lithiumchlorid und Calciumchlorid reichlich löslich, so daß es möglich ist, sehr geringe Mengen Lithium oder Calcium im Überschuß von Natrium und Kalium quan-

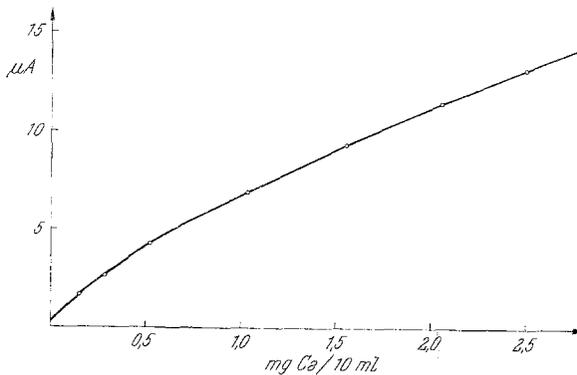


Abb. 1. Eichkurve für CaCl_2 in 95 Vol. % Phenylphosphoroxydichlorid und 5 Vol. % Chlorbenzol

titativ zu erfassen, sofern man das Gemisch vorher in die Chloride übergeföhrt hat.

Natrium kann von Kalium getrennt werden, wenn man die Perchlorate verwendet. Natriumperchlorat gibt einen starken Stromeffekt im Gegensatz zum sehr schwer löslichen Kaliumperchlorat. Die geringe Löslich-

keit schwer löslicher Stoffe kann schon in der Eichkurve Berücksichtigung finden.

Durch Ionenaustausch kann das schwer lösliche Calciumcarbonat in lösliches Calciumchlorid übergeführt werden. Da dieses einen etwa 100mal größeren Stromeffekt gibt als der wenig dissoziierte Chlorwasserstoff, welcher zur Umsetzung verwendet werden kann, wird die Empfindlichkeit der Wasserbestimmungsmethode¹ um etwa 2 Größenordnungen erhöht.

Im folgenden werden einige Anwendungsbeispiele gegeben:

a) *Lithiumbestimmung neben großen Mengen Natrium, Kalium und Barium.* Das Gemisch der Chloride wird in einer Mischung von 50 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid und 50 Vol.% Chlorbenzol 2 Stdn. bei 60° gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in der Zelle dekantiert, HCl ausgeblasen, thermostatiert und gemessen. 0,1 mg Lithium in 10 ml Reaktionsmischung erhöhen den Strom auf das 5fache; 5 p. p. m. Lithium sind im Chloridgemisch quantitativ bestimmbar.

b) *Calciumbestimmung in Zink.* Die Legierung wird in HCl gelöst und abgedampft. Der Rückstand wird in 40% Phenylphosphoroxychlorid und 60% Chlorbenzol gelöst und nach dem Ausblasen bei 0° gemessen. Der Anteil des geringfügigen dissoziierten Zinkchlorids wird auf Grund von Eichkurven berücksichtigt.

c) *Bestimmung von Kobalt in „Reinnickel“.* Das Metall wird in HCl gelöst und 2mal zur Trockene eingedampft. Die Chloride werden bei 60° in 50% Phenylphosphoroxydichlorid und 50% Chlorbenzol gelöst, HCl ausgeblasen und bei 0° die Stromerhöhung gemessen. Der Stromanstieg ist dem Kobaltgehalt proportional. Empfindlichkeit: 0,01% Co.

d) *Bestimmung von Überchlorsäure in Natriumhydrogensulfat.* HClO₄ wurde aus NaClO₄ + H₂SO₄ gewonnen. Zur Bestimmung von HClO₄ in der zurückbleibenden NaHSO₄-Lösung wird mit NaOH neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wird in der Elektrolysenzelle im Lösungsmittelgemisch erwärmt, wobei NaClO₄ gelöst wird. Dann wird HCl ausgeblasen und bei 0° gemessen. 10 p. p. m. HClO₄ sind im Salzgemisch bestimmbar.

e) *Bestimmung der Summe von Natriumbromid und Natriumbromat in Natriumchlorid.* Zur Feststellung der Gesamtmenge Bromid und Bromat wird das Salzgemisch in schwefeliger Säure gelöst, eingedampft, mit Na₂CO₃ neutralisiert und erneut eingedampft. Der Rückstand wird in 50% PhPOCl₂ + 50% C₆H₅Cl aufgenommen und nach dem Ausblasen bei 0° gemessen. NaCl und Na₂SO₄ sind unlöslich, die Stromerhöhung entspricht dem Gehalt an Natriumbromid und Natriumbromat.

f) *Bestimmung der Summe von Spuren Calcium und Magnesium in Wasser.* 500 ml des Wassers werden eingengt, mit Bariumhydroxid versetzt und CO₂ eingeleitet. Der Niederschlag enthält quantitativ Ca und Mg als Carbonate. Es wird eingedampft und in 10 ml der Mischung aus Phenylphosphoroxydichlorid und Chlorbenzol 2 Stdn. auf 60° erhitzt, wobei die Chloride entstehen. Da sowohl Bariumcarbonat als auch Bariumchlorid praktisch unlöslich sind, ist der Stromanstieg ausschließlich auf die Chloride des Calciums und Magnesiums zurückzuführen. 1 p. p. m. gibt nach Aus-

blasen des Chlorwasserstoffes eine 6fache Erhöhung der Stromstärke des reinen Lösungsmittelgemisches.

Auf Grund der systematischen Untersuchung der Stromeffekte von Salzen in Gemischen verschiedener Zusammensetzung werden sich noch viele empfindliche Trennungsmethoden ausarbeiten lassen.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir der Regierung der USA. Herrn Dr. *L. E. Netherton*, Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill. danken wir für die Überlassung von Phenylphosphoroxydichlorid.