

Elektrochemische Untersuchungen in Phenylphosphoroxydichlorid, 4. Mitt.¹

Von

H. Dehn und **G. Schöber**

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Dezember 1962)

Es wird über Strom—Spannungskurven in Phenylphosphoroxydichlorid berichtet, welche mit verschiedenen Elektrodenkombinationen erhalten wurden. Die bei der Polarographie leit-salzfrier Phenylphosphoroxydichloridlösungen beobachteten Erscheinungen werden auf Migrationsströme zurückgeführt.

1. Elektrodenkombinationen

In einem leitsalzfreien Gemisch von 95 Vol. % Phenylphosphoroxydichlorid und 5 Vol. % Chlorbenzol ergeben polarographische Messungen eine durch den Koordinatenursprung gehende Gerade^{1, 2}, deren Anstieg der Konzentration an gelöstem Chlorwasserstoff proportional ist.

Wie bereits berichtet, werden reproduzierbare Resultate der HCl-Bestimmung in PhPOCl₂-Gemischen mit einer Tropfelektrode und einer Bodenquecksilberanode mit Graphitzuleitung erhalten. Diese wurde nach den im folgenden beschriebenen Versuchen aufgefunden:

Die Meßergebnisse bei Verwendung einer konventionellen Anordnung (Tropfelektrode—Bodenquecksilber) sind infolge starker Streuungen nicht brauchbar (Abb. 1).

Die Kombination Tropfkathode—Tropfanode wurde mit Kapillaren ähnlichen Durchmessers bei einem Elektrodenabstand von 18 mm erprobt. Nach Variierung des Quecksilberdruckes wurde eine ähnliche Tropfgeschwindigkeit beider Elektroden erreicht, so daß eine vermess-

¹ 3. Mitt.: H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **94**, 312 (1963).

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

bare Aufzeichnung der Stromstärke (bei $-2,7$ V) möglich wurde. Der Strom war jedoch nicht konstant, sondern fiel laufend ab.

Wird ein Platindraht als Kathode gepolt, so ist die Stromkonstanz zunächst besser als bei der Verwendung zweier Tropfkapillaren. Nach einiger Zeit fällt der Strom aber stetig ab (Vergiftung des Pt-Drahtes). Eine derartige Vergiftung kann durch Umpolen wieder rückgängig gemacht werden. Die „Vergiftung—Entgiftung“ des Pt-Drahtes ist be-

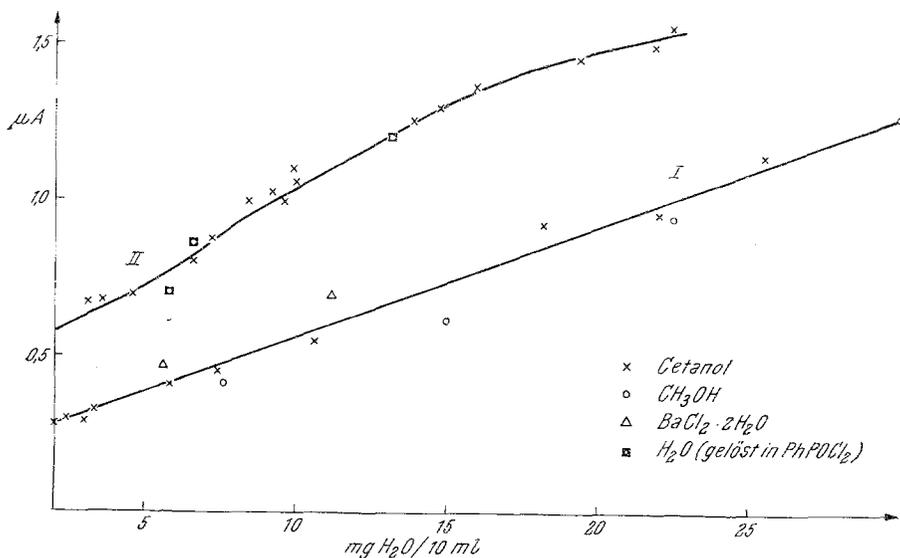


Abb. 1. Eichkurve I in 40 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 60 Vol.% Benzol für Cetylalkohol, Methylalkohol, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; Kathode: Hg-Tropfelektrode, Anode: Bodenquecksilber
Eichkurve II in 40 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 60 Vol.% Benzol für Cetylalkohol, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; Kathode: Hg-Tropfelektrode, Anode: Bodenquecksilber

liebig oft wiederholbar. Wird der Platindraht als Anode geschaltet, so fällt der Strom schnell ab und schwankt stark.

Bei Verwendung einer Bleianode werden größere Stromstärken erhalten als mit der Bleikathode. Die Ergebnisse wurden durch das Größenverhältnis Kathode—Anode beeinflusst (Variieren der Eintauchtiefe der Bleikathode). Bei einem bestimmten Verhältnis bleibt der Strom praktisch konstant. Die Bleielektrode überzieht sich aber mit einer Haut hohen Widerstandes, so daß die Werte nicht reproduzierbar sind.

In den Systemen Platinkathode—Bleianode (oder Bleiamalgam) wird außer der Bleielektrode auch der Platindraht vergiftet, welcher durch Umpolen wieder entgiftet wird.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Elektrodensystemen sind die Ergebnisse mit Graphitelektroden reproduzierbar (Abb. 2). Erst nach etwa zehn Messungen nimmt die Aktivität der Graphitelektroden langsam ab; eine mit entsprechenden Lösungen aufgestellte Eichkurve

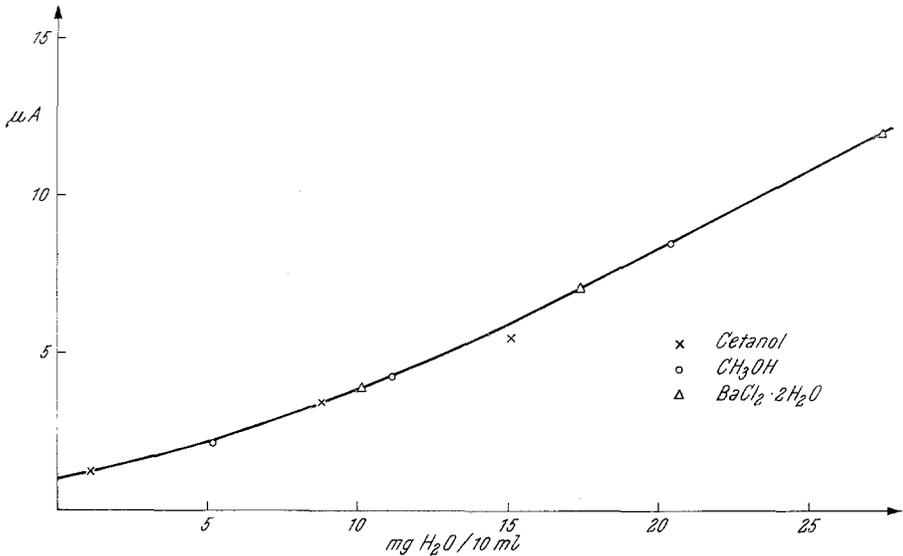


Abb. 2. Eichkurve in 95 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 5 Vol.% Chlorbenzol, 0,67 Gew.% Cetylalkohol (äquivalent 5 mg H₂O/10 ml) für Cetylalkohol, Methylalkohol, BaCl₂ · 2H₂O; Kathode: Graphit, Anode: Graphit

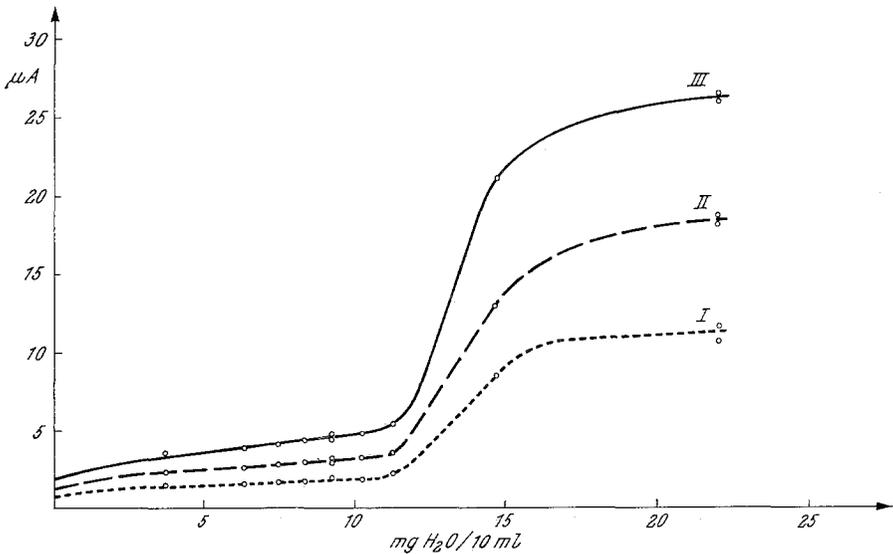


Abb. 3. Eichkurve II in 95 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 5 Vol.% Chlorbenzol + 0,67 Gew.% Cetylalkohol (äquivalent 5 mg H₂O/10 ml) für Methylalkohol; Kathode: Blei, Anode: Blei
 Eichkurve III in 95 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 5 Vol.% Chlorbenzol + 0,67 Gew.% Cetylalkohol (äquivalent 5 mg H₂O/10 ml) für Methylalkohol; Kathode: Graphit, Anode: Blei
 Eichkurve I in 95 Vol.% Phenylphosphoroxydichlorid + 5 Vol.% Chlorbenzol + 0,67 Gew.% Cetylalkohol (äquivalent 5 mg H₂O/10 ml) für Methylalkohol; Kathode: Blei, Anode: Graphit

zeigt eine Parallelverschiebung zu kleineren Stromwerten. Ausglühen der Elektroden nach Fertigstellung einer Meßreihe vermag die Aktivitätsabnahme zu verzögern, aber nicht zu verhindern. Die weitgehende Gleichartigkeit serienmäßig hergestellter Graphitelektroden macht entsprechende Messungen unter oftmaligem Auswechseln der Graphitelektroden möglich, jedoch wird die Meßmethode dadurch unpraktisch.

Mit zwei stabförmigen Bleielektroden wird eine im Vergleich zu vorherigen Kurven andersartige Eichlinie erhalten (Abb. 3). Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß eine Erfassung von Wasser nur im Bereich von ca. 11 mg H₂O bis ca. 17 mg H₂O in jeweils 10 ml Grundlösung mit genügender Exaktheit möglich wäre.

Mit Bleianode und Graphitkathode zeigt die Eichlinie etwa das gleiche Bild wie bei Verwendung zweier Bleielektroden, die Ströme sind jedoch größer (Abb. 3).

Verwendet man die Kombination Bleikathode—Graphitanode, so werden ähnliche Resultate erhalten (Abb. 3). Die Eichlinie ist jetzt zu kleineren Strömen verschoben. Vermutlich bildet sich eine Schicht hohen Widerstandes aus Bleichlorid auf der Bleianode, welche oberhalb einer bestimmten Chlorwasserstoffkonzentration in Lösung geht.

Bleielektroden werden weit schneller inaktiv als Graphitelektroden, weswegen dieselben zu quantitativen Wasserbestimmungen nicht verwendet werden können.

2. Elektrodenmechanismus

Zur Erklärung der $i-U$ -Geraden kommen in Betracht:

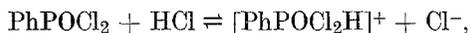
1. Migrationsströme, bedingt durch
 - a) Reduktion von Lösungsmittelionen,
 - b) Reduktion von Solvensmolekeln,
 - c) Reduktion von nicht erfaßten Verunreinigungen,
2. Kondensatorströme,
3. Überlagerung von genannten Effekten.

Da die Ströme von der Höhe des Niveaugefäßes unabhängig sind, scheiden Kondensatorströme aus. Die beobachteten Strom—Spannungskurven werden durch Migrationsströme zu erklären sein, wie dies *Berg* bei der Polarographie in leitsalzarmen alkoholischen Lösungen vermutet³. Die Eigendissoziation des Phenylphosphoroxychlorids erscheint zu gering, um den kontinuierlichen Anstieg, dessen Ende auch bei unempfindlichster Galvanometereinstellung nicht zu registrieren ist, hervorzurufen. Die Zusatzannahme, daß die Dissoziation faktisch momentan erfolgt, kann ausgeschlossen werden, da dann auch bei polarographischen Mes-

³ *H. Berg*, Private Mitteilung.

sungen in unverdünntem Phenylphosphoroxydichlorid⁴ ähnliche Effekte auftreten müßten. Die Effekte bedingenden Verunreinigungen müßten in der Konzentration von 0,1 Mol/l vorhanden sein, was ebenfalls auszuschließen ist.

Somit verbleibt die Annahme eines Migrationsstromes, hervorgerufen durch Reduktion der Neutralmolekel des Solvens. Derartige Reaktionen des Solvens mit der Hg-Tropfenelektrode wurden in nichtwäßrigen Systemen schon öfters beobachtet^{5, 6} und hatten verschiedene Ursachen. Im vorliegenden Fall erscheint die Reduktion des fünfwertigen Phosphors des Phenylphosphoroxydichlorids zum dreiwertigen Zustand dadurch belegt, daß bei Elektroanalysen unter Verwendung großflächiger Elektroden der charakteristische Geruch von Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor bemerkbar wird. Die Reduktion beginnt bei 0 Volt und ergibt, da sie den Anfang einer extrem großen Welle darstellt, nur eine Gerade. Diese Erklärung entspricht derjenigen über das Zustandekommen eines Leitsalzanstieges. Die Zugabe von Chlorwasserstoff führt zu



wodurch der Widerstand verändert wird. Die Tatsache, daß bei polarographischen Untersuchungen in PhPOCl_2 keine lineare $i-U$ -Kurve beobachtet werden konnte, ist dadurch zu erklären, daß bei Leitsalzzugabe infolge der Aktivitätsverhältnisse und der gegenüber reinem Solvens vollkommen verschiedenen Eigen-EMK von Bodenquecksilber der Beginn der Reaktion Solvens—Elektrode beträchtlich verschoben wird, und zwar außerhalb des Leitsalzbereiches. Bei Verwendung einer abgetrennten Gegenelektrode ist in dem Endanstieg das jeweilige Diffusionspotential enthalten. Eine direkte Leitfähigkeitsmessung auf Grund einer Wheatstoneschen Brückenschaltung ist nicht möglich, da die relativen Unterschiede der R -Werte zu gering sind. Allerdings ist die Verwendung eines Polarographen und die Aufnahme der $i-U$ -Geraden ebenfalls unnötig, weswegen eine spezielle Meßanordnung konstruiert wurde, über die demnächst berichtet werden wird.

Für die Unterstützung der Untersuchung wird der Regierung der USA und für die Überlassung des Lösungsmittels Herrn Dr. L. E. Netherton, Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill. gedankt.

⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1353 (1962).

⁵ G. Schöber, V. Gutmann und E. Nedbalek, Z. anal. Chem. **180**, 115 (1962).

⁶ V. Gutmann und G. Schöber, Angew. Chem. **70**, 104 (1958).