

Ein neues Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen H₂O mittels Ph₃P und CCl₄ [1]

A New Way to Determine Smallest Amounts of H₂O by Means of Ph₃P and CCl₄ [1]

Rolf Appel, Werner Michel und Wolfgang Morbach

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **33b**, 1205–1207 (1978); eingegangen am 5. Juni 1978

Electrical Conductivity, Water Determination, Organic Solvents

A new and easier method of water determination in numerous organic solvents is founded on the measurement of the electrical conductivity in the system Ph₃P/CCl₄/H₂O, that is characterised by a typical maximum minimum pattern.

The time interval up to the registration of the well-defined minimum is proportional to the amount of water which can be determined down to concentrations of 10⁻³%.

Im Rahmen unserer breit angelegten Untersuchungen über die zwischen den 3 Komponenten: tertiäres Phosphan/Tetrahalogenmethan/NH-acides Nucleophil ablaufenden Reaktionen [2] haben wir uns auch um Klärung mechanistischer Einzelheiten der bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf CCl₄ ablaufenden Reaktionen bemüht [3]. Bei der Auswertung reaktionskinetischer Meßreihen stießen wir in einigen Fällen kurz nach Einsetzen der Reaktion auf Anomalien im Verlauf der Leitfähigkeitskurven (Abb. 1). Dieser Knick in der Reaktionskurve konnte durch Variation der Temperatur, des Lösungsmittels und der Absolutleitfähigkeit ausgeprägter gestaltet werden (Abb. 2). Da diese Befunde nicht mit der Kinetik der Komponenten Ph₃P und CCl₄ in Einklang zu bringen waren, vermuteten wir als Ursache eine durch das Lösungsmittel eingeschleppte Drittkomponente.

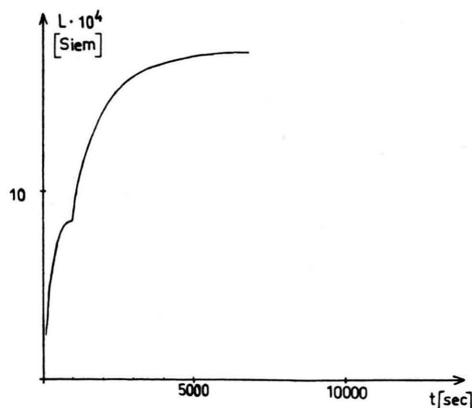


Abb. 1. Leitfähigkeitskurve im System Ph₃P/CCl₄/H₂O.

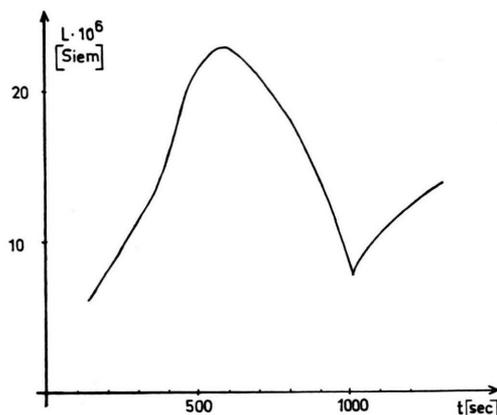


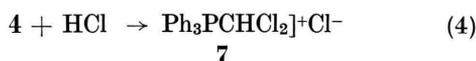
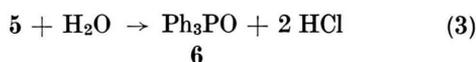
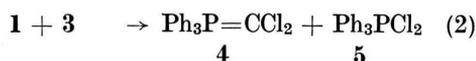
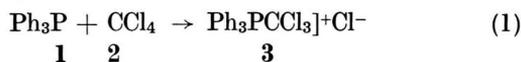
Abb. 2. Leitfähigkeitskurve im System Ph₃P/CCl₄/H₂O im Lösungsmittelgemisch Benzol/Acetonitril bei 50 °C.

Eine bei allen Versuchen nur sehr schwer auszuschließende Drittkomponente ist das Wasser. Als Element-acide Verbindung ist es in der Lage, eine Dreikomponentenreaktion mit Triphenylphosphan und CCl₄ einzugehen. Wir fanden, daß zwischen der vorhandenen bzw. zugesetzten Wassermenge und dem Zeitpunkt des scharfen Minimums ein systematischer Zusammenhang besteht, der eine quantitative H₂O-Bestimmung ermöglicht.

Das ausgeprägte Maximum/Minimum-Verhalten der Leitfähigkeitskurve läßt sich nicht mit einer Rückdissoziation zwischen Kation und Anion erklären. Solche Neutralisationsreaktionen sind bekanntlich Gleichgewichtsreaktionen, bei denen eine Akkumulation der Ionenkonzentration mit anschließender Rekombination oder einem Abbau der Ionen als unwahrscheinlich anzusehen ist. Vielmehr nehmen wir an, daß der Urheber dieses Effektes das Proton ist, das eine erheblich größere Beweglichkeit als die großen Phosphoniumkationen und das

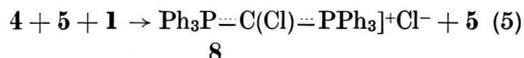
Chlorid-Ion besitzt und durch folgende Vorgänge freigesetzt bzw. abgefangen werden kann:

Ein potentieller HCl-Spender im System Ph₃P/CCl₄/H₂O ist das äußerst hydrolyseempfindliche Triphenyldichlorphosphoran (5). Es entsteht im Zweikomponentensystem, wie schon an anderer Stelle [3] ausführlich diskutiert wurde, über die einzelnen Reaktionsschritte der Gll. (1) und (2) und wird durch Wasserspuren anschließend nach Gl. (3) hydrolysiert.



Das Ylid 4 ist zu diesem Reaktionszeitpunkt die einzig existente starke Base und kommt somit als alleiniger Protonenacceptor gemäß Gl. (4) in Frage.

Nach Gl. (2) entstehen 4 und 5 im Verhältnis 1:1. Da die Hydrolyse des Dichlorphosphorans 2 mol HCl ergibt, jedoch nur ein mol HCl durch die äquivalente Menge Ylid gebunden werden kann, steigt die Protonenkonzentration zwangsläufig an bis zu dem Zeitpunkt, an dem das H₂O völlig verbraucht ist. Erst danach kann überschüssiges HCl durch das gemäß Gll. (1) und (2) stets neu gebildete Dichlormethylphosphoran 4 weiter abgefangen werden. Der typische Kurvenverlauf nach Abb. 2 wird also durch eine anfängliche Zunahme und spätere Abnahme der Protonenkonzentration hervorgerufen. Nachdem aller Chlorwasserstoff gebunden ist, kann die Zweikomponentenreaktion unbeeinflusst bis zum Chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl-triphenylphosphoniumchlorid (8) und Dichlorphosphoran (5) als den stabilen Endprodukten dieser Umsetzung ablaufen. Dies äußert sich in einem stetigen Anstieg der Leitfähigkeit und einer gleichzeitig auftretenden Farbvertiefung von farblos über gelb nach rotbraun.



Die auf den Gll. (1)–(4) basierenden Überlegungen werden bestätigt, wenn man die Reaktionsbedingungen der quantitativen H₂O-Bestimmung auf präparative Maßstäbe überträgt. Wir konnten folgende Zusammenhänge feststellen:

1. 7 und 6 liegen in einem weiten H₂O-Konzentrationsbereich im Verhältnis 2:1 vor.
2. Die Menge des eingesetzten Wassers ist stets proportional der Ausbeute an 7.

Es ist somit möglich, durch Zugabe einer geeigneten Menge H₂O das Phosphoniumsalz 7 in guten Ausbeuten zu isolieren [4].

Um den Wassergehalt einer unbekanntem Lösung bestimmen zu können, ist es notwendig, eine Eichkurve anzufertigen. Zu diesem Zweck gibt man unter genau festgelegten Reaktionsbedingungen zu gleichen Mengen der Reagenzlösung steigende Mengen Wasser hinzu. Die bei jeder Messung erhaltenen Zeitpunkte der Minima im Leitfähigkeits/Zeit-Diagramm werden in Abhängigkeit von der zugesetzten Wassermenge in ein Koordinatensystem eingetragen. Der Ordinatenabschnitt gibt dann die H₂O-Menge in der zu untersuchenden Lösung an (Abb. 3). Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein gewisser Eigengehalt an H₂O nicht ganz

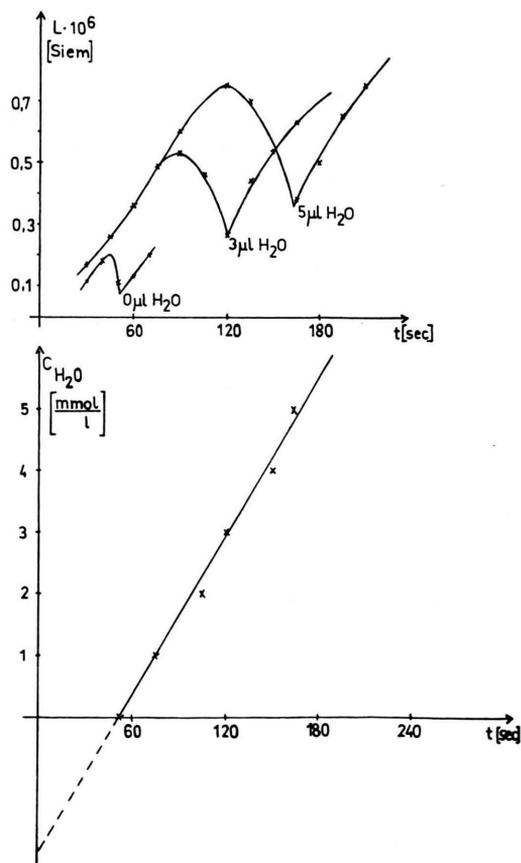


Abb. 3. Leitfähigkeitskurven bei verschiedenen H₂O-Konzentrationen mit dazugehöriger Eichkurve.

ausgeschlossen werden kann und infolgedessen die Gerade nie durch den Nullpunkt geht.

Die Experimente zeigen, daß die Beziehung $C_{H_2O} = f(t)$ in weiten Konzentrationsbereichen linear ist. Der Bereich optimaler Nachweisempfindlichkeit liegt zwischen 10⁻²% und 10⁻³% Wasser. Bei höheren Wasserkonzentrationen ist vor Erreichen des Leitfähigkeitsminimums eine Trübung der Lösung durch ausgeschiedene Kristalle von 7 zu beobachten, die die Messung beeinflusst und zur Abweichung von der Linearität führt. Das neue Verfahren ist zur Wasserbestimmung in den Lösungsmitteln Benzol, Toluol, Chlorbenzol, THF, Ether, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Aceton gut geeignet. In Gegenwart starker Basen und in Stickstoffbasen selbst versagt die Methode, da der durch Hydrolyse freigesetzte und den charakteristischen Kurvenverlauf prägende Chlorwasserstoff von der Base gebunden und nicht mehr konduktometrisch erfaßt wird.

Experimenteller Teil

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Reaktionen wurden in einer zylindrischen mit Kühlmantel versehenen Meßzelle aus Glas von ca. 70 cm Inhalt durchgeführt, die über eine kurze Schlauchleitung mit einem Thermostaten verbunden war. Das Meßgerät besaß 3 NS 14,5 Schliffhalse für Probeneingabe, Leitfähigkeitselektrode und Argoneinlaß; außerdem war es mit einer Auslaufvorrichtung versehen. Während der Messung wurde mit einem Magnetstab gerührt, der auch beim Entleeren, Spülen und Trocknen ständig im Gefäß blieb.

Die Phosphinlösung wurde im Kolben unter Argon aufbewahrt. Die Entnahme erfolgte mit Pipetten, die sich dicht schließend in einem Quickfit-Schraubenaufsatz befanden. Das Argon strömte durch einen Seitenhahn des Quickfitaufsatzes nach.

Nach jeder Entnahme wurde die Phosphinpipette gespült und getrocknet.

Als Lösungsmittel für Triphenylphosphan diente ein Gemisch von Benzol und Acetonitril im Gewichtsverhältnis 6:1. Diese Reagenslösung besaß die notwendige Polarität, um in den Bereich optimaler Nachweisempfindlichkeit zu gelangen (Absolutleitfähigkeit der Lösung: 10⁻⁴ Siemens/cm²). Die Phosphinlösung wird in einer Pipette mit Hilfe eines Peleus-Balles unter Argonatmosphäre abgemessen und rasch in das Reaktionsgefäß überführt. Nach ca. 2 min hat sie sich auf die Reaktionstemperatur (50 °C = konstant) erwärmt. Das CCl₄ wird mit einer PVC-Spritze schnell eindosiert und zugleich eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Zeit wird notiert.

Zur Eindosierung kleinster Mengen H₂O oder anderer Substanzen wurden Mikroliterspritzen aus Glas der Fa. SGE (Melbourne) verwendet.

Für die Leitfähigkeitsmessung diente ein Gerät „LBR“ der Firma WTW und eine Platin-Elektrode.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Wassergehaltes einer unbekanntenen Lösung

Zu 40 ml einer 0,4 molaren Triphenylphosphanlösung in Benzol/Acetonitril (Gewichtsverhältnis C₆H₆/CH₃CN = 6:1) wird bei 50 °C eine definierte Menge Probelösung (1 ml) gegeben. Nach Zugabe von 15 ml CCl₄ wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Nach dem Erreichen des Minimums wird die Messung abgebrochen, das Reaktionsgefäß geleert und getrocknet.

Anschließend wird der obige Meßvorgang zusätzlich mit steigenden Mengen H₂O (1 µl–5 µl) mehrfach wiederholt. Die jeweils erhaltenen Zeitwerte der Minima werden in Abhängigkeit von der zugegebenen H₂O-Konzentration in einem Koordinatensystem aufgetragen. Der Ordinatenabschnitt gibt den H₂O-Gehalt der Probelösung an.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

[1] 36. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 35. Mitteil.: R. Appel und L. Willms, *J. Chem. Res.* **3**, 84 (1977); *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 0901 bis 0914.

[2] R. Appel, *Angew. Chem.* **87**, 863 (1975).

[3] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, *Chem. Ber.* **109**, 58 (1976).

[4] R. Appel und W. Morbach, *Synthesis* **10**, 699 (1977).