

# Zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens von wäßrigen Lösungen quaternärer Ammoniumsalze\*

Von

**V. Gutmann, G. Schöber und K. Utvary**

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. August 1957)

Es werden Leitfähigkeitsmessungen von Trimethylphenylammoniumjodid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Dimethyläthylphenylammoniumjodid und Triäthylisoamylammoniumjodid in Wasser bei 25° beschrieben. Des weiteren werden die Halbwellenpotentiale einiger quaternärer Ammoniumsalze bestimmt.

Quaternäre Ammoniumsalze sind in zahlreichen nichtwäßrigen Lösungsmitteln vielfach besser löslich, als die entsprechenden Alkalisalze. Die unsymmetrischen Halogenide besitzen gegenüber den symmetrischen den Vorteil, daß sie leichter im reinen Zustand gewonnen werden können und außerdem meist weniger hygroskopisch sind. Da ihre Leitfähigkeiten in wäßriger Lösung nur teilweise bekannt sind<sup>1-3</sup>, wurden Leitfähigkeitsmessungen von Trimethylphenylammoniumjodid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Dimethyläthylphenylammoniumjodid und Triäthylisoamylammoniumjodid in Wasser bei 25° ausgeführt und mit Hilfe der Methode von *Shedlovsky*<sup>4</sup> die Grenzleitfähigkeiten ermittelt (Abb. 1 und 2).

In polarographischer Hinsicht ist die Anwendung quaternärer Ammoniumsalze zur Erschließung eines möglichst breiten negativen

\* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> R. M. Fuoss und O. V. Prody, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1530 (1957).

<sup>2</sup> P. G. Sears, E. D. Wilhoit und L. R. Dawson, J. Chem. Physics **23**, 1274 (1955).

<sup>3</sup> C. A. Kraus und M. Dowell, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2170 (1951).

<sup>4</sup> T. Shedlovsky, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1405 (1932).

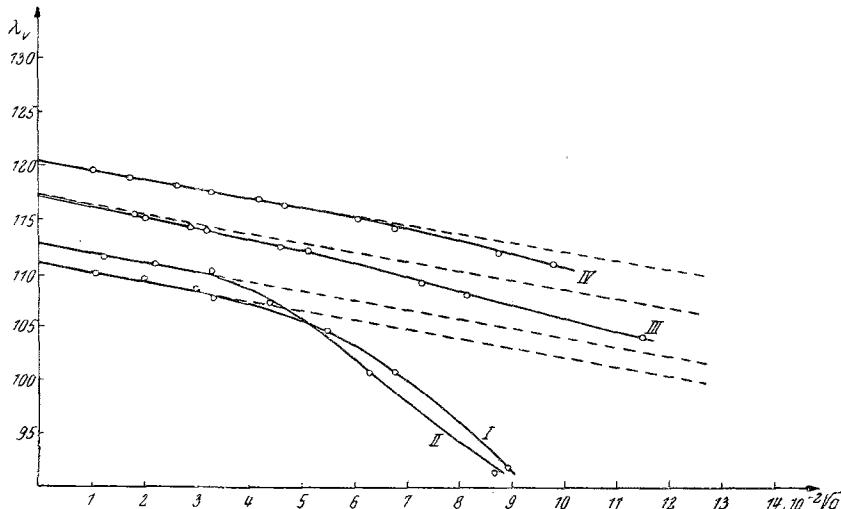


Abb. 1. Molare Leitfähigkeiten wässriger Lösungen quaternärer Ammoniumsalze in Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration bei 25°. I: Trimethylphenylammoniumchlorid, II: Trimethylphenylammoniumjodid, III: Dimethyläthylphenylammoniumjodid, IV: Triäthylisoamylammoniumjodid

Tabelle 1. Leitfähigkeiten wässriger Lösungen unsymmetrischer quaternärer Ammoniumsalze bei 25°

Trimethylphenylammoniumjodid		Trimethylphenylammoniumchlorid	
c	$\lambda_e$	c	$\lambda_e$
0	{	0	{
	111,6 <sup>5</sup>		111,2 <sup>5</sup>
	111,5 <sup>2</sup>		111,0 <sup>2</sup>
$1,53 \cdot 10^{-4}$	111,4	$1,25 \cdot 10^{-4}$	109,9
$4,96 \cdot 10^{-4}$	110,9	$4,00 \cdot 10^{-4}$	109,5
$1,08 \cdot 10^{-3}$	110,2	$8,99 \cdot 10^{-4}$	108,5
$1,90 \cdot 10^{-3}$	107,3	$1,07 \cdot 10^{-3}$	107,5
$3,96 \cdot 10^{-3}$	100,5	$3,00 \cdot 10^{-3}$	104,5
$7,56 \cdot 10^{-3}$	91,13	$4,48 \cdot 10^{-3}$	100,6
$1,21 \cdot 10^{-2}$	85,95	$8,01 \cdot 10^{-3}$	91,74

Dimethyläthylphenylammoniumjodid		Triäthyl-isoamylammoniumjodid	
c	$\lambda_e$	c	$\lambda_e$
0	117,1 <sup>5</sup>	0	120,7 <sup>5</sup>
$3,38 \cdot 10^{-4}$	115,4	$1,10 \cdot 10^{-4}$	119,6
$4,22 \cdot 10^{-4}$	115,0	$3,06 \cdot 10^{-4}$	119,0
$8,45 \cdot 10^{-4}$	114,2	$6,35 \cdot 10^{-4}$	118,3
$1,06 \cdot 10^{-3}$	113,8	$1,06 \cdot 10^{-3}$	117,7
$2,11 \cdot 10^{-3}$	112,5	$1,77 \cdot 10^{-3}$	116,9
$2,64 \cdot 10^{-3}$	112,1	$3,68 \cdot 10^{-3}$	115,1
$5,28 \cdot 10^{-3}$	109,0	$4,60 \cdot 10^{-3}$	114,3
$6,60 \cdot 10^{-3}$	108,0	$7,66 \cdot 10^{-3}$	112,0
$1,32 \cdot 10^{-2}$	103,8	$9,58 \cdot 10^{-3}$	110,8

<sup>5</sup> Auf Grund vorliegender Messungen ermittelt.

Potentialbereiches von Bedeutung. Über die Reihenfolge der Abscheidung tetrasubstituierter Ammoniumsalze in Wasser liegen widersprechende Angaben vor<sup>6, 7, 8</sup>. Aus diesem Grunde haben wir zunächst möglichst präzise Messungen einiger symmetrischer und dann erst unsymmetrischer tetrasubstituierter Ammoniumsalze ausgeführt.

Infolge gelösten Kohlendioxyds betrug der pH-Wert des Leitfähigkeitswassers 6,2. Durch Zugabe quaternärer Ammoniumhalogenide wurde die Wasserstoffwelle katalytisch nach negativeren Bereichen verschoben. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Salzes und der Lage der Wasserstoffwelle konnte dabei nicht aufgefunden werden.

Zur Erfassung negativerer Potentialbereiche wurden daher die freien Basen hergestellt. Die gefundenen Halbwellenpotentiale wurden unter Berücksichtigung des Potentialabfalles  $i_R$  im Inneren der Lösung korrigiert. Als weitere Korrekturmöglichkeit diente die Zugabe von „Pilot“-Ionen, wie z. B. Thallium(I) oder Kadmium(II). Die bei den symmetrischen Tetraalkylammoniumhydroxyden auftretenden Maxima geringer Höhe konnten durch Zusatz von  $10^{-2}\%$  Gelatine gedämpft werden.

Demnach ist in Übereinstimmung mit dem Befund von *van Rysselberghe*<sup>6</sup> in wäßriger Lösung das Tetramethylammoniumion am schwersten reduzierbar, dessen Tangentenpotential mit dem von *van Rysselberghe*<sup>6</sup> angegebenen fast völlig übereinstimmt. Auch die Reihenfolge der Ab-

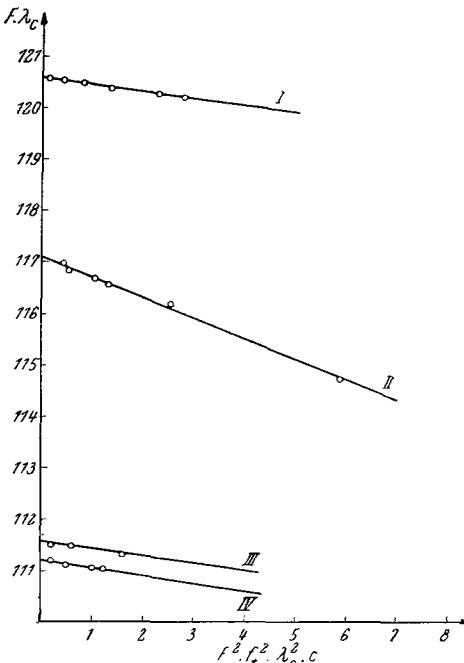


Abb. 2. *Shedlovsky*-Gerade für wäßrige Lösungen von I: Triäthylisoamylammoniumjodid, II: Dimethyl-äthylphenylammoniumjodid, III: Trimethylphenylammoniumjodid und IV: Trimethylphenylammoniumchlorid

<sup>6</sup> P. *van Rysselberghe* und J. M. *McGee*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1038 (1945).

<sup>7</sup> J. *Zlotowski* und I. M. *Kolthoff*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 473 (1942).

<sup>8</sup> H. A. *Laitinen* und S. *Wawzonek*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1765, 2365 (1942).

Tabelle 2. Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen wässriger Lösungen quaternärer Ammoniumsalze bei 25°

Ion	Halbwellenpotential gegen Normalkalomelektrode	Halbwellenpotential gegen ges. Kalomelektrode	
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,98 <sup>9</sup>	— 2,94 <sup>9</sup>	— 2,93 <sup>6, 9</sup>
$[\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,60	— 2,56	— 2,67 <sup>6</sup>
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,50	— 2,46	— 2,57 <sup>6</sup>
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,42	— 2,38	
$[(\text{CH}_3)_2\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,48	— 2,44	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,52	— 2,48	
$[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$ . . . . .	— 2,47		

scheidungen ist dieselbe, obgleich in den Werten der Halbwellenpotentiale Unterschiede bis zu etwa 0,11 Volt auftreten (Tabelle 2). Dies dürfte vielleicht auf die Gegenwart schwer vermeidbarer Verunreinigungen zurückzuführen sein. Dasselbe könnte auch als Ursache für die von anderen Autoren<sup>7, 8</sup> angegebene abweichende Reihenfolge der Halbwellenpotentiale in Frage kommen. Bestätigt wurden hingegen die Beobachtungen von *Zlotowski* und *Kolthoff*<sup>7</sup>, wonach frisch hergestellte Hydroxydösungen einen hohen Reststrom geben, der sich im Verlaufe einiger Tage unter Ausfallen eines Niederschlages vermindert. Äthanolzusatz vermag den Reststrom zu erniedrigen.

### Experimenteller Teil

Das verwendete destillierte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von  $1,78 \cdot 10^{-6}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  bei 25°.

Die Hydroxyde des Tetramethylammonium, Tetraäthylammonium und Tetrabutylammonium wurden aus den Chloriden bzw. Jodiden mit frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt<sup>10</sup>.

Trimethylphenylammoniumjodid wurde aus Dimethylanilin und Methyljodid gewonnen<sup>11</sup> und aus einem Alkohol-Äther-Gemisch 1 : 4 3mal umkristallisiert. Sein Schmp. betrug 217,5°. Die Halogenbestimmung erfolgte potentiometrisch. Gef. 41,5% C, 5,51% H, 5,34% N und 48,0% J; ber. für  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NJ}$ : 41,08% C, 5,36% H, 5,33% N und 48,2% J.

Trimethylphenylammoniumchlorid wurde aus dem Jodid durch Umsetzung mit frisch gefälltem AgCl in Alkohol erhalten<sup>10</sup> und wie das Jodid umkristallisiert und analysiert. Gef. 62,21% C, 8,28% H, 8,14% N und 20,54% Cl; ber. für  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}$ : 62,97% C, 8,22% H, 8,16% N und 20,65% Cl.

Dimethyläthylphenylammoniumjodid wurde aus Dimethylanilin und Äthyljodid dargestellt. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol 1 : 4 hatte das Produkt folgende Zusammensetzung: Gef. 43,31% C, 5,80% H,

<sup>9</sup> Tangentenpotential.

<sup>10</sup> S. Ley und R. Ulrich, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3441 (1909).

<sup>11</sup> A. W. Hofmann, Ann. Chem. 78, 283 (1870).

4,98% N und 45,56% J; ber. für  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{NJ}$ : 43,36% C, 5,82% H, 5,02% N und 45,79% J.

Triäthylisoamylammoniumjodid wurde aus Triäthylamin und Isoamyljodid hergestellt und aus Äther-Alkohol 1:4 3mal umkristallisiert<sup>11</sup>. Gef. 44,23% C, 8,71% H, 4,78% N und 42,14% J; ber. für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{NJ}$ : 44,15% C, 8,76% H, 4,68% N und 42,21% J.

Dimethylisoamylphenylammoniumjodid wurde aus Dimethylanilin und Isoamyljodid in äther. Lösung gewonnen.

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde eine *Philips*-Meßbrücke der Type GM 4249/01 verwendet. Es wurde bei 1000 Hz in einer *Philips*-Meßzelle, Typ GM 4221, mit einer Gefäßkonstante von 0,6933 gemessen. Für die Berechnung der Grenzleitfähigkeiten wurden für Wasser bei 25° folgende Werte verwendet: Dielektrizitätskonstante: 78,54<sup>12</sup> und Viskosität:  $8,902 \cdot 10^{-3}$  Poise<sup>13</sup>.

Die polarographischen Untersuchungen erfolgten mit einem photographisch registrierenden *Heyrovsky*-Polarographen der Type V 301 gegen eine wäßr. Normalkalomelelektrode in der von *Gutmann* und *Schöber*<sup>14</sup> beschriebenen Zelle. Als Inertgas wurde Reinstickstoff verwendet, welcher nur Spuren Sauerstoff enthielt, die bei den verwendeten Galvanometerempfindlichkeiten nicht störten. Es erwies sich als günstig im stromlosen Zustand eine Tropfgeschwindigkeit von 6 Sek. einzustellen.

<sup>12</sup> A. A. Maryott und E. R. Smith, Natl. Bur. Standards, Circular 514, 10. August 1951.

<sup>13</sup> J. R. Coe und T. B. Godfrey, J. Appl. Physics 15, 625 (1944).

<sup>14</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 (1957).