



KfK 4814  
Dezember 1990

**Polarographische und  
voltammetrische  
Untersuchungen einiger  
umweltrelevanter  
Fluorchlor-Derivate  
einfacher Kohlenwasserstoffe**

Th. Gleichmann, H. Ruf, H. J. Ache  
Institut für Radiochemie  
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Radiochemie  
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4814

Polarographische und voltammetrische Untersuchungen  
einiger umweltrelevanter Fluorchlor-Derivate  
einfacher Kohlenwasserstoffe

Th. Gleichmann, H. Ruf und H.J. Ache

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die leicht flüchtigen Fluorchlorkohlenwasserstoffe Fluor-trichlormethan ( $\text{CFCl}_3$ ), Difluordichlormethan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), Difluorchlormethan ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), und 1,1,1-Trifluortrichlorethan ( $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ) sind auf ihr polarographisches Verhalten untersucht worden. Außer der Quecksilbertropfelektrode gelangten hierbei als Arbeitselektroden noch solche aus Silber und Glaskohlenstoff zum Einsatz. Außerdem wurden als Meßmedien neben Wasser, in welchem sich die untersuchten Verbindungen nur wenig lösen, Ethanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Propylenkarbonat und Hexamethylphosphorsäuretriamid eingesetzt. Als Leitelektrolyte dienten verschiedene Tetraalkylammoniumsalze bzw. Natriumsulfat.

Mit Ausnahme des  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ , an welchem bei den angewandten Meßbedingungen keine elektrochemische Aktivität erkennbar war, zeigen die untersuchten Verbindungen polarographische und voltammetrische Signale; dies in allen getesteten Lösungssystemen. Die beobachteten Signale erweisen sich als konzentrationsproportional und erscheinen gut ausgeprägt. An der Ethan-Fluorchlorverbindung werden zwei Stromsignale beobachtet.

Je nach verwendetem Lösungsmittel und Elektrodenmaterial treten die Stromsignale bei z.T. erheblich unterschiedlichen Potentialen auf. Eine gewisse Abhängigkeit der Signallage von der rel. Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sowie vom Leitsalz ist festzustellen.

In diversen Spraydosen konnte das enthaltene FCKW-Treibgas als das  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  identifiziert werden.

Die ermittelte untere Nachweisgrenze liegt in den gemessenen Lösungen bei etwa  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## Polarographic and Voltammetric Investigations of Some Environmentally Relevant Fluorochloro-Derivatives of Primary Hydrocarbons.

### Summary

The volatile fluorochlorohydrocarbons fluorotrichloromethane ( $\text{CFCl}_3$ ), difluorodichloromethane ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), difluorchloromethane ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) and 1,1,1-trifluorotrichloroethane ( $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ) have been checked with respect to their polarographic behaviour. Besides the dropping mercury electrode also silver- and glassy carbon electrodes have been used for the measurements. As the solubilities of the above compounds in water are low, also the organic solvents ethanol, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, propylenecarbo-

nate and hexamethylphosphoric-acid-triamide were used. Different tetraalkylammonium salts and sodiumsulphate served as groundelectrolytes.

With the exception of  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  which did not exhibit any electrochemical activity, the compounds under study give polarographic and voltammetric signals in all tested solvent systems. The current signals are depending on the concentrations and have well developed shapes. Two current signals are arising during measurements of  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ .

Depending on the solvents and electrode materials applied, current signals appear at sometimes essentially differing potentials. A certain dependence of the signal voltage on the dielectric constant of the solvent as well as of the ground electrolyte can also be observed.

The pressure gas used in different old sprays could be polarographically identified as the  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ .

The lower detection limit of the substances investigated in the measured solutions is about  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

---

Kontaktadressat: H. Ruf

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung .....	1
2. Die zur Untersuchung ausgewählten FCKWs .....	2
3. Die Messungen betreffende Überlegungen .....	2
4. Experimentelles .....	4
4.1. Instrumentelle Ausrüstung .....	4
4.2. Angaben zur Meßtechnik .....	4
4.3. Referenz- und Hilfselektrode .....	4
4.4. Reagenzien .....	4
4.5. Herstellung der Standardlösungen .....	5
4.6. Vorrichtung zur Entnahme von Treibgasproben aus Spraydosen .....	5
4.7. Beseitigung von gelöstem Sauerstoff aus den Meßlösungen .....	5
5. Ergebnisse und Diskussion .....	6
6. Zur Elektrodenreaktion der FCKW .....	9
7. Störungen .....	10
8. Anwendung der Meßmethode zum FCKW-Nachweis im Treibgas diverser Aerosol-Sprays .....	10
9. Überlegungen zur Steigerung der Empfindlichkeit und Selektivität bei der voltammetrischen FCKW- Bestimmung .....	11
10. Literatur .....	13
11. Tabellen und Abbildungen .....	15

## 1. Einleitung

Unlängst ist über die Polarographie einfacher Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) berichtet worden, welche ausgeprägte, analytisch durchaus interessante Stromspannungssignale liefern [1, 2]. Hingegen findet man für die seit Jahrzehnten in erheblichem Umfang produzierten, bekanntlich die stratosphärische Ozonschicht schädigenden [3] **Fluorchlor-Derivate** von Kohlenwasserstoffen (FCKW) polarographische Daten in der Literatur bis heute nicht. Zwar erwiesen sich die eigens untersuchten, freilich sehr stabilen [4] chlorfreien Fluorkohlen- und Fluorkohlenwasserstoffe als polarographisch inaktiv [1]<sup>1)</sup>. Die i. allg. reaktionsbereiteren, mit den polarographisch meßbaren einfachen CKWs vergleichbaren **FCKWs** sollten dagegen eine elektrochemische Aktivität erwarten lassen.

Ob nun distinguierte Stromspannungskurven tatsächlich von FCKWs geliefert werden, ist an einigen häufig verwendeten FCKW-Vertretern im hiesigen Laboratorium geprüft worden [7]<sup>2)</sup>. Nicht zuletzt war hierbei von Interesse, ob die erwarteten Stromsignale wie die der CKWs konzentrationsproportional sind und sich somit eventuell für analytische Bestimmungen dieser Verbindungen verwerten lassen. Gegebenenfalls sollte zudem sondiert werden, wieweit auch mehrere

---

1) Die elektrochemische Reduzierbarkeit von Halogenkohlenwasserstoffen nimmt mit fallender Ordnungszahl des Halogens ab [5]. Beim Ersatz des Chlors durch das Fluor erhöht sich die Energie der Halogen-Kohlenstoff-Bindung immerhin von 78 auf 105 Kcal pro Mol [6].

2) Von Interesse erschien uns dies grundsätzlich, wenn auch zur Erfassung realistischer FCKW-Konzentrationen in Umweltprouben ohne Anwendung geeigneter Anreicherungstechniken die Polarographie und Voltammetrie fraglos zu wenig empfindlich sind.



FCKWs nebeneinander durch solche Messungen analytisch erfaßbar sind.

## 2. Die zur Untersuchung ausgewählten FCKWs

Zur Auswahl für die Untersuchungen gelangten jene FCKWs, die nach [8] am meisten produziert werden, und deren relativen Ozon-Zersetzungspotentiale<sup>3)</sup> im Zusammenhang mit der genannten Umweltproblematik von besonderer Bedeutung sind [9]. Zu diesen gehören das Fluortrichlormethan ( $\text{CFCl}_3$ ), Difluordichlormethan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ), Difluorchlormethan ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ), sowie als Beispiel für analoge Verbindungen mit 2 Kohlenstoffatomen das 1,1,1-Trifluortrichlorethan ( $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ ). Sie werden u.a. mit ihren Produktionsziffern und Kennzahlen<sup>4)</sup> in Tabelle 1 aufgeführt. Eine Zusammenstellung charakteristischer Daten und der RODP-Werte<sup>3)</sup> dieser Stoffe findet sich in Tabelle 2.

## 3. Die Messungen betreffende Überlegungen

Zwecks Bereitung der notwendigen Meßlösungen boten sich als Lösungsmittel außer Wasser, in welchem FCKWs nur begrenzt löslich sind<sup>5)</sup>, die in der Elektroanalytik organischer Ver-

3) engl.: relative ozone depleting potential (Abk.: RODP). Der RODP-Wert ergibt sich rechnerisch aus dem Chlorgehalt und der Aufenthaltsdauer eines FCKW in der Stratosphäre. Den definitorischen Bezugswert 1 hat das Fluortrichlormethan ( $\text{CFCl}_3$ ) mit einer mittleren Aufenthaltsdauer von 58 Jahren [8].

4) Seit 1930 zur einfacheren Kennzeichnung der FCKW-Zusammensetzung verwendete, von der deutschen Norm übernommene (DIN 8962 - Aug. 1968) spezielle Ziffern-Notation.

5) Die beste Wasserlöslichkeit hat von den untersuchten Verbindungen mit 60 mg pro 100 ml das Difluorchlormethan [10].

bindungen bewährten und auch beim erwähnten Studium der CKWs [1, 2] mit Erfolg benutzten Lösungsmittel an. Diese waren das Acetonitril, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethanol und Propylenkarbonat (PC)<sup>6)</sup>, zu welchen darin lösliche Tetraalkylammoniumsalze als Leitelektrolyte hinzugegeben wurden. Schließlich wurde noch interessehalber das als ausgezeichnetes aprotisches Lösungsmittel für elektrochemische Messungen empfohlene [11,12] Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)<sup>7)</sup> eingesetzt.

Außer der Quecksilbertropfelektrode (QTE) gelangten bei den Messungen auch Arbeitselektroden aus anderen Materialien zum Einsatz. Zum einen sollten Messungen damit auch im positiven Potentialbereich ermöglicht werden, wo das Quecksilber infolge Eigenoxidation bekanntlich versagt. Zum anderen bewirken elektrodenmaterialbedingte Überspannungseffekte mitunter beträchtliche Verschiebungen von Halbstufenpotentialen, sodaß damit im Prinzip eine Möglichkeit der Einflußnahme auf die Selektivität der Messung gegeben ist. Als Alternativen dienten Scheibenelektroden aus Silber bzw. Glaskohlenstoff (GCE). Da es sich bei diesen im Gegensatz zur QTE um stationäre Elektroden handelt, ist im Zusammenhang mit damit durchgeführten Messungen - wie aufgrund einer UPAC-Empfehlung üblich [14, 15] - anstatt von Polarographie von Voltammetrie die Rede.

Bei den Messungen mußte die mehr oder weniger große Flüchtigkeit der zu untersuchenden Fluorverbindungen berücksichtigt werden. Besonderes Augenmerk verlangte z. B. das Durchleiten von Stickstoffgas durch die Meßlösung, was zur Entlüftung dieser wegen des störenden Sauerstoffsignals in

6) Propylenkarbonat: 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on

7) Bisweilen auch Phosphorsäure-tris-dimethylamid oder Hexamethylphosphamid genannt [13].

der Regel notwendig ist, im vorliegenden Fall aber nennenswerte Analyt-Verluste durch Ausblasen zur Folge haben kann.

#### 4. Experimentelles

##### 4.1. Instrumentelle Ausrüstung

Als Meßplatz diente der VA-Stand 663 mit der u.a. die QTE verwirklichenden Multimode-Elektrode. Als Polarograph war an diesen der Polarecord 506 in Verbindung mit dem VA-Controller E 608 (Metrohm-Geräte) angeschlossen.

##### 4.2. Angaben zur Meßtechnik

Modus: DP; Pulsamplitude: -40 mV;  
Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 20-25 mV.s<sup>-1</sup>;

##### 4.3. Referenz- und Hilfselektrode

Als Referenzelektrode fungierte das System Ag/AgCl in einer 1M wäßrigen Tetramethylammoniumbromid-Lösung als Zwischen-elektrolyt. Die Hilfselektrode bestand aus einem Stab aus Glaskohlenstoff.

##### 4.4. Reagenzien

Die verwendeten nichtwässrigen Lösungsmittel waren vom Reinheitsgrad "p.a." Sie bedurften weder einer Nachreinigung noch Trocknung (eine Veränderung der voltammetrischen Grundlinie nach geringen Wasserzusätzen war nicht zu beobachten).

Die als Leitelektrolyte verwendeten Salze (Produkte von Merck bzw. Fluka) waren entweder vom Reinheitsgrad "für die Polarographie" (Tetrabutylammoniumjodid - N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>I -, Tetraethylammoniumjodid - N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I -, Tetramethylammoniumbromid - N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br -) oder "p.a." (Tetrabutylammoniumbromid - N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br -). Das verfügbar gewesene Tetrabutylammoniumperchlorat - N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> - "zur Synthese" war als Leitsalz erst nach dem Umkristallisieren aus Ethanol zu gebrauchen.

Die FCKW waren von der höchsten im Handel erhältlichen Reinheitsstufe. Sie gelangten ohne Nachbehandlung zum Einsatz. Trichlorfluormethan war von Merck bezogen. Dichlordi-

fluormethan sowie Difluorchlormethan (beide gasförmig) waren Produkte von Messer-Griesheim. Von Aldrich stammte das 1,1,1-Trichlortrifluorethan. Letzteres und das Trichlorfluormethan wurden wegen ihrer Flüchtigkeit im Kühlschrank aufbewahrt. Für eine verlustfreie Lagerung des 1,1,1-Trichlortrifluorethans aber erwies sich trotz Kühlung das Einschmelzen in eine Glasampulle als notwendig.

Das zum Entlüften der Meßlösungen benutzte Inertgas war 99,999 %iger Stickstoff.

#### 4.5. Herstellung der Standardlösungen

Als Lösungsmittel zur Herstellung von FCKW-Lösungen bekannter Konzentrationen (Standardlösungen) diente Ethanol. Hierzu vorgelegt wurde die betreffende Verbindung stets in einem tarierten, bereits etwas Ethanol enthaltenden Meßkolben bei nachfolgender Rückwägung des verschlossenen Gefäßes. Am einfachsten war die Bereitung einer Lösung des am wenigsten flüchtigen Trifluorchlorethans (Sdp. 47° C). Das Einbringen des flüchtigeren Fluorchlormethans (Sdp. 23,7° C) in den Kolben ließ sich nach Kühlung mit Eis mittels einer vorgekühlten Pipette bewerkstelligen. Die Bereitung von Standardlösungen der gasförmigen Stoffe Difluordichlormethan und Difluorchlormethan erfolgte entsprechend durch Einleiten der Gase in eine tarierte Vorlage von eisgekühltem Ethanol.

Während die FCKW-Konzentrationen in offen stehenden Lösungen infolge Verflüchtigung binnen kurzer Zeit merklich abnahmen<sup>8)</sup>, blieben diese in verschlossenen Schliffgefäßen über mehrere Tage praktisch konstant.

#### 4.6. Vorrichtung zur Entnahme von Treibgasproben aus Spraydosen

Zur qualitativen Untersuchung von Treibgasen in Spraydosen erfolgte die Probenahme mithilfe der in Abb. 11 dargestellten einfachen Vorrichtung, durch welche sich flüssige und feste Anteile der Doseninhalte unschwer zurückhalten ließen.

#### 4.7. Beseitigung von gelöstem Sauerstoff aus den Meßlösungen

Bei allen Lösungsmitteln wurde die für eine vollständige Eliminierung des gelösten Sauerstoffs jeweils erforderliche

---

8) Die Flüchtigkeit des Ethanols fällt im Vergleich zu jener der FCKW-Verbindungen kaum ins Gewicht.

Mindestdauer der Inertgasbehandlung im praktischen Versuch ermittelt. Der festgestellte, nicht bei allen benutzten Lösungsmitteln gleiche Zeitbedarf (s. Tab. 3) erschien im Hinblick auf die Flüchtigkeit der FCKW nicht unwichtig. Als entlüftet wurden die Lösungsmittel dann angesehen, wenn die für den Sauerstoff charakteristischen Stromsignale, deren variierende Potentiallagen ebenfalls aus Tab. 3 ersichtlich sind, nicht mehr zu erkennen waren.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Von den vier untersuchten Verbindungen lieferten drei erwartungsgemäß polarographische und voltammetrische Signale; dies in verschiedenen Lösungssystemen. Überraschenderweise war dagegen am Difluorchlormethan ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) bei keiner der benutzten Versuchsvarianten irgendeine polarographische oder voltammetrische Aktivität festzustellen.

Die beobachteten Signale sind gut ausgeprägt und die Stromspannungskurven für die einzelnen FCKW charakteristisch (s. Abb. 1 bis 3). So zeichnet sich das DP-Polarogramm des gemessenen Ethan-Derivates gegenüber den  $\text{C}_1$ -Verbindungen durch zwei - bei gänzlich verschiedenen Potentialen gelegene - Stromsignale aus (s. Abb. 3).

Wiederholt man die i. allg. zu reproduzierbaren Resultaten führenden Messungen jeweils nach Zugabe einer weiteren Menge des betreffenden FCKW zur Meßlösung, so erhöht sich das Stromsignal entsprechend. Nach Abb. 4, 5 u. 6 nehmen die Signale im großen und ganzen linear zu. Demnach könnten zwecks quantitativer FCKW-Bestimmungen Meßdaten nach der Standardadditionsmethode ausgewertet werden.

Je nach verwendetem Lösungsmittel und Elektrodenmaterial treten die beobachtbaren voltammetrischen Signale bei z.T.

erheblich unterschiedlichen Potentialen auf, wie aus den Abbn. 7 bis 9 hervorgeht. Eine gewisse Abhängigkeit der Lage des Stromsignals von der rel. Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels scheint in einigen Fällen zum Ausdruck zu kommen<sup>9)</sup>. Tendiert doch innerhalb mehrerer Meßreihen das Peakpotential mit steigender Dielektrizitätskonstante unverkennbar zu negativeren Werten. Am ausgeprägtesten scheint dies beim  $\text{CFCl}_3$  der Fall zu sein, und zwar bei Messungen sowohl mit der QTE als auch mit der Silber- und Glaskohlenstoffelektrode (s. Abb. 7). Der offensichtlich bestehende Einfluß des Lösungsmittels auf das Halbstufenpotential beruht vermutlich auf Solvatationseffekten, die in den Reaktionsablauf eingreifen und so das Potential des Signals mitbestimmen.

Generell sind die festgestellten Peakpotentiale nach den Abbn. 7 bis 9 bei Messungen mit der GCE am stärksten negativ. Am wenigsten negativ sind diese beim Arbeiten mit der Silberelektrode.

Verschiedene Leitsalze führen bei einem gegebenen Elektrodenmaterial i. allg. zu praktisch identischen Signallagen. Indes hatte bei den Messungen von  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  mit der QTE die Verwendung von Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz gegenüber dem Tetramethylammoniumbromid eine offenbar systematische kathodische Signalverschiebung von ca. 0,05 bzw. 0,3 V zur Folge (s. Abb. 7 bzw. 8). Hinsichtlich der Potentiallage des im Negativeren beobachtbaren zweiten Peaks des  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$  zeigen Messungen wiederum mit der QTE scheinbar eine noch ausgeprägtere Leitsalzabhängigkeit

---

9) Die Dielektrizitätskonstanten haben folgende Werte:  
DMSO: 46,7 [16]; HMPA: 30 [17]; DMF: 37 [16]; Acetonitril:  
36 [16]; Ethanol: 24,5 [18]; PC: 64,92 [19]; Wasser: 80,16  
[20];

(s. Abb. 9). Diese allgemein könnte mit der Bildung von Kontaktionenpaaren zu erklären sein, welche den Reaktionsverlauf mitsteuern. Bei Verwendung eines Tetraalkylammoniumjodids als Leitsalz tritt im Polarogramm zusätzlich noch das u. U. zu berücksichtigende Signal des Jodids auf, wie in Abb. 2 zu sehen ist. Die auffallenden Unterschiede in den Halbstufenpotentialen, die sich bei Verwendung diverser Lösungssysteme und Elektrodenmaterialien zeigen, kommen ohne Zweifel dem experimentellen Spielraum zur Gestaltung der Selektivität bei voltammetrischen FCKW-Messungen zugute.

Polarographische und voltammetrische Signale werden von Chlorkohlenwasserstoffen nach [1] und [2] grundsätzlich ebensoviele geliefert, wie Chloratome im Molekül vorhanden sind. Im Prinzip sollte dies auch für die untersuchten FCKW-Verbindungen gelten. Ob jedoch alle Signale sichtbar werden, hängt gewiß von der Breite des voltammetrischen "Fensters" ab. Wahrscheinlich wurden wegen des begrenzten "freien" Potentialbereiches in allen Fällen weniger Signale als erwartet registriert. Daß die Lage der Halbstufenpotentiale für die stattfindenden Übergänge eine Frage der Molekülkonstitution ist, liegt auf der Hand. Richtet sich doch nach dieser u.a. die Festigkeit der Chlorbindung. Eingangs erwähnte polarographische Untersuchungen an den Chloralkanen haben u.a. gezeigt, daß mit abnehmender Zahl der Chloratome im Molekül die Halbstufenpotentiale negativer werden, was aus Tab. 4 mit den von Meyer und Henze [1] [2] berichteten Daten ersichtlich ist. Da auch am  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  ein wesentlich negativeres Halbstufenpotential als am  $\text{CFCl}_3$  beobachtet wurde, obige Tendenz somit scheinbar auch Fluorchloralkane betrifft, in welchen man das relativ fest gebundene Fluor einmal als Pseudowasserstoff betrachten mag, kann auf ein entsprechend hohes Reduktionspotential

des zur Vergleichsreihe gehörenden  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  geschlossen werden. Dies könnte erklären, warum an Letzterem das einzige erwartete Stromsignal nicht zu erkennen war.

Die an den leichter handzuhabenden nichtgasförmigen Stoffen  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  nach Messungen mit der QTE ermittelte untere Nachweisgrenze beträgt etwa  $5,3 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $1,4 \cdot 10^{-6}$   $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

#### 6. Zur Elektrodenreaktion der FCKW

Bei den beobachteten elektrochemischen Reaktionen handelt es sich offenbar um eine reduktionsbedingte irreversible Abspaltung von Chloratomen vom FCKW-Molekül, wie Henze und Meyer [1] sowie v. Stackelberg und Stracke [5] bereits an den untersuchten Chlorkohlenwasserstoffen festgestellt haben. Immerhin konnte nach einer präparativen Elektrolyse des Fluortrichlormethans ( $\text{CFCl}_3$ ) im Grenzstrombereich an einer Silbernetzelektrode in der hierzu benutzten wässrigen Lösung, die als Leitsalz Natriumsulfat enthielt, freies Chlorid mit Silberionen unschwer nachgewiesen werden. Ferner läßt das mittels einer Silberscheibenelektrode an einer solchen Lösung aufgenommene Cyklovoltammogramm, dessen bei ca.  $-680$  mV liegendes prominentes Stromsignal wohl auf die Bildung von Chlorid zurückgeführt werden muß, die Irreversibilität der maßgeblichen Elektrodenreaktion deutlich erkennen (s. Abb. 10).



## 7. Störungen

Liegen die untersuchten Verbindungen zusammen mit fluorfreien anderen, ebenso flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen vor, so ist mit Interferenzen zu rechnen. Vorerwähnte Tab. 4 enthält eine Aufstellung der an einigen niedrigen Chlorkohlenwasserstoffen von Meyer und Henze [1] [2] gemessenen Halbstufenpotentiale. Infolge der sich daraus ergebenden vielfältigen Störmöglichkeiten läßt sich in betreffenden Fällen eine Auftrennung kaum umgehen.

Störungen sind nicht zuletzt von gelöstem Sauerstoff zu erwarten, welcher in den getesteten organischen Grundlösungen in der Regel zwei polarographische Signale liefert (s. Tab. 3), wenn sich auch ihre Potentiale oft nicht unerheblich von denen der FCKW unterscheiden. Darüber hinaus ergeben sich bei Anwesenheit von Sauerstoff erfahrungsgemäß lästige Verzerrungen der Voltammogramme. Wenn Peakpotentiale mit schwach negativen Werten auftreten, ist zudem die Verwendung von Leitsalzen, deren Anion - wie das Jodid (s. Abb 2) - elektrochemisch allzu leicht oxidiert wird, nicht möglich.

## 8. Anwendung der Meßmethode zum FCKW-Nachweis im Treibgas diverser Aerosol-Sprays

Mithilfe polarographischer Messungen konnte in verschiedenen Insektizid-, Farb-, Öl- und Lacksprühdosen aus Altbeständen das in diesen verwendete Treibgas identifiziert werden. Nach Auffangen des Gases in einer ethanolischen Grundelektrolytlösung mittels der in Abb. 11 skizzierten Vorrichtung zur Abscheidung von Fest- und Flüssigstoffanteilen der Doseninhalte wurde in allen Proben das für

$\text{CF}_2\text{Cl}_2$  charakteristische Stromsignal bei  $-1,84$  V registriert. Im Einklang mit den Befunden trat nach dem Zusatz von etwas  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Standardlösung jeweils eine signifikante Erhöhung des Signals ein.

#### 9. Überlegungen zur Steigerung der Empfindlichkeit und Selektivität bei der voltammetrischen FCKW-Bestimmung

In Anbetracht der sichergestellten voltammetrischen Aktivität von Chlor- und Fluorchlorkohlenwasserstoffen könnten diese durchaus auch nach erfolgter Anreicherung auf der Elektrodenoberfläche elektrochemisch reagieren und gegebenenfalls strippingvoltammetrisch wesentlich empfindlicher quantifiziert werden. Jedoch ist eine solche Vorkonzentrierung gerade der niedrigen Halogenkohlenwasserstoffe an der Elektrode mithilfe herkömmlicher Depositionsmethoden nicht einfach zu realisieren. Grundsätzlich ist eine Anreicherungsmöglichkeit auf der Elektrodenoberfläche gegeben, wenn diese durch "chemische Modifizierung" mit einer Substanz versehen wird, welche die reaktionsträgen Halogenkohlenwasserstoffe zu binden vermag. Hierzu in Betracht kommen sogenannte Kryptanden, die mit ihren strukturbedingten molekularen Hohlräumen Gaststoffe begrenzter Molekülgröße aufnehmen und sich mit diesen durch Einschlußeffekte verbinden können (Supramolekülbildung [21] [22]). Immerhin wurde von derartigen Assoziaten zwischen Chloroform und speziellen Kryptanden schon berichtet [23]. Auf gleiche Weise sind noch andere Chlor- wie auch Fluorchlorkohlenwasserstoffe an Zeolithe gebunden worden [24, 25]. Die zunächst erforderliche Immobilisierung des Wirtmaterials selbst (des Kryptanden) - z.B. auf einer Platinelektrode - könnte u.U. über die bewährte Bildung von Metall-Sauerstoff-Brücken erfolgen [26]. Aufmerksamkeit verdient in diesem Zusammenhang, daß

an wirtstoffbeschichteten Elektroden (Belegung mit  $\alpha$ -Cyklodextrin) bei pulsvoltammetrischen Messungen die Elektroaktivität von p-Nitrophenol als Gaststoff zur Untersuchung der Chemie des Cyklodextrins bereits ausgenutzt worden ist [27].

Neben der denkbaren Empfindlichkeitssteigerung würde das skizzierte Anreicherungsprinzip desweiteren die durch die Unterschiede in den Halbstufenpotentialen der FCKWs gegebene Selektivität ergänzen. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß an zeolithmodifizierten Elektroden molekülgrößen-spezifische Immobilisierungen von Substanzen mit nachfolgenden elektrochemischen Umsetzungen ebenso gelungen sind [28, 29].

## 10. Literatur

- [1] G. Henze, A. Meyer; Z. Anal. Chem. 327. 123/7 (1987).
- [2] G. Henze, A. Meyer; loc. cit., 329. 764/7 (1988).
- [3] M. J. Molina, F. S. Rowland; Nature, 249. 810/4 (1974).
- [4] C. R. Patrick in: Advances in Fluorine Chemistry. Bd. 2, S. 1, Butterworths Sci. Publ., London 1962.
- [5] M. v. Stackelberg, W. Stracke; Z.f.Elektrochem. 53. 118/25 (1949).
- [6] G. Bier, R. Schäff, K.-H. Kahrs; Angew. Chemie 66. 285 (1954).
- [7] Th. Gleichmann: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990).
- [8] H. W. Jakobi; Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), E. Schmidt Verlag, 1989.
- [9] G. Mégie; Ozone, l'équilibre rompu, Presses du CNRS, Paris, 1989.
- [10] Hoechst AG, Frigen, Handbuch für die Kälte- u. Klimatechnik, 1969.
- [11] P. T. Kissinger and W. R. Heineman (eds.): Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry; M. Dekker, New York and Basel, 1984, S. 373;
- [12] L. A. Avaca, A. Bewick; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1712 (1972).
- [13] Beilstein E IV 4: 284.
- [14] R. N. Adams; Electrochemistry at Solid Electrodes. New York: M. Dekker 1969.
- [15] J. Badoz-Lambling, G. Cauquis; Analytical Aspects of Voltammetry in Non-aqueous Solvents and Melts. In: H.W. Nürnberg (ed.): Electroanalytical Chemistry. New York, London: John Wiley and Sons 1974, S. 335.

- [16] B.W. Rossiter and J.F. Hamilton (editors); Physical Methods of Chemistry (2nd ed.); Vol.II: Electrochemical Methods, S. 28.
- [17] H. Normant; Angew.Chem. 79.(23) 1029 (1967).
- [18] J.A. Riddick et al.; in: Techniques of Chemistry, Vol. II.: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification (4th edition); S. 193.
- [19] loc.cit., S. 435.
- [20] IUPAC; Pure Applied Chem. 53. 1847 (1981).
- [21] D.J. Cram, J.M. Cram; Science (Washington, DC), 183. 803 (1974).
- [22] F. Vögtle: Supramolekulare Chemie; Teubner, Stuttgart 1989.
- [23] J. Canceill et al.; Angew. Chem. 101. 1249/51 (1989)
- [24] L. Puppe; ChiuZ 4. 117/27 (1986).
- [25] W. Kast: Adsorption aus der Gasphase; Verlag Chemie, Weinheim,
- [26] C.A. Marrese et al.; J. Electroanal. Chem. 243. 193/201 (1988).
- [27] M.J. Nuwer, O.P. de Marquez, J. Osteryoung; Pittsburgh Conf. & Expos. on Anal. Chem. and Appl. Spectroscopy, March 5-9, 1990, New York, N.Y. paper no. 1139.
- [28] Z. Li, T.E. Mallouk; J. Phys. Chem. 91. 643 (1987).
- [29] D.R. Rolison, E.A. Hayes, W.E. Rudzinsky; J. Phys. Chem. 93. 5524/31 (1989).

11.

**Tabellen  
und  
Abbildungen**

## Tab. 1

Für die untersuchten FCKW geltende Kennzahlen und ihre im Jahr 1985 industriell erzeugten Mengen.

FCKW	Kennzahl	Geschätzte industrielle Produktion in 1985 x 1000 t
Fluortrichlormethan ( $\text{CFCl}_3$ )	F11	220
Difluorchlormethan ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ )	F22	52
Difluordichlormethan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )	F12	320
1,1,1-Trifluor- trichlormethan ( $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ )	F113 iso	

## Tab. 2

Molgewichte, Siedepunkte und Ozon-Zersetzungspotentiale der untersuchten FCKW.

FCKW	Molgew.	Kp./°C	Ozon-Zersetzgs.- potential (RODP)
Fluortrichlor- methan ( $\text{CFCl}_3$ )	137	24,9	1,0
Difluorchlor- methan ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ )	80	-40,8	0,05
Difluordichlor- methan ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )	121	-29,8	1,0
1,1,1-Trifluor- trichlormethan $\text{CF}_3\text{CCl}_3$	187	45,9	

Tab. 3

Die zur Entlüftung von 20 ml Lösungsmittel jeweils benötigte Zeit des Durchleitens von Stickstoffgas, sowie die beobachteten Potentiale der Sauerstoff-Signale.

Lösungsmittel	Zeitbedarf/s	Peakpotentiale des gelöst. Sauerstoffs in Volt (vs. Ag/AgCl)			
		Leitsalz	QTE	Ag-Elektrode	GCE
Ethanol	300	a	-0,43 -1,9	-	-
		b	-0,25 -1,08	-	-0,72 -1,65
		c	-1,02	-	-
		d	-0,36 -1,60	-0,55 -0,74	-0,64 -2,0
Hexamethylphosphorsäuretriamid	600				
Acrylnitril	400	d	-	-0,72 -1,68	-1,2**
Dimethylformamid	400	d	-0,7 -2,18	-0,57	-
Dimethylsulfoxid	600	b	-0,7 -1,7	-0,64	-
Propylenkarbonat	300	a	-0,44	-	-
		d	-	-0,76	-0,72
		b	-0,58 -1,2	-0,64	-0,76 -1,96**
Wasser	300	e	-1,18	-	kein Signal
		b	-0,92	-	kein Signal
		f	-0,93	-	kein Signal

Leitsalze: a:  $N(C_4H_9)_4Br$ ; b:  $N(CH_3)_4Br$ ; c:  $N(C_4H_9)_4I$ ;  
 d:  $N(C_4H_9)_4ClO_4$ ; e:  $N(C_2H_5)_4I$ ; f:  $Na_2SO_4$ ;  
 \*\*): Signalthöhe gering;



## Tab. 4

In Volt angegebene Halbstufenpotentiale einiger niedriger Chlorkohlenwasserstoffe nach [1] und [2].

	Lösungsmittel: Leitsalz:	DMF	DMSO		PC
		TEABr	TEABr	TBABr	TMABr
CCl <sub>4</sub>	a)	-0,32	-0,33	-0,35	-0,37
CHCl <sub>3</sub>	a)	-1,25	-1,32	-1,67	-1,44
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	a)	-1,85	-1,98	-2,34	-2,09
Hexachlorethan	b)		-0,51	-0,45	-0,62
Pentachlorethan	b)		-0,90	-0,93	-0,90
1.1.2.2-Tetrachlorethan	b)		-1,71	-1,89	-1,65
1.1.1-Trichlorethan	b)		-1,73	-1,76	-1,56
Tetrachlorethen	b)		-1,63	-1,84	-1,71
Trichlorethen	b)		-1,93	-2,20	-1,97
1.2-Dichlorethen	b)		-2,39		
1.1-Dichlorethen	b)		-2,26		

a) vs. Ag/AgCl/0.1 M LiCl im jeweiligen Lösungsmittel \*)

b) vs. Ag/AgBr/0.1 M TEABr in Wasser

\*) Die mit Ag/AgCl/0.1M LiCl/DMSO gemess. Potentiale um +0.36 V,  
die mit Ag/AgCl/0.1M LiCl/DMF gemess. Potentiale um +0.52 V,  
die mit Ag/AgCl/0.1M LiCl/PC gemess. Potentiale um +0.28 V  
positiver als die mit Ag/AgCl/3M KCl gemess. Potentiale.

DMF = Dimethylformamid; DMSO = Dimethylsulfoxid;

PC = Propylenkarbonat; TEABr = Tetraethylammoniumbromid;

TBABr = Tetrabutylammoniumbromid; TMABr = Tetramethylammonium-  
bromid;

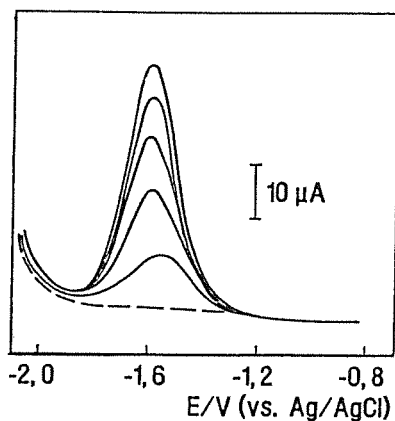


Abb. 1

Voltammogramme von  $\text{CFCl}_3$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen, aufgenommen mit der Glaskohlenstoffelektrode. Grundlösung: 0,1M  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ /Dimethylsulfoxid. Jede Peakhöhenzunahme entspricht einer Erhöhung der  $\text{CFCl}_3$ -Konzentration um ca.  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Das Voltammogramm der Lösung ohne  $\text{CFCl}_3$  ist gestrichelt dargestellt.

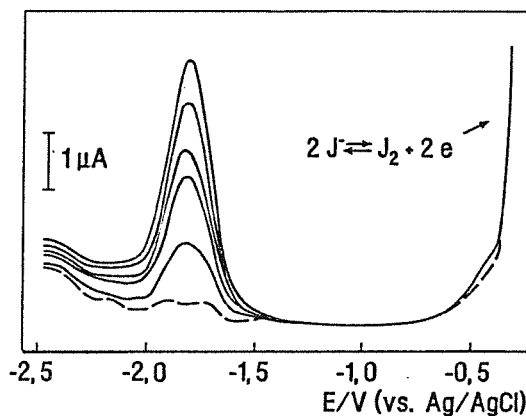


Abb. 2

Polarogramme von ethanolischen  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen, aufgenommen mit der QTE. Grundelektrolyt:  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ ; Konzentration: 0,1M. Jede Peakhöhenzunahme entspricht einer Erhöhung der  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ -Konzentration um ca.  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Grundlinie ist gestrichelt gezeichnet.

(Die bei -0,4 V zu erkennende starke Signalflanke rührt von der Oxidation des im Leitsalz enthaltenen Jodids her.)

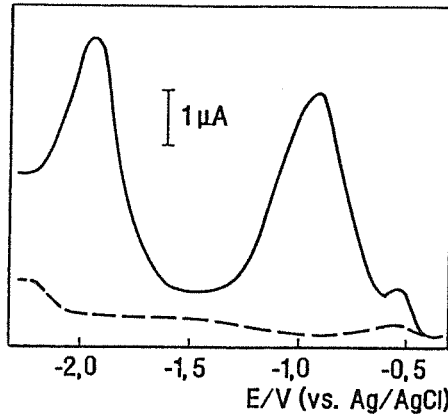


Abb. 3

Polarogramm einer ca.  $1 \cdot 10^{-5}$ -molaren  $\text{CF}_3\text{CCl}_3$ -Lösung in Propylenkarbonat mit einem Gehalt von 0,1M  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$  als Grundelektrolyt. Elektrode: QTE. Die Grundlinie ist gestrichelt gezeichnet.

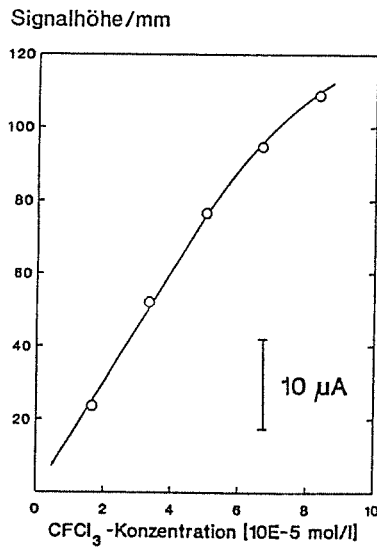
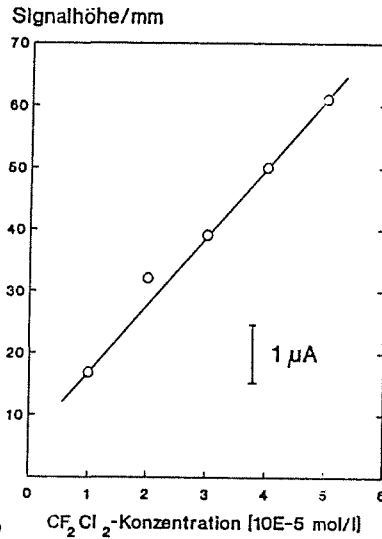


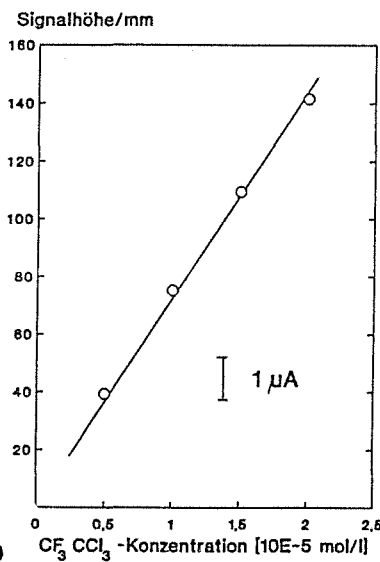
Abb. 4

Bei Messungen mit der Glaskohlenstoffelektrode an  $\text{CFCl}_3$ -Lösungen registrierte DP-voltammetrische Signalhöhen in Abhängigkeit von der  $\text{CFCl}_3$ -Konzentration. Grundlösung: 0,1M  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$ /Dimethylsulfoxid. Pulsamplitude: -40 mV.



**Abb. 5** CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Konzentration [10E-5 mol/l]

Bei Messungen mit der QTE an CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen registrierte Höhen DP-polarographischer Signale in Abhängigkeit von der CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Konzentration. Grundlösung: 0,1M N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I/Ethanol. Pulsamplitude: -40 mV.



**Abb. 6** CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>-Konzentration [10E-5 mol/l]

Mit der QTE in ethanolischen 0,1-molaren N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>-Lösungen mittels der DP-Meßtechnik bei -0,95 V registrierte Signalhöhen für CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der CF<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>-Konzentration. Pulsamplitude: -40 mV.

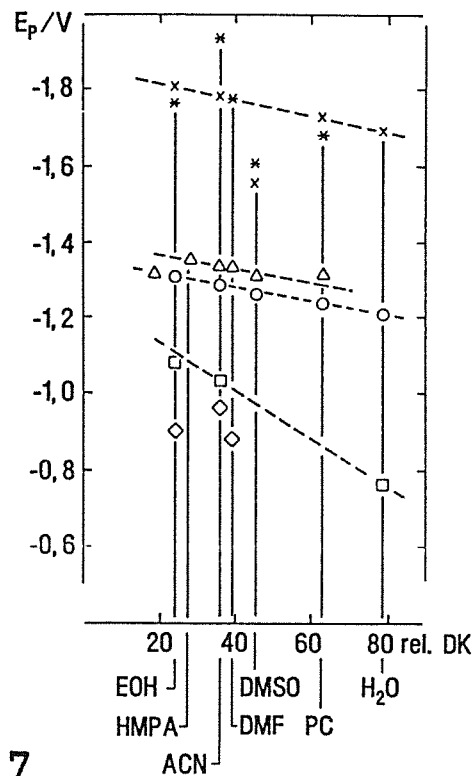


Abb. 7

Peakpotentiale ( $E_p$ ) der am  $CFCl_3$  mit verschiedenen Elektrodenmaterialien, Lösungsmitteln und Leitsalzen beobachteten DP-polarographischen bzw. -voltammetrischen Signale. Reihenfolge der Lösungsmittel im Diagramm nach steigenden Dielektrizitätskonstanten.

EOH: Ethanol; HMPA: Hexamethylphosphorsäuretriamid; ACN: Acrylnitril; DMF: Dimethylformamid; DMSO: Dimethylsulfoxid; PC: Propylenkarbonat;  
 Leitsalz (0,1 M)/Elektrodenmaterial:  $\diamond$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/Ag$ ;  
 $\square$ :  $N(CH_3)_4Br/Ag$ ;  $\circ$ :  $N(CH_3)_4Br/Hg$ ;  $\triangle$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/Hg$ ;  
 $*$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/GC$ ;  $\times$ :  $N(CH_3)_4Br/GC$ ; (Hg stets als QTE);

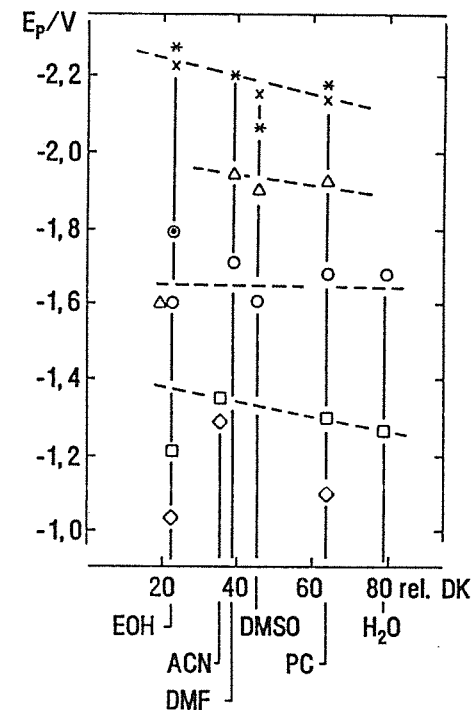


Abb. 8

Peakpotentiale ( $E_p$ ) der am  $CF_2Cl_2$  mit verschiedenen Elektrodenmaterialien, Lösungsmitteln und Leitsalzen beobachteten DP-polarographischen bzw. -voltammetrischen Signale. Reihenfolge der Lösungsmittel im Diagramm nach steigenden Dielektrizitätskonstanten.

EOH: Ethanol; ACN: Acrylnitril; DMF: Dimethylformamid; DMSO: Dimethylsulfoxid; PC: Propylenkarbonat;  
 Leitsalz (0,1 M)/Elektrodenmaterial:  $\diamond$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/Ag$ ;  
 $\square$ :  $N(CH_3)_4Br/Ag$ ;  $\circ$ :  $N(CH_3)_4Br/Hg$ ;  $\triangle$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/Hg$ ;  
 $*$ :  $N(C_4H_9)_4ClO_4/GC$ ;  $\times$ :  $N(CH_3)_4Br/GC$ ;  $\odot$ :  $N(CH_3)_4I/Hg$ ; (Hg stets als QTE);

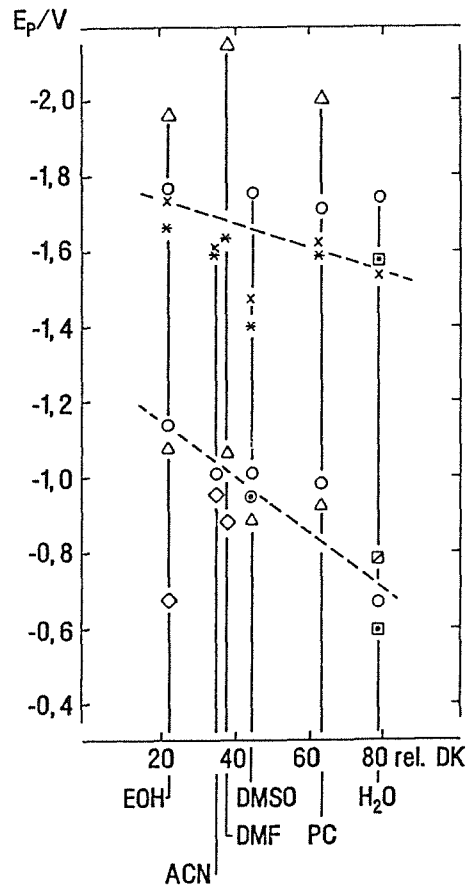


Abb. 9

Peakpotentiale ( $E_p$ ) der am  $C_2F_3Cl_3$  mit verschiedenen Elektrodenmaterialien, Lösungsmitteln und Leitsalzen beobachteten DP-polarographischen bzw. -voltammetrischen Signale. Reihenfolge der Lösungsmittel im Diagramm nach steigenden Dielektrizitätskonstanten.  
 EOH: Ethanol; ACN: Acrylnitril; DMF: Dimethylformamid; DMSO: Dimethylsulfoxid; PC: Propylenkarbonat;  
 Leitsalz (0,1 M)/Elektrodenmaterial:  $\diamond$ : N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>/Ag;  
 $\square$ : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Hg;  $\circ$ : N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br/Hg;  $\triangle$ : N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>/Hg;  
 $*$ : N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>/GC;  $\times$ : N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Br/GC;  $\ominus$ : N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I/Hg;  
 $\oplus$ : N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I/Hg; (Hg stets als QTE);

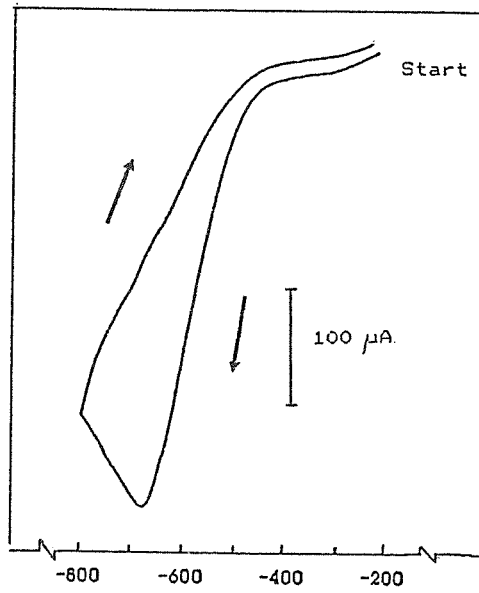


Abb. 10 E/mV

Cyklovoltammogramm einer 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthaltenden wässrigen  $\text{CFCl}_3$ -Lösung, aufgenommen mit der Silberscheibenelektrode. Spannungsvorschubgeschwindigkeit:  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

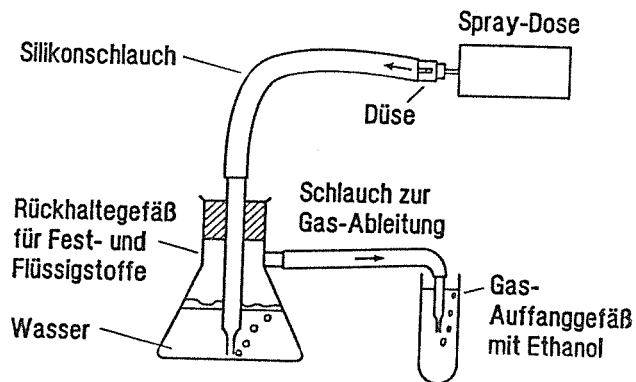


Abb. 11

Benutzte Vorrichtung zum Auffangen einer Probe des in einer Sprühdose vorliegenden Treibgases.