

ACETAMID ALS NICHTWÄSSRIGES IONISIERENDES
LÖSUNGSMITTEL—IKONDUKTOMETRISCHE TITRATIONEN IN GESCHMOLZENEM
ACETAMID

G. JANDER und G. WINKLER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin, Germany

(Received 24 April 1958)

Abstract—Molten acetamide as a non-aqueous ionizing solvent acts in a pronounced way as a water-analogue. It shows a good or even very good ability to dissolve inorganic and organic compounds and it forms numerous stable solvates. According to the supposed mechanism of self-dissociation (autoprotolytic reaction) there can be defined acid- and base-analogues reacting in a way analogous to neutralizations. These neutralizations were followed conductometrically and by acid-base-indicators. In the case of Ag- and Cu-acetamide amphoteric phenomena could be shown by conductometric titrations.

DAS geschmolzene Acetamid sollte sich aus zwei Gründen in besonderem Masse als wasserähnliches Lösungsmittel verhalten: Einmal bewirkt die Einführung der Acetylgruppe in das NH_3 -Molekül eine Abschwächung des basischen Charakters und eine Verschiebung der Eigenschaften in Richtung auf das im Vergleich zu Ammoniak stärker saure Wasser (Tabelle 1) und andererseits lässt die hohe Dielektrizitätskonstante ein dem Wasser entsprechendes gutes Löse- und Ionisierungsvermögen erwarten.

TABELLE 1

NH_3 (sehr gross) \rightarrow H_2O (15,7) \rightarrow HF (3,2)	
\swarrow	\searrow
CH_3CONH_2 (15,1)	CH_3COOH (4,7)
(Die Werte in Klammern sind die negativen Logarithmen der Säuredissoziationskonstanten der betr. Verbindungen in Wasser)	

Über die Dielektrizitätskonstante des geschmolzenen Acetamid liegen bisher nur zwei ältere Angaben vor, die beträchtlich voneinander abweichen (WALDEN,⁽¹⁾ ϵ^{83} 59,1; SCHAUM und HOLLA,⁽²⁾ ϵ^{80} 65,3). Aus diesem Grunde wurde von uns die DK mit einem Dipolmeter (Wissenschaftl.-Techn. Werkstätten, Wessobrunn/Obb.; Messfrequenz: 1,8 MHz, Messprinzip: Schwebungsmethode) neu bestimmt zu ϵ 60,6 bei $94,0^\circ$, 62,4 bei $86,8^\circ$ und 63,3₅ bei $83,2^\circ$. Eine Extrapolation liefert für 83° ϵ 63,4, für 80° ϵ 64,2. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der DK $\frac{100}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right) = 0,40$ stimmt gut überein mit der von Formamid $\left[\frac{100}{\epsilon} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right) = 0,35 \right]$.⁽³⁾

⁽¹⁾ P. WALDEN, *Z. Physik. Chem.* **46**, 103 (1903).⁽²⁾ K. SCHAUM und HOLLA, *Liebigs Ann.* **542**, 77 (1939).⁽³⁾ G. R. LEADER, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 856 (1951).

Als Ursache für die im Vergleich zu seinem Dipolmoment von 3,7 D⁽⁴⁾ abnorm hohe DK muss eine Assoziation des geschmolzenen Acetamid über intermolekulare Wasserstoffbrücken angenommen werden. Aus verschiedenen Untersuchungen über die Struktur des flüssigen Acetamid⁽⁵⁻⁸⁾ kann zusammenfassend gefolgert werden, dass sich die Assoziation des Acetamid erstreckt von der Bildung kettenförmiger Polymerer unter Bindung des trans-H-Atoms über die evtl. Verschmelzung von Dimeren unter Beteiligung des zweiten Elektronenpaares am O-Atom und über andere willkürliche Zwischentypen, bei denen sich zu einem beträchtlichen Grade die Beiträge jedes einzelnen Moleküls zum Gesamtdipolmoment der polymeren Gruppe wechselseitig aufheben, bis zu einem Dimeren von kleinem Moment bzw. dem Moment Null. Die beobachtete DK ist das Resultat der sich überlagernden Effekte all dieser verschiedenen Assoziationskomplexe.

Eine Bestätigung dafür liefert der Vergleich der Dielektrizitätskonstanten von Acetamid [ϵ^{94} 60,6; hypothetische DK im flüssigen Zustand bei 25° aus den DK-Werten von Acetamidlösungen wachsender Konzentration in Formamid zu ϵ^{25} 74 extrapoliert⁽⁹⁾], N-Methylacetamid (hypothetische DK im flüssigen Zustand bei 25° zu ϵ^{25} 183,3 extrapoliert) und N,N-Dimethylacetamid (ϵ^{25} 37,8). Die DK-Werte der N-Monoalkylamide sind beträchtlich grösser als die DK-Werte der unsubstituierten Amide, weil bei den Monoalkylderivaten wegen des Vorhandenseins von nur zwei Zentren, die sich an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligen können, und wegen der trans-Anordnung dieser Zentren die Bildung linearer Kettenassoziate begünstigt ist.⁽⁷⁾

Bei den N,N-Dialkylderivaten dagegen ist eine Assoziation über Wasserstoffbrücken überhaupt nicht mehr möglich und deshalb erfolgt ein starker Abfall der DK-Werte.

Die im Vergleich zu Acetamid wesentlich grössere DK von Formamid (ϵ^{25} 110) deutet darauf hin, dass der Gehalt an Dimeren bzw. an den vorstehend beschriebenen Zwischentypen in Acetamid grösser ist als in Formamid, analog dem Unterschied der Dielektrizitätskonstanten von Ameisensäure (ϵ^{25} 57) und Essigsäure (ϵ^{25} 6), der mit einem grösseren Dimerisationsgrad der Essigsäure erklärt wird.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass sich für Acetamid beim Übergang vom flüssigen zum kristallinen Zustand, ähnlich wie bei Wasser, infolge der Änderung des Assoziationszustandes Veränderungen im Infrarotspektrum ergeben, wie sich auch das Spektrum des Kristallacetamid in den Solvaten von dem des reinen flüssigen bzw. festen Acetamid unterscheidet.⁽⁸⁾

Aus Untersuchungen von STAFFORD⁽⁹⁾ und GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ geht hervor, dass die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in geschmolzenem Acetamid etwa der in Wasser parallel geht, dass jedoch das Lösevermögen für organische Verbindungen im Vergleich zu Wasser wesentlich grösser ist.

Die Existenz zahlreicher Solvate der Alkali- und Erdalkalihalogenide,⁽⁸⁾ der Mineralsäuren (vgl. experimenteller Teil), sowie von HgCl₂,⁽¹⁰⁾ AgNO₃ und Pb(NO₃)₂⁽¹¹⁾ deutet bereits darauf hin, dass Acetamid ausser dem grossen Lösevermögen auch ein beträchtliches Ionisierungsvermögen besitzen wird.⁽¹²⁾

1. EIGENDISSOZIATION DES LÖSUNGSMITTELS, EXISTENZ VON SÄUREN-UND BASENANALOGEN UND KONDUKTOMETRISCHE VERFOLGUNG VON NEUTRALISATIONSREAKTIONEN

Nach Reinigung wird das Acetamid als völlig geruchloses, nicht mehr hygroskopisches Produkt mit einer spezifischen Leitfähigkeit $\kappa_0^{94} = 2,6-4,0 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ erhalten [zum Vergleich die niedrigsten κ_0 -Werte anderer Autoren: WALDEN⁽¹⁾

(4) W. D. KÜMLER und C. W. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2549 (1934).

(5) W. D. KÜMLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 600 (1935).

(6) M. J. COPLEY, C. F. ZELLHOEFER und C. S. MARVEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2666 (1938).

(7) G. R. LEADER und J. F. GORMLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5731 (1951).

(8) L. KAHOVEC und K. KNOLLMÜLLER, *Z. Physik. Chem.* **51B**, 49 (1941).

(9) O. F. STAFFORD, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 3987 (1933).

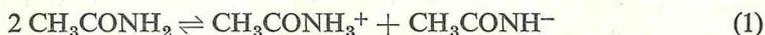
(10) B. GRÜTTNER, *Z. Anorg. Chem.* **270**, 223 (1952).

(11) P. T. DANILTSCHENKO und W. G. EDIGER, *Ann. Inst. Anal. Phys. Chim.* **7**, 225 (1935); *C. I.*, 4551 (1936).

(12) G. KORTÜM, *Lehrb. der Elektrochemie* pp. 121 ff., 223. Verlag Chemie (1957).

bei 81° $2,9 \cdot 10^{-4}$; WALKER und JOHNSON⁽¹³⁾ bei 100° $4,3 \cdot 10^{-5}$; BELLADEN⁽¹⁴⁾ bei 90° $1,5 \cdot 10^{-5}$; GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ bei 94° $8,6 \cdot 10^{-6}$].

Für den von GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ bereits diskutierten Mechanismus der Eigendissoziation des Lösungsmittels gemäss Gleichung (1)



(= Autoprotolysereaktion) spricht die Tatsache, dass Acetamid sowohl in stark sauren Medien (Essigsäure, Schwefelsäure) ein Proton aufnehmen kann,^(15–18) andererseits in stark basischem Medium (flüssiges Ammoniak) ein Proton abgeben kann.^(19–21)

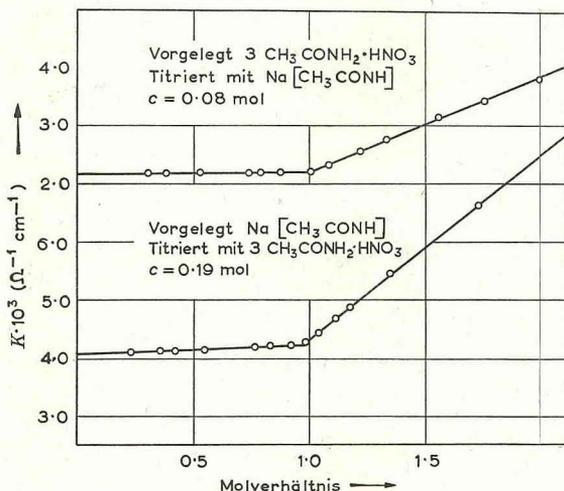


ABB 1.—Konduktometrische Titration von Acetamid-Nitrat mit Na-Acetamid und umgekehrt.

Die gemäss Gleichung (1) zu definierenden⁽²²⁾ Säureanalogen (Mineralsäuren, Carbonsäuren) und Basenanalogen (Metallverbindungen des Acetamid, sowie N-Basen als potentielle Basen) setzen sich in Neutralisationsreaktionen unter Bildung des Lösungsmittels Acetamid und des betr. Salzes um. Derartige Reaktionen wurden von GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ konduktometrisch verfolgt und die entstandenen Salze isoliert.

Es sind dazu noch folgende Ergänzungen zu machen:

(a) Neutralisations-Titrations können in Acetamid auch mit Hilfe von Säure-Basen-Indikatoren verfolgt werden. So reagiert Phenolphthalein wie in wässriger Lösung mit einer scharfen Farbänderung farblos → rotviolett bei Erreichen des

⁽¹³⁾ J. W. WALKER und F. M. G. JOHNSON, *J. Chem. Soc.* **87**, 1597 (1905).

⁽¹⁴⁾ L. BELLADEN, *Gazz. Chim. Ital.* **57**, 407 (1927).

⁽¹⁵⁾ N. F. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 5115 (1930).

⁽¹⁶⁾ A. HANTSCH, *Chem. Ber.* **64**, 667 (1931).

⁽¹⁷⁾ H. H. SISLER, A. W. DAVIDSON, R. STOENNER und L. L. LYON, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1888 (1944).

⁽¹⁸⁾ A. R. GOLDFARB, A. MELE und N. GUTSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6194 (1955).

⁽¹⁹⁾ E. C. FRANKLIN und C. A. KRAUS, *Amer. Chem. J.* **23**, 277 (1900).

⁽²⁰⁾ E. C. FRANKLIN und O. F. STAFFORD, *Amer. Chem. J.* **28**, 83 (1902).

⁽²¹⁾ E. C. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* **37**, 2279 (1915).

⁽²²⁾ G. JANDER, *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln* (1949).

alkalischen Gebietes (im Rahmen der Messgenauigkeit liegt der Umschlagpunkt genau am Äquivalenzpunkt); die Indikatoren Methylorange, Methylrot und Kongorot zeigen dagegen eine kontinuierliche Farbänderung, die keine genaue Endpunktbestimmung gestattet.

(b) Salpetersäure bildet mit Acetamid zwei Solvate, $3\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ und $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ (vgl. experimenteller Teil). Die von GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ gefundene Unstimmigkeit bei der Titration von Na-Acetamid mit Acetamid-Nitrat (und

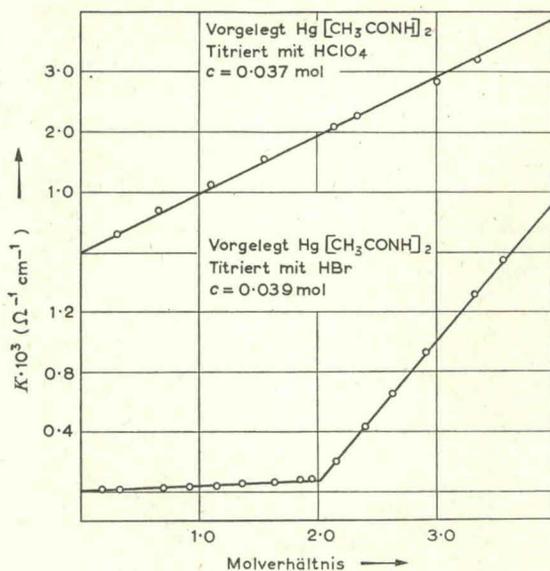
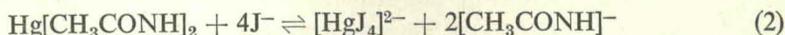


ABB. 2.—Konduktometrische Titration von Hg-Acetamid mit HClO_4 bzw. HBr .

umgekehrt) konnte von uns nicht beobachtet werden. Bei beiden Titrationen lag der Knickpunkt in der konduktometrischen Titrationskurve genau am Äquivalenzpunkt (Abb. 1). Es muss angenommen werden, dass das von Grüttner verwendete Acetamid-Nitrat $3\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ mit der 1:1-Verbindung verunreinigt war.

(c) Die extrem schwache Base $\text{Hg}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$ lässt sich mit HClO_4 oder HNO_3 überhaupt nicht titrieren. Mit HCl oder HBr dagegen wird eine normale Titrationskurve erhalten, da bis zum Äquivalenzpunkt die Bildung der nur wenig dissoziierten Hg^{II} -Halogenide HgCl_2 bzw. HgBr_2 erfolgt und erst nach dem Äquivalenzpunkt die Leitfähigkeit infolge des Überschusses an Halogenwasserstoff stark ansteigt (Abb. 2).

Die geringe Dissoziation des HgJ_2 und seine Neigung zur Komplexbildung gestattet die Darstellung von starken Basenanalogen gemäß Gleichung (2).



In Abb. 3 ist die konduktometrische Titration des durch doppelte Umsetzung aus $\text{Hg}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$ und überschüssigem $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Lösung dargestellten Basenanalogen Tetraäthylammoniumacetamid mit HClO_4 wiedergegeben.

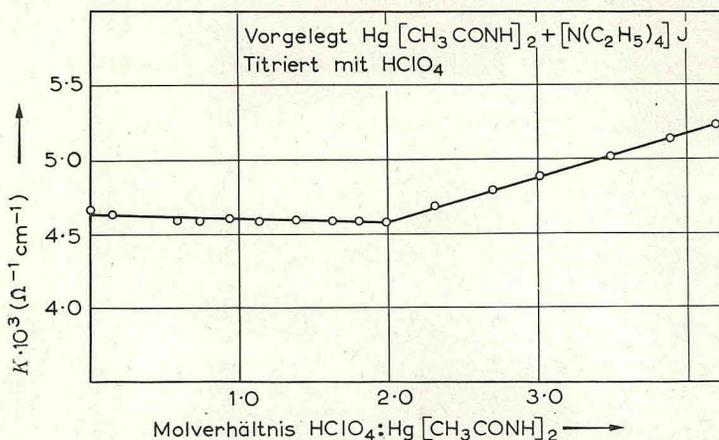


ABB. 3.—Konduktometrische Titration des durch doppelte Umsetzung aus $\text{Hg}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Lösung erhaltenen Tetraäthylammoniumacetamid mit HClO_4 .

Lösungsmittel: 15,00 g

Vorgelegt: 78,8 mg Hg-Acetamid + 788,6 mg $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$

äquiv. Menge: 108,8 mg $2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HClO}_4$

2. KONDUKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DES AMPHOTEREN VERHALTENS VON Ag- UND Cu-ACETAMID

GRÜTTNER und JANDER⁽²³⁾ stellten in einer Diskussion über die Amphoterie in Wasser und verschiedenen nichtwässrigen Lösungsmitteln fest, dass sowohl die

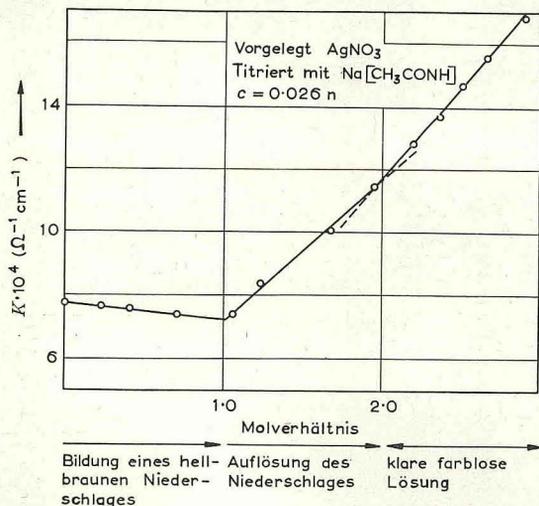


ABB. 4.—Konduktometrische Titration von AgNO_3 mit Na-Acetamid.

Auflösung von Hydroxyden in starker Lauge wie auch die Amphoterieerscheinungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln von einem übergeordneten Gesichtspunkt aus als komplexchemische Vorgänge betrachtet werden müssen.

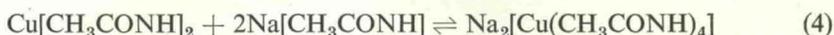
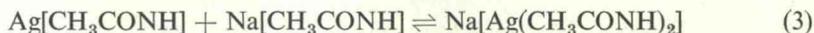
Aus qualitativen Untersuchungen ergibt sich für die schwerlöslichen Metallacetamidverbindungen des Ag, Cu^{II} , Pb^{II} , Pb^{IV} und Sn^{II} , die aus dem jeweiligen löslichen Metallsalz durch Umsetzung mit $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ erhalten werden, eine Reihe

⁽²³⁾ B. GRÜTTNER und G. JANDER, Z. Anorg. Chem. 268, 229 (1952).

zunehmender Neigung zur Komplexbildung mit überschüssigem $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$: $\text{Sn}^{\text{II}} < \text{Pb}^{\text{IV}} < \text{Pb}^{\text{II}} < \text{Cu}, \text{Ag}$.

Die Komplexbildung gibt sich durch die Auflösung der schwerlöslichen Niederschläge und/oder durch charakteristische Farbänderungen zu erkennen.

Für $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ und $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$ kann man auf Grund des Verbrauches von 1 bzw. 2 Mol Alkaliacetamid pro Mol Metallacetamid bis zur Auflösung des Niederschlages auf die stöchiometrische Zusammensetzung der entstehenden Komplexverbindungen schliessen (Gleichungen 3 und 4).



Eine Bestätigung der beiden Reaktionsgleichungen liefert die konduktometrische

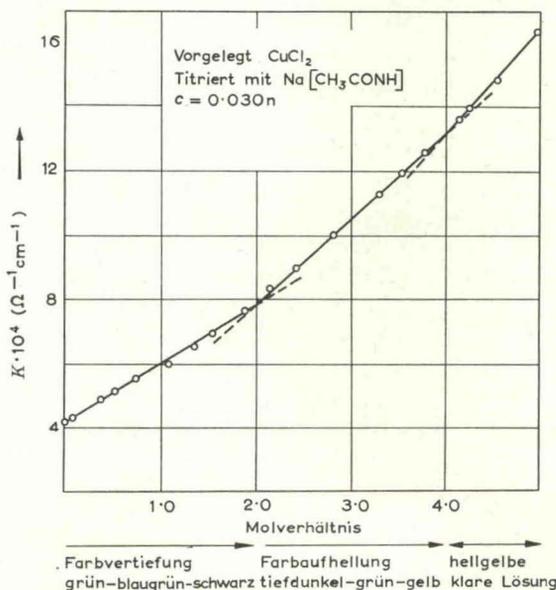


ABB. 5.—Konduktometrische Titration von CuCl_2 mit Na-Acetamid.

Verfolgung der Umsetzung von AgNO_3 und CuCl_2 mit $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ (Abb. 4 und 5).

Die aus PbCl_2 und $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ mit $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ erhaltenen Niederschläge gehen erst bei starkem Überschuss von $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ (4–7 Mol pro Mol Metallacetamid) wieder in Lösung, während Sn-Acetamid auch mit einem grossen Überschuss von Alkaliacetamid nur teilweise gelöst wird.

Lösungen von Mg-, Al-, Sn^{IV} -, Fe-, Co- und Ni-Salzen geben mit Na-Acetamid keine Niederschläge.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Reinigung des verwendeten Acetamid erfolgte durch einmalige Vakuumdestillation des in den meisten Fällen stark nach Essigsäure riechenden Handelsproduktes (Merck) und anschliessende Umkristallisation der Hauptfraktion aus absolutem

Dioxan. Die erhaltenen groben Kristalle wurden zwei Tage bei 75° und 15 mm über Silicagel (Blaugel) getrocknet [F. 80,5–82,0° (unkorr.); κ_0 ⁹⁴ 2,6–4,0 · 10⁻⁶ Ohm⁻¹ cm⁻¹].

Eine wiederholte Vakuumdestillation dieses Produktes mit anschliessender doppelter Umkristallisations ua Dioxan verändert den κ_0 -Wert nicht. Jedoch tritt eine Erhöhung von κ_0 auf 1,0–1,5 · 10⁻⁵ ein, wenn die Trocknung unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit Silicagel sondern mit P₂O₅ vorgenommen wird.

Die Darstellung der für die Titrations und Umsetzungen verwendeten basenanalogen Alkaliverbindungen des Acetamid erfolgte nach einer abgeänderten Vorschrift von GRÜTTNER.⁽¹⁰⁾ Wegen der langen Zeit, die zur Herstellung relativ geringer Mengen nach Grüttner erforderlich ist, empfiehlt es sich, auf die vollständige Umsetzung des Alkalimetalls zu verzichten und die Reaktionstemperatur gerade so weit zu erhöhen, dass es nicht zu einer NH₃-Entwicklung und damit zur Bildung von Alkalidiacetamid kommt.

Zur Darstellung von Na-Acetamid, Na[CH₃CONH], wurden 15 g reines und trocknes Acetamid in 300 ml absolutem Dioxan (über metall. Na getrocknet, unter N₂ abdestilliert, mit reinem Na-Acetamid nachbehandelt und unter Luftausschluss filtriert) gelöst, fünf Na-Kugeln von ca. 1,5–2,0 cm Durchmesser, die unter absolutem Dioxan blankgeschmolzen wurden, zugegeben und anschliessend 16 Stunden bei maximal 65° in einer N₂-Atmosphäre heftig gerührt. Danach wurde unter N₂-Spülung das nicht umgesetzte Na herausgenommen und weitere 8 Stunden bei 65° gerührt, um evtl. mechanisch abgeriebene Na-Flitter restlos umzusetzen. Das Reaktionsprodukt wurde unter Luftabschluss filtriert, zweimal mit heissem absoluten Dioxan gewaschen und auf der Fritte des Filtrationsapparates im Vakuum anfangs über Silicagel, dann über P₂O₅ getrocknet.

Rein weisses, hygroskopisches Pulver, Ausbeute 75%. Analyse: N_{ber.} 17,28%, N_{gef.} 17,2% (die N-Bestimmungen wurden nach Kjeldahl durchgeführt).

Entsprechend wurde K-Acetamid, K[CH₃CONH], durch Umsetzung von 16,4 g Acetamid in 300 ml absolutem Dioxan mit zwei blanken K-Kugeln erhalten. Es wurde 6 Stunden bei maximal 40–50° unter N₂ gerührt, das nicht umgesetzte Kalium nach dieser Zeit herausgenommen und weitere 12 Stunden bei 40° gerührt. Das Produkt wurde wie vorstehend isoliert und getrocknet. Rein weisses, stark hygroskopisches Pulver, Ausbeute 59%. Analyse: N_{ber.} 14,42%, N_{gef.} 14,4%.

Die Darstellung von Hg-Acetamid, Hg[CH₃CONH]₂, erfolgte nach einer abgeänderten Methode von SCHOELLER und SCHRAUTH.⁽²⁴⁾ 25 g reines Acetamid wurden mit 60 g gelbem HgO in 350 ml Wasser 1 Stunde gekocht und das nicht umgesetzte HgO wurde durch dreimaliges Filtrieren entfernt (zurück: 35 g HgO). Das gelbgrün gefärbte klare Filtrat wurde im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der schwach gelb gefärbte Rückstand $\frac{1}{4}$ Stunde mit 25 ml Äthanol gekocht, der Alkohol abdekantiert und der Rückstand 6 Stunden im Extraktionsapparat mit Benzol extrahiert (die klare gelbgrün gefärbte Lösung darf zur Entfärbung nicht über Al₂O₃ oder Aktivkohle filtriert werden, da unter diesen Bedingungen eine Umwandlung in das wasserunlösliche CH₃CONH–HgOH eintreten kann; vgl. PREISS⁽²⁵⁾). Rein weisses Produkt, Ausbeute 60% (bezogen auf eingesetztes Acetamid). Analyse: Hg_{ber.} 63,34%, Hg_{gef.} 63,0% (nach Biltz als HgS gefällt und bei 110° getrocknet).

⁽⁹⁴⁾ W. SCHOELLER und W. SCHRAUTH, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 784 (1909).

⁽²⁵⁾ J. M. PREISS, *Colloid. J.* **3**, 795 (1937); *C.* **1**, 4891 (1939).

Die als säurenanaloge Verbindungen fungierenden Acetamidsolvate der Mineralsäuren wurden wie folgt erhalten:

Acetamid-Hydrochlorid, $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HCl}$, Darstellung nach STRECKER,⁽²⁶⁾ Ausbeute an reinem Produkt 35%, F. 130,3–131,7° (aus Aceton/Äthanol) [in der Literatur angegebener F. 131°],⁽⁸⁾ Analyse $N_{\text{ber.}}$ 18,12%, $\text{Cl}_{\text{ber.}}$ 22,93%, $N_{\text{gef.}}$ 18,1%, $\text{Cl}_{\text{gef.}}$ 23,3% (Chlorid nach Volhard);

Acetamid-Hydrobromid, $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HBr}$, Darstellung erfolgte nach einer abgeänderten Vorschrift von WERNER,⁽²⁷⁾ 35 g reines Acetamid wurden in 180 ml Äthanol gelöst und mit 150 ml Äther verdünnt, zu der auf -50° abgekühlten Lösung wurden 25 ml konz. Bromwasserstoffsäure (66% ig, D 1,74) hinzugegeben, nach einigem Stehenlassen wurde der gebildete weisse kristalline Niederschlag abfiltriert und aus Aceton/Äthanol umkristallisiert, Ausbeute an reinem Produkt 30%, F. 140,0–142,0° [in der Literatur angegebener F. 138°],⁽²⁸⁾ Analyse $N_{\text{ber.}}$ 14,05%, $\text{Br}_{\text{ber.}}$ 40,15%, $N_{\text{gef.}}$ 14,0%, $\text{Br}_{\text{gef.}}$ 40,0% (Bromid nach Volhard);

Acetamid-Nitrat, 3 : 1-Verbindung, $3\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HNO}_3$, Darstellung nach STRECKER⁽²⁶⁾ aus 45 g reinem Acetamid und 19 ml konz. HNO_3 , Ausbeute an reinem Produkt 25%, F. 69,5–71,0° (Aceton), Analyse $N_{\text{ber.}}$ 17,49%, $\text{NO}_3_{\text{ber.}}$ 25,81%, $N_{\text{gef.}}$ 17,5%, $\text{NO}_3_{\text{gef.}}$ 25,7% (NO_3 mit Nitron nach Busch);

Acetamid-Nitrat, 1 : 1-Verbindung, $\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HNO}_3$, diese bisher nicht beschriebene Verbindung wurde durch Umsetzung von 20 g Acetamid mit 60 ml konz. HNO_3 dargestellt, das Reaktionsprodukt wurde zweimal aus je 20 ml Aceton umkristallisiert (bei Verwendung von weniger Aceton zersetzte sich ein Präparat ohne erkennbare äussere Ursache spontan beim Umkristallisieren), grobe Kristalle, Ausbeute an reinem Produkt 31%, F. 98,8–99,3°, Analyse $N_{\text{ber.}}$ 11,47%, $\text{NO}_3_{\text{ber.}}$ 50,79%, $N_{\text{gef.}}$ 11,4%, $\text{NO}_3_{\text{gef.}}$ 50,3%;

Acetamid-Perchlorat, $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HClO}_4$, Darstellung nach GRÜTTNER⁽¹⁰⁾ aus 100 g rohem Acetamid und 80 ml 70% ig. HClO_4 , Ausbeute an reinem Produkt 22%, F. 89,7–90,7° (aus wenig Aceton), Analyse $N_{\text{ber.}}$ 12,82%, $\text{ClO}_4_{\text{ber.}}$ 45,50%, $N_{\text{gef.}}$ 12,8%, $\text{ClO}_4_{\text{gef.}}$ 45,4% (ClO_4 mit Nitron nach Busch).

Eine ausführliche Beschreibung der für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten Messanordnung wird in der 3. Mitt. über die Leitfähigkeit und Stärke von Elektrolyten in Acetamid gegeben.⁽²⁹⁾

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde durch Gewährung von ERP-Mitteln in grosszügiger Weise gefördert, wofür wir an dieser Stelle danken.

⁽²⁶⁾ A. STRECKER, *Liebigs Ann.* **103**, 321 (1857).

⁽²⁷⁾ A. WERNER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 154 (1903).

⁽²⁸⁾ A. HANTSCH und F. E. DOLLFUSS, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 249 (1902).

⁽²⁹⁾ G. JANDER und G. WINKLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 39 (1959).