

## ACETAMID ALS NICHTWÄSSRIGES IONISIERENDES LÖSUNGSMITTEL—II

### EMK-MESSUNGEN UND POTENTIOMETRISCHE TITRATIONEN IN GESCHMOLZENEM ACETAMID<sup>(1)</sup>

G. JANDER und G. WINKLER

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

(Received 24 April 1958)

**Abstract**—With a special type of molybdenum electrode ("gebremste Elektrode") acting like a hydrogen electrode reactions in molten acetamide analogous to neutralizations were followed by potentiometric titrations. An estimation of the ionic product of the pure solvent based on e.m.f.-measurements at 94°C gives a value  $P = 3.2 \cdot 10^{-11}$ . Both the e.m.f.-measurements and the potentiometric titrations prove the proposed mechanism of self-dissociation of the pure solvent.

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>(1)</sup> haben wir über das allgemeine Verhalten des geschmolzenen Acetamid als nichtwässriges ionisierendes Lösungsmittel, sowie über die konduktometrische Verfolgung von Neutralisationsreaktionen und Amphoterieerscheinungen berichtet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit EMK-Messungen und potentiometrischen Titrationsen, die weitere Aufschlüsse über das Verhalten des Acetamid als Lösungsmittel geben.

In dem protonenhaltigen Solvens Acetamid sollten unter Umständen die gleichen Elektrodenkombinationen zur Bestimmung der  $H^+$ -Konzentration verwendbar sein wie in Wasser (zur Vereinfachung der Schreibweise steht in allen Fällen  $[H^+]$  an Stelle der Konzentration des solvatisierten Protons  $[H^+ \cdot xCH_3CONH_2]$ ).

Es zeigte sich jedoch, dass dies aus zwei Gründen nicht möglich ist. Einmal lässt sich eine Wasserstoffelektrode nicht verwenden, da die platierte Elektrodenoberfläche bei der Messtemperatur 94° nach kurzer Zeit inaktiv wird und infolgedessen die anfangs dem Logarithmus der  $H^+$ -Konzentrationsänderung proportionalen EMK-Werte rasch abfallen. Zum anderen sind die in Frage kommenden Vergleichselektroden in Acetamid unbrauchbar [vgl. dazu<sup>(2)</sup>];  $Hg_2Cl_2$  zersetzt sich in Acetamid unter Schwarzfärbung (Disproportionierung) und Silber/Silberhalogenidelektroden scheiden aus, weil die Silberhalogenide im alkalischen Gebiet unter Komplexbildung teilweise löslich sind.

Es wurde deshalb die Methode der gebremsten Elektrode mit praktisch veränderter Diffusion nach MÜLLER<sup>(3)</sup> angewendet, bei der Indikator- und Vergleichselektrode aus dem gleichen Elektrodenmaterial bestehen und durch eine Kapillare getrennt sind. Im Raum der Vergleichselektrode (gebremsten Elektrode) kann also eine gegebene Anfangskonzentration über relativ lange Zeit aufrechterhalten werden, während im Raum der Indikatorelektrode durch Reagenszusatz die Konzentration des zu bestimmenden Ions, in diesem Falle die  $H^+$ -Konzentration, fortwährend verändert wird.

<sup>(1)</sup> 1. Mitt.: G. JANDER und G. WINKLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 24 (1959).

<sup>(2)</sup> L. FISCHER, G. WINKLER und G. JANDER, *Z. Elektrochem.* 62, 14 (1958).

<sup>(3)</sup> E. MÜLLER, *Z. Physik. Chem.* 135, 102 (1928).

Als Elektrodenmaterial diente zunächst Gold, das wegen seiner schlechten Potentialeinstellung im alkalischen Gebiet durch Molybdän ersetzt wurde.

Molybdän spricht in geschmolzenem Acetamid genau wie in Wasser über den ganzen pH-Bereich Konzentrationsrichtig auf die Änderung der  $H^+$ -Konzentration an (die Messgenauigkeit und die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung sind im neutralen und sauren Gebiet besser als im alkalischen Gebiet).

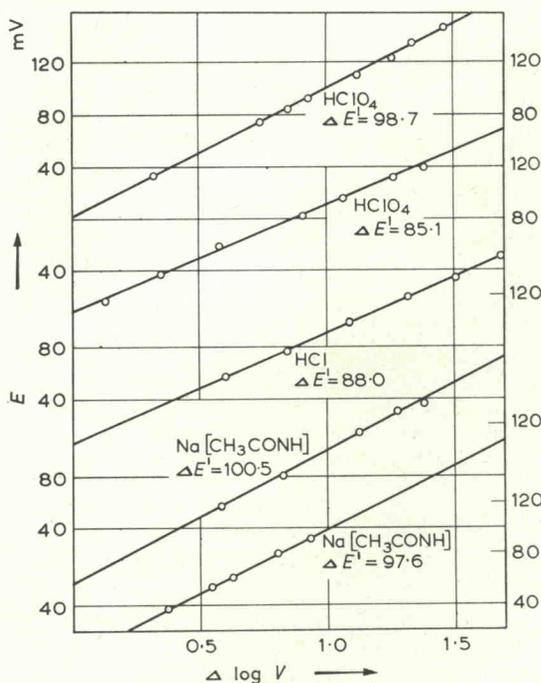


ABB. 1.—Lineare Abhängigkeit der EMK vom Logarithmus der Konzentration an Säuren- oder Basenanalogen.

In Abb. 1 wird die lineare Abhängigkeit der gemessenen EMK von dem Logarithmus der Konzentration an Säuren- oder Basenanalogen im Raum der Indikator- oder Basenanalogen gezeigt (es ist aufgetragen auf der Ordinate  $E$ , auf der Abszisse  $\Delta \log V$ , d.h. der um die vorgegebene Anfangskonzentration korrigierte Logarithmus der Verdünnung).

Wie ersichtlich, ändert sich die Neigung der verschiedenen Geraden etwas von Messreihe zu Messreihe, d.h. die EMK-Änderungen für die Änderung der  $H^+$ -Konzentration um eine Zehnerpotenz schwanken um einen Mittelwert  $\overline{\Delta E'} = 94,5$  mV (aus 11 Messreihen), mit einer maximalen Abweichung der einzelnen Messreihe von  $\pm 20\%$ . Diese Tatsache ist für analytische potentiometrische Säure-Basen-Titrationen ohne Belang, muss jedoch bei Absolutmessungen, wie bei der Abschätzung des Ionenproduktes von reinem Acetamid, beachtet werden.

Gemäss der Nernst'schen Gleichung müsste für die Messtemperatur  $94^\circ$  der Faktor  $\Delta E' = (2,303RT)/(nF)$  gleich 72,8 mV sein. Da dies augenscheinlich nicht der Fall ist, muss der Wert  $\Delta E'$  vor jeder Messung durch Eichung ermittelt werden.

Ein ähnliches Verhalten zeigen unbehandelte Mo- und W-Drähte in wässriger Lösung.<sup>(4)</sup>

Betreffs des Elektrodenmechanismus sei auf eine Untersuchung von EL WAKKAD und Mitarbeitern<sup>(5)</sup> über die W-Elektrode hingewiesen. Es geht daraus hervor, dass die Wasserstoffelektrodenwirkung auf einer Wechselwirkung zwischen den Redoxsystemen der verschiedenen Wolframoxyde unter Mitwirkung von Protonen beruht, wobei die Oxydschichten sehr fest haften und ausgesprochenen Isolareigenschaften besitzen, was die Konstanz der Eichkurve über längere Zeiträume erklärt.

Für die Mo-Elektrode in geschmolzenem Acetamid dürfte ein ähnlicher Mechanismus anzunehmen sein. Allerdings ist die Konstanz der Eichkurve über längere Zeiträume, wie aus Abb. 1 hervorgeht, vermutlich infolge der wesentlich höheren Messtemperatur im Vergleich zu den Messungen in wässriger Lösung etwas verschlechtert.

### 1. ABSCHÄTZUNG DER GRÖSSE DES IONENPRODUKTES VON REINEM ACETAMID

Eine EMK-Messung zwischen dem reinen Lösungsmittel im Raum der Vergleichselektrode und der Lösung einer starken Säure bekannten Gehaltes im Raum

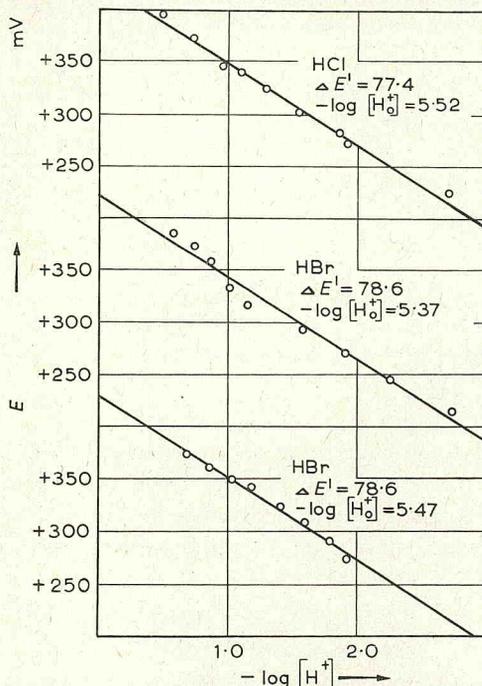


ABB. 2.—Ermittlung des Ionenproduktes von reinem Acetamid durch EMK-Messung.

der Indikatorelektrode gestattet nach Gleichung (1) die Ermittlung der  $H^+$ -Konzentration  $[H_0^+]$  des reinen Lösungsmittels.

$$E = \Delta E' \cdot \log \frac{[H^+]}{[H_0^+]} \quad (1)$$

<sup>(4)</sup> H. BRINTZINGER und B. ROST, *Z. Anal. Chem.* 120, 161 (1940).

<sup>(5)</sup> E. S. EL WAKKAD, H. A. RIZK und J. G. EBAID, *J. Physik. Chem.* 59, 1004 (1955).

Setzt man nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen<sup>(6)</sup> voraus, dass die zu den EMK-Messungen benutzten Säuren HCl und HBr vollständig dissoziiert sind (HClO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> wurden wegen evtl. oxydativer Einwirkung auf das Elektrodenmaterial nicht verwendet), kann man bei bekanntem  $\Delta E'$  den Wert für  $[H_0^+]$  berechnen.

Wegen der beträchtlichen Schwankungen in den  $\Delta E'$ -Werten wurden drei Messreihen mit HCl und HBr bei 94° durchgeführt, für welche die zugehörigen  $\Delta E'$ -Werte aus der jeweiligen Geraden graphisch entnommen wurden (Abb. 2; auf der Ordinate ist die gemessene EMK, auf der Abszisse der negative Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration im Raum der Indikatorelektrode aufgetragen).

Für den negativen Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration des reinen Lösungsmittels ergaben sich die Werte  $-\log [H_0^+] = 5,52, 5,37$  und  $5,47$ ; das entspricht einem Ionenprodukt  $P^{94} = [H^+][CH_3CONH^-]$  von  $0,9 \cdot 10^{-11}$ ,  $1,8 \cdot 10^{-11}$  und  $1,1 \cdot 10^{-11}$ ; Mittelwert der drei Bestimmungen  $P = 1,3 \cdot 10^{-11}$ .

Durch die Bestimmung der Eichkonstanten  $\Delta E'$  für jede einzelne Messreihe wird zwar die Unsicherheit in dem Mittelwert  $\overline{\Delta E'}$  ausgeschaltet, es bleiben aber zwei weitere mögliche Fehlerquellen, die nicht eliminiert werden können. Das ist einmal das an der Phasengrenzfläche zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen vorhandene Diffusionspotential und zum anderen die evtl. Veränderlichkeit des als konstant angesetzten "Nullpotentials" (vgl. Messmethodik). Aus diesem Grunde können die Werte für  $-\log [H_0^+]$  nicht mit der Sicherheit bestimmt werden, die für eine angemessene Genauigkeit in  $P$  zu wünschen wäre. Der erhaltene Wert  $P = 1,3 \cdot 10^{-11}$  bedeutet also lediglich eine grössenordnungsmässige Abschätzung der Eigendissoziation des geschmolzenen Acetamid.

## 2. POTENTIOMETRISCHE NEUTRALISATIONSTITRATIONEN

Zur Kontrolle der vorstehenden Ergebnisse wurden drei potentiometrische Säure-Basen-Titrations bei 94° durchgeführt—K[CH<sub>3</sub>CONH] mit HBr, HCl mit Na[CH<sub>3</sub>CONH] und K[CH<sub>3</sub>CONH] mit HCl,—(Kurvenverlauf wie in Abb.3)—und daraus, wiederum nach Ermittlung der Eichkonstanten  $\Delta E'$  aus der jeweiligen

TABELLE 1

Titration		c [Mol/kg]	$\Delta E'$ [mV]	$\Delta E$ [mV]	P · 10 <sup>11</sup>
von	mit				
K[CH <sub>3</sub> CONH]	HBr	0,075	103,6	676,3	3,0
HCl	Na[CH <sub>3</sub> CONH]	0,092	99,9	647,8	3,3
K[CH <sub>3</sub> CONH]	HCl	0,129	98,2	638,3	3,2
					Mittelwert: 3,2

Messung (wegen der grösseren Genauigkeit wurde  $\Delta E'$  im sauren Teil der Titrationskurve bestimmt), für den Konzentrationsbereich 0,01 n sauer bis 0,01 n alkalisch aus der Höhe des Potentialsprunges  $\Delta E$  das Ionenprodukt  $P$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Hinsichtlich der Genauigkeit der Bestimmung gilt natürlich auch in diesem Falle das vorstehend Gesagte.

<sup>(6)</sup> 3. Mitt.: G. JANDER und G. WINKLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 39 (1959).

Es besteht also grössenordnungsmässig Übereinstimmung zwischen den beiden auf potentiometrischem Wege unabhängig voneinander bestimmten Werten des Ionenproduktes für das reine Acetamid. Es ist noch zu diskutieren, welchem der beiden Werte  $P = 1,3 \cdot 10^{-11}$  bzw.  $P = 3,2 \cdot 10^{-11}$  ein höherer Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt. Da über den Charakter der "letzten Verunreinigungen" in reinstem Acetamid nichts ausgesagt werden kann und die Möglichkeit besteht, dass es sich um Verbindungen schwach sauren oder basischen Charakters handelt, erscheinen uns die nach der ersten Methode erhaltenen Werte unsicherer. Es ist deshalb der Wert aus den Säure-Basen-Titrationen  $P = 3,2 \cdot 10^{-11}$  vorzuziehen, da in diesem Falle die geringe Konzentration der Verunreinigungen keine Rolle spielt.

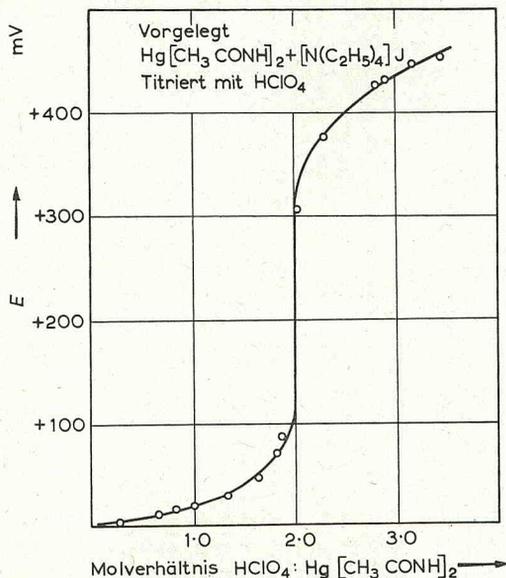


ABB. 3.—Potentiometrische Titration des durch doppelte Umsetzung aus  $\text{Hg}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$  und  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$  in Lösung erhaltenen Tetraäthylammoniumacetamid mit  $\text{HClO}_4$ .

Lösungsmittel<sub>korrr.</sub>: 11,0 g  
 vorgelegt : 61,8 mg Hg-Acetamid + 647 mg  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$   
 äquiv. Menge : 85,4 mg  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HClO}_4$

Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass man aus dem niedrigsten Wert der spezifischen Leitfähigkeit des reinen Acetamid ( $\alpha_0^{94} 2,6 \cdot 10^{-6}$ ) die maximale Grösse des Ionenproduktes abschätzen kann. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Kohlrausch-Gesetzes von der unabhängigen Ionenwanderung lässt sich aus den Grenzleitfähigkeiten geeigneter ausgewählter starker Elektrolyte—im vorliegenden Fall wurden Pikrinsäure, Na-Pikrat und Na-Acetamid verwendet<sup>(6)</sup>—die hypothetische Grenzleitfähigkeit für vollständig dissoziiertes Acetamid berechnen [Gleichung (2)] und aus dem tatsächlich gemessenen  $\alpha_0$ -Wert die Konzentration an dissoziiert vorliegendem Acetamid  $c_i$  nach Gleichung (3) bestimmen.

$$\Lambda_{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{CONH}^-]} = \Lambda_{\text{HPI}} + \Lambda_{\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]} - \Lambda_{\text{NaPI}} = 36,6_5 \quad (2)$$

$$c_i^{94} = \frac{1000 \cdot \alpha_0}{\Lambda_{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{CONH}^-]}} = 7,1 \cdot 10^{-5} \quad (3)$$

Aus dem gefundenen  $c_i$ -Wert würde sich das Ionenprodukt zu  $P^{94} = 5,0 \cdot 10^{-9}$  ergeben. Die Methode kann natürlich nur zur Abschätzung einer oberen Grenze des Ionenproduktes verwendet werden, da bei ihr vorausgesetzt ist, dass die Restleitfähigkeit nur durch die Eigendissoziation des Lösungsmittels hervorgerufen wird, was zweifelsohne nicht der Fall ist.

In Abb. 3 ist zur Ergänzung der konduktometrischen Titrationskurve<sup>(1)</sup> die potentiometrische Titration des durch doppelte Umsetzung aus  $\text{Hg}[\text{CH}_3\text{CONH}]_2$  und  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{I}$  dargestellten Tetraäthylammoniumacetamid mit  $\text{HClO}_4$  wiedergegeben. Die Form der Titrationskurve ist charakteristisch für alle potentiometrischen Säure-Basen-Titrationsen in geschmolzenem Acetamid; die Potentialsprünge am Äquivalenzpunkt betragen zwischen 300 und 600 mV.

Ausser der potentiometrischen Titration starker Säuren mit starken Basen und umgekehrt lassen sich auch verschieden starke Säuren, deren Dissoziationskonstanten weit genug auseinander liegen, auf potentiometrischem Wege im Gemisch nebeneinander bestimmen. Abb. 4 zeigt als Beispiel die potentiometrische Titration eines

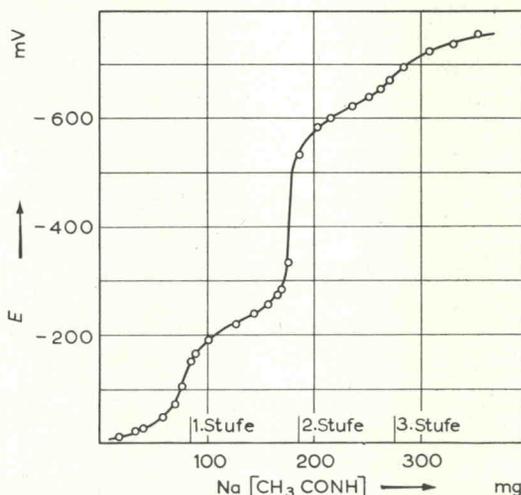


ABB. 4.—Potentiometrische Stufentitration verschieden starker Säuren mit Na-Acetamid.

vorgelegt: 208,5 mg  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2\cdot\text{HBr}$  = 84,9 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$   
 152,0 mg  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  = 101,2 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$   
 111,5 mg  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$  = 89,5 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$

1. Stufe 84,9 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$  2. Stufe 186,1 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$  3. Stufe 275,6 mg  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$

Gemisches der starken Säure  $2\text{CH}_3\text{CONH}_3\cdot\text{HBr}$ , der schwachen Benzoesäure und des als sehr schwache Säure fungierenden Diacetamid  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ <sup>(7)</sup> mit  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]$ . Die beiden Potentialsprünge am Äquivalenzpunkt von  $\text{HBr}$  und Benzoesäure sind gut ausgebildet, während der letzte Potentialsprung infolge der starken Solvolyse des entstandenen Na-Diacetamid nur wenig ausgeprägt ist. Die Ergebnisse dieser EMK-Messungen und potentiometrischen Titrationsen beweisen das für das geschmolzene Acetamid im Hinblick auf seine amphiprotischen Eigenschaften angenommene Eigendissoziationsschema.<sup>(1)</sup>

Es sei noch erwähnt, dass die für potentiometrische Titrationsen verwendeten Alkaliacetamide<sup>(1)</sup> besonders rein sein müssen und keinesfalls infolge partieller Hydrolyse Alkaliacetat enthalten dürfen, da sonst zwei Potentialsprünge, einmal für die vorgelegte starke Säure und zum anderen für die aus dem verunreinigten Alkaliacetamid in Freiheit gesetzte Essigsäure, auftreten können (vgl. ähnliche Beobachtungen bei potentiometrischen Säure-Basen-Titrationsen in Butanol<sup>(8)</sup>).

<sup>(7)</sup> B. GRÜTTNER, *Z. Anorg. Chem.* **270**, 223 (1952).

<sup>(8)</sup> L. A. WOOTEN und A. E. RÜHLE, *Analyt. Chem.* **6**, 449 (1934).

## 3. MESSMETHODIK

Die EMK-Messungen wurden bei 94,0° (Hoepler-Ultrathermostat mit Glycerinfüllung; Gebr. Haake, Berlin) mit einem Philips-pH-Messgerät GM 4491 durchgeführt. Die Spannung wird bei diesem Gerät, auch ausserhalb des Kompensationsgleichgewichtes, völlig stromlos gemessen, d.h. es kann weder eine Elektrodenpolarisation noch eine Stromentnahme aus dem Normalelement ausserhalb des Kompensationsgleichgewichtes eintreten. Die Anzeige erfolgt trägeheitslos mittels eines Elektronenstrahlindikators, der Messbereich erstreckt sich von 0–1415 mV, die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 1 \text{ mV} + 0,2\%$  der gemessenen Spannung.

Die Angabe + oder – bezieht sich auf die Polarität der Indikatorelektrode gegenüber der Vergleichselektrode (gebremste Elektrode); die Vergleichselektrode ist über das Gerät geerdet.

Vor Beginn jeder Messung wird die Kapillare durch Öffnen des Quetschhahnverschlusses mit der Ausgangslösung bis zu einer bestimmten Eichmarke gefüllt und die im Raum der Indikatorelektrode befindliche Lösungsmenge um das entsprechende Kapillarvolumen korrigiert. Dann wird ca. 2 Stunden gewartet, bis sich das zwischen den beiden in die gleiche Lösung eintauchenden Elektroden vorhandene "Nullpotential", das wahrscheinlich durch Diffusionseffekte hervorgerufen wird, nicht mehr verändert. Das Nullpotential ist im allgemeinen von der Grössenordnung 5–40 mV, bei alkalischen Lösungen treten jedoch Potentialdifferenzen bis zu 200 mV auf. Unter der Voraussetzung, dass sich dieses Potential während der Messung nicht ändert, sind alle angegebenen Potentialwerte um das jeweils gemessene Nullpotential korrigiert.

Die verwendete Kapillare war so dimensioniert (Länge  $\sim 50$  mm, Durchmesser 0,3 mm), dass ein Potentialzusammenbruch infolge eines partiellen Konzentrationsausgleiches zwischen den beiden Elektrodenräumen durch Diffusion frühestens nach 8–10 Stunden eintrat.

Nach jeder Reagenszugabe wurde nach Umschütteln 20–30 Minuten bis zur konstanten Potentialeinstellung gewartet.

Die Darstellung der verwendeten säuren- und basenanalogen Verbindungen wurde bereits in der 1. Mitteilung beschrieben.<sup>(1)</sup>

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