

ACETAMID ALS NICHTWÄSSRIGES IONISIERENDES LÖSUNGSMITTEL—III

LEITFÄHIGKEIT UND STÄRKE VON ELEKTROLYTEN IN GESCHMOLZENEM ACETAMID^(1,2)

G. JANDER und G. WINKLER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Received 24 April 1958)

Abstract—Measurements of the equivalent conductivity of salts or acid- and base-analogues in molten acetamide at 94°C showed complete dissociation of all salts with the exception of Zn-, Cd- and Hg^{II}-halides. Likewise strongly dissociated are the following acids and bases (in the order of increasing acidic or basic strength), whose relative strength was estimated by comparison with the "normal electrolyte" N(C₂H₅)₄J: *p*-toluenesulfonic acid, picric acid, HCl, HBr, HNO₃, HClO₄; Na-acetamide, K-acetamide. Thermodynamic dissociation constants of the weak acids 2,4-dinitrobenzoic acid, *o*-nitrobenzoic acid, salicylic acid, benzoic acid and the weak base piperidine were calculated from measurements of conductivity.

1. ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON SALZEN, SÄURENANALOGEN UND BASENANALOGEN VERBINDUNGEN

ALS bisher einzige Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Neutralsalzen in geschmolzenem Acetamid liegen Messungen von WALKER und JOHNSON⁽³⁾ bei 100° an Lösungen von KCl, KJ, KCN und HgCl₂ und von BELLADEN⁽⁴⁾ bei 90° an Lösungen von KJ, NaCl, NaJ, BaCl₂ und CaCl₂ vor. Die von Belladen aus den Messwerten extrapolierten Grenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung liegen für die 1-1-wertigen Elektrolyte in der Größenordnung $\Lambda_0 \sim 39-43$.

Es besteht der Verdacht, dass die angegebenen Λ_0 -Werte etwas zu hoch sind. Von Belladen werden keine Angaben über die benutzte Messzelle und Messanordnung, sowie über die zur Extrapolation der Λ_0 -Werte verwendete Methode gemacht. Es wird lediglich angeführt, dass die Eichung mit einer *n*/50 KCl-Lösung vorgenommen wurde.

Im Rahmen der Untersuchung über Acetamid als ionisierendes Lösungsmittel wurden von uns die Äquivalentleitfähigkeiten von KJ, [N(C₂H₅)₄]J, der Na-Salze von Pikrin-, Benzoe-, Salicyl-, *o*-Nitrobenzoe- und 2,4-Dinitrobenzoesäure, von Piperidinhydrobromid, sowie von HClO₄, HNO₃, HBr, HCl, Pikrinsäure, *p*-Toluolsulfonsäure, K- und Na-Acetamid bei 94° in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen.

Die erhaltenen Λ_c -Werte lassen sich nach der von SHEDLOVSKY⁽⁵⁾ angegebenen

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

(²) 2. Mitt.: G. JANDER und G. WINKLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 32 (1959).

(³) J. W. WALKER und F. M. G. JOHNSON, *J. Chem. Soc.* **87**, 1597 (1905).

(⁴) L. BELLADEN, *Gazz. Chim. Ital.* **57**, 407 (1927).

(⁵) T. SHEDLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 1411 (1932).

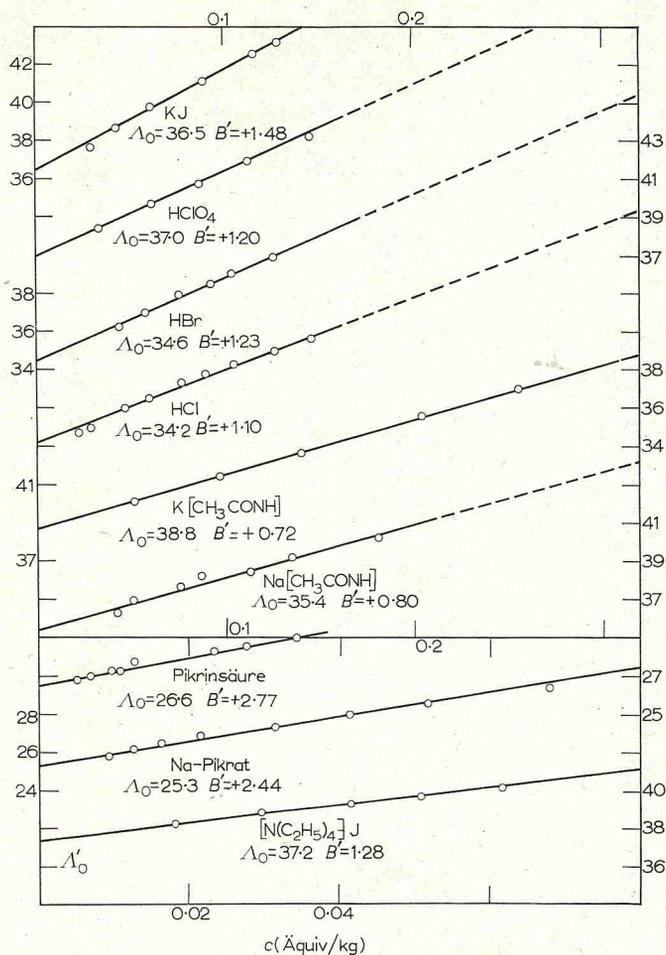


ABB 1.—Gültigkeit der Shedlovsky-Gleichung (1) für verschiedene Elektrolyte in geschmolzenem Acetamid.

erweiterten Form [Gleichung (1)] der Debye-Hückel-Onsager-Grenzgleichung für 1-1-wertige Elektrolyte wiedergeben (Abb. 1).

$$\frac{\Lambda_c + \beta\sqrt{c}}{1 - \alpha\sqrt{c}} \equiv \Lambda_0' = \Lambda_0 + Bc \quad (1)$$

[wobei $\alpha = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}$, $\beta = \frac{82,5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}}$, $\epsilon^{94} = 60, 6$, $\eta^{94} = 0,0163$ Poise

(η^{94} aus den von DUNSTAN und MUSSEL⁽⁶⁾ bei 105° und 120° gemessenen Viskositäten mit Hilfe dreier unabhängiger Gleichungen⁽⁷⁻⁹⁾ auf 94° extrapoliert)].

⁽⁶⁾ DUNSTAN und MUSSEL, *J. Chem. Soc.* 97, 1935 (1910).

⁽⁷⁾ BINGHAM, *Amer. Chem. J.* 43, 287 (1910).

⁽⁸⁾ LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7, 690 (1940).

⁽⁹⁾ STUART, *Petroleum* 10, 74 (1947).

In Tabelle 1 sind die nach Gleichung (1) ausgewerteten Messergebnisse zusammengefasst [in Spalte 2 sind die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Grenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung (die Fehlerangabe bezieht sich auf den mittleren Fehler des Mittelwertes), in Spalte 3 der Zahlenwert der Konstanten B , in Spalte 4 der Zahlenwert der Konstanten $B' = B/\Lambda_0$ und in Spalte 5 der für die Ermittlung von B verwendete Konzentrationsbereich (c in Mol/kg) aufgeführt].

TABELLE 1

Verbindung	Λ_0	B	B'	Konz. Bereich
$[(C_2H_5)_4N]J$	$37,24 \pm 0,02$	+47,6	+1,28	0,010–0,075
KJ	$36,49 \pm 0,08$	+52,5	+1,48	0,025–0,13
Na-Pikrat	$25,34 \pm 0,05$	+61,8	+2,44	0,009–0,05
$HClO_4$	$37,00 \pm 0,04$	+44,2	+1,20	0,025–0,14
HNO_3	$36,41 \pm 0,02$	+39,7	+1,09	0,03–0,10
HBr	$34,59 \pm 0,05$	+42,4	+1,23	0,04–0,13
HCl	$34,24 \pm 0,06$	+37,8	+1,10	0,02–0,15
Pikrinsäure	$26,55 \pm 0,03$	+73,6	+2,77	0,005–0,035
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	$23,73 \pm 0,04$	+53,9	+2,27	0,004–0,10
K-Acetamid	$38,79 \pm 0,04$	+28,0	+0,72	0,05–0,25
Na-Acetamid	$35,44 \pm 0,10$	+28,2	+0,80	0,04–0,18
Na-Benzoesäure	$28,26 \pm 0,04$	+23,2	+0,82	0,008–0,10
Na-Salicylat	$28,87 \pm 0,07$	+34,4	+1,19	0,004–0,14
Na-(<i>o</i> -Nitrobenzoat)	$27,09 \pm 0,01$	+41,4	+1,53	0,01–0,06
Na-(2,4-Dinitrobenzoat)	$25,63 \pm 0,06$	+55,6	+2,17	0,001–0,065
Piperidin-Hydrobromid	$34,24 \pm 0,06$	+40,1	+1,17	0,01–0,10

Die als Solvate eingewogenen Verbindungen $2CH_3CONH_2 \cdot HClO_4$, $3CH_3CONH_2 \cdot HNO_3$, $2CH_3CONH_2 \cdot HBr$ und $2CH_3CONH_2 \cdot HCl$ wurden auf den Gehalt an HX umgerechnet und die eingewogene Lösungsmittelmenge um die bei jeder Einwaage neu hinzukommende Menge Kristall-Acetamid erhöht.

Die Tatsache, dass die Leitfähigkeitswerte aller untersuchten Verbindungen im Rahmen der Messgenauigkeit von ca. 1% der Gleichung (1) gehorchen, ist ein Beweis für die vollständige Dissoziation der gelösten Elektrolyte, denn die Gleichung (1) gilt nur für starke Elektrolyte, bei denen keine Assoziation vorliegt.

Der "nivellierende" Einfluss⁽¹⁰⁾ des Lösungsmittels Acetamid lässt keine Absolutbestimmung des Stärkegrades der einzelnen Elektrolyte zu. Es kann lediglich eine Abschätzung des Stärkeverhältnisses in der Weise vorgenommen werden, dass man für verschiedene Konzentrationen die Werte des scheinbaren Dissoziationsgrades $\gamma' = \Lambda_c/\Lambda_0$ des "Normalelektrolyten" $[(C_2H_5)_4N]J$ mit den γ' -Werten der anderen Elektrolyte bei den entsprechenden Konzentrationen vergleicht. Daraus ergibt sich eine Reihe zunehmender Säurestärke *p*-Toluolsulfonsäure < Pikrinsäure < HCl < HBr < HNO_3 < $HClO_4$ bzw. zunehmender Basenstärke Na-Acetamid < K-Acetamid.

Hg-Acetamid ist eine extrem schwache Base, wie aus den konduktometrischen Titrationskurven⁽¹⁾ und den Leitfähigkeits absolutmessungen hervorgeht (Äquivalentleitfähigkeit bei 94°, c 0,1n, Λ_0 0,01).

⁽¹⁰⁾ G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie* S. 223 (1957).

Schwach dissoziiert sind in Acetamid ferner die Halogenide von Zn, Cd und Hg^{II} (Äquivalentleitfähigkeiten bei 94° : ZnJ_2 , 0,10 n, Λ_c 9,9; CdJ_2 , 0,095 n, Λ_c 4,8; HgBr_2 , 0,10 n, Λ_c 0,76; zum Vergleich KJ, 0,10 n, Λ_c 27,8].

Ein Vergleich der Λ_0 -Werte von KJ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{J}$ in Acetamid mit den entsprechenden Werten in N-Methylacetamid,⁽¹¹⁾ N.N-Dimethylacetamid⁽¹²⁾ und N.N-Dimethylformamid^(13,14) auf der Grundlage der Walden'schen Regel $\Lambda_0\eta_0 = \Lambda_0'\eta_0' = \text{Const.}$ zeigt eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung.

Da die Grösse des Walden'schen Produktes einen Hinweis auf Solvationsänderungen gibt,^(14,15) kann die gefundene geringe Erhöhung des Quotienten $\Lambda_{\text{N-Alkylamid}}/\Lambda_{\text{Acetamid}}$ gegenüber $\eta_{\text{Acetamid}}/\eta_{\text{N-Alkylamid}}$ als Beweis für eine etwas vergrösserte Solvationsaffinität des Acetamid im Vergleich zu den alkylierten Amiden angesehen werden.

2. DISSOZIATIONSKONSTANTEN VERSCHIEDENER SCHWACHER SÄUREN UND BASEN IN ACETAMID

Für die schwachen Säuren 2,4-Dinitrobenzoesäure, *o*-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, Benzoesäure und die schwache Base Piperidin wurden von uns aus Leitfähigkeitsmessungen die thermodynamischen Dissoziationskonstanten K_0 in geschmolzenem Acetamid bei 94° nach der Methode von SHEDLOVSKY⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ bestimmt.

Die Λ_0 -Werte für die schwachen Elektrolyte wurden unter Voraussetzung der Gültigkeit des Kohlrausch'schen Gesetzes von der unabhängigen Ionenwanderung aus $\Lambda_{\text{HA}} = \Lambda_{\text{H}^+\text{Pi}} + \Lambda_{\text{NaA}} - \Lambda_{\text{NaPi}}$ bzw. $\Lambda_{\text{B}} = \Lambda_{[\text{BH}]\text{Br}} + \Lambda_{\text{Na}[\text{CH}_3\text{CONH}]}$ - Λ_{NaBr} ($\Lambda_{\text{NaBr}} = 33,3_8$) ermittelt.

In Abb. 2 wird die Gültigkeit der Shedlovsky'schen Beziehung für die vier schwachen Säuren durch graphische Darstellung von $1/\Lambda\text{S}(z)$ gegen $c\Lambda\text{S}(z)f^2$ gezeigt.

TABELLE 2

Verbindung	Λ_0	$K_0 \cdot 10^4$ bei 94°	pK-Wert in Acetamid	pK-Wert in Wasser
2,4-Dinitrobenzoesäure	26,8	$11,9 \pm 0,1$	2,92	1,46
<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	28,3	$1,18 \pm 0,01$	3,93	2,19
Salicylsäure	30,1	$1,91 \pm 0,01$	3,72	2,98
Benzoesäure	29,5	$0,0217 \pm 0,0002$	5,66	4,20
Piperidin	36,3	$0,00579 \pm 0,00005$	6,24	2,90

In Tabelle 2 sind die Werte der erhaltenen Dissoziationskonstanten den Werten in Wasser gegenübergestellt.

Die Unterschiede der pK-Werte in Acetamid und Wasser lassen sich dahingehend interpretieren, dass bei den Säuren ein Gegeneinanderwirken der beiden in Frage

⁽¹¹⁾ L. R. DAWSON, P. G. SEARS und R. H. GRAVES, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1986 (1955)

⁽¹²⁾ G. R. LESTER, T. A. GOVER und P. G. SEARS, *J. Phys. Chem.* **60**, 1076 (1956).

⁽¹³⁾ D. P. AMES und P. G. SEARS, *J. Phys. Chem.* **59**, 16 (1955).

⁽¹⁴⁾ P. G. SEARS, E. D. WILHOIT und L. R. DAWSON, *J. Phys. Chem.* **59**, 373 (1955).

⁽¹⁵⁾ V. S. GRIFFITHS und K. S. LAWRENCE, *J. Chem. Soc.* 473 (1956).

⁽¹⁶⁾ T. SHEDLOVSKY, *J. Franklin Inst.* **225**, 739 (1938).

⁽¹⁷⁾ R. M. FUOSS und T. SHEDLOVSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1496 (1949).

⁽¹⁸⁾ L. FISCHER, G. WINKLER und G. JANDER, *Z. Elektrochem.* **62**, 4 (1958).

kommenen Einflüsse—etwas stärker basischer Charakter des Acetamid im Vergleich zu Wasser [Werte der Protonenaffinitäten bei BRIEGLEB^(19,20)] und verringerte DK—stattfindet, während bei der Base Piperidin beide Einflüsse in gleicher Richtung,

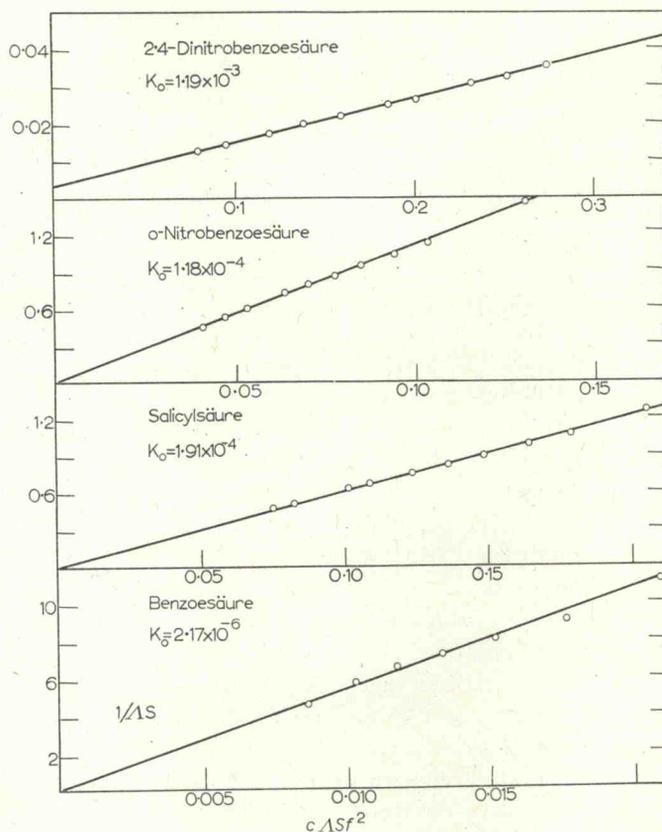


ABB. 2.

nämlich auf eine Verringerung der Dissoziation hin, wirksam sind. Da Protonenaffinität und DK beider Lösungsmittel von vergleichbarer Grössenordnung sind, ist zu erwarten, dass sich ausserdem Solvatationseffekte^(21,22) stark bemerkbar machen werden, über die im Solvens Acetamid bisher noch keine Aussagen möglich sind.

3. MESSMETHODIK

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Philips-Leitfähigkeitsmessbrücke (Typ GM 4249) vorgenommen, die wahlweise mit einer Frequenz von 50 Hz oder 1000 Hz (Messspannung ca. 2 bzw. 3,5 Volt) gespeist werden kann und als Nullinstrument einen Elektronenstrahlindikator besitzt. Es wurde in Stellung "offene Brücke"—bei dieser Brückenschaltung können Widerstände mittels eines äusseren Vergleichswiderstandes gemessen werden—das Brückenverhältnis des Gerätes auf 1 : 1 eingestellt und der unbekannte Elektrolytwiderstand durch Vergleich mit einem

⁽¹⁹⁾ G. BRIEGLEB, *Naturwissenschaften* 30, 469 (1942).

⁽²⁰⁾ G. BRIEGLEB, *Z. Elektrochem.* 53, 350 (1949).

⁽²¹⁾ H. ULICH, *Z. Elektrochem.* 39, 483 (1933).

⁽²²⁾ G. BRIEGLEB, *Naturwissenschaften* 30, 436 (1942).

Präzisionswiderstand (Hersteller Fa. O. Wolff, Berlin; der Messbereich umfasst sieben Dekaden von 10^6 bis 10^{-1} Ohm, die Genauigkeit beträgt $\pm 0,01\%$) gemessen.

Zum Abgleich der kapazitiven Phasenverschiebungen, besonders bei geringeren Widerstandswerten, wurde parallel zum Vergleichswiderstand eine regelbare Kapazität von maximal 2400 pF geschaltet. Die beschriebene Anordnung gestattet in dem zu messenden Widerstandsbereich zwischen $3 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^2$ Ohm bei Verwendung von 1000 Hz als Messfrequenz die Einstellung scharfer Minima mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$, was für den vorliegenden Fall vollkommen ausreichend ist, da bei einem Fehler von $\pm 0,1\%$ in der Widerstandsmessung der Fehler in Λ_c fast ausschliesslich durch den Fehler der Einwaage bestimmt wird (eine Fehlerdiskussion ergab für den Fehler in Λ_c bei Einwaagen von weniger als 15 mg $> \pm 1,5\%$, bei Einwaagen zwischen 15 und 50 mg $\pm 1,5$ – $1,0\%$ und bei Einwaagen über 50 mg ca. $\pm 0,8\%$).

Das verwendete Leitfähigkeitsgefäss hatte einen Volumeninhalt von ca. 25 ml und besass zwei Tauchelektroden aus Pt-Blech (Elektrodenoberfläche ca. $0,28 \text{ cm}^2$, Elektrodenabstand ca. 2,3 cm), deren Stromzuführungen räumlich so weit wie möglich getrennt und vollständig eingeschmolzen waren, so dass nur die Elektrodenbleche in die Lösung eintauchten; die Rückseite der Elektrodenbleche war mit Glas belegt. Zur Verringerung der Polarisierung wurden die Elektroden platinisiert. Sämtliche Messungen wurden in einer N_2 -Atmosphäre unter gelindem Überdruck durchgeführt, wodurch während der Messung bei geschlossenem Gefäss als auch bei Substanzzugabe das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindert wurde. Die Substanzen wurden in fester Form aus Ampullen bzw. bei Flüssigkeiten aus einer Wägebürette zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde durch mehrmaliges kräftiges Schütteln des Gefässes eine gute Durchmischung erzielt und nach Erreichen eines konstanten Widerstandswertes, im allgemeinen nach 20–30 Minuten, abgelesen. Das Leitfähigkeitsgefäss befand sich in einem Einsatz mit Paraffinöl, der in einem mit Glycerin gefüllten Hoeppler-Ultrathermostaten auf $94 \pm 0,05^\circ$ gehalten wurde.

Die Eichung des Leitfähigkeitsgefässes erfolgte nach der von KORTÜM und WELLER⁽²³⁾ beschriebenen Methode. Im Konzentrationsbereich $3,8$ – $3 \cdot 10^{-4}$ mol KCl ergab sich bei 18° mit Hilfe der Λ_c -Werte für KCl von FRAZER und HARTLEY⁽²⁴⁾ für die Zellkonstante $C_Z = 0,730 \pm 0,002$.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde reinstes Acetamid mit einer spezifischen Leitfähigkeit $K_0^{94} = 2,6$ – $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verwendet; die angegebenen Λ_c -Werte sind um die jeweils gemessene Eigenleitfähigkeit korrigiert.

Die Reinigung des Acetamid sowie die Darstellung der zu den Messungen verwendeten säurenanalogen und basenanalogen Verbindungen des Acetamid wurde bereits in der 1. Mitteilung beschrieben.⁽¹⁾

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

⁽²³⁾ G. KORTÜM und A. WELLER, *Z. Naturf.* 5a, 451 (1950).

⁽²⁴⁾ J. E. FRAZER und H. HARTLEY, *Proc. Roy. Soc. A* 109, 355 (1925).