

Einige Untersuchungen in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid

Von

V. Gutmann und E. Nedbalek

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. November 1957)

Es wird die Darstellung von essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20° beschrieben. In diesem werden die Löslichkeiten einiger Salze bei 20° bestimmt und die Leitfähigkeiten ihrer Lösungen gemessen. Das Verhalten des Titan(IV)-chlorids und des Ammoniumhexachloroplumbates(IV) in Essigsäureanhydrid wird untersucht.

Es ist bekannt, daß Löslichkeiten und Leitfähigkeiten in wäßrigen wie in nichtwäßrigen Lösungsmitteln vielfach durch sehr geringe Mengen an Verunreinigungen ganz wesentlich beeinflusst werden. Da es uns im Zuge polarographischer Untersuchungen in Essigsäureanhydrid¹ gelungen ist, ein Produkt bisher noch nicht beschriebener Reinheit herzustellen, haben wir in diesem einige Untersuchungen ausgeführt.

Zur Entfernung der Essigsäure aus dem *Merckschen* Produkt „p. a. frei von höheren Homologen“ wurde die Reinigung durch sorgfältige fraktionierte Destillation ausgeführt^{2,3}, da einerseits die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve von Essigsäure-Essigsäureanhydrid keine wesentlichen Abweichungen vom idealen Verhalten einer binären Mischung zeigt und andererseits bei der Vorbehandlung mit Natrium undefinierte Reaktionsprodukte entstehen⁴.

¹ V. Gutmann und E. Nedbalek, wird demnächst publiziert.

² K. J. P. Orton und M. Jones, J. Chem. Soc. [London] 1912, 1720.

³ D. Ch. Jones und H. F. Betts, J. Chem. Soc. [London] 1928, 1177.

⁴ J. H. Wilton und L. L. Withrow, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2689 (1923).

Ein Vergleich der nach zweimaliger Destillation gefundenen Leitfähigkeit von $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20° mit den Literaturwerten⁵ zeigt, daß der bisher niedrigste Wert schon nach der ersten Destillation erreicht und nach der zweiten unterschritten wurde. Eine Leitfähigkeit

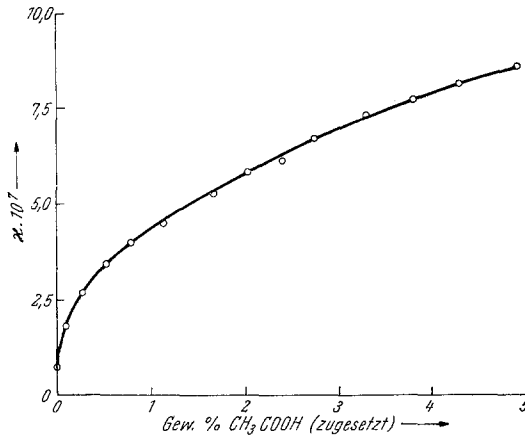


Abb. 1. Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen von Essigsäure in hochgereinigtem Essigsäureanhydrid

von $1,74 \cdot 10^{-7}$, wie sie von Jander⁵ für ein gereinigtes Produkt angegeben wird, erreichten wir nach Zusatz von 0,1% wasserfreier Essigsäure (Abb. 1).

Die Löslichkeiten der Alkaliperchlorate in Essigsäureanhydrid (Tabelle 1) sind um etwa eine Größenordnung kleiner als in Wasser, zeigen aber in ihrer Abstufung Ähnlichkeiten.

Tabelle 1. Sättigungslöslichkeiten einiger Salze in Essigsäureanhydrid bei 20° und spezifische Leitfähigkeiten ihrer gesättigten Lösungen

Salz	Löslichkeit (Mol/Liter)	$\kappa \cdot 10^5$ (rez. Ohm)	Salz	Löslichkeit (Mol/Liter)	$\kappa \cdot 10^5$ (rez. Ohm)
LiClO ₄	0,499	932	TlClO ₄	0,0055	24,0
NaClO ₄	2,27	1240	TlOAc	0,0020	0,34
KClO ₄	0,0079	40,1	NaOAc	0,0004 ⁶	0,98 ⁶
RbClO ₄	0,0045	26,1	(C ₂ H ₅) ₄ NCl	0,054	235
CsClO ₄	0,0058	34,4	K ₂ CrO ₄	0,0140	39,6
NH ₄ ClO ₄	0,021	77,0	SnCl ₂	0,0037	1,71

⁵ G. Jander, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1949.

⁶ Bei 25° .

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeiten einiger gesättigter Lösungen (Löslichkeit kleiner als 0,1 m)

Salz	$\chi \cdot 10^5$ (rez. Ohm)	Salz	$\chi \cdot 10^5$ (rez. Ohm)
KCl	4,29	LiCl	9,05
K ₂ SO ₄	1,40	Li ₂ SO ₄	0,64
KJO ₃	2,96	LiNO ₃	20,9
KBrO ₃	2,34	(CH ₃) ₄ NCl	40,5
KNO ₃	16,7	NH ₄ NO ₃	19,3
NaCl	1,31	NH ₄ Cl	85,6
NaBr	16,8	BaCl ₂	0,067
NaOAc	0,95	Zn(OAc) ₂	0,016

Tabelle 3. Spezifische Leitfähigkeiten einiger 0,1 m-Lösungen in Essigsäureanhydrid bei 20°

Salz	χ (rez. Ohm)	Salz	χ (rez. Ohm)
NaJ	$2,56 \cdot 10^{-3}$	LiClO ₄	$2,56 \cdot 10^{-3}$
(C ₄ H ₉) ₄ NJ	$2,16 \cdot 10^{-3}$	(C ₂ H ₅) ₄ N-Pikrat	$3,08 \cdot 10^{-3}$
NaClO ₄	$2,65 \cdot 10^{-3}$	Pb(ClO ₄) ₂	$6,10 \cdot 10^{-4}$
(C ₂ H ₅) ₄ NClO ₄	$3,35 \cdot 10^{-3}$	(C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄	$3,50 \cdot 10^{-3}$

Am Beispiel des Thalliumacetates wurde festgestellt, daß die Löslichkeiten und Leitfähigkeiten in hohem Maße von der Reinheit des Lösungsmittels abhängen (Tabelle 4). Auch beim Natriumacetat wurde im hochgereinigten Produkt eine Löslichkeit von nur $4 \cdot 10^{-4}$ Molen/Liter gefunden, während in der Literatur^{5, 7} Angaben über 10^{-2} molare Lösungen vorliegen.

Tabelle 4. Thalliumacetat in Essigsäureanhydrid verschiedener Reinheit

Solvens	Solvens- Leit- fähigkeit	Löslichkeit		Spez. Leitfähigkeit	
		bei 20°	bei 25°	bei 20°	bei 25°
Hochgereinigt ...	$7,8 \cdot 10^{-8}$	0,002 m	0,0023 m	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$
Nach Jander ^{5, 7} ...	$1,8 \cdot 10^{-7}$	—	0,02 m	—	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Mercksches Produkt	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,091 m	—	$8,4 \cdot 10^{-5}$	—

Während aus Silicium(IV)-chlorid mit Essigsäureanhydrid das Silicium-tetraacetat unmittelbar entsteht⁸, können die Tetraacetate des Germaniums und Zinns nur nach Entfernung des dabei gebildeten Acetylchlorids

⁷ G. Jander, E. Rüsberg und H. Schmidt, Z. anorg. Chem. 255, 238 (1948).

erhalten werden^{9, 10}. Hingegen soll aus Titan(IV)-chlorid und Essigsäureanhydrid eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$ entstehen^{8, 9}.

Es wurde nun festgestellt, daß Titan(IV)-chlorid und Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Acetylchlorid reagieren. Nachdem letzteres mit dem Essigsäureanhydrid durch Destillation im Vak. entfernt wurde, blieben gelbe bis braune, bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff weiße Produkte wechselnder Zusammensetzung zurück, ohne daß es gelang, Titanetraacetat zu isolieren. Die in Essigsäureanhydrid schwer löslichen Alkalichloride gehen bei Gegenwart von Titan(IV)-chlorid in Lösung, vermutlich unter Komplexbildung, ähnlich dem Verhalten der KCl-SbCl_3 -Lösungen in Essigsäureanhydrid¹¹. Lithiumchlorid und Kaliumchlorid reagieren leichter als Natriumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid. Etwa 0,2 m Lösungen haben spezifische Leitfähigkeiten von etwa 10^{-3} rez. Ohm.

Aus Ammoniumhexachloroplumbat (IV) entstand in Essigsäureanhydrid eine weiße kristalline Masse der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_2$. Demnach erfolgte durch Essigsäureanhydrid schon in der Kälte eine Reduktion von Blei(IV), wie sie beim Bleitetraacetat erst in der Hitze bekannt ist¹².

Experimenteller Teil

Reinigung von Essigsäureanhydrid: Der Destillierkolben wurde mittels einer „Pilz“-Heizhaube elektrisch geheizt und war mit einer Siedekapillare zum Einleiten von trockenem N_2 versehen. Die mit Glas-Raschig-Ringen (5 mm) gefüllte versilberte Vakuummantelkolonne (800 mm lang, 25 mm Durchmesser) wurde außen mit einem Heizband auf knapp unterhalb der Siedetemperatur erhitzt.

Die Destillation erfolgte mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 25 (Vorfraction mit 1 : 30), das mit dem Kolonnenkopf genau einreguliert werden konnte, bei einem Druck von 60 Torr. Zur Konstanthaltung des Druckes diente ein kartesischer Manostat. Nach Abnahme des Vorlaufes (zirka 10%) wurde die bei 60 Torr zwischen 70,5° und 70,8° übergehende Fraction aufgefangen. Ihr Brechungsindex betrug in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹³ $n_D^{20} = 1,3904$ und ihre spezifische Leitfähigkeit $\kappa = 1,75 \cdot 10^{-7}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ bei 20°. Bei der Wiederholung des Vorganges gingen etwa 90% der eingesetzten Menge bei 60 Torr innerhalb von 70,6° und 70,7° über. Die spezifische Leitfähigkeit betrug nun $7,81 \cdot 10^{-8}$ rez. Ohm und konnte durch weitere Fraktionierung nicht weiter

⁸ Ch. Friedel und A. Ladenburg, Ann. Chem. 145, 174 (1868).

⁹ A. Bertrand, Bull. soc. chim. France [2] 33, 252 (1880). — H. Meerwein und H. Maier-Hüser, J. prakt. Chem. [2] 134, 51 (1932).

¹⁰ H. Schmidt, Ch. Blohm und G. Jander, Angew. Chem. A, 59, 233 (1947).

¹¹ H. Schmidt, I. Wittkopf und G. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 256, 119 (1948).

¹² O. Dimroth und R. Schweizer, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1375 (1923).

¹³ A. Riddick und E. Toops, Organic Solvents, S. 152. New York: Intersci. Publ. Inc. 1955.

vermindert werden. Die Aufbewahrung erfolgte unter trockenem N_2 , die Entnahme mittels Fortuna-Kolbenpipette oder Heber unter N_2 .

Als weiteres Reinheitskriterium diente die Analyse nach *Rosenbaum* und *Walton*¹⁴. Essigsäureanhydrid reagiert quantitativ mit Oxalsäure bei Gegenwart von Pyridin zu CO und CO_2 ; die überschüssige Oxalsäure wird mit Permanganat bestimmt. Auf Grund von 5 Bestimmungen bestand das vorliegende Produkt zu $99,98 \pm 0,05\%$ aus Essigsäureanhydrid. Weitere Reinheitskriterien wurden polarographisch erbracht¹.

Reinigung der Salze: Tetraäthylammoniumchlorid und Tetramethylammoniumchlorid wurden aus einem Gemisch von wasserfreiem Aceton mit Methanol¹⁵ und Tetrabutylammoniumjodid aus wasserfreiem Äthylacetat¹⁶ umkristallisiert und über P_2O_5 im Vak. vom Solvens befreit. Tetraäthylammoniumpikrat wurde aus der Base mit Pikrinsäure hergestellt und aus einem Gemisch Wasser-Äthanol umkristallisiert¹⁷.

Ammoniumhexachloroplumbat wurde aus $PbCl_2$, Cl_2 und NH_4Cl gewonnen¹⁸. Zinn(II)-chlorid wurde in Essigsäureanhydrid entwässert¹⁹ und im Vak. über KOH getrocknet. Titan(IV)-chlorid wurde über Cu-Pulver destilliert.

Alle übrigen Stoffe wurden zweimal aus Wasser umkristallisiert. Bei 60° wurden im Vakuum getrocknet: $NaClO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, NH_4ClO_4 , $TiClO_4$, $KBrO_3$, $TlOAc$, K_2CrO_4 , $BaCl_2$, NaJ , $(CH_3)_4NClO_4$, $Pb(ClO_4)_2$ und KJO_3 . $NaOAc$ wurde bei 100° im Vak., $LiClO_4$, KCl , K_2SO_4 , KNO_3 , $NaCl$, $NaBr$, Li_2SO_4 und $LiNO_3$ bei 150° und $LiCl$ bei 200° im Vak. getrocknet. Soweit die Salze nicht selbst mit Jod oder SO_2 reagierten, wurden sie mit *Karl-Fischer-Lösung* auf die Anwesenheit von Wasser geprüft²⁰.

Herstellung der Lösungen: Das betreffende Salz wurde unter N_2 in einem tarierten 50-ml-Schliff-*Erlenmeyer*-Kölbchen genau eingewogen und eine bekannte Menge Essigsäureanhydrid hinzugefügt.

Löslichkeitsbestimmung: Der Inhalt des verschlossenen Kölbchens wurde bei Zimmertemperatur 16 Stdn. lang gerührt und weitere 8 Stdn. bei $20^\circ \pm 0,1^\circ$ gehalten. Nach dem völligen Absetzen des Ungelösten wurde mittels Fortuna-Kolbenpipette ein bestimmter Teil der klaren Lösung entnommen, dieselbe zur Trockene eingedampft und der Rückstand analysiert. Die Ammonium- und Alkaliperchlorate wurden über einen Kationenaustauscher Amberlite IR 120 (H^+ -Form) in die Säure übergeführt und diese alkalimetrisch bestimmt. Die Thalliumsalze sowie Natriumacetat wurden polarographisch, K_2CrO_4 jodometrisch, $(CH_3)_4NCl$ argentometrisch und Sn als SnO_2 bestimmt.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer *Philips*-Meßbrücke ausgeführt.

¹⁴ C. K. Rosenbaum und J. H. Walton, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3366 (1930).

¹⁵ P. L. Pickard und W. E. Neptune, Analyt. Chemistry **27**, 1358 (1955).

¹⁶ H. A. Laitinen und S. Wawzonek, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1765 (1942).

¹⁷ E. Ch. Evers und A. G. Knox, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1740 (1951).

¹⁸ W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch chemische Praktikum, S. 236. Leipzig: Verlag D. Hirzel, 1943.

¹⁹ A. I. Vogel, Pract. Organic Chemistry, S. 193. London: Longmans, Green & Co. 1951.

²⁰ Ein Wassergehalt der in Essigsäureanhydrid aufgelösten Substanzen würde zur Bildung von 2 Molen Essigsäure je Mol Wasser führen.