

# Fällungsreaktionen in Essigsäureanhydrid

Von

V. Gutmann und E. Nedbalek

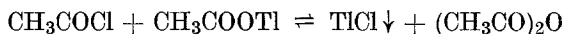
Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

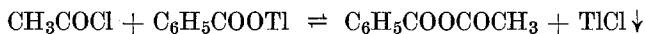
Es werden einige Fällungsreaktionen in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid auf amperometrischem Wege mit der Quecksilbertropfenelektrode untersucht.

Säure-Basen-Reaktionen in Essigsäureanhydrid wurden von *Jander*<sup>1</sup> auf konduktometrischem und präparativem Wege nachgewiesen. Vielfach entstehen dabei schwer lösliche Reaktionsprodukte, z. B.



Auf Grund der polarographischen Untersuchungen in Essigsäureanhydrid<sup>2</sup> sollten sich derartige Reaktionen auch amperometrisch verfolgen lassen. Da nur wenige Ionen bei entsprechender Löslichkeit in Essigsäureanhydrid gut ausgebildete polarographische Stufen geben, konnten auf diesem Wege nur einige Umsetzungen studiert werden (Tab. 1).

Die Umsetzungen von Acetylchlorid (Säure) sowohl mit Thallium(I)-acetat (Base) als auch mit Blei(II)-acetat (Base) führen zu den schwer löslichen Metallchloriden und dem Lösungsmittel Essigsäureanhydrid (Neutralisationsreaktionen). Verwendet man an Stelle des Thalliumacetates das Benzoat, so bildet sich Acetylbenzoat neben Thalliumchlorid. Acetylbenzoat fungiert demnach in Essigsäureanhydrid schwächer sauer als Acetylchlorid:



<sup>1</sup> *G. Jander*, Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949. — *G. Jander*, *E. Rüsberg* und *H. Schmidt*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 238 (1948).

<sup>2</sup> *V. Gutmann* und *E. Nedbalek*, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

Hingegen ist es nicht möglich, Thalliumchlorid aus Thalliumperchlorat mit Acetylchlorid zu fällen, da damit im Gleichgewicht stehendes Acetylperchlorat<sup>3</sup> in Essigsäureanhydrid offenbar stärker sauer als Acetyl-

Tabelle 1. Einige Umsetzungen in Essigsäureanhydrid

Lösung I	Lösung II	Fällung
CH <sub>3</sub> COCl	CH <sub>3</sub> COOTl	+
CH <sub>3</sub> COCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOTl	+
CH <sub>3</sub> COCl	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb	+
CH <sub>3</sub> COCl	TlClO <sub>4</sub>	—
CH <sub>3</sub> COCl	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—
CH <sub>3</sub> COCl	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—
CH <sub>3</sub> COCl	BiOClO <sub>4</sub>	—
CH <sub>3</sub> COON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+
CH <sub>3</sub> COON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	—
CH <sub>3</sub> COON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	BiOClO <sub>4</sub>	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	CH <sub>3</sub> COOTl	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOTl	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	TlClO <sub>4</sub>	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	BiOClO <sub>4</sub>	+
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NCl	ZnCl <sub>2</sub>	—

chlorid wirkt. Tetraäthylammoniumchlorid fällt auch aus Perchloratlösungen unlösliche Metallchloride. Umsetzungen des Zinkacetats konnten wegen seiner geringen Löslichkeit nicht studiert werden. Es konnte aber nicht durch Zusatz von Tetraäthylammoniumacetat zu einer Lösung von Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid ausgefällt werden.

Der quantitative Ablauf einiger Fällungsreaktionen geht aus den amperometrischen Titrationsen hervor, wobei gut ausgebildete L-Kurven erhalten werden (Abb. 1 und 2). Die Umsetzungen mit Acetylchlorid, bei denen etwas streuende Meßpunkte erhalten werden, verlaufen langsamer als mit Tetraäthylammoniumchlorid. Bei allen amperometrischen Titrationsen wurden die Äquivalenzpunkte mit einem maximalen Fehler von 1 Relativ-% ermittelt. Die Fällungsreaktionen verlaufen demnach quantitativ. Der Verlauf der Kurven beweist die Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konzentration für Thallium(I) und Blei(II). Damit ist gleichzeitig gezeigt, daß auch in völlig wasserfreien Systemen amperometrische Titrationsen mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können.

<sup>3</sup> Die Existenz des Acetylperchlorates wird auch in flüssigem Schwefeldioxyd vermutet (*F. Seel*, Naturforsch. Med. Dtschld. **25**, 237 [Wiesbaden 1948]).

Da das Halbwellenpotential des Bariums in Essigsäureanhydrid bei  $-1,68\text{ V}^2$  und demnach in der Nähe des Leitsalzanstieges liegt, macht der waagrechte Teil des Diffusionsstromes nur etwa  $0,1\text{ V}$  aus. Dieser

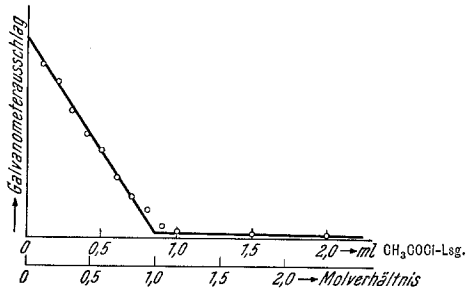


Abb. 1. Amperometrische Titration in Essigsäureanhydrid. Vorgelegt: 20 ml 0,00204 m  $\text{CH}_3\text{COOTl}$ -Lösung. Titriert mit: 0,048 m Acetylchloridlösung. Ablesungen jeweils 10 Minuten nach Zugabe der Maßlösung.

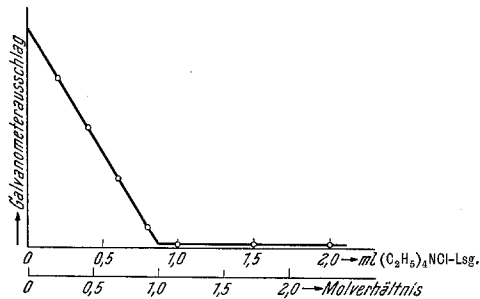


Abb. 2. Amperometrische Titration in Essigsäureanhydrid. Vorgelegt: 20 ml 0,00223 m  $\text{CH}_3\text{COOTl}$ -Lösung. Titriert mit: 0,0502 m  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ -Lösung. Ablesungen jeweils 2 Minuten nach Zugabe der Maßlösung.

liegt, bedingt durch den Potentialabfall i. R. in der Lösung bei höherer Konzentration (größerer Stromstärke) bei negativeren Potentialen als bei geringer Konzentration. Da während der Titration die Konzentration abnimmt, kommt der anfangs richtig eingestellte Potentialwert aus dem Konzentrationsproportionalen waagrechten Teil heraus und der Diffusionsstrom wird zu hoch angezeigt. Die Meßpunkte liegen bei konstanten Potentialen zunächst auf Geraden, die weit vor dem Äquivalenzpunkt in eine nicht auswertbare Kurve übergehen.

Wegen der geringen Bildungsgeschwindigkeit der schwer löslichen Wismutverbindung (vermutlich Wismutoxychlorid) konnte bei der Titration einer Wismutylperchloratlösung mit Tetraäthylammoniumchlorid keine verwertbare Kurve erhalten werden. Der Diffusionsstrom blieb bis zur Aufhebung der

Tabelle 2. Amperometrische Titrationsen in Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur

Metallsalz	Maßflüssigkeit	Normalität der Lösung	
		vorgelegt	gefunden
$\text{CH}_3\text{COOTl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,00223	0,00221
$\text{CH}_3\text{COOTl}$	$\text{CH}_3\text{COCl}$	0,00204	0,00202
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOTl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,00218	0,00216
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOTl}$	$\text{CH}_3\text{COCl}$	0,00219	0,00216
$\text{TiClO}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,00422	0,00421
$\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,00945	0,00946

Übersättigung konstant, um beim Ausfallen der Verbindung abzusinken, wobei selbst 30 Min. nach Zugabe der Lösung noch keine Konstanz erreicht war.

### Experimenteller Teil

Als Titriergefäß wurde eine ähnliche Zelle verwendet, wie sie vor kurzem beschrieben wurde<sup>4</sup>. In die 10 ml fassende Mikrobürette wurde die Maßlösung im Vak. eingesaugt und mit einem Trockenrohr (Silikagel) abgeschlossen. Die zu titrierenden Metallsalzlösungen waren  $5 \cdot 10^{-2}$  m an  $(C_2H_5)_4NClO_4$  als Grundelektrolyt. Die Titrationsen von Pb- und Tl-Salzen wurden bei  $-0,6$  V gegen NKE und einer Galvanometerempfindlichkeit von  $0,1$  bzw.  $0,2 \mu A/mm$  durchgeführt [Halbstufenpotential der Thalliumsalze in  $0,1$  n  $(C_2H_5)_4NClO_4$ -Lösung  $-0,3$  V und von  $Pb(ClO_4)_2$   $-0,06$  V gegen NKE<sup>2</sup>]. Vor Beginn jeder Titration und vor erneuter Reagenszugabe wurde mit sauerstofffreiem  $N_2$  gerührt und entlüftet. Die in Abb. 1 und 2 eingezeichneten Meßpunkte sind für die entsprechenden Volumsänderungen korrigiert<sup>5</sup>.

Essigsäureanhydrid wurde durch sorgfältige fraktionierte Destillation gereinigt<sup>6</sup>. Acetylchlorid wurde über eine Vigreux-Kolonnen unter Durchleiten von trockenem  $N_2$  fraktioniert. Thalliumbenzoat wurde aus  $Tl_2CO_3$  und der äquivalenten Menge einer alkoholischen Lösung von Benzoesäure erhalten und zweimal aus Wasser umkristallisiert. Gef. 62,74% Tl, Ber. für  $C_6H_5COOTl$  62,80%. Die Reinigung der anderen Salze wurde früher beschrieben<sup>4,6</sup>.

Zur Analyse wurden die Lösungen von Essigsäureanhydrid durch Abdampfen befreit und mit Wasser aufgenommen. Tl wurde potentiometrisch mit  $0,02$  n  $Ce(SO_4)_2$ , Pb und Bi komplexometrisch mit  $0,02$  n Komplexon III bestimmt. Zur Titerstellung der Maßlösungen (Acetylchlorid bzw. Tetraäthylammoniumchlorid) wurden die Essigsäureanhydrid-Lösungen im doppelten Volumen Wasser kurz aufgeköcht und nach dem Erkalten Cl mit  $0,05$  n  $AgNO_3$ -Lösung potentiometrisch bestimmt.

<sup>4</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

<sup>5</sup> M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, W. de Gruyter, Berlin 1950, S. 246.

<sup>6</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 130 (1958).