

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Curie-Skłodowska-Universität
Lublin (Polen)

Potentiometrische Titrationsen in der Lösung vom Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats

Von
WŁODZIMIERZ HUBICKI und KAZIMIERA WIĄCEK

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. Februar 1960)

Vor über 60 Jahren stellte ANDRÉ¹ fest, daß durch Einwirkung von Trimethylamin auf Essigsäure eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ entsteht. Sie siedet ohne Veränderung bei 154°C und $p = 755$ mm Hg. In der Fachliteratur wird diese Substanz; unserer Meinung nach irrtümlicherweise, als saures Trimethylaminacetat bezeichnet, in Wirklichkeit ist es das Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats. Im weiteren werden wir diese Verbindung mit der Abkürzung TAT bezeichnen. Niemand schenkte dieser Verbindung bisher größere Beachtung, obwohl wir es hier mit dem seltenen Fall eines Solvates von konstantem Siedepunkt zu tun haben. Im Vergleich mit wasserfreier Essigsäure hat die Verbindung einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt (Essigsäure siedet bei $118,7^\circ\text{C}$) und, wie wir uns überzeugen konnten, einen niedrigen Gefrierpunkt, denn sie gefriert unter -70°C . Die Dichte, bestimmt bei 20°C , beträgt $D = 1,038$. Wir haben festgestellt, daß TAT ein großes spezifisches Leitvermögen besitzt ($\kappa_{18^\circ} = 8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), also fast dasselbe wie sie wäßrige 1 n KCl-Lösung und ein 10mal größeres als wasserfreie Essigsäure. Die Verbindung zeigt eine unbegrenzte Mischbarkeit mit vielen organischen Lösungsmitteln; auch mit Wasser ist sie in jedem Verhältnis mischbar. Sie ist hygroskopisch und absorbiert langsam den Wasserdampf der Luft. Die Messungen, die in flachen Abdampfschalen ($\varnothing 5$ cm) durchgeführt wurden, gaben folgende Daten:

Zeit in Stunden	Absorbiertes Wasser in Prozent
1	0,02
6	0,2
24	1,4
48	2,3

Dessenungeachtet kann man sich dieser Verbindung als Lösungsmittel bedienen ohne spezielle, den Zutritt der Feuchtigkeit verhindernde Apparatur. Aus bisherigen Versuchen^{2,3} über die Anwendung von

organischen Lösungsmitteln zu analytischen Zwecken geht nämlich hervor, daß der Wassergehalt sogar bis 1,5% die Ergebnisse nicht beeinflusst. Natürlich meinen wir solche Fälle, in denen die an der Reaktion beteiligten Substanzen mit Wasser nicht reagieren. Die Aufgabe dieser Arbeit ist es festzustellen, inwieweit TAT als wasserfreies Lösungsmittel zu potentiometrischen Titrationsen angewendet werden kann.

Experimenteller Teil

Darstellung des TAT. Das Ausgangsprodukt war flüssiges, wasserfreies Trimethylamin der Fa. B. D. H., London, und reine, wasserfreie Essigsäure der Fa. F. O. Ch., Gliwice. Man leitet das gasförmige Trimethylamin durch die Essigsäure, die sich in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen befand. Die Bindung des Trimethylamins an die Essigsäure ist ein exothermer Prozeß, daher wurden die Waschflaschen gekühlt. Da das Flüssigkeitsvolumen während der Reaktion bedeutend zunimmt, wurden die Waschflaschen nur bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit Essigsäure gefüllt. Die gewonnene Lösung wurde der Vakuumdestillation unterzogen und die bei 50–51° C, $p = 5$ mm Hg siedende Fraktion gesammelt. Da Gummi durch TAT angegriffen wird, wurde eine Schlißapparatur angewendet. Die so gewonnene Verbindung hat einen sehr unangenehmen, anhaftenden Geruch, der eine Resultante des Geruchs von Methylaminen und Essigsäure sein könnte.

Apparatur. Zu den Messungen gebrauchten wir das pH-Meter 22 der Fa. Radiometer, Kopenhagen. Die Temperatur der Messungen betrug 18–20° C; alle Messungen wurden in Bechergläsern (25 ml) durchgeführt, welche mit Polyvinylstöpfeln verschlossen waren. Durch die Stopfen wurden die Elektroden und die Bürettenmündung in die Bechergläser eingeführt. Die Lösungen mischte man mit magnetischem Rührer.

Wir dachten zuerst, daß TAT ein wasserähnliches Lösungsmittel mit eigener, der Essigsäure ähnlicher Dissoziation sei, nämlich:

$$(\text{CH}_3)_3\text{NHCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_3\text{NH}(\text{CH}_3\text{COOH})_n]^+ + [\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_3\text{COOH})_m]^-$$

wo $m + n = 3$ ist, also ein Lösungsmittel, in dem alle Trimethylaminsalze(- CH_3COOH) die Rolle der Säuren, dagegen Acetate, bzw. ihre Acetatsolvate die Rolle der Basen spielten. Aber die negativen Ergebnisse der potentiometrischen Vormessungen, z. B. Titration der $(\text{CH}_3)_3\text{NHClO}_4$ -Lösungen in TAT mittels $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ -Lösungen erwiesen, daß unsere Annahmen falsch waren. Gegen unsere Vermutungen sprachen auch die Titrationsen der Trimethylaminsalze mit Acetatlösungen unter Verwendung von Kristallviolett als Indicator. Diese Lösungen blieben ständig violett, ungeachtet, ob sie Acetat oder Trimethylaminsalze im Überschuß enthielten. Kleine Mengen von Perchlorsäure, die dem TAT zugesetzt wurden, änderten die Färbung des Indicators nicht. Das große spezifische Leitvermögen und das Verhalten gegen Kristallviolett erlaubt uns anzunehmen, daß wir es im Falle TAT mit einem Lösungsmittel von starkem Puffercharakter zu tun haben, das der Natriumacetatlösung in Essigsäure entspricht.

Wir untersuchten die Löslichkeit einer Reihe von Substanzen in TAT und stellten dabei fest, daß TAT ein gutes Lösungsmittel für gewisse

organische Substanzen ist und daß es viele Salze löst, wobei die Löslichkeiten nicht immer mit der Lösbarkeit in Essigsäure parallel gehen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle			
gut lösbar		mittelmäßig lösbar	praktisch unlöslich
$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	KJO ₄	AgNO ₃	AgCl
$(CH_3)_3NHCl$	KJO ₃	AgClO ₄	AgBr
$(CH_3)_2NHCIO_4$	KClO ₄	AgCH ₃ COO	AgJ
$(COOH)_2$	KBrO ₃	KBr	AgCN
SnCl ₂	K ₂ CrO ₄	KJ	K ₇ Fe(CN) ₆
Pb(NO ₃) ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	NaJ	K ₂ SO ₄
LiCl	KCNS	MnSO ₄	TlCl
LiClO ₄	NH ₄ CNS		TlBr
NaJO ₄	NH ₄ Cl		TlJ
Na ₂ CO ₃	Tl ₂ CO ₃		BaO ₂
NaCH ₃ COO	TlCH ₃ COO		
AsCl ₃			

Das Lösen in TAT geht im allgemeinen langsamer vor sich als das Lösen in Wasser. Beim Lösen einiger Substanzen, wie AgNO₃, AgClO₄, KJ, SnCl₂ usw. beobachtet man, daß die Kristalle dieser Substanzen im TAT aufschwellen, sich in kugelartige Körper mit bedeutend größerem Volumen umwandeln und erst dann in Lösung gehen. Dies ist sicherlich die Folge der Solvatation und Solvolyse. Salze wie AgNO₃, AgClO₄ und wahrscheinlich der größere Teil der anorganischen Salze gehen beim Lösen in Acetate über.

Fällungstitrationsen

Potentiometrische Silber-titration mit NH₄Cl. Die Titration einer 0,0052 n AgCH₃COO-Lösung mit 0,02 n NH₄Cl-Lösung gegen eine Ag/Ag-Elektrode mit gehemmter Diffusion gab im stöchiometrischen Punkt trotz geringer Konzentration der Ag-Ionen der zu titrierenden Lösung einen scharfen Potentialsprung von 150 mV (Abb. 1). Die Ergebnisse der Titration waren in dem sehr kleinen Fehlerbereich von 0,3% reproduzierbar. Die Titration mit LiCl-Lösung statt NH₄Cl-Lösung lieferte identische Ergebnisse.

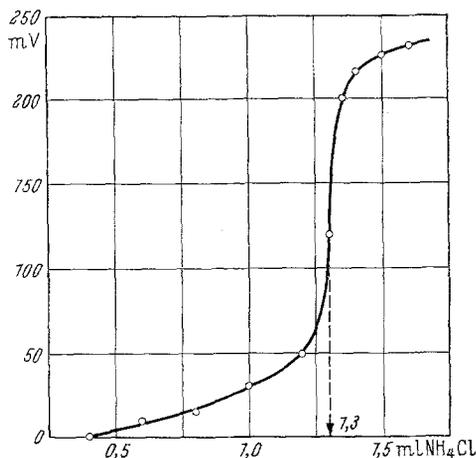


Abb. 1. Titration von Silberacetatlösung mit Ammoniumchloridlösung. Vorgelegt: 5 ml 0,0052 n AgCH₃COO-Lösung, titriert mit 0,02 n NH₄Cl-Lösung. Äquivalenzpunkt bei 1,3 ml NH₄Cl-Lösung

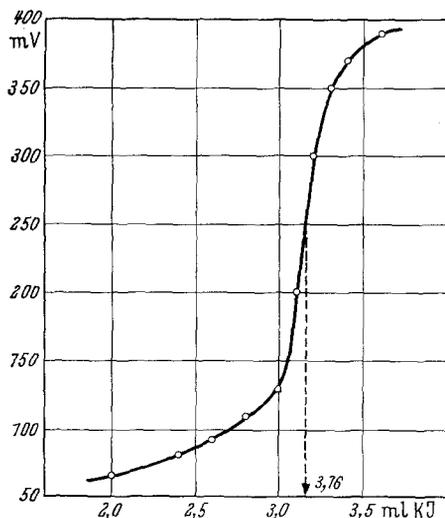


Abb. 2. Titration von Thallium(I)-acetatlösung mit Kaliumjodidlösung. Vorgelegt: 3 ml 0,0202 n TlCH_3COO -Lösung, 3 ml TAT-Lösung, titriert mit 0,01938 n KJ-Lösung. Äquivalenzpunkt bei 3,13 ml KJ-Lösung

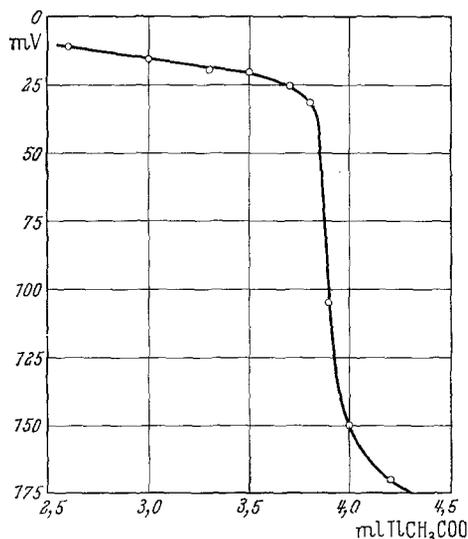


Abb. 3. Titration von Kaliumjodidlösung mit Thallium(I)-acetatlösung. Vorgelegt: 5 ml 0,01542 KJ-Lösung, titriert mit 0,02 n TlCH_3COO -Lösung

Potentiometrische Titration von Thallium(I)-acetat mit KJ. Thallium(I)-salze lösen sich in TAT viel leichter als Silbersalze; die 0,1 n TlCH_3COO -Lösung ist ohne Schwierigkeiten darzustellen. TlI ist praktisch unlöslich. Man versuchte zuerst Thallium mittelbar zu bestimmen, nämlich durch Fällung als TlI und Titration des KJ-Überschusses mit Silberacetatlösung. Es stellte sich jedoch heraus, daß die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse nicht reproduzierbar waren, und die Stabilisierung der Potentiale dauerte sehr lange. Daraus ist zu schließen, daß Thallium(I)-jodid mit Silberionen reagiert. Nach einer Reihe von Versuchen fanden wir, daß Thallium unmittelbar gegen AgJ/AgJ -Elektroden mit gehemmter Diffusion zu bestimmen ist. Die J_2/Pt -Elektrode wurde nicht gebraucht, da Jod abweichend von seinem Verhalten gegen Essigsäure mit TAT reagiert. Die Silberdrähte, welche die Elektroden bildeten, wurden vor jeder Messung elektrolytisch mit einer AgJ -Schicht frisch bedeckt. Den Titrationsverlauf von 0,02 n TlCH_3COO -Lösung zeigt Abb. 2, die umgekehrte Titration Abb. 3. Die Titrations liefern reproduzierbare Ergebnisse und geben einen scharfen Potentialsprung, der in unserem Falle etwa 200 mV betrug. Der Fehler der Bestimmung von Thallium über-

schrift nicht 1%, was bei $2 \cdot 10^{-2}$ n Lösungen als befriedigend gelten kann.

Redox-titrations

Die Oxydationsmittel verhalten sich in TAT verschieden. KMnO_4 wird sehr schnell zersetzt. Jodlösungen, denen ein anderer Aufsatz gewidmet wird, ändern langsam ihren Titer. Die KJO_4 - und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen erwiesen sich als beständig und ihre Titer änderten sich während einiger Monate nicht. Auch die Reduktionsmittel verhalten sich verschieden. Sulfit zerfallen unter SO_2 -Bildung. FeSO_4 reagiert mit TAT und liefert eine in TAT lösliche rote Komplexverbindung, die keine reduzierenden Eigenschaften zeigt. Die SnCl_2 -Lösung ändert ihren

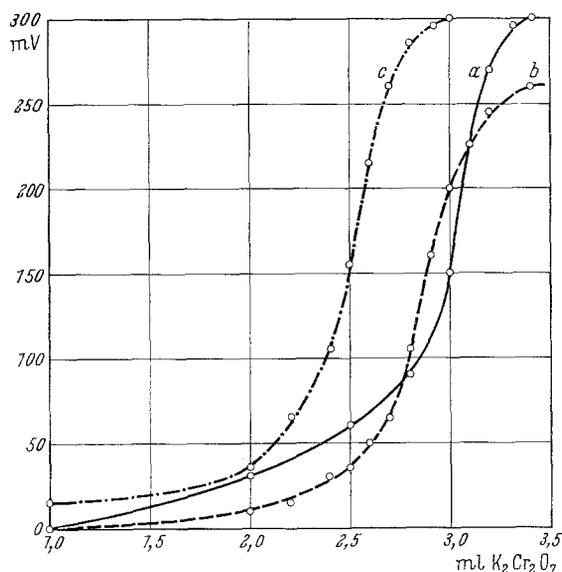


Abb. 4. Titration von Hydrazinsulfatlösung mit Kaliumdichromatlösung. *a* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung portionsweise zugesetzt, Feststellung des Potentials je 3 min; *b* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung portionsweise zugesetzt, Feststellung des Potentials je 5 min; *c* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung sehr langsam, aber ununterbrochen zugesetzt

Titer. Dasselbe gilt für $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Die Beständigkeit der Oxydations- und Reduktionsmittel wurde geprüft, indem man ihre Proben in Wasser löste und nach den üblichen Methoden in Abständen von einigen Stunden oder Tagen titrierte.

Potentiometrische Bestimmung von SnCl_2 mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Die SnCl_2 -Lösungen in TAT, die mit der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gegen eine Pt/Pt-Elektrode mit gehemmter Diffusion titriert wurden, lieferten reproduzierbare Ergebnisse, die dem tatsächlichen Gehalt an Sn^{2+} -Ionen entsprachen. Ein scharfer Potentialsprung im Bereich der angewandten Konzentration von Sn^{2+} bei Titration mit 0,02 n und 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung betrug etwa 240 mV.

Bestimmung von $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ mit KJO_4 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Getrocknetes Hydrazinsulfat löst sich in TAT schnell und ohne sichtbare Zersetzung. Bei Zusatz von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wird reichlich Stickstoff ausgeschieden. Die Titration der Hydrazinsulfatlösungen mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung gab jedoch die erwarteten Ergebnisse nicht, obwohl das Ende der Reaktion durch einen scharfen Potentialsprung von ungefähr 250 mV bei

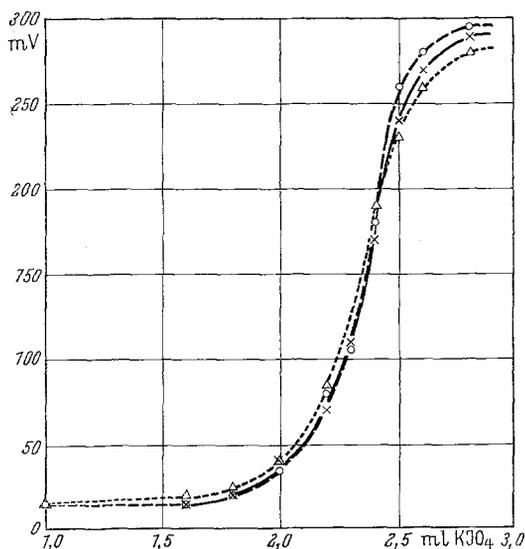
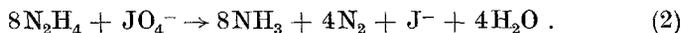


Abb. 5. Titration von Hydrazinsulfatlösung mit Kaliumperjodatlösung. Vorgelegt: 0,109 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 6 ml TAT-Lösung, titriert mit 0,1169 n KJO_4 -Lösung. Drei parallele Titrationen

Lösung lieferte gut reproduzierbare Ergebnisse (Abb. 5). Der Perjodatverbrauch entspricht jedoch nicht der Gleichung:



sondern erreicht nur etwa 83% der berechneten Menge. Es muß also neben der Reaktion (1) noch eine zweite Reaktion mit geringerem Perjodatbedarf stattfinden; möglicherweise ist dies die Reaktion:



Beide Reaktionen bleiben vermutlich in irgendeinem Gleichgewichtszustand, in unserem Falle überwiegt die Reaktion (1).

Im ganzen zeigen unsere Untersuchungen also, daß das Triacetatsolvat des Trimethylaminacetats mit gutem Erfolg als nichtwäßriges Lösungsmittel angewandt werden kann. Die hohe Siedetemperatur, niedrige Gefriertemperatur, die Fähigkeit organische und anorganische Substanzen

0,08 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und 0,07 n $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gekennzeichnet war. Dieser Sprung zeigte sich aber bei unterschiedlichen Mengen des zugesetzten Oxydationsmittels und war von der Geschwindigkeit der Titration abhängig (Abb. 4). Die Hydrazinsulfatlösungen änderten ihren Titer. Die Ergebnisse waren nicht reproduzierbar und immer zu niedrig. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß unter diesen Bedingungen neben der Oxydation des Hydrazins auch sein katalytischer Zerfall stattfindet.

Die Titration jeweils frisch hergestellter Hydrazinsulfatlösungen mit 0,1169 n KJO_4 -

zu lösen, die Fähigkeit der Ionisation von Elektrolyten, das große Leitvermögen, die Leichtigkeit der Darstellung und die sonstigen Eigenschaften schaffen neue Möglichkeiten, diese Verbindung als Lösungsmittel in der chemischen Analyse anzuwenden.

Zusammenfassung

Es wird über die physikalischen Eigenschaften und den chemischen Charakter des Triacetatsolvats des Trimethylaminacetats berichtet sowie über die Möglichkeit, diese Verbindung als wasserfreies Lösungsmittel anzuwenden. Viele anorganische und organische Verbindungen sind in TAT löslich. Die untersuchten potentiometrischen Fällungs- und Redox titrationen in TAT ergeben potentiometrische Kurven von normalem Verlauf und guter Reproduzierbarkeit.

Literatur

¹ ANDRÉ, G.: C. R. Acad. Sci. **126**, 1107 (1898). — ² FRITZ, J. S.: Analyt. Chemistry **22**, 1028 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). — ³ MARKUNAS, P. C., u. J. A. RIDDICK: Analyt. Chemistry **23**, 337 (1951); vgl. diese Z. **137**, 215 (1952/53).

Prof. Dr. W. HUBICKI, Katedra Chemii Nieorganicznej U.M.C.S., Lublin,
ul. Nowotki 8 (Polen)

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University and Assiut University
U. A. R.

Oxidation with Manganate Solutions

III. Reduction of Manganate with Hydrogen Peroxide and Bivalent Manganese*

By

I. M. ISSA and M. G. E. ALLAM

With 4 Figures in the Text

(Received January 16, 1960)

Reduction of permanganate in alkaline solutions with hydrogen peroxide and bivalent manganese has been used before^{2,4} for the determination of permanganate on the one hand and the determination of hydrogen peroxide or bivalent manganese on the other.

Reactions involving direct titration of these compounds with permanganate did not give accurate results owing to the tendency of hydrogen peroxide to decompose in alkaline solutions and the tendency of manganous hydroxide to oxidise to higher states of oxidation through

* Part II: ISSA, I. M., M. G. E. ALLAM and M. M. A. AMER: Z. analyt. Chem. **172**, 87 (1960).