

## 21. Aciditätsmessungen an aliphatischen Dimercaptanen<sup>1)</sup>

von G. Schwarzenbach und A. Epprecht.

(7. I. 36.)

Unter einer zweiprotonigen Säure wird im folgenden eine Molekel oder ein Ion verstanden, welche oder welches im Aciditätsbereich des betrachteten Lösungsmittels zwei Protonen abzugeben vermag. Auch wenn eine solche zweiprotonige Säure vollkommen symmetrisch gebaut ist, und keine ihrer sauren Gruppen vor der andern irgendwie bevorzugt erscheint, dissoziieren ihre Protonen stufenweise.

Dies hat vorerst einen statistischen Grund. Die Dissoziation der einprotonigen Säure, welche sich beim Verlassen des ersten Protons aus der Molekel bildet, ist weniger wahrscheinlich als die Dissoziation der ursprünglichen zweiprotonigen Säure<sup>2)</sup>. Aus diesem Grunde unterscheiden sich das erste und das zweite Normalaciditätspotential  $\epsilon_{H_2X}$  und  $\epsilon_{HX}$  der Säure  $H_2X$  stets um 35 Millivolt bei 20°.

Fast immer ist aber die Differenz der beiden Normalaciditätspotentiale wesentlich grösser. Offenbar ist durch die Dissoziation der ersten sauren Gruppe die Acidität der zweiten Gruppe geschwächt worden. Wir können uns zwei Arten dieser Beeinflussung denken:

1) Durch die Entfernung der positiven Ladung des Protons aus der ersten sauren Gruppe wird das Proton der Zweiten elektrostatisch beeinflusst.

2) Es ist möglich, dass der saure Charakter der zweiten Gruppe durch eine Veränderung ihrer Elektronenhülle geändert wird, wenn das erste Proton austritt.

Der erste Bestandteil dieser Beeinflussung ist nur von der Arbeit abhängig, die man gewinnt, wenn das eine Proton im Feld des andern von der Molekel entfernt wird. Bezeichnen wir diese Arbeit mit  $\varphi$ , so berechnet sich der Aciditätsunterschied unter Berücksichtigung des statistischen Anteils folgendermassen<sup>3)</sup>:

$$\epsilon_{H_2X} - \epsilon_{HX} = N \cdot \varphi / F + 0,035 \quad I$$

Dieser Bestandteil hängt also lediglich von dem intramolekularen Abstand der beiden Protonen und der dielektrischen Umgebung der Säuremolekel ab. Der Erstere dürfte aus Molekelmodellen abzulesen sein, da wir offenbar wegen der Abstossung der beiden gleichartigen

---

<sup>1)</sup> Teil IV der Artikelserie: „Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren“. Teil I: Helv. 15, 1468 (1932), II: Helv. 16, 522, III: Helv. 16, 529 (1933).

<sup>2)</sup> R. Wegscheider, M. 16, 153 (1895).

<sup>3)</sup> s. Teil I dieser Serie.

Gruppen eine nichtgebogene Zickzack-Form der Molekel anzunehmen haben. Über die dielektrische Umgebung der Säuremolekel ist hingegen schwer etwas auszusagen. Sie wird von der Gestalt der Molekel, der Polarisierbarkeit ihres Innern, sowie von den Eigenschaften des Lösungsmittels unter sehr extremen Bedingungen (Elektrostriktion) abhängen.

Der zweite oben besprochene Teil der Beeinflussung ist hingegen überhaupt nicht abzuschätzen. Es wird gewöhnlich angenommen, dass dieser Teil nicht existiere, obschon man keine, auch nur angenähert gerechtfertigte Gründe dafür anführen kann.

Es soll die Aufgabe dieser Arbeit sein, die Frage: „Existiert die Beeinflussung Nr. 2 oder existiert sie nicht?“ zu erörtern. Denn ohne Beantwortung dieser Frage ist eine Betrachtung der rein elektrischen Kräfte auf das Proton nach Punkt 1, z. B. auch der oft unternommene Versuch einer Berechnung intramolekularer Atomabstände der beiden Protonen aus diesen elektrischen Kräften, von vornherein unmöglich<sup>1)</sup>.

Unsere Frage soll folgendermassen beantwortet werden: Die Beeinflussung nach 1 muss bei zwei verschiedenen zweiprotonigen Säuren, welche aber übereinstimmen in der Gestalt des Molekelrumpfes (derselbe sei z. B. eine einfache Kohlenstoffkette) und dem Abstand der beiden sauren Protonen, identisch sein. Wird der Unterschied der beiden Normalaciditätspotentiale  $\epsilon_{H_1X}$  und  $\epsilon_{H_2X}$  nur durch diesen Bestandteil der Beeinflussung bedingt, so muss er bei zwei solchen Säuren gleich gefunden werden.

Es sollen deshalb die Aciditäten folgender drei Säurereihen verglichen werden:

- I. Carbonsäuren . . . . HOOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—COOH  
 II. Diammoniumionen . .  $\overset{+}{H}_3N$ —(CH<sub>2</sub>)<sub>n+2</sub>— $\overset{+}{N}H_3$   
 III. Dimercaptane . . . . HS—(CH<sub>2</sub>)<sub>n+2</sub>—SH

Die Dicarbonsäuren sind in dieser Beziehung bereits einmal mit den Diammoniumionen verglichen worden. Das Resultat der damaligen Untersuchung war ein unbestimmtes. Die Aciditätsdifferenzen  $\epsilon_{H_1X} - \epsilon_{H_2X}$  für diese Säurereihen waren nicht gleich gross, aber es konnte deshalb damals nichts über die heute erörterte Frage ausgesagt werden, weil gezeigt werden konnte, dass sich die Dicarbonsäuren von den Diammoniumionen irgendwie in der Molekelgestalt unterscheiden müssen. Die Potenz  $x$ , welche die Veränderung des  $\varphi$ -Wertes beim Übergang von Wasser zu Alkohol bedingt und von der Molekelgestalt abhängt, wurde bei den beiden Säurereihen ver-

<sup>1)</sup> s. hierzu die Versuche von: *N. Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923); *C. K. Ingold*, Soc. **1931**, 2179, 2153; *Simms*, Am. Soc. **48**, 1251 (1926); *H. W. Ashton*, und *J. R. Partington*, Faraday **30**, 598 (1934); *H. Bode*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 231 (1934).

schieden gross gefunden<sup>1)</sup>. So sollte durch Heranziehen der Dimercaptane die Frage nach dem Wesen der Beeinflussung der Acidität durch die Ionenladung entschieden werden.

Das Ergebnis der Untersuchung wird durch Tabelle 1 dargestellt. Hier sind die für 60 Vol.-proz. Alkohol gefundenen Aciditätsdifferenzen  $\epsilon_{H_2X} - \epsilon_{HX}$  für die drei oben genannten Säurereihen eingetragen worden. Der Vergleich kann aus Gründen, die im experimentellen Teil angegeben werden, nur für diese Alkoholkonzentration durchgeführt werden.

**Tabelle I.**  
Aciditätsdifferenzen ( $\epsilon_{H_2X} - \epsilon_{HX}$ ) in Millivolt für die Säuren:

$n$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	$\overset{+}{\text{H}}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n+2}-\text{SH} (20^\circ)$
0	204	191	186
1	232	130	122
2	111	98	102
3	77	83	84
6	70	69	—

Der Vergleich zeigt klar, dass diese Differenzen bei den Diammoniumionen und den Dimercaptanen sehr ähnlich und von denen der Dicarbonsäuren deutlich verschieden sind. Die kleinen Unterschiede zwischen Diammoniumionen und Dimercaptanen sind nirgends mit Sicherheit grösser als die Messfehler, welche bei den Dimercaptanen leider ziemlich gross angenommen werden müssen (etwa 6 Millivolt, s. experimenteller Teil).

Die Dicarbonsäuren verhalten sich offensichtlich anders. Besonders bei den kurzen Ketten bekommen wir grosse Abweichungen von den Vergleichssubstanzen.

Das Ergebnis dieses Vergleichs rechtfertigt doch nun wohl folgenden Schluss: Die Carbonsäuren verhalten sich nicht normal (s. unten). Bei normalen Säuren ist der Aciditätsunterschied zwischen der ersten und der zweiten Aciditätsstufe wirklich nur von der Kettenlänge abhängig und deshalb eine eindeutige Funktion der Arbeit  $\varphi$ . Diese Aciditätsdifferenz ist somit nur durch die eingangs erwähnte erste Art der Beeinflussung bedingt, und die zweite, denkbare, kann man mindestens bis zu einem Abstand von vier Atomdurchmessern zwischen den beiden Protonen vernachlässigen. Es ist deshalb berechtigt, nach Gleichung 1 aus dieser Aciditätsdifferenz die Arbeit  $\varphi$  zu berechnen, also die Arbeit, die bekommen wird, wenn man das eine Proton im elektrischen Feld des andern von der Molekel entfernt.

Diese Arbeiten  $\varphi$  sind in der folgenden Tabelle wiederum für 60 Vol.-proz. Alkohol als Lösungsmittel zusammengestellt.

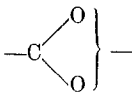
<sup>1)</sup> Siehe Teil I, II und III.

Tabelle II.

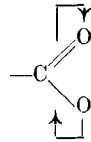
$\varphi$ -Werte in Erg  $\times 10^{-13}$  in 60 Vol.-proz. Alkohol bei 20°

$n$	HOOC—(CH <sub>2</sub> ) <sub><math>n</math></sub> —COOH	H <sub>3</sub> $\dot{N}$ —(CH <sub>2</sub> ) <sub><math>n+2</math></sub> — $\dot{N}$ H <sub>3</sub>	HS—(CH <sub>2</sub> ) <sub><math>n+2</math></sub> —SH
0	2,74	2,48	2,16
1	3,14	1,51	1,38
2	1,21	1,00	1,06
3	0,67	0,76	0,78
6	0,54	0,53	—

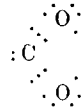
Worauf ist nun das abweichende Verhalten der Dicarbonsäuren zurückzuführen? Es existiert kein Grund anzunehmen, dass hier ein Effekt nach Punkt 2 existiert und deshalb die Berechnung von  $\varphi$  hier nicht durchführbar erscheint. Es muss aber angenommen werden, dass die Dissoziation der Carboxylgruppe ein etwas anderer Vorgang ist als z. B. diejenige einer Sulfhydrylgruppe. Man weiss, dass die beiden Sauerstoffatome zumindest in der ionisierten Carboxylgruppe durch die sog. Konjunktion gleichartig gebunden sind. Dies wird in der Literatur häufig durch folgende Zeichen zum Ausdruck gebracht:



Hantzsch<sup>1)</sup>



Robinson<sup>2)</sup>



mögliche  
Elektronenformulierung

Die negative Ionenladung gehört demnach der ganzen Carboxylgruppe und nicht einem bestimmten Sauerstoffatom an. Vielleicht ist die gleichartige Bindung der beiden Sauerstoffatome schon in der undissoziierten Carboxylgruppe vorhanden<sup>3)</sup>. Dann bedeutet unser Befund der grossen  $\varphi$ -Werte relativ kleinen Abstand der beiden sauren Protonen in den Dicarbonsäuren, von denen jedes der gesamten Carboxylgruppe angehören würde und offenbar eine zentrale Stellung einnähme.

Eventuell findet aber auch erst während der Dissoziation eine Elektronenumlagerung statt, durch welche die beiden Sauerstoffe identisch werden. Dann würde  $\varphi$  eine etwas andere Bedeutung bekommen. Bei der Entfernung des zweiten Protons sitzt dann nicht nur eine positive Ionenladung weniger in der Molekel, auch der

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 50, 1422 (1918).

<sup>2)</sup> R. Robinson, „Outline of an electrochemical theory of the course of organic reactions“, London 1932.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. G. N. Lewis, Valence and structure of atoms and molecules (1923), S. 154.

Schwerpunkt der negativen Ladung der ersten Carboxylgruppe ist näher gerückt. Deshalb muss  $\varphi$  grösser gefunden werden, was ja in der Tat der Fall ist.

Es gilt deshalb folgender Satz: Bei denjenigen symmetrischen zweiprotonigen Säuren, bei denen durch den Austritt des Protons keine Umgruppierung der Elektronen innerhalb der sauren Gruppe eintritt, ist die Aciditätsdifferenz zwischen der ersten und der zweiten Aciditätsstufe lediglich von der Arbeit abhängig, die gewonnen wird, wenn das erste Proton von dem zweiten entfernt wird. Diese Arbeit kann aus der Aciditätsdifferenz berechnet werden.

Bei den Dicarbonsäuren ist das vielleicht nicht der Fall. Ganz abgesehen von der Schwierigkeit,  $\varphi$  elektrostatisch zu berechnen, ist schon aus diesem Grunde ein Schluss auf den intramolekularen Atomabstand der beiden sauren Protonen, oder Schlussfolgerungen anderer Art, bei diesen Säuren eine gewagte Sache. Die Tendenz der Umgruppierung ist wahrscheinlich nicht bei allen Carbonsäuren dieselbe. Es ist z. B. offensichtlich, wie bei der Oxalsäure die Umgruppierung der Elektronen weniger weit geht wegen der grossen Nähe der beiden Carboxylgruppen, und deshalb ein  $\varphi$ -Wert gefunden wird, der sich demjenigen des Äthylen-diammoniumions bzw. Dimercaptans weitgehend nähert.

#### Die Normal-aciditätspotentiale.

##### 1. Die Herstellung der Dimercaptane.

Äthylen-dimercaptan wurde leicht aus 1:2-Dibromäthan durch Umsatz mit Kaliumsulfhydrat erhalten. Nach dem Aufarbeiten ging das Produkt bei der zweiten Destillation unter einem Druck von 720 mm bei 140—141° über.

Trimethylen-dimercaptan wurde auf dieselbe Weise aus Dibrompropan gewonnen. Sdp. 160—161° unter 720 mm.

Die Herstellung des Tetramethylen-dimercaptans bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Der naheliegende Weg, der ausgehend vom Putrescin über das 1,4-Dibrombutan führt, erwies sich praktisch nicht als gangbar. Schon die Ausbeuten an Dibrombutan sind ungenügend, so dass man grössere Mengen des kostbaren Putrescins verarbeiten muss, welches teilweise aus Adipinsäurediamid durch *Hofmann'schen* Abbau und teilweise durch Reduktion des Bernsteinsäure-dinitrils mit Chromo-acetat<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Aus den kleinen Mengen Dibrombutan, die so erhalten wurden, konnten nur Spuren von Tetramethylen-dimercaptan isoliert werden<sup>2)</sup>. Da weiter die Reduktion von Bernsteinsäure-ester zum Tetramethylen-glykol<sup>3)</sup> wegen der schlechten Ausbeuten wenig aussichtsreich

<sup>1)</sup> *Graf*, J. pr. [2] **140**, 39—45 (1934).

<sup>2)</sup> S. dazu *Autenrieth* in einer Arbeit *J. v. Braun*, B. **42**, 4570 (1910).

<sup>3)</sup> *A. Müller*, M. **49**, 27 (1928); *M. J. Böeseken*, R. **34**, 100 (1914).

erschien, konnte die gesuchte Substanz in folgender Weise in befriedigender Menge erhalten werden: 1,3-Dibrompropan  $\rightarrow$  1-Phenoxy-3-brompropan  $\rightarrow$  Phenoxy-propylcyanid  $\rightarrow$  Phenoxy-buttersäure-ester  $\rightarrow$  Phenoxy-butylalkohol  $\rightarrow$  1,4-Dijodbutan  $\rightarrow$  Tetramethylen-bis-dithio-urethan  $\rightarrow$  1,4-Tetramethylen-thioglykol<sup>1)</sup>. Die Substanz wurde durch das gut krystallisierende Dibenzoylderivat charakterisiert. Smp. = 49,5°. Sdp. des Tetramethylen-dimercaptans = 75—76° unter 11 mm Druck.

Pentamethylen-dimercaptan wurde ohne Schwierigkeit aus Piperidin über das 1,5-Dibrompentan erhalten. Sdp. 107—108° unter 15 mm.

## 2. Lösungen und Lösungsmittel.

Die Dimercaptane wurden sofort nach ihrer Reindarstellung in mit Wasserstoff gefüllte Glaskügelchen aufgesogen und in diesen abgewogen. Kurz vor Beginn der Messung wurde die Mercaptanlösung durch Aufbrechen einer Kugel in einer bestimmten Menge Lösungsmittel hergestellt. Diese Lösungen konnten nicht aufbewahrt werden, da sich in kurzer Zeit durch Oxydation an der Luft merkliche Mengen Tetrasulfid bilden. Sie wurden sofort mit der nötigen Menge Natronlauge vermischt und in die Elektrodengefäße überführt.

Reiner 100-proz. Alkohol wurde durch Kochen von käuflichem absolutem Alkohol über Calciumspänen und nachheriger Destillation hergestellt. Da er sich als schwach ammoniakhaltig erwies (aus dem Calciumnitrid des Calciums), musste das so erhaltene Produkt nochmals unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure destilliert werden und erwies sich nachher als rein. (Kontrolle spez. Gewicht.) Aus diesem reinen Produkt wurde durch Verdünnen 95 Vol.-proz. und 60 Vol.-proz. Alkohol gewonnen. Diese beiden Lösungsmittel dienten zur Herstellung der Mercaptanlösung und der alkoholischen Natronlauge, beide von ca. 0,02-molarem Gehalt.

Die alkoholische Natronlauge wurde wie folgt gewonnen: Eine gesättigte ölige Natronlauge, ca. 15-n., hergestellt in einem Platingefäß, wurde in innen paraffinierte Glaskügelchen eingesogen und in diesen abgewogen. Das Paraffinieren hatte sich als notwendig erwiesen, weil so starke Natronlauge immer merkliche Mengen Kieselsäure aus der Glaswandung aufnimmt. Es geschieht dies durch Einsaugen einer ätherischen Lösung von Paraffin, Auspumpen derselben und Erhitzen der Kugeln im Vakuum bei ca. 100°. Das Zuschmelzen der mit Öllauge gefüllten Kugeln bereitet keine Schwierigkeiten, wenn die Kapillare genügend fein ist. Man kann durch Einsaugen einer Spur Wasser in diese Kapillare deren oberen Teil von Lauge befreien, so dass er zugeschmolzen werden kann. Das

<sup>1)</sup> C. S. Marvel und A. L. Tanenbaum, Am. Soc. 44, II. 2645 (1922)

geschieht am einfachsten durch Abkühlen der Kugel unter dem Wasserhahn, wobei eine immer vorhandene kleine Luftblase sich zusammenzieht und das Einsaugen einer Spur Wasser ermöglicht. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass das eingesogene Wasser bei der Berechnung des Laugegehaltes nicht berücksichtigt werden muss. Der Inhalt so bereiteter Kugeln war nach Wochen noch carbonat- und silicatifrei. Durch Aufbrechen der Kugel in einem bestimmten Volum Lösungsmittel wurden die Laugenlösungen erhalten, welche zur Messung dienten.

Mercaptan und Natriumhydroxydlösung wurden im richtigen Verhältnis miteinander gemischt, noch mit der nötigen Menge Lösungsmittel verdünnt und waren zum Einfüllen in die Elektrodengefäße bereit. Das zum Verdünnen verwendete Lösungsmittel konnte zum Teil durch Wasser ersetzt werden. So entstanden aus den Lösungen in 95- und 60-proz. Alkohol, diejenigen in 77,8- und 42,3-proz. Alkohol.

### 3. Die Potentialmessungen an der Kette:

H <sub>2</sub> , Pt	0,004 Dimercaptan 0,002 bzw. 0,008 NaOH in 95,0; 77,8; 60,0; und 42,3 Vol- proz. Äthylalkohol	KCl gesättigt	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg
---------------------	--	---------------	--------------------------------------

geschahen in ungefähr demselben Elektrodengefäß, welches in einer frühern Arbeit beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Wir hatten jedoch grössere Anforderungen an die Genauigkeit zu stellen, da die zweite Dissoziationsstufe der Dimercaptane weit im alkalischen Gebiet liegt. Zudem waren die aliphatischen Dimercaptane viel luftempfindlicher als die mit *H. Egli*<sup>1)</sup> gemessenen Thiophenole. Damals wurde zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine mit KCl-haltiger Agarlösung gefüllte Kapillare in den etwa 15 cm langen Schaft des Elektrodengefäßes bis in die unmittelbare Nähe der Elektrode eingeschoben. (Siehe Figur in der Publikation mit *H. Egli*.) Diese Kapillare bedingte die Unsicherheiten. Erstens konnte der Wasserstoffdruck innerhalb der Elektrode nicht genau angegeben werden, wodurch Unsicherheiten von etwa 0,2 Millivolt entstanden, und zweitens gelangten durch die Agar-Kapillare kleine luftgesättigte Flüssigkeitsmengen aus dem Schaft des Elektrodengefäßes an die Platinmohrschicht, was sich im Falle dieser Dimercaptane als sehr schädlich erwies. Früher waren diese Verhältnisse nicht störend empfunden worden, weil die Thiophenole nicht so leicht oxydierbar sind wie die Dimercaptane. Es wurde deshalb versucht, ohne Agar-Kapillare auszukommen. Der Schaft des Elektrodengefäßes wurde direkt in die

<sup>1)</sup> *G. Schwarzenbach und H. Egli, Helv. 17, 1183, 1176 (1934).*

Kaliumchloridlösung hineingehängt. Die Potentialmessung hatte demnach über eine etwa 15 cm hohe Säule von schlechtleitender alkoholischer Lösung obiger Zusammensetzung von etwa 4 mm<sup>2</sup> Querschnitt zu erfolgen. Das bedingte Widerstände von etwa 3 Millionen Ohm. Die Potentialmessung wurde deshalb erst durch ein Röhrenpotentiometer früher beschriebener Art<sup>1)</sup> ermöglicht. Einige Änderungen in der Schaltung wurden vorgenommen. Der ganze Apparat, der sich ausgezeichnet bewährte, soll in der Dissertation von A. Epprecht genau beschrieben werden.

Die folgende Tabelle enthält die Messdaten als Mittel aus je vier Einzelmessungen, welche alle innerhalb eines Millivolts übereinstimmen. Es bedeuten dabei:

*a* = analytische Konzentration des Dimercaptans (Grammole in 10<sup>4</sup> Litern)

*b* = analytische Konzentration der Natronlauge (Grammole in 10<sup>4</sup> Litern)

*E* = das am Potentiometer abgelesene Potential in Millivolt

(Der Wasserstoffdruck in den Elektrodengefäßen beträgt dabei etwa 660 mm)

*n* = Kohlenstoffzahl in der Formel HS—CH<sub>2</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>—CH<sub>2</sub>—SH.

Tabelle III.

Wasserstoffpotentiale bei 20° gegenüber gesättigter Calomelektrode  
Wasserstoffdruck = 660 mm

n	95 Vol.-proz. Alkohol			77,8 Vol.-proz. Alkohol			60 Vol.-proz. Alkohol			42,3 Vol.-proz. Alkohol		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i>
0	41,2	20,5	916,7	42,0	20,9	891,3	30,3	16,7	873,6	30,3	16,7	845,0
	41,0	61,5	1037,0	42,0	62,8	1005,6	30,3	62,7	988,3	30,3	62,7	964,4
1	54,8	27,6	944,9	55,9	28,2	915,3	37,3	20,9	896,0	37,3	20,9	863,4
	54,8	82,7	1037,4	55,9	84,4	1001,8	37,3	58,5	969,0	37,3	58,5	929,1
2	46,7	23,6	978,0	47,6	24,1	943,5	40,6	16,7	901,4	40,6	16,7	869,1
	36,7	77,8	1052,4	37,5	79,4	1020,2	35,0	71,2	984,5	35,0	71,2	955,1
3	44,7	40,3	1009,7	49,8	28,0	954,0	29,8	16,7	928,2	29,8	16,7	890,7
	35,8	70,8	1046,5	36,5	72,2	1012,8	25,4	75,2	994,7	25,4	75,2	967,3

#### 4. Die Normalaciditätspotentiale.

Über die Berechnung der  $\epsilon_{ac}$ -Werte ist früher berichtet worden. Die diesmal eintretenden Komplikationen wegen der starken sog. Überlappung der Dissoziationsstufen sollen in der Dissertation A. Epprecht genau besprochen werden. Die zur Bestimmung der Hydroxyl- bzw. Äthylat-ionenkonzentration nach der Gleichung:

$$-E - 0,0017 + 0,2490 = \epsilon_L + 0,0581 \times \lg (\text{OH}' + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}') \times f$$

notwendigen  $\epsilon_L$ -Werte werden für die betreffenden ionalen Stärken neu ermittelt, und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 13, 865 (1930).



In der Gleichung bedeuten 0,2490 das Potential der Calomel-elektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode, 0,0017 die Korrektur wegen des Wasserstoffdruckes auf der Elektrode und  $f$  der nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetz berechnete Aktivitätskoeffizient für einwertige Ionen. Da solche ionale Stärken angewendet werden müssen, dass das letztere Gesetz nicht mehr voll gilt, ist  $\epsilon_L$  keine Konstante mehr, sondern hängt etwas von der ionalen Stärke ab. Die Werte in der Tabelle IV gelten für die ionale Stärke 0,008 und dürften etwa 2—3 Millivolt negativer sein als die richtigen Werte für unendliche Verdünnung.

Tabelle IV.

Alkohol Vol.-proz.	95,0	77,8	60,0	42,3
$\epsilon_L$ in Volt	-0,9545	-0,9238	-0,8921	-0,8667

Die Tabelle V enthält die berechneten Normalaciditätspotentiale.

Tabelle V.

Normalaciditätspotentiale aliphatischer Dimercaptane bei 20° in Volt

Alkohol-konzentr. Vol.-proz.	SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH		SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SH		SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SH		SH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -SH	
	$\epsilon_{H_2X}$	$\epsilon_{HX'}$	$\epsilon_{H_2X}$	$\epsilon_{HX'}$	$\epsilon_{H_2X}$	$\epsilon_{HX'}$	$\epsilon_{H_2X}$	$\epsilon_{HX'}$
95,0	-0,6758	—	-0,7055	—	-0,7413	—	-0,7528	—
77,8	-0,6487	—	-0,6734	(-0,812)	-0,7031	(-0,826)	-0,7119	(-0,808)
60,0	-0,6248	(-0,811)	-0,6474	-0,769	-0,6680	-0,770	-0,6869	-0,771
42,3	-0,5958	(-0,789)	-0,6137	-0,703	-0,6355	-0,726	-0,6486	-0,720

Die aliphatischen Dimercaptane sind ausserordentlich schwache Säuren. In der ersten Stufe erreichen sie nur ungefähr die Acidität der Phenole. Wegen der acidifizierenden Wirkung der zweiten Sulfhydrylgruppe nimmt die Acidität in der Richtung vom Pentamethylen-dimercaptan zum Äthylen-dimercaptan zu. Selbst der stärkst saure dieser Körper erreicht aber nur die Acidität eines halogenierten Phenols, während der schwächst saure in seiner Acidität mit einem Kresol verglichen werden kann.

Es ist ohne weiteres verständlich, dass die Normalaciditätspotentiale  $\epsilon_{HX'}$  für die zweiten Dissoziationsstufen bei diesen Dimercaptanen sehr weit im alkalischen Gebiet liegen. Wegen des kleinen Protonenabstandes liegen die Verhältnisse für die Messung beim Äthyldimercaptan am ungünstigsten. Weiter ist die Solvolyse der Ionen X'' (X'' + Lösungsmittel  $\rightarrow$  HX' + OH' oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O') in höher prozentigem Alkohol weit grösser als in niedrig prozentigem Lösungsmittel wegen der starken Aciditätsänderung, den negative Ionensäuren (HX') beim Verändern der Dielektrizitätskonstanten

aufweisen. In 95-proz. Alkohol erreicht die Solvolyse einen derartigen Grad, dass etwa 80—100% des über die erste Stufe hinaus zugegebenen Alkalis wieder durch die Potentialmessung zurückgefunden werden. Dadurch werden die Messfehler ausserordentlich vergrössert. Man hat ja aus der gefundenen Hydroxylionenaktivität die Konzentration zu berechnen und erhält dann als Differenz die vorliegenden Mengen X''-Ionen. Nur kleine Unsicherheiten im Aktivitätskoeffizienten wirken sich daher sehr stark auf die Konzentration der X''-Ionen aus und bedingen sehr grosse Messfehler. In 95-proz. Lösungsmittel sind deshalb die  $\epsilon_{HX'}$ -Werte gar nicht angegeben worden. In 77,8-proz. Alkohol ist die Sache etwas besser, aber die Werte sind auch hier nur mit Vorbehalt angegeben worden. In den beiden andern Lösungsmittelgemischen erreichen die nicht eingeklammerten Werte eine Genauigkeit von schätzungsweise 5 Millivolt, während die Werte für die ersten Stufen auf 1 Millivolt genau sein dürften.

Zum Vergleich mit den Aciditätswerten der Diammoniumionen und Dicarbonsäuren sind die Messungen in 60-proz. Alkohol herausgegriffen worden, weil in 42,3-proz. Alkohol schon eine Beeinflussung durch die geringe Löslichkeit der Dimercaptane in diesem Lösungsmittel befürchtet werden muss. Der Gang der  $\epsilon_{H_2X}$ -Werte als Funktion der Alkoholkonzentration des Lösungsmittels zeigt bei der Konzentration 42,3 bereits eine angedeutete Unstetigkeit. Solche sind schon früher bei schwerlöslichen Säuren beobachtet worden<sup>1)</sup>.

Für die Unterstützung dieser Arbeit aus Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung“ sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

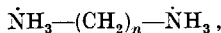
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 22. Die Dissoziationskonstanten des Hydrazins<sup>2)</sup>

von G. Schwarzenbach.

(7. I. 36.)

In der Reihe der Polymethylen-diammoniumionen



welche früher auf ihre Acidität untersucht wurden, stellt das Ion  $\dot{N}H_3-\dot{N}H_3$ , welches in den sekundären Salzen des Hydrazins vorliegt, das letzte Glied dar. Dieses Ion ist ja wohl auch die einzige Säure, bei der die beiden sauren Gruppen direkt miteinander ver-

<sup>1)</sup> Helv. **16**, 529 (1933).

<sup>2)</sup> Teil V der Artikelserie: „Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren“.