

bei 102—103° unter 11 mm Druck als dünnflüssiges, wasserhelles Öl. Erhalten wurden 0,2 g. Diese wurden in ca. 10 cm<sup>3</sup> trockenem methylalkoholischem Ammoniak 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Eindampfen zur Trockene krystallisierte der Rückstand bald. Durch Umkrystallisieren aus abs. Äther-Pentan wurden sechseckige dünne Blättchen vom Smp. 79° erhalten. Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{20} = +63,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,1$  in Methanol)<sup>1)</sup>. Das Amid ist in Wasser schwer löslich, jedoch gut löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther.

Für die Analyse wurde es im Hochvakuum bei 0,001 mm Druck und 60° Blocktemperatur sublimiert.

1,760 mg Subst. gaben 6,951 mg AgJ (*Zeisel*)

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (177,2) Ber. 3 OCH<sub>3</sub> 52,53 Gef. 3 OCH<sub>3</sub> 52,17%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Priv.-Doz. Dr. M. Furter) ausgeführt.

Laboratorium für Organische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 29. Die Dissoziationskonstante der ersten Stufe des Schwefelwasserstoffs

von A. G. Epprecht:

(8. II. 38.)

Wenn man sich in der chemischen Literatur näher über die besonders für die analytische Chemie äusserst wichtigen Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs orientieren will, so muss man feststellen, dass für beide Dissoziationskonstanten dieses wichtigen Reagenses mehrere, nicht miteinander übereinstimmende Zahlenwerte verschiedener Autoren bekannt sind.

Die früheste Untersuchung über dieses Thema ist leider nicht ausführlich beschrieben worden. Es liegt lediglich ein Referat vor über einen Vortrag von *Th. Paul*<sup>2)</sup> vor der Tübinger Chemischen Gesellschaft. Diesem ist zu entnehmen, dass der Vortragende an Hand von Daten, welche er aus Leitfähigkeitsmessungen in wässrigen Natriumhydrosulfidlösungen erhielt, die erste Dissoziationskonstante  $K_1$  des Schwefelwasserstoffs für 18° zu  $1,2 \times 10^{-7}$  berechnen konnte. Ein Jahr später veröffentlichten *Walker* und *Cormack*<sup>3)</sup> eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen an schwachen Säuren, worunter auch

<sup>1)</sup> *E. C. Hirst* und Mitarbeiter geben für dieses Amid einen Smp. 78° und eine spez. Drehung von  $[\alpha]_{5780}^{20} = +44^\circ$  ( $c = 1$  in Wasser) und  $+68^\circ$  ( $c = 0,8$  in Methanol) an.

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1899, 535.

<sup>3)</sup> Soc. 77, 5 (1900).

an Schwefelwasserstoff, dessen Dissoziationskonstante für die erste Stufe sie zu  $0,57 \times 10^{-7}$  errechneten. Wohl zufolge der Differenz zwischen dem Wert von *Th. Paul* einerseits und *Walker* und *Cormack* andererseits hielt es *F. Auerbach*<sup>1)</sup> für angezeigt, eine Neubestimmung vorzunehmen. Auch er wandte die Methode der Leitfähigkeit an und fand für die erste Stufe der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs eine Konstante von  $9,1 \times 10^{-7}$ . Die einzelnen Bestimmungen *Auerbach*'s stimmen sehr gut miteinander überein. Es ist dies wohl der Grund, weshalb die daraus resultierende Dissoziationskonstante von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> in ihre Arbeiten aufgenommen wurde, ganz besonders, um mit dieser Grösse einen besseren Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse der Schwermetallsulfide zu gewinnen.

Zuletzt beschäftigten sich *K. Jellinek* und *J. Czerwinsky*<sup>3)</sup> in einer umfangreichen Arbeit mit der Frage der elektrolytischen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs. Es gelang ihnen aber weder für die erste noch für die zweite Stufe, einen eindeutigen Wert anzugeben. Bei ihren Berechnungen aus Gefrierpunktmessungen, Leitfähigkeitsmessungen und Messungen der E.M.K. mit Silber-, Blei- und Kupferelektroden waren die Forscher gezwungen, einige unhaltbare Annahmen zu machen. Als Resultat finden sie für die uns hier interessierende Stufe Werte zwischen  $7,2 \times 10^{-6}$  und  $2,3 \times 10^{-8}$ , wobei sie allerdings der Kupferelektrode begründeterweise den Vorzug geben und hierbei Werte erhalten, die in der Grössenordnung mit denen von *Auerbach* übereinstimmen.

Es mutet auf den ersten Blick etwas sonderbar an, dass alle für Schwefelwasserstoff bekannten Dissoziationskonstanten mit Hilfe der nie ganz einwandfreien Methode der Leitfähigkeitsmessung ermittelt wurden und an Hand der sonst so zuverlässigen Methode der Messung der E.M.K. keine Daten veröffentlicht sind. Das liegt nicht etwa daran, dass keine derartigen Messungen durchgeführt worden wären. An eine Auswertung solcher Messungen war aber nie zu denken, da Schwefelwasserstofflösungen an der Platin-Wasserstoffelektrode stets Vergiftungserscheinungen<sup>4)</sup> hervorrufen. Wenn es auch möglich wäre, diesen Vergiftungserscheinungen wirksam zu begegnen, so blieben trotzdem noch grosse Schwierigkeiten, wie z. B. die Ungewissheit über die Schwefelwasserstoffkonzentration der Messlösung. Denn wenn man auch ohne durchströmenden Wasserstoff sehr wohl auskommen kann, so müsste doch die Elektrode zur guten Einstellung des Potentials längere Zeit gut geschüttelt werden, wobei unzweifelhaft ein grosser Teil des Schwefelwasserstoffs in die über der Messlösung sich befindende Wasserstoffatmosphäre übertreten würde.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. **49**, 220 (1904).

<sup>2)</sup> *Knox*, Z. El. Ch. **12**, 479 (1906); *I. M. Kolthoff*, J. phys. Chem. **35**, 2715 (1931).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **102**, 438 (1922).

<sup>4)</sup> *Jablezyńska-Jędrzejewska*, Roczniki Chem. **16**, 307 (1936); C. **1936**, II, 2682.

Es wurde in den letzten Jahren eine grosse Zahl von Arbeiten<sup>1)</sup> bekannt, bei denen mit Hilfe der Glaselektrode Messungen an Substanzen durchgeführt worden sind, die vor dem Bekanntwerden der Glaselektrode einer Messung der E.M.K. unzugänglich waren. Es lag nun sehr nahe, dass auch im Falle des Schwefelwasserstoffs bei Anwendung der Glaselektrode den Misständen abgeholfen werden könnte.

Obwohl die Glaselektrode<sup>2)</sup> noch nicht als allgemein bekannt vorausgesetzt werden kann, darf es nicht die Aufgabe dieser Arbeit sein, tiefer in dieses Gebiet einzudringen. Ein paar Angaben sollen jeweils genügen. Auf keinen Fall aber kann alle diesbezügliche Literatur angeführt werden.

Im folgenden soll kurz der für die vorliegende Untersuchung verwendete Apparat geschildert werden.

Die Glaselektrode selbst wurde aus dem von fast allen Autoren empfohlenen Spezialglas der *Corning Werke*, Corning 015<sup>3)</sup>, in Form eines sehr dünnwandigen, kurzhalsigen Kölbchens ausgeblasen. Die Wandstärke einer solchen Kugel variiert zwischen 0,02 bis 0,07 mm. Der Inhalt betrug durchschnittlich 10 cm<sup>3</sup>. Der Gleichstromwiderstand<sup>4)</sup> einer solchen Glaselektrode liegt in der Grössenordnung von 10<sup>6</sup> bis 10<sup>8</sup>  $\Omega$ . Zur Messung der Elektrodenpotentiale über solche extrem hohe Widerstände wurde wiederum mit gutem Erfolg ein nach dem Schema von *Schwarzenbach*<sup>5)</sup> aufgebautes<sup>6)</sup> Röhrenpotentiometer, kombiniert mit einem dekadisch bis auf Zehntel-Millivolt geeichten Kompensationsgerät und einem Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit 10<sup>-9</sup> Ampère), verwendet.

Da ich aus zusammenfassenden Berichten<sup>7)</sup> ersehen kann, dass dieses Röhrenpotentiometer den meisten Forschern unbekannt geblieben ist, soll das Schema (Fig. 1), welches noch kleine Abänderungen erfahren hat, hier angegeben werden.  $V_1$  und  $V_2$  sind zwei Elektronenröhren vom Typ *Philips B 217* mit einer Heizspannung  $e_H$  von 2 Volt und einer Anodenspannung  $e_A$  von 60 Volt. Ein Milliampèremeter  $m_A$  gestattet die Kontrolle des Anodenstromes.  $r_{k_1}$  und  $r_{k_2}$  sind zwei

---

<sup>1)</sup> *E. Pfeil*, Z. angew. Ch. **49**, 57 (1936); *E. Wengel*, Schw. Ch. Z. **19**, 187 (1936); *H. A. Bromley*, Analyst **60**, 533 (1935) u. a. m.

<sup>2)</sup> *W. Nernst*, Z. physikal. Ch. **9**, 137 (1892); *M. Cremer*, Z. Biol. **47**, 564 (1906); *F. Haber*, *E. Klemensiewicz*, Z. physikal. Ch. **67**, 385 (1909); *W. S. Hughes*, Soc. **1928**, 491; *P. M. T. Kerridge*, Bioch. Journ. **19**, 611 (1925); *D. A. Mac Innes*, *M. Dole*, Ind. engin. Chem. (Anal. Ed.) **1**, 57 (1929); *F. Müller*, Z. El. Ch. **36**, 923 (1930); *P. Gross*, J. Chem. Phys. **2**, 136 (1934); *K. Schwabe*, Z. El. Ch. **41**, 681 (1935), Sammelreferat!

<sup>3)</sup> *D. A. Mac Innes*, *M. Dole*, J. Gen. Physiol. **12**, 805 (1929). Das Glas hat eine Zusammensetzung von ca. 72% SiO<sub>2</sub>, 6% CaO und 22% Na<sub>2</sub>O.

<sup>4)</sup> *D. A. Mac Innes*, *M. Dole*, Am. Soc. **52**, 29 (1930); *H. Kahler*, *F. de Eds*, Am. Soc. **53**, 2998 (1931).

<sup>5)</sup> *G. Schwarzenbach*, Helv. **13**, 865 (1930).

<sup>6)</sup> Ich möchte an dieser Stelle meinem Bruder, Herrn *A. K. Epprecht*, für die Überlassung des in seiner Werkstätte gebauten Röhrenpotentiometers bestens danken.

<sup>7)</sup> *F. Müller*, *W. Dürichen*, Z. El. Ch. **42**, 31 (1936). Sammelreferat!

gleiche Hochohmwiderstände, welche an den Widerstand der Elektrode  $X$  angepasst werden. Die Drücker  $D$  gestatten die Bedienung des Spiegelgalvanometers  $G$ . Das Normalelement erlaubt ein Eichen des Kompensationsapparates  $K$  mit Hilfe des Akkumulators  $B$  und des Stöpselrheostaten  $R$ . Die Widerstände  $r_{(1-4)}$  dienen der Abgleichung der Röhrenbrücke. Wie hieraus ersichtlich ist, verdient dieses Schema schon deshalb besondere Beachtung, da es ohne die sehr teuren Elektrometerröhren auskommt. Dies wirkt sich auch dahin sehr günstig aus, dass man demzufolge die Heizspannung einem gewöhnlichen Bleiakкумуляtor von 2 Volt Spannung und die Anodenspannung einer Anodenbatterie von 60 Volt (Trockenelemente) entnehmen kann<sup>1)</sup>. Die Messanordnung ist aus der Skizze (Fig. 1) leicht zu überblicken. Wichtig ist, wie übrigens immer bei Messungen über solch extrem hohe Widerstände, dass alle Isolationswiderstände mindestens  $10^{11}$  bis  $10^{13} \Omega$  erreichen und alle Oberflächenkriechströme peinlichst vermieden werden. Ein Paraffinieren sämtlicher Gefässe kann deshalb als sehr günstig empfohlen werden.

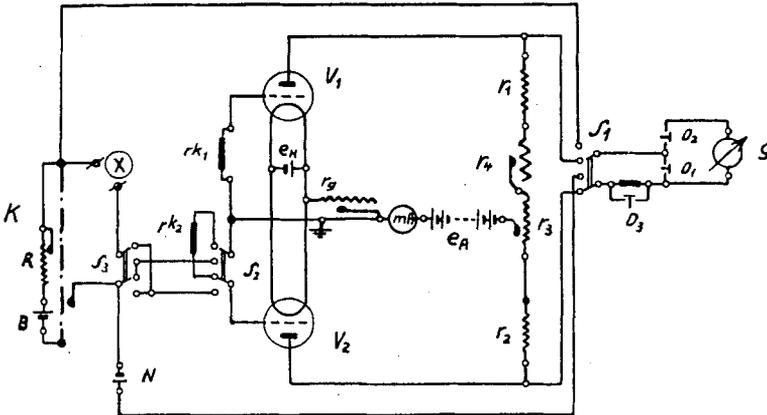


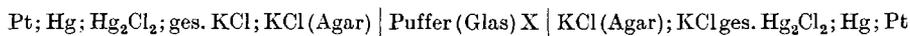
Fig. 1.

Da ich nach Möglichkeit eine Gasphase über der Messlösung aus den schon eingangs erwähnten Gründen umgehen wollte, füllte ich nicht wie sonst allgemein üblich eine beliebige, bekannte Pufferlösung in die Elektrode, welche letztere dann ihrerseits in die Messlösung eintaucht, sondern ich gab die Messflüssigkeit in die Glaselektrode und stellte diese in eine genau bekannte Pufferlösung ein. Da das Potential ungünstig beeinflusst wird, wenn die innere und die äussere Flüssigkeitsoberfläche nicht möglichst gleich hoch stehen<sup>2)</sup>, wurde der Elektrode, wie schon gesagt, ein sehr kurzer Hals gelassen,

<sup>1)</sup> Elektrometerröhren haben einen sehr grossen Heizstrom, wodurch Batterien mit grosser Kapazität benötigt werden, um die nötige Konstanz zu erzielen.

<sup>2)</sup> H. Kahler, F. de Eds, loc. cit.; Haugaard, Bioch. Z. 274, 231 (1934).

welcher mit einem gut paraffinierten, mit enger Bohrung versehenen Korken verschlossen wurde. Durch diese Bohrung wurde eine feine, mit in Agar-Agar gelöstem Kaliumchlorid vollgesogene Kapillare gesteckt. Dieser sowie ein anderer Agar-Agar-Heber, welcher in die Pufferlösung eintauchte, dienten als Stromschlüssel zwischen der Messlösung bzw. dem Puffer und je einer als Ableitungselektrode dienenden, gesättigten Kalomelektrode. Kurz gesagt, liegt also folgende Kette vor:



Baut man eine solche elektromotorische Kette symmetrisch auf, d. h. ersetzt man die zu messende Lösung X — in unserem Falle die Schwefelwasserstofflösung — durch denselben Puffer, welcher die Glaselektrode umgibt, so sollte man erwarten, dass sich in dieser Kette alle Potentiale gegenseitig kompensieren. Dem ist nun aber nicht so. Jede Glaselektrode ist mit einem, von Membrandicke, Glasorte und sogar Alter abhängigen, sogenannten asymmetrischen Potential<sup>1)</sup> behaftet. Die eben geschilderte Methode eignet sich sehr gut dazu, die Grösse dieses Potentials zu ermitteln. Dieses ist in unserem Falle sehr klein und wurde jeweils bei der Auswertung der Messresultate in Abzug gebracht.

Über die Herstellung der Messlösungen ist folgendes zu sagen. Der zur Messung gelangende Schwefelwasserstoff wurde auf sechs verschiedene Arten hergestellt und stets nach verschiedenen Verfahren gereinigt, so z. B. auch in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform verflüssigt und anschliessend abdestilliert. Durch die verschiedenen Herstellungsmethoden sollte bezweckt werden, dass eventuell noch anhaftende Verunreinigungen in den Messresultaten zum Ausdruck kommen. Die innerhalb der Fehlergrenzen bei fünf Messungen übereinstimmenden Resultate lassen für diese Bestimmungen Verunreinigungen als unwahrscheinlich erscheinen. Wo der Fehler bei der ausfallenden Messung (II) liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Die Lösungen wurden vor jeder Messung frisch bereitet. Zuerst wurde die Konzentration annähernd genau ermittelt und dann die berechnete Menge der Schwefelwasserstofflösung zu einer genau bestimmten Menge Natronlauge zulaufen gelassen, um annähernd eine Mischung von  $5 \times 10^{-3}$  molar  $\text{H}_2\text{S}$  und  $5 \times 10^{-3}$  molar  $\text{HS}'$  zu erhalten. Gleichzeitig liess ich dieselbe Menge des Schwefelwasserstoffwassers dreimal in drei Kölbchen, welche je eine abgemessene Menge genau eingestellte Silbernitratlösung enthielten, einfliessen. Nach dem Abfiltrieren des Silbersulfids kann der Überschuss an  $\text{Ag}^+$ -Ionen potentio-

<sup>1)</sup> B. Lengyel, E. Blum, Faraday **30**, 461 (1934); H. Yoshimura, Bl. Chem. Soc. Japan **12**, 443 (1937).

metrisch zurücktitriert werden. Das Mittel aus drei solchen Titrationen war stets in Übereinstimmung mit der nach Beendigung der Messung auf gleiche Weise bestimmten Schwefelwasserstoffkonzentration in der Elektrode. Als Lösungsmittel für alle Messlösungen wurde ein gutes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Von Zeit zu Zeit wurde die Glaselektrode mit Hilfe von Puffern für den benötigten  $p_H$ -Bereich geeicht<sup>1)</sup>. Es zeigten sich nur unwesentliche Differenzen zwischen den Messungen mit der Glaselektrode und denen mit der Wasserstoffelektrode, welche bei der Auswertung jeweils in Abzug gebracht wurden. Tabelle I zeigt die Durchschnittswerte von drei solchen Eichungen.

Tabelle I.

$p_H$ des Puffers	Pot. der $H_2$ -Elektrode in mV	Pot. der Glaselektrode mV	Differenz mV
6,0	- 346,8	- 346,8	0
6,2	- 358,4	- 358,3	+ 0,1
6,4	- 370,0	- 369,8	+ 0,2
6,6	- 381,5	- 381,3	+ 0,2
6,8	- 393,1	- 392,7	+ 0,4
7,0	- 404,7	- 404,3	+ 0,4

Das asymmetrische Potential wurde jeweils mit der entsprechenden Pufferlösung ermittelt und in Rechnung gebracht.

Die Messungen selbst sind in Tabelle II zusammengestellt, wobei bedeuten:

$a$  = analytische Konzentration des Schwefelwasserstoffs in Mol/Liter.

$b$  = analytische Konzentration der Lauge.

$\epsilon$  = Potential der Elektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode.

$K$  = gesuchte Dissoziationskonstante<sup>2)</sup>.

$\epsilon_{ac}$  = das  $K$  entsprechende Normalaciditätspotential<sup>3)</sup>.

Tabelle II.

	$a \times 10^4$	$b \times 10^4$	$\epsilon$	$p_H$	$K \times 10^7$	$\epsilon_{ac}$
I.	65,83	31,55	370,9	6,416	3,312	374,55
II.	74,56	32,23	365,3	6,319	3,419	373,76
III.	47,00	21,27	369,3	6,389	3,322	374,47
IV.	58,12	28,36	371,9	6,434	3,304	374,60
V.	81,37	42,22	374,6	6,481	3,310	374,56
VI.	71,41	33,85	370,3	6,405	3,316	374,52

<sup>1)</sup> Die Glaselektrode leidet etwas unter dem Einfluss des Alkalis, welches wahrscheinlich das Glas angreift und dadurch das Potential beeinflusst. — *J. Powney, D. O. Jordan, Soc. Chem. Ind.* **56**, 133 (1937).

<sup>2)</sup> Die Aktivitätskoeffizienten wurden nach dem *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetz berechnet.

<sup>3)</sup> *G. Schwarzenbach, Helv.* **13**, 875 (1930); *Z. physikal. Ch.* **172**, 234 (1935).

Es zeigt sich also, dass, abgesehen von einer einzigen Messung, die Resultate sehr gut übereinstimmen. Wenn man von diesem Wert (Messung II) absieht, so erhält man aus dem Durchschnitt der anderen fünf Messungen die Dissoziationskonstante für die erste Stufe des Schwefelwasserstoffs zu:  $K_1 = 3,313 \times 10^{-7}$  entsprechend einem Normalaciditätspotential von:  $\epsilon_{ac.} = 374,54$  mV.

Verglichen mit den Werten, die von den eingangs angeführten Autoren nach den Methoden der Leitfähigkeit erhalten wurden, und welche in der nachstehenden Tabelle III nochmals zusammengestellt sind, zeigt sich, dass die erste Stufe des Schwefelwasserstoffs wesentlich saurer ist, als bisher angenommen werden musste.

Tabelle III.

Autor	Methode	$K \times 10^7$	$\epsilon_{ac.}$
<i>Th. Paul</i> . . . . .	Leitfähigkeit	1,2	400,03
<i>Walker und Cormack</i> . .	Leitfähigkeit	0,57	418,75
<i>Auerbach</i> . . . . .	Leitfähigkeit	0,91	406,97
<i>Jellinek und Czerwinsky</i> .	verschiedene	72—0,23	297,3—441,5
<i>Epprecht</i> . . . . .	Potentiometrie	3,313	374,54

Die Acidität der ersten Stufe des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung kann also direkt verglichen werden mit derjenigen der ersten Stufe der Kohlensäure<sup>1)</sup>. Letztere Dissoziationskonstante wurde bestimmt zu  $3,1 \times 10^{-7}$ .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 30. Homologe des Vitamins A (Axerophthols) und ein Abbauprodukt des $\alpha$ -Carotins, $\alpha$ -Apo-2-carotinal

von H. v. Euler, P. Karrer und U. Solmssen.

(8. II. 38.)

$\beta$ -Apo-2-carotinal, dessen Darstellung früher beschrieben wurde<sup>2)</sup>, lässt sich durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat leicht und in guter Ausbeute in den zugehörigen Alkohol,  $\beta$ -Apo-2-carotinol (Formel I) überführen, in dem ein höheres Homologe des Vitamins A vorliegt. Auch  $\beta$ -Apo-4-carotinal<sup>3)</sup> kann analog reduziert werden; es ist uns aber bisher ebenso wenig gelungen, dieses Reduktionsprodukt (Formel II) zu krystallisieren, wie  $\beta$ -Apo-4-carotinal selbst.

<sup>1)</sup> Y. Kauko, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] **41**, Nr. 9.

<sup>2)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, Helv. **20**, 682 (1937).

<sup>3)</sup> P. Karrer, U. Solmssen, W. Gugelmann, Helv. **20**, 1020 (1937).