Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak

Von W. A. Pleskow und A. M. Monossohn

Es werden die Ergebnisse der Elektrodenpotentialmessungen von Pb, Ag, H₂, Cd, Cu und Hg in flüssigem Ammoniak und die Werte der Normalpotentiale angeführt. Für Lösungen in flüssigem Ammoniak wird eine reversible Wasserstoffelektrode beschrieben. Die beobachtete Verschiebung der Elektrodenpotentiale nach der negativen Seite wird mit der Stabilität der Ammoniakate der entsprechenden Metalle in Zusammenhang gebracht.

Das Studium der Elektrodenpotentiale von Metallen in flüssigem Ammoniak erscheint uns als äusserst wichtig. Das flüssige Ammoniak weist in vieler Hinsicht eine grosse Ähnlichkeit mit Wasser auf, so bildet es z. B. mit den Salzen von typischen Metallen hinreichend gut ionisierte Lösungen; zweifellos gibt es hier noch eine Reihe spezifischer Eigentümlichkeiten, die es ausserordentlich interessant erscheinen lassen, die Potentiale in wässerigen und Ammoniak-Lösungen miteinander zu vergleichen. Zu diesen Eigentümlichkeiten ist vor allem die bedeutend stärkere Polarisierbarkeit der Ammoniakmolekel im Vergleich mit der des Wassers zu zählen. Dieser Umstand, sowie die kleinere Dielektrizitätskonstante hängt zweifellos mit der gesteigerten Fähigkeit des Ammoniaks zusammen, verschiedenartige Komplexverbindungen zu bilden und kann zu merklichen Unterschieden der Elektrodenpotentiale von Metallen führen, deren Ionen mit dem Ammoniak besonders stabile Solvate bilden.

So kann das Studium der Elektrodenpotentiale zu bestimmten Schlussfolgerungen über den relativen Grad der Solvatation verschiedener Ionen in wässrigen und in Ammoniak-Lösungen führen.

Der Bestimmung der Elektrodenpotentiale in flüssigem Ammoniak ist die Arbeit von Johnson und Wilsmore 1 gewidmet. Sie umfasst ein beträchtliches Tatsachenmaterial und lietert eine Vorstellung von dem Charakter der Spannungsreihe von Metallen in flüssigem Ammoniak; diese Spannungsreihe erwies sich im allgemeinen als ähnlich der in wässrigen Lösungen. Es ist jedoch festzustellen, dass

¹ F. Johnson und N. Wilsmore, Z., Elektrochem. 14, 203, 223 (1908).

die genannten Autoren in einer Reihe von Fällen ihre Bestimmungen mit Lösungen von Salzen durchführten, die Kristallwasser enthalten. Insbesondere bezieht sich das auf das Kupferpotential in der Lösung von Cu $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Dabei ergibt sich aber aus der Arbeit von Groening und Cady², dass Wasserspuren in flüssigem Ammoniak bedeutende Veränderungen der Zersetzungsspannungen sowie wahrscheinlich auch der Elektrodenpotentiale hervorrufen. Die gleichen Bemerkungen müssen zu den in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten von Costeanu³ gemacht werden, die Angaben über die Potentiale von Blei, Silber, Cadmium und Zink enthalten. Deshalb erschien es uns notwendig, Bestimmungen von Elektrodenpotentialen an völlig wasserfreien Lösungen vorzunehmen, wobei die Fehlerquellen, die in den Arbeiten von Johnson und Wilsmore sowie von Costeanu eine Rolle spielen, nach Möglichkeit ausgeschaltet werden.

Experimenteller Teil

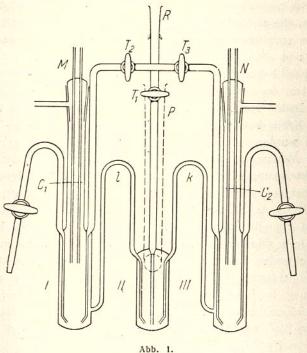
Die Bestimmungen der Elektrodenpotentiale wurden in dem in Abb. 1 gezeigten Apparat vorgenommen. Er bestand aus den drei Gefässen I, II und III, deren Volumen je ca. 40 ccm beträgt. Die Gefässe I und III waren die Halbelemente einer Kette, deren elektromotorische Kraft gemessen wurde. Die Elektroden waren an den Schliffen M und N befestigt, wobei sich in I ein Elektrodenpaar aus dem zu untersuchenden Metall und in III eine als Normale dienende Bleielektrode (siehe unten) befand. Vor Beginn des Versuches wurden in die beiden Halbelemente durch den Schliff N Einwagen der betreffenden Salze eingeführt. Mit Hilfe der Kapillaren I und k wurden beide Halbelemente mit dem mittleren Gefäss II verbunden, in das eine bedeutende Menge trockenen salpetersauren Kaliums durch den Schliff P eingeführt worden war.

Vor dem Versuch wurde die ganze Luft aus dem Apparat sorgfältig verdrängt; zu diesem Zwecke wurde ein Strom von trockenem elektrolytischem Wasserstoff (Sauerstoffspuren wurden entfernt, indem der Wasserstoff durch glühendes palladiertes Asbest geleitet wurde; getrocknet wurde mit festem KOH und Natriumamid) durch den

² A. A. Groening und H. P. Cady, J. physic. Chem., 30, 1597 (1926).

³ G. J. Costeanu, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., 195, 778 (1932); 197, 1114 (1933).

Schliff R und die Hähne T_1 , T_2 und T_3 längere Zeit hindurchgeleitet. Dann wurde der Apparat in einen Kryostaten gestellt (ein Dewarkolben der ca. 1,5 l fasst, mit Aceton gefüllt ist und durch feste Kohlensäure abgekühlt wird), die Temperatur wurde auf -70° gesenk und in allen drei Gefässen kondensierte sich durch denselben Schliff R



und die Hähne T reines flüssiges Ammoniak. Das Trockensystem ist in unserer letzten Arbeit 4 beschrieben.

Die Kondensation des Ammoniaks in den Halbelementen wurde vorgenommen, bis die Lösung die Eichmarken C1 und C2 erreichte und die Flüssigkeit im mittleren Gefäss, in dem die gesättigte KNO3-Lösung hergestellt wurde, 3/4 des verfügbaren Raumes einnahm. Am Ende der Kondensation wurde die Temperatur im Kryostaten auf -50° erhöht. Dann wurden alle Lösungen durch einen Wasserstoffstrom sorgfältig gemischt.

⁴ A. Monossohn und W. Pleskow, J. physik. Chem. (russ.), 3, 221 (1932).

Das Schliessen der Kette vor der Messung wurde dadurch herbeigeführt, dass kleine Teile der Lösungen aus den Halbelementen durch die Kapillaren I und k in das mittlere Gefäss hinübergedrückt wurden, wobei sich in allen drei Gefässen Niveaugleichheit einstellte. Als Zwischenflüssigkeit diente also eine gesättigte KNO₃-Lösung. Auf diese Weise versuchten wir die Unbestimmtheit nach Möglichkeit zu verringern, die sich aus dem Bestehen von Diffusionspotentialen ergibt (von allen möglichen Salzen erscheint KNO₃ als das passendste, da die K'- und NO₃'-Ionen in flüssigem Ammoniak fast die gleiche Beweglichkeit haben). Die relativ langen und engen Kapillaren I, und k verhinderten die Diffusion, umsomehr als die KNO₃-Lösung die grössere Dichte hatte. Dies wurde durch die Konstanz der elektromotorischen Kräfte bestätigt, die in grossen Zeitintervallen (2–3 Stunden) gemessen wurden.

Alle Messungen sind bei -50° C vorgenommen, wobei die Temperaturschwankungen im Kryostaten nicht über $\pm 0,2^{\circ}$ hinausgingen.

Vorher angestellte Versuche zeigten, dass Blei in einer Lösung von Pb (NO₃)₂ in flüssigem Ammoniak ein ausserordentlich stabiles und leicht reproduzierbares Potential besitzt. Wir haben Elektroden aus Bleiblech (Kahlbaum) mit frischer Schnittoberfläche ausprobiert, sowie Elektroden, die elektrolytisch mit Blei bedeckt worden waren (aus einer wässrigen Lösung von Blei-Fluorborat oder aus einer PbJ₂-Lösung in flüssigem Ammoniak). Alle ergaben Werte, die bis auf 0,2—0,3 mV übereinstimmten. Deshalb haben wir die Bleielektrode (Kahlbaum-Blei mit frischer Schnittoberfläche) in einer 0,1-norm. Lösung von Pb (NO₃)₂ in flüssigem Ammoniak gewählt, die bei den Potentialmessungen an allen Metallen benutzt wurde.

Die Messvorrichtung stellte ein gewöhnliches Kompensationsschema dar. Die Genauigkeit der Ablesungen betrug 0,1—0,2 mV.

Alle benutzten Reagentien besassen einen hohen Reinheitsgrad, wobei auf die Herstellung völlig wasserfreier Präparate besondere Aufmerksamkeit gerichtet war.

Die Wasserstoffelektrode

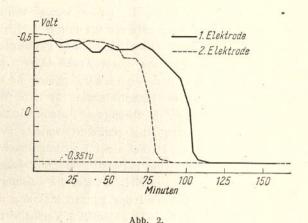
Wie aus den klassischen Arbeiten von Franklin und Kraus wohl bekannt ist, ist das Ammoniumion in flüssigem NH_3 dem hydratisierten Wasserstoffion (H_3O') analog. Angesichts der Tatsache, dass NH_4 $(H'+NH_3)$ zweifellos stabiler ist als H_3O' , ist die Messung

des Potentials einer Wasserstoffelektrode in Ammoniaklösungen von besonderem Interesse. Es gibt in der Literatur Hinweise darauf, dass eine derartige Messung mit grossen Schwierigkeiten verknüpit ist. Insbesondere fanden Zintl und Neumayr 5, dass verschiedenartig hergestellte Wasserstoffelektroden in Lösungen von NH₄Cl in flüssigem Ammoniak überhaupt kein, auch nur einigermassen reproduzierbares Potential zeigen. K. Fredenhagen 6 führt Ergebnisse einiger Messungen mit einer Wasserstoffelektrode an, ohne jedoch die Methodik zu schildern. Wie bereits Zintl und Neumayr in der oben zitierten Arbeit feststellten, sind manche von Fredenhagen erhaltenen Ergebnisse anzuzweifeln (z. B. ist es wenig wahrscheinlich, dass die Aktivität des NH₄-lons in einer 0,1-norm. NH₄NO₃-Lösung 105 mal grösser ist als seine Aktivität in einer gesättigten (~0,5-norm.) NH₄Cl-Lösung, wie man aus dieser Arbeit folgern muss).

Im Gegensatz zu Zintl und Neumayr gelang es uns, völlig eindeutige und reproduzierbare Potentialwerte für die Wasserstoffelektrode in NH4NO3-Lösungen in flüssigem Ammoniak zu erhalten. Zwei Platinelektroden, die sorgfältig platiniert waren, (von je ca. 2 qcm Oberfläche) wurden im Halbelement I so angebracht, dass sie nach dem Schliessen der Kette bis zur Hälfte in die Lösung eintauchten. Nach der Kondensation des NH3 wurde die Lösung mit Wasserstoff gesättigt und dann während der ganzen Messung ununterbrochen Wasserstoff durchgeleitet. Wie zahlreiche Versuche zeigten, ist das Potential der Platinelektroden unmittelbar nach ihrem Eintauchen in die Lösung noch nicht konstant, sondern stark nach der positiven Seite hinverschoben. Nach Ablauf einer gewissen Zeit, die zwischen einigen Minuten und vielen Stunden schwanken kann, ist jedoch ein plötzlicher und schnell verlaufender Ausgleich der Potentiale zu beobachten, der gewöhnlich nach 10-20 Minuten beendet ist, wonach der Potentialwert beider Platinelektroden in den Grenzen von 0,05-0,1 mV übereinstimmt und im Laufe von vielen Stunden konstant bleibt. Dies kann durch Abb. 2 illustriert werden, in der auf der Abszisse die Zeit und auf der Ordinate die Potentiale des Wasserstoffelektrodenpaars (gegenüber der normalen Bleielektrode) aufgetragen sind. Zweifellos ist der Misserfolg von Zintl und Neumayr durch das Vorhandensein der ersten Periode zu erklären, deren Länge

⁵ E. Zintl und S. Neumayr, Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 237 (1930). ⁶ K. Fredenhagen, Z. physik. Chem., **134**, 41 (1928).

von der vorangehenden Bearbeitung der Elektroden in starkem Masse abhängt. Der Grund für die Veränderlichkeit des Potentials in der ersten Periode ist anscheinend auf die Passivierung der Elektroden durch Sauerstoff zurückzuführen. In der Tat beschleunigt vorangehende kathodische Polarisation der Elektroden in einer wässrigen H₂SO₄-Lösung (vor der Wasserstoffausscheidung) die Herstellung des normalen Potentials ausserordentlich. Wird aber eine solche Polarisation unmittelbar in einer Lösung von NH₄NO₃ in flüssigem Ammoniak vorgenommen, so stellt sich das Potential im Laufe von 2—3 Minu-



ten nach Trennung der Stromkette ein. Im Gegensatz hierzu werden die Elektroden nach einer anodischen Polarisation in wässriger $\rm H_2SO_4$ -Lösung derart passiviert, dass die Einstellung des Potentials einiger Tage bedarf. Auf Grund von Überlegungen experimenteller Art haben wir die Messungen mit Hilfe der kathodischen Polarisation in wässriger Lösung vorgenommen. Die Potentialschwankungen betrugen bei den einzelnen Versuchen nicht mehr als 0,5 mV. Im Durchschnitt ist die elektromotorische Kraft der Kette

Pt, $H_2 \mid 0,1$ -norm. $NH_4NO_3 \mid gesättigtes KNO_3 \mid 0,1$ -norm. Pb $(NO_8)_2$ Pb gleich $0,351_6V$ bei $-50,0^{\circ}C$, wobei die Wasserstoffelektrode negativ geladen ist.

Wir möchten bemerken, dass der Partialdruck des gesättigten Wasserstoffes (nach Abzug des NH₈-Drucks) 450 mm betrug.

Zink. Die stabförmigen Elektroden aus chemisch reinem Zink (Kahlbaum) waren in fest anliegenden Glasröhrchen befestigt, an die ein Schliff angeschmolzen war. Die freie Oberfläche der beiden Elektroden war je ca. 2 qcm. Der Zwischenraum zwischen dem Glas und dem Metall war mit Parafiin ausgefüllt. Unmittelbar vor den Messungen wurden die sorgfältig gereinigten Elektroden mit einer dichten Schicht von Elektrolytzink (aus einer ZnSO₄-Lösung) bedeckt. Angesichts der Schwierigkeit, wasserfreies Zn(NO₃)₂ zu erhalten, diente eine 0,1-norm. Lösung des wasserfreien Ammoniakkomplexsalzes Zn(NO₃)₂ · 4NH₃ als Elektrolyt. Diese Lösung war nach der Vorschrift von E phraim 7 hergestellt.

Das Zinkpotential ist völlig stabil und leicht reproduzierbar. Die elektromotorische Kraft der Kette

 \overline{Zn} | 0,1-norm. Zn (NO₃)₂·4NH₃ | gesättigt KNO₃ | 0,1-norm. Pb (NO₃)₂ | \overrightarrow{PD} beträgt (bei $-50,0^{\circ}$) 0,848₅ V.

Kadmium. Die Elektroden, die den Zinkelektroden analog sind, wurden aus chemisch reinem Kadmium (Kahlbaum) hergestellt, das vor dem Versuch (aus einer CdSO₄-Lösung) elektrolytisch verstärkt wurde. Als Elektrolyt diente eine 0,1-norm. Lösung des wasserfreien Ammoniakkomplexsalzes Cd (NO₃)₂ · 6NH₃, das durch zweifache Umkristallisation von Cd (NO₃)₂ · 6NH₈H₂O aus wasserfreiem flüssigem Ammoniak erhalten worden war. Es ist festzustellen, dass der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit in flüssigem Ammoniak bei diesen Verbindungen ganz besonders gross ist. Bei -70° ist die Löslichkeit etwa $30^{\circ}/_{0}$, während sie bei 0° nicht grösser als $2-3^{\circ}/_{0}$ ist. Die elektromotorische Kraft der Kette

 $\overline{\text{Cd}}$ | 0,1-norm. Cd (NO₃)₂ | gesätt. KNO₃ | 0,1-norm. Pb (NO₃)₂ | $\overline{\text{Pb}}$ beträgt (bei -50.0°) 0,522₀ V.

Die Reproduzierbarkeit ist etwas schlechter als bei Zink und liegt in den Grenzen von 0,5 mV.

Kupfer. Als Elektroden diente chemisch reines Kupfer (Kahlbaum) das aus einer CuSO₄-Lösung elektrolytisch verstärkt wurde. Als Elektrolyt wurde eine 0,1-norm. Lösung der Ammoniakkomplexver-

⁷ Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges., 52, 261 (1919).

bindungen Cu $(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ verwendet, die nach der Vorschrift von Horn 8 hergestellt worden war.

Die Kupferelektrode zeigt relativ grosse Potentialschwankungen, bis zu 5 mV in einzelnen Fällen. Im Durchschnitt der zuverlässigsten Versuche beträgt die elektromotorische Kraft der Kette

 $Cu \mid 0,1$ -norm. $Cu (NO_3)_2 \mid gesätt. KNO_3 \mid 0,1$ -norm. Pb $(NO_3)_2 \mid Pb \mid -50,0^\circ 0,103_9 \text{ mV}.$

Silber. Die aus chemisch reinem Silber (Kahlbaum) hergestellten Elektroden hatten eine etwas geringere Oberfläche, nämlich ca. 1 qcm, die in AgNO₃ und AgNO₃ + KCN-Lösungen elektrolytisch versilbert wurde. Ebenso wie beim Kupfer wurden merkliche Potentialschwankungen beobachtet, was schon frühere Forscher ⁹ feststellten. Im Durchschnitt beträgt die elektromotorische Kraft der Kette

 $\stackrel{+}{\rm Ag}$ | 0,1-norm. AgNO $_3$ | gesättigt. KNO $_3$ | 0,1-norm. Pb (NO $_3$) $_2$ | $\overline{\rm Pb}$ bei $-50,0^{\circ}$ C 0,472 $_5$ mV.

Quecksilber. Potentialmessungen in Bezug auf das Hg'-lon waren in flüssigem Ammoniak unmöglich, da alle Merkurosalze mit NH3 reagieren. Von den Merkurisalzen kann Hg (NO3)2 nur mit grosser Mühe in wasserfreiem Zustande gewonnen werden. Infolgedessen wurde das Potential der Quecksilberelektrode in einer 0,1-norm. Lösung von HgJ2 gemessen. Trotz aller ergriffenen Vorsichtsmassregeln trat in der Lösung des Quecksilberjodids in flüssigem NH3 im Laufe der Zeit eine schwache Trübung auf, wodurch die Genauigkeit mit der die elektromotorische Kraft der Kette festgestellt wurde, etwas herabgesetzt wurde; sie beträgt für

Hg | 0,1-norm. HgJ₂ | gesättigt KNO₃ | 0,1-norm. Pb (NO₃)₂ | $\overline{\text{Pb}}$ bei $-50,0^{\circ}$ 0,414 $_{0}$ mV und ist gut reproduzierbar.

Besprechung der Ergebnisse

In Tabelle 1 sind die Angaben von Johnson und Wilsmore mit den von uns erhaltenen (erste Zeile) verglichen.

D. W. Horn, J. Amer. Chem. Soc., 39, 216 (1908).
 H. Cady, J. physic. Chem., 9, 477 (1905).

Tabelle 1

Angaben von	Zn	Cd	Рb	H ₂	Cu	Ag	Hg
Uns	-0,848 ₅	-0,510 ₀	0	-0,331 ₆	0,1039	0,4725	0,4140
Johnson und Wilsmore.	-0,891	-0,601	0	_	0,18	0,448	0,380
Costeanu .	0,884	-0,514	0	-	-	0,454	-

Alle Angaben beziehen sich auf das Potential Pb | 0,1-norm. Pb (NO₃)₂, das als 0 angenommen wird. Die Angaben von Johnson und Wilsmore sind bei —33,5° erhalten, die von Costeanu auf —50°C umgerechnet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weichen unsere Werte von denen von Johnson und Wilsmore beträchtlich ab. Für Zink und Kadmium ist das zum Teil dadurch zu erklären, dass die genannten Autoren das Potential in 0,01-norm. Lösungen bestimmen. Berücksichtigt man jedoch diesen Umstand, so wie auch den Temperaturunterschied, so bleibt im Falle des Kadmiums (und auch des Kupfers) eine beträchtliche Abweichung, die anscheinend darauf zurückzuführen ist, dass Johnson und Wilsmore, wie bereits erwähnt, mit Lösungen von Salzen arbeiten, die Kristallwasser enthielten. Die Werte von Costeanu stimmen mit den unseren wesentlich besser überein.

Leider gibt es bis heute keine genauen Angaben über die Aktivität der Ionen in flüssigem Ammoniak. Wir waren deshalb gezwungen, um die damit zusammenhängende Vieldeutigkeit nach Möglichkeit auszuschalten, bei der Berechnung der Normalpotentiale eine annähernde Schätzung der Aktivitätskoeffizienten auf Grund der konduktometrischen Werte vorzunehmen. Diese Methode kann natürlich keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben, umsomehr als es für HgJ2 und Cd (NO3)2 keine Angaben über die Leitfähigkeit gibt, während für Pb (NO3)2, Zn (NO3)2 und Cu (NO3)2 die genauen Werte der Grenzleitfähigkeit nicht bekannt sind. Jedoch übersteigt der mög-

liche Fehler bei der Berechnung der Normalpotentiale einige Centivolt nicht. In Tabelle 2 sind die von uns erhaltenen Werte zusammengestellt. Dabei sind in Zeile 1 die annähernden Werte der Aktivitätskoeffizienten (α) der entsprechenden Ionen in 0,1-norm. Lösung und in der 2. Zeile die Werte der Normalpotentiale (E_0) (wobei das Potential von Pb als 0 angenommen wird) angegeben.

Tabelle 2

	Zn	Cd	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg
α	0,14	0,14	0,12	0,39	0,25	0,38	0,05
E_0	0,851	-0,512	0	-0,337	0,097	0,493	0,421
E_{H_2O}	-0,63	-0,27	0	0,12	0,47	0,94	0,99

Anmerkung: Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Lösungen von $Zn(NO_3)_2$, Cu $(NO_3)_2$ und NH_4NO_3 wurden die Werte von Franklin 10 benutzt. Die Aktivität von $Cd\,(NO_3)_2$ wurde der von $Zn\,(NO_3)_2$ gleichgesetzt; für $Ag\,(NO_3)$ und $Pb\,(NO_3)_2$ wurden unveröffentlichte Angaben der Autoren benutzs. Für den Aktivitätskoeffizienten von HgJ_3 ist ein ungefährer Wert veranschlagt worden.

Zu Vergleichszwecken sind in der letzten Zeile der Tabelle 2 die Werte der Normalpotentiale für wässrige Lösungen $(E_{\rm H_2O})$ angegeben, wobei das Potential des Pb gleichfalls 0 gesetzt ist. Die Wahl von Blei als Nullelektrode wurde durch folgende Überlegungen veranlasst: Beim unmittelbaren Vergleich von Potentialen in zwel verschiedenen Lösungsmitteln stösst man auf Schwierigkeiten, da an der Berührungsgrenze ein unbestimmtes Diffusionspotential (Phasenpotential) auftritt.

Ein solcher Vergleich für Ammoniak und Wasser wird die Aufgabe der folgenden Arbeit der Verfasser sein. Andrerseits besitzt das Blei

^{10.} E. Franklin, Z. physik. Chem., 69, 272 (1909).

unter allen erforschten Metallen mit beiden Lösungsmitteln die geringste Fähigkeit zur Bildung von Solvaten. Ein indirekter Beweis dafür ist die relative Unbeständigkeit der kristallinen Bleiammoniakate (die nur von den Halogensalzen bekannt sind), sowie das völlige Fehlen von Kristallhydraten. Ausserdem hat das Bleiion einen grossen Halbmesser und folglich ein relativ schwaches elektrostatisches Feld. Deshalb muss das Bleipotential beim Übergang vom Wasser zum Ammoniak den geringsten Veränderungen unterworfen sein.

Die Betrachtung der Werte der Tabelle 2 zeigt, dass die Potentiale in flüssigem Ammoniak für eine Reihe von Elementen im Vergleich mit den wässrigen Lösungen, stark nach der negativen Seite hin verschoben sind. Eine besonders starke Abweichung (ca. 0,5 V) trit bei der Wasserstoff- und bei der Silberelektrode auf, wobei der Wasserstoff in flüssigem Ammoniak in der Spannungsreihe vor dem Blei steht.

Das letztere ist folglich nicht imstande, den Wasserstoff aus den Ammoniaklösungen der Säure zu verdrängen. Dieses Ergebnis stimmt ausgezeichnet mit der Tatsache überein, dass die Hydratationsenergie des Wasserstoffions zweifellos bedeutend geringer sein muss, als die Energie seiner Solvatation im Ammoniak, und das Hydroxonium-Ion H₃O' wesentlich weniger stabil ist als das ihm analoge Ammonium-Ion NH₄.

Andrerseits muss die Solvatationsenergie des Silber-Ions in Ammoniak gleichfalls bedeutend grösser sein als in Wasser, was beispielweise durch die Bildung des stabilen Komplexions Ag (NH₈)₂ und durch die Existenz zahlreicher kristalliner Ammoniakate der Silbersalze sowie das Fehlen stabiler Hydrate bewiesen wird.

Eine ihrer Grösse nach bedeutend geringere Verschiebung haben wir beim Kupfer, eine noch unbedeutendere bei Kadmium und Zink. Es ist wohl bekannt, dass die letzteren zwei Metalle sowohl zur Bildung von stabilen Ammoniakaten als auch zur Bildung von Hydraten grosse Neigung besitzen, was sich besonders auf das Zink bezieht.

So tritt ein völliger Parallelismus der Elektrodenpotentiale in beiden Lösungsmitteln und der chemischen Eigenschaften der genannten Elemente zutage. Weniger erklärlich ist die beträchtliche Verschiebung im Falle des Quecksilbers. Die Möglichkeit einer starken Komplexbildung in den Lösungen von HgJ₂ in flüssigem Ammoniak ist nicht

ausgeschlossen. Jedoch gestattet der Mangel irgendwelcher Angaben über die Aktivität des Quecksilberions in Ammoniaklösungen nicht, bestimmte Schlussfolgerungen darüber zu ziehen.

Karpow-Institut für physikalische Chemie, Laboratorium für verflüssigte Gase, Moskau. Eingegangen am 23. Juli 1934.