

Elektrodenpotentiale in wasserfreiem Hydrazin

Von W. A. Pleskow

Obwohl die Frage über die Abhängigkeit der normalen Elektrodenpotentiale von der Natur des Lösungsmittels bedeutendes Interesse bietet, ist die Zahl der der Lösung dieses Problems gewidmeten experimentellen Arbeiten äusserst gering, und das gesammelte Tatsachenmaterial durchaus unzulänglich. Eine Anzahl Forscher: Isgarischew¹, Furness, Hardman und Newberry², Neustadt und Abegg³, insbesondere aber Hartley⁴ und Mitarbeiter untersuchten Potentiale in Methyl- und Äthylalkohol, wobei sie Werte fanden, die von den Potentialwerten in Wasser wenig abweichen. Aus diesem Grunde behaupteten Neustadt und Abegg, sowie unlängst Uchara⁵, dass der Wert des normalen Potentials praktisch von den Eigenschaften des Lösungsmittels überhaupt unabhängig sein müsse.

Es ist jedoch unzweifelhaft, dass insofern die freie Energie des Ionenüberganges aus dem Elektrodenmetall in die Lösung auch die Solvationsenergie mit einbegreift, ein Lösungsmittelwechsel den Wert der Normalpotentiale in den Fällen, wo die Eigenschaften des neuen Lösungsmittels von denen des früheren stark verschieden

¹ Isgarischew, Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrodenvorgänge. 1914.

² H. Furness, H. Hardman and E. Newberry, J. Chem. Soc., 105, 2302 (1914).

³ S. Neustadt und R. Abegg, Z. physik. Chem., 69, 486 (1909).

⁴ G. Nonhebel and H. Hartley, Phil. Mag., 50, 729 (1925). J. Woolcock and H. Hartley, *ibid.*, 5, 1133 (1928). Buckley and H. Hartley, *ibid.*, 8, 320 (1929). A. Macfarlane and H. Hartley, *ibid.*, 13, 425 (1932); 20, 611 (1935).

⁵ J. Uchara, Phil. Mag., 21, 958 (1936).

sind, bedeutend ändern kann. In der Tat, wie wir früher bereits zeigten⁶, wird der Übergang von Wasser zu flüssigem Ammoniak von scharf ausgeprägten Verschiebungen der Potentiale einer Reihe von Elementen begleitet. Diese Verschiebungen sind eng verknüpft mit dem Affinitätswert der entsprechenden Ionen (in Lösung oder in Kristallsolvaten) dem Lösungsmittel gegenüber.

Vorliegende Arbeit hat das Studium der Elektrodenpotentiale in wasserfreiem Hydrazin, einem der einfachsten anorganischen, sich von Wasser bezüglich seiner Eigenschaften erheblich unterscheidenden Lösungsmittel, zum Ziel. Die scharf ausgeprägte Fähigkeit des Hydrazins, beständige Hydrazinate mit den Salzen zahlreicher Metalle zu bilden, und seine Verwandtschaft zum Ammoniak, legen die Vermutung nahe, dass die von uns in flüssigem Ammoniak gefundenen Verschiebungen der Potentiale auch im Hydrazin stattfinden müssen.

Infolge der hohen Dielektrizitätskonstante des Hydrazins (58,5 bei 0°) sind die in ihm gelösten Salze, wie es Leitfähigkeitsmessungen von Walden und Hilgert⁷ zeigten, gut dissoziiert. Ulich und Biastoch⁸ zeigten, dass die Debye-Hückelsche Theorie schon für Konzentrationen um 0,1 N auf Lösungen von $N_2H_5HSO_4$ in Hydrazin befriedigend anwendbar ist. Der hohe Ionisationsgrad der Lösungen beseitigt in erheblichem Masse jene Schwierigkeiten, die der Mangel der Kenntnisse über die Aktivitätskoeffizienten in Hydrazin mit sich bringt.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel. Wasserfreies Hydrazin wurde nach der von Brown und Welch⁹ beschriebenen Methode mittels Ammonolyse von schwefelsaurem Hydrazin durch flüssiges Ammoniak bei niedriger Temperatur gewonnen. Zu diesem Zweck wurde umkristallisiertes und im Wasserstoffstrom bei 120° getrocknetes $N_2H_5HSO_4$ (rein zur Analyse) mit der gleichen Menge gewaschenen HCl und geglühtem Quarzsand vermischt, in den Trichter des Extraktors für verflüssigte Gase¹⁰ gegeben und durch flüssiges Ammoniak bei einer Tempe-

⁶ W. Pleskow und A. Monosson, *Acta Physicochimica URSS*, **1**, 871 (1935); **2**, 615 (1935). W. Pleskow, *ibid.*, **6**, 1 (1937).

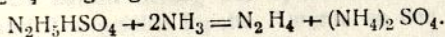
⁷ P. Walden und H. Hilgert, *Z. physik. Chem.*, **A 165**, 243 (1933). P. Walden, *ibid.*, **168**, 419 (1934).

⁸ H. Ulich und K. Biastoch, *Z. physik. Chem.*, **A 178**, 306 (1937).

⁹ A. Brown und T. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1728 (1911).

¹⁰ W. Pleskow, *Z. physik. Chem. (russ.)*, **12**, 255 (1938).

ratur von ca. -40° extrahiert. Das Extrahieren dauerte etwa eine Stunde, wobei bis 95% N_2H_4 ausgezogen wurden, nach der Gleichung:



Das erhaltene Gemisch von NH_3 mit N_2H_4 wurde wiederholt unter vermindertem Druck über Bariumoxyd und in Wasserstoffatmosphäre fraktioniert. Darauf wurde das Hydrazin im Vakuum destilliert und in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt.

Das so gewonnene Lösungsmittel hatte einen Schmelzpunkt von 1.85° , die spez. Leitfähigkeit war $4.5 - 6.5 \times 10^{-7}$, — ein Wert, der den Daten von

Ulich und Biastoch entspricht. Die Erfahrung zeigte, dass beim Aufbewahren des Hydrazins während eines Monats in zugeschmolzenen Ampullen seine Leitfähigkeit sich praktisch nicht änderte, was darauf hinweist, dass keine Zersetzung stattfand.

Apparatur. In Fig. 1 ist der zur Messung verwendete Apparat schematisch abgebildet. Er besteht aus zwei Halbelementen A und B, die durch einen Sperrschliff C verbunden sind. Da in der Literatur Angaben über die Beweglichkeit einzelner Ionen im Hydrazin fehlen, mussten wir den Wert des Diffusionspotentials vernachlässigen und verzichteten auch auf das übliche Mittel zu seiner Herabsetzung durch Einschaltung einer Salzlösung mit gleicher Ionenbeweglichkeit. Im Halbelement A befindet sich die Vergleichselektrode. Als solche

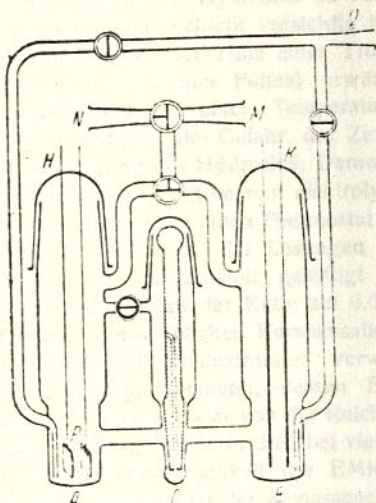


Fig. 1.

wurde zunächst eine Sulfatelektrode zweiter Art: $Zn/ZnSO_4, N_2H_5HSO_4$, welche von Ulich und Biastoch in Vorschlag gebracht wurde, verwendet. Obwohl diese Elektrode ein gut reproduzierbares Potential besaß, erwies es sich als praktisch bequemer statt dessen eine Wasserstoff-Normalelektrode zu benutzen. Letztere bestand aus zwei platinieren Elektroden P, die in eine Lösung von mit Wasserstoff gesättigtem schwefelsaurem Hydrazin tauchten. Unsere Untersuchung bestätigte die Ergebnisse von Ulich und Biastoch, dass nämlich eine derartige Elektrode ein beständiges und auf 0.1 mV genau reproduzierbares Potential besitzt. Im Halbelement B war ein Paar Elektroden aus dem zu untersuchenden Metall angebracht. Vor Beginn des Versuches wurden in beide Halbelemente Einwägen entsprechender Salze gegeben und alsdann (mittels der Schliffe H und K) die Elektroden eingesetzt. Zur Einführung des Hydrazins diente eine spezielle graduierte Pipette T (Fig. 2). Die Hydrazinampulle mit dünnem eingedrücktem Boden wurde auf die gläserne Spitze O des Rohres L gesetzt.

Das Rohr stand mit der Pipette *T* in Verbindung. Nach sorgfältigem Evakuieren wurde die Ampulle durch kurzen Schlag auf Spitze *O* zerschlagen und das Hydrazin in *T* übergeführt. Die gefüllte Pipette *T* wurde an den Normalschliff der Hauptvorrichtung angeschlossen (Fig. 1) und letztere bis zum Hochvakuum durch den Schliff *M* ausgepumpt. Danach wurde der Apparat mit flüssigem Ammoniak auf -40° gekühlt und aus *T* in beide Halbelemente der Reihe nach die nötige Menge Hydrazin eingefüllt, deren Volumen (bis auf 0.05 cm^3 genau) an der graduierten Pipette abgelesen wurde. Um stossweises Aufbrausen des Hydrazins zu vermeiden wurde dessen oberste Schicht vorsichtig in einem Strom warmer Luft (mit Hilfe eines Trockenapparates von der Art eines Föhns) erwärmt. Die Vakuumdestillation bei einer Temperatur nicht über 20° beseitigte die Gefahr der Zersetzung und Verunreinigung des Hydrazins. Darauf wurde der Apparat durch *Q* mit reinem elektrolytischem Wasserstoff gefüllt und in einen Thermostat gestellt. Das Hydrazin schmolz, die Lösungen wurden umgemischt, mit Wasserstoff gesättigt und die elektromotorische Kraft der Kette auf 0.0001 mV genau mittels eines üblichen Kompensationsschemas gemessen. Als Nullinstrument verwendeten wir ein Spiegelgalvanometer, dessen Empfindlichkeit 10^{-10} A betrug. Das Weston-Normalelement war von der Reichsanstalt geeicht.

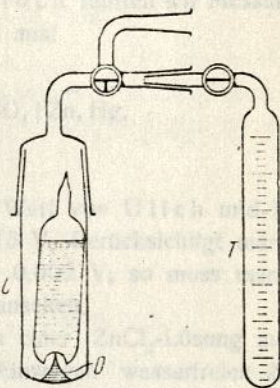


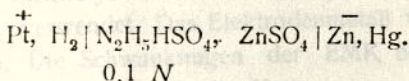
Fig. 2.

Jede Messung wurde in drei bei vier unabhängigen Versuchen wiederholt wobei die Unveränderlichkeit der EMK im Laufe einiger Stunden geprüft wurde. Die Reversibilität der gemessenen Potentiale wurde durch die Reproduzierbarkeit des früheren Wertes nach kurzer Polarisation der Elektroden bewiesen. Sämtliche Messungen führten wir in 0.1 N Lösungen bei einer Temperatur von $25 \pm 0.01^{\circ}$ aus. Die Temperaturkoeffizienten der EMK bestimmten wir im Bereiche von 15 bis 25° .

Messergebnisse

Wasserstoff. Wie oben bereits erwähnt, wurde das Wasserstoffpotential in $0.1 \text{ N } \text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ -Lösung gemessen. Es muss betont werden, dass, wie Ulich und Biastoch zeigten⁸, dieses Salz beim Auflösen in Hydrazin sich als zweibasische Säure verhält (ähnlich der H_2SO_4 in wässriger Lösung). Eine 0.1 N Lösung enthielt demnach $\frac{130.1}{2 \times 10} \text{ g } \text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ im Liter. Wurde nicht ganz wasserfreies Hydrazin verwendet, so liess sich eine schwache katalytische Zersetzung des Lösungsmittels durch das Platinschwarz der Elektroden

beobachten. Diese Zersetzung blieb aber völlig aus, wenn das Hydrazin, wie oben beschrieben, gereinigt wurde. Die Platinelektroden wurden vor den Versuchen kathodisch in wässriger H_2SO_4 -Lösung polarisiert und im Wasserstoffstrom getrocknet. Der Druck des die Lösung sättigenden Wasserstoffs betrug in allen Versuchen 760 mm. Zum Vergleich mit den Ergebnissen von Ulich und Biastoch führten wir Messungen der EMK mit zweiphasigem Zinkamalgaum aus:



Bei 0° fanden wir $E = 0.5502$ V. Der Wert von Ulich und Biastoch für 0,095 N Lösung betrug 0,5515 V. Berücksichtigt man die Korrektur der Konzentrationsdifferenz von 0,002 V, so muss man die Übereinstimmung als völlig befriedigend ansehen.

Zink. Diese Messungen wurden in einer ZnCl_2 -Lösung ausgeführt. Da aber das Handhaben kleiner Einwagen wasserfreien ZnCl_2 ein äusserst schwieriges ist, verwendeten wir das Hydrazinat $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ dieses Salzes. Franzen und Mayer¹¹ zeigten, dass diese Verbindung durch Einwirkung von Hydrazin auf ZnCl_2 -Lösungen erhalten werden kann. Als noch bequemer erwies sich jedoch folgende Methode. Wasserfreies Chlorzinkammiakat, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, wurde in geschlossenem Gefäss mit N_2H_4 bearbeitet, wonach der Überschuss des letzteren im Vakuum unter Temperaturerhöhung bis auf 40—50° gegen Ende des Vorganges abdestilliert wurde. Die Erfahrung lehrte, dass unter diesen Bedingungen ein völliges Verdrängen des Ammoniaks aus dem Kristallsolvat, unter Ersatz des Ammoniaks durch Hydrazin, stattfindet. Die Analyse des erhaltenen Produktes (Hydrazinbestimmung mit KJO_3 nach Bray und Cuy¹²) ergab folgende Resultate:

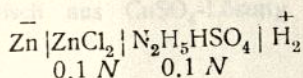
gefunden	für $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ berechnet
Zn : 32,59%	32,62%
N ₂ : 28,12%	28,00%

Als Elektrodenmetall wurde Zink von Kahlbaum mit frisch gereinigter

¹¹ H. Franzen u. O. Mayer, Z. anorg. Chem., **60**, 247 (1908).

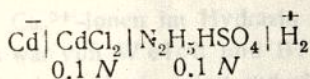
¹² W. Bray and E. Cuy, J. Am. Chem. Soc., **46**, 855 (1924).

Oberfläche verwendet. Die Schwankungen der EMK überschritten nicht 0.4 mV. Im Mittel wurde für die Kette



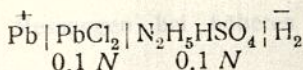
$E_{25^\circ} = 0.410_8$ V gefunden. $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ ergab sich als -0.0018 V/°C.

Cadmium. Als Elektrolyt wurde das analog dem Zinkpräparat erhaltene $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ verwendet. Das Elektrodenmetall war Cadmium von Kahlbaum (z. A.). Die Schwankungen der EMK betrugen nicht mehr als 0.4 mV. Im Mittel wurde für die Kette



$E_{25^\circ} = 0.097_1$ V gefunden. $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ ergab sich zu -0.0008 V/°C.

Blei. Das Potential wurde in 0.1 N Lösung von PbCl_2 bestimmt. Als Elektrodenmetall diente Bleiblech von Kahlbaum (z. A.) mit frischer Schnittoberfläche. Nach den Ergebnissen von Welch und Brodersen¹³ werden Bleisalze des Hydrazins allmählich reduziert. Während unserer Versuche fand eine Abscheidung des Metalls aus der Lösung, auch nach Verlauf mehrerer Stunden nicht statt. Die Schwankungen der EMK waren nicht höher als 0.2 mV. Im Mittel ergab sich für die Kette

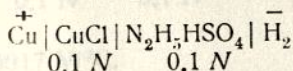


$E_{25^\circ} = 0.3487$ V. $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ wurde zu -0.0006 V/°C gefunden.

Kupfer. Eine Messung des Potentials von Cu/Cu^{2+} im Hydrazin ist unmöglich, da sämtliche Verbindungen des zweiwertigen Kupfers sofort vom Hydrazin reduziert werden. Die Lösung von CuCl in Hydrazin erwies sich als ziemlich beständig. Nach 2 bis 3 Stunden jedoch begann eine Ausscheidung von Metallspuren. Wohl als Folge davon waren die Schwankungen der EMK erheblicher und erreichten 1 bis 1.5 mV. Das CuCl wurde aus CuCl_2 (Kahlbaum) durch Reduktion mit SO_2 dargestellt, ohne Sauerstoffzutritt sorgfältig gewaschen

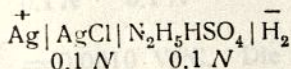
¹³ T. Welch and A. Brodersen, J. Am. Chem. Soc., **37**, 816 (1915).

und im Wasserstoffstrom unter erniedrigtem Druck getrocknet. Auf die Kupferelektroden (Kupferblech von Kahlbaum) wurde vor der Messung Kupfer elektrolytisch aus CuSO_4 -Lösung niedergeschlagen. Für die Kette:



wurde $E_{25^\circ} = 0.215_3$ V gefunden. $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0.0004$ V/°C. Messungen an einer gleichen Kette jedoch mit 0.01 N CuCl-Lösung ergaben $E_{25^\circ} = 0.163_7$ V. Die Differenz von 0.052 V zeugt davon, dass offenbar Bildung von Cu_2^{2+} -Ionen im Hydrazin nicht stattfindet.

Silber. Es war von Welch und Brodersen gefunden, dass alle Silbersalze durch Hydrazin sofort reduziert werden. Es erwies sich aber, dass unsere Versuchsbedingungen es erlauben, bei 5° eine während 10—20 min im Hydrazin beständige AgCl-Lösung zu erhalten. Die Potentialmessungen in einer solchen Lösung konnten natürlich nicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden. Jedoch war es möglich das Silberpotential an Elektroden aus Silberdraht, die elektrolytisch aus AgNO_3 —KCN-Lösung versilbert waren, bis auf 2—3 mV genau zu messen. Im Mittel fanden wir für die Kette

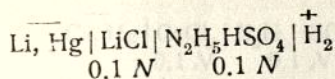


$E_{25^\circ} = 0.770$ V. Messungen bei höheren Temperaturen waren nicht möglich.

Lithium. Um das Lithiumpotential zu bestimmen wurden Messungen an einer Amalgamelektrode mit 0.035% Li im Amalgam durchgeführt. Das Verfahren zur elektrolytischen Amalgamgewinnung und die Gestaltung der Elektrode wurden in einer früheren Arbeit bereits beschrieben¹⁴. Die einzige Abänderung bestand darin, dass die Amalgamanalyse durch Zersetzung mit Wasser erfolgte. Die Zersetzung wurde in Gegenwart einer mit Iridiumschwarz überzogenen, zum Teil ins Amalgam tauchenden, Platinelektrode beschleunigt. Das Iridiumschwarz verhütete die Amalgamierung des Platins. Als Elektrolyt diente

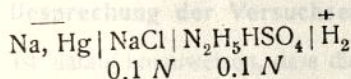
¹⁴ W. Pleskow, Acta Physicochimica URSS, 6, 1 (1937).

LiCl (ein sorgfältig getrocknetes Präparat von De-Haën). Im Mittel fanden wir für die Kette



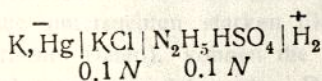
$$E_{25^\circ} = 1.249_1 \text{ V}; \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0.0017 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Natrium. Die Messungen wurden an elektrolytisch gewonnenem Amalgam mit 0.205% Na-Gehalt in 0.1 N NaCl-Lösung ausgeführt (das NaCl war von Kahlbaum). Die Potentialschwankungen betrugen nicht mehr als 0.5 mV. Im Mittel ergab sich für die Kette



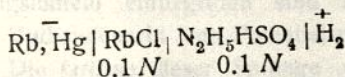
$$E_{25^\circ} = 0.996_7 \text{ V}; \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0.00045 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Kalium. Das Potential wurde an einem elektrolytisch dargestellten Amalgam mit 0.2216% K gemessen. Als Elektrolyt diente 0.1 N KCl-Lösung (KCl von Kahlbaum). Die Kette



ergab $E_{25^\circ} = 0.971_4 \text{ V}; \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0.0010 \text{ V/}^\circ\text{C}$. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse war im Bereich von 0.5 mV.

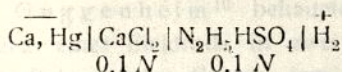
Rubidium. Der Rubidiumgehalt im Amalgam betrug 2.695×10^{-5} Grammäquivalente per g Hg. Das Elektrolyt war eine 0.1 N RbCl-Lösung (RbCl von Kahlbaum). Wie im Falle des flüssigen Ammoniaks erwies sich das Rubidiumamalgam-Potential als durchaus beständig und war bis auf 0.2 mV genau reproduzierbar. Im Mittel erhielten wir für die Kette:



$$E_{25^\circ} = 0.9317; \frac{\Delta E}{\Delta t} = 0.0009 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Calcium. Die Messungen wurden mit einem 0.0253% Ca enthaltendem Amalgam in 0.1 N CaCl_2 -Lösung ausgeführt (CaCl_2 — ein

Präparat von De-Haënen). Die Potentialschwankungen erreichten einen erheblichen Wert, bis zu 1.5 mV. Im Mittel ergab die Kette



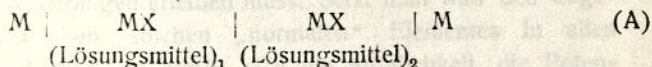
$$E_{27.0} = 1.057 \text{ V}; \frac{\Delta E}{\Delta T} = 0.0008 \text{ V/}^\circ\text{C}.$$

Quecksilber. Ein Versuch das Quecksilberpotential zu messen hatte keinen Erfolg, da alle Quecksilbersalze (des ein- und zweiwertigen Quecksilbers) sofort mit dem Hydrazin unter Abscheidung von metallischem Quecksilber reagierten.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Vor allem ist darauf hinzuweisen, dass die mangelnden Kenntnisse über die Aktivitätskoeffizienten (in zahlreichen Fällen auch über die Leitfähigkeitskoeffizienten) der Lösungen im Hydrazin, eine Berechnung der genauen Werte von Normalpotentialen unmöglich machen. Insofern wir alle Messungen in 0.1 N Lösungen ausführten, die hohe Ionisationsfähigkeit des Hydrazins aber das Vorhandensein erheblicher Unterschiede der individuellen Aktivitätskoeffizienten wohl vermuten lässt, insbesondere für die untersuchten starken Elektrolyte (dies bestätigen auch konduktometrische Daten), können die gemessenen EMK-Werte den Normalpotentialen gleichgesetzt werden. Der Fehler, den wir dabei gelten lassen, wird kaum einige Zentivolt übertreffen.

Bekanntlich begegnet der Vergleich von Potentialen einzelner Elektroden in verschiedenen Lösungsmitteln grossen Schwierigkeiten. Die theoretische Berechnung der EMK der Kette:



muss, wie Lange und Misčenko¹⁵ zeigten, die Glieder mit in Betracht ziehen, die in die Werte der Solvationsenergie eines Ions M⁺ in beiden Lösungsmitteln einbegriffen sind und im Zusammenhang stehen mit dem Vorhandensein von Potentialsprüngen an der Grenze: Lösung/Vakuum. Die Grösse dieser Sprünge und deren Differenz für zwei Lösungsmittel kann gegenwärtig nicht bestimmt werden. Anderer-

¹⁵ E. Lange und K. Misčenko, Z. physik. Chem., A 149, 1 (1930).

seits ist die unmittelbare Messung der EMK einer solchen Kette wegen der unbestimmten Potentialdifferenz, die an der Grenze beider Lösungen entsteht, unmöglich. Guggenheim¹⁶ behauptete, dass der Begriff von Potentialdifferenz einer Elektrode in zwei Lösungen oder von einem Diffusionspotential an der Grenze zweier verschiedener Lösungen prinzipiell keinen Sinn habe und darum überhaupt nicht gemessen werden könne. Wir sind jedoch der Meinung, dass eine derartige Behauptung nicht richtig ist und dem Wesen nach metaphysisch ist. Es ist daran nicht zu zweifeln, dass das Potential an allen drei Trennungsgrenzen der Kette A wirklich existiert. Die Tatsache, dass wir heute nicht instande sind, genau den Wert des Diffusionspotentials zu berechnen, kann nicht die prinzipielle Unmöglichkeit einer solchen Berechnung in Zukunft vorausbestimmen. Man kann nämlich vermuten, dass es schliesslich gelingen wird ein Modell einer Flüssigkeit zu schaffen, welches den Schluss über die Grösse des Potentialsprunges an deren Grenzfläche mit dem Vakuum gestatten wird. Würden wir Guggenheims Behauptung annehmen, so bedeutete dieses, dass ein Vergleich der Potentiale einzelner Elemente in verschiedenen Lösungsmitteln überhaupt unmöglich sei, und die Frage darüber, welchen Elementen die Änderung der Spannungsreihe in verschiedenen Lösungsmitteln zu verdanken sei, bliebe offen. Indessen kann diese Frage, wenn auch nicht ganz genau, schon jetzt beantwortet werden. Man kann annehmen, dass das Normalpotential eines Elementes, das einwertige Ionen mit grossem Radius bildet, die keine Neigung aufweisen beständige Komplexverbindungen mit irgend einem Lösungsmittel zu bilden, beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen minimale Änderungen erleiden muss. Setzt man nun den abgelesenen Wert eines eben solchen „normalen“ Elementes in allen Lösungsmitteln gleich Null, so ergibt sich die Möglichkeit, die Potentialverschiebungen verschiedener Elemente in der Spannungsreihe ganz bestimmten Ionen zuzuschreiben. In einer früheren, gemeinsam mit Monossohn¹⁷ vom Verfasser ausgeführten Arbeit, wurde als ein solches „normales“ Element Blei gewählt. Heute erscheint es viel zweckmässiger als solches Rubidium zu verwenden, — ein Element, das grosse einwertige Ionen mit geringer Solvatationsenergie bildet,

¹⁶ E. Guggenheim, J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929).

¹⁷ W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, **1**, 871 (1935).

die mit keinem der bekannten Lösungsmittel Komplexverbindungen eingehen¹⁸. Wie Sokolov¹⁹ zeigte, ist bei Einwirkung von Alkalimetallionen auf die Molekeln des Lösungsmittels der Einfluss von Austauschkräften kaum anzunehmen, — eine Tatsache, die auch dahin zielt, die Potentialverschiebung dieser Metalle beim Lösungsmittelwechsel zu verringern.

In Tabelle 1 sind die in Hydrazin erhaltenen Werte der Potentiale zusammengestellt, bezogen auf das Potential des Rubidiums, welches gleich 0 gesetzt wurde.

Tabelle 1

Element	$E_{N_2H_4}$	E_{NH_3}	E_{H_2O}	$E_{N_2H_4} - E_{H_2O}$	$E_{NH_3} - E_{H_2O}$
Li	—0.19	—0.31	—0.09	—0.10	—0.22
K	—0.01	—0.05	0.01	—0.02	—0.06
Rb	0	0	0	0	0
Ca	0.10	0.29	0.16	—0.06	0.13
Na	0.18	0.08	0.22	—0.04	—0.14
Zn	1.60	1.40	2.17	—0.57	—0.77
Cd	1.91	1.73	2.53	—0.62	—0.80
H	2.01	1.93	2.93	—0.92	—1.00
Cu/Cu ⁺ . .	2.23	2.34	3.45	—1.22	—1.11
Cu/Cu ²⁺ . .	—	2.36	3.28	—	—0.92
Pb	2.36	2.25	2.80	—0.44	—0.55
Hg/Hg ²⁺ . .	—	2.68	3.79	—	—1.11
Ag	2.78	2.76	3.74	—0.96	—0.98
J	—	3.38	3.51	—	—0.13
Br	—	3.76	4.01	—	—0.25
Cl	—	3.96	4.29	—	—0.33

¹⁸ Noch günstiger wäre die Wahl von Cäsium als Normalelement, jedoch wurde das Ergebnis der ersten Bestimmung des normalen Potentials von Cäsium in Wasser von Bent, Forbes und Forziati (J. Am. Chem. Soc., **61**, 709, 1939) bereits nach Abschluss des experimentellen Teils vorliegender Arbeit veröffentlicht. Die Verwandtschaft der Eigenschaften des Cäsiums mit denen des Rubidiums lässt vermuten, dass der Ersatz eines Elements durch ein anderes keine erheblichen Änderungen herbeiführen dürfte.

¹⁹ N. D. Sokolov, Diss. 1939—1940. Karpow-Institut für physikalische Chemie.

Bei der Berechnung benutzten wir die Daten von Lewis und Kraus²⁰, Lewis und Keyes²¹, Lewis und Argo²² und Drucker und Luft²³ über Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und reinen Metallen. Die Konzentrationen der von uns verwendeten Amalgame stimmten mit denen von den erwähnten Verfassern angewandten überein. Als Vergleichswert führten wir in der Tabelle die von uns früher erhaltenen Normalpotentiale in flüssigem Ammoniak an (ebenfalls bezogen auf das Rubidiumpotential), sowie die Potentiale in Wasser und entsprechende Potentialverschiebungen.

Eine Betrachtung der Tabelle 1 zeigt, dass alle Hauptfolgerungen, die wir früher bezüglich des Ammoniaks machten, auch für das Hydrazin gelten. Hier lassen sich ebenfalls sämtliche untersuchte Elemente bedingungsweise in drei Gruppen einteilen:

1. Gruppe der Alkalimetalle und des Calciums, deren Potentiale in Hydrazin sehr wenig von denen in Wasser verschieden sind. Wie oben erwähnt bilden diese Elemente keine beständigen Kristallsolvate mit einem dieser drei Lösungsmittel, die Gegenwart spezifischer chemischer Kräfte bei ihrer Ionensolvatation ist nicht zu vermuten.

2. Gruppe der Elemente, deren Potentiale im Hydrazin wie auch in flüssigem Ammoniak etwas nach der negativen Richtung hin verschoben sind. Hierzu gehören Zink, Cadmium und zum Teil Blei. Bekanntlich bilden Zink und Cadmium ziemlich beständige Komplexverbindungen mit Hydrazin und Ammoniak, jedoch ist der Wert der Potentialverschiebungen kein besonders hoher (0.5—0.8 V).

3. Eine Gruppe, die aus Wasserstoff, Kupfer, Silber (in flüssigem Ammoniak — auch Quecksilber) besteht, deren Potentialverschiebung in Richtung der unedlen Metalle besonders hoch liegt, und für Kupfer sogar -1.22 V erreicht. In allen diesen Fällen haben wir es mit einer scharf ausgeprägten spezifischen Wirkung zwischen Kation und Lösungsmittel zu tun, die zur Bildung beständiger Komplexe sowohl in der Lösung, als auch in Gestalt von Kristallsolvaten führt. Hier müssen chemische Kräfte eine durchaus wesentliche Rolle spielen. Besonders müssen an dieser Stelle die Potentiale von Wasserstoff und Kupfer erwähnt werden. Die Verschiebungen des Wasserstoffpotentials im Hydra-

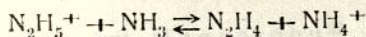
²⁰ G. Lewis and C. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **32**, 1459 (1910).

²¹ G. Lewis and F. Keyes, J. Am. Chem. Soc., **34**, 119 (1912).

²² G. Lewis and K. Argo, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1983 (1915).

²³ K. Drucker u. F. Luft, Z. physik. Chem., **121**, 307 (1925).

zin und im Ammoniak sind fast gleich gross. Dieses stimmt ausgezeichnet mit der Tatsache überein, dass die Reaktion:



umkehrbar ist, was von der annähernd gleichen Bindungsfestigkeit des Protons im Ammonium- wie auch im Hydrazoniumion zeugt. Die Ammonolyse des schwefelsauren Hydrazins durch flüssiges Ammoniak erfolgt quantitativ nur dank der völligen Unlöslichkeit des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im NH_3 . Die hohe Beständigkeit des Hydrazoniumions bedingt (wie auch im Falle des flüssigen Ammoniaks) ein Fehlen anomaler Leitfähigkeit von Säuren im Hydrazin.

Das Cu/Cu^+ -Potential ist im Hydrazin dermassen verschoben, dass innerhalb der Spannungsreihe das Kupfer sich als vor dem Blei stehend erweist. Wir bestätigen diese Tatsache durch unmittelbaren Versuch. Eine Kupferplatte, die in eine Lösung von PbCl_2 in Hydrazin getaucht wurde, bedeckte sich rasch mit Bleikristallen und in der Lösung konnte man Cu^+ -Ionen feststellen. Der hohe Wert der Verschiebung (-1.22 V) zeugt davon, dass die Solvatationsenergie der Kupferionen in Hydrazin besonders gross ist.

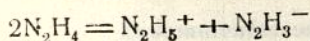
Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ältere Arbeiten von Kahlenberg²¹ sowie Neustadt und Abegg³, die die EMK von Ketten in Pyridin und Anilin untersuchten, den Schluss zu ziehen erlauben, dass auch in diesen Lösungsmitteln bedeutende Potentialverschiebungen zu verzeichnen sind, deren Charakter denjenigen, die wir in Ammoniak und Hydrazin fanden, nahe liegt. Wir kommen somit zu dem Schluss, dass es eine gewisse Gruppe aus Ammoniak und verwandten Verbindungen bestehender Lösungsmittel gibt, deren Spannungsreihen einander nahe liegen, von den Potentialen in Wasser aber wesentlich verschieden sind.

Es ist zu vermuten, dass in Lösungsmitteln anderer Art (z. B. saurer Natur) noch eigentümlichere Sonderheiten festzustellen sein werden. Untersuchungen in dieser Richtung werden z. Z. ausgeführt.

Die Eigendissoziation des Hydrazins

Zum Schluss wollen wir kurz die Frage über den Wert der Eigendissoziation des Hydrazins, die nach der Gleichung

²¹ L. Kahlenberg, J. Phys. Chem., 3, 379 (1899).

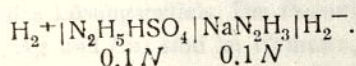


erfolgt, beleuchten.

Wie Verfasser, gemeinsam mit Monossohn²⁵, zeigte, ist die Konstante der Eigendissoziation von Ammoniak äusserst gering

$$(\text{C}_{\text{NH}_4} + \text{C}_{\text{NH}_2^-} = 1.9 \times 10^{-33} \text{ bei } -50^\circ).$$

Um eine ähnliche Frage bezüglich der Hydrazindissoziation zu lösen, wurde die EMK einer säure-alkalischen Kette in Hydrazin gemessen



Eines der Halbelemente dieser Kette bestand aus einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von Natriumhydrazid (das in Bezug auf Hydrazin das Analogon dem NaOH in Wasser bildet). Die Messungen wurden an Hand der oben beschriebenen Methode ausgeführt, wobei die NaN_2H_3 -Lösung durch Auflösen einer Na-Einwage in Hydrazin im Apparat selbst bereitete wurde. Infolge der merklichen Zersetzung der alkalischen Lösung konnten die Messungen nicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden. Im Mittel erhielten wir

$$E_{25^\circ} = 1.282 \text{ V.}$$

Dieser Wert erlaubt es, die Grösse der Dissoziationskonstante des Hydrazins zu schätzen:

$$K_{\text{N}_2\text{H}_4} = \text{C}_{\text{N}_2\text{H}_5} + \text{C}_{\text{N}_2\text{H}_3^-} \simeq 2 \times 10^{-25}.$$

Die Dissoziation des Hydrazins ist offenbar viel grösser als diejenige des flüssigen Ammoniaks, obwohl kleiner als die des Wassers. Diese Tatsache ist wohl geeignet eine Erklärung zu bieten für die Unmöglichkeit im Hydrazin beständige Lösungen von Alkalimetallen zu erhalten, obwohl die Verschiebung des Potentials des Wasserstoffs im Hydrazin praktisch mit der im flüssigen Ammoniak übereinstimmt. Es sei darauf hingewiesen, dass beim Auflösen von Natrium in Hydrazin (unter Bildung von NaN_2H_3) an der Metalloberfläche ein blaues Häutchen deutlich zu beobachten war, was möglicherweise der Bildung einer unbeständigen Lösung des Metalls im Hydrazin zuzuschreiben ist.

²⁵ W. Pleskow u. A. Monossohn, Acta Physicochimica URSS, 1, 713 (1935).

Zusammenfassung

1. Es wurden die Potentiale von Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd, Pb, H, Cu und Ag in wasserfreiem Hydrazin bestimmt.

2. Um die Potentiale in verschiedenen Lösungsmitteln zu vergleichen, wurde als „Normal“-Element Rubidium in Vorschlag gebracht.

3. Ein Vergleich der Potentiale in Hydrazin mit den Potentialen in Wasser und flüssigem Ammoniak bestätigte die frühere Annahme bezüglich der Möglichkeit erheblicher Änderungen der Normalpotentiale beim Wechsel des Lösungsmittels. Die Potentiale einer Anzahl Elemente (besonders H_2 , Ag und Cu) sind im Hydrazin, im Vergleich zum Wasser, stark in negativer Richtung verschoben. Dabei ist für das Kupfer die Grösse der Verschiebung noch höher als im flüssigen Ammoniak.

4. Die Potentialverschiebungen im Hydrazin entsprechen völlig der chemischen Einwirkung des N_2H_4 auf die entsprechenden Kationen.

5. Es ist näherungsweise der Wert der Konstante der elektrolytischen Dissoziation von Hydrazin bestimmt worden. Deren höherer Wert im Vergleich zum flüssigen Ammoniak gibt eine Erklärung für die Unbeständigkeit von Alkalimetall-Lösungen in Hydrazin.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Laboratorium nichtwässriger Lösungen,
Moskau.

Eingegangen am
16. September 1940.

Die Gewinnung der Expositionszeiten beruht auf folgenden Überlegungen: Oxydation der Substanz, deren photochemische Eigenschaften bestimmt werden sollen, führt zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften. Wird sie aus der Strahlung absorbiert, dann wird die Menge der Substanz, die die Strahlung absorbiert, durch die photochemische Reaktion verändert.

Die Energie der absorbierten Photonen ist gleich der Energie der photochemischen Reaktion. Die photochemische Reaktion ist ein Prozess, bei dem die Substanz in einen Zustand übergeht, in dem sie die Strahlung absorbiert. Seine Strahlung wird in einem viel schwächeren Ausmass als die ursprüngliche Strahlung absorbiert, weil durch die photochemische Reaktion die Substanz in einen Zustand übergeht, in dem sie die Strahlung absorbiert.

2) Die Voraussetzung (1) ist nicht die, dass die photochemische Reaktion die Absorption von Photonen aus der Strahlung verändert. Bsp. bei Vakuumgeräten der Ultraviolett-Strahlung, die durch die photochemische Reaktion verändert wird.

Vgl. auch Enzymologia, Bd. 5, 17 (1939).