

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В БЕЗВОДНОМ ГИДРАЗИНЕ

В. А. Плесков

Несмотря на значительный интерес, представляемый вопросом о зависимости нормальных электродных потенциалов от природы растворителя, число экспериментальных работ, посвященных его разрешению, весьма невелико и накопленный в них материал ни в коей мере не является достаточным. Ряд авторов — Изгарышев [1], Фёрнесс, Хардман и Ньюберри [2], Нейштадт и Аббег [3] и особенно Хартлей, с сотрудниками [4] изучал потенциалы в метиловом и этиловом спиртах, причем найденные ими значения потенциалов сравнительно мало отличались от потенциалов в воде. В связи с этим Нейштадт и Аббег, а в недавнее время Ухара [5] высказывали утверждения о том, что вообще величина нормального потенциала практически не должна зависеть от свойств растворителя. Между тем несомненно, что, поскольку свободная энергия перехода иона металла из электрода в раствор включает в себя энергию сольватации, замена растворителя может сильно изменить значение нормальных потенциалов в тех случаях, когда свойства нового растворителя значительно отличаются от свойств предыдущего. Действительно, как было показано нами ранее [6], переход от воды к жидкому аммиаку сопровождается резкими сдвигами потенциалов ряда элементов, стоящими в тесной связи с величиной сродства соответствующих ионов (в растворе или в кристаллосольватах) к этим растворителям.

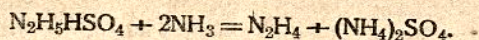
Настоящая работа ставила своей целью изучение электродных потенциалов в безводном гидразине — одном из простейших неорганических растворителей, сильно отличающихся по своим свойствам от воды. Резко выраженная способность гидразина образовывать прочные гидразинаты с солями многих металлов и близость его к аммиаку позволяли предполагать, что обнаруженные нами сдвиги потенциалов в жидком аммиаке должны иметь место и в гидразине.

Благодаря высокой диэлектрической постоянной гидразина (58,5 при 0°), растворы солей в нем, как показали измерения электропроводности, проведенные Вальденом и Хильгертом [7], хорошо диссоциированы. Улих и Биастох [8] показали, что теория Дебая — Гюккеля удовлетворительно применима к растворам $N_2H_5HSO_4$ в гидразине уже при концентрациях порядка 0,1 N. Высокая степень ионизации растворов в значительной мере устраняет затруднения, связанные с неизученностью коэффициентов активности в гидразине.

Экспериментальная часть

Безводный гидразин готовился по методу, впервые указанному Брауном и Уэлчем [9], путем аммонолиза сернокислого гидразина жидким аммиаком при низкой температуре. С этой целью перекристаллизованный и высушенный в токе водорода при 120° $N_2H_5HSO_4$ (чист. для анализа) смешивался с равным количеством промытого соляной кислотой и прокаленного кварцевого песка, помещался в воронку экстрактора для сжиженных газов [10] и экстрагировался безводным жидким аммиаком при температуре

около -40° . Экстракция продолжалась около часа, причем извлекалось до 95% N_2H_4 согласно уравнению:



Полученная смесь NH_3 и N_2H_4 подвергалась многократной фракционированной разгонке под уменьшенным давлением над окисью бария в атмосфере водорода, после чего гидразин перегонялся в вакууме и хранился в запаянных ампулах.

Приготовленный по этому методу растворитель обладал температурой плавления $+1,85^\circ$ и удельной проводимостью $5,5 - 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что соответствует данным Улиха и Биастоха. Опыт показал, что хранение гидразина в запаянных ампулах в течение месяца практически не повышало его проводимости, что свидетельствует об отсутствии разложения.

Прибор, применявшийся при измерениях, схематически изображен на рис. 1. Он состоял из полуэлементов А и В, соединенных глухим шлифом С. В виду того что в литературе отсутствуют данные о подвижностях отдельных ионов в гидразине, нам пришлось пренебречь величиной диффузионного потенциала, отказавшись от обычного

средства его подавления, — включения промежуточного раствора соли, ионы которой обладают одинаковыми подвижностями. В полуэлементе А находился электрод сравнения. В качестве такового первоначально был использован сульфатный электрод II рода

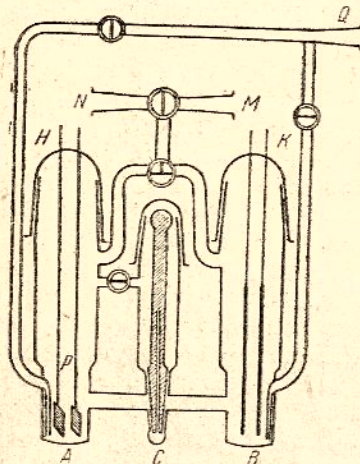


Рис. 1

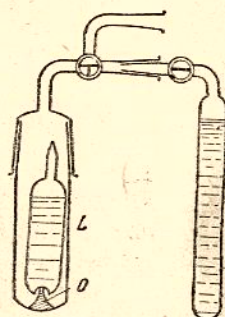
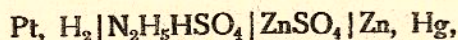


Рис. 2

$Zn | ZnSO_4, N_2H_5HSO_4$, предложенный Улихом и Биастохом; хотя он обладал хорошо воспроизводимым потенциалом, но практически оказалось удобнее пользоваться вместо него нормальным водородным электродом. Последний состоял из пары платиновых платинированных электродов Р, погруженных в раствор сернокислого гидразина, насыщенный водородом. Наша работа подтвердила данные Улиха и Биастоха о том, что потенциал подобного электрода является устойчивым и воспроизводится с точностью до 0,1 mV. В полуэлементе В находилась пара электродов из исследуемого металла. Перед началом опыта в оба полуэлемента помещались навески соответствующих солей, затем вставлялись (на шлифах Н и К) электроды. Для введения гидразина служила специальная градуированная пипетка Т (рис. 2). Ампула с гидразином, дно которой имело тонкостенное, вдавленное внутрь углубление, помещалась на стеклянное острие О трубки L, соединенной с пипеткой Т. После тщательной откачки ампула разбивалась коротким ударом по дну трубки L и гидразин перегонялся в пипетку Т. Заполненная пипетка Т присоединялась к нормальному шлифу N основного прибора (рис. 1) и последний откачивался через шлиф М до высокого вакуума. Затем он охлаждался (жидким аммиаком) до -40° , и из Т в оба полуэлемента поочередно перегонялось необходимое количество гидразина, объем которого отсчитывался (с точностью до 0,05 см³) в пипетке. Во избежание перебрасывания жидкости из пипетки, верхний слой гидразина осторожно обогревался струей теплого воздуха (при помощи сушилки типа „Фен“). Перегонка в вакууме и при температуре не выше 20° устраняла опасность разложения и загрязнения гидразина. Затем прибор заполнялся через Q сухим и чистым электролитическим водородом и помещался в термостат. Гидразин плавился, растворы перемешивались и насыщались водородом, и э. д. с. цепи измерялась с точностью до 0,0001 mV при помощи обычной компенсационной схемы; нуль-инструментом служил зеркальный гальванометр чувствительностью 10^{-10} А, нормальный элемент Вестона имел паспорт Reichsanstalt. В каждом случае производился 3—4 самостоятельных опыта, во время которых постоянство э. д. с. контролировалось в продолжение нескольких часов. Обратимость измеряемых потенциалов доказывалась также возвращением их к прежнему значению после кратковременной поляризации электродов. Все измерения проведены в 0,1 N растворах, при $25 \pm 0,01^\circ$ С; температурные коэффициенты э. д. с. определялись в интервале $15-25^\circ$.

Результаты измерений

Водород. Как было указано выше, измерение потенциала водорода производилось в 0,1 *N* растворе $N_2H_5HSO_4$. Следует подчеркнуть, что, как показали Улих и Биастох [8] эта соль при растворении в гидразине функционирует как двухосновная кислота (аналог H_2SO_4 в водных растворах), так что 0,1 *N* раствор ее содержал $\frac{130 \cdot 1}{2 \cdot 10}$ грамм $N_2H_5HSO_4$ в 1 л. При применении не вполне обезвоженного гидразина наблюдалось слабое каталитическое разложение растворителя платиновой чернью, покрывавшей электроды. Однако оно совершенно не происходило, если гидразин был очищен, как указано выше. Платиновые электроды перед опытами катодно поляризовались в водном растворе H_2SO_4 и сушились в токе водорода. Давление водорода, насыщавшего раствор, во всех опытах равнялось 760 мм. Для сравнения с данными Улиха и Биастоха нами были измерены э. д. с. цепи с двухфазной амальгамой цинка:

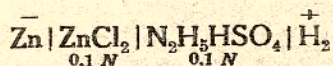


причем было найдено (при 0°) $E = 0,5502$ V; Улих и Биастох для 0,095 *N* раствора нашли $E = 0,5515$ V; поправка на различие концентраций равна около 0,002 V, так что совпадение может рассматриваться как вполне удовлетворительное.

Цинк. Измерения производились в растворе $ZnCl_2$, причем, в виду трудности работы с малыми навесками безводного $ZnCl_2$, вместо последнего применялся гидразинат $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$. Как показали Францен и Майер [11], это соединение может быть получено действием гидразина на растворы $ZnCl_2$. Еще более удобным оказался, однако, следующий метод. Безводный аммиакат хлористого цинка, $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$, обрабатывался (в замкнутой аппаратуре) безводным N_2H_4 и избыток последнего отгонялся в вакууме с повышением температуры (в конце) до 40—50°. В этих условиях происходило полное вытеснение аммиака из кристаллосольвата с замещением его гидразином. Анализ полученного продукта (определение гидразина с KJO_3 по методу Брей и Кай [12]) дал следующие результаты:

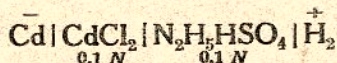
Найдено	Следует для $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$
Zn: 32,59%	32,62%
N: 28,12%	28,00%

В качестве электродов применялся цинк Кальбаума со свежоочищенной поверхностью. Колебания э. д. с. не превосходили 0,4 mV. В среднем для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,410_8$ V; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0018$ V/град.

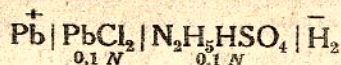
Кадмий. В качестве электролита применялся гидразинат $CdCl_2 \cdot 2N_2H_4$, полученный аналогично препарату цинка. Электроды — металл Кальбаума „pro analyse“. Колебания э. д. с. не превышали 0,4 mV. В среднем для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,097_1$ V; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0008$ V/град.

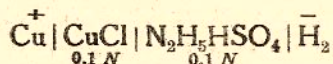
Свинец. Потенциал определялся в 0,1 *N* растворе $PbCl_2$, электродами служил листовой свинец Кальбаума „pro analyse“, со свежей поверхностью разреза. По данным Уэлча и Бродерсена [13], соли свинца

медленно восстанавливаются гидразином; в наших опытах выделение металла из раствора не происходило даже по прошествии многих часов. Колебания э. д. с. не превосходили 0,2 mV. В среднем для цепи:



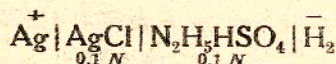
было найдено $E_{25^\circ} = 0,3487\text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0006\text{ V/град.}$

Медь. Измерение потенциала $\text{Cu} | \text{Cu}^{++}$ в гидразине невозможно, так как все соединения двухвалентной меди немедленно восстанавливаются гидразином. Раствор CuCl в гидразине оказался довольно устойчивым, однако через 2—3 часа начиналось выделение следов металла. Очевидно, в связи с этим колебания э. д. с. были более значительны, достигая 1—1,5 mV. CuCl была приготовлена из CuCl_2 (Кальбаум) восстановлением, тщательно промыта без доступа кислорода и высушена в токе водорода под уменьшенным давлением. Медные электроды (жесть Кальбаума) перед измерениями покрывались медью электролитически в растворе CuSO_4 . Для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,215_3\text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = -0,0004\text{ V/град.}$ Измерения с аналогичной цепью, содержащей 0,01 N раствор CuCl , дали $E_{25^\circ} = 0,163_7\text{ V}$. Разность равна 0,052 V, что свидетельствует, повидимому, о том, что образование ионов Cu_2^{++} в гидразине не происходит.

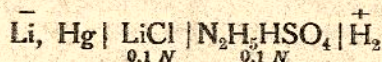
Серебро. Уэлч и Бродерсен нашли, что все соли серебра немедленно восстанавливаются гидразином. В наших условиях оказалось, однако, что при $+5^\circ$ возможно получить раствор AgCl в гидразине, устойчивый в течение 10—20 мин. Естественно, что измерения потенциала с таким раствором не могли быть проведены с большой точностью. Все же оказалось возможным измерить потенциал серебра (электроды из серебряной проволоки, покрытые электролитически из раствора $\text{AgNO}_3 + \text{KCN}$) с точностью до 2—3 mV. В среднем для цепи:



было найдено $E_{25^\circ} = 0,770\text{ V}$.

Измерение при более высокой температуре провести было невозможно.

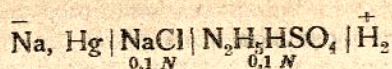
Литий. Для определения потенциала лития были проведены измерения с амальгамным электродом, при концентрации Li в амальгаме 0,035%. Методика электролитического получения амальгамы и устройство электрода были описаны ранее [14]; единственное изменение состояло в том, что анализ амальгамы производился путем разложения ее водой, ускорявшегося благодаря присутствию платинового электрода, покрытого иридиевой чернью, частично погруженного в амальгаму (иридиевая чернь препятствовала амальгамированию платины). Электролитом служил LiCl (тщательно высушенный препарат де-Гаена). В среднем для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 1,249_1\text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0017\text{ V/град.}$ Колебания потенциала не превышали 0,5 mV.

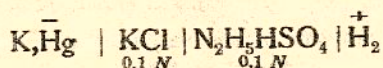
Натрий. Измерения были проведены с электролитически полученной амальгамой, содержащей 0,205% Na, в 0,1 N растворе NaCl (Кальбаум). Колебания потенциала не превышали 0,5 mV.

В среднем для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,996_7 \text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,00045 \text{ V/град.}$

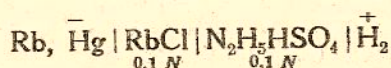
Калий. Потенциал измерялся с электролитически полученной амальгамой, содержащей 0,2216% К. Электролит — 0,1 N раствор KCl (Кальбаум). Для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,971_4 \text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0010 \text{ V/град.}$ Воспроизводимость измерений лежала в пределах 0,5 mV.

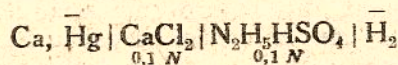
Рубидий. Содержание Rb в амальгаме равнялось $2,695 \cdot 10^{-5}$ грамм-эквивалентов Rb на грамм Hg. Электролит — 0,1 N раствор RbCl (Кальбаум). Как и в случае жидкого аммиака, потенциал амальгамы рубидия оказался весьма постоянным и воспроизводился с точностью до 0,2 mV.

В среднем для цепи



было найдено $E_{25^\circ} = 0,9317 \text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0009 \text{ V/град.}$

Кальций. Измерения были проведены с амальгамой, содержащей 0,0253% Ca, в 0,1 N растворе CaCl_2 (препарат де-Гаена). Колебания потенциала были более значительны, до 1,5 mV. В среднем для цепи



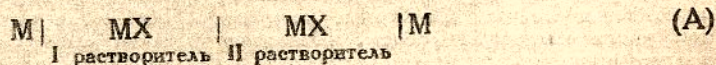
было найдено $E_{25^\circ} = 1,057 \text{ V}$; $\frac{\Delta E}{\Delta t} = 0,0008 \text{ V/град.}$

Ртуть. Попытка измерить потенциал ртути потерпела неудачу, так как все соли ртути (одно- и двухвалентной) немедленно реагировали с гидразином с выделением металлической ртути.

Обсуждение результатов

Прежде всего следует указать, что неисследованность коэффициентов активности (а во многих случаях и коэффициентов электропроводности) растворов в гидразине делает невозможным вычисление точных значений нормальных потенциалов. Поскольку, однако, все наши измерения были произведены в 0,1 N растворах, а высокая ионизирующая способность гидразина делает мало вероятным существование больших отличий в индивидуальных коэффициентах активности исследованных нами сильных электролитов (что подтверждается также кондуктометрическими данными), можно считать, что измеренные нами величины э. д. с. могут быть приравнены к нормальным потенциалам; ошибка, допускаемая при этом, едва ли превышает нескольких сотых вольта.

Как известно, сравнение потенциалов отдельных электродов в различных растворителях наталкивается на большие трудности. Теоретическое вычисление э. д. с. цепи



должно учитывать члены, входящие, как показали Ланге и Мищенко [15], в выражения для энергии сольватации иона в обоих растворителях и связанные с наличием скачков потенциала на границе раствор/вакуум. Величина этих скачков, а также их разность для пары растворителей в настоящее время определена быть не может. С другой стороны, непосредственное измерение э. д. с. подобной цепи невозможно из-за неопределенной разности потенциалов, возникающей на границе обоих растворов. Гуттенхеймом [16] было высказано утверждение, что понятия о разности потенциалов одного электрода в двух растворителях или о диффузионном потенциале на границе двух различных растворов принципиально лишены смысла и не могут быть выражены в терминах объективной реальности. Нам представляется, однако, что подобное утверждение является неверным и метафизическим по существу. Несомненно, что потенциалы на всех трех границах раздела цепи (А) реально существуют. То, что в данный момент мы лишены возможности точно вычислить величину диффузионного потенциала, еще не предопределяет принципиальную невозможность проведения подобного вычисления в будущем, так как можно полагать, что со временем удастся построить модель жидкости, позволяющую сделать заключение о величине скачка потенциала на границе ее с вакуумом. Принятие положения Гуттенхейма означало бы, что сравнение потенциалов отдельных элементов в различных растворителях вообще невозможно и оставляло бы открытым вопрос о том, каким именно элементам обязаны изменения рядов напряжения в различных растворителях. Между тем ответ на этот вопрос, хотя и не вполне точный, может быть дан уже сейчас. Можно предполагать, что нормальный потенциал элемента, образующего одновалентные ионы большого радиуса, не проявляющие склонности к образованию прочных комплексов ни с одним растворителем, должен претерпевать минимальные изменения при переходе от одного растворителя к другому. Принятие за нуль отсчета потенциала именно подобного „нормального“ элемента во всех растворителях позволяет отнести сдвиги потенциалов различных элементов в рядах напряжений за счет вполне определенных ионов. В прежней работе автора совместно с Моносоном [17] в качестве „нормального“ элемента был выбран свинец. В настоящее время представляется значительно более рациональным в качестве такового взять рубидий — элемент, образующий большие одновалентные ионы, не дающие комплексов ни с одним из известных растворителей, энергия сольватации которых минимальна¹. Как было показано Соколовым [19], при взаимодействии ионов щелочных металлов с молекулами растворителя влияние обменных сил мало вероятно, что также должно уменьшать сдвиг потенциалов этих металлов при замене растворителя.

В табл. 1 приведены полученные нами значения потенциалов в гидразине, отнесенные к потенциалу рубидия, принятому за 0. При вычислении были использованы данные Льюиса и Крауса [20], Льюиса и Кейса [21], Льюиса и Арго [22] и Друкера и Луфта [23] о разностях потенциалов между амальгамами и чистыми металлами; концентрации амальгам, применявшихся нами, совпадали с концентрациями, использованными этими авторами. Для сравнения в таблице приведены полученные нами ранее значения нормальных потенциалов в жидком аммиаке (также отнесенные к потенциалу рубидия), потенциалы в воде и соответствующие сдвиги потенциалов.

¹ Еще более удачным является выбор в качестве нормального элемента цезия, однако результат первого определения нормального потенциала цезия в воде был опубликован Бентом, Форбсом и Форциати [18] уже после окончания экспериментальной части настоящей работы. Благодаря близости свойств рубидия и цезия можно предположить, что замена одного элемента другим не внесла бы существенных изменений.

Таблица 1

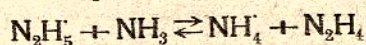
Элемент	$E_{N_2H_4}$	E_{NH_3}	E_{H_2O}	$E_{N_2H_4} - E_{H_2O}$	$E_{NH_3} - E_{H_2O}$
Li	-0,19	-0,31	-0,09	-0,10	-0,22
K	-0,01	-0,05	0,01	-0,02	-0,06
Rb	0	0	0	0	0
Ca	0,10	0,29	0,16	-0,06	0,13
Na	0,18	0,08	0,22	-0,04	-0,14
Zn	1,60	1,40	2,17	-0,57	-0,77
Cd	1,91	1,73	2,53	-0,62	-0,80
H	2,01	1,93	2,93	-0,92	-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 ⁺	—	2,68	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

Рассмотрение табл. 1 показывает, что все основные выводы, сделанные нами ранее относительно потенциалов в жидком аммиаке, остаются в силе и в случае гидразина. И здесь можно все изученные элементы условно разделить на 3 группы:

1. Группу щелочных металлов и кальция, потенциалы которых в гидразине весьма мало отличаются от потенциалов в воде. Как уже указывалось выше, все эти элементы не образуют прочных кристаллосольватов ни с одним из трех растворителей, а наличие специфических химических сил при сольватации их ионов мало вероятно.

2. Группу элементов, потенциалы которых в гидразине, как и в жидком аммиаке, несколько сдвинуты в отрицательную сторону; сюда относятся цинк, кадмий и отчасти свинец. Как известно, цинк и кадмий образуют довольно прочные комплексы как с гидразином, так и с аммиаком, величина сдвигов потенциала, однако, не очень велика (0,5—0,8 V).

3. Группу, состоящую из водорода, меди, серебра (в жидком аммиаке, также ртути), сдвиг потенциалов которых в благородную сторону особенно велик, достигая в случае меди 1,22 V. Во всех этих случаях мы имеем наличие резко выраженного специфического взаимодействия между катионами и растворителем, приводящего к образованию прочных комплексов как в растворе, так и в виде кристаллосольватов; химические силы должны играть здесь весьма важную роль. Следует особо остановиться здесь на потенциалах водорода и меди. Сдвиги потенциала водорода в гидразине и аммиаке почти одинаковы. Это находится в прекрасном соответствии с тем фактом, что реакция



является обратимой, что свидетельствует о приблизительно одинаковой прочности связи протона как в ионе аммония, так и в ионе гидразония. Аммонолиз сернокислого гидразина жидким аммиаком проходит количественно лишь благодаря полной нерастворимости $(NH_4)_2SO_4$ в NH_3 . Большая прочность иона гидразония объясняет (как и в случае жидкого аммиака) отсутствие аномальной проводимости кислот в гидразине.

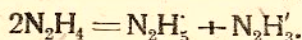
Потенциал Cu|Cu⁺ в гидразине сдвинут настолько, что в ряду напряжения медь оказывается стоящей перед свинцом. Это было подтверждено нами непосредственным экспериментом: пластинка меди, погруженная в раствор PbCl₂ в гидразине, быстро покрывается кристаллами свинца, а в растворе можно констатировать ионы Cu⁺. Величина сдвига (—1,22 V)

свидетельствует о том, что энергия сольватации ионов меди в гидразине особенно значительна.

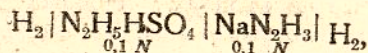
Здесь следует упомянуть, что старые работы Каленберга [24], а также Нейштадта и Аббега [3], изучавших э. д. с. цепей в пиридине и анилине, позволяют сделать вывод о том, что и в этих растворителях имеются значительные сдвиги потенциалов, характер которых близок к установленным нами в аммиаке и гидразине. Мы приходим, таким образом, к заключению о том, что имеется целая группа растворителей, состоящая из аммиака и близких к нему соединений, ряды напряжений в которой, будучи близкими друг к другу, существенно отличаются от ряда потенциалов в воде. Можно предполагать, что в растворителях иной природы (например, кислотного характера) будут обнаружены еще более своеобразные особенности; работа в этом направлении ведется в настоящее время.

Собственная диссоциация гидразина

В заключение остановимся вкратце на вопросе о величине собственной диссоциации гидразина, протекающей по уравнению:



Автор совместно с Моносоном [25] показал, что константа собственной диссоциации жидкого аммиака крайне мала ($C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_2} = 1,9 \cdot 10^{-33}$ при -50°). Для решения аналогичного вопроса относительно диссоциации гидразина нами была измерена э. д. с. кислотно-щелочной цепи в гидразине:



один из полуэлементов которой состоял из водородного электрода в растворе гидразида натрия (являющегося в гидразине аналогом NaOH в воде). Измерения были проведены при помощи описанной выше методики, причем раствор NaN_2H_3 готовился растворением навески Na в гидразине в самом приборе. Благодаря заметному разложению щелочного раствора измерения не могли быть проведены с большой точностью; в среднем было получено

$$E_{25^\circ} = 1,282 \text{ V.}$$

Это значение дает возможность оценить величину константы диссоциации гидразина

$$K_{\text{N}_2\text{H}_4} = C_{\text{N}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{N}_2\text{H}_3} \approx 2 \cdot 10^{-25}.$$

Как видно, диссоциация гидразина значительно выше, чем диссоциация жидкого аммиака, хотя и меньше, чем у воды. Это, повидимому, объясняет невозможность получения в гидразине устойчивых растворов щелочных металлов, несмотря на то, что сдвиг потенциала водорода в гидразине практически совпадает со сдвигом его в жидком аммиаке. Следует отметить, что при растворении натрия в гидразине (с образованием NaN_2H_3) на поверхности металла можно было явственно наблюдать наличие синей пленки; возможно, что это связано с образованием неустойчивого раствора металла в гидразине.

Выводы

1. Определены потенциалы Li , Na , K , Rb , Ca , Zn , Cd , Pb , H , Cu и Ag в безводном гидразине.
2. Для сравнения потенциалов в различных растворителях предложено в качестве „нормального“ элемента рубидий.

3. Сравнение потенциалов в гидразине с потенциалами в воде и жидком аммиаке подтвердило сделанное ранее предположение о возможности сильных изменений нормальных потенциалов при замене растворителя. Потенциалы ряда элементов (особенно H, Ag и Cu) в гидразине сильно сдвинуты по сравнению с водой в отрицательную сторону, причем в случае меди величина сдвига даже больше, чем в жидком аммиаке.

4. Сдвиги потенциалов в гидразине находятся в полном соответствии с химическим взаимодействием, имеющим место между N_2H_4 и соответствующими катионами.

5. Определена ориентировочная величина константы электролитической диссоциации гидразина. Большая, по сравнению с жидким аммиаком, величина ее объясняет неустойчивость растворов щелочных металлов в гидразине.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория неводных растворов

Поступило в редакцию
18 сентября 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Изгарышев, Исследования в области электродных процессов. 1914, Москва.
2. H. Furness, H. Hardman a. E. Newberry, J. Chem. Soc., 105, 2302, 1914.
3. S. Neustadt u. R. Abbe, Z. phys. Chem., 69, 486, 1909.
4. G. Nonhebel a. H. Hartley, Phil. Mag., 50, 729, 1925; Woolcock a. H. Hartley, ibid., 5, 1133, 1928; Buckley a. H. Hartley, ibid., 8, 320, 1929; A. Macfarlane a. H. Hartley, ibid., 13, 425, 1932; 20, 611, 1935.
5. I. Uchida, Phil. Mag., 21, 958, 1936.
6. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, 4, 696, 1933; 6, 1286, 1935; В. Плесков, Журнал физич. химии, 9, 12, 1937.
7. P. Walden u. H. Hilgert, Z. phys. Chem., A 165, 243, 1933; P. Walden, ibid., A 168, 419, 1934.
8. H. Ulich u. K. Biastoch, Z. phys. Chem., A 178, 306, 1937.
9. A. Brown a. T. Welch, J. Am. Chem. Soc., 33, 1728, 1911.
10. В. Плесков, Журнал физич. химии, 12, 255, 1938.
11. H. Franzen u. O. Mayer, Z. anorg. Chem., 60, 247, 1908.
12. W. Bray a. E. Cuy, J. Amer. Chem. Soc., 46, 855, 1924.
13. T. Welch a. A. Brodersen, J. Am. Chem. Soc., 37, 816, 1915.
14. В. Плесков, Журн. физич. химии, 9, 12, 1937.
15. E. Lange u. K. Miscenko, Z. phys. Chem., A 149, 1, 1930.
16. E. Guggenheim, J. phys. Chem., 33, 842, 1929.
17. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, 4, 696, 1933.
18. H. Bent, G. Forbes a. A. Forziati, J. Amer. Chem. Soc., 61, 709, 1939.
19. Н. Д. Соколов, Диссертация 1939—1940 гг. Физ. хим. ин-т им. Карпова.
20. G. Lewis a. C. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 32, 1459, 1910.
21. G. Lewis a. F. Keyes, J. Amer. Chem. Soc., 34, 119, 1912.
22. G. Lewis a. K. Argo, J. Amer. Chem. Soc., 37, 1983, 1915.
23. K. Drucker u. F. Luft, Z. phys. Chem., 121, 307, 1925.
24. L. Kahlenberg, J. phys. Chem., 3, 379, 1899.
25. В. Плесков и А. Монозон, Журнал физич. химии, 6, 513, 1935.