

29. E. Zintl und S. Neumayr: Über die Funktion der Chinhydronelektrode in flüssigem Ammoniak.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1929.)

Die Säure-Natur der Ammoniumsalze in flüssigem Ammoniak.

Physikalische und chemische Untersuchungsmethoden haben übereinstimmend zu dem Resultat geführt, daß das Wasserstoff-Ion in wäßrigen Lösungen nicht als freies Proton existiert, sondern in erster Stufe zum Hydroxonium-Ion H_3O^+ hydratisiert ist¹⁾. Ganz entsprechend entstehen beim Auflösen von Säuren in Ammoniak Ammoniumsalze; die Analogie von OH_3^+ und NH_4^+ bezügl. der Feldwirkung im Gitter folgt aus der von M. Volmer²⁾ nachgewiesenen strukturellen Übereinstimmung von Perchlorsäuremonohydrat mit Ammoniumperchlorat und wird durch den Hydrid-Verschiebungssatz von H. G. Grimm³⁾ auf breitere Grundlage gestellt⁴⁾.

Man kann demnach erwarten, daß Ammoniumsalze in wasserfreiem Ammoniak typische Säure-Reaktionen zeigen, und dies geht aus Versuchen von E. C. Franklin und Mitarbeitern⁵⁾ in der Tat hervor. Absolut-ammoniakalische Ammoniumsalz-Lösungen entwickeln mit unedlen Metallen, wie Magnesium, Wasserstoff, lösen Metalloxyde und entfärben Phenol-phthalein-Natrium. Phenol-phthalein wird durch Natriumamid in Ammoniak gerötet wie durch Natriumhydroxyd in Wasser und kann daher als Indicator für die Neutralisation von Ammoniumsalzen mit Natriumamid dienen:



Entsprechend der größeren Stabilität der Ammoniumsalze gegenüber den Hydroxoniumsalzen⁶⁾ darf man erwarten, daß schwache Säuren in Ammoniak stärker dissoziieren als in Wasser, wenn man die Ammoniumsalze und Säure-Hydrate in den entsprechenden Lösungsmitteln NH_3 und H_2O den neueren Anschauungen zufolge als praktisch vollständig dissoziiert ansieht. Die Acidität wird aber in NH_3 wesentlich kleiner sein als in Wasser, weil die Protonen-Aktivität, das Maß der Säure-Stärke⁷⁾, gemäß der größeren Festigkeit des NH_4^+ kleiner sein müßte als in Wasser. Aus dem gleichen Grunde hat man zu erwarten, daß umgekehrt schwache Aminbasen, wie Anilin, in

¹⁾ vergl. hierzu u. a. H. Goldschmidt, Ztschr. physikal. Chem. **60**, 728 [1907]; W. S. Bagster u. G. Cooling, Journ. chem. Soc. London **117**, 693 [1920]; A. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 221 [1923]; N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 231 [1923]; K. Fajans, Naturwiss. **9**, 729 [1921]; K. Fajans u. G. Joos, Ztschr. Physik **28**, 31 [1924]; E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **34**, 546 [1928].

²⁾ M. Volmer, A. **440**, 200 [1924].

³⁾ H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. **31**, 474 [1925].

⁴⁾ Für Unterschiede der Deformierbarkeit in Lösung vergl. K. Fajans, Ztschr. physikal. Chem. (A) **137**, 361 [1928].

⁵⁾ Zusammenfassung bei E. C. Franklin, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 1 [1905].

⁶⁾ vergl. hierzu K. Fajans, Ztschr. physikal. Chem. (A) **137**, 361 [1928]; Berechnungen der Protonen-Affinität bei F. Hund, Ztschr. Physik **32**, 1 [1925]; H. G. Grimm, Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) **24**, 518 [1927]; A. E. van Arkel u. J. H. de Boer, Physica **7**, 354 [1927].

⁷⁾ vergl. dazu J. N. Brönstedt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **143**, 301 [1929]; B. **61**, 2049 [1928]; L. P. Hammet, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2367 [1928].

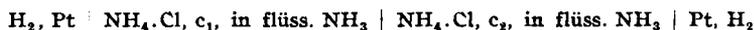
Ammoniak schwächer sind als in Wasser, und tatsächlich ammonolytisch salzsaures Anilin in Ammoniak weitgehend zu freiem Anilin und dem Säure-Solvat Ammoniumchlorid.

Nach den Vorstellungen, die E. Hückel⁸⁾ über den Mechanismus der Stromleitung durch Wasserstoff-Ionen in wäßriger Lösung entwickelt hat, darf man weiterhin erwarten, daß die Wasserstoff-Ionen in ammoniakalischer Lösung hinsichtlich ihrer Wanderungs-Geschwindigkeit keine so auffallende Stellung einnehmen wie in Wasser, denn unter anderen Faktoren (z. B. der Symmetrie des Baues von NH_4^+) erschwert hier die stärkere Bindung der Protonen an NH_3 ihr Überspringen von einem Ammonium-Ion auf ein NH_3 -Molekül. Aus den Leitfähigkeits- und Überführungs-Messungen⁹⁾ folgt auch eine Beweglichkeit, die keineswegs aus der Reihe fällt. Die größere Stabilität des NH_4^+ gegenüber OH^- wirkt sich demnach in zwei entgegengesetzten Richtungen auf die Leitfähigkeit einer schwachen Säure beim Übergang von H_2O zu NH_3 aus: Erhöhung der Dissoziation und Verminderung der effektiven Beweglichkeit des Kations.

Wasserstoff-Elektroden in absolut-ammoniakalischen Säure-Lösungen.

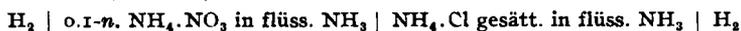
Da das Potential der Wasserstoff-Elektrode in Wasser die Aktivität der Hydroxonium-Ionen mißt, so muß für die Wasserstoff-Elektrode in flüssigem Ammoniak eine gleiche Funktion bezüglich der Ammonium-Ionen erwartet werden. In diesem Zusammenhang ist auf eine Untersuchung von R. E. Slade¹⁰⁾ zu verweisen, aus der hervorgeht, daß eine gleichzeitig von Wasserstoff und Ammoniak bespülte Platin-Elektrode in wäßriger Lösung sich wie eine Ammonium-Elektrode verhält.

Wir unternahmen daher zunächst Versuche, mit der unten beschriebenen Apparatur die Potentiale von Konzentrations-Ketten:



bei -50° unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zu messen. Obgleich Platin-Elektroden verschiedenster Herstellungsart (einfach platinisiert, vergoldet und platiniert, mit Iridiumschwarz überzogen usw.) zur Verwendung kamen, gelang es doch nie, konstante und reproduzierbare Werte zu erhalten. Bei allen Versuchen befanden sich 2 Elektroden in der gleichen Lösung, und selbst im Laufe vieler Stunden nahm ein derartiges Elektroden-Paar nicht das gleiche Potential an. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Versuchen Spuren von Quecksilber-Dämpfen aus der Pumpe die Elektroden vergifteten; die Untersuchung ist deshalb in dieser Richtung noch zu ergänzen.

K. Fredenhagen¹¹⁾ hat letzthin Resultate ähnlicher Messungen veröffentlicht ohne nähere Angaben über die experimentelle Durchführung. Die mitgeteilten Werte erscheinen uns nicht recht verständlich. Beispielsweise gibt Fredenhagen die elektromotorische Kraft (E. M. K.) der Kette:



bei -70° zu 218 MV. an, und zwar soll die Elektrode — nach einer brieflichen Mitteilung — in der NH_4NO_3 -Lösung positiv sein. Wenn das Nitrat-Ion keine Störung bewirkt, was

⁸⁾ E. Hückel, *Ztschr. Elektrochem.* **34**, 546 [1928].

⁹⁾ E. C. Franklin u. H. P. Cady, *Journ. Amer. chem. Soc.* **26**, 499 [1904]; C. A. Kraus u. W. C. Bray, *Journ. Amer. chem. Soc.* **35**, 1368 [1913].

¹⁰⁾ *Journ. chem. Soc. London* **99**, 1974 [1911], **105**, 1351 [1914].

¹¹⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* **128**, 6 [1927], **134**, 41 [1928].

nicht wahrscheinlich ist, so müßte danach unter Berücksichtigung der von E. C. Franklin und H. P. Cady gemessenen Ionen-Beweglichkeiten ($\text{NH}_4^+ = 131$, $\text{Cl}^- = 179$, $\text{NO}_3^- = 171$) die Aktivität der Ammonium-Ionen in der gesättigten NH_4Cl -Lösung etwa 10^8 -mal kleiner sein als in der 0.1-n. NH_4NO_3 -Lösung. Die Konzentration der gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung liegt aber nach unseren Ergebnissen zwischen 0.3- und 1-n. Es ist kaum anzunehmen, daß Dissoziation und Aktivitätskoeffizient bei einer Erhöhung der Konzentration um einen Bruchteil einer Zehnerpotenz solch enorme Verminderung um insgesamt 5 Größenordnungen erleiden. Zudem sind alle Potentialwerte, die bisher an Ketten ähnlicher Konzentrations-Unterschiede in flüssigem Ammoniak gemessen wurden, außerordentlich viel kleiner und von entgegengesetztem Vorzeichen wie bei Fredenhagen.

Chinhydron-Elektroden in absolut-ammoniakalischen Säure-Lösungen.

Wir gingen schließlich dazu über, die Eignung von Chinhydron-Elektroden für den Vergleich von Ammonium-Ionen-Aktivitäten zu prüfen. Chinhydron löst sich in flüssigem Ammoniak leicht mit grüner Farbe auf. Die Lösung ist bei tiefer Temperatur unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit anscheinend beständig.

Qualitative Vorversuche an Ammoniumchlorid-Konzentrationsketten ergaben nun in der Tat, daß das Potential einer Chinhydron-Elektrode in flüssigem Ammoniak sowohl dem Vorzeichen wie auch der Größenordnung nach die erwartete Abhängigkeit von der Konzentration des Ammoniumsalzes zeigt. Bemerkenswert ist die rasche und sichere Einstellung der Potentiale, die über viele Stunden ganz konstant bleiben. Die Reproduzierbarkeit ist befriedigend, wie wir bei zahlreichen Versuchen fanden.

Elektromotorische Kraft von Ammoniumchlorid-Konzentrationsketten mit Chinhydron-Elektroden in flüssigem Ammoniak bei -50.0° .

Pt | Chinhydron (c_1), NH_4Cl (C_1) | NH_4Cl (C_2), Chinhydron (c_2) | Pt

Nr.	C_1	c_1	C_2	c_2	M. V. gef.	Millivolt ber.	
						nach Debye- Hückel-	nach Bjerrum
1	0.333	5.4×10^{-4}	0.0199	4.9×10^{-4}	30.2	—	28.9
2	0.333	1.1×10^{-3}	0.0200	1.0×10^{-3}	30.0	30.2	28.9
3	0.100	4.8×10^{-4}	0.0200	4.8×10^{-4}	18.55	18.4	18.3
4	0.099	2.4×10^{-4}	0.0101	2.4×10^{-4}	27.2	27.2	27.3
5	0.100	3.9×10^{-4}	0.0099	4.3×10^{-4}	27.6	—	27.7
6	0.100	1.4×10^{-3}	0.0100	1.5×10^{-3}	27.6	27.4	27.5
7	0.100	1.2×10^{-3}	0.0102	5.4×10^{-4}	27.7	27.1	27.2
8	0.0200	4.7×10^{-4}	0.0100	4.9×10^{-4}	8.3	9.0	9.0
9	0.0201	9.6×10^{-4}	0.0100	9.8×10^{-4}	8.9	9.1	9.2
10	0.0199	4.8×10^{-4}	0.00199	4.5×10^{-4}	31.4	31.7	31.6
11	0.0195	1.1×10^{-3}	0.00195	9.9×10^{-4}	30.7	31.7	31.6
12	0.0100	2.2×10^{-3}	0.00099	1.9×10^{-3}	27.9	33.3	32.9
13	0.0099	1.5×10^{-3}	0.00099	9.7×10^{-4}	29.3	33.2	32.9
14	0.0100	8.7×10^{-4}	0.00100	8.5×10^{-4}	32.2	33.2	32.8
15	0.0100	7.6×10^{-4}	0.00100	8.9×10^{-4}	31.6	33.1	32.8
16	0.0100	2.5×10^{-4}	0.00100	2.5×10^{-4}	33.4	33.0	32.8
17	0.0100	2.1×10^{-4}	0.00100	1.7×10^{-4}	33.75	33.1	32.8
18	0.0099	Spuren	0.00100	Spuren	34.0	33.1	32.8

Infolge der Leichtlöslichkeit des Chinhydrons in Ammoniak können nicht wie in wäßrigem Medium gesättigte Chinhydron-Lösungen verwendet werden. Es war deshalb vor allem zu untersuchen, ob die Konzentration des Chinhydrons die Resultate beeinflußt. Wir versuchten natürlich, diese Konzentration möglichst klein zu halten, jedoch zeigte sich, daß bei Konzentrationen, die wesentlich kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ waren, die Potentialwerte sich nicht mehr gut reproduzieren ließen. In Ammoniumchlorid-Lösungen bis zu Konzentrationen von 0.002-n. herunter war eine Konzentrations-Änderung des Chinhydrons zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-3} ohne nennenswerten Einfluß, wie aus den Versuchen I—II hervorgeht. Dagegen zeigt sich eine merkliche Abhängigkeit der E. M. K. von der Chinhydron-Konzentration in 0.001-n. NH_4Cl (Versuch 12—18); man könnte dies auf die gleichen Ursachen zurückführen, die auch das Versagen der Chinhydron-Elektrode in wäßrigen Lösungen mit einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration kleiner als 10^{-8} bewirken. Hier ist es die Dissoziation des Hydrochinons in der alkalischen Lösung, und wenn man die plausible Annahme macht, daß das Hydrochinon in flüssigem Ammoniak stärker dissoziiert ist als in Wasser (entsprechend der größeren Stabilität der Ammoniumsalze gegenüber den Säure-Hydraten), so ist die Störung in ammoniakalischer Lösung schon im sauren Gebiet zu erwarten, d. h. in sehr verdünnten Ammoniumsalz-Lösungen. Trifft dies zu, so muß die E. M. K. einer Konzentrationskette mit 0.01- und 0.001-n. NH_4Cl abnehmen, wenn die Konzentration des Chinhydrons steigt, weil das Hydrochinon durch Dissoziation Ammonium-Ionen liefert und so deren Konzentration in der 0.001-n. NH_4Cl -Lösung erhöht. Die Versuche 12—18 bestätigen dies.

Die gemessenen Potentialwerte lassen sich nun unter Annahme vollständiger Dissoziation des Ammoniumchlorids mit Hilfe der Debye-Hückel'schen Theorie¹²⁾ befriedigend wiedergeben. Es gilt:

$$\varepsilon = \frac{zu}{u+v} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_1 \cdot f_1}{c_2 \cdot f_2},$$

wobei u und v die Ionen-Beweglichkeiten von NH_4^+ und Cl^- , c_1 und c_2 die Konzentrationen beider Ammoniumsalz-Lösungen, f_1 und f_2 die Aktivitätskoeffizienten des Ammonium-Ions in den entsprechenden Lösungen bedeuten. u und v entnehmen wir den Messungen von E. C. Franklin und H. P. Cady zu 131 bzw. 179, die allerdings für -33° gelten, während unsere Versuche bei -50° ausgeführt wurden.

Über die Dielektrizitätskonstante D des flüssigen Ammoniaks bei -50° liegen noch keine zuverlässigen Messungen vor, und außerdem ist die als „Ionen-Durchmesser“ bezeichnete Größe a für das Ammonium-Ion in Ammoniak unbekannt. Wir berechneten deshalb umgekehrt D und a aus zwei Messungen¹³⁾ (Nr. 1 und 5) und fanden:

$$D] = 42.4, \quad a = 2.50 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Der Wert von D ist wesentlich größer als die in der Literatur angegebenen Zahlen (16—23), die teilweise für höhere Temperaturen als -50° gelten sollen; wir sind uns jedoch darüber klar, daß D und a in unserem Fall nur die Bedeutung von Rechengrößen haben, weil die zur Berechnung dienenden Potentialwerte an verhältnismäßig konzentrierten Lösungen gemessen wurden.

¹²⁾ vergl. hierzu u. a. E. Hückel, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **3**, 199 [1924].

¹³⁾ vergl. P. Debye u. E. Hückel, *Physikal. Ztschr.* **24**, 185 [1923].

Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte ist befriedigend, wie aus der vorletzten Spalte der obenstehenden Tabelle hervorgeht; man muß beim Vergleich berücksichtigen, daß die Bestimmung der Konzentrationen wohl zum größten Teil die kleinen Abweichungen bedingt, weil sie nicht mit der gleichen Genauigkeit wie in wäßrigen Lösungen durchgeführt werden konnte. Lediglich bei den Versuchen 12–15 zeigen sich etwas größere Differenzen, die auf den Einfluß des Chinhydrons zurückzuführen sind, wie oben schon auseinander gesetzt wurde.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die nach N. Bjerrum¹⁴⁾ mit:

$$-\lg f = k \cdot \sqrt{c_{\text{ion}}}$$

berechneten elektromotorischen Kräfte angegeben, wobei $k = 1.07$ gesetzt wurde. Aus $k = 26 \cdot n^2/D$ würde damit D zu 24.3 sich ergeben, ein Wert, der von der wahren Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks nicht sehr abweichen dürfte.

Der oben nach Debye-Hückel gefundene „mittlere Ionen-Durchmesser“ $a = 2.50 \cdot 10^{-8}$ cm des Ammoniumchlorids ist genau so groß wie der Mittelwert der Radien des Ammonium- und Chlor-Ions, berechnet aus den Beweglichkeiten dieser Ionen in Methylalkohol¹⁵⁾ ($\text{NH}_4^+ = 2.51 \cdot 10^{-8}$ cm, $\text{Cl}^- = 2.49 \cdot 10^{-8}$ cm). Wir finden also, daß sich die EMK von Ammoniumchlorid-Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak mit Hilfe der Debye-Hückelschen Formeln wiedergeben läßt, wenn man den aus der Beweglichkeit des Chlor- und Ammonium-Ions in Methylalkohol wie oben abgeleiteten a -Wert benützt und $D = 42.4$ setzt. Es ist nun bemerkenswert, daß diese Art der Berechnung (immer mit $D = 42.4$) nicht nur in unserem Fall, sondern auch bei Konzentrationsketten mit anderen Salzen (und Elektroden) in flüssigem Ammoniak ohne weiteres recht brauchbar zu sein scheint. Sie läßt sich bis jetzt nur an folgenden Messungen von H. P. Cady¹⁶⁾ prüfen:

Elektrolyt	T	C_1	C_2	a	u	v	Millivolt	
							gef.	ber.
NaNO_3	—38.4	1.17×10^{-2}	1.91×10^{-3}	3.05×10^{-8}	130	171	27.6	27.9
NaNO_3	—38.4	1.17×10^{-2}	3.12×10^{-4}	3.05×10^{-8}	130	171	57.2	57.8
NaCl	—36.2	1.09×10^{-2}	1.79×10^{-3}	3.01×10^{-8}	130	179	27.3	27.5
NaCl	—38.3	2.76×10^{-2}	1.97×10^{-5}	3.01×10^{-8}	130	179	115.0	114.1
AgNO_3	—37.7	1.82×10^{-3}	2.98×10^{-4}	2.75×10^{-8}	116	171	30.8	28.1
AgNO_3	—37.7	1.82×10^{-3}	4.87×10^{-5}	2.75×10^{-8}	116	171	59.2	57.1

a ist das Mittel aus den beiden Ionen-Radien in Methylalkohol, u und v sind die Beweglichkeiten beider Ionen in Ammoniak (zur Berechnung des Diffusions-Potentials⁹⁾). Die berechneten Spannungen stimmen mit den gefundenen gut überein, und nur die Silberketten zeigen etwas größere Abweichungen, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß (nach unseren Beobachtungen) Silber-Elektroden in Ammoniak schwankende, von der

¹⁴⁾ N. Bjerrum, Ztschr. Elektrochem. 24, 321 [1918]; Ztschr. physikal. Chem. 104, 406 [1923].

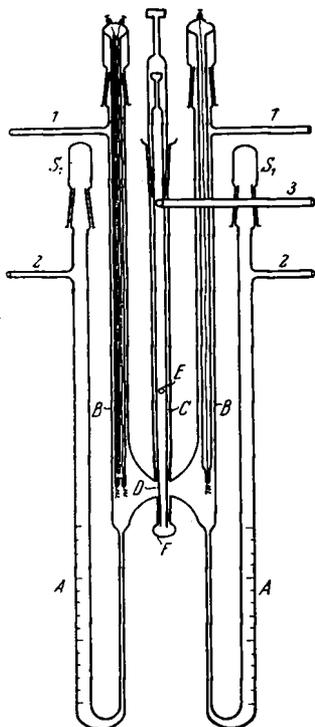
¹⁵⁾ P. Walden, Elektrochemie nicht-wäßriger Lösungen, Leipzig 1924, S. 189.

¹⁶⁾ H. P. Cady, Journ. physical Chem. 9, 477 [1905].

Vorbehandlung des Metalls abhängige Potentiale zeigen, wie es in wäßrigen Lösungen ebenfalls in geringerem Maße zu beobachten ist. Cady erwähnt derartige Schwierigkeiten bei Kupfer- und Zink-Elektroden in Ammoniak.

Beschreibung der Versuche.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft wurden unter vollständigem Ausschluß von Luft mit Hilfe einer Vakuum-Apparatur durchgeführt, deren wesentlicher Teil, die Meßzelle, in beistehender Figur schematisch wiedergegeben ist.



Die Lösungen von Ammoniumchlorid und Chinhydron in flüssigem Ammoniak wurden in den graduierten Röhren A folgendermaßen hergestellt: Um sehr geringe Mengen Ammoniumchlorid zuverlässig einwiegen zu können, verwendeten wir verdünnte wäßrige Lösungen eines gereinigten Salzes, deren Gehalt genau bekannt war, und führten gewogene Mengen dieser Lösungen durch die Schiffe S_1 in die Röhren A ein mit Hilfe von Wägebüretten, die E. Lange und E. Schwartz¹⁷⁾ beschrieben haben. Die Lösungen wurden dann in A durch Evakuieren zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Salz unter schwachem Erwärmen im Vakuum scharf getrocknet. Wir überzeugten uns, daß hierbei mehrere Gramm Ammoniumchlorid im Laufe vieler Stunden im Vakuum keinen 0.01 mg übersteigenden Gewichtsverlust erleiden. Chinhydron ließ sich nicht in Form von Lösungen einführen, da infolge der Spaltung des Chinhydrons in der Lösung das Chinon zum größten Teil mit dem

Lösungsmittel abgepumpt wird. Chinhydron mußte deshalb im festen Zustand eingewogen werden; hierzu dienten einerseits geschlossene und mit Haken versehene Wägeröhrchen, die mit einem Platindraht in die Röhren A der wagrecht gelegten und mit trockner Luft gefüllten Zelle eingeführt werden konnten. Beim Aufrichten der Meßzelle fiel das Chinhydron in die Röhren A, die schon mit dem getrockneten Ammoniumchlorid beschickt waren; die Wägegäschchen wurden dann leer zurückgewogen. Die Zelle wurde hierauf abermals evakuiert, wobei wir schließlich durch Kühlung des unteren Teiles der Röhren A auf -50° einer merklichen Verflüchtigung von Chinon vorbeugten. Kontrollversuche zeigten, daß bei dieser Arbeitsweise kein ins Gewicht fallender Verlust von Chinon zu befürchten war.

Durch die Röhren 1 wurde jetzt reines Ammoniak so lange nach A kondensiert, bis die Lösungen die gewünschte Konzentration erreicht hatten (Ableseung des Volumens nach Druck-Ausgleich zwischen 1 und 2), und dann

¹⁷⁾ Ztschr. Elektrochem. 32, 242 [1926].

ließ man durch 1 langsam reinen Wasserstoff zutreten, der die Lösungen in A gleichmäßig durchmischte.

Die eigentliche Meßzelle bestand aus den drei Mittelröhren B, B und C. Die Röhren B enthielten je ein Paar von Elektroden aus glattem Platindraht, die mit Schliften in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise eingeführt waren. Elektrolytisch leitende Verbindung zwischen den Elektroden-Röhren B wurde durch einen präzis gearbeiteten Schliff D in bekannter Weise vermittelt.

Die gesamte, den Schliff enthaltende Mittelröhre C einschließlich des kleinen Raumes F unter dem Schliff war zu Beginn des Versuches ebenfalls evakuiert worden (Ansatz 3, Öffnung E).

Das Kühlbad wurde gehoben, daß die Mittelröhren B, B und C ebenfalls eintauchten, und dann wurde durch 2 Wasserstoff in die Zelle eingelassen, bis die Lösungen die Elektroden bedeckten, wobei sich der Schliff D in kurzer Zeit benetzte. Die Ansätze 1, 1 und 3 müssen dabei miteinander in Verbindung stehen, weil sonst Druckdifferenzen zwischen den Mittelröhren die Lösungen durch den Schliff pressen.

Zur Potentialmessung diente ein Kompensations-Apparat (Hartmann und Braun) mit Spiegel-Galvanometer ($1 \text{ mm/m} = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ Amp.}$) als Nullinstrument. Die Potentiale stellten sich sofort ein und blieben stundenlang konstant, ein Zeichen, daß weder die Lösungen allmähliche Veränderungen erlitten, noch Diffusion durch den Schliff D eintrat. Konstante Temperatur (-50°) wurde durch den in voranstehender Mitteilung beschriebenen automatischen Kryostaten aufrecht erhalten.

Reines Ammoniak stellten wir durch Kondensation über metallischem Natrium und fraktionierte Destillation her, wobei ein Jenaer Glasritzen-Filter das Mitreißen des Natriums verhinderte. Wasserstoff wurde durch Elektrolyse reiner Kalilauge an Nickel-Elektroden gewonnen, mit alkalischer Bleilösung gewaschen, in einem elektrisch geheizten Palladium-asbest-Rohr von Sauerstoff befreit, mit konz. Schwefelsäure und sublimiertem Phosphorperoxyd getrocknet. Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß der Wasserstoff nur als indifferentes Spülgas diente. Alle Einzelteile der Apparatur waren verschmolzen oder durch Schlitze verbunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die gewährten Mittel.

36. K. A. Taipale: Über die Einwirkung des Hydrazin-Hydrats auf Ketone in sauren Lösungsmitteln.

(Eingegangen am 25. November 1929.)

Im Anschluß an die im Ferienhefte der „Berichte“ erschienene Abhandlung von N. Schapiro über die Einwirkung von Hydrazin-Hydrochlorid auf aromatische Ketone¹⁾ möchte ich einige ähnliche Versuche mit aromatischen und hydro-aromatischen Ketonen mitteilen, über die ich teilweise schon im vorigen Jahre auf dem V. Mendelejeff-Kongreß kurz vorgetragen habe²⁾, und über die ich in einem anderen Zusammenhange ausführlich berichten

¹⁾ B. 62, 2133 [1929]. — Vergl. a. J. van Alphen, B. 62, 3029 [1929].

²⁾ Sitzungsberichte d. V. Mendelejeff-Kongresses, Kasan 1928, S. 90.