

aufweisen. In 95-proz. Alkohol erreicht die Solvolyse einen derartigen Grad, dass etwa 80—100% des über die erste Stufe hinaus zugegebenen Alkalis wieder durch die Potentialmessung zurückgefunden werden. Dadurch werden die Messfehler ausserordentlich vergrössert. Man hat ja aus der gefundenen Hydroxylionenaktivität die Konzentration zu berechnen und erhält dann als Differenz die vorliegenden Mengen X''-Ionen. Nur kleine Unsicherheiten im Aktivitätskoeffizienten wirken sich daher sehr stark auf die Konzentration der X''-Ionen aus und bedingen sehr grosse Messfehler. In 95-proz. Lösungsmittel sind deshalb die  $\epsilon_{HX'}$ -Werte gar nicht angegeben worden. In 77,8-proz. Alkohol ist die Sache etwas besser, aber die Werte sind auch hier nur mit Vorbehalt angegeben worden. In den beiden andern Lösungsmittelgemischen erreichen die nicht eingeklammerten Werte eine Genauigkeit von schätzungsweise 5 Millivolt, während die Werte für die ersten Stufen auf 1 Millivolt genau sein dürften.

Zum Vergleich mit den Aciditätswerten der Diammoniumionen und Dicarbonsäuren sind die Messungen in 60-proz. Alkohol herausgegriffen worden, weil in 42,3-proz. Alkohol schon eine Beeinflussung durch die geringe Löslichkeit der Dimercaptane in diesem Lösungsmittel befürchtet werden muss. Der Gang der  $\epsilon_{H_2X}$ -Werte als Funktion der Alkoholkonzentration des Lösungsmittels zeigt bei der Konzentration 42,3 bereits eine angedeutete Unstetigkeit. Solche sind schon früher bei schwerlöslichen Säuren beobachtet worden<sup>1)</sup>.

Für die Unterstützung dieser Arbeit aus Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung“ sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

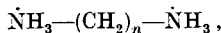
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 22. Die Dissoziationskonstanten des Hydrazins<sup>2)</sup>

von G. Schwarzenbach.

(7. I. 36.)

In der Reihe der Polymethylen-diammoniumionen

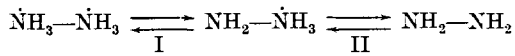


welche früher auf ihre Acidität untersucht wurden, stellt das Ion  $\dot{N}H_3-\dot{N}H_3$ , welches in den sekundären Salzen des Hydrazins vorliegt, das letzte Glied dar. Dieses Ion ist ja wohl auch die einzige Säure, bei der die beiden sauren Gruppen direkt miteinander ver-

<sup>1)</sup> Helv. **16**, 529 (1933).

<sup>2)</sup> Teil V der Artikelserie: „Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren“.

bunden sind, und bei der Aciditätsmessungen noch möglich erscheinen.



Über die Dissoziationsstufe II ist man aus ältern Messungen schon unterrichtet, während über diejenige von I nur bekannt ist, dass die Dissoziation sehr weit vor sich geht. Hydrazin-dihydrochlorid verhält sich wie eine starke Säure<sup>1)</sup>. Wir können also höchstens hoffen, das Ion  $\text{NH}_3-\dot{\text{N}}\text{H}_3$  in konzentrierten Lösungen dieses Salzes noch anzutreffen.

Wir haben also die Aufgabe, die Hydroxoniumionenkonzentration in starken Lösungen des Hydrazin-dihydrochlorides zu ermitteln. Daraus und aus der Salzkonzentration kann man dann die Konzentration an  $\text{NH}_3-\dot{\text{N}}\text{H}_3$  gewinnen und das Verhältnis

$$\frac{(\text{NH}_3-\dot{\text{N}}\text{H}_3)}{(\text{NH}_2-\dot{\text{N}}\text{H}_3)}$$

und das Normalaciditätspotential berechnen.

Zuerst wurde an verdünnten Lösungen des Hydrazin-dihydrochlorides festgestellt, ob die Messung mit der Wasserstoffelektrode in saurem Medium überhaupt möglich ist. Es ist bekannt, dass im neutralen und alkalischen Gebiet das Hydrazin von der Wasserstoffelektrode, d. h. dem Platinschwamm zersetzt wird<sup>2)</sup>. Der Befund lautete dahin, in Übereinstimmung mit Arbeiten von *Berthoud*<sup>3)</sup>, dass die Wasserstoffelektrode in sauren Hydrazinlösungen genau reproduzierbare Potentiale liefert, welche sich über viele Tage konstant halten. Solche Messungen sind in der Tabelle I registriert.

Tabelle I.

Potentiale dreier verschiedener Wasserstoffelektroden (Wasserstoffdruck = 690 mm) in einer Lösung von Hydrazin-dihydrochlorid (molare Konzentration = 0,00473<sup>4)</sup> gegen gesättigte Calomelektrode (Volt).

gemessen nach	I	II	III
1 Stunde . . .	- 0,3868	- 0,3870	- 0,3860
68 Stunden . . .	- 0,3864	- 0,3865	- 0,3862

Die Ermittlung der Hydroxoniumionenaktivität ist also mit der Wasserstoffelektrode möglich. Da es sich um konzentrierte, ca. 0,5-molare Salzlösungen handelt, verdünntere Lösungen sind schon fast völlig dissoziiert, macht aber die Ermittlung des Aktivi-

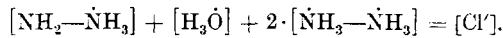
<sup>1)</sup> *R. Bach*, Z. physikal. Ch. **9**, 241 (1892).

<sup>2)</sup> *S. Tanatar*, Z. physikal. Ch. **41**, 37 (1902).

<sup>3)</sup> *A. Berthoud* und *W. Eichenberger*, Helv. **17**, 23 (1934).

<sup>4)</sup> Das selber hergestellte gut kryst. Salz wurde vor der Einwage sorgfältig analysiert: Cl = 67,60% (Theorie: 67,62); acidimetrisch titrierbares H = 0,964% (Theorie = 0,962).

tätskoeffizienten Schwierigkeiten. Unsere Lösung enthält Ionen-  
sorten, deren Konzentrationen folgender Beziehung gehorchen:



Dabei ist die Konzentration der  $\dot{\text{N}}\text{H}_3\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$  gegenüber den Kon-  
zentrationen der andern Ionen klein. Um festzustellen, ob diese  
Ionen überhaupt in nennenswerter Menge vorhanden sind, muss man  
den unbekanntem Einfluss der  $\text{NH}_2\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ -Ionen auf den Aktivitäts-  
koeffizienten der Hydroxoniumionen feststellen. Es ist nun wahr-  
scheinlich, dass man diesen dem Einfluss der formgleichen  $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ -  
Ionen gleichsetzen kann, was dadurch erhärtet wird, dass die letzteren  
die Hydroxoniumionen in fast genau derselben Weise beeinflussen  
wie die Kaliumionen, obschon hier Unterschiede zu erwarten wären.  
Die folgende Tabelle II macht den Vergleich deutlich. *E* bedeutet  
dabei das Potential einer Wasserstoffelektrode in der Lösung der  
angegebenen Zusammensetzung gegenüber der gesättigten Calomel-  
elektrode, bei einem Wasserstoffdruck von 690 mm und 20°.

Tabelle II.

No.	Zusammensetzung (Grammole/Liter)	<i>E</i>	( $\text{H}_3\text{O}^+$ )	<i>f</i> <sub>1</sub>
1	0,509 ( $\text{NH}_2\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ ) $\text{Cl}_2$ . . . .	0,2712	0,396	—
2	0,509 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ + 0,509 $\text{HCl}$	0,2691	0,430	0,845
3	0,509 $\text{KCl}$ + 0,509 $\text{HCl}$ . . .	0,2688	0,435	0,854

Auch diese Potentialmessungen wurden während etwa 60 Stun-  
den beobachtet und waren absolut konstant und genau reproduzier-  
bar<sup>1)</sup>. Aus *E* kann natürlich die Hydroxoniumionenaktivität ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )  
berechnet werden, und bei den Messungen 2 und 3 der Aktivitäts-  
koeffizient dieser Ionen, da ja deren Konzentration bekannt ist. Wie  
schon erwähnt, ist es nun sehr wahrscheinlich, dass das formähnliche  
Methylammoniumion dem Hydroxoniumion denselben Aktivitäts-  
koeffizienten aufdrückt wie das Hydraziniumion. Deshalb beweist  
die kleinere Hydroxoniumionenaktivität der Messung 1 die Anwesen-  
heit geringer Mengen  $\dot{\text{N}}\text{H}_3\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ -Ionen. Da ihre Menge hinter der-  
jenigen von  $\text{NH}_2\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{Cl}^-$  weit zurück steht, begehen wir  
keinen sehr grossen Fehler, wenn wir den Aktivitätskoeffizienten der  
Hydroxoniumionen gleich 0,845 setzen, also so gross; wie er bei Ab-  
wesenheit der doppelt geladenen Ionen sein würde. Wir erhalten  
dann für unsere Lösung eine  $\dot{\text{N}}\text{H}_3\text{—}\dot{\text{N}}\text{H}_3$ -Konzentration von 0,041.

<sup>1)</sup> Die Lösung enthielt nach der Messung keine Spur Ammoniak, was wohl eben-  
falls beweist, dass das Hydrazin in saurer Lösung vom Platinschwamm der Elektrode  
nicht zersetzt wird.

Den Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen berechnen wir aus demjenigen der einfach geladenen Ionen nach

$$\lg f_2 = 4 \cdot \lg f_1$$

Damit sind die Daten zur Berechnung des Normalaciditätspotentiales der Säure  $\dot{N}H_3-\dot{N}H_3$  gegeben und wir erhalten:

$$\epsilon_{\dot{N}H_2-\dot{N}H_3} = + 0,051 \text{ Volt für } 20^\circ.$$

Das Normalaciditätspotential der zweiten Stufe, also der Säure  $NH_2-\dot{N}H_3$  wurde wegen der zersetzenden Wirkung der Wasserstoffelektrode kolorimetrisch gemessen. Es wurde eine Lösung hergestellt, welche 0,00284 Grammole Hydrazin-dihydrochlorid und 0,00422 Grammole Carbonat- und Silikat-freie Natronlauge und infolgedessen folgende Ionensorten enthielt:

$$[Na^+] = 4,22 \times 10^{-3}, [Cl^-] = 5,68 \times 10^{-3}, [NH_2-\dot{N}H_3] = 1,46 \times 10^{-3} \text{ und} \\ [NH_2-NH_2] = 1,38 \times 10^{-3}.$$

Von dieser Lösung wurde kolorimetrisch mit den Indikatoren Thymolblau und Kresolrot das  $p_H$  ermittelt. Der Indikator wurde zugesetzt und der Extinktionsmodul der Lösung bei einer Wellenlänge, bei welcher nur die alkalische Form des Indikators absorbiert, gemessen und verglichen mit der Extinktion einer alkalischen Lösung, welche dieselben Mengen Farbstoff enthielt. Die Messungen wurden mit dem neuen Stufenphotometer von *Leitz*, dem sog. „Leifo“, ausgeführt, und die folgende Tabelle orientiert über die Einzelheiten.

Tabelle III.

Indikatorkonzentration (Grammole/Liter)	$\lambda$	$k_a$	$k_1$	$(H_3O^+)$	$\epsilon_{NH_2 \cdot NH_3}$ bei $20^\circ$
Thymolblau $3 \times 10^{-6}$ . . .	600	0,506	0,058	$6,9 \times 10^{-9}$	- <b>0,472</b>
Kresolrot $3 \times 10^{-6}$ . . . .	570	1,04	0,363	$7,5 \times 10^{-9}$	- <b>0,471</b>

Die Extinktionsmessung wurde bei der Wellenlänge  $\lambda$  durchgeführt, und  $k_a$  und  $k_1$  sind die dekadischen Extinktionsmodul für die alkalische und die Messlösung. Die Hydroxoniumionenaktivität wurde nach der Gleichung:

$$K = \frac{(H_3O^+) \times k_1}{(k_a - k_1)}$$

berechnet.

Für die Indikatorkonstanten  $K$  wurde aus der Literatur für unsere ionale Stärke 0,005 folgende Werte interpoliert<sup>1)</sup>:

$$\text{Thymolblau } K = 8,90 \times 10^{-10}, \text{ Kresolrot } K = 4,1 \times 10^{-9}.$$

Der Aktivitätskoeffizient für die  $NH_2-\dot{N}H_3$ -Ionen wurde nach dem *Debye-Hückel*'schen Grenzgesetz berechnet.

<sup>1)</sup> *Landolt-Börnstein*, 2. Ergänzungsband II 1102; *I. M. Kolthoff*, Säure-Basen-Indikatoren, Berlin 1932.

Zum Vergleich mit den Werten der Literatur seien die beiden Normalaciditätspotentiale

$$\epsilon_{\text{NH}_3-\text{NH}_2} = + 0,051 \text{ Volt} \text{ und } \epsilon_{\text{NH}_2-\text{NH}_2} = - 0,4715 \text{ Volt}$$

in die immer noch gebräuchlichen Dissoziationskonstanten der Basen umgerechnet. Man erhält dann

$$K_1 = \frac{(\text{NH}_2-\text{NH}_3^+) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_2-\text{NH}_2)} = 8,5 \times 10^{-7} \quad K_2 = \frac{(\text{NH}_3-\text{NH}_3^{++}) \cdot (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_2-\text{NH}_3^+)} = 8,9 \times 10^{-16}.$$

Für  $K_2$  sind wie oben bemerkt noch keine Literaturangaben vorhanden, während für  $K_1$  ältere Messungen vorliegen, welche noch nicht in bezug auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen korrigiert sind, nämlich die Werte  $3 \times 10^{-6}$  von *Bredig*<sup>1)</sup> und  $1,5 \times 10^{-6}$  von *Hughes*<sup>2)</sup>.

Das „Leifo“, welches für diese Messungen Verwendung fand, wurde aus Mitteln der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ angeschafft, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 23. Die Dissoziationskonstanten einiger Alkylamine

von G. Schwarzenbach.

(7. I. 36.)

Wegen gewissen Zusammenhängen, auf die später eingegangen werden soll, wurden die Normalaciditätspotentiale von Methyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *n*-Amyl-ammoniumion benötigt. In der Literatur liegen nur ältere Messungen der Dissoziationskonstanten dieser Basen vor<sup>3)</sup>, oder neuere Messungen sind bei einer uns nicht passenden Temperatur ausgeführt worden<sup>4)</sup>, so dass eine Neubestimmung auf potentiometrischem Wege angeraten schien. Dabei wurden die Potentiale der folgenden Kette bei 20<sup>0</sup> gemessen:

Pt, H <sub>2</sub> (690 mm Druck)	0,004 Base und 0,002 HCl	KCl gesättigt	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg
-----------------------------------	--------------------------------	---------------	--------------------------------------

Die reinsten im Handel erhältlichen Produkte von Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amyl-amin wurden bezogen und aus einer Gesamtmenge von 20 g bei der Destillation eine kleine Mittelfraktion von ca. 0,5 g für die Messung herausgenommen. Auch bei diesen tiefsiedenden Körpern gelingt das Einschmelzen in kleine Glas-

<sup>1)</sup> G. Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 191 (1894).

<sup>2)</sup> W. S. Hughes, Soc. **1928**, 491.

<sup>3)</sup> G. Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 191 (1894).

<sup>4)</sup> M. Mizutani, Z. physikal. Ch. **116**, 350 (1925); **118**, 327 (1926); C. Faurholt, J. chim. phys. **22**, 9 (1925); N. F. Hall und M. R. Sprinkle, Am. Soc. **54**, 3469 (1932).