

Untersuchungen über die Abscheidung von Magnesium aus Dimethylformamid und Pyridin¹⁾

VON H.-J. BITTRICH, R. LANDSBERG und W. GAUBE

Inhaltsübersicht

Es wird der Einfluß des elektrischen Stromes auf Lösungen von $MgBr_2$ in Pyridin und von $MgCl_2$ in Dimethylformamid mit und ohne Wasserzusatz untersucht. An festen Elektroden erfolgt keine Mg-Abscheidung, mit Hg-Kathoden dagegen Amalgambildung. Eine Deutung der kathodischen Vorgänge wird angegeben. Das Reaktionsschema führt entsprechend der experimentellen Befunde zu Formaldehyd und Dimethylamin als Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels. Auf die Rolle anorganischer Komponenten bei elektrochemischen Reaktionen organischer Stoffe wird hingewiesen.

Einleitung

Versuche über die Abscheidung von Metallen aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind oft unternommen worden. Zusammenfassungen dafür geben AUDRIETH und NELSON²⁾, BRENNER und Mitarbeiter³⁾. Die bisherigen Ergebnisse sind sehr unterschiedlich, zeigen aber, daß zumindest eine Elektroplattierung auf diesem Weg möglich sein kann. Durch die Veröffentlichung von ZIEGLER und LEHMKUHL⁴⁾ wurde deutlich gemacht, welcher Reinheitsgrad des abgeschiedenen Metalles z. B. bei der Zersetzung eines $NaF \cdot 2 Al (C_2H_5)_3$ -Bades erreichbar ist.

Wie schon BRENNER und Mitarbeiter ausführten, sind 3 Gruppen von Metallen in bezug auf ihre Abscheidbarkeit zu unterscheiden:

1. solche, die sich aus wäßriger Lösung abscheiden lassen,
2. solche, die sich auf Grund ihrer Stellung in der Spannungsreihe nicht aus wäßriger Lösung abscheiden lassen (von BRENNER als NQ-Metalle 1. Klasse bezeichnet),

¹⁾ Unter Verwendung der Diplomarbeit von W. GAUBE, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, 1959.

²⁾ L. F. AUDRIETH u. H. W. NELSON, Chem. Rev. 8, 335 (1931).

³⁾ A. BRENNER u. Mitarb., J. elektrochem. Soc. 103, 652 (1956).

⁴⁾ K. ZIEGLER u. H. LEHMKUHL, Z. anorg. allg. Chem. 283, 414 (1956).

3. solche, die sich auf Grund ihrer Abscheidungspotentiale aus wäßriger Lösung abscheiden lassen sollten, bei denen aber Hemmungen vorliegen (NQ-Metalle 2. Klasse).

Uns interessierte Magnesium. In einigen früheren Arbeiten wird angegeben, daß sich Mg z. B. aus Pyridin abscheiden läßt (R. MÜLLER und Mitarbeiter⁵⁾ 6)). Da die bisherige Erfahrung zeigte, daß eine Bindung des Metalls an Sauerstoff enthaltende Säurereste keine abscheidungsfähigen Lösungen ergibt, wurden die Halogenide des Mg als anorganische Komponenten gewählt. Neben Pyridin (Pyr) schien uns Dimethylformamid (DMFA) als geeignetes Lösungsmittel, da es die Abwesenheit von aktivem Wasserstoff mit einem günstigen DK-Wert (36,71) verbindet.

Experimenteller Teil

Reinigung der Substanzen

1. Wasserfreies $MgCl_2$ wurde im Prinzip nach den üblichen Methoden der Entwässerung des Hexahydrates hergestellt. Im Trockenschrank wurde bei 80 °C, 95 °C und 135 °C das Hexahydrat zum Dihydrat abgebaut und dieses mit Glasperlen gemischt, in einem Stromtrockner HCl zunächst bei 250 °C, dann in allmählich abnehmenden Intervallen bis auf 400 °C erhitzt. Dadurch wurde die Bildung von Oxychloriden bzw. MgO unterdrückt. Der durch Titration nach KARL-FISCHER gefundene Wassergehalt liegt unter 0,3%. Da hierbei die Substanz durch die Methode der Analyse bedingt bereits wieder H_2O aufgenommen hat, liegt der Wassergehalt der ohne Berührung mit Luft in das Lösungsmittel gebrachten Substanz wesentlich darunter.

2. Wasserfreies $MgBr_2$ wurde nach der Methode von ROWLEY⁷⁾ über die Ätherate hergestellt. Das Produkt war weiß bis gelb und wasserfrei. Eine Übertragung dieser Methode auf $MgCl_2$ gelang nicht.

3. Zur Reinigung und Trocknung des DMFA erwies sich nach Versuchen mit Na_2SO_4 und NaOH folgender Weg als der günstigste:

Das vom Werk (VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“) gelieferte Produkt wurde mit Natriumamid getrocknet, fraktioniert destilliert, die Hauptmenge bei Normaldruck rektifiziert und die Rektifikation mit dem Schnitt von 152–153 °C wiederholt. Dieses Produkt war rein, wurde aber vor seiner Verwendung nochmals im Vakuum destilliert. Der Wassergehalt betrug maximal 0,008%, Brechungsindex und Leitfähigkeit im Vergleich zur Literatur

$$n_D^{25} = 1,4294^8)$$

$$n_D^{25} = 1,4296 - 300 \text{ (eigene Werte versch. Proben).}$$

$$\text{Leitfähigkeit: } 1,83 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]^9)$$

$$1,85 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}] \text{ (eigene Werte versch. Proben).}$$

⁵⁾ R. MÜLLER u. Mitarb., Mh. Chem. **44**, 219 (1923).

⁶⁾ R. MÜLLER u. Mitarb., Mh. Chem. **45**, 525 (1924).

⁷⁾ H. H. ROWLEY, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3305 (1950).

⁸⁾ A. WEISSBERGER, „Organic. Solvents“, London (1955), S. 450.

⁹⁾ L. R. DAWSON u. Mitarb., J. Electrochem. Soc. **99**, 28 (1952).

4. Pyridin wurde wochenlang über Ätznatron getrocknet, zweimal über einer Na-K-Legierung destilliert, nochmals mit Ätznatron behandelt und schließlich rektifiziert. Die Fraktion 114–115° zeigte Leitfähigkeiten von 10^{-8} – 10^{-7} [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$].

MÜLLER u. Mitarb. erreichten $2,9 \cdot 10^{-6}$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]; BERTOCCHI¹⁰) $1,5$ – $2,0 \cdot 10^{-8}$ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$].

Analytik

1. Wasser wurde nach KARL-FISCHER mit einer „Dead-Stop“ Endpunktanzeige bestimmt. Die Titerstellung erfolgte mit Oxalsäure $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wegen der Unbeständigkeit der KF-Reagenz laufend.

2. Die Mg-Bestimmungen wurden mit Komplexon II und Eriochromschwarz T als Indikator vorgenommen. Im Fall des MgCl_2 wurde das Chlorid nach MOHR bestimmt. Die Differenz zwischen beiden Methoden betrug 0,33%.

Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeiten wurden in einer verschließbaren Meßzelle bestimmt.

Zur Widerstandsmessung wurde eine Präzisionsmeßbrücke benutzt. Gemessen wurde mit 5 V Wechselstrom von 50 Hz. Als Nullinstrument wurde eine übliche RLC-Meßbrücke geschaltet.

Zur Durchführung der Messungen wurden bestimmte Volumina bekannter MgCl_2 -Konzentration mit reinem trockenem DMFA auf 20 ml aufgefüllt und dann der Widerstand in Abhängigkeit vom Wasserzusatz bestimmt. Jede Lösung wurde in einem Thermostaten bei 20 °C bis $R = \text{const}$ temperiert.

Abscheidungsversuche

Zur Durchführung der Abscheidungsversuche wurden geschlossene Zellen benutzt, in denen mit trockenem N_2 gerührt wurde. Als Elektroden dienten kleine Pt-Bleche, als Mg-Anoden sorgfältig gereinigtes Mg-Band.

Für die Abscheidungsversuche an Hg-Kathoden wurden Zellen benutzt, die den polarographischen Zellen ähnelten. Zur Bestimmung der Stromausbeuten wurde 1 ml sorgfältig gereinigtes Hg in den Kathodenraum der Zelle gebracht. Das Mg-haltige Hg wurde bis zum Ende der H_2 -Entwicklung mit $n/10$ HCl behandelt und Mg komplexometrisch titriert.

Die Verwendung von Mg-Anoden erübrigte Diaphragmen, die ohne völlige Trennung der Elektrodenräume voneinander nur den Zellwiderstand stark erhöht hätten. Die dann notwendigen höheren Badspannungen führen leicht zu einer Dispergierung des Hg im Lösungsmittel. Dieser Effekt tritt oft schon bei 4–5 Volt auf, weshalb als Badspannung 2–4 Volt gewählt wurde.

Abscheidungsversuche aus Lösungen von MgBr_2 in Pyridin

Während R. MÜLLER und Mitarbeiter⁵⁾ 1923 nach ihren Angaben bei diesen Versuchen einen metallischen Überzug von Mg erhalten hatten, konnten OVERCASH und MATHERS¹¹⁾ im Jahre 1933 diese Ergebnisse

¹⁰⁾ U. BERTOCCHI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **61**, 431 (1957).

¹¹⁾ D. M. OVERCASH u. F. C. MATHERS, Trans. Amer. electrochem. Soc. **64**, 305 (1933).

nicht bestätigen. Nach MÜLLER⁵⁾ soll bei $3 \cdot 10^{-4}$ A cm⁻² nach Einsetzen der Mg-Abscheidung Gasentwicklung auftreten.

Eigene Versuche ergaben, daß das Auftreten dieser Gasentwicklung vom Reinheitsgrad des Pyridins abhängt. Nach einmaliger Destillation über K-Na-Legierung trat dieser Effekt bei 0,2–0,3 A cm⁻², nach zweimaliger Destillation erst bei 0,5–0,6 A cm⁻² auf.

Da der entsprechende Wert von MÜLLER⁵⁾ wesentlich tiefer liegt, muß angenommen werden, daß das von ihm benutzte Pyridin nicht den erforderlichen Reinheitsgrad besaß.

Die Badspannungen lagen bei 200–220 V. Es trat sofort Passivierung auf, indem sich eine gelbe, nach dem Trocknen abblätternde Haut niederschlug. Auf Hg war der Überzug bräunlicher. Eine Abscheidung von Mg konnte in keinem Fall erreicht werden, obwohl die Abscheidungsstromdichten größer waren als bei MÜLLER⁵⁾. Auch Kupfer- und Bleikathoden brachten ein negatives Ergebnis.

Abscheidungsversuche aus DMFA

1. Zunächst wurde die Abscheidung aus wasserhaltigen Lösungen von MgCl₂ in DMFA untersucht, die mit dem Komplex MgCl₂ · 4 DMFA · 2 H₂O im Gleichgewicht gestanden hatten. Wie zu erwarten, trat an der Kathode H₂-Entwicklung auf und es bildete sich eine Hydroxydhaut. Bei steigendem Wassergehalt – das Verhältnis

— MgCl₂:H₂O war: 1:0,55; 1:3,7; 1:5,3; 1:5,7 –

trat stärkere Bildung von Mg(OH)₂ auf.

Eine Mg-Abscheidung fand nicht statt, im Kathodenprodukt war kein Kohlenstoff nachweisbar.

2. Bei der Darstellung der Verbindung Mg Cl₂ · 4 DMFA · 2 H₂O können sich übersättigte Lösungen bilden, bei deren Elektrolyse bei geringen Wassergehalten ein Kathodenüberzug auftritt, der mit Säuren ein Gas entwickelt. Die Überzüge waren nur dünn, weil der Stromdurchgang sofort gehemmt wurde. Bei der geringen Menge war eine Analyse nicht möglich.

An der Anode war je nach dem Material Chlor-(Pt)- oder Sauerstoff-(Mg)- Entwicklung zu beobachten.

Eine Abscheidung erfolgte weder an Pt, noch an Cu-, Zn- oder Fe-Kathoden.

3. Ähnliche Erscheinungen zeigten sich bei der Elektrolyse einer Lösung und einer Suspension von Mg(OH)₂ bzw. MgO in DMFA. An der Kathode bildeten sich blasse, lockere Überzüge, die mit Salzsäure ebenfalls ein Gas entwickelten. Die kathodische Passivierung war stark,

wurde aber durch Ablösen der Überzüge aufgehoben. Auch eine lange Elektrolysedauer lieferte keine dickeren Schichten.

4. Um den störenden Einfluß der Chloridionen auszuschalten, wurde Mg in reinem DMFA anodisch aufgelöst. Auch hierbei schied sich an der Kathode rasch eine passivierende Schicht ab, die mit Säure wiederum zur Gasentwicklung führte. Trocknen der Schicht mit Äther oder Benzol ergab nach Verdunsten des Lösungsmittels eine blättrige Substanz, die ebenfalls noch mit Säure Gasbläschen entwickelte.

5. Die Elektrolyse von in wasserfreiem DMFA gelösten $MgCl_2$ führte an der Pt-Anode zu einer Abscheidung von Chlor, das sich im Lösungsmittel löste und teilweise mit ihm umsetzte. An der Kathode erfolgte keine Passivierung. Es schied sich eine gallertartige Substanz ab, die von den zum Rühren benutzten Stickstoff ständig weggespült werden konnte. Für eine Metallabscheidung gab es keinen Anhaltspunkt.

6. Zur Verhinderung der Chlorentwicklung wurden die Pt-Anoden durch Mg-Anoden ersetzt, mit denen das abgeschiedene Chlor unter $MgCl_2$ -Bildung reagiert. Auch hierbei bildete sich eine gallertartige Suspension, das Bad färbte sich gelb bis braun und roch ammoniakalisch.

Die Suspension wurde bei hohen Tourenzahlen durch Zentrifugieren abgetrennt und die klare Lösung destilliert. Auf Dimethylamin wurde mit $Na_2(Fe(CN)_5NO)$ und Acetaldehyd geprüft. Niederschlag, Lösung und Destillat ergaben eindeutig Blaufärbung.

Die Prüfung auf Formaldehyd mit Resorzinlösung wurde durch Dimethylamin gestört, aber der Nachweis mit Phenylhydrazinhydrochlorid, $K_3(Fe(CN)_6)$ und NaOH verlief ebenfalls in allen drei Fällen positiv. Die beiden nachgewiesenen Spaltprodukte müssen die Folge elektrochemischer Reaktionen sein, da DMFA und H_2O nicht miteinander reagieren und eine reduktive Spaltung (z. B. mit Na und Äthanol) zu dem entsprechenden Alkohol führen würde.

7. Um den Einfluß des $MgCl_2$ zu eruieren, wurde das reine Lösungsmittel zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert. Bei einer Stromstärke von 2 mA und langer Elektrolysedauer konnte keine Veränderung des DMFA festgestellt werden. Dagegen reagiert DMFA mit metallischem Natrium, wobei sich eine gelbliche feste Substanz bildet, die bei der Hydrolyse Dimethylamin und Formaldehyd liefert.

8. Waren alle bisherigen Versuche in bezug auf die Metallabscheidung negativ, so ließ bei Ersatz der starren Elektroden durch eine Hg-Elektrode ohne weiteres Mg aus einer Lösung von $MgCl_2$ in DMFA abscheiden. Beim Versetzen des Amalgams mit Wasser oder Säuren wurde heftig

Wasserstoff entwickelt. Die Stromausbeuten betragen bei 20 mA cm⁻² im Mittel für:

- 1 Stunde: 77,4% (10 Werte),
- 2 Stunden: 77,5% (3 Werte).

Wasser setzte die Stromausbeuten stark herab, längere Elektrolysezeiten brachten keine besseren Resultate, weil das gebildete Amalgam fest wird. Neben der Mg-Abscheidung fand eine, wenn auch schwächere Reduktion des Lösungsmittels statt. Es konnten demzufolge nur geringere Mengen Dimethylamin und Formaldehyd nachgewiesen werden.

9. Zur Orientierung und zum Vergleich wurde die Abscheidung von Zn, Fe und Al untersucht.

Zn konnte bereits aus Zn(CN)₂ in Formamid abgeschieden werden²⁾. Da es sowieso zu den leichter abscheidbaren Metallen gehört, gelang das gleiche auch aus DMFA. Es bildet sich ein schwammiger Niederschlag, der von der Kathode abfällt.

Fe ergab eine schwarze, schlecht haftende Substanz, Versuche mit Al blieben erfolglos.

Diskussion der Ergebnisse

1. Beachtenswert ist unser Befund, daß sich Magnesium zwar nicht metallisch aus DMFA-Lösungen abscheiden läßt, wohl aber an Quecksilberkathoden. Die Stromausbeute nimmt mit zunehmendem Wassergehalt ab, und es ist mit Sicherheit zu erwarten — wurde aber nicht geprüft —, daß das gleiche mit zunehmendem Mg-Gehalt des Amalgams der Fall ist. Diese Befunde beweisen eindeutig, daß Magnesium aus wäßrigen Lösungen an festen Elektroden nicht abscheidbar ist.

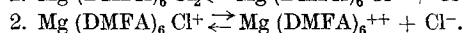
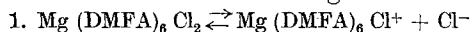
Für die Abscheidbarkeit eines Metalls an Quecksilber sind vor allem zwei Faktoren ausschlaggebend:

- a) das chemische Potential des Metalles im Amalgam;
- b) sein Einfluß auf die Wasserstoffüberspannung am Quecksilber.

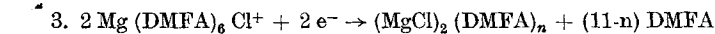
Diese und andere Experimente zeigen, daß das Magnesium besonders die Wasserstoffüberspannung am Quecksilber herabsetzt, es ist aber auch zu erwarten, daß sich der erste Faktor für die Abscheidbarkeit des Magnesiums am Quecksilber ungünstiger auswirkt als bei den unedlen Alkalimetallen.

2. Während an festen Elektroden unter Abfangen des gebildeten Chlors eine Spaltung des Lösungsmittels in Dimethylamin und Formaldehyd erfolgt, tritt diese Reaktion bei Verwendung von Quecksilberkathoden in den Hintergrund. Dieser Befund scheint für die Beeinflussung und Lenkung elektrochemischer Reaktion organischer Stoffe durch anorganische Komponenten wichtig.

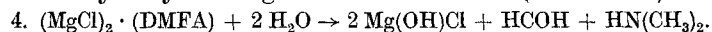
3. Zieht man schließlich die Ergebnisse der Untersuchungen über Solvatbildung und Leitfähigkeit in diesem System dazu¹²⁾ und vergleicht diese Reaktionen mit der metallischen Natriums mit DMFA, so dürften sich an der Kathode nachfolgende Reaktionen abspielen:



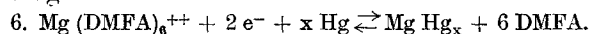
Die erste Dissoziationsstufe ist wesentlich größer als die zweite¹²⁾, so daß an festen Kathoden sich als weitere Teilschritte anschließen:



und die Hydrolyse der gebildeten Substanz (mit $n = 1$)



An Quecksilberkathoden wird die Reaktion 3 durch eine andere überlagert:



¹²⁾ H.-J. BITTRICH, W. GAUBE u. R. LANDSBERG (folgende Arbeit).

Merseburg, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1960.