

Untersuchungen über die Bildung von Solvaten im System Magnesiumhalogenid-Dimethylformamid-Wasser¹⁾

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

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im System MgCl_2 -Dimethylformamid (DMFA)- H_2O bilden sich eine Reihe gemischter Solvate. Aus der Lösung von MgCl_2 bzw. MgBr_2 in DMFA konnte $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ DMFA}$ bzw. $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ DMFA}$ isoliert und die Zusammensetzung analytisch bestätigt werden. Bei weiterem Lösungsmittelentzug bildet sich $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{ DMFA}$ während $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ DMFA}$ beständig ist. Durch Analyse und Leitfähigkeitsmessungen wurde $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{ DMFA} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ nachgewiesen. Aus Leitfähigkeitsmessungen im gemischten System konnte auf $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{ DMFA} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{ DMFA} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ geschlossen werden.

Einleitung

Im Zusammenhang mit Betrachtungen über die Abscheidbarkeit von Metallen aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln²⁾ waren Untersuchungen über die Bildung von Solvaten und über die Leitfähigkeiten entsprechender Lösungen notwendig. Folgende Bedingungen sind Voraussetzung für eine Abscheidung:

- a) die betreffende Verbindung muß sich in der organischen Komponente lösen; dieser Schritt wird im allgemeinen und im Gegensatz zur wäßrigen Lösung nur über koordinative Verbindungen möglich sein und nicht über die Solvation eines Ions;
- b) die Lösung muß den elektrischen Strom leiten;
- c) das Metallion muß in einer Verbindung vorliegen, die den Transport an die Kathode gestattet;
- d) diese Verbindung muß sich an der Kathode bevorzugt zersetzen lassen.

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

²⁾ H.-J. BITTRICH, R. LANDSBERG u. W. GAUBE, J. prakt. Chemie, im Druck.

Die Bildung gemischter Solvate

 $MgCl_2 \cdot 6 DMFA$ und $MgBr_2 \cdot 6 DMFA$

Die anorganischen Komponenten wurden in wasserfreiem DMFA gelöst. Die exotherme Bildungsenthalpie war beim Bromid größer als beim Chlorid. Beim Erkalten kristallisierten große, wasserklare Kristalle, aus, die an Luft leicht zerfließlich waren. Sie wurden in trockenem Benzol gewaschen. Sie hatten folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1

	$MgCl_2 \cdot 6 DMFA$		$MgBr_2 \cdot 6 DMFA$	
	ber.	gef.	ber.	gef.
% MgX_2	17,84	17,84	29,7	29,82
% N	15,75	15,66	13,5	12,61
% H_2O	—	Spuren	—	0,9

Es handelt sich hierbei um Mittelwerte mehrfacher Analysen verschiedener Proben, wie auch bei allen folgenden Angaben. Die Ergebnisse sind eindeutig³⁾.

 $MgCl_2 \cdot 3 DMFA$

Die Kristalle von $MgCl_2 \cdot 6 DMFA$ zerfließen auch über P_2O_5 oder konz. H_2SO_4 im Exsikkator. Nach 3–4wöchigem Stehen bildet sich eine weiße, feste Substanz folgender Zusammensetzung:

Tabelle 2

	exp. Werte	ber. f.
		$MgCl_2 \cdot 3 DMFA$
% $MgCl_2$	29,3	30,4
% N	13,35	12,8
% H_2O	Spuren	—

Der Komplex $MgBr_2 \cdot 6 DMFA$ ist unter den gleichen Bedingungen beständig. Daß $MgCl_2$ -Solvate die Koordinationszahl 3 aufweisen können, wird durch die Ergebnisse von QUINET⁴⁾ im Fall des $MgCl_2 \cdot 3 CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ gestützt.

 $MgCl_2 \cdot 4 DMFA \cdot 2 H_2O$

Die Löslichkeit des $MgCl_2$ in DMFA nimmt zunächst mit steigendem Wasserzusatz ab. Der dabei auftretende kristalline Niederschlag hat

³⁾ Die möglichen Kombinationen ergeben deutlich voneinander unterscheidbare Zusammensetzungen.

⁴⁾ M. L. QUINET, Bull. soc. chim. France (5), 4, 513 (1937).

die Zusammensetzung



Den Verlauf der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Wasserzusatz zeigt Abb. 1. Beim entsprechenden System mit MgBr_2 zeigt sich das gleiche Leitfähigkeitsverhalten, aber es bildet sich kein Niederschlag.

Die Analysenergebnisse bringt Tab. 3:

Tabelle 3

	exp. Werte	ber. f. $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{ DMFA} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
% MgCl_2	22,5	22,4
% N	13,2	13,2
% H_2O	9,5	8,5

Die Abweichung im Wassergehalt ist auf die Hygroskopizität der Verbindung zurückzuführen, die durch die Handhabung der Analytik nicht ausgeschlossen wurde. Die Ergebnisse sind trotzdem eindeutig.

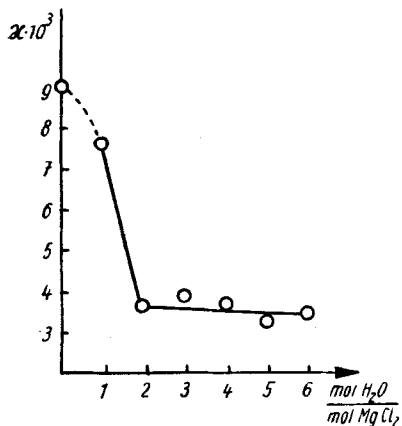


Abb. 1. Spezifische Leitfähigkeit von MgCl_2 in DMFA in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{MgCl}_2$

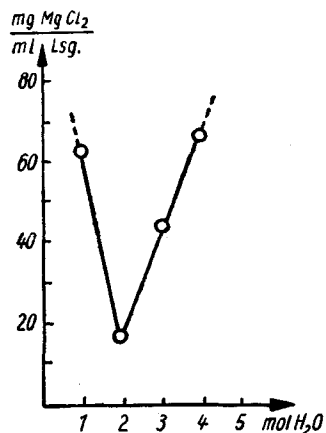


Abb. 2. Löslichkeit von MgCl_2 in DMFA in Abhängigkeit von der zugesetzten Wassermenge

Bei den Leitfähigkeitsmessungen liegt der Knickpunkt deutlich bei 2 Mol H_2O pro Mol MgCl_2 . Wie Abb. 2 zeigt, hat die Konzentration des MgCl_2 in Lösung bei 2 Mol H_2O ihren Minimalwert erreicht.

Leitfähigkeitsmessungen in Lösungen mit Wasserzusätzen

Abb. 3 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeitskurven verschiedener Lösungen, wie sie in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Tabelle 4

Bezeichng. der Kurve	$\text{MgCl}_2/\text{DMFA}$ in mol/l	extrapolierter Knickpunkt	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Solvat
A	0,107	0,155 ml H_2O	1:4,05	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{DMFA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
B	0,213	0,230 ml H_2O	1:3,0	$\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
C	0,427	0,350 ml H_2O	1:2,26	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
D	0,644	0,450 ml H_2O	1:1,96	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Knickpunkte der Kurven, die sich aus den abfallenden und dem zur Abszisse parallelen Teil gut konstruieren lassen, ergeben bei den Kurven A, B und D eindeutige Verhältnisse von $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die den in der letzten Spalte aufgeführten Solvaten entsprechen.

Das Zusammenfallen der Kurven C und D hat seine Ursache darin, daß dabei die Löslichkeit von $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,159 mol/l) überschritten wird.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts stützen die Existenz der Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{DMFA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die anderen Solvate wurden zwar durch Analysen nicht belegt, es besteht aber kein Grund, Abweichungen von der Koordinationszahl 6 anzunehmen.

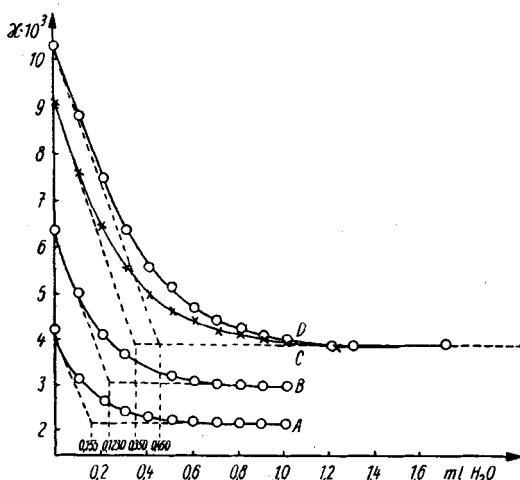


Abb. 3. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von MgCl_2 in DMFA von der zugesetzten Wassermenge

Leitfähigkeitsmessungen im System MgCl_2 -DMFA

Messungen der Leitfähigkeiten im wasserfreien Lösungsmittel und Vergleiche mit den Werten in H_2O können einen gewissen Aufschluß über den Zustand des gelösten Stoffes geben. Diese Gegenüberstellung bringt die Tab. 5 und Abb. 4.

Der steile Anstieg der Kurve B (Abb. 4) beim H_2O entspricht dem Verhalten eines starken Elektrolyten, ein schwacher Anstieg, wie er bei der Kurve A (Abb. 4) im Falle des DMFA vorliegt, gilt als Merkmal schwacher Elektrolyte⁵⁾.

⁵⁾ l. c. ⁶⁾ S. 59.

Eine eindeutige Aussage erhält man beim Auftragen der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c gegen die Quadratwurzel der dazugehörigen Konzentration.

Tabelle 5
Leitfähigkeiten von MgCl_2

in DMFA		in $\text{H}_2\text{O}^{6)}$	
C_0 mol/l	$\kappa \cdot 10^3$	C_0 mol/l	$\kappa \cdot 10^3$
0,0312	2,16	0,01	2,1
0,0604	3,22	0,05	9,3
0,0970	4,31	0,10	17,6
0,1140	5,01		
0,135	5,25		
0,180	6,70		
0,320	9,47		
0,400	10,80	0,50	74,9

Das Ergebnis, wie es Abb. 5 zeigt, ist wegen des Fehlens von Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen nicht sehr aussagekräftig. MgCl_2 in H_2O führt zu einer gut extrapolierbaren Grenzgeraden, wie es im Fall eines starken Elektrolyten gefordert wird. ($\Lambda_\infty = 110,9$)

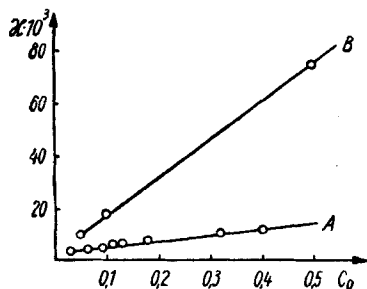


Abb. 4. Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration c_0 . A: MgCl_2 in DMFA, B: MgCl_2 in $\text{H}_2\text{O}^{6)}$

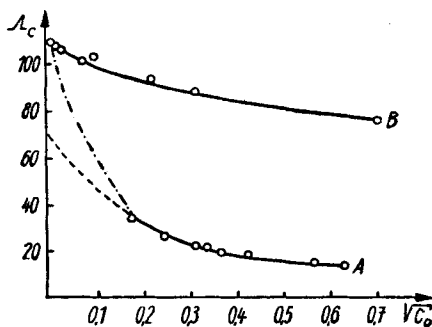


Abb. 5. KOHLRAUSCH-Diagramm: Λ_c gegen $\sqrt{c_0}$. A: MgCl_2 in DMFA, B: MgCl_2 in $\text{H}_2\text{O}^{6)}$

Ein schwacher Elektrolyt sollte dagegen die Bedingungen des OSTWALDSchen Verdünnungsgesetzes erfüllen. In diesem Fall ist die Ermittlung von Λ_∞ schwierig⁷⁾.

⁶⁾ H. FALKENHAGEN, „Elektrolyte“, Leipzig 1953, S. 54.

⁷⁾ l. c. ⁶⁾ S. 60.

Tab. 6 gibt die Werte zur Abb. 5 an:

Tabelle 6

MgCl_2 -DMFA			MgCl_2 - $\text{H}_2\text{O}^{8)}$		
C_0	$\sqrt{C_0}$	A_c	C_0	$\sqrt{C_0}$	A_c
0,0312	0,178	34,6	0,0001	0,01	109,4
0,0604	0,246	26,7	0,001	0,0316	106,4
0,097	0,311	22,2	0,01	0,1	103,4
0,114	0,337	21,9	0,1	0,3163	88,2
0,135	0,367	19,4			
0,180	0,424	18,6			
0,320	0,566	14,8			
0,400	0,632	13,4	0,5	0,7071	74,9

Wegen der Unsicherheit der Extrapolation von A_∞ bei DMFA haben wir uns zunächst für den Wert $A_\infty = 70$ entschieden, der durch folgenden Vergleich gestützt wird (Tab. 7).

Tabelle 7

Elektrolyt	$\text{H}_2\text{O}^8)$	DMFA	A
NH_4Cl	129,9	96,6 ⁹⁾	33,3
KJ	131,1	82,6 ¹⁰⁾	48,5
KBr	132,3	84,1 ¹⁰⁾	48,2
KNO_3	126,5	88,5 ¹⁰⁾	38,0
NaNO_3	105,3	87,9 ¹⁰⁾	17,4
MgCl_2	110,9	70,0	41,0

Bis auf den herausfallenden Wert von NaNO_3 liegt die Differenz bei 30–40 Einheiten bei 1–1wertigen Elektrolyten. NH_4Cl verhält sich als einziger wie ein schwacher Elektrolyt⁹⁾.

Zur Klärung werden folgende Möglichkeiten verglichen: Als schwacher Elektrolyt dissoziiert MgCl_2 vorwiegend in der ersten Stufe nach



Dann lautet das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{A_c^2 \cdot c_0}{(A_\infty - A_c)A_\infty}$$

Erfolgt dagegen die Dissoziation vornehmlich in der 2. Stufe nach



⁸⁾ l. c. ⁶⁾ S. 139.

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

¹⁰⁾ D. P. AMES u. P. G. SEARS, J. phys. Chem. **59**, 16 (1955).

kann das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz nach

$$K_c = \frac{A_c^3 \cdot C_0^2}{(A_\infty - A_c) A_\infty^2}$$

formuliert werden. In der den Tab. 5 und 6 zugrunde liegenden Konzentrationsfolge werden die Werte für beide Möglichkeiten in Tab. 8 verglichen. Dabei wird jeweils einmal mit $A_\infty = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ und einmal mit $A_\infty = 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ – Wert des Wassers als maximal möglicher Wert – gerechnet.

Tabelle 8

Dissoziation in 1. Stufe		Dissoziation in 2. Stufe	
$K_c \cdot 10^2 (A_\infty = 70)$	$k_c \cdot 10^3 (A_\infty = 110)$	$k_c \cdot 10^4 (A_\infty = 70)$	$k_c \cdot 10^4 (A_\infty = 110)$
1,50	5,13	2,34	0,44
1,41	4,7	3,23	0,67
1,43	5,06	4,4	0,97
1,61 (A)	5,6 (B)	5,8 (C)	1,27 (D)
1,44	5,7	5,4	1,20
1,74	6,2	8,3	1,87
1,80	6,7	12,2	2,88
1,81	6,8	13,7	3,30
MW $1,59 \pm 10,6\%$	$5,74 \pm 12,6\%$		

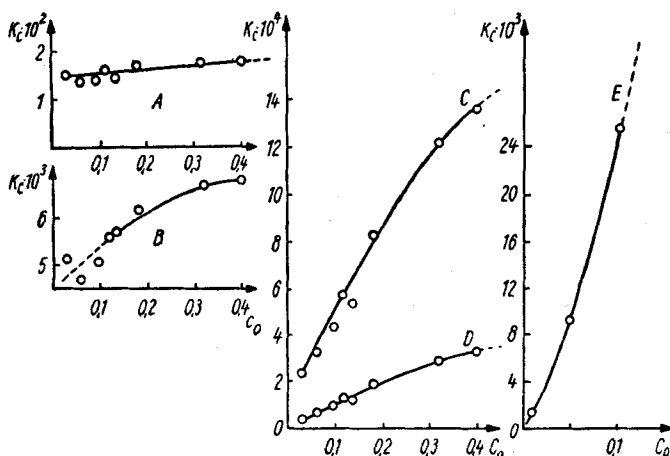


Abb. 6. Änderung der Dissoziationskonstanten K_c mit der Konzentration c_0

A: MgCl_2 in DMFA ($A_\infty = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$)
 B: MgCl_2 in DMFA ($A_\infty = 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$)
 C: MgCl_2 in DMFA ($A_\infty = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$)
 D: MgCl_2 in H_2O ($A_\infty = 110 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$)
 E: MgCl_2 in H_2O ($A_\infty = 110,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$)

Dissoziation als 1–1wertiger Elektrolyt
 Dissoziation als 2–1wertiger Elektrolyt

Zur besseren Übersicht sind die Kurven A–D in der Abb. 6 dargestellt und dort mit der entsprechenden Kurve des Systems MgCl_2 - H_2O verglichen. Den konstantesten Wert liefert Kurve A.

Aus Tab. 8 und Abb. 6 folgt daher, daß es sich bei der Lösung von MgCl_2 in DMFA um die eines schwachen Elektrolyten handeln muß, dessen Λ_∞ -Wert in der Größenordnung von $70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ liegt.

Die entsprechende Dissoziationskonstante beträgt etwa $2 \cdot 10^{-2}$.

Schlußfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, daß MgCl_2 und MgBr_2 in gemischten Lösungsmitteln mit Carbonylsauerstoff bei der Solvatbildung die Koordinationszahl 6 betätigen. Daneben kann offensichtlich auch die Koordinationszahl 3 auftreten⁴).

Die Solvate $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{ DMFA} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ DMFA}$ wurden isoliert. Das erste war von Interesse, weil MANDELL und Mitarbeiter¹¹⁾ aus Lösungen von $\text{LiJ} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in Pyridin Li abscheiden konnten. Aus Messungen der Leitfähigkeiten in Lösungen unterhalb der Sättigungskonzentration von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{ DMFA} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit vom Wasserzusatz ließ sich mit gewisser Sicherheit auf die Solvate $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{ DMFA} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{ DMFA} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ schließen. Sie konnten aber nicht isoliert werden.

Lösungen von MgBr_2 in DMFA und DMFA- H_2O -Gemischen zeigten prinzipiell das gleiche Verhalten, wobei schon die wesentlich größere Bildungsenthalpie auf eine größere Beständigkeit dieser Solvate hindeutete. Die Verbindung $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{ DMFA}$ wurde isoliert.

Die Meßdaten für die Leitfähigkeit von MgCl_2 in DMFA werden befriedigend durch das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz wiedergegeben, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit des Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung, Λ_∞ , etwa $70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$ beträgt, und daß es sich um einem 1,1wertigen Elektrolyten handelt. Die Dissoziationskonstante beträgt unter diesen Voraussetzungen etwa $2 \cdot 10^{-2}$.

¹¹⁾ H. C. MANDELL u. Mitarb., J. electrochem. Soc. **102**, 263 (1955).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1960.