

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 63 [1] Elektrochemische Herstellung einiger Amalgame und Bestimmung ihrer Potentiale

Studies on the Occurrence of Hydrogen Transfer, 63 [1]

Electrochemical Preparation of Some Amalgams and Measurement of the Potentials

Leopold Horner* und Rolf-Erhard Schmitt [2]

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

Z. Naturforsch. **37b**, 1163–1168 (1982); eingegangen am 16. März 1982

Amalgams of Alkalimetals, Preparation, Measurement of Potentials

The amalgams of lithium, sodium, potassium, barium and zinc were prepared electrochemically (potentiostatic and galvanostatic, see Tables I and II). The potentials of these were measured in acetonitrile, THF and DMF, using the corresponding perchlorate (Li, Na, K, Ba, Zn) or tetrabutylammonium perchlorate as electrolyte and a standard calomel electrode (SCE) (Table III). In the case of the lithium amalgam, the dependence of the potential on the lithium content was studied (Table IV). The potential moves slightly to more positive values on dilution, dilution by a factor of 100 producing a shift of only *ca.* 100 mV.

Die Elektrochemie bietet im Prinzip die Möglichkeit, durch Wahl der an den Elektroden anliegenden Potentiale alle für die präparative Chemie interessanten Reduktions- und Oxidationsreaktionen im Bereich von $-3,00$ V (Lithium) bis $+2,85$ V (Fluor) zu simulieren. Der praktischen Verwirklichung dieses Prinzips steht jedoch eine Reihe von Störungen entgegen, mit deren Studium und Überwindung sich die moderne Elektrochemie befaßt.

Einen Überblick über die im Bereich der organischen Elektrochemie vorhandenen Möglichkeiten und Probleme vermittelt z. B. die von M. M. Baizer herausgegebene Monographie „Organic Electrochemistry – an Introduction and a Guide“ [3].

Der präparative Chemiker, der im allgemeinen nur selten mit den Chancen und Grenzen der organischen Elektrochemie vertraut ist und meistens nicht über die Geräte zur Durchführung z. B. einer potentiostatischen Elektroreduktion- oder Oxidation verfügt, wird daher zunächst immer zu den klassischen, im Labor aufstehenden Reduktions- und Oxidationsmitteln greifen.

Aus dieser Überlegung heraus haben wir Amalgame von stark reduzierenden Metallen untersucht in der Hoffnung, auf diese Weise dem präparativen Chemiker einen einfachen Zugang zur elektrochemischen Arbeitsweise mit dem Vorteil eines einstellbaren Reduktionspotentials zu erschließen.

Im Gegensatz zu den Standardpotentialen E_0 (V) (Werte in Klammern) folgender Elemente: Li ($-3,00$), Rb ($-2,97$), Cs ($-2,92$), Ba ($-2,92$), Sr ($-2,89$), Ca ($-2,84$), Na ($-2,71$) und Mg ($-2,38$) ergibt sich aus EMK-Messungen verdünnter Alkali- und Erdalkaliamalgame folgende Reihenfolge ansteigenden Potentials [4]:

$\text{Li} < \text{Ca} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Na} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Aus diesem Unterschied wurde der Schluß gezogen, daß die oben genannten Metalle nicht im einatomigen Zustand vorliegen, sondern als „Mercuride“ im überschüssigen Quecksilber gelöst sind [5].

Elektrochemische Herstellung von Lithium-, Kalium-, Natrium-, Barium- und Zinkamalgame

Mit dem Ziele, möglichst konzentrierte Metallamalgame herzustellen, haben wir am Beispiel des Lithiumamalgame (Li/Hg) eine Reihe elektrochemischer Versuche durchgeführt, über die ausführlicher berichtet werden soll.

In Analogie zu Angaben der Literatur [6] haben wir zunächst den Verlauf der Elektrolyse einer gesättigten, wäßrigen LiCl-Lösung in einer ungeteilten Elektrolyse-Zelle mit einer Quecksilberkathode und Graphitanode studiert. Bei einer Stromstärke von $2-3$ Å wurden flüssige Amalgame mit Gewichtsprozenten von 0,050 bis 0,119 Li erhalten. Die Stromausbeuten bewegten sich aber nur in den Grenzen von 4 bis 21% [2].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. L. Horner.
0340-5087/82/0900-1163/\$ 01.00/0

Ungleich günstigere Ergebnisse erhält man, wenn man die Elektrolyse eines Lithiumsalzes, z. B. von LiClO_4 oder LiCl in einer geteilten Zelle [7] in einem organischen Lösungsmittel, wie Acetonitril (ACN), Tetrahydrofuran (THF) oder DMF potentiostatisch oder galvanostatisch durchführt. Über das Ergebnis der Elektrolyse von LiClO_4 in THF in einer geteilten Zelle bei konstantem Potential orientiert (Tab. I).

Tab. I. Herstellung von Li/Hg mit 2 M LiClO_4 /THF-Lösung in geteilter Zelle bei konstantem Potential; potentiostatisch geregeltes Potential: $-E_{\text{Reakt}} = 2,9 \text{ V}$ vs. SCE; $T = 25^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$.

Hg (g)	Strommenge (F)	Li-Gehalt des Amalgams			S.A. ^a (%)
		(mol $\text{Li} \cdot 10^2$)	Gew.-% Li	At.-% Li	
107,0	0,0300	2,460	0,161	4,4	82
150,3	0,0100	0,857	0,040	1,1	86
171,0	0,0100	0,797	0,033	0,9	80
102,0	0,0104	0,912	0,063	1,8	87
150,0	0,0100	0,938	0,044	1,2	94
98,4	0,0100	0,914	0,065	1,8	91
102,5	0,0271	2,340	0,160	4,4	86
146,9	0,2420	13,300	0,633	15,4	55

^a Stromausbeute

Das Amalgam mit 15,4 At.-% Li ($\sim 0,633$ Gew.-%) ist fest und besteht aus silbrigglänzenden Kristallen. Die Stromausbeute von 94% bei 1,8 At.-% Li sinkt allerdings bei der weiteren Steigerung auf 15,4 At.-%

Li auf 55% ab. Trotz dieses Nachteils erscheint uns die elektrochemische Arbeitsweise günstiger als die direkte Vereinigung von Lithium mit Quecksilber bei 300°C [8].

Präparative elektrochemische Herstellung von Li-, Na-, K-, Ba- und Zinkamalgam in DMF in geteilter Elektrolysezelle und galvanostatischer Arbeitsweise

Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Entwicklung ökonomischer Verfahren zur Herstellung von Amalgamen mit möglichst hohem Gehalt des entsprechenden Metalls in Mol- bzw. Atomprozenten. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Dimethylformamid (DMF), das anorganische Salze, wie LiCl , LiClO_4 , KClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ und ZnCl_2 gut löst und dann den Strom gut leitet. Zur präparativen Herstellung fester Amalgame (Li, Na, K, Ba und Zn) hat sich eine geteilte Zelle mit einem Tondiaphragma [9] bewährt. Als Anode dient eine Graphitscheibe und ein Quecksilbersee als Kathode in einem Abstand von ca. 1 cm. Die über einen zwischen 10 und 60 V regelbaren Gleichrichter angelegte Spannung wird so geregelt, daß die Stromstärke 0,5 bis 2 Å beträgt. Die Temperatur steigt während der Elektrolyse auf $80\text{--}100^\circ\text{C}$ an und wird durch ein Heizbad auf dieser Temperatur gehalten. Lösungen anorganischer Salze in THF haben den Nachteil, daß sie den elektrischen Strom so gut wie

Tab. II. Elektrochemische Herstellung der Li-, Na-, K-, Ba- und Zn-Amalgame in DMF bei galvanostatischer Arbeitsweise. Spannung: 60 V; $T = 25^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$.

Hg (g)	Metall	Amalgam (g)	Katholyt	Strom- menge (F)	Strom- stärke (A)	Metallge- halt i. Hg (g)	Gew.-%Me i. Amalgam (%)	At.-%Me i. Amalgam	S.A. ^a (%)
836	Li	439 (liquid)	2 M LiCl/DMF	1,72	0,5–2,0	3,16 Li	0,045	1,27	26
		400 (solid)	(200 ml)				0,740	17,60	
436	Li	46 (l.)	3 M LiCl/DMF	0,73	0,5–2,0	1,92 Li	0,040	1,13	37
		392 (s.)	(200 ml)				0,486	12,24	
250	Li	252 (s.)	3 M LiCl/DMF	0,35	0,1–0,6	1,78 Li	0,714	17,00	85
			(150 ml)						
403	Na	410 (s.)	2 M $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$	0,39	0,5–1,5	6,40 Na	1,60	12,30	70
			(200 ml)						
405	K	413 (s.)	3,6 M KClO_4/DMF	0,50	0,5–2,8	8,30 K	2,05	9,70	42
			(120 ml)						
119	Ba	123,7 (s.)	8,7 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$	0,08	1,0–1,5	4,60 Ba	3,80	5,44	85
			(150 ml)						
325	Ba	339,7 (s.)	1,2 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/\text{DMF}$	0,40	0,5–1,6	14,30 Ba	4,20	6,00	52
			(300 ml)						
123	Zn	144 (s.)	2,5 M ZnCl_2/DMF	1,18	1,0–1,2	21,00 Zn	16,80	38,20	54 ^b
			(200 ml)						

^a Stromausbeute;

^b Reaktionstemperatur $80^\circ\text{--}160^\circ\text{C}$ in DMF. Das Amalgam ist bei 145°C noch zähflüssig.

nicht leiten. Zusatz der gleichen Menge an DMF vermittelt dagegen eine gute elektrische Leitfähigkeit.

Ca-Amalgam konnte durch Elektrolyse von CaCl_2/DMF - bzw. CaBr_2/DMF -Lösungen nicht erhalten werden. An der Kathode bildet sich lediglich ein grauer Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. II.

Tab. II zeigt, daß große Strommengen und Stromstärken die Stromausbeuten senken. Auch treten Li und K viel schlechter als Na, Ba und Zn mit Quecksilber zu intermetallischen Verbindungen zusammen, wodurch ebenfalls die Stromausbeute verringert wird.

Bei der elektrochemischen Herstellung des Li-Amalgams werden neben festen, höherprozentigen Anteilen fast immer flüssige Anteile mit niedrigerem Li-Gehalt gefunden. Kalium, Natrium, Barium und Zink liefern dagegen feste Amalgame.

Kalium-Amalgam mit 9,7 At.-% Kalium ist hart und spröde. Natrium-Amalgam (12,3 At.-% Natrium) wird als Festkörper erhalten, der aus silbrig glänzenden Kristalliten besteht. Elektrochemisch erzeugtes Zink- und Bariumamalgam sind fest und schneidbar.

Zur Aufarbeitung wird der Katholyt abgesaugt, das feste Amalgam mit trockenem DMF und *i*-Propanol gewaschen und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Vor der Verwendung werden die Amalgame, besonders Lithiumamalgam, durch Erwärmen im Vakuum homogenisiert. Der Gehalt der Li-, Na-, K- und Bariumamalgame wird titrimetrisch mit 0,1 N HCl und Rücktitration mit 0,1 N NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt. Der Gehalt an Zink wird mit Titriplex III (Merek) ermittelt.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Amalgame des Lithiums, Kaliums, Natriums, Bariums und Zinks

Aus thermoanalytischen Untersuchungen und aus Zustandsdiagrammen wird der Schluß gezogen, daß Amalgame intermetallische Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung sind, die in überschüssigem Quecksilber gelöst vorliegen können [5].

Aus dem Zustandsdiagramm des Lithiumamalgame wird auf die Existenz folgender intermetallischer Verbindungen Hg_xLi_y geschlossen [8, 10–12] Hg_3Li , Hg_2Li , HgLi , HgLi_3 , HgLi_6 . Für die elektro-

chemisch erzeugten Lithiumamalgame mit *ca.* 2 bis 17 At.-% Li ergibt sich nach thermischer Homogenisierung die ungefähre Zusammensetzung von Hg_3Li .

Für die Natriumamalgame werden aus dem Zustandsdiagramm sieben intermetallische Verbindungen abgeleitet [8, 13–15]: Hg_4Na , Hg_2Na , Hg_8Na_7 , HgNa , Hg_2Na_3 , Hg_2Na_5 , HgNa_3 . Durch Röntgenstrukturanalyse wurde die Existenz folgender Verbindungen bewiesen [16]: Hg_4Na , Hg_2Na , HgNa , Hg_2Na_3 und Hg_2Na_5 .

Aus dem Zustandsdiagramm kann für das elektrochemisch hergestellte Natriumamalgam mit 12,3 At.-% Natrium nach thermischer Homogenisierung Hg_4Na abgeleitet werden.

Für Kaliumamalgam sind durch Röntgenstrukturanalyse [17] die Verbindungen HgK , Hg_2K , Hg_7K_5 und Hg_{11}K nachgewiesen worden. Das elektrochemisch hergestellte Kaliumamalgam mit 9,7 At.-% Kalium dürfte überwiegend aus Hg_{11}K bestehen.

Für Bariumamalgam wurden die Verbindungen Hg_{11}Ba und HgBa röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen [18, 19].

Für Zinkamalgame mit einem Zinkgehalt von *ca.* 75 At.-% Zink werden folgende intermetallische Verbindungen diskutiert: HgZn_3 [20], Hg_3Zn_8 [21]. Nach Klinov [22] soll es sich bei Zinkamalgam mit 8 bis 21 % Zink um physikalische Lösungen handeln.

Dieser Überblick legt die Annahme nahe, daß die elektrochemisch hergestellten Amalgame stöchiometrisch nicht einheitlich sind und lokale Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung auftreten können. Es kann aber durch Homogenisierung, d.h. mehrmaliges Schmelzen im Vakuum und Abkühlung ein weitgehend homogenes Amalgam gewonnen werden, wie EMK-Messungen (Tabn. III und IV) belegen. Die Zusammensetzung der unterschiedlichen Stellen der Amalgame entnommenen Proben lehrt, daß die Legierungskomponente über die Gesamtmasse für elektrochemische Zwecke ausreichend gleichverteilt ist ($\pm 4\%$ M). Die Frage der Homogenität des Amalgams ist insofern wichtig, als das Potential konzentrationsabhängig ist und Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung unterschiedliche Potentiale erwarten lassen. Die nach der EMK-Methode gemessenen Potentiale der Amalgame sind Summenpotentiale. Ob und in welcher Weise das Potential von der Zusammensetzung der Amalgame abhängt, haben wir am Beispiel des Lithiumamalgame überprüft.

Potentialbestimmung der Amalgame gegen die gesättigte Kalomelelektrode in aprotischen Lösungsmitteln nach der Methode der EMK-Messung

Die Potentiale der elektrochemisch hergestellten Amalgame werden in Acetonitril (ACN), Tetrahydrofuran (THF) und Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart der dem Metallamalgame (M/Hg) entsprechenden M-Ionen bzw. in Gegenwart von Tetra-butylammoniumperchlorat (TBAClO₄) bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$ bestimmt. Als Vergleichselektrode diente eine pastöse SCE Ingold 303-PA-NS. Die Potentialdifferenz wird mit einem „Wenking PPT 69“ gemessen. Luft und Luftfeuchtigkeit wurden während der Messung nicht ausgeschlossen.

Die Potentiale E (V, *vs.* SCE) der folgenden Meßketten werden für jedes Amalgam bestimmt:

- 1) (M)/Hg 0,1 m MClO₄,
ACN/0,1 m MClO₄, ACN/SCE;
- 2) (M)/Hg 0,1 m MClO₄,
THF/0,1 m MClO₄, THF/SCE;
- 3) (M)/Hg 0,1 m MClO₄,
DMF/0,1 m MClO₄, DMF/SCE;
- 4) (M)/Hg 0,1 m TBAClO₄,
ACN/0,1 m TBAClO₄, ACN/SCE;
- 5) (M)/Hg 0,1 m TBAClO₄,
THF/0,1 m TBAClO₄, THF/SCE;
- 6) (M)/Hg 0,1 m TBAClO₄,
DMF/0,1 m TBAClO₄, DMF/SCE.

Tab. III zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tab. III. Potentiale der Li-, K-, Na-, Ba- und Zn-Amalgame in unterschiedlichen Elektrolyt-Lösungen (0,1 M Me(ClO₄)_x mit M = Li, K, Na und Ba (x = 1,2), 0,1 M ZnCl₂ und 0,1 M TBAClO₄/ACN, THF und DMF-Lösungen); T = $23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; E(V) *vs.* SCE.

M/Hg	M-Gehalt Gew.-%	At.-%	Lösungsmittel	Leitsalz (M/l)	— E(V) ($\pm 0,01$ V)
Li/Hg	0,740	17,6	ACN	0,1 M LiClO ₄	2,104
Li/Hg	0,740	17,6	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,104
Li/Hg	0,740	17,6	THF	0,1 M LiClO ₄	2,142
Li/Hg	0,740	17,6	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,196
Li/Hg	0,740	17,6	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,302
Li/Hg	0,740	17,6	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,424
Li/Hg	0,686	16,5	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,293
Li/Hg	0,486	12,2	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,291
K/Hg	2,05	9,7	ACN	„gesätt.“ m. KClO ₄ ^a	2,200
K/Hg	2,05	9,7	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,091
K/Hg	2,05	9,7	THF	„gesätt.“ m. KClO ₄	2,180
K/Hg	2,05	9,7	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,160
K/Hg	2,05	9,7	DMF	0,1 M KClO ₄	2,225
K/Hg	2,05	9,7	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,185
Na/Hg	1,58	12,2	ACN	0,1 M NaClO ₄	2,047
Na/Hg	1,58	12,2	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,039
Na/Hg	1,58	12,2	THF	0,1 M NaClO ₄	2,013
Na/Hg	1,58	12,2	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,055
Na/Hg	1,58	12,2	DMF	0,1 M NaClO ₄	2,121
Na/Hg	1,58	12,2	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,165
Ba/Hg	3,8	5,4	ACN	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,734
Ba/Hg	3,8	5,4	ACN	0,1 M TBAClO ₄	1,765
Ba/Hg	3,8	5,4	THF	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,598
Ba/Hg	3,8	5,4	THF	0,1 M TBAClO ₄	1,620
Ba/Hg	3,8	5,4	DMF	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,870
Ba/Hg	3,8	5,4	DMF	0,1 M TBAClO ₄	1,885
Ba/Hg	4,2	6,0	ACN	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,729
Ba/Hg	4,2	6,0	ACN	0,1 M TBAClO ₄	1,769
Ba/Hg	4,2	6,0	THF	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,609
Ba/Hg	4,2	6,0	THF	0,1 M TBAClO ₄	1,625
Ba/Hg	4,2	6,0	DMF	0,1 M Ba(ClO ₄) ₂	1,868
Ba/Hg	4,2	6,0	DMF	0,1 M TBAClO ₄	1,893
Zn/Hg	16,8	38,2	ACN	0,1 M ZnCl ₂	0,749
Zn/Hg	16,8	38,2	ACN	0,1 M TBAClO ₄	0,815
Zn/Hg	16,8	38,2	THF	0,1 M ZnCl ₂	0,700
Zn/Hg	16,8	38,2	THF	0,1 M TBAClO ₄	0,768
Zn/Hg	16,8	38,2	DMF	0,1 M ZnCl ₂	0,825
Zn/Hg	16,8	38,2	DMF	0,1 M TBAClO ₄	0,955

^a KClO₄ ist in ACN und THF schwerlöslich. Es wird daher eine gesättigte KClO₄/ACN- und THF-Lösung verwendet.

In qualitativer Hinsicht gilt auch für polare aprotische Lösungsmittel die in wäßrigen Lösungen gefundene Reihenfolge [4]. Tab. III zeigt aber einen deutlichen Einfluß des polaren aprotischen Lösungsmittels und des Leitsalzes auf die Potentiallage. In allen Beispielen liegen die Potentialwerte der Alkali-amalgame in DMF bei negativeren Werten als in THF und in Acetonitril. Bei Barium- und Zink-amalgam verändern sich die Potentialwerte in negativer Richtung in der Reihenfolge: THF > ACN > DMF. Wir führen diesen Effekt auf die unterschiedliche Solvatation der an der Grenzfläche der Metall-amalgame aus der elektrochemischen Doppelschicht austretenden Metallionen zurück. Je günstiger die Solvationsfähigkeit der Lösungsmittel für die Metallionen ist, um so stärker kommt es zur Ladungstrennung in der elektrochemischen Doppelschicht und damit zu einer Verschiebung des Potentials zu negativeren Werten. Die durch unterschiedliche

Leitsalze hervorgerufenen Potentialunterschiede gehen ebenfalls auf eine verschiedenartige Beeinflussung der an der Elektrode aufgebauten elektrochemischen Doppelschicht zurück. Stimmt die Art der Ionen im Amalgam und im Leitsalz überein, so liegen die Potentialwerte erwartungsgemäß immer etwas positiver als mit Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO₄).

Abhängigkeit des Potentials am Beispiel des Lithiumamalgams vom Gehalt an Lithium

Für die präparative Anwendung von Amalgamen ist die Beantwortung der Frage wichtig, ob und in welcher Weise das Potential der Metall-Amalgame von dem Gehalt des Metalls im Amalgam abhängt. Über das Verhalten des Lithiumamalgams, das wir bei unseren Elektroreduktionen bevorzugt eingesetzt haben, unterrichtet Tab. IV.

Tab. IV. Abhängigkeit der Potentiale von Li-Amalgamen unterschiedlichen Li-Gehalts in Gew.-% und At.-% Li. Elektrolyt-Lösungen: 0,1 M LiClO₄/ACN, THF, DMF und 0,1 M TBAClO₄/ACN, THF, DMF; Bestimmung der Potentiale von Li- und Hg-Metall in 0,1 M LiClO₄/THF-Lösung. T = 23° ± 1 °C; E(V) vs. SCE.

Li-Gehalt des Amalgams		Lösungsmittel	Leitsalz (M/l)	—E(V) (± 0,01 V)
Gew.-%	At.-%			
0,7400	17,6	ACN	0,1 M LiClO ₄	2,104
0,5500	13,6	ACN	0,1 M LiClO ₄	2,085
0,0680	1,9	ACN	0,1 M LiClO ₄	2,018
0,0430	1,2	ACN	0,1 M LiClO ₄	2,005
0,0160	0,46	ACN	0,1 M LiClO ₄	1,998
0,0074	0,21	ACN	0,1 M LiClO ₄	1,990
0,0026	0,075	ACN	0,1 M LiClO ₄	1,992
0,7400	17,6	THF	0,1 M LiClO ₄	2,142
0,5500	13,6	THF	0,1 M LiClO ₄	2,126
0,0430	1,2	THF	0,1 M LiClO ₄	2,064
0,0026	0,075	THF	0,1 M LiClO ₄	2,053
0,7400	17,6	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,305
0,5500	13,6	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,302
0,0430	1,2	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,237
0,0026	0,075	DMF	0,1 M LiClO ₄	2,227
0,7400	17,6	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,106
0,5500	13,6	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,104
0,0430	1,2	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,103
0,0026	0,075	ACN	0,1 M TBAClO ₄	2,038
0,7400	17,6	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,205
0,5500	13,6	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,205
0,0430	1,2	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,197
0,0026	0,075	THF	0,1 M TBAClO ₄	2,103
0,7400	17,6	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,435
0,5500	13,6	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,440
0,0430	1,2	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,442
0,0026	0,075	DMF	0,1 M TBAClO ₄	2,353
Li-Metall		THF	0,1 M LiClO ₄	2,993
Hg-Metall		THF	0,1 M LiClO ₄	—0,264

Tab. IV zeigt, daß sich das Potential bei einer Verdünnung des Lithiumamalgams um den Faktor 100 nur um *ca.* 100 mV zu positiveren Werten verschiebt. Dieses Verhalten unterstützt unsere Vorstellung, daß in dem von uns eingesetzten und thermisch homogenisierten Lithiumamalgam überwiegend Hg_3Li als intermetallische Verbindung vorliegt.

Für die präparativen Elektroreduktionen organischer Substrate mit Lithiumamalgam (Li/Hg) bedeutet dies, daß das Potential bei einem nur einprozentigen Überschuß an Li/Hg praktisch konstant bleibt. Analoges gilt auch für die anderen Amalgame. Die mit homogenisierten Amalgamen durchgeführten Reduktionen entsprechen daher Elektroreduktionen bei konstantem Potential.

Experimentelles

Die Amalgampotentiale wurden in der üblichen Versuchsanordnung (Potentiometer, Meßzelle, Kalomel-Elektrode) bestimmt. Die Meßzelle besteht aus der Vergleichselektroden-Halbzelle und der Amalgam-Halbzelle, die mit einer Überführungsbrücke mit eingebauter Kapillare verbunden sind.

Zur Aufstellung der Konzentrationsreihe von Lithium in Quecksilber wurde festes Li/Hg bekannten Gehalts mit definierten Mengen an Quecksilber verdünnt und thermisch homogenisiert.

Angaben zur elektrochemischen Herstellung von Amalgam in DMF

In eine durch eine Tonhülse als Diaphragma geteilte trogförmige Zelle werden 100–400 g Quecksilber als Kathode und als Katholyt etwa 200 bis 300 ml einer 2–4 mol Metallsalz/DMF-Lösung gegeben. Zur Herstellung der Na-, K- und Ba-

Amalgame werden die entsprechenden Perchlorate, für Li/Hg und Zn/Hg werden LiCl und ZnCl_2 eingesetzt.

Als Anode dient eine Graphitplatte. Bei der Herstellung von K- und Na-Amalgam wurde als Anolyt eine gesättigte Lösung der K- bzw. Na-Acetate in EtOH/DMF und bei Ba/Hg eine 4 mol $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ /DMF-Lösung bzw. eine gesättigte $\text{BaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung verwendet. Die Anolyt-Lösungen werden mehrfach erneuert.

Als Kathodenzuführung dient ein in Glas eingeschmolzener Pt-Draht. Die Spannungsquelle ist ein bis 60 V stufenlos regelbarer Gleichrichter. Die Stromstärke wird mit Hilfe eines Amperemeters abgelesen und eingestellt. Die Temperatur des Katholyten erhöht sich je nach Stromstärke auf 100 bis 130 °C. Es wird bei Temperaturen zwischen 80 und 130 °C unter magnetischer Rührung gearbeitet, um auch gegen Ende der Reduktion die gebildeten Amalgame flüssig und rührfähig zu halten. Die Strommenge wird mit einem elektronischen Integrator der Firma G. Bank, „Wenking SS1 70“ oder mit einem Knallgas-Coulometer bestimmt, die zwischen Anode und Gleichrichter angeschlossen sind.

Die Elektrolysen werden abgebrochen, wenn das Amalgam auch bei Raumtemperatur über 100 °C zähflüssig oder fest ist. Zur Aufarbeitung wird die Katholytlösung abgesaugt, das Amalgam nacheinander 2-mal mit warmem DMF, *i*-PrOH und THF gewaschen, von der Waschlösung abdekantiert und Lösungsmittelreste mit der Ölpumpe im Vakuum entfernt.

Bei uneinheitlicher Zusammensetzung des Amalgams wird das Amalgam im Vakuum unter Schütteln erhitzt und langsam abgekühlt. Die Amalgame werden in evakuierten Glaskolben gelagert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

- [1] 62. Mitteilung, L. Horner und R.-E. Schmitt, PHOSPHORUS and SULFUR **1982**, 169.
- [2] R.-E. Schmitt, Auszug aus der Dissertation, Univ. Mainz 1981.
- [3] Marcel Dekker, JNC, New York, 1973, Amalgam-Reductions, Henning Lund, S. 805.
- [4] „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie“, 8. Aufl., 1962, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Bd. **34** (Hg.) A, 904.
- [5] G. McP. Smith, Z. Anorg. Chem. **58**, 381/98, 394 (1908).
- [6] W. Keep, W. Böttiger und E. Winter, Z. Anorg. Chem. **25**, 1/71, 16 (1900).
- [7] E. A. H. Hall und L. Horner, PHOSPHORUS and SULFUR, **1980**, 231.
- [8] M. Hansen „Constitution of binary alloys“, 2. Aufl., S. 818, 822, 846, 916, New York/Toronto/London 1958.
- [9] L. Horner, Kh. Dickerhof und J. Mathias, PHOSPHORUS and SULFUR **1981**, 349.
- [10] G. J. Zukowsky, Z. Anorg. Chem. **71**, 403/18, 406, 410 (1911).
- [11] G. Grube und W. Wolf, Z. Elektrochem. **41**, 675/81 (1935).
- [12] W. Keep, W. Böttiger und E. Winter, Z. Anorg. Chem. **25**, 1/71, 17 (1900).
- [13] N. S. Kurnakow, Z. Anorg. Chem. **23**, 439/62, 443 [1900].
- [14] A. Schüller, Z. Anorg. Chem. **40**, 385/99, 388, 391, 394 (1904).
- [15] E. Vanstone, Trans. Faraday Soc. **7**, 42/63, 45 (1911).
- [16] J. W. Nielsen und N. C. Baenziger, Acta Crystallogr. **7**, 277 (1954).
- [17] E. J. Duwell und N. C. Baenziger, Acta Crystallogr. **7**, 635 (1954); **8**, 705 (1955); **13**, 476 (1960).
- [18] G. Pegronel, Gazz. Chim. Ital. **82**, 679 (1952).
- [19] R. Ferro, Acta Crystallogr. **7**, 781 (1954).
- [20] C. v. Simon, Z. Phys. Chem. **109**, 183/98, 194 (1924).
- [21] L. L'vold bei L. Vegard, Srd. Akad. Oslo 1947 Nr. 2, S. 32/37, 35.
- [22] D. M. Karlinov, Ukrainsk. fiz. Zhurnal **3**, 370/4 (1959); C. A. **1959**, 8775.