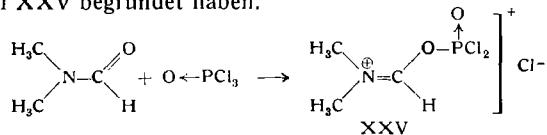


nen weiterreagieren kann, infrarotspektroskopisch die Formel XXV begründet haben.



Diese Untersuchungen haben sich aus der ständigen Zusammenarbeit mit vielen Angehörigen des Wissenschaftlichen

Hauptlaboratoriums der Farbenfabriken Bayer AG, in Leverkusen unter der Leitung von Dir. Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. E. h. Otto Bayer ergeben. Wir danken besonders Dr. Kühle, Dr. Kurtz, Dr. Merten, Dr. Möller, Dr. E. Müller und Dr. Neumann sowie Dr. Hennecke (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Farbenfabriken Bayer in Elberfeld) für Diskussionen und Untersuchungsmaterial.

Eingegangen am 25. November 1959;  
Nachträge vom April 1960 [A 44]

## Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. L. SCHLÄFER und Dipl.-Chem. W. SCHAFFERNICH

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Der hohe Siedepunkt ( $189,0^\circ\text{C}$ ) und die Trouton-Konstante (29,6) der Dipol-Verbindung Dimethylsulfoxid beweisen eine Molekülassoziation im flüssigen Zustand. Die Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften (Dichte, Brechungsindex) lässt auf einen Assoziat-Abbau zwischen etwa 40 und  $60^\circ\text{C}$  schließen. Dimethylsulfoxid löst außer homöopolaren auch viele salzartig gebaute Verbindungen. Mit anorganischen Salzen bildet es häufig kristallisierte Solvate. Leitfähigkeitsmessungen an den 1.1-wertigen Salzen Tetrabutylammonium-pikrat, Kaliumpikrat und Kaliumchlorid zeigen, daß die Kationen ähnlich wie in  $\text{H}_2\text{O}$  solvatisiert, die Anionen dagegen nur wenig solvatisiert sind.

### 1. Einleitung

1867 von Saytzeff<sup>1)</sup> erstmalig erwähnt, hat das Dimethylsulfoxid im letzten Jahrzehnt steigende technische Bedeutung als Lösungsmittel für organische Verbindungen erlangt. In weitem Konzentrationsbereich mischen sich niedere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Äther, Ester, Heterocyclen und Aromaten sowie die Hochpolymeren Polyacrylnitril, Nitrocellulose und Cellulose-acetat mit Dimethylsulfoxid, während Paraffine, höhere Alkohole und Oligocyclen praktisch unlöslich sind. Terpene und cyclische Kohlenwasserstoffe nehmen eine Mittelstellung ein. Dieses selektive Lösungsvermögen<sup>2-4)</sup> lässt bereits viele Verwendungsmöglichkeiten erkennen. Auch zur Trennung von Gasgemischen kann Dimethylsulfoxid benutzt werden. Während  $\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>5)</sup>,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_3$  eine bemerkenswert hohe Löslichkeit zeigen, ist diese für die meisten anderen Gase gering<sup>2-4)</sup>. Ferner wurde der Gebrauch von Dimethylsulfoxid als Treibstoffzusatz, Frostschutzmittel<sup>3,6)</sup> und Lackentferner<sup>2,3)</sup> bekannt oder vorgeschlagen. Die relativ hohe Dielektrizitätskonstante, der weite Bereich des flüssigen Aggregatzustandes und die Farblosigkeit legen den Gedanken nahe, Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für Prozesse im Bereich der anorganischen Chemie zu verwenden, die den Ausschluß von Wasser erfordern.

### 2. Eigenschaften des reinen Dimethylsulfoxids

#### 2.1. Physikalische Eigenschaften

Die physikalischen Daten wurden — soweit sie nicht aus der Literatur entnommen sind — an höchstgereinigtem wasserfreiem Produkt, das unter Reinststickstoff stand, bestimmt (über Reinigung und Reinheitskontrolle vgl. den experimentellen Anhang 5.1).

<sup>1)</sup> A. Saytzeff, Liebigs Ann. Chem. 144, 150 [1867].  
<sup>2)</sup> Werksmitteilungen Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling.  
<sup>3)</sup> Chemiker-Ztg. 79, 406 [1955].  
<sup>4)</sup> Chem. Trade J. chem. Engr. 141, 90 [1957].  
<sup>5)</sup> A. C. McKinnis, Ind. Engng. Chem. 47, 850 [1955].  
<sup>6)</sup> Petroleum Processing 10, 151 [1955].

#### 2.1.1 Mechanische Eigenschaften

Die Dichte von Dimethylsulfoxid im Bereich von 20 bis  $80^\circ\text{C}$  zeigt Tabelle 1.

t [ $^\circ\text{C}$ ]	$\rho$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	$v_M$ [ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
20,0	1,100 <sub>0</sub>	71,0 <sub>3</sub>
40,0	1,082 <sub>5</sub>	72,1 <sub>7</sub>
60,0	1,063 <sub>7</sub>	73,4 <sub>5</sub>
80,0	1,047 <sub>2</sub>	74,6 <sub>1</sub>

Tabelle 1. Dichte  $\rho$  und Molvolumen  $v_M$  von Dimethylsulfoxid.

Anderweitig bestimmte Werte<sup>2,7)</sup> von  $\rho_{20} = 1,100$  decken sich mit dem von uns gefundenen Wert, obwohl das dort verwendete Produkt ca. 0,1 bis 0,2 %  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt

Tabelle 2 enthält die Werte der Viscosität von Dimethylsulfoxid im Temperaturbereich von 20 bis  $130^\circ\text{C}$ .

t [ $^\circ\text{C}$ ]	$\eta$ [Centipoise]
20,0	2,47 <sub>3</sub>
30,0	2,00 <sub>3</sub>
40,0	1,64 <sub>0</sub>
50,0	1,37 <sub>2</sub>
60,0	1,12 <sub>4</sub>
70,0	0,97 <sub>5</sub>
80,0	0,84 <sub>0</sub>
90,0	0,74
100,0	0,68
130,0	0,57

Tabelle 2. Viscosität  $\eta$  von Dimethylsulfoxid

Anderweitig bestimmte Werte  $\eta_{20} = 1,89^2$  bzw.  $1,96^6$  weichen merklich von den von uns ermittelten Werten ab. Die in Tabelle 2 angeführten Werte wurden mit einem Höppler-Viscosimeter sowie mit einer Viscomasse der Firma Gebr. Haake, Berlin, gemessen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Flüssigkeiten kann man im einfachsten Fall Beziehungen mit zwei Parametern<sup>8)</sup> verwenden, z. B.

$$(1) \quad \eta = A e^{B/RT} \quad \text{8,10),}$$

worin A und B stoffspezifische Konstanten, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in  $^\circ\text{K}$  bedeuten. Gl. (1), die zuerst von de Guzman<sup>11)</sup> angegeben wurde, ist später verschiedentlich modifiziert worden, so z. B. von Andrade<sup>12)</sup>. De Guzman zeigte, daß ein Zusammenhang zwischen der Konstante B und der

<sup>7)</sup> T. Smedslund, Nord. Kemistmötet [Helsingfors] 7, 199 [1950].

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. J. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Longmans Green and Co., London 1955, Bd. II, S. 95.

<sup>9)</sup> A. G. Ward, Discuss. Faraday Soc. 1936, 88.

<sup>10)</sup> O. Reynolds, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 177, 157 [1866]; S. E. Sheppard, Nature [London] 125, 489 [1930].

<sup>11)</sup> J. de Guzman, An. Soc. españ. Física Quím. 11, 352 [1913].

<sup>12)</sup> C. Andrade, Philos. Mag. 17, 497, 698 [1934].

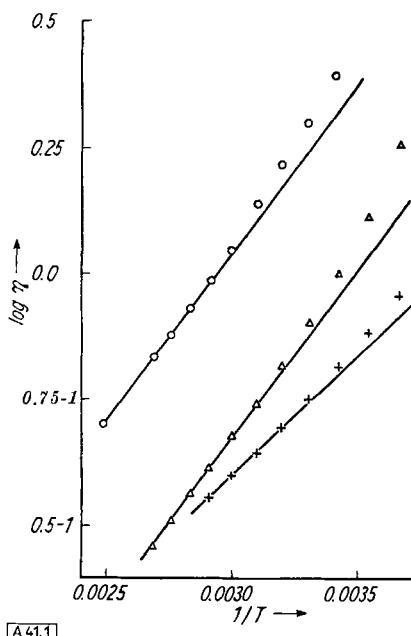


Abb. 1  
Temperaturabhängigkeit der Viscosität von  
Dimethylsulfoxid (o),  
 $H_2O$  ( $\Delta$ )  
und Benzol (+)

[A 41.1]

Schmelzwärme – somit also den Kohäsionskräften – besteht. Bei Gültigkeit von Gl. (1) sollte man beim Auftragen von  $\log \eta$  gegen  $1/T$  eine Gerade erhalten, aus deren Steigung sich die Konstante B ergibt. Abb. 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viscosität im  $\log \eta - 1/T$ -Diagramm für Dimethylsulfoxid sowie  $H_2O$  und Benzol.

Für assoziierte Flüssigkeiten ist es meist notwendig, eine dritte Konstante für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität einzuführen<sup>8,9</sup>). Man erkennt jedoch aus der Abb. 1, daß Gl. (1) selbst beim unpolaren Benzol nicht genau gilt, sondern Abweichungen von der Geraden auftreten. Ermittelt man aus dem geraden Anfangsteil der Kurven eine Konstante B, so findet man, daß diese für  $H_2O$  und Dimethylsulfoxid nahezu den gleichen numerischen Wert besitzt.

Aus den Werten für die Molvolumina (Tabelle 1) sowie den Viscositätswerten (Tabelle 2) lassen sich nach der Regel von Batschinsky<sup>13</sup>) die „freien Volumina“  $v_f$  abschätzen. Nach Batschinsky kann die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur (und vom Druck) für sehr viele Flüssigkeiten als eine Abhängigkeit von nur einer Variablen, dem Molvolumen, aufgefaßt werden. Es gilt

$$(2) \quad \eta = \frac{c}{v_M - \omega} = \frac{c}{v_f},$$

wobei c und  $\omega$  stoffspezifische Konstanten sind.  $\omega$  ist als das Volumen anzusehen, das von den Flüssigkeitsmolekülen selbst eingenommen wird (Molekülvolumen pro Mol), und steht in Beziehung mit der van der Waalschen Konstante b.

Die Werte der Konstanten  $\omega$  und c erhält man aus der graphischen Darstellung der umgeformten Gl. (2)

$$(3) \quad v_M = \omega + \frac{c}{\eta}.$$

Dimethylsulfoxid fügt sich als polare Flüssigkeit nicht genau der Regel von Batschinsky. Die Kurve  $v_M = f(1/\eta)$  zeigt eine geringe konvexe Krümmung.  $\omega$  ergibt sich zu  $\sim 68,2$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ], während c sich als Temperaturfunktion erweist. Der Mittelwert von c beträgt  $(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]. Damit ergeben sich die in Tabelle 3 enthaltenen Werte des freien Volumens.

t [°C]	$v_f = v_M - \omega$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
20,0	2,8
40,0	4,0
60,0	5,3
80,0	6,4

Tabelle 3. Freies Volumen von Dimethylsulfoxid

Die Oberflächenspannung von Dimethylsulfoxid bei 20,0 °C ergab sich zu  $\sigma_{20} = 46,2$  [ $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]. Mit dem zugehörigen Wert von  $v_M$  aus Tabelle 1 erhält man für den Parachor  $P = 184,4$

<sup>13)</sup> J. Batschinsky, Z. physik. Chem. 84, 643 [1913]; vgl. auch<sup>14)</sup> bzw. J. L. Frenkel: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957, S. 228.

## 2.1.2 Kalorische Eigenschaften

Der Schmelzpunkt wurde zu  $F_p = 18,55 \pm 0,02$  °C bestimmt. Anderweitig gemessene Schmelztemperaturen von 18,4 °C<sup>2)</sup> und 18,42 °C<sup>14)</sup> wurden an Produkten mit 0,15 bis 0,1 Mol-% Verunreinigungen bestimmt; für einen Wert von 18,45 °C<sup>7)</sup> fehlen Reinheitsangaben. Die Schmelzwärme bei 18,4 °C beträgt  $L_v^{91} = 1,56$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]<sup>2)</sup>.

Der Siedepunkt ergab sich zu  $K_{p,70} = 189,0 \pm 0,2$  °C. Von anderer Seite wurden Siedepunkte bei 189 °C<sup>2)</sup>, 190 °C<sup>7)</sup> und 192 °C<sup>14)</sup> bestimmt. Die Verdampfungswärme bei 25 °C wird mit  $L_v^{98} = 12,64$ <sup>14)</sup> bzw. 12,66 [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]<sup>2)</sup> angegeben. Beim Siedepunkt beträgt sie  $L_v^{42} = 13,67$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]<sup>2)</sup>.

Nachdem bereits Dampfdruckmessungen bis 56,6 °C vorlagen<sup>2,7,14)</sup>, wurde der Bereich bis 100 °C ausgedehnt (Tab. 4). Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

t [°C]	Dampfdruck [Torr]
20,0	0,37 <sup>2)</sup> , 0,417 <sup>14)</sup> , 0,37 <sup>7)</sup>
25,0	0,600 <sup>14)</sup>
30,0	0,79 <sup>2)</sup> , 0,835 <sup>14)</sup>
35,0	1,195 <sup>14)</sup>
40,0	1,656 <sup>14)</sup>
50,0	3,07 <sup>14)</sup>
56,6	5,11 <sup>2)</sup>
77,0	13,0
85,0	17,5
90,0	22,0
98,0	32,1

Tabelle 4. Dampfdrucke von Dimethylsulfoxid

ergibt sich für die Verdampfungswärme  $L_v \approx 12,6$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]; dieser Wert stimmt mit den unter b) angegebenen Literaturwerten überein. Die Verdampfungstropie errechnet sich zu  $\Delta S_v = 29,6$  [ $\text{cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

Die Verbrennungswärme beträgt  $\Delta H_v = 473$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]<sup>2)</sup>.

## 2.1.3 Optische Eigenschaften

In Tabelle 5 sind die Brechungsindizes für die Na-D-Linie im Temperaturbereich von 20–80 °C angegeben.

Für die Molrefraktion

findet man  $R_M = 20,12$

[ $\text{cm}^3$ ]. Die mittlere Polarisierbarkeit ergibt sich

daraus zu  $\bar{\alpha} = 7,97 \cdot 10^{-24}$

[ $\text{cm}^3$ ].

Abb. 2 zeigt die Lichtabsorption einer 1 mm

t [°C]	$n_D$
20,0	1,4783
30,0	1,4742
40,0	1,4695
50,0	1,4647
60,0	1,4600
70,0	1,4557
80,0	1,4517

Tabelle 5. Brechungsindex von Dimethylsulfoxid

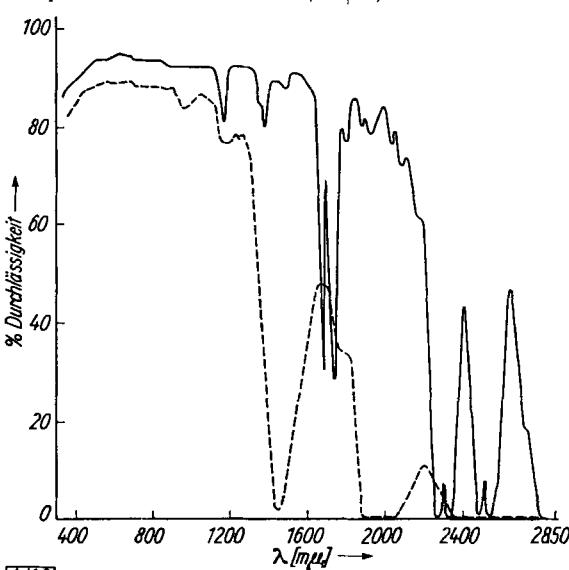


Abb. 2. Absorptionsspektren im sichtbaren und infraroten Gebiet von Dimethylsulfoxid (—) und Wasser (---)

<sup>14)</sup> T. B. Douglas, J. Amer. chem. Soc. 70, 2001 [1948].

dicken Schicht von Dimethylsulfoxid im Vergleich zu Wasser derselben Schichtdicke. Es wurde gegen Luft gemessen. Dimethylsulfoxid ist im Bereich zwischen 350 und 2200  $\mu\mu$  gut durchlässig, während  $H_2O$  im nahen IR bereits bei ca. 1300  $\mu\mu$  absorbiert.

Infolge des guten Lösungsvermögens (vgl. dazu 3.1) liegt es nahe, bei spektroskopischen Untersuchungen im nahen Infrarot Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel an Stelle von  $H_2O$  zu verwenden.

#### 2.1.4 Elektrische Eigenschaften

In Tabelle 6 sind Werte der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  für verschiedene Temperaturen angegeben.

t [°C]	$\epsilon$	Tabelle 6. Dielektrizitätskonstante von Dimethylsulfoxid. Meßgerät: Multidekameter der Fa. WTW, Typ DK 06; Meßfrequenz 100 kHz
20,0	48,9	
40,0	45,5	
60,0	41,5	
80,0	37,8	

Für reine Dipolflüssigkeiten gilt in Näherung die Onsager-Gleichung<sup>15)</sup>

$$(4) \quad \frac{4 \pi N_L}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{(\epsilon - n_\infty^2)(2\epsilon + n_\infty^2)M}{\epsilon(n_\infty^2 + 2)^2 \rho}$$

$N_L$  = Loschmidt'sche Zahl,  $M$  = Molekulargewicht,  $\rho$  = Dichte,  $\mu$  = Dipolmoment,  $k$  = Boltzmann'sche Konstante,  $n_\infty^2$  = auf unendlich lange Wellen extrapoliert Brechungsindex

Man kann aber statt  $n_\infty^2$  auch  $n_D^2$  verwenden<sup>15), 16)</sup>, wodurch sogar die Vereinfachungen der Ableitung von Gl. (4) teilweise kompensiert werden und keine merklichen Fehler auftreten. Für das Dipolmoment ergibt sich dann

$$(5) \quad \mu = \left( \frac{(\epsilon - n_D^2)(2\epsilon + n_D^2)}{\epsilon(n_D^2 + 2)^2} \cdot \frac{9kT \cdot M}{4\pi N_L \rho} \right)^{1/2}$$

Mit den  $\epsilon$ -Werten der Tabelle 6 erhält man für das Dipolmoment von Dimethylsulfoxid  $\mu = 4,3 \pm 0,1$  [Debye]. Das Dipolmoment von Diisobutylsulfoxid<sup>26)</sup> beträgt 3,9 Debye. Damit verglichen, erscheint der berechnete Wert für Dimethylsulfoxid vernünftig, da der Einfluß von Alkylhomonologen auf das Dipolmoment vergleichsweise geringfügig ist<sup>17)</sup>.

Mit der in Kap. 5.3 beschriebenen Apparatur wurde die spezifische Leitfähigkeit des frisch destillierten Produkts unter Reinstickstoff gemessen. Bei 20,0 °C findet man  $\kappa_{20} = 3 \cdot 10^{-8} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ . Nach einiger Zeit ist, wie von ähnlichen Fällen<sup>18), 19)</sup> bekannt, ein Ansteigen der Leitfähigkeit

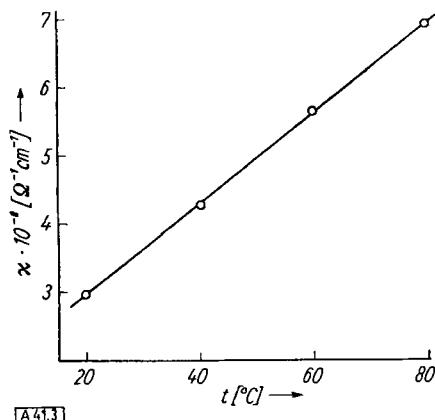


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Eigenleitfähigkeit von Dimethylsulfoxid

<sup>15)</sup> Vgl. z. B. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957, S. 125.

<sup>16)</sup> C. J. F. Böttcher, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 119 [1943].

<sup>17)</sup> Vgl. J. W. Smith: Electric Dipol Moments, Butterworth, London 1955, S. 193.

<sup>18)</sup> V. Gutmann, Mh. Chem. 90, 240 [1959].

<sup>19)</sup> K. Cruse u. H. Stöhr, Z. Elektrochem. 56, 563 [1952].

um fast eine Zehnerpotenz zu beobachten. In jedem Fall blieb der Quotient  $\kappa_{80}/\kappa_{20}$  mit  $\sim 2,3$  praktisch konstant. In Abb. 3 ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

#### 2.1.5 Massenspektrographische Untersuchungen

Als Meßgerät wurde das Massenspektrometer Atlas CH 3 verwendet. Für das Auftreten von  $O^+$  im Spektrogramm findet man eine Dissoziationsenergie von  $D = 30$  [kcal·mol<sup>-1</sup>].

#### 2.2. Diskussion der physikalischen Daten

##### 2.2.1 Assoziation

Vergleicht man den Siedepunkt von Dimethylsulfoxid mit den Siedepunkten ähnlicher, aber dipolfreier Moleküle, so findet man, daß er um mehr als 150 °C höher liegt als bei diesen. Beim Verdampfen von Dimethylsulfoxid müssen offensichtlich sehr starke Kohäsionskräfte überwunden werden, die eine erhebliche Zufuhr an thermischer Energie notwendig machen. Die Verdampfungsentropie liegt mit 29,6 cal·Grad<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> noch über derjenigen des Wassers. Die Folge davon dürfte eine hohe Beanspruchung der intramolekularen Bindungen sein. Daraus kann man die teilweise Zersetzung der Substanz beim Siedeprozess unter Normaldruck verstehen, die sich allerdings mit steigendem Reinheitsgrad verringert.

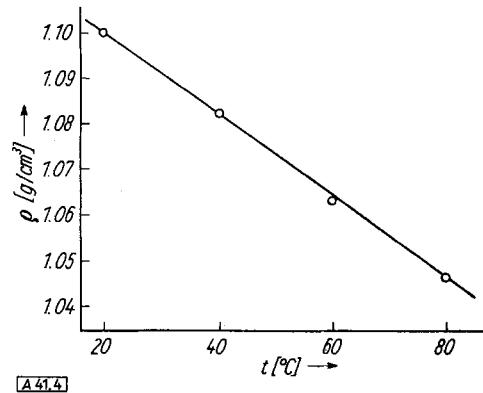


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Dichte von Dimethylsulfoxid

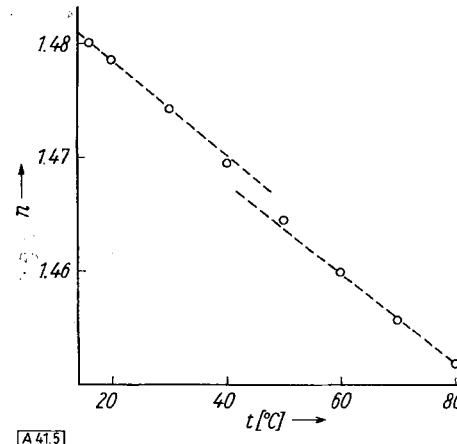
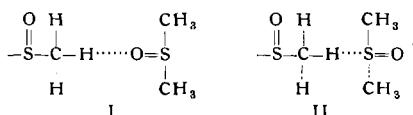


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von Dimethylsulfoxid

Beim Dimethylsulfoxid legt die Existenz starrer Dipolmoleküle die Vermutung für eine Molekülassoziation nahe. Dies wird auch durch den hohen Siedepunkt und die außerordentlich hohe Trouton-Konstante von 29,6 wahrscheinlich gemacht. Als weiteres Subsidium können die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex und der Dichte herangezogen werden (Abb. 4 und 5). Bei beiden Kurven ist zwischen 40 und 60 °C eine maximale Steigung zu

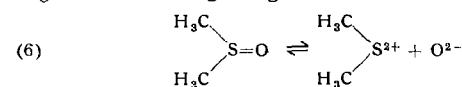
beobachten. Sie tritt zwar nur wenig über die Meßfehlergrenze, gewinnt aber infolge der Duplizität an Aussagekraft. Die stärkere Neigung kann als eine Folge des Abbaus vorhandener Assoziate infolge verstärkter Temperaturbewegung gedeutet werden. Dimethylsulfoxid ist danach als assozierte – vermutlich sogar stark assoziierte – Flüssigkeit anzusehen. Über die Art der Assoziate sind zunächst



keine Aussagen möglich. Man kann eine Assoziation über Wasserstoff-Brücken über das einsame Elektronenpaar am Sauerstoff (I) oder über das einsame Elektronenpaar am Schwefel (II) diskutieren.

## 2.2.2 Leitfähigkeit

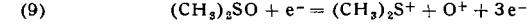
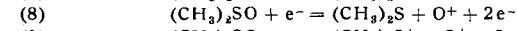
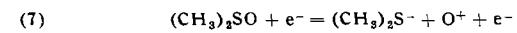
Die Erklärung geringer Eigenleitfähigkeiten ist häufig recht spekulativ. Man kann dem Dimethylsulfoxid ein Eigendissoziationsgleichgewicht der Art



oder ein protolytisches Gleichgewicht zuschreiben. Aber weder konnten bisher mit Sicherheit die damit postulierten Ionen nachgewiesen werden, noch kann man mangels Kenntnis der entsprechenden Energiebilanzen etwas über die Wahrscheinlichkeit solcher Gleichgewichte aussagen. Wenn man Vorgänge dieser Art auch nicht a priori ausschließen kann, so ist doch zumindest eine Erklärung der Restleitfähigkeit durch Spuren von Fremdionen in Betracht zu ziehen, wenn man bedenkt, welche minimale Ionenkonzentration einer spezifischen Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Es besteht auch die Möglichkeit einer physikalisch-chemischen Wandreaktion mit dem Glas der Meßzelle. Ein solcher Effekt dürfte wahrscheinlich für die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit verantwortlich sein. Auch die Reproduzierbarkeit der niedrigsten Eigenleitfähigkeitswerte bei Dimethylsulfoxid muß nicht für eine Eigendissoziation sprechen, weil eine solche Wandreaktion ebenfalls definiert verlaufen könnte.

## 2.2.3 Dissoziation im Massenspektrographen

Die angegebene Dissoziationsenergie bezieht sich auf das Auftreten von  $\text{O}^+$  im Massenspektrogramm. Ihr kann einer der folgenden Vorgänge zu Grunde liegen:



Reaktion (8) erscheint am wahrscheinlichsten, da hierbei die energieärmsten Partikel entstehen.

## 2.3. Molekülgeometrie und Bindungsverhältnisse

Angesichts der schematischen Strichformelbilder läge es

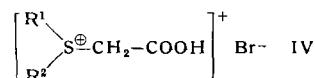


nahe, dem Dimethylsulfoxid analog dem Aceton eine planare Molekülkonfiguration zuzuschreiben. Schon die Elektronenformeln zeigen jedoch einen wesentlichen Unterschied, der in der Existenz eines freien Elektronenpaares am

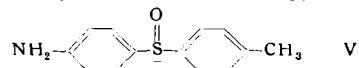


Schwefel begründet ist. Bedient man sich der Hypothese, daß ein freies Elektronenpaar näherungsweise als Ligand angesehen und somit an einer Tetraederstruktur anteilig

werden kann – eine Auffassung, die erst neuerdings wieder diskutiert wurde<sup>20)</sup> – so steht der Vorstellung des Dimethylsulfoxid-Moleküls als tetraederähnlichem Gebilde nichts im Wege. 1911 fand Fries<sup>21)</sup> cis-trans-Isomere des Thianthren-disulfoxids (III), die sich in ihren Schmelzpunkten um 35 °C unterscheiden. Die Existenz dieser Isomeren läßt sich nur mit zur Ringebene abgewinkelten S–O-Bindungen erklären. Pope<sup>22)</sup> konnte 1900 vom tertiären Sulfoniumsalz IV und Phillips<sup>23a)</sup> 1924 von Sulfinsäureestern und 1926<sup>23b)</sup> von dem



asymmetrischen Sulfoxid V optische Antipoden darstellen, was die tetraederähnliche Struktur der symmetrischen Sulfoxide beweist. Mittels der Elektronenstrahlbeugung



bestimmten Bastian und Viervoll<sup>24)</sup> die Valenzwinkel zu  $\angle \text{C}-\text{S}-\text{C} = 100^\circ$ ,  $\angle \text{C}-\text{S}-\text{O} = 107^\circ$ , und die Bindungsabstände zu  $\text{C}-\text{H} = 1,08 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}-\text{S} = 1,82 \text{ \AA}$ ,  $\text{S}-\text{O} = 1,47 \text{ \AA}$ . Die Abstände decken sich gut mit den von Schomaker und Stevenson<sup>25)</sup> angegebenen Werten für Atombindungsabstände.

Der dreibindige Schwefel im Dimethylsulfoxid weist eine ähnlich pyramidale Konfiguration auf wie der Amin-Stickstoff. Der letztere kann leicht durch die Ebene der drei Substituenten hindurchschwingen (Aktivierungsenergie  $\sim 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), wodurch die Nichtexistenz von Isomeren verständlich wird. Die mittlere Aktivierungsenergie für das Durchschwingen des dreibindigen Schwefels durch die Ebene der Substituenten läßt sich zu  $\sim 100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>26)</sup> abschätzen. Daraus folgt die außerordentliche Konfigurationsstabilität der Sulfoxide.

Bis vor kurzem formulierte man sowohl die N–O-Bindung der Aminoxyde als auch die S–O-Bindung der Sulfoxide als semipolare Bindungen, wobei das bindende Elektronenpaar formal vom Stickstoff bzw. Schwefel bereitgestellt wird und die Oktettregel erfüllt ist.

Für dieses Modell sprechen im Falle des Schwefels auch die ausgesprochene Reaktionsträgheit dieser Bindungen, die Nichtenolierbarkeit der Sulfoxide und das Fehlen eines Doppelbindungsinkrementes im Parachor als näherungsweise additiver Molekülkonstante<sup>27)</sup>. Auch das hohe Dipolmoment ist mit einer solchen Vorstellung in Übereinstimmung.

Dagegen indizieren die Bindungsabstände<sup>28, 29)</sup>, die Doppelbindungs frequenzen der IR-Spektren<sup>29)</sup> wie auch die aus den UV-Spektren ableitbaren Konjugationseffekte<sup>30)</sup> bei den Elementen der höheren Perioden im Gegensatz zum Stickstoff die Existenz einer Doppelbindung<sup>31)</sup>. Man hat sich in letzter Zeit für die Vorstellung qualitativ verschiedener Bindungen im Falle von N–O einerseits und S–O andererseits entschieden. Bei den Aminoxyden

<sup>20)</sup> H. Searcy, J. chem. Physics 28, 1237 [1958].

<sup>21)</sup> K. Fries u. W. Vogt, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 756 [1911].

<sup>22)</sup> W. J. Pope u. S. J. Peachey, Proc. chem. Soc. [London] 16, 12 [1900].

<sup>23)</sup> a) H. Phillips, J. chem. Soc. [London] 1924, 2552. b) H. Phillips, ebenda 1926, 2079.

<sup>24)</sup> O. Bastian u. H. Viervoll, Acta chem. scand. 2, 704 [1948].

<sup>25)</sup> V. Schomaker u. D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37 [1941].

<sup>26)</sup> Vgl. F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie, W. de Gruyter, Berlin 1954, Bd. II, S. 86, 535.

<sup>27)</sup> Vgl. H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 77, 78.

<sup>28)</sup> G. M. Phillips, J. S. Hunter u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1945, 146.

<sup>29)</sup> D. Barnard, J. M. Fabian u. H. P. Koch, ebenda 1949, 2442; vgl. auch A. Simon u. H. Kriegsmann, Z. physik. Chem. [Leipzig] 204, 1392 [1950].

<sup>30)</sup> E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] 1952, 2440. vgl. auch E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 71, 231 [1949]; 72, 1392 [1950].

<sup>31)</sup> Theoretische Behandlung dieses besonderen  $\pi$ -Bindungstyps vgl. H. P. Koch u. W. Moffit, Trans. Faraday Soc. 47, 7 [1950].

verträgt sich die Annahme einer semipolaren Bindung mit den experimentellen Tatsachen. Bei den Sulfoxiden versucht man die Widersprüche, die die S—O-Bindung betreffen, mit dem Modell einer  $p_{\pi}$ -d $\pi$ -Bindung aufzulösen<sup>27, 31).</sup>

Das Atomgerüst wird bei Sulfoxiden (in Analogie zum NH<sub>3</sub>) durch drei p<sub>σ</sub>-Bindungen aufgebaut. Das freie Elektronenpaar besteht aus den beiden 3s-Elektronen. Das sechste Valenzelektron besorgt auf der 3d-Bahn die π-Bindung zum Sauerstoff. Diese Betrachtungsweise ist formal und läßt die Möglichkeit der Hybridisierung der Bindungen untereinander offen. Die gebräuchliche Strichsymbolik hat für diese Art der Bindung keine Ausdrucksmöglichkeit.

Obschon die p<sub>π</sub>-d $\pi$ -Bindung eine mögliche Annahme ist, können die tatsächlichen Bindungsverhältnisse sicher nicht durch sie allein gedeutet werden. So ist z. B. der Bindungsabstand S—O noch um ein geringes kürzer als der einer echten Doppelbindung. Auch kann man das hohe Dipolmoment kaum aus einer solchen Vorstellung ableiten.

Wohl alle Erscheinungen am Dimethylsulfoxid-Molekül fügen sich einer Vorstellung, in der sowohl der semipolare Bindungszustand mit formal dreibindigem Schwefel und Elektronenokett als auch der Zustand mit formal vierbindigem Schwefel und Elektronendecett als Mesomeriezustände hauptbeteiligt sind.

### 3. Verhalten gegen anorganische Verbindungen

#### 3.1. Lösungsvermögen

Wir haben eine Reihe einfacher und komplexer Salze auf ihre Löslichkeit in wasserfreiem Dimethylsulfoxid qualitativ untersucht (Tabelle 7). Der Lösungsgrad wurde mit den Ziffern 1 bis 6 bedacht, wobei 1 sehr gut löslich und 6 nahezu unlöslich bedeutet. Die Lösungen wurden in allen Fällen

Verbindung	Lösungsgrad	Verbindung	Lösungsgrad
KCl .....	5	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4
NaCl .....	3	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4
LiCl .....	1	MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4
AlCl <sub>3</sub> .....	1	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	4
SbCl <sub>3</sub> .....	1	NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	5
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	6	TiOSO <sub>4</sub>	5
TiCl <sub>3</sub> .....	1	SrCO <sub>3</sub>	5
ZnCl <sub>2</sub> .....	2	Pb(OH) <sub>2</sub> ·2PbCO <sub>3</sub>	6
CdCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ..	1	PbCrO <sub>4</sub>	6
SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ..	1	KClO <sub>4</sub>	2
SnCl <sub>4</sub> .....	2	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	6
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ..	1	Schwermetalloxyde	6
TiCl <sub>4</sub> .....	1	Schwermetallulfide	6
CrCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup> .....	2	[Cr(en) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1
MnCl <sub>2</sub> .....	1	[V ha <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1
FeCl <sub>3</sub> .....	1	K <sub>3</sub> [Cr ox <sub>3</sub> ]	2
NiCl <sub>2</sub> .....	1	[Cr py <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>c)</sup>	2
CoCl <sub>2</sub> .....	1	[Cu py <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2
NiBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O ..	1	[Ni py <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2
KJ .....	3	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1
NH <sub>4</sub> SCN .....	1	cis-[Cr en <sub>2</sub> Br(H <sub>2</sub> O)]Br <sub>2</sub>	2
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	1	K <sub>3</sub> [Cr brenz <sub>3</sub> ]	2
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2	cis-[Cr en <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(OH)]S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	6
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1	K <sub>3</sub> [MoCl <sub>6</sub> ]	4
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2	Organische Salze	1–2
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2		
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b)</sup> ..	2		
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O ..	5		

<sup>a)</sup> Mit einer Spur metallischen Zinks in Lösung gebracht.

<sup>b)</sup> Zersetzt sich bei starkem Erwärmen unter Bildung nitroser Gase.

<sup>c)</sup> Bei manchen Komplexsalzen tritt vermutlich ein Austausch von Liganden gegen Dimethylsulfoxid-Moleküle ein. Mit Sicherheit konnte dies beim [Cr py<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] nachgewiesen werden, dessen Lösungen sich in der Siedehitze deutlich von grün nach fliederviolett verfärbten.

Tabelle 7. Orientierende Untersuchungen der Löslichkeit von Salzen in Dimethylsulfoxid. ox = Oxalat-Ion; en = Äthylen diamin; py = Pyridin; ha = Harnstoff; brenz = Brenzkatechin

kurz bis auf etwa 150 °C erhitzt. Man beobachtet im allgemeinen eine starke Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.

Aus dieser Übersicht ergibt sich, daß Dimethylsulfoxid ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für anorganische Verbindungen darstellt, das in seinen Lösungseigenschaften

dem Wasser sehr nahe kommt. Die gegenüber Wasser vergleichsweise geringe chemische Beständigkeit setzt der Verwendung von Dimethylsulfoxid allerdings gewisse Grenzen.

Eine interessante Beobachtung über Solvat-Gleichgewichte läßt sich an den Lösungen von wasserfreiem CrCl<sub>3</sub> in Dimethylsulfoxid machen, die man durch Aufkochen mit einer Spur Zink erhält. In der Kälte sind die Lösungen grün, in der Wärme erfolgt ein Farbumschlag nach rotviolett. Der Farbwechsel ist reversibel. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Solvatisonsisomerie, wie sie vom Chrom(III)-chlorid in wäßriger Lösung bekannt ist.

#### 3.2. Solvate\*

Kristalline Dimethylsulfoxid-Solvate von Salzen haben wir mehrfach beobachtet und einige in analysenreiner Form dargestellt. Man erhält sie, indem man wasserfreie (oder auch hydratwasser-haltige) Salze in Dimethylsulfoxid unter Kochen löst und dann abkühlt (vgl. Kap. 5.2). Einige der Solvate sind in Tabelle 8 angegeben.

LiCl·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	farblos
AlCl <sub>3</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	farblos
TiCl <sub>3</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	gelblich
SbCl <sub>5</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	farblos
CuCl <sub>2</sub> ·2(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	grasgrün
FeCl <sub>3</sub> ·4(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	zitronengelb
CrCl <sub>3</sub> ·5(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	blaßfliederfarben
NiCl <sub>2</sub> ·3(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	türkisfarben
CoCl <sub>2</sub> ·3(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	kobaltblau
NiBr <sub>2</sub> ·8(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	grünlich

Tabelle 8. Metallhalogenid-Dimethylsulfoxid-Solvate. Vgl. auch Tabelle 10

Additionsverbindungen mit SiCl<sub>4</sub> und SiHCl<sub>3</sub> wurden kürzlich von anderer Seite gefunden<sup>32).</sup>

Über die Struktur der summarisch als Solvate bezeichneten Produkte kann zur Zeit noch wenig ausgesagt werden. Sicher ist, daß es sich nicht in allen Fällen um den gleichen Verbindungstyp handelt, sondern daß qualitative Unterschiede zwischen einzelnen Gruppen angenommen werden müssen. Dies deutet sich beispielsweise in der Größenordnungsmäßig verschiedenen Bildungswärme beim NiCl<sub>2</sub>-Solvat und der AlCl<sub>3</sub>-Verbindung an. Für das SbCl<sub>5</sub>-Solvat, das in der Zwischenzeit von anderer Seite<sup>33)</sup> beschrieben wurde, nimmt man die Form eines Molekülkomplexes an. Ähnliches dürfte vermutlich auch für die AlCl<sub>3</sub>- und TiCl<sub>4</sub>-Solvate gelten. In der Mehrzahl der Fälle — insbesondere bei den Solvaten mit Übergangsmetall-Ionen — ist anzunehmen, daß die Verhältnisse ähnlich wie bei den Hydraten sind. Die Häufigkeit, mit der die Versuche zur Solvat-Gewinnung zu positiven Ergebnissen geführt haben (in Tabelle 8 sind nur einige der Solvate angegeben), läßt erwarten, daß die Zahl der insgesamt möglichen Dimethylsulfoxid-Solvate ähnlich der der Hydrate und Ammoniakate ist, womit sich eine weitere auffällige Parallele zwischen diesen Lösungsmitteln ergibt.

Die Beständigkeit der Solvate ist sehr verschieden. Während sich die Chrom-, Nickel- und Cobaltchlorid-Dimethylsulfoxid-Solvate an der Luft schnell farblich verändern (wahrscheinlich wegen des Austausches von Dimethylsulfoxid gegen H<sub>2</sub>O) und zum Teil zerfließen, sind die Verbindungen des Kupferchlorids, Nickelbromids und Eisen(III)-chlorids an der Luft vergleichsweise beständig.

Die Dimethylsulfoxid-Solvate der Übergangsmetall-Salze sind prächtig gefärbt. Gegenüber den Hydraten beobachtet man teilweise erhebliche Farbunterschiede. Z. B. ist MnCl<sub>2</sub> in hydratisierter Form in Lösung oder als kristallisiertes MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O schwach rosa. Die Lösung von MnCl<sub>2</sub> in Dimethylsulfoxid ist grün, ebenso das kristallisierte Solvat. Nickelchlorid ist goldgelb, sein Hydrat grasgrün, das Dimethylsulfoxid-Solvat hingegen türkisblau. FeCl<sub>3</sub> ist metallisch-dunkelrot, das Hydrat braungelb, das Dimethylsulfoxid-Solvat zitronengelb.

\* Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen an Dimethylsulfoxid-Solvaten erscheint demnächst an anderer Stelle.

<sup>32)</sup> V. Gutmann, Wien, Privatmitt.

<sup>33)</sup> J. Lindquist u. P. Einarsson, Acta chem. scand. 13, 420 [1959].

### 3.3. Mineralsäure-Addukte und -Salze

Eine andere Gruppe anorganischer Verbindungen, deren Verhalten gegen Dimethylsulfoxid seit langem bekannt ist, sind die Mineralsäuren. Sie bilden salzartige Verbindungen der Typen  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdot\text{HX}$ , wobei X für ein einwertiges Anion steht, und  $(\text{CH}_3)_2\text{SX}_2$ .<sup>34,35</sup>

So gewann schon Saytzeff<sup>31</sup>) durch Eintropfen eiskalter konzentrierter  $\text{HNO}_3$  in Dimethylsulfoxid das farblose, kristalline  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdot\text{HNO}_3$ , das man als „Hydronitrat“ bezeichnen könnte. Es läßt sich aus trockenem Alkohol umkristallisieren. Von Nylen<sup>34</sup>) wurde die Bildungsweise dieser Verbindung untersucht.

Ein Versuch, das analoge Hydroperchlorat durch Eintropfen von 70-proz.  $\text{HClO}_4$  in Dimethylsulfoxid zu gewinnen, endete bereits beim ersten Tropfen mit einer brisanten Detonation; typischer „Schwarzpulver-Geruch“ ließ auf die Entstehung von  $\text{SO}_2$  schließen.

Vom Verbindungstyp  $(\text{CH}_3)_2\text{SX}_2$  sind das Chlorid, Bromid und Jodid bekannt, von denen nach Steinkopf und Müller<sup>36</sup>) das Chlorid und das Bromid gänzlich, das Jodid hingegen nur partiell in Wasser dissoziert sind.

Auffällig ist, daß sich offensichtlich nur solche Mineralsäuren zu festen Addukten mit Dimethylsulfoxid verbinden, deren Metallsalze in Dimethylsulfoxid sehr gut löslich sind, also die starken einbasischen Säuren  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$  und  $\text{HNO}_3$ . Von starken zweibasischen Säuren wurden bisher keine Niederschläge gewonnen.

### 4. Leitfähigkeitsmessungen

Nach der physikalischen Untersuchung von Dimethylsulfoxid und der qualitativen Prüfung seines Verhaltens gegen anorganische Substanzen wurde die Leitfähigkeit der Lösungen von drei Salzen quantitativ bestimmt.

Die Auswahl der verwendeten Salze Tetrabutylammonium-pikrat, Kaliumchlorid und Kaliumpikrat ergab sich aus folgenden Überlegungen:

1. Um bei der Auswertung der Meßresultate möglichst wenige Faktoren im Spiel zu haben, war die Verwendung vollständig dissoziierter Salze, also sehr starker Elektrolyte, angeraten.

2. Um Aussagen über Grad und Temperaturgang der Solvataции machen zu können, war ein Bezugselektrolyt nötig, der hinreichend großionig und als nicht wesentlich solvatisierbar bekannt ist.

3. Ein zweites Salz sollte dagegen kleinionig und „solvatophil“ sein.

4. Zwischen diesen beiden mußte, um Beziehungen herstellen zu können, ein Salz stehen, das ein Ion mit dem einen, das zweite mit dem anderen Salz gemeinsam hat.

5. Die Salze sollten 1.1-wertig sein, da deren Leitfähigkeitsverhalten einfacher überschaubar und formelmäßig besser erfassbar ist, als das der höherwertigen oder unsymmetrischen.

#### 4.1. Resultate der Leitfähigkeitsmessungen

Es wurde bei 20, 40, 60 und 80 °C in der im Anhang (vgl. Kap. 5.3) beschriebenen Apparatur gemessen.

##### 4.1.1 Tetrabutylammonium-pikrat

Trägt man die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_c$  gegen die Wurzel aus der Konzentration auf (Abb. 6), so erhält man für alle Temperaturen Geraden, wie es für einen großionigen,

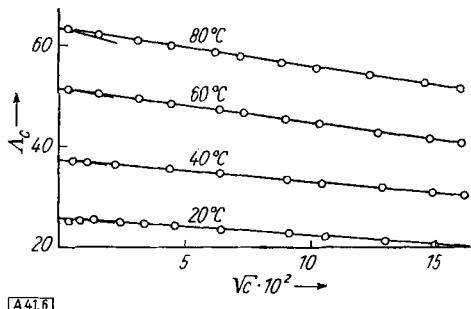


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Tetrabutylammonium-pikrat in Dimethylsulfoxid

<sup>34)</sup> P. Nylen, Z. anorg. allg. Chem. 246, 238 [1941].

<sup>35)</sup> A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1514 [1907].

<sup>36)</sup> W. Steinkopf u. S. Müller, ebenda 56, 1929 [1923]; vgl. auch E. Fromm, Liebigs Ann. Chem. 396, 75 [1913].

völlig dissozierten Elektrolyten in einem stark polaren, wasserähnlichen Medium von der Theorie gefordert wird. Die geringen Steigungen der Geraden erlauben, mit großer Sicherheit auf die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung  $\Lambda_0$  zu extrapoliieren.

Nach Onsager<sup>37)</sup> gilt für die theoretischen Grenzgeraden eines 1.1-wertigen Salzes

$$(10) \quad \Lambda_c = \Lambda_0 - [8.204 \cdot 10^5 (\varepsilon \cdot T)^{-8/3} \Lambda_0 + 82,5 \eta_0^{-1} (\varepsilon \cdot T)^{-1/2}] \sqrt{c} \quad \text{bzw.}$$

$$(11) \quad \Lambda_c = \Lambda - (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{c} = \Lambda_0 - A \sqrt{c}$$

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante,  $\eta_0$  = Viskosität des Lösungsmittels bei der Temperatur T [°K], c = Konzentration des gelösten Salzes.

Aus den experimentellen Werten errechnen sich die Grenzgeraden zu

$$(12) \quad \begin{aligned} \Lambda_c^{20} &= 25,3 - 42,8 \sqrt{c} & \Lambda_c^{60} &= 51,5 - 96,2 \sqrt{c} \\ \Lambda_c^{40} &= 37,7 - 65,5 \sqrt{c} & \Lambda_c^{80} &= 63,1 - 126,9 \sqrt{c} \end{aligned}$$

Die kritische Konzentration, die den Gültigkeitsbereich des Onsagerschen Grenzgesetzes nach höherer Konzentration abgrenzt, läßt sich nach Ebert<sup>38)</sup> gemäß

$$(13) \quad \frac{\sqrt{c_{\text{kr}}}}{(B_1 \Lambda_0 + B_2)} < \frac{0,03 \Lambda_0}{}$$

abschätzen. Man findet

$$(14) \quad \begin{aligned} c_{20}^{\text{kr}} &< 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{60}^{\text{kr}} &< 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \\ c_{40}^{\text{kr}} &< 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{80}^{\text{kr}} &< 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

#### 4.1.2 Kaliumchlorid

Obwohl ebenfalls ein starker Elektrolyt, zeigt KCl in seinem Kurvenverlauf (Abb. 7)  $\Lambda_c = f(\sqrt{c})$  ein anderes Verhalten als das großionige Tetrabutylammonium-pikrat.

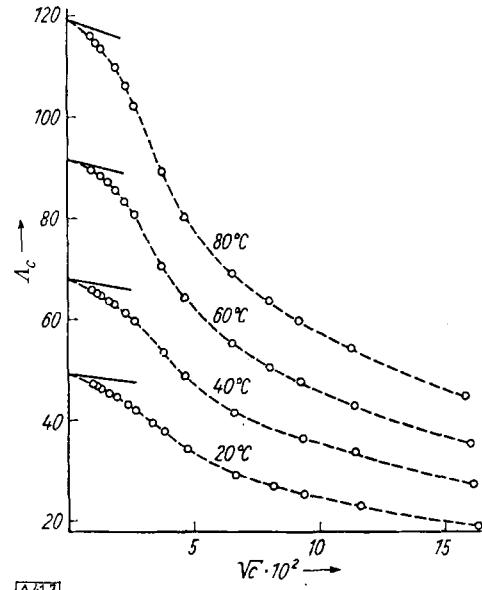


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Kaliumchlorid in Dimethylsulfoxid

Für die Grenzgeraden findet man

$$(15) \quad \begin{aligned} \Lambda_c^{20} &= 49,2 - 55,6 \sqrt{c} & \Lambda_c^{60} &= 91,6 - 119,8 \sqrt{c} \\ \Lambda_c^{40} &= 68,0 - 82,8 \sqrt{c} & \Lambda_c^{80} &= 119,0 - 161,2 \sqrt{c} \end{aligned}$$

und für die kritischen Konzentrationen

$$(16) \quad \begin{aligned} c_{20}^{\text{kr}} &< 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{60}^{\text{kr}} &< 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \\ c_{40}^{\text{kr}} &< 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{80}^{\text{kr}} &< 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

<sup>37)</sup> L. Onsager, Physik. Z. 24, 311 [1923]; vgl. auch <sup>15)</sup>, S. 166.

<sup>38)</sup> L. Ebert, Handbuch der Experimentalphysik 12, 1 [1932].

### 4.1.3 Kaliumpikrat

Die Kurven des Kaliumpikrats (Abb. 8) sind denjenigen des Tetrabutylammonium-Salzes sehr ähnlich. Sie liegen nur etwas parallel nach höheren Leitfähigkeiten verschoben.

Man erhält für die Onsagerschen Grenzgeraden

$$(17) \quad \begin{aligned} \Lambda_c^{20} &= 31,3 - 45,9 \sqrt{c} & \Lambda_c^{60} &= 57,7 - 98,5 \sqrt{c} \\ \Lambda_c^{40} &= 43,6 - 69,0 \sqrt{c} & \Lambda_c^{80} &= 72,2 - 132,5 \sqrt{c} \end{aligned}$$

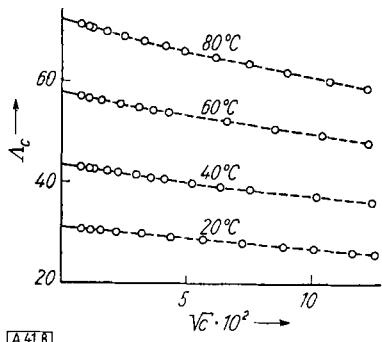


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Kaliumpikrat in Dimethylsulfoxid

und für die kritischen Konzentrationen

$$(18) \quad \begin{aligned} c_{20}^{\text{kr}} &< 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{60}^{\text{kr}} &< 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \\ c_{40}^{\text{kr}} &< 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} & c_{80}^{\text{kr}} &< 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

Von anderer Seite wurde  $\Lambda_0^{25}$  zu 31,7 bestimmt<sup>42)</sup>.

### 4.2. Diskussion der Meßresultate

Vergleicht man die theoretischen Grenzgeraden mit den experimentellen Leitfähigkeitskurven (Abb. 6), so sieht man, daß Tetrabutylammonium-pikrat den Strom anscheinend besser zu leiten vermag, als es die Theorie voraussagt. Nach Kortüm<sup>40)</sup> ist dieser Effekt einmal auf die Bildung von Doppelionen  $A^+A^+$  oder  $B^-B^-$ , die bei großen Ionen infolge der Dispersionskräfte möglich sein sollen, zum anderen auf die in Gl. (11) steckenden Vereinfachungen zurückzuführen.

Man kann aus Abb. 6 folgern, daß der Elektrolyt bis weit über die von der Theorie vorgezeichneten Grenzen als völlig dissoziertes Salz vorliegt, dessen Ionen infolge der großen Radien von Coulomb-Kräften vergleichsweise wenig beeinflußt sind.

Der Temperaturgang der ermittelten Grenzleitfähigkeit ist von größtem Interesse. Die Walden-Produkte aus Viscosität und Grenzleitfähigkeit für die vier Meßtemperaturen stimmen nicht überein, sondern werden mit steigender Temperatur kleiner. Die Waldensche Regel<sup>41)</sup> (Gl. 19) ist

$$(19) \quad \Lambda_0 \cdot \eta_0 = \text{const}$$

also im untersuchten Temperaturgebiet nicht erfüllt. Dafür sind prinzipiell zwei Gründe denkbar. Entweder sind die gelösten Ionen gegenüber den Solvens-Molekülen nicht groß genug, womit das Stokesche Gesetz, auf dem die Waldensche Regel fußt, keine Gültigkeit besitzt, oder aber die Flüssigkeit liegt strukturiert vor. Die erste Möglichkeit ist bei der Größe der verwendeten Ionen unwahrscheinlich, die zweite jedoch, die bereits auf Grund der physikalischen Daten des reinen Dimethylsulfoxid wahrscheinlich gemacht werden konnte (vgl. Kap. 2.2), erscheint nunmehr zusätzlich gesichert. Die Waldensche Regel kann nur solange gelten, als man das die Ionen umgebende Solvens in Näherung als Kontinuum ansehen kann. Ist dies — wie im

<sup>39)</sup> J. Lange, Z. physik. Chem. A 168, 163 [1934].

<sup>40)</sup> Vgl.<sup>15)</sup>, S. 167.

<sup>41)</sup> P. Walden, H. Ulich u. G. Busch, Z. physik. Chem. 123, 429 [1926]; P. Walden u. E. I. Birr, ebenda A 153, 1 [1931].

vorliegenden Falle — nicht gegeben, so wird sich das Walden-Produkt erst bei höheren Temperaturen und bei weitgehendem Abbau der Solvens-Strukturen einem konstanten Wert nähern.

Verfolgt man den Temperaturgang der Grenzleitfähigkeit, so kann man feststellen, daß die Zunahme der Grenzleitfähigkeit und die Abnahme des Walden-Produktes zwischen 40 und 60 °C am stärksten ist. Daraus kann man schließen, daß der Abbau der Solvens-Aggregate sich nicht kurz oberhalb des Schmelzpunktes zwischen 20 und 40 °C vollzieht, sondern — wie auch bereits auf Grund des Temperaturganges des Brechungsindex und der Dichte vermutet (vgl. Kap. 2.2) — erst im Bereich von 40 bis 60 °C.

Die Leitfähigkeitskurven von Kaliumchlorid (Abb. 7) sind vollständig verschieden von denjenigen des Tetrabutylammonium-pikrates. Dieses veränderte Verhalten kann man im wesentlichen auf interionische Wechselwirkung zurückführen, die schon bei umso geringeren Konzentrationen Einfluß nimmt, je besser sich die Ionen einander nähern können. Sie bilden Ionendipole  $A^+B^-$  und fallen somit für den Stromtransport aus. Das führt dazu, daß die Äquivalentleitfähigkeiten unter die des Tetrabutylammonium-pikrates fallen, und zwar umso eher, je höher die Temperatur, d. h. je geringer der Solvatationsgrad ist. Die Grenzleitfähigkeiten sind jedoch fast doppelt so groß wie diejenigen des Tetrabutylammonium-pikrates. Auch die Temperaturabhängigkeit von  $\Lambda_0$  ist deutlich verschieden von der im ersten Fall beobachteten. Der dort bemerkbare Einfluß der Lösungsmittelstrukturen ist hier durch stärkere Effekte verwischt. Sowohl hohe Ionenbeweglichkeiten als auch zunehmende Desolvatation können so großen Einfluß auf den Temperaturgang der Grenzleitfähigkeit nehmen, daß die Struktureffekte praktisch verschwinden.

Die Leitfähigkeitskurven des Kaliumpikrates (Abb. 8) sind denjenigen des Tetrabutylammonium-pikrates sehr ähnlich. Sie liegen jedoch etwas parallel nach höheren Leitfähigkeiten verschoben und bekunden eine geringfügige Ionenassoziation, was sich in einem leichten Durchhang gegenüber dem linearen Verlauf der Kurven bemerkbar macht.

Danach sollte sich das Kalium-Ion in seinen Leitfähigkeitseigenschaften nur wenig von denen des großen Tetrabutylammonium-Ions unterscheiden. Das bedeutet aber, daß das Kalium-Ion zu einem vergleichsweise großen Aggregat solvatisiert sein muß. Daraus ist zu folgern, daß die Unterschiede im Leitfähigkeitsverhalten zwischen Tetrabutylammonium-pikrat und Kaliumchlorid vornehmlich auf die Unterschiede im Anion zurückzuführen sind. Das Chlorid-Ion ist danach im Dimethylsulfoxid viel kleiner, als das Kalium-Ion, es trägt also keine große Solvathülle. Dies wäre aus der Überlegung verständlich, daß der negative Pol des Dimethylsulfoxid-Moleküls infolge seiner größeren Zugänglichkeit leichter mit Kationen in Beziehung tritt als der positive mit Anionen. Hier ergibt sich ein wesentlicher Unterschied zum Wasser, in dem sowohl  $K^+$  als auch  $Cl^-$  annähernd gleiche Ionenleitfähigkeiten und damit vergleichbare Solvation aufweisen.

Auch die Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit des Kaliumpikrates ähnelt aus diesen Gründen mehr der des Tetrabutylammonium-pikrates als der des Kaliumchlorides.

Mit der Tatsache, daß das Tetrabutylammonium-Ion in einer wäßrigen Lösung von Tetrabutylammonium-pikrat die Überführungszahl  $\sim 0,33$ <sup>39)</sup> besitzt und unter der Annahme, daß man diese Zahl für Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel übernehmen kann, da es sich um ein sehr großes, weitgehend unsolvatisiertes Ion handelt, kann man aus den Werten der verschiedenen Salze die in Tabelle 9

T [°C]	20	40	60	80
Kation	$\Lambda_o^+$			
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ..	9,9	14,8	20,3	24,7
K <sup>+</sup> .....	15,9	21,1	26,3	33,8
Anion .....	$\Lambda_o^-$			
Pikrat <sup>-</sup> .....	15,4	22,5	31,2	38,4
Cl <sup>-</sup> .....	33,3	46,9	65,3	86,2

Tabelle 9. Grenzleitfähigkeiten [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Äquiv.}^{-1}$ ] von Ionen in Dimethylsulfoxid bei verschiedenen Temperaturen

zusammengestellten Grenzleitfähigkeiten der Einzelionen abschätzen. Eine Überführungszahl von  $\sim 0,39$  für Tetrabutylammonium-pikrat in Dimethylsulfoxid ergibt sich auch aus den Untersuchungen von Sears, Lester und Dawson<sup>42)</sup>, die Ionenleitfähigkeiten für die Temperatur 25 °C angeben.

## 5. Versuchsbeschreibungen<sup>43)</sup>

### 5.1. Destillation und Reinheitskontrolle

Das zur Verfügung stehende Handelsprodukt (Fa. Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling) enthielt etwa 0,4% Wasser, geringe Mengen Dimethylsulfid und Spuren des Oxydationsproduktes Dimethylsulfon. Es wurde durch Destillation gereinigt.

Die Apparatur (Abb. 9) kam auf Grund folgender Überlegungen zustande: Im Hinblick auf die zu erwartenden hohen Trennfaktoren war es weniger angeraten, eine Kolonne mit möglichst vielen theoretischen Böden zu verwenden, als vielmehr eine der Trennung

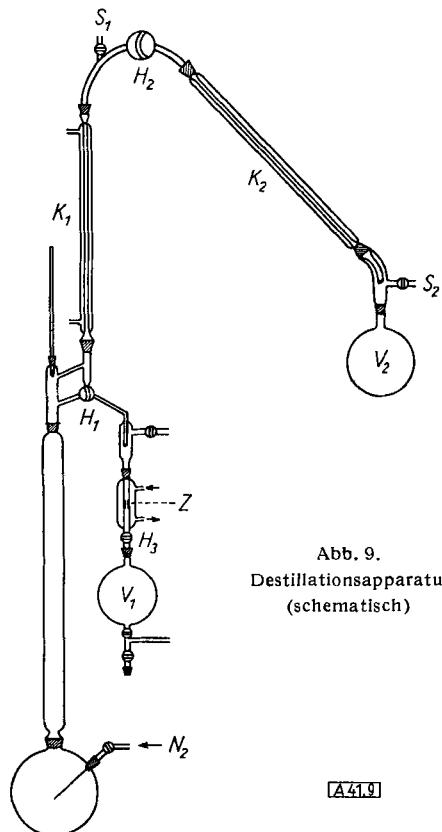


Abb. 9.  
Destillationsapparatur  
(schematisch)

[A419]

der Fraktionen möglicherweise nachfolgende geringe Wiedervermischung — infolge der Dampfdrucke der Komponenten — auszuschließen. Außerdem war es geboten, unter verminderterem Druck zu arbeiten, da sich beim Sieden unter Normaldruck bisweilen Zersetzungreaktionen zeigen.

Das gesamte Destillationssystem wurde unter Reinstickstoff (sorgfältig getrocknet) gehalten; zur Evakuierung wurde eine über ein Trockensystem angeschlossene Wasserstrahlpumpe verwendet. Als Hahnfett erwies sich das KBS-Fett der Fa. Jaeger als das günstigste. Auch Teflon-Manschetten für die Schlässe haben sich gut

<sup>42)</sup> P. G. Sears, G. L. Lester u. L. R. Dawson, J. physic. Chem. 60, 1433 [1956].

<sup>43)</sup> Experimentelle Einzelheiten vgl. W. Schaffernicht, Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1959.

bewährt. Bei der Gewinnung extrem reiner Proben von Dimethylsulfoxid wurde mit Erfolg Eigenschmierung versucht. Der Vorlauf wird im Gefäß V<sub>2</sub> gesammelt. Man beobachtet, daß zuerst (Druck  $\sim$  20 Torr) das stark riechende Dimethylsulfid übergeht. Nach vorsichtigem Anheizen treibt man die Kondensationszone bei totalem Rücklauf über den Scheitelpunkt der Apparatur, wobei der Mantel des Kühlers K<sub>1</sub> mit Luft gefüllt war. In dieser Gleichgewichtslage läßt man erfahrungsgemäß am besten etwa 20 % des Sumpfes mit einem Durchsatz von ungefähr zwei Tropfen pro Sekunde in V<sub>2</sub> eindestillieren, womit alles Leichtersiedende von der Hauptfraktion getrennt ist. Man schließt nun mit dem Hahn H<sub>2</sub> das System gegen den Vorlauf ab, setzt den Kühler K<sub>1</sub> in Betrieb und schaltet das Wasserstrahlvakuum über S<sub>1</sub> an das Restsystem. Nunmehr wird nach neuer Einregulierung des Heizsystems durch Einstellen des Hahnes H<sub>1</sub> in die Vorlage V<sub>1</sub> eindestilliert. Nach Übergehen von ca. 70 % des gesamten Ansatzes wurde die Destillation beendet. Die Kolonne hatte eine Länge von 1 m, einen inneren Durchmesser von 5 cm und war mit 5 mm Raschig-Ringen aus Glas beschickt. Sie war thermisch isoliert. Der Sumpf wurde regulierbar elektrisch geheizt.

Die Reinheitskontrolle geschah bereits während der Destillation durch die eingebaute ummantelte Leitfähigkeitsmeßzelle Z. Weiterhin wurde der Wassergehalt des Destillates durch potentiometrische Titration mit Karl-Fischer-Lösung<sup>44)</sup> bestimmt. Zur sauberen Überführung des Destillates in das Titriergefäß der Titrationsapparatur diente eine besonders konstruierte evakuierbare Kugelpipette. Das Produkt wurde unter trockenem Stickstoff in das Titriergefäß gedrückt, so daß keine Möglichkeit der Wasseraufnahme gegeben war.

Die Titration gereinigter Produkte ergab in jedem Fall einen Wert, der unterhalb der Meßgrenze lag, so daß das verwendete Dimethylsulfoxid jedenfalls einen Wassergehalt von weniger als 4 ppm aufwies.

### 5.2. Darstellung der Solvate

Man erhitzt das wasserfreie oder auch hydratwasserhaltige Salz mit Dimethylsulfoxid, bis klare Lösung eingetreten ist. Es empfiehlt sich, kurz aufzukochen, um evtl. vorhandenes Hydratwasser zu verdampfen. Bei geeignet gewählten Konzentrationsverhältnissen scheiden sich nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mehr oder weniger schnell Solvat-Kristalle ab. Diese werden über eine Fritte abgesaugt, mit kaltem Aceton (bzw. im Falle des FeCl<sub>3</sub> mit CCl<sub>4</sub>) nachgewaschen und in einem Vakuum-Exsicicator über Kieselgel getrocknet. Durch wiederholtes Abpumpen werden die Solvato innerhalb von ca. 14 Tagen von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Mit Übergangsmetallchloriden, -bromiden, -iodiden, -nitraten und -perchloraten konnten wir die in Tabelle 10 zusammengestellten Dimethylsulfoxid-Solvate darstellen<sup>45)</sup>. Sie werden

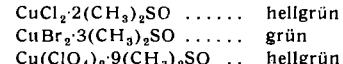
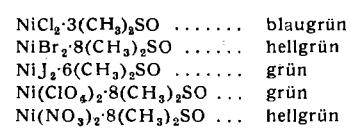
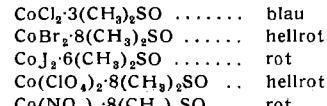
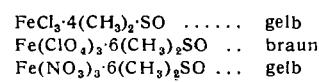
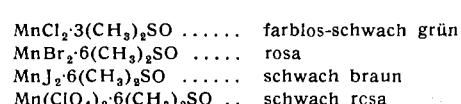
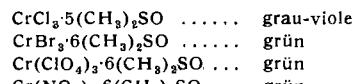


Tabelle 10. Dimethylsulfoxid-Addukte von Übergangsmetall-Salzen

<sup>44)</sup> Vgl. E. Eberius: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957.

<sup>45)</sup> H. L. Schläfer u. H. P. Opitz, unveröffentlicht. Der Inhalt dieses Absatzes wurde der Redaktion am 7. Juni 1960 in Form einer Zuschrift mitgeteilt.

durch Luftfeuchtigkeit von Fall zu Fall verschieden schnell zerstört. Beim thermischen Abbau erhält man definierte Produkte mit geringerem Dimethylsulfoxid-Gehalt, z. B.  $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ .

### 5.3. Leitfähigkeitsmessungen

An eine für die Leitfähigkeitsmessungen zu konstruierende Apparatur waren folgende Anforderungen zu stellen:

- Ausschluß von Luftfeuchtigkeit
- Inertgas-Atmosphäre
- variable, definierte Meßtemperatur
- geeigneter Mischmechanismus
- variable, definierte Elektrolyt-Konzentration.

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 10 dargestellt.

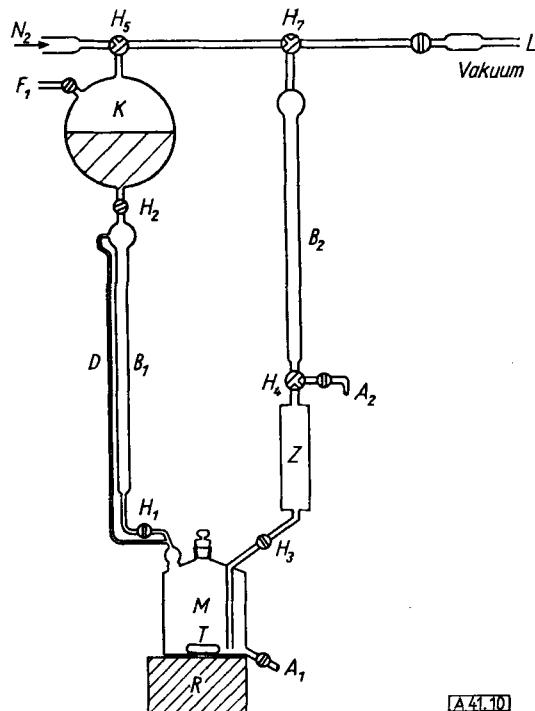


Abb. 10. Leitfähigkeits-Meßapparatur (schematisch)

Eine etwa  $200 \text{ cm}^3$  fassende Mischzelle M ist am Kopf mit drei Ansätzen versehen, deren mittlerer mit einem Schliffstopfen ausgerüstet ist und der Eingabe des Elektrolyten dient. Auf dem linken Ansatz trägt die Mischzelle eine graduierte Bürette B<sub>1</sub> mit Druckausgleichsrohr D und dem Hahn H<sub>1</sub>. Oberhalb der Bürette hängt der Vorratskolben K, der über die Rohrleitung F<sub>1</sub> mit der Destillationsapparatur verbunden und durch den Hahn H<sub>2</sub> gegen B<sub>1</sub> verschließbar ist.

Der rechte Stutzen der Mischzelle trägt die Meßzelle Z, die durch den Hahn H<sub>3</sub> gegen die Mischzelle abschließbar ist. Diese Meßzelle (Typ LDT der Fa. WTW, Weilheim/Obb.) besitzt ein doppeltes Elektrodensystem mit  $1 \text{ cm}^2$  großen, platinierten Platin-Elektro-

den. Der Meßraum ist durch den umgebenden Wassermantel thermostatisierbar. In den Wassermantel ragt ein Präzisionsthermometer.

Auf der Meßzelle befindet sich eine zweite graduierte Bürette B<sub>2</sub>, deren Fuß einen Dreiegehahn H<sub>4</sub> und ein Auslaufrohr A<sub>2</sub> trägt. Die Mischzelle ist so konstruiert, daß sie über ein Auslaufrohr A<sub>1</sub> völlig entleert werden kann. Unterhalb der Mischzelle ist ein heizbarer Magnetrührer angebracht, der den Teflon-Rührer T in der Mischzelle bewegt und zur Erwärmung der Elektrolyt-Lösungen herangezogen werden kann.

Die Apparatur ist an die Vakuum-Druckleitung L angeschlossen. Am linken Ende befindet sich eine Druckflasche mit Reinstickstoff sowie eine Trockenvorrichtung, am rechten die Vakuumpumpe, die ebenfalls durch ein Trockensystem gegen die Meßapparatur abgesichert ist. Beide Seiten sind außerdem durch die Hähne H<sub>5</sub> und H<sub>7</sub> gegen die Apparatur abschließbar. Mit Hilfe der Vakuum-Druckleitung kann in jedem Teil der Apparatur jeder erforderliche Über- oder Unterdruck hergestellt werden.

Alle Teile sind starr verblasen, an einigen Stellen sind Teflon-Manschetten eingesetzt. Hähne, die mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, sind mit Teflon-Küken ausgestattet.

Als Anzeigegerät für die Leitfähigkeitsmessungen diente eine Widerstandsmeßbrücke der Fa. WTW, Weilheim/Obb., mit einer Frequenz von 400 Hz und magischem Auge. Die Temperaturkonstante ( $0,05^\circ\text{C}$ ) wurde mit Hilfe eines Lauda-Thermostaten erreicht.

Zur Messung wird Dimethylsulfoxid aus der Destillationsapparatur nach K unter Stickstoff eingedrückt. Unter Stickstoff-Überdruck wird nun kurz der Schliffstopfen der Mischzelle entfernt und der abgewogene getrocknete Elektrolyt eingegeben. Der Stopfen wird wieder aufgesetzt, wobei wesentlicher Überdruck durch ein Überdruckventil, das sich in der Stickstoff-Leitung befindet, verminder wird. Zunächst wird durch geeignete Hahnstellungen Lösungsmittel aus K in die Bürette B<sub>1</sub> gefüllt. Mit Hilfe der geeichten Bürette kann man jede gewünschte Konzentration in der Mischzelle herstellen.

Nach homogener Lösung wird nun bei laufender Pumpe die Lösung in die Meßzelle gesogen und nach einiger Zeit, wenn Wärmetaustausch mit der Thermostatenflüssigkeit eingetreten ist, die Leitfähigkeit gemessen. Nach der Messung wird die Lösung wieder in die Mischzelle überführt und dort nach Bedarf weiter verdünnt. Ist das Fassungsvermögen der Mischzelle erreicht, kann man über die Bürette B<sub>2</sub> und das Auslaufrohr A<sub>2</sub> beliebige, aber definierte Mengen Lösung aus dem System entfernen und so weitere Verdünnungen ermöglichen. Damit benötigt man nur eine einzige Einwaage für eine ganze Meßreihe.

Für die Messungen wurde  $\text{KCl}$  p. a. (Merck) ohne weitere Vorbehandlung zwei Tage bei  $150^\circ\text{C}$  und sodann zwei Tage im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Kaliumpikrat wurde aus methanolischer Lösung des Hydroxydes (Fluka) und analysenreiner Pikrinsäure mit Wasser ausgefällt, dreimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Tetra-butylammonium-pikrat wurde analog aus methanolischen Lösungen des Jodids (Fluka) und Pikrinsäure mit Wasser gefällt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol wurde im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet.

Der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling, danken wir für großzügige materielle Förderung der Untersuchungen.

Ein eingegangen am 21. Dezember 1959 [A 41]

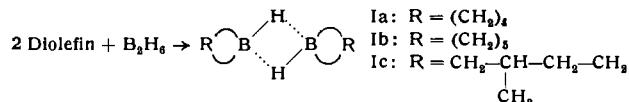
## Zuschriften

### Cyclische Alkyldiborane

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Cyclische Alkyldiborane (Bis-boracyclane, I) mit an prim. Kohlenstoff-Atomen gebundenem Bor können aus Borwasserstoff-Verbindungen (z. B. Diboran bei Raumtemp., N-Trialkyl-borazanen bei  $> 100^\circ\text{C}$ ) und Diolefinen dargestellt werden<sup>1)</sup>, z. B.



Wegen der Ringstrukturen ist die Brückenbindung zwischen den Bor-Atomen besonders fest. Im Gegensatz zu Alkyldiboranen mit offenkettigen Alkyl-Resten<sup>2,3)</sup> sind z. B. Bis-boracyclopetane bei Raumtemperatur vollständig dimer. Die farblosen, an der Luft nicht rauchenden Flüssigkeiten lassen sich unter verminderter Druck ohne Dissoziation destillieren (Ic:  $K_{\text{p}} 12$  95 °C).

Cyclische Alkyldiborane erhält man auch aus cyclischen Bor-trialkylen und Borwasserstoff-Verbindungen. Mischt man z. B. ein

B-Alkyl-boracyclan oder ein Bis-(boracyclyl)-alkan,  $\text{R}-\text{C}(\text{B}-\text{R}-\text{B}-\text{R})-\text{C}(\text{R})-$  mit einem offenkettigen Alkyldiboran oder Diboran, so bilden sich infolge Austauschs der Alkyl- und Hydrid-Gruppen<sup>4)</sup> bereits bei Raumtemperatur unter Einstellung von Gleichgewichten spontan die stabileren mono- und bicyclischen Alkyldiborane, wobei das Bor-Atom bei vier und fünf C-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoff-Ketten an endständige Kohlenstoff-Atome gebunden ist, z. B.:

