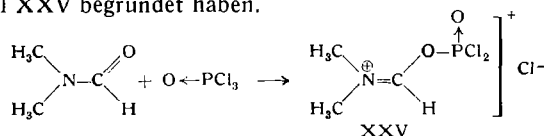


nen weiterreagieren kann, infrarotspektroskopisch die Formel XXV begründet haben.



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. Henneke (Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Farbenfabriken Bayer in Elberfeld) für Diskussionen und Untersuchungsmaterial.

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

Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen

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

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Der hohe Siedepunkt (189,0°C) und die Trouton-Konstante (29,6) der Dipol-Verbindung Dimethylsulfoxyd beweisen eine Molekülassoziation im flüssigen Zustand. Die Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Eigenschaften (Dichte, Brechungsindex) läßt auf einen Assoziat-Abbau zwischen etwa 40 und 60°C schließen. Dimethylsulfoxyd 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 H₂O solvatisiert, die Anionen dagegen nur wenig solvatisiert sind.

1. Einleitung

1867 von Saytzeff¹⁾ erstmalig erwähnt, hat das Dimethylsulfoxyd 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 Dimethylsulfoxyd, während Paraffine, höhere Alkohole und Oligocyclen praktisch unlöslich sind. Terpene und cyclische Kohlenwasserstoffe nehmen eine Mittelstellung ein. Dieses selektive Lösungsvermögen²⁻⁴⁾ läßt bereits viele Verwendungsmöglichkeiten erkennen. Auch zur Trennung von Gasgemischen kann Dimethylsulfoxyd benutzt werden. Während C₂H₂⁵⁾, SO₂, NO₂ und NH₃ eine bemerkenswert hohe Löslichkeit zeigen, ist diese für die meisten anderen Gase gering²⁻⁴⁾. Ferner wurde der Gebrauch von Dimethylsulfoxyd als Treibstoffzusatz, Frostschutzmittel^{3,6)} und Lackentferner^{2,3)} bekannt oder vorgeschlagen. Die relativ hohe Dielektrizitätskonstante, der weite Bereich des flüssigen Aggregatzustandes und die Farblosigkeit legen den Gedanken nahe, Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für Prozesse im Bereich der anorganischen Chemie zu verwenden, die den Ausschluß von Wasser erfordern.

2. Eigenschaften des reinen Dimethylsulfoxyds

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).

¹⁾ A. Saytzeff, Liebigs Ann. Chem. 144, 150 [1867].

²⁾ Werkstoffteilungen Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling.

³⁾ Chemiker-Ztg. 79, 406 [1955].

⁴⁾ Chem. Trade J. chem. Engr. 141, 90 [1957].

⁵⁾ A. C. McKinnis, Ind. Engng. Chem. 47, 850 [1955].

⁶⁾ Petroleum Processing 70, 151 [1955].

2.1.1 Mechanische Eigenschaften

Die Dichte von Dimethylsulfoxyd im Bereich von 20 bis 80°C zeigt Tabelle 1.

t [°C]	ρ [g·cm ⁻³]	v _M [cm ³ ·mol ⁻¹]
20,0	1,100 ₆	71,0 ₃
40,0	1,082 ₅	72,1 ₇
60,0	1,063 ₇	73,4 ₅
80,0	1,047 ₂	74,6 ₁

Tabelle 1. Dichte ρ und Molvolumen v_M von Dimethylsulfoxyd.

Anderweitig bestimmte Werte^{2,7)} von ρ₂₀ = 1,100 decken sich mit dem von uns gefundenen Wert, obwohl das dort verwendete Produkt ca. 0,1 bis 0,2 % H₂O enthielt

Tabelle 2 enthält die Werte der Viskosität von Dimethylsulfoxyd im Temperaturbereich von 20 bis 130°C.

t [°C]	η [Centipoise]
20,0	2,47 ₃
30,0	2,00 ₈
40,0	1,64 ₆
50,0	1,37 ₂
60,0	1,12 ₄
70,0	0,97 ₆
80,0	0,84 ₆
90,0	0,74
100,0	0,68
130,0	0,57

Tabelle 2. Viskosität η von Dimethylsulfoxyd

Anderweitig bestimmte Werte η₂₅ = 1,89⁸⁾ bzw. 1,96⁴⁾ weichen merklich von den von uns ermittelten Werten ab. Die in Tabelle 2 angeführten Werte wurden mit einem Höppler-Viscosimeter sowie mit einer Viscosaage der Firma Gebr. Haake, Berlin, gemessen.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten kann man im einfachsten Fall Beziehungen mit zwei Parametern⁸⁾ verwenden, z. B.

$$\eta = A e^{B/RT^{0,10}}, \quad (1)$$

worin A und B stoffspezifische Konstanten, R die allgemeine Gas-konstante und T die Temperatur in °K bedeuten. Gl. (1), die zuerst von de Guzman¹¹⁾ angegeben wurde, ist später verschiedentlich modifiziert worden, so z. B. von Andrade¹²⁾. De Guzman zeigte, daß ein Zusammenhang zwischen der Konstante B und der

⁷⁾ T. Smedslund, Nord. Kemistmötet [Helsingfors] 7, 199 [1950].

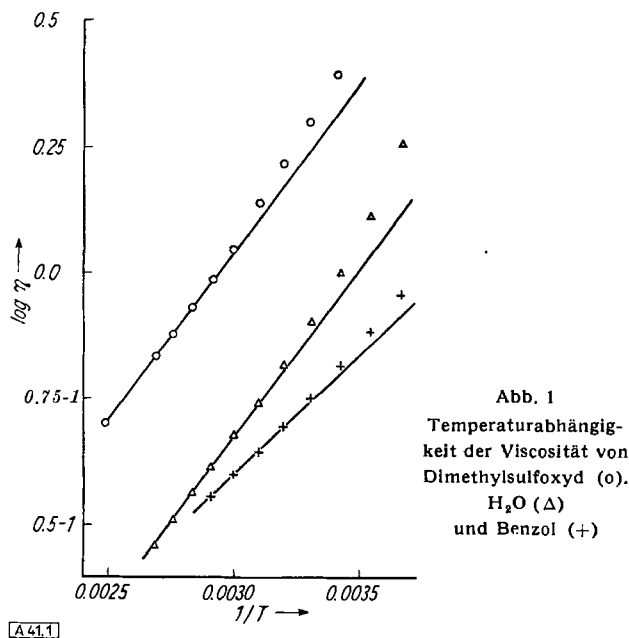
⁸⁾ Vgl. z. B. J. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Longmans Green and Co., London 1955, Bd. II, S. 95.

⁹⁾ A. G. Ward, Discuss. Faraday Soc. 1935, 88.

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

¹¹⁾ J. de Guzman, An. Soc. españ. Fisica Quím. 11, 352 [1913].

¹²⁾ C. Andrade, Philos. Mag. 17, 497, 698 [1934].



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 Dimethylsulfoxyd sowie H_2O und Benzol.

Für assoziierte Flüssigkeiten ist es meist notwendig, eine dritte Konstante für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität einzuführen^{8,9)}. 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 Dimethylsulfoxyd 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 Batschinsky¹³⁾ 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 ω stoffspezifische Konstanten sind. ω 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 ω und c erhält man aus der graphischen Darstellung der umgeformten Gl. (2)

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

Dimethylsulfoxyd fügt sich als polare Flüssigkeit nicht genau der Regel von Batschinsky. Die Kurve $v_M = f(1/\eta)$ zeigt eine geringe konvexe Krümmung. ω ergibt sich zu $\sim 68,2$ [cm³·mol⁻¹], während c sich als Temperaturfunktion erweist. Der Mittelwert von c beträgt $(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$ [g·cm²·sec⁻¹·mol⁻¹]. Damit ergeben sich die in Tabelle 3 enthaltenen Werte des freien Volumens.

t [°C]	$v_f = v_M - \omega$ [cm ³ ·mol ⁻¹]
20,0	2,8
40,0	4,0
60,0	5,3
80,0	6,4

Tabelle 3. Freies Volumen von Dimethylsulfoxyd

Die Oberflächenspannung von Dimethylsulfoxyd bei 20,0 °C ergab sich zu $\sigma_{20} = 46,2$ [dyn·cm⁻¹]. Mit dem zugehörigen Wert von v_M aus Tabelle 1 erhält man für den Parachor

$$P = 184,4$$

¹³⁾ J. Batschinsky, Z. physik. Chem. 84, 643 [1913]; vgl. auch⁸⁾ 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 °C²⁾ und 18,42 °C¹⁴⁾ wurden an Produkten mit 0,15 bis 0,1 Mol-% Verunreinigungen bestimmt; für einen Wert von 18,45 °C⁷⁾ fehlen Reinheitsangaben. Die Schmelzwärme bei 18,4 °C beträgt $L_s^{91} = 1,56$ [kcal·mol⁻¹]²⁾.

Der Siedepunkt ergab sich zu $Kp_{760} = 189,0 \pm 0,2$ °C. Von anderer Seite wurden Siedepunkte bei 189 °C²⁾, 190 °C⁷⁾ und 192 °C¹⁴⁾ bestimmt. Die Verdampfungswärme bei 25 °C wird mit $L_v^{98} = 12,64$ ¹⁴⁾ bzw. 12,66 [kcal·mol⁻¹]²⁾ angegeben. Beim Siedepunkt beträgt sie $L_v^{462} = 13,67$ [kcal·mol⁻¹]²⁾.

Nachdem bereits Dampfdruckmessungen bis 56,6 °C vorlagen^{2,7,14)}, wurde der Bereich bis 100 °C ausgedehnt (Tab. 4). Aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

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

Tabelle 4. Dampfdrucke von Dimethylsulfoxyd

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

Die Verbrennungswärme beträgt $\Delta H_v = 473$ [kcal·mol⁻¹]²⁾.

2.1.3 Optische Eigenschaften

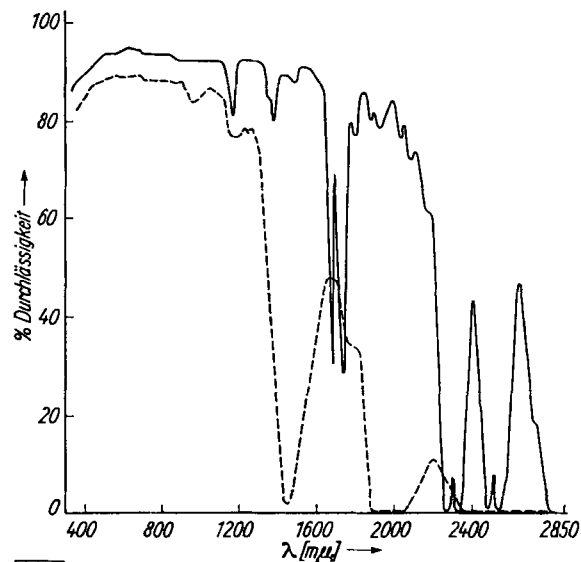
In Tabelle 5 sind die Brechungsindices für die Na-D-Linie im Temperaturbereich von 20–80 °C angegeben.

Für die Molrefraktion findet man $R_M = 20,12$ [cm³]. Die mittlere Polarisierbarkeit ergibt sich daraus zu $\bar{\alpha} = 7,97 \cdot 10^{-24}$ [cm³].

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 Dimethylsulfoxyd



A 41.2

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

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

dicken Schicht von Dimethylsulfoxyd im Vergleich zu Wasser derselben Schichtdicke. Es wurde gegen Luft gemessen. Dimethylsulfoxyd ist im Bereich zwischen 350 und 2200 m μ gut durchlässig, während H₂O im nahen IR bereits bei ca. 1300 m μ absorbiert.

Infolge des guten Lösungsvermögens (vgl. dazu 3.1) liegt es nahe, bei spektroskopischen Untersuchungen im nahen Infrarot Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel an Stelle von H₂O zu verwenden.

2.1.4 Elektrische Eigenschaften

In Tabelle 6 sind Werte der Dielektrizitätskonstanten ϵ für verschiedene Temperaturen angegeben.

t [°C]	ϵ
20,0	48,9
40,0	45,5
60,0	41,5
80,0	37,8

Tabelle 6. Dielektrizitätskonstante von Dimethylsulfoxyd. Meßgerät: Multidekometer der Fa. WTW, Typ DK 06; Meßfrequenz 100 kHz

Für reine Dipolflüssigkeiten gilt in Näherung die *Onsager*-sche Gleichung¹⁵⁾

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

N_L = Loschmidtsche Zahl, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte, μ = Dipolmoment, k = Boltzmannsche Konstante, n_∞ = auf unendlich lange Wellen extrapolierter Brechungsindex

Man kann aber statt n_∞ auch n_D verwenden^{15, 16)}, 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 ϵ -Werten der Tabelle 6 erhält man für das Dipolmoment von Dimethylsulfoxyd $\mu = 4,3 \pm 0,1$ [Debye]. Das Dipolmoment von Diisobutylsulfoxyd²⁶⁾ beträgt 3,9 Debye. Damit verglichen, erscheint der berechnete Wert für Dimethylsulfoxyd vernünftig, da der Einfluß von Alkylhomologen auf das Dipolmoment vergleichsweise geringfügig ist¹⁷⁾.

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^{18, 19)} bekannt, ein Ansteigen der Leitfähigkeit

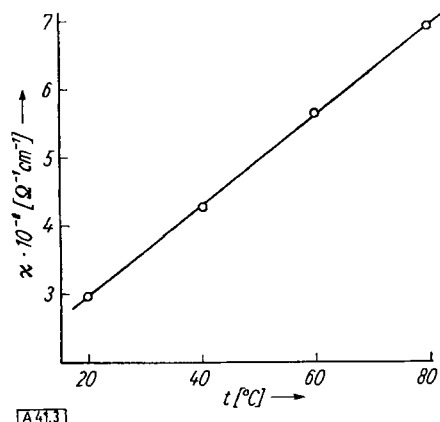


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Eigenleitfähigkeit von Dimethylsulfoxyd

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

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

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

¹⁸⁾ V. Gutmann, Mh. Chem. 90, 240 [1959].

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

um fast eine Zehnerpotenz zu beobachten. In jedem Fall blieb der Quotient κ_{80}/κ_{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⁻¹].

2.2. Diskussion der physikalischen Daten

2.2.1 Assoziation

Vergleicht man den Siedepunkt von Dimethylsulfoxyd 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 Dimethylsulfoxyd müssen offensichtlich sehr starke Kohäsionskräfte überwunden werden, die eine erhebliche Zufuhr an thermischer Energie notwendig machen. Die Verdampfungsentropie liegt mit 29,6 cal·Grad⁻¹·mol⁻¹ 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.

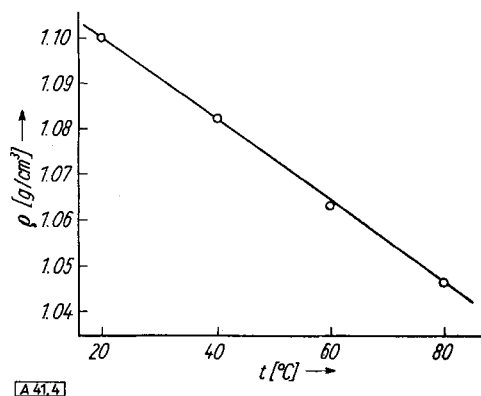


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Dichte von Dimethylsulfoxyd

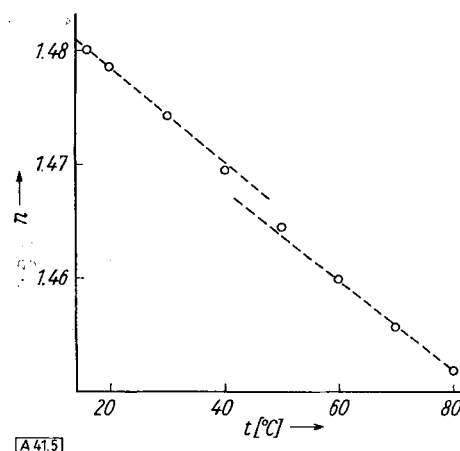
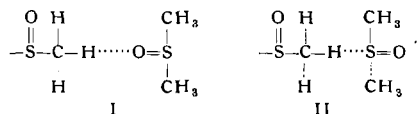


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von Dimethylsulfoxyd

Beim Dimethylsulfoxyd legt die Existenz starrer Dipolmoleküle die Vermutung für eine Molekülassociation nahe. Dies wird auch durch den hohen Siedepunkt und die außerordentlich hohe *Trouton*-Konstante von 29,6 wahrscheinlich gemacht. Als weiteres Subsidiarum 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

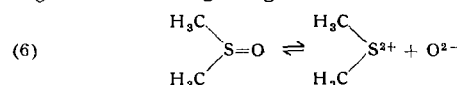
beobachten. Sie tritt zwar nur wenig über die Meßfehlergrenze, gewinnt aber infolge der Duplizität an Aussagekraft. Die stärkere Neigung kann als eine Folge des Abbaus vorhandener Assoziante infolge verstärkter Temperaturbewegung gedeutet werden. Dimethylsulfoxyd ist danach als assoziierte – vermutlich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

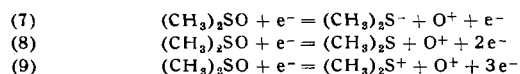
Die Erklärung geringer Eigenleitfähigkeiten ist häufig recht spekulativ. Man kann dem Dimethylsulfoxyd ein Eigendissoziationsgleichgewicht der Art



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 Dimethylsulfoxyd 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 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

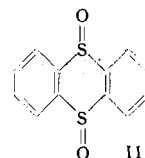


nahe, dem Dimethylsulfoxyd analog dem Aceton eine planare Molekülkonfiguration zuzuschreiben. Schon die Elektronenformeln zeigen jedoch einen wesentlichen Unterschied, der in der Existenz eines freien Elektronenpaares am

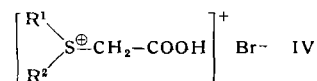


Schwefel begründet ist. Bedient man sich der Hypothese, daß ein freies Elektronenpaar näherungsweise als Ligand angesehen und somit an einer Tetraederstruktur anteilig

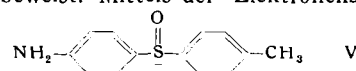
werden kann – eine Auffassung, die erst neuerdings wieder diskutiert wurde²⁰⁾ – so steht der Vorstellung des Dimethylsulfoxyd-Moleküls als tetraederähnlichem Gebilde nichts im Wege. 1911 fand *Fries*²¹⁾ cis-trans-Isomere des Thianthren-disulfoxyds (III), die sich in ihren Schmelzpunkten um 35°C unterscheiden. Die Existenz dieser Isomeren läßt sich nur mit zur Ringe Ebene abgewinkelten S–O-Bindungen erklären. *Pope*²²⁾ konnte 1900 vom tertiären Sulfoniumsalz IV und *Phillips*^{23a)} 1924 von Sulfinsäureestern und 1926^{23b)} von dem



III



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



V

bestimmten *Bastian* und *Viervoll*²⁴⁾ 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*²⁵⁾ angegebenen Werten für Atombindungsabstände.

Der dreibindige Schwefel im Dimethylsulfoxyd 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 $\sim 100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁶⁾ abschätzen. Daraus folgt die außerordentliche Konfigurationsstabilität der Sulfoxyde.

Bis vor kurzem formulierte man sowohl die N–O-Bindung der Aminoxyde als auch die S–O-Bindung der Sulfoxyde 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 Nichtenolisierbarkeit der Sulfoxyde und das Fehlen eines Doppelbindungsinkrements im Parachor als näherungsweise additiver Molekülkonstante²⁷⁾. Auch das hohe Dipolmoment ist mit einer solchen Vorstellung in Übereinstimmung.

Dagegen indizieren die Bindungsabstände^{28, 24)}, die Doppelbindungsfrequenzen der IR-Spektren²⁹⁾ wie auch die aus den UV-Spektren ableitbaren Konjugationseffekte³⁰⁾ bei den Elementen der höheren Perioden im Gegensatz zum Stickstoff die Existenz einer Doppelbindung³¹⁾. 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

²⁰⁾ H. Searcy, J. chem. Physics 28, 1237 [1958].

²¹⁾ K. Fries u. W. Vogt, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 756 [1911].

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

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

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

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

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

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

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

²⁹⁾ 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].

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

³¹⁾ Theoretische Behandlung dieses besonderen π -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^{27, 31}).

Das Atomgerüst wird bei Sulfoxiden (in Analogie zum NH_3) durch drei $p\sigma$ -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 $p\pi$ - $d\pi$ -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 Dimethylsulfoxyd-Molekül fügen sich einer Vorstellung, in der sowohl der semipolare Bindungszustand mit formal dreibindigem Schwefel und Elektronenoktett 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 Dimethylsulfoxyd 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	$NaSO_4 \cdot 7H_2O$	4
NaCl	3	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	4
LiCl	1	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	4
$AlCl_3$	1	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	4
$SbCl_3$	1	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	5
Hg_2Cl_2	6	$TiOSO_4$	5
$TiCl_3$	1	$SrCO_3$	5
$ZnCl_2$	2	$Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$	6
$CdCl_2 \cdot H_2O$	1	$PbCrO_4$	6
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$..	1	$KClO_4$	2
$SnCl_4$	2	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	6
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$..	1	Schwermetalloxyde	6
$TiCl_4$	1	Schwermetallsulfide	6
$CrCl_3^a$	2	$[Cr en_3](ClO_4)_3$	1
$MnCl_2$	1	$[V ha_4](ClO_4)_3$	1
$FeCl_3$	1	$K_3[Cr ox_3]$	2
$NiCl_2$	1	$[Cr py_3Cl_3]^c$	2
$CoCl_2$	1	$[Cu py_2Cl_2]$	2
$NiBr_2 \cdot 6H_2O$..	1	$[Ni py_2Cl_2]$	2
KJ	3	$[Cr(H_2O)_4](ClO_4)_3$	1
NH_4SCN	1	$cis-[Cr en_2Br(H_2O)]Br_2$	2
NH_4NO_3	1	$K_3[Cr brenz_3]$	2
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2	$cis-[Cr en_2(H_2O)(OH)]S_2O_8$	6
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	$K_3[MoCl_6]$	4
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2	Organische Salze	1—2
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2		
$Pb(NO_3)_2^b$..	2		
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$..	5		

^a) Mit einer Spur metallischen Zinks in Lösung gebracht.

^b) Zersetzt sich bei starkem Erwärmen unter Bildung nitroser Gase.

^c) Bei manchen Komplexsalzen tritt vermutlich ein Austausch von Liganden gegen Dimethylsulfoxyd-Moleküle ein. Mit Sicherheit konnte dies beim $[Cr py_3Cl_3]$ nachgewiesen werden, dessen Lösungen sich in der Siedehitze deutlich von grün nach fliederviolett verfärben.

Tabelle 7. Orientierende Untersuchungen der Löslichkeit von Salzen in Dimethylsulfoxyd. ox = Oxalat-Ion; en = Äthylendiamin; 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 Dimethylsulfoxyd 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 Dimethylsulfoxyd allerdings gewisse Grenzen.

Eine interessante Beobachtung über Solvat-Gleichgewichte läßt sich an den Lösungen von wasserfreiem $CrCl_3$ in Dimethylsulfoxyd 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 Solvatationsisomerie, wie sie vom Chrom-(III)-chlorid in wäßriger Lösung bekannt ist.

3.2. Solvate*)

Kristalline Dimethylsulfoxyd-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 Dimethylsulfoxyd unter Kochen löst und dann abkühlt (vgl. Kap. 5.2). Einige der Solvate sind in Tabelle 8 angegeben.

$LiCl \cdot (CH_3)_2SO$	farblos
$AlCl_3 \cdot 2(CH_3)_2SO$	farblos
$TiCl_4 \cdot 2(CH_3)_2SO$	gelblich
$SbCl_5 \cdot (CH_3)_2SO$	farblos
$CuCl_2 \cdot 2(CH_3)_2SO$	grasgrün
$FeCl_3 \cdot 4(CH_3)_2SO$	zitronengelb
$CrCl_3 \cdot 5(CH_3)_2SO$	blaßfliefelfarben
$NiCl_2 \cdot 3(CH_3)_2SO$	türkisfarben
$CoCl_2 \cdot 3(CH_3)_2SO$	kobaltblau
$NiBr_2 \cdot 8(CH_3)_2SO$	grünlich

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

Additionsverbindungen mit $SiCl_4$ und $SiHCl_3$ wurden kürzlich von anderer Seite gefunden³²).

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 $NiCl_2$ -Solvat und der $AlCl_3$ -Verbindung an. Für das $SbCl_5$ -Solvat, das in der Zwischenzeit von anderer Seite³³) beschrieben wurde, nimmt man die Form eines Molekülkomplexes an. Ähnliches dürfte vermutlich auch für die $AlCl_3$ - und $TiCl_4$ -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 Dimethylsulfoxyd-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-Dimethylsulfoxyd-Solvate an der Luft schnell farblich verändern (wahrscheinlich wegen des Austausches von Dimethylsulfoxyd gegen H_2O) und zum Teil zerfließen, sind die Verbindungen des Kupferchlorids, Nickelbromids und Eisen-(III)-chlorids an der Luft vergleichsweise beständig.

Die Dimethylsulfoxyd-Solvate der Übergangsmetall-Salze sind prächtig gefärbt. Gegenüber den Hydraten beobachtet man teilweise erhebliche Farbunterschiede. Z. B. ist $MnCl_2$ in hydratisierter Form in Lösung oder als kristallisiertes $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ schwach rosa. Die Lösung von $MnCl_2$ in Dimethylsulfoxyd ist grün, ebenso das kristallisierte Solvat. Nickelchlorid ist goldgelb, sein Hydrat grasgrün, das Dimethylsulfoxyd-Solvat hingegen türkisblau. $FeCl_3$ ist metallisch-dunkelrot, das Hydrat braungelb, das Dimethylsulfoxyd-Solvat zitronengelb.

*) Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen an Dimethylsulfoxyd-Solvaten erscheint demnächst an anderer Stelle.

³²) V. Gutmann, Wien, Privatmitt.

³³) 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 Dimethylsulfoxyd 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 $(\text{CH}_3)_2\text{SX}_2$ ^{1, 34, 35}.

So gewann schon Saytzeff¹) durch Eintropfen eiskalter konzentrierter HNO_3 in Dimethylsulfoxyd 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 Nylen³⁴) wurde die Bildungsweise dieser Verbindung untersucht.

Ein Versuch, das analoge Hydroperechlorat durch Eintropfen von 70-proz. HClO_4 in Dimethylsulfoxyd zu gewinnen, endete bereits beim ersten Tropfen mit einer brisanten Detonation; typischer „Schwarzpulver-Geruch“ ließ auf die Entstehung von SO_2 schließen.

Vom Verbindungstyp $(\text{CH}_3)_2\text{SX}_2$ sind das Chlorid, Bromid und Jodid bekannt, von denen nach Steinkopf und Müller³⁶) das Chlorid und das Bromid gänzlich, das Jodid hingegen nur partiell in Wasser dissoziiert sind.

Auffällig ist, daß sich offensichtlich nur solche Mineralsäuren zu festen Addukten mit Dimethylsulfoxyd verbinden, deren Metall-Salze in Dimethylsulfoxyd sehr gut löslich sind, also die starken einbasischen Säuren HCl , HBr , HJ und HNO_3 . Von starken zweibasischen Säuren wurden bisher keine Niederschläge gewonnen.

4. Leitfähigkeitsmessungen

Nach der physikalischen Untersuchung von Dimethylsulfoxyd 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:

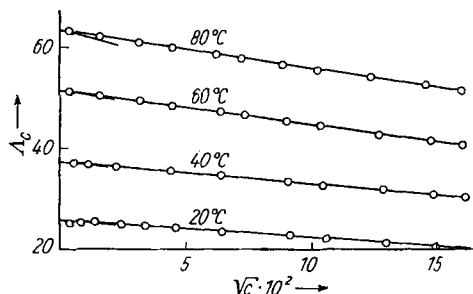
1. Um bei der Auswertung der Meßresultate möglichst wenige Faktoren im Spiel zu haben, war die Verwendung vollständig dissoziierter Salze, also sehr starker Elektrolyte, angeraten.
2. Um Aussagen über Grad und Temperaturgang der Solvations machen zu können, war ein Bezugselektrolyt nötig, der hinreichend 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 Λ_c gegen die Wurzel aus der Konzentration auf (Abb. 6), so erhält man für alle Temperaturen Geraden, wie es für einen großionigen,



[A 41.6]

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

³⁴) P. Nylen, Z. anorg. allg. Chem. 246, 238 [1941].

³⁵) A. Hantzsch u. H. Hibbert, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1514 [1907].

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

völlig dissoziierten 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 Λ_0 zu extrapolieren.

Nach Onsager³⁷) gilt für die theoretischen Grenzgeraden eines 1.1-wertigen Salzes

$$(10) \quad \Lambda_c = \Lambda_0 - [8,204 \cdot 10^5 (\epsilon \cdot T)^{-3/2} \Lambda_0 + 82,5 \eta_0^{-1} (\epsilon \cdot T)^{-1/2}] \sqrt{c} \quad \text{bzw.}$$

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

ϵ = Dielektrizitätskonstante, η_0 = Viskosität des Lösungsmittels bei der Temperatur T [°K], c = Konzentration des gelösten Salzes.

Aus den experimentellen Werten errechnen sich die Grenzgeraden zu

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

Die kritische Konzentration, die den Gültigkeitsbereich des Onsagerschen Grenzgesetzes nach höherer Konzentration abgrenzt, läßt sich nach Ebert³⁸) gemäß

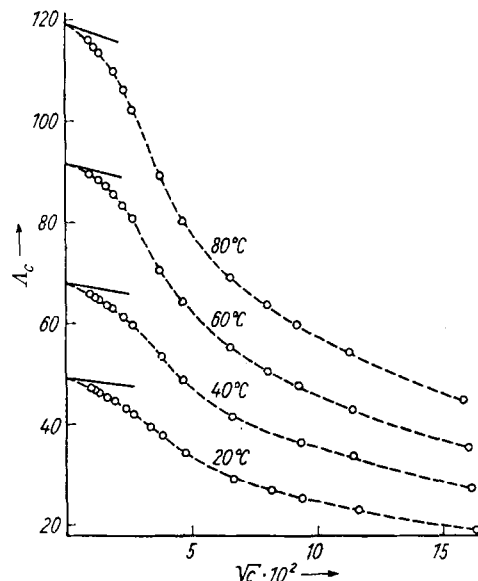
$$(13) \quad \sqrt{c}^{kr} < \frac{0,03 \Lambda_0}{(B_1 \Lambda_0 + B_2)}$$

abschätzen. Man findet

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

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.



[A 41.7]

Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Kaliumchlorid in Dimethylsulfoxyd

Für die Grenzgeraden findet man

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

und für die kritischen Konzentrationen

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

³⁷) L. Onsager, Physik. Z. 24, 311 [1923]; vgl. auch ¹⁶), S. 166.

³⁸) L. Ebert, Handbuch der Experimentalphysik 12, 1 [1932].

4.1.3 Kalumpikrat

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

Man erhält für die *Onsagerschen* Grenzgeraden

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

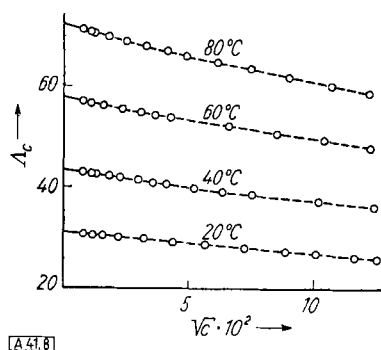


Abb. 8. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Kalumpikrat in Dimethylsulfoxyd

und für die kritischen Konzentrationen

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

Von anderer Seite wurde Λ_0^{25} zu 31,7 bestimmt ⁴²⁾.

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 vorausagt. Nach *Kortüm* ⁴⁰⁾ 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 dissoziiertes 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 Viskosität und Grenzleitfähigkeit für die vier Meßtemperaturen stimmen nicht überein, sondern werden mit steigender Temperatur kleiner. Die *Waldensche* Regel ⁴¹⁾ (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 *Stokessche* 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 Dimethylsulfoxyd 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

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 Temperaturanges 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 Solvationsgrad ist. Die Grenzleitfähigkeiten sind jedoch fast doppelt so groß wie diejenigen des Tetrabutylammonium-pikrates. Auch die Temperaturabhängigkeit von Λ_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 Desolvation können so großen Einfluß auf den Temperaturgang der Grenzleitfähigkeit nehmen, daß die Struktureffekte praktisch verschwinden.

Die Leitfähigkeitskurven des Kalumpikrates (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 Dimethylsulfoxyd viel kleiner, als das Kalium-Ion, es trägt also keine große Solvathülle. Dies wäre aus der Überlegung verständlich, daß der negative Pol des Dimethylsulfoxyd-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 Kalumpikrates 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 Überföhrungszahl $\sim 0,33$ ³⁹⁾ besitzt und unter der Annahme, daß man diese Zahl für Dimethylsulfoxyd 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

³⁹⁾ J. Lange, Z. physik. Chem. A 168, 163 [1934].

⁴⁰⁾ Vgl. ¹⁵⁾, S. 167.

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

T [°C]	20	40	60	80
Kation	Λ_o^+			
$(C_4H_9)_4N^+ \dots$	9,9	14,8	20,3	24,7
$K^+ \dots \dots \dots$	15,9	21,1	26,3	33,8
Anion	Λ_o^-			
Pikrat ⁻ $\dots \dots$	15,4	22,5	31,2	38,4
$Cl^- \dots \dots \dots$	33,3	46,9	65,3	86,2

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

zusammengestellten Grenzleitfähigkeiten der Einzelionen abschätzen. Eine Überföhrungszahl von $\sim 0,39$ für Tetra-butylammonium-pikrat in Dimethylsulfoxyd ergibt sich auch aus den Untersuchungen von *Sears, Lester* und *Dawson*⁴²⁾, die Ionenleitfähigkeiten für die Temperatur 25 °C angeben.

5. Versuchsbeschreibungen⁴³⁾

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

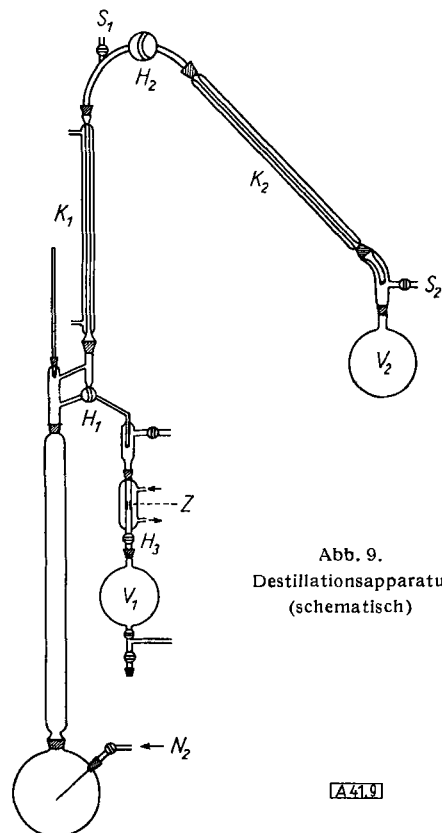


Abb. 9.
Destillationsapparatur
(schematisch)

der Fraktionen möglicherweise nachfolgende geringe Wiedervermischung — infolge der Dampfdrucke der Komponenten — auszu-schließen. Außerdem war es geboten, unter vermindertem Druck zu arbeiten, da sich beim Sieden unter Normaldruck bisweilen Zersetzungsreaktionen 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 Schläufe haben sich gut

bewährt. Bei der Gewinnung extrem reiner Proben von Dimethylsulfoxyd wurde mit Erfolg Eigenschmierung versucht. Der Vorlauf wird im Gefäß V_2 gesammelt. Man beobachtet, daß zuerst (Druck ~ 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_1 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_2 eindestillieren, womit alles Leichtersiedende von der Hauptfraktion getrennt ist. Man schließt nun mit dem Hahn H_2 das System gegen den Vorlauf ab, setzt den Kühler K_1 in Betrieb und schaltet das Wasserstrahlvakuum über S_1 an das Restsystem. Nunmehr wird nach neuer Einregulierung des Heizsystems durch Einstellen des Hahnes H_1 in die Vorlage V_1 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*⁴⁴⁾ bestimmt. Zur sauberen Überföhrung 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 Dimethylsulfoxyd jedenfalls einen Wassergehalt von weniger als 4 ppm aufwies.

5.2. Darstellung der Solvate

Man erhitzt das wasserfreie oder auch hydratwasserhaltige Salz mit Dimethylsulfoxyd, 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 $FeCl_3$ mit CCl_4) nachgewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator über Kieselgel getrocknet. Durch wiederholtes Abpumpen werden die Solvate innerhalb von ca. 14 Tagen von anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Mit Übergangsmetallchloriden, -bromiden, -jodiden, -nitrat und -perchloraten konnten wir die in Tabelle 10 zusammengestellten Dimethylsulfoxyd-Solvate darstellen⁴⁵⁾. Sie werden

$CrCl_3 \cdot 5(CH_3)_2SO \dots \dots$	grau-violett
$CrBr_3 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots \dots$	grün
$Cr(ClO_4)_3 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots$	grün
$Cr(NO_3)_3 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots$	grün
$MnCl_2 \cdot 3(CH_3)_2SO \dots \dots$	farblos-schwach grün
$MnBr_2 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots \dots$	rosa
$MnJ_2 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots \dots$	schwach braun
$Mn(ClO_4)_2 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots$	schwach rosa
$FeCl_3 \cdot 4(CH_3)_2SO \dots \dots$	gelb
$Fe(ClO_4)_3 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots$	braun
$Fe(NO_3)_3 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots$	gelb
$CoCl_2 \cdot 3(CH_3)_2SO \dots \dots$	blau
$CoBr_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots \dots$	hellrot
$CoJ_2 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots \dots$	rot
$Co(ClO_4)_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots$	hellrot
$Co(NO_3)_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots$	rot
$NiCl_2 \cdot 3(CH_3)_2SO \dots \dots$	blaugrün
$NiBr_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots \dots$	hellgrün
$NiJ_2 \cdot 6(CH_3)_2SO \dots \dots$	grün
$Ni(ClO_4)_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots$	grün
$Ni(NO_3)_2 \cdot 8(CH_3)_2SO \dots$	hellgrün
$CuCl_2 \cdot 2(CH_3)_2SO \dots \dots$	hellgrün
$CuBr_2 \cdot 3(CH_3)_2SO \dots \dots$	grün
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 9(CH_3)_2SO \dots$	hellgrün

Tabelle 10. Dimethylsulfoxyd-Addukte von Übergangsmetall-Salzen

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

⁴⁵⁾ *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 zersetzt. Beim thermischen Abbau erhält man definierte Produkte mit geringerem Dimethylsulfoxyd-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.

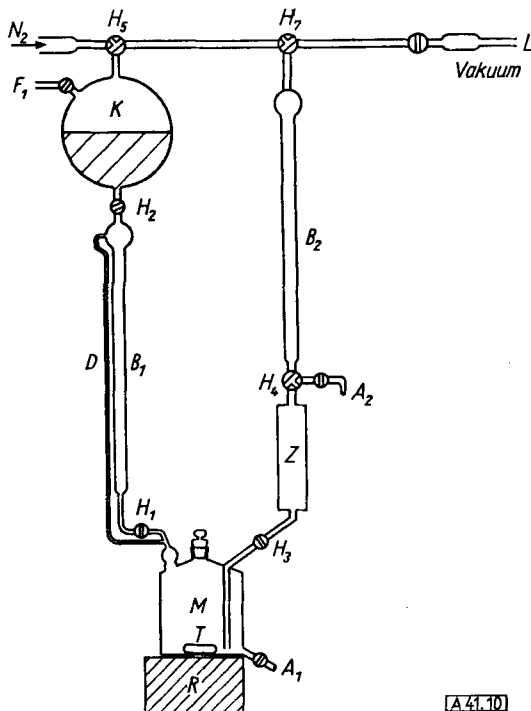


Abb. 10. Leitfähigkeits-Meßapparat (schematisch)

Eine etwa 200 cm³ fassende Mischzelle M ist am Kopf mit drei Ansätzen versehen, deren mittlerer mit einem Schließstopfen ausgerüstet ist und der Eingabe des Elektrolyten dient. Auf dem linken Ansatz trägt die Mischzelle eine graduierte Bürette B₁ mit Druckausgleichsrohr D und dem Hahn H₁. Oberhalb der Bürette hängt der Vorratskolben K, der über die Rohrleitung F₁ mit der Destillationsapparatur verbunden und durch den Hahn H₂ gegen B₁ verschließbar ist.

Der rechte Stutzen der Mischzelle trägt die Meßzelle Z, die durch den Hahn H₃ gegen die Mischzelle abschließbar ist. Diese Meßzelle (Typ LDT der Fa. WTW, Weilheim/Obb.) besitzt ein doppeltes Elektrodensystem mit 1 cm² großen, platinieren 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 B₂, deren Fuß einen Dreiweghahn H₄ und ein Auslaufrohr A₂ trägt. Die Mischzelle ist so konstruiert, daß sie über ein Auslaufrohr A₁ 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 H₅ und H₇ 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 Temperaturkonstanz (0,05 °C) wurde mit Hilfe eines *Lauda*-Thermostaten erreicht.

Zur Messung wird Dimethylsulfoxyd aus der Destillationsapparatur nach K unter Stickstoff eingedrückt. Unter Stickstoff-Überdruck wird nun kurz der Schließstopfen 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, vermieden wird. Zunächst wird durch geeignete Hahnstellungen Lösungsmittel aus K in die Bürette B₁ 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 Wärmeaustausch 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 B₂ und das Auslaufrohr A₂ 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 KCl p. a. (*Merck*) ohne weitere Vorbehandlung zwei Tage bei 150 °C und sodann zwei Tage im Vakuumexsiccator über P₄O₁₀ getrocknet. Kaliumpikrat wurde aus methanolischer Lösung des Hydroxydes (*Fluka*) und analysenreiner Pikrinsäure mit Wasser ausgefällt, dreimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum über P₄O₁₀ 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 P₄O₁₀ getrocknet.

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

Eingegangen am 21. Dezember 1959 [A 41]

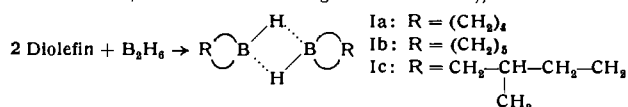
Zuschriften

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 °C) und Diolefinen dargestellt werden¹⁾, z. B.



Wegen der Ringstrukturen ist die Brückenbindung zwischen den Bor-Atomen besonders fest. Im Gegensatz zu Alkyldiboranen mit offenkettigen Alkyl-Resten^{2,3)} sind z. B. Bis-boracyclopentane bei Raumtemperatur vollständig dimer. Die farblosen, an der Luft nicht rauchenden Flüssigkeiten lassen sich unter verminderter Druck ohne Dissoziation destillieren (Ic: Kp₁₂ 95 °C).

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

B-Alkyl-boracyclan oder ein Bis-(boracyclyl)-alkan, R-B-R-B-R mit einem offenkettigen Alkyldiboran oder Diboran, so bilden sich infolge Austauschs der Alkyl- und Hydrid-Gruppen⁴⁾ 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.:

