

Das Solvosystem Sulphurylchlorid. I.

Elektrolytlösungen.

Von

V. Gutmann.

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 18. Dezember 1953.)

Die Eigenleitfähigkeit von wasserfreiem Sulphurylchlorid beträgt $2 \cdot 10^{-8}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ und wird auf Eigendissoziation zurückgeführt:



Sulphurylchlorid wird demnach als *chloridotropes Solvosystem* bezeichnet. Wasserfreies Sulphurylchlorid ist zwar ein schlechtes Solvens für typisch heteropolare Stoffe, löst aber zahlreiche vorwiegend kovalente Stoffe unter deutlicher elektrolytischer Dissoziation. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen sind in Konzentrationsbereichen größer als 10^{-4} Mol/l nur sehr gering. Entsprechend ihrer elektrolytischen Dissoziation wird bei den gelösten Chloriden zwischen Solvosäuren (Chloridionenakzeptoren) und Solvobasen (Chloridionendonoren) unterschieden. Die stärkste aufgefundene Solvosäure ist das SbCl_5 , ihr folgt das SbCl_3 sowie die schwachen Solvosäuren AsCl_3 , TiCl_4 , VCl_4 , und SnCl_4 . Neben diesen Neutralsäuren existieren auch Anionensäuren, wie z. B. VCl_6^{--} , TiCl_6^{--} , SnCl_6^{--} , SbCl_6^- oder AsCl_4^- , da sie Chloridionen akzeptieren können. Die KZ. des Vanadins, Titans und Zinns gegenüber Chlor kann den Wert 8 erreichen. Als Solvobasen benehmen sich die nur wenig löslichen Chloride des tetraalkylsubstituierten Ammoniums, PCl_5 , TeCl_4 und Pyridin.

I. Allgemeines.

Das Ionisierungsvermögen des wasserfreien Sulphurylchlorids wurde schon von *Walden*¹ auf Grund orientierender Untersuchungen erkannt und zwischen das des Dischwefeldichlorids und des Thionylchlorids

¹ *P. Walden, Z. anorg. Chem.* **25**, 215 (1900).

eingereicht. *Ger mann*² hat anlässlich seiner Untersuchungen in flüssigem Phosgen auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die in Sulphurylchlorid löslichen Chloride entweder solvosauren oder solvobasischen Charakter in diesem Solvens aufweisen würden. *Hayek* und Mitarbeiter^{3, 4} verwendeten Auflösungen von Metallchloriden in Sulphurylchlorid zur Umsetzung zu den entsprechenden Sulfaten mittels Schwefeltrioxyd. Schließlich wurden in einer vorangegangenen Arbeit⁵ Ionenreaktionen in Sulphurylchlorid zum Nachweis von Chlorovanaditen-IV herangezogen und daraus die solvosaurer Natur des Vanadin-IV-chlorids und die solvobasische Natur von Phosphor-V-chlorid und Tetramethylammoniumchlorid im Solvosystem Sulphurylchlorid gefolgert. Im folgenden sollen daher die Grundzüge des Verhaltens von Elektrolytlösungen in wasserfreiem Sulphurylchlorid und in der folgenden Abhandlung die in ihnen stattfindenden Ionenreaktionen aufgezeigt werden.

Tabelle 1 zeigt, daß wasserfreies Sulphurylchlorid in seinen physikalischen Eigenschaften dem Thionylchlorid sehr ähnlich ist, dessen Verhalten als ionisierendes Solvens erst kürzlich beschrieben wurde⁶.

Tabelle 1. Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften von Sulphurylchlorid und Thionylchlorid.

Eigenschaft	Sulphurylchlorid	Thionylchlorid
Molgewicht	134,97	118,97
Schmelzpunkt	— 54,1°	— 104,5°
Siedepunkt bei 760 Torr	+ 69,5°	+ 75,7°
Dichte bei 20°	1,667	1,634
Molvolumen bei 20 p	81,0	72,5
Dielektrizitätskonstante (20°)	9,15 ⁷	9,05 ⁷
Eigenleitfähigkeit in rez. Ohm (20°)	$2 \cdot 10^{-8}$ ⁸	$3 \cdot 10^{-9}$ ⁹
Dipolmoment bei 20°	1,90 D	1,58 D
Verdampfungswärme (kcal/Mol)	6,68	6,48
Trouton-Konstante	20,7	zirka 19,0

2. Experimentelles.

Die Reinigung des Solvens (Mercksches Präparat p. a.) erfolgte durch mehrfache fraktionierte Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit, wobei eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten wurde, deren Eigenleitfähig-

² *A. F. O. Ger mann*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2467 (1925).

³ *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. **80**, 640 (1949).

⁴ *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. **82**, 205 (1951).

⁵ *V. Gutmann*, Mh. Chem. **85**, 286 (1954).

⁶ *H. Spandau* und *E. Brunneck*, Z. anorg. Chem. **270**, 201 (1952).

⁷ *H. Schlundt*, Z. physik. Chem. **5**, 503, 513 (1901).

⁸ Eigene Messungen.

⁹ *M. Trautz* und *A. Duchend*, Z. Elektrochem. **20**, 275 (1908).

keit $\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20° betrug. Da beim längeren Lagern auch unter Luftabschluß stets eine schwache Gelbfärbung beobachtet wurde, sind für die Untersuchungen stets nur frisch destillierte Produkte verwendet worden.

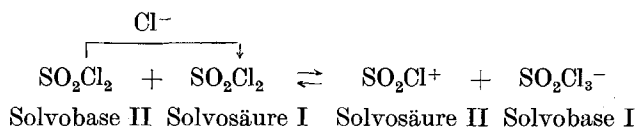
Für die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde die an anderer Stelle beschriebene Anordnung⁵ benutzt, für deren Überlassung ich Herrn Prof. *Nowotny* danke. Alle anderen Stoffe genügten hohen Reinheitsanforderungen.

3. Eigendissoziation.

Die geringfügige elektrische Leitfähigkeit des reinen, wasserfreien Sulphurylchlorids wird auf folgende Eigendissoziation zurückgeführt:



Dadurch ist die Klassifikation der Elektrolyte des Solvosystems Sulphurylchlorid gegeben: Solvosäuren sind diejenigen Stoffe, die in der Lösung die Konzentration der SO_2Cl^+ -Ionen erhöhen, während Solvobasen die Konzentrationserhöhung der Chloridionen in der Lösung veranlassen. In Termen der Ionotropie¹⁰ ist Sulphurylchlorid als ein *chloridotropes* Solvosystem aufzufassen, da sowohl die Eigendissoziation als auch die in ihm erfolgenden Säure-Basen-Reaktionen auf einen Chloridionenübergang (Chloridotropie) zurückführbar sind, wobei jeder Chloridionendonator eine Solvobase und jeder Chloridionenakzeptor als Solvosäure angesprochen wird¹⁰.



Die Existenz des SO_2Cl_3^- -Ions ist allerdings noch nicht beobachtet worden, doch darf man die Solvatisierung des Chloridions in der Lösung in dieser Weise zum Ausdruck bringen. Die Parallelen des Verhaltens der Chloride in Sulphurylchlorid und in anderen chloridotropen Solvosystemen, wie z. B. Jodmonochlorid¹¹, Thionylchlorid⁶, Selenoxychlorid¹², Phosphoroxychlorid¹³, Arsenrichlorid¹⁴ und wahrscheinlich auch Antimon-III-chlorid sind so weitgehend, daß sich schon daraus die Zweckmäßigkeit ergibt, diese Lösungsmittel in einer eigenen Gruppe zusammenzufassen.

4. Lösevermögen.

Sulphurylchlorid ist ein schlechtes Solvens für typisch heteropolare Stoffe. Hingegen löst es viele vorwiegend kovalente Verbindungen unter

¹⁰ V. Gutmann und I. Lindqvist, Z. physik. Chem., im Druck.

¹¹ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **264**, 151 (1951).

¹² G. B. L. Smith, Chem. Rev. **23**, 165 (1938).

¹³ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **269**; 279 (1952); **270**, 179 (1952).

¹⁴ V. Gutmann, Z. anorg. Chem. **266**, 331 (1951).

elektrolytischer Dissoziation und gestattet das Studium von Elektrolytlösungen zahlreicher Stoffe, die in Wasser nicht beständig sind. Systematische oder quantitative Löslichkeitsangaben sind nicht vorhanden, so daß im folgenden nur eine sehr unvollkommene Übersicht der Löslichkeitsverhältnisse in wasserfreiem Sulphurylchlorid gegeben werden kann:

Tabelle 2. Qualitative Löslichkeitsangaben von vor allem anorganischen Stoffen in wasserfreiem Sulphurylchlorid*.

Gut löslich		Wenig löslich			Unlöslich
Unter elektrolitischer Dissoziation	Nichtleiter bzw. ohne nähere Angaben	Geringfügig leitende Lösungen	Ge-färbte Lösungen		
SiCl ₄	R ₃ AsCl ₆	BCl ₃	AlF ₃	RbJ	NaCl
GeCl ₄	RAsCl ₄	PCl ₃	AlCl ₃	HgJ ₂	KCl
SnCl ₄	PCl ₄ · AsCl ₄	VOCl ₃	AlBr ₃	CdJ ₂	RbCl
ZrCl ₄	RSbCl ₆	WOCl ₄	AlJ ₃	AsJ ₃	CaCl ₂
TiCl ₄	RSbCl ₇	WCl ₆ ¹⁶	R ₄ NCl	SbJ ₃	BaCl ₂
VCl ₄	R ₂ TiCl ₆	SOCl ₂	R ₄ NBr	SnJ ₄	ZnCl ₂
POCl ₃	R ₃ SnCl ₇	SO ₂	R ₄ NJ		HgCl ₂
AsCl ₃	R ₂ VCl ₇	JCl	FeCl ₃		PbCl ₂
SbCl ₃	AsCl ₃ · C ₅ H ₅ N	JCl ₃	PCl ₅		SnCl ₂
SbCl ₅	TiCl ₄ · C ₅ H ₅ N	Chlor	TeCl ₄		VCl ₃
NbCl ₅	SO ₃ ¹⁵	Brom	C ₅ H ₅ N · SO ₂ Cl ₂		CrCl ₃
TaCl ₅		Jod			R ₄ TiCl ₈
					R ₄ VCl ₃
					R ₄ SnCl ₃
					R ₂ SnCl ₆
					Metalloxyde
					Metallsulfate

Von den Elementen sind Chlor, Brom und Jod löslich. Fluor bildet Sulphurylfluorid, ebenso wie Bromtrifluorid. Phosphor und Arsen werden vom Solvens langsam, Antimon energischer chloriert¹⁶, Natrium, Zinn und Quecksilber erleiden bei Raumtemperatur nur sehr geringfügigen Angriff¹⁷. Von gasförmigem Sulphurylchlorid werden hingegen bei höheren Temperaturen die meisten Metalle, darunter auch Gold und Platin, langsam chloriert. Von den Hydriden der Nichtmetalle,

* In der Tabelle bedeutet R das Tetramethylammonium bzw. Tetraäthylammonium.

¹⁵ M. Trautz, Z. Elektrochem. 20, 534 (1908).

¹⁶ O. Ruff, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1749, 3509 (1901).

¹⁷ K. Heumann und P. Köchlin, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 416, 768 (1882); 16, 479, 602, 1625 (1883).

wie Wasser, Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, wird Sulphurylchlorid zersetzt.

In Sulphurylchlorid lösen sich eine große Anzahl von organischen Stoffen¹, darunter Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und organische Stickstoffbasen, wie Chinolin.

5. Allgemeines über Elektrolytlösungen in Sulphurylchlorid.

Für ein Solvens mit relativ niedriger Dielektrizitätskonstante ist das Vorherrschen elektrostatischer Wechselwirkungen der Ionen in Elektrolytlösungen schon bei relativ geringen Konzentrationen zu erwarten¹⁸. Diese äußern sich in einer starken Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren, die selbst keinen Beitrag zum Leitvermögen der Lösungen liefern können. Dementsprechend sind die Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen in Sulphurylchlorid relativ sehr gering und zeigen, vor allem auch bei hohen Verdünnungen, eine sehr stark ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit, so daß die klassischen Gesetze auf diese Lösungen nicht anwendbar sind. Ähnliche Effekte sind in Eisessig (DEK 6,1) beobachtet worden¹⁹. Trotz der relativ geringen Leitfähigkeiten muß aber bei verschiedenen Elektrolyten eine sehr weitgehende Dissoziationsfähigkeit in Sulphurylchlorid vorhanden sein, wie sich aus Messungen bei äußerst hohen Verdünnungen ergibt.

6. Solvosäuren.

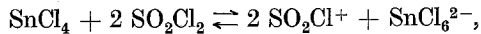
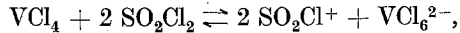
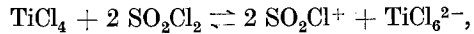
In einem chloridotropen Solvosystem werden Stoffe, die Chloridionen akzeptieren können, als Solvosäuren bezeichnet. Die Tetrachloride des Titans, Zirkoniums, Vanadins und Zinns sind in Sulphurylchlorid sehr gut löslich und ihre Auflösungen sind trotz ihrer äußerst geringen elektrischen Leitfähigkeit zu charakteristischen Ionenreaktionen befähigt, die sehr stark an ihr Verhalten in Thionylchlorid erinnern, in dem sie bekanntlich als Solvosäuren fungieren^{5, 6}.

Trägt man die molare Leitfähigkeit gegen die Quadratwurzel der Konzentration auf (Abb. 1), so erkennt man, daß bei molaren Konzentrationen, die größer als 10^{-4} sind, von einer Erfüllung des Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetzes nicht die Rede sein kann. Erst in noch geringeren Konzentrationsbereichen ist die Erfüllung einer linearen Beziehung zwischen λ und \sqrt{c} zu erwarten, wegen der Unsicherheit der Messungen in diesen äußerst hohen Verdünnungsstufen (Größenordnung 10^8 cc/Mol) aber nicht nachweisbar. Eine Extrapolation auf das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung ist daher nicht möglich. Da aber durch die niedere Dielektrizitätskonstante des Solvens das

¹⁸ L. Ebert, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, 1, 183.

¹⁹ I. M. Kolthoff und A. Willman, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1014 (1934).

Leitvermögen der Elektrolytlösungen bei endlichen Konzentrationen deutlich zu sehr kleinen Werten nivelliert wird, so kann der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten nur aus Leitfähigkeitsmessungen zwischen 10000 und 100000 Liter je Mol grob abgeschätzt, nicht aber exakt erfaßt werden. Diese Abschätzung ergibt, daß die genannten Tetrachloride nur zu den schwachen Elektrolyten in Sulphurylchlorid gehören. Sie stellen daher schwache Neutralsäuren in diesem Lösungsmittel dar, wobei in erster Linie folgende elektrolytische Dissoziation das Leitvermögen bedingt:



bzw. in Termen der Chloridotropie:

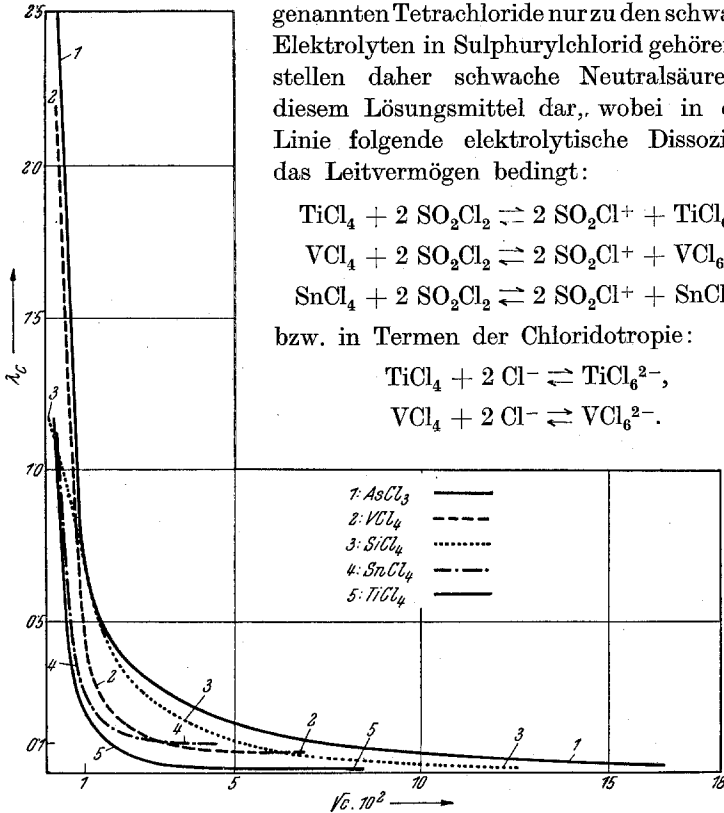
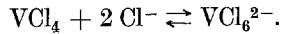
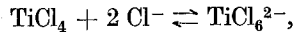


Abb. 1. Abhängigkeit des molaren Leitvermögens einiger schwach elektrolytisch dissoziierter Chloride von der Quadratwurzel der Konzentration in wasserreichem Sulphurylchlorid bei 18°.

Beim Titantetrachlorid ist die Verbindung $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{SO}_2\text{Cl}_2$ (Schmp. — 43,75°) beschrieben worden²⁰, in jüngster Zeit von *Groeneveld*²¹ allerdings nicht bestätigt worden. Während das Solvenskation als Kationen-Solvosäure und die Tetrachloride als Neutralsäuren zu bezeichnen sind, so stellen die Hexachlorokomplexionen des Titans, Vanadins und Zinns Anionen-Solvosäuren dar, da sie im solvobasischen Gebiet ebenfalls

²⁰ G. P. Lutschinsky, ref. *Gmelin-Kraut*, 8. Aufl., Syst.-Nr. 41, S. 315. 1952.

²¹ W. L. Groeneveld, Diss. Leiden (1953).

Chloridionen akzeptieren können, wie schon beim Hexachlorovanadition gezeigt worden ist⁵:

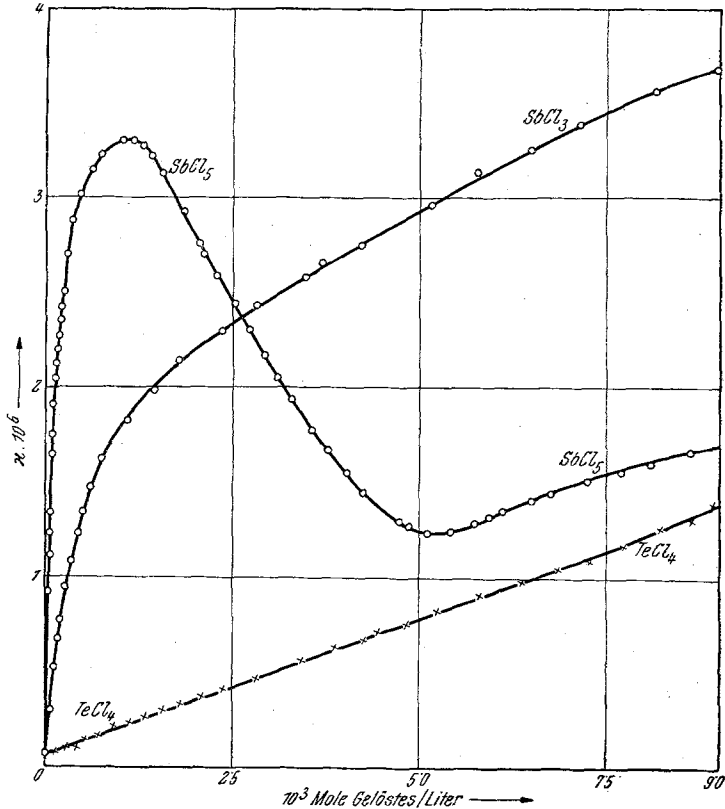
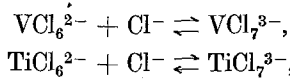
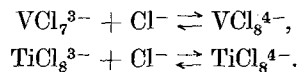


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen stark verdünnter Auflösungen von SbCl₅, SbCl₃ und TeCl₄ in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration bei 18°.

Da auch die letzteren Chlorokomplexe Chloridionen akzeptieren können, so können auch diese als Anionen-Solvosäuren fungieren:



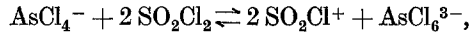
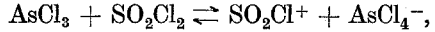
Wie sehr beim Säure-Basen-Geschehen die Amphoterie als allgemeinste Erscheinung hervortritt²², erkennt man daran, daß die Heptachlorovanadit- und Heptachlorotitanationen auch als Anionen-Solvobasen

²² L. Ebert und N. Konopik, Österr. Chem.-Ztg. 50, 184 (1949).

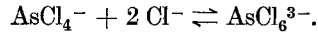
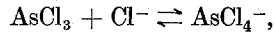
fungieren können, da sie bei Gegenwart eines stärkeren Chloridionen-akzeptors (Solvosäure) diesem Chloridionen zur Verfügung stellen können und demnach nun solvobasisches Verhalten zeigen:



Zu den schwachen Neutral-Solvosäuren gehört auch das Arsen-trichlorid, dessen elektrolytische Dissoziation in Sulphurylchlorid ebenfalls in mehreren Stufen erfolgt:



oder in der Sprache der Chloridotropie:



Eine etwas stärkere Solvosäure ist das Antimontrichlorid, das in Sulphurylchlorid sehr leicht löslich ist und dessen molare Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von 100000 l je Mol schon 11,6 beträgt.

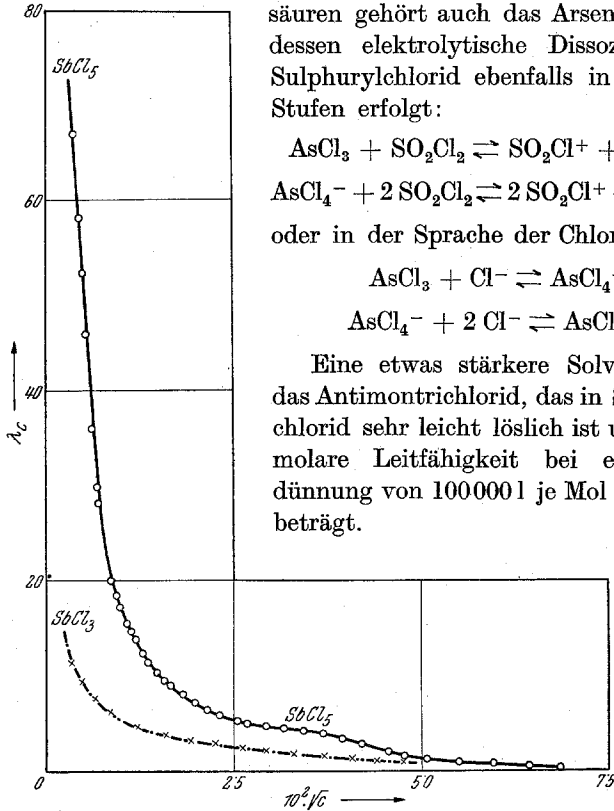
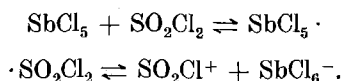


Abb. 3. Molares Leitvermögen der Lösungen von SbCl_5 und SbCl_3 in SO_2Cl_2 in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration bei 18° .

Als stärkere Solvosäure fungiert in wasserfreiem Sulphurylchlorid das Antimonpentachlorid. Seine molare Leitfähigkeit beträgt bei $V = 100000$ l je Mol schon 66,5. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß seine spezifische Leitfähigkeit in Sulphurylchlorid bei einer Konzentration von etwa 10^{-3} Mol/l ein Maximum ($\kappa = 3,3 \cdot 10^{-6}$) durchläuft, um dann nach einem Minimum bei einer etwa 0,002 m Konzentration wieder

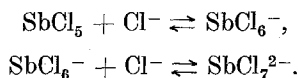
anzusteigen²³. Die relativ hohe Leitfähigkeit bei sehr kleinen Konzentrationen (Abb. 3) zeigt, daß in diesen Bereichen eine sehr weitgehende, vielleicht sogar vollkommene elektrolytische Dissoziation erfolgt. Beim Übergang zu kleineren Verdünnungen wird die Ionenzahl jedoch rapid vermindert, da die niedere Dielektrizitätskonstante des Solvens die Vereinigung der Ionen zu nicht leitenden Ionenpaaren veranlaßt. Der anomale Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bedarf noch einer Erklärung. Diese Unregelmäßigkeit zeigt sich, wenn auch nur sehr schwach, bei der Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration.

Auf Grund des Schmelzpunktdiagramms des Systems $\text{SbCl}_5\text{—SO}_2\text{Cl}_2$ ist die Existenz der bei -22° schmelzenden Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}_2$ angezeigt worden²¹. Ihre elektrolytische Dissoziation würde somit folgendermaßen erfolgen:



Es erscheint aber bemerkenswert, daß auch das Antimon-V gegenüber Chlor eine höhere Koordinationszahl vertreten kann, als bisher angenommen wurde. Das als Anionensäure fungierende Hexachloroantimonation akzeptiert nämlich ein weiteres Chlorid-

ion unter Bildung eines Heptachloroantimonations, das seinerseits eine Anionen-Solvobase darstellt, da es unter Chloridionenabgabe in das Hexachloroantimonation übergehen kann:



Über die Bildung von Stoffen, die diese neuen Komplexionen enthalten, wird in der nächsten Mitteilung berichtet.

7. Solvobasen.

Als Solvobasen werden in einem chloridotropen Solvosystem Chloridionendonoren bezeichnet. Da Alkalichloride in Sulphurylchlorid praktisch unlöslich sind, kommen die solvobasischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe erst bei den tetraalkylierten Chloriden des Ammoniums zur Geltung,

²³ Ähnliche Leitfähigkeitseffekte treten z. B. auch an den Lösungen von TiCl_4 in POCl_3 auf¹³.

Tabelle 3. Molares Leitvermögen der Auflösungen von SbCl_5 in SO_2Cl_2 bei verschiedenen Konzentrationen bei 20° .

Konzentration (Mol/Liter)	Verdünnung (Liter/Mol)	Molare Leitfähigkeit
$1 \cdot 10^{-5}$	100 000	66,5
$1,14 \cdot 10^{-4}$	7 150	15,1
$1,02 \cdot 10^{-3}$	982	3,21
$1,02 \cdot 10^{-2}$	98,2	0,152
$1,38 \cdot 10^{-1}$	7,36	0,0146
1,02	0,98	0,00301
2,21	0,45	0,00073

die nur geringfügig, aber unter deutlicher elektrolytischer Dissoziation löslich sind:



Wie auch in anderen chloridotropen Solvosystemen, z. B. Jodmonochlorid¹¹, Arsentrichlorid²⁴, Thionylchlorid^{5, 6} oder Phosphoroxychlorid^{5, 25}, fungiert auch in Sulphurylchlorid das Phosphorpentachlorid als Solvobase:



Dieses stellt einen nicht sehr gut löslichen Elektrolyten vor. Auch das in Arsen-III-chlorid amphotere Tellurtetrachlorid²⁶ ist in Sulphurylchlorid solvobasisch:



Seine Löslichkeit in Sulphurylchlorid ist nur gering und das Leitvermögen seiner Lösungen unterscheidet sich von dem aller übrigen in diesem

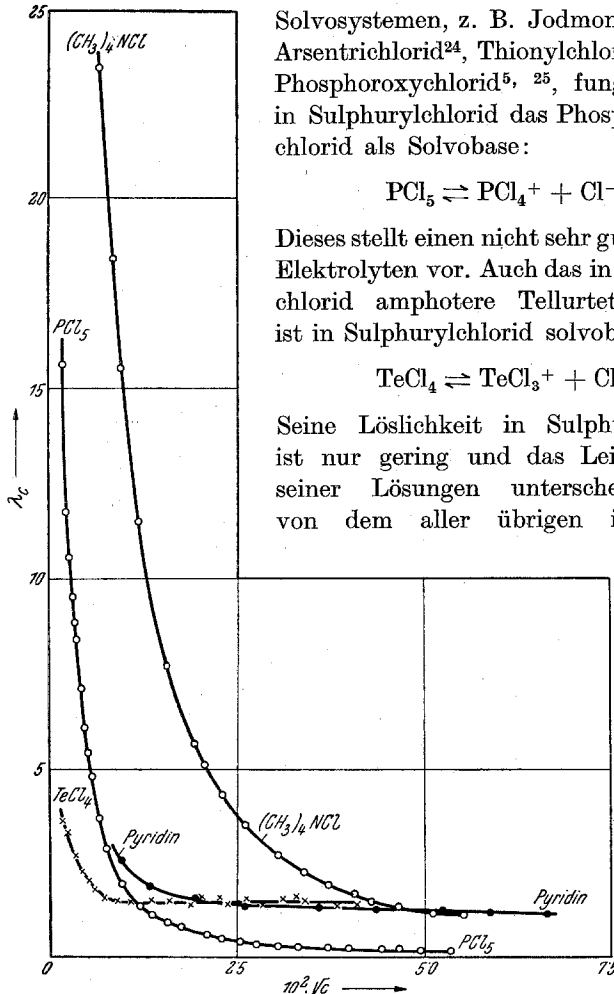


Abb. 4. Molares Leitvermögen der Auflösungen von Solvobasen in Sulphurylchlorid in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Konzentration.

²⁴ V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 583 (1952).

²⁵ W. L. Groeneveld und A. P. Zuur, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72, 617 (1953).

²⁶ V. Gutmann, Mh. Chem. 84, 1191 (1953).

Solvens untersuchten Elektrolyte durch eine relativ geringe Konzentrationsabhängigkeit. Aber auch in diesem Falle versagt das *Kohlrausch*-sche Quadratwurzelgesetz im Bereich endlicher Konzentrationen (Abb. 4).

Pyridin reagiert in exothermer Reaktion mit dem Solvens, wobei bei sehr geringer Konzentration eine schwach hellgelbe Lösung entsteht, die solvobasischen Charakter hat. Schon bei noch relativ geringen Konzentrationen fallen aus dieser weiße Kristalle aus, die die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot SO_2Cl_2$ haben. Die solvobasische (chloridionenspendende) Reaktion der Lösung beruht daher auf folgender Dissoziation:



Das Leitvermögen der Lösung ist stark konzentrationsabhängig und benimmt sich im übrigen prinzipiell wie das der übrigen elektrolytisch dissoziierten Chloride (Abb. 4).

Für die wertvolle Förderung der Untersuchungen bin ich Herrn Professor *Klemenc* zu größtem Dank verpflichtet.