Reaktionen von Organobleiderivaten mit Schwefelverbindungen. V

Die Umsetzung von Tetraäthyl- und Tetramethylblei mit Sulfurylchlorid[1)2)]

Von ROLF GELIUS

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Tetraäthyl- und Tetramethylblei werden durch Sulfurylchlorid in verdünnten Lösungen zunächst zu Trialkylbleichlorid chloriert. Die weitere Umsetzung zum Dialkylbleidichlorid verläuft mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit. Blei(II)-Salze entstehen hierbei in der Hauptsache nicht durch wiederholte Chlorierung nach der Reaktionsfolge

$$R_4Pb \rightarrow R_3PbCl \rightarrow R_2PbCl_2 \rightarrow \langle RPbCl_3\rangle \rightarrow PbCl_2,$$

sondern durch thermische Disproportionierung aus R_3PbCl und R_2PbCl_2.

Abstract. Sulfuryl chloride solutions react with lead tetraethyl or lead tetramethyl to yield trialkyllead chloride as a primary chlorination product. The rate of the subsequent reaction step — formation of dialkyllead dichloride — is markedly smaller. It is shown that the preferred way of forming lead salts is thermal disproportionation of the R_3PbCl and R_2PbCl_2 species rather than direct chlorination according to the overall-reaction

$$R_4Pb \rightarrow R_3PbCl \rightarrow R_2PbCl_2 \rightarrow \langle RPbCl_3\rangle \rightarrow PbCl_2.$$

Einleitung

Metallorganische Antiklopfmittel auf Basis Tetraäthylblei (TÄB) und Tetramethylblei (TMB) spielen heute als Kraftstoff-Additive eine bedeutende Rolle. Auch in der DDR wird Tetraäthylblei-Fluid[3]) technisch hergestellt.

[1]) Teil der Habilitationsschrift, Universität Greifswald 1968.

[2]) IV. Mitteilung dieser Reihe: R. GELIUS u. R. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 42 (1967).

[3]) Tetraäthylblei-Fluid (DDR-Warenzeichen: Novoktan®) ist die handelsübliche Antiklopfmittel-Mischung aus TÄB, Halogenkohlenwasserstoffen, Farbstoff, Stabilisator und Spezialbenzin. Ihre Zusammensetzung ist in der DDR nach TGL 15348 genormt.

Verschmutzungen von Apparaturen, Transportbehältern, Beton und Erdreich mit den stark gesundheitsschädlichen Bleialkylen, die in Produktions- und Verbleiungsanlagen auftreten, müssen routinemäßig entgiftet werden. Als chemische Entgiftungsmittel sind international Kaliumpermanganat (5proz. wäss. Lösung), Chlorkalk (50proz. wäss. Aufschlämmung) oder Sulfurylchlorid (5 oder 10proz. Lösung in Petroleum) üblich, letzteres besonders für die Entgiftung von Metallteilen[4]). Sie sollen die Organobleiverbindungen in relativ ungefährliche anorganische Bleisalze umwandeln (mineralisieren).

Das Entgiftungspersonal in einer Tetraäthylblei-Produktionsanlage klagte nun regelmäßig über die schleimhautreizende Wirkung der mit Sulfurylchlorid „entgifteten" Rückstände. Da unter den Organobleiverbindungen praktisch nur die Trialkylbleisalze in diesem Sinne physiologisch aktiv sind[5]), mußten bei der Mineralisierungsreaktion größere Mengen Triäthylbleichlorid entstanden sein, zumindest als Zwischenprodukt.

Diese Tatsachen gaben uns Anlaß, die Umsetzung niederer Bleitetraalkyle (Tetraäthyl- und Tetramethylblei) mit Sulfurylchlorid näher zu untersuchen.

Metallalkyle der 4. Hauptgruppe scheinen auf ihr Verhalten gegen Sulfurylchlorid noch nicht untersucht worden zu sein, mit Ausnahme des Hexaäthyldibleis[6]). Hexaäthyldiblei zeigt jedoch wegen seiner stark reduzierenden Wirkung einen durchaus untypischen Reaktionsverlauf (Bildung von SO_2).

In der Organomagnesium-Reihe ist die Reaktion

$$RMgX + SO_2Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + MgXCl \qquad (1)$$

seit langem bekannt, aber wegen der vielen unübersichtlichen Nebenreaktionen präparativ schlecht verwendbar (Zusammenfassung bei[7])). Überraschend glatt verläuft dagegen die Umsetzung von Sulfurylchlorid mit äquimolekularen Mengen von Aluminiumtrialkylen[8]):

$$R_3Al + SO_2Cl_2 \rightarrow R_2AlCl + RSO_2Cl. \qquad (2)$$

Überschüssiges Aluminiumalkyl reduziert das Alkansulfonylchlorid fast quantitativ zum entsprechenden Sulfinsäuresalz R_2AlO_2SR.

---

[4]) ABAO 730 „Verkehr *mit Tetraäthylblei und seinen konzentrierten Mischungen*" (Tetraäthylblei-Anordnung), Entwurf August 1969. Vgl. auch TGL 138-010 „Mischanlagen für Kraftstoffe, Verbleiungsanlagen" sowie „Transport von Octel Antiklopfmittel", Firmenschrift der The Associated Ethyl Comp., Ltd. London 1954.

[5]) B. C. Saunders u. G. J. Stacey, J. chem. Soc. [London] **1949**, 919.

[6]) U. Belluco, L. Cattalini, A. Peloso u. G. Tagliavini, Ricerca sci., Parte II, Sez. A **3**, 1107 (1963).

[7]) M. S. Kharasch u. O. Reinmuth, Grignard reactions of nonmetallic substances, p. 1294. Prentice Hall, Inc., New York 1954.

[8]) H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber. **99**, 1718 (1966).

Präparative Umsetzungen von Sulfurylchlorid mit Tetraäthyl- und Tetramethylblei

Tetraäthyl- und Tetramethylblei setzten sich mit Sulfurylchlorid in trockenen inerten Lösungsmitteln unter Wärmeentwicklung um. Primäres Reaktionsprodukt war, unabhängig vom gewählten Molverhältnis SO_2Cl_2/R_4Pb, stets das Trialkylbleichlorid, das ganz oder überwiegend nach

$$R_4Pb + SO_2Cl_2 \rightarrow R_3PbCl + RSO_2Cl \qquad (3)$$

entstand.

Die anschließende Weiterchlorierung des Trialkylbleichlorids zum Dialkylbleidichlorid durch überschüssiges Sulfurylchlorid verlief deutlich langsamer und blieb stets unvollständig:

$$R_3PbCl + SO_2Cl_2 \rightarrow R_2PbCl_2 + RSO_2Cl. \qquad (4)$$

Alle festen Reaktionsprodukte waren weiß oder gelblichweiß und hatten schleimhautreizende Wirkung. Ihr Gehalt an Trialkylbleiderivaten verriet sich schon äußerlich durch die Kristallform: lange Nadeln beim Triäthylbleichlorid, glänzende Spieße und Prismen beim Trimethylbleichlorid.

Reaktionsverlauf und Umsetzungsgrad des Tetraäthylbleis hingen außerdem vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur ab. So fiel z. B. in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (wie n-Heptan) unreines Triäthylbleichlorid (Gehalt an Diäthylbleidichlorid bis 14%) schon beim Arbeiten in der Kälte kristallin aus der Lösung aus. In stärker polaren Solventien (wie Benzol oder Dichloräthan) blieb das Triäthylbleisalz in Lösung, und es trat bevorzugt Weiterchlorierung zum Diäthylbleidichlorid entsprechend Gleichung (4) ein.

Bei Molverhältnissen $SO_2Cl_2/(C_2H_5)_4Pb \leq 1$ und erhöhter Temperatur wurde ein anderer Reaktionstyp bedeutungsvoll: die Umsetzung von Tetraäthylblei bzw. Triäthylbleichlorid mit dem intermediär gebildeten Äthansulfonylchlorid. Auch unter diesen Umständen war eine teilweise Chlorierung des Bleialkyls festzustellen, jedoch nicht im Sinne der Gleichung

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_5SO_2Cl \not\rightarrow (C_2H_5)_3PbCl + (C_2H_5)_2SO_2. \qquad (5)$$

Das erwartete Diäthylsulfon konnte unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich experimentell zeigen, daß die Reaktion wenigstens teilweise nach

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_5SO_2Cl \rightarrow (C_2H_5)_3PbO_2SC_2H_5 + C_2H_5Cl \qquad (6)$$

verlief.

Für die Bildung der Äthylbleichlorids in den Versuchsansätzen mit Äthansulfonylchlorid vermögen wir vorläufig keinen gesicherten Reaktionsweg anzugeben.

Im Methansulfonylchlorid ist das Chloratom ziemlich reaktionsträge. Längeres Rückflußkochen mit Tetramethylblei in benzolischer Lösung ließ die Hauptmenge des TMB unangegriffen.

Nebenprodukte der Umsetzungen mit Sulfurylchlorid und Sulfonylchloriden waren in allen untersuchten Fällen Blei(II)-Salze, meist als Bleichlorid isoliert. Sie fielen besonders reichlich beim Arbeiten in siedenden Lösungsmitteln an. Ihre Bildung führen wir weniger auf die direkte Alkylsubstitution im Diäthylbleidichlorid und den Zerfall des instabilen Monoalkylbleitrichlorids

$$R_2PbCl_2 + SO_2Cl_2 \rightarrow \langle RPbCl_3\rangle + RSO_2Cl \qquad (7)$$
$$\langle RPbCl_3\rangle \rightarrow RCl + PbCl_2,$$

als vielmehr auf Disproportionierungsreaktionen der Tri- und Dialkylbleisalze zurück.

Nach CALINGAERT und Mitarbeitern[9]) dismutieren Alkylbleisalze in der Wärme leicht zu Verbindungen unterschiedlichen Alkylierungsgrades:

$$2\,R_3PbX \rightarrow R_4Pb + R_2PbX_2 \qquad (8)$$

$$2\,R_2PbX_2 \rightarrow R_3PbX + \langle RPbX_3\rangle \qquad (9)$$
$$\langle RPbX_3\rangle \rightarrow PbX_2 + RX.$$

Außerdem ist ein direkter Zerfall der Dialkylbleisalze zu Blei(II)-Verbindungen und Kohlenwasserstoff-Radikalen möglich:

$$R_2PbX_2 \rightarrow PbX_2 + 2\,R^{\cdot}. \qquad (10)$$

Die Disproportionierungsreaktionen nach (8) und (9) sind Sonderfälle der metallorganischen Ligandenumverteilung (redistribution reaction) (Literaturübersicht bei[10])). Sie wird allgemein durch LEWIS-Säuren katalysiert sowie durch polare Lösungsmittel beschleunigt und führt im betrachteten Fall — Austausch Alkyl/Halogen — zu nichtstatistischen, temperaturabhängigen Gleichgewichtszuständen. Als Katalysator wirken hier die Organobleisalze R_3PbX und R_2PbX_2 selbst. Da die R_2PbX_2-Stufe irreversibel zerfällt, werden die Gleichgewichte laufend in Richtung auf die stabilen Endprodukte R_4Pb und PbX_2 verschoben.

Eine ausführlichere Darstellung des Problems wird in[1]) gegeben.

In den festen Reaktionsprodukten des Tetraäthylbleis fanden wir außerdem 1—3% Sulfat. Das Sulfation dürfte überwiegend durch Hydrolyse von Sulfurylchlorid bei der Aufarbeitung der Versuchsansätze entstanden sein. Daneben kommt als Entstehungsursache noch die Oxydation von Sulfinationen[11]) in Betracht. Die Reaktionsprodukte des Tetramethylbleis enthielten kein Sulfat.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Wir haben von den Umsetzungsprodukten des Tetraäthylbleis Vollanalysen (anorganisch und organisch gebundenes Blei, Chlorid, Sulfat) angefertigt und außerdem die Organobleisalze selbst spektrophotometrisch über ihre farbigen Di-

[9]) G. CALINGAERT, H. SHAPIRO, F. J. DYKSTRA u. L. HESS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3902 (1948).

[10]) K. MOEDRITZER, Organometallic. chem. Reviews **1**, 179 (1966).

[11]) R. GELIUS, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 22 (1967).

Tabelle 1
Umsetzungen von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid

Ansatz Nr.	Lösungsmittel	Mol-Verh. SO_2Cl_2/TÄB	Reaktionsbedingungen	Umsatzgrad (in %) des Tetraäthylbleis im unlöslichen Reaktionsprodukt zu			
				Pb_{trl}	Pb_{dl}	Pb_{an}	Gesamt
1.	n-Heptan	2	5 Std. bei 0–10°C, 14 Tage bei Raumtemp.	58,4	26,2	4,6	89,2
2.	n-Heptan	1	5 Std. bei 0–10°C	47,0	5,3	1,4	53,7
3.	n-Heptan	1	3 Std. bei 70–75°C, 3 Tage bei Raumtemp. [1])	58,9	6,7	18,0	83,6
4.	Benzol	2	5 Std. bei 0–10°C, 14 Tage bei Raumtemp. [2])	2,5	76,1	6,6	85,2
5.	Benzol	1	5 Std. bei 80°C, 3 Tage bei Raumtemp. [3])	0,3	4,8	12,7	17,8

[1]) Reaktionsprodukt war halbfest und schmierig.
[2]) Als Nebenprodukt 25% d. Th. Äthansulfonylchlorid.
[3]) Unter Berücksichtigung der Inhaltsstoffe der Mutterlauge erreichte der Gesamtumsatz 85,3%, davon 67,8% Pb_{trl}, 4,8% Pb_{dl} und 12,7% Pb_{an}.

Tabelle 2
Umsetzungen von Tetramethylblei mit Sulfurylchlorid

Ansatz Nr.	Lösungsmittel	Mol-Verh. SO_2Cl_2/TMB	Reaktionsbedingungen	Umsatzgrad (in %) des Tetramethylbleis im unlöslichen Reaktionsprodukt zu			
				Pb_{trl}	Pb_{dl}	Pb_{an}	Gesamt
1.	Benzol	2	5 Std. bei 80°C, 24 Std. bei Raumtemp.	23,6	9,8	47,8	81,2
2.	Benzol	1	5 Std. bei 80°C, 24 Std. bei Raumtemp.	80,7	–	3,1	83,8

thizonate bestimmt. Ansätze mit Tetramethylblei wurden nur durch Vollanalysen charakterisiert.

Bei der Angabe der Versuchsergebnisse war eine eindeutige Zuordnung der entstandenen Anionen (Chlorid, Sulfat, Sulfinat und wahrscheinlich auch Sulfonat[11]) zu den Kationen R_3Pb^+, R_2Pb^{2+} und Pb^{2+} nicht möglich. Daher wurde auf die Gehaltsangabe der einzelnen Organoblei- und Bleisalze verzichtet und nur der auf die Bindungsarten R_3PbX, R_2PbX_2 und PbX_2 entfallende Umsatzgrad des Bleitetraalkyls errechnet. In Tab. 1 und 2 bedeuten also Pb_{trl}, Pb_{dl} und Pb_{an} diejenigen Bleianteile in Prozent, die jeweils in den Trialkylblei-, Dialkylblei- und Blei(II)-Salzen gebunden sind, bezogen auf die Bleimenge des eingesetzten Bleialkyls = 100.

Quantitative Untersuchungen über die Reaktion von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid

Unter Ausschaltung verschiedener Störfaktoren haben wir die Reaktionen nach Gl. (3) und (4) auch quantitativ verfolgt.

Dazu wurden verdünnte Lösungen von TÄB in trockenem Dichloräthan (Gehalt etwa 20 g/l) mit einer SO_2Cl_2-Dichloräthan-Lösung vergleichbarer Konzentration unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei 20,0 ± 0,1 °C umgesetzt. Die Ansätze unterschieden sich in der Reaktionszeit (10 Min. bis 5 Std.) und im Molverhältnis SO_2Cl_2/TÄB (0,5—10).

Über die Untersuchungsergebnisse unterrichten die Abb. 1 und 2. Die Reaktionsprodukte sind einheitlich als Alkylbleichloride ausgewiesen, ungeachtet der etwaigen Anwesenheit kleiner Mengen von Alkylblei- und Bleisulfinaten.

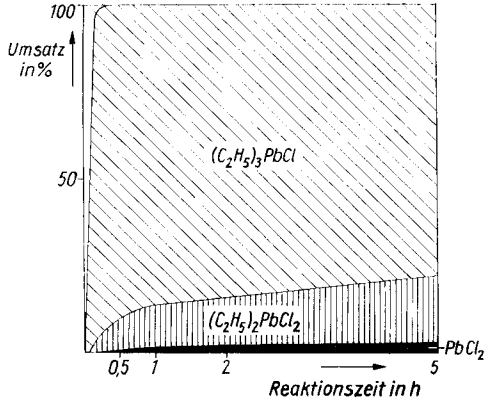


Abb. 1. Reaktionsprodukte der Umsetzung von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Molverhältnis SO_2Cl_2/TÄB = 2; Reaktionstemperatur 20,0 ± 0,1 °C)

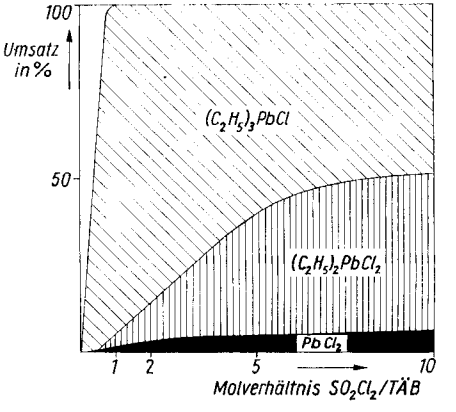


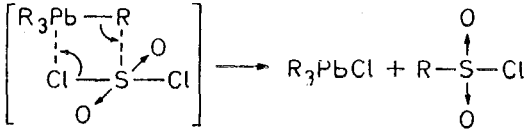
Abb. 2. Reaktionsprodukte der Umsetzung von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid in Abhängigkeit vom Molverhältnis SO_2Cl_2/TÄB (Reaktionszeit 1 Std; Reaktionstemperatur. 20,0 ± 0,1 °C)

Auf den ersten Blick erkennt man, daß die Bildung des Triäthylbleichlorids geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt der Reaktion ist. Die Weiterchlorierung von Triäthylbleichlorid zum Diäthylbleidichlorid verläuft dagegen mit viel geringerer Geschwindigkeit. Das gilt noch mehr für die Entstehung von $PbCl_2$, dem eigentlichen Mineralisierungsprodukt. Die Bildung beider Stoffe wird gleichlaufend durch SO_2Cl_2-Überschuß begünstigt, weniger durch Verlängerung der Reaktionszeit.

Aus den Versuchsdaten ließ sich nicht schlüssig ableiten, ob die — relativ geringen Mengen — anorganischer Bleisalze in der Kälte gemäß Gl. (7) oder durch Zerfall (Disproportionierung) des Diäthylbleidichlorids entstanden. Für die Umsetzung von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid in der Wärme konnten wir diese Frage eindeutig zugunsten der Disproportionierung entscheiden (vgl. Tab. 1, Ansätze 3 und 5).

Wir vermuten, daß die Umsetzung des Bleialkyls mit dem Sulfurylchlorid über einen cyclischen viergliedrigen Übergangskomplex (vgl. da-

zu[12])) abläuft, dessen Zerfall den beobachteten Umsetzungsverlauf erklären würde:



Ein radikalischer Reaktionsverlauf ist beim Arbeiten in der Kälte wenig wahrscheinlich. In siedenden Lösungsmitteln kann SO_2Cl_2 jedoch bei Gegenwart von Radikalbildnern (als solche wirken hier vielleicht die thermisch instabilen Alkylbleisalze) auch homolytisch zerfallen:

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightleftharpoons SO_2 + 2\,Cl^{\cdot}, \qquad (11)$$

was eine Direktchlorierung des Bleialkyls oder radikalische Kettenreaktionen grundsätzlich möglich macht[13]).

Für Alkansulfonylchloride lassen sich Radikalkettenmechanismen unter allen Versuchsbedingungen ausschließen (loc. cit. [13]), S. 380).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Sulfurylchlorid als technisches Entgiftungsmittel für Bleitetraalkyle schlecht geeignet ist.

In aliphatischen Kohlenwasserstoffen bleibt die Reaktion praktisch auf der Stufe der stark giftigen Trialkylbleichloride stehen. In aromatischen (oder chlorierten) Kohlenwasserstoffen ist der Umsatz zwar vollständiger, führt jedoch selbst bei der Siedetemperatur der Lösungsmittel nicht zum quantitativen Abbau der Organobleiverbindungen. Anorganische Bleisalze entstehen überwiegend nicht durch direkte Einwirkung des SO_2Cl_2, sondern durch Zerfall intermediär gebildeter Organobleichloride. Sogenannte „entgiftete" Rückstände enthalten immer noch große Mengen gefährlicher Alkylbleisalze.

Beschreibung der Versuche

Tetraäthylblei, Tetramethylblei, Sulfurylchlorid und Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften dargestellt bzw. gereinigt oder getrocknet. Die Analyse der Reaktionsansätze und isolierten festen Produkte auf Alkylbleisalze, organisch gebundenes Blei, Chlorid und Sulfat erfolgte nach bereits beschriebenen Methoden[2])[11])[14]). Anorganisch gebundenes Blei bestimmten wir direkt durch vorsichtige komplexometrische Titration in der Kälte. Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen.

Umsetzung von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid in Heptan im Molverhältnis 1:2 (vgl. Tab. 1, Ansatz 1). In 16,5 g (0,05 Mol) Tetraäthylblei in 100 ml trockenem n-Heptan wurden in 1 Std. bei −1 bis +1°C unter Rühren 13,4 g (0,1 Mol)

[12]) R. E. Dessy u. F. Paulik, J. chem. Educat. **40**, 185 (1963).

[13]) C. Walling, Free radicals in solution, p. 329 u. 380, J. Wiley & Sons, New York 1957.

[14]) R. Gelius, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 72 (1964).

Sulfurylchlorid, gelöst in 100 ml Heptan, eingetropft. Anschließend rührte man noch 4 Std. bei 0—10°C. Nach Absaugen, Waschen mit Heptan und Trocknen im Vakuum 12,2 g gelblichweiße, leicht backende und stark schleimhautreizende Kristallmasse aus verfilzten Nädelchen (Fraktion A). Aus dem Filtrat nach 14tägigem Stehen 3,8 g grauweißes bröckeliges Pulver (Fraktion B). Im klaren Filtrat von B waren 0,32 g unumgesetztes TÄB nachweisbar.

Äthansulfonylchlorid (Tab. 1, Ansatz 4): Das Filtrat der Fraktion B wurde auf dem Wasserbad eingeengt, von einer kleinen Menge Triäthylbleisalz abgesaugt und das Filtrat vakuumfraktioniert. Man erhielt aus 0,135 Mol Sulfurylchlorid 4,3 g (25% der Theorie) farbloses Äthansulfonylchlorid, $Kp._{12}$ 60°C, n_D^{20} 1,4538, Cl ber. 27,57; gef. 27,70%.

Umsetzung von Tetraäthylblei mit Äthansulfonylchlorid im Molverhältnis 1:1. 40,5 g (0,125 Mol) Tetraäthylblei, 16,0 g (0,125 Mol) Äthansulfonylchlorid und 150 ml trockenes Benzol wurden 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt und danach 4 Std. unter Rückfluß gekocht. In einer nachgeschalteten, auf −60°C gehaltenen Kühlfalle sammelten sich während der Kochperiode 1,8 g etwa 95proz. Äthylchlorid (Verunreinigung Benzol und eine nicht identifizierte Verbindung).

Aus dem gelblichbraunen, lauchartig riechenden Reaktionsgemisch destillierte man nach Abfiltrieren von 0,14 g Blei(II)-Salzen (vorwiegend Bleiäthansulfinat) bei 20 Torr das Lösungsmittel so weit wie möglich ab. Das hellbraune Rückstandsöl lieferte nach Abkühlen 2,4 g rohes Triäthylbleichlorid (5,8% der Theorie); aus Äther farblose Prismen, Zers. ab 115°C unter Braunfärbung.

$C_6H_{15}ClPb$ (329,9) gef. C 22,02 (ber. 21,85); H 4,66 (4,58); Cl 10,67 (10,75); Pb 62,65 (62,82)%.

Das von festen Ausscheidungen abgesogene stark schleimhautreizende braune Öl wurde in 1 Liter Wasser aufgenommen und kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen und Aufarbeiten der Mutterlauge 3,2 g Bleiäthansulfinat in glänzenden weißen Schuppen (nach Umkristallisieren aus Wasser Pb ber. 52,66; gef. 52,52%).

Insgesamt 5 weitere Ansätze mit Äthansulfonylchlorid und TÄB (Benzol bzw. Dichloräthan als Lösungsmittel, 5—8 Std. Rückflußkochen, Molverhältnid $C_2H_5SO_2Cl$/TÄB = 1 oder 2) wurden in verschiedener Weise auf Diäthylsulfon aufgearbeitet. Das gewünschte Produkt ließ sich in keinem Fall isolieren.

Quantitative Untersuchungen über die Reaktion von Tetraäthylblei mit Sulfurylchlorid in Dichloräthan. Die Umsetzungen erfolgten in einem kleinen zylindrischen Doppelmantelgefäß (Mantel von thermostatisiertem Wasser durchflossen) von etwa 30 ml Fassungsvermögen mit Ablaßhahn, Spiralrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter unter strengem Feuchtigkeitsausschluß. Zu der vorgelegten Tetraäthylblei-Lösung (210 mg ≙ 0,65 mMol TÄB in 10 ml Dichloräthan) tropfte man innerhalb 1 Minute die gewünschte Menge Sulfurylchlorid in Dichloräthan und brachte das Gemisch anschließend mit reinem Lösungsmittel auf gleiches Endvolumen (etwa 25 ml).

Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch unter reichlichem Nachspülen mit (bidest.) Wasser in einen Schütteltrichter mit verd. NH_3-Lösung gegeben. Man extrahierte die Dichloräthan-Phase dreimal mit je 75 ml NH_3-Lösung und einmal mit 50 ml Wasser. Die vereinigten Extrakte wurden im Meßkolben auf 5 Liter aufgefüllt und von dieser Verdünnung jeweils 2—6 ml zur spektrophotometrischen Analyse entnommen.

Die verwendete Apparatur hatte eine Totzeit (Vermischungszeit der Komponenten) von etwa 1 Minute.

Spektrophotometrische Simultanbestimmung von Triäthylblei-, Diäthylblei- und Blei(II)-Kationen. Die Bestimmung erfolgte nach der Analysenvor-

schrift von HENDERSON und SNYDER[15]) über die farbigen Organoblei- bzw. Bleidithizonate, die man unter kräftigem Schütteln aus der gepufferten Analysenlösung in 20,00 ml chloroformische Dithizon-Lösung (Konzentration etwa 100 μmolar, bereitet nach[16])) extrahierte. Messungen im HILGER-UVISPEK-Spektrophotometer H 700 (1 cm-Küvette) bei 20,0 ± 0,5 °C im abgedunkelten Raum.

Für die Eichsubstanzen (reinstes, frisch hergestelltes Triäthylbleichlorid bzw. Diäthylbleidichlorid und doppelt umkristallisiertes Bleinitrat) erhielten wir folgende spezifischen Extinktionswerte (Tab. 3).

Tabelle 3
Spezifische Extinktionswerte für 1 μg Pb bei 20,0 ± 0,5 °C

Kation	Spezifische Extinktion für λ = 424 nm	500 nm	540 nm
$(C_2H_5)_3Pb^+$	0,0048	0,0013	0,0002
$(C_2H_5)_2Pb^{2+}$	$0{,}0031_5$	0,0140	0,0033
Pb^{2+}	0,0020	0,0113	$0{,}0096_5$

Nach Umformen ergeben sich hieraus die Berechnungsformeln

$$x = 222{,}2\,E_{424} - 54{,}1\,E_{500} + 17{,}3\,E_{540}$$
$$y = -23{,}1\,E_{424} + 104{,}3\,E_{500} - 117{,}4\,E_{540}$$
$$z = 5{,}5\,E_{424} - 34{,}5\,E_{500} + 143{,}4\,E_{540},$$

wobei x, y und z die Mengen Triäthylblei-, Diäthylblei- und Bleisalz in μg gebundenen Bleis bedeuten und E_{424}, E_{500} und E_{540} die bei diesen Wellenlängen gemessenen Extinktionen sind.

---

[15]) R. S. HENDERSON u. L. J. SNYDER, Analytic. Chem. **33**, 1172 (1961).

[16]) G. IWANTSCHEFF, Das Dithizon und seine Verwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, S. 60, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1958.

Greifswald, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Sektion Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1969.

Anschr. d. Verf.: Dr. habil. R. GELIUS, DDR-22 Greifswald, Soldtmann-Str. 16.