

## Toluol-3,4-dithiol und verwandte 1,2-Dithiolene als Chelatbildner für Metalle

Von

E. Gagliardi\* und A. Durst

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1970)

Das Verhalten verschiedener Komplexe von Metallen mit Dithiol-enen wird behandelt. Die photometrische Bestimmung, ein empfindlicher qualitativer Nachweis in drei Ausführungsformen und das Extraktionsverhalten von Antimon sowie eine *DC*-Trennung Sb—Sn—Bi—Pb mit Toluol-3,4-dithiol werden beschrieben. Versuche, die Struktur der Antimondithiolate aufzuklären, führen zu 2 Formeln. Die weitere analytische Verwendbarkeit dieser Verbindungsklasse wird diskutiert.

### *Toluene-3,4-dithiols and Related 1,2-Dithiolenes as Chelating Agents for Metals*

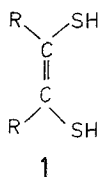
The behaviour of various metal—dithiolene complexes is studied. The photometric determination, a sensitive qualitative identification in three modes of execution, the extraction behaviour of antimony and a *TLC*-separation of Sb—Sn—Bi—Pb with 2-toluene-3,4-dithiol are described. Attempts to clarify the antimony—dithiol compounds have yielded two formulas. Further analytical applications of these compounds are discussed.

Dithiol-ene, Derivate des *cis*-Äthylen-1,2-dithiols, haben nicht nur in der Analytik als nahezu universelle Metallreagentien eine gewisse Bedeutung erlangt, sondern sind auch in letzter Zeit Gegenstand mehrfacher anorganisch- und theoretisch-chemischer Untersuchungen geworden<sup>1, 2</sup>. Neben den eigentlichen Derivaten des *cis*-Äthylen-1,2-dithiols (1)

\* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1967); Progress in Inorg. Chem. **10**, 49 (1968); **12**, 295 (1970).

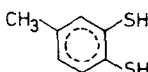
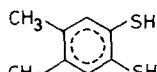
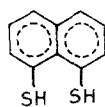
<sup>2</sup> E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Hennig und W. Schroth, Chem. Ber. **102**, 603 (1969).



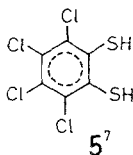
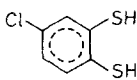
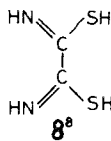
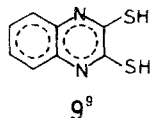
R = H(H<sub>2</sub>EBT); Alkyl; Aryl; CF<sub>3</sub>; CN



2

3<sup>3,4</sup>(H<sub>2</sub>TDT)4<sup>5</sup>(H<sub>2</sub>XDT)7<sup>6</sup>

sind auch einige aromatische Vertreter dieser Klasse, vor allem Abkömmlinge des Benzol-o-dithiols (2<sup>10</sup>) bekannt.

5<sup>7</sup>6<sup>4</sup>8<sup>8</sup>9<sup>9</sup>

Etwas abweichende Eigenschaften weist **9** auf, dessen physikalische Daten (Schmp., Absorption im Sichtbaren) denen des in der Analytik bekannten Dithiooxamids (**8**) näherkommen.

Das analytisch wichtigste Dithiolen ist derzeit das „Dithiol“ (Toluol-3,4-dithiol) (**3**), da es im Gegensatz zu **2** relativ leicht herzustellen ist.

<sup>3</sup> Beilstein, Hb. org. Chem., 4. Aufl., 6, III. Erg., 4530.

<sup>4</sup> R. E. D. Clark, Analyst **61**, 242 (1936); **62**, 661 (1937); **82**, 177, 182, 760 (1957); **83**, 103, 398 und 401 (1958); **84**, 16 (1959); R. E. D. Clark und R. G. Neville, J. Chem. Educ. **36**, 390 (1959).

<sup>5</sup> E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Müller, A. Zschunke und W. Schroth, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 457 (1967).

<sup>6</sup> W. B. Price und S. Smiles, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 2372.

<sup>7</sup> E. J. Wharton und J. A. McCleverty, J. Chem. Soc. [London] **A 1969**, 2258.

<sup>8</sup> E. Merck, Organ. Reagentien für die anorg. Analyse, Verlag Chemie, 3. Aufl. (1966).

<sup>9</sup> D. C. Morrison und A. Furst, J. Org. Chem. **21**, 470 (1956); D. B. Stefančević und V. C. Dračić, Bull. Inst. Nucl. Sci. **9**, 69 (1959); J. A. W. Dalziel und A. K. Slawinski, Talanta **15**, 367 und 1385 (1968).

<sup>10</sup> J. Pollak, Mh. Chem. **34**, 1679 (1913).

Über dessen Anwendung als Metallreagens berichtete Clark<sup>4</sup> in einer Serie von Publikationen.

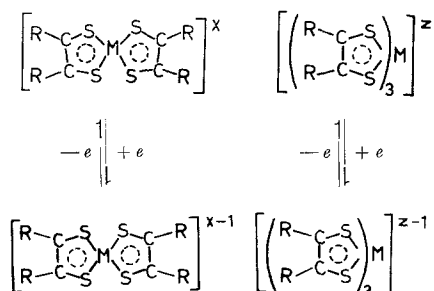
Dithiol-Komplexe mit Metallen (Dithiolate) zeigen bemerkenswerte chemische und physikalische Eigenschaften. So sind viele in organischen Solventien, oft unter Adduktbildung, löslich und zeigen unterschiedliche intensive Färbung. Abb. 1 zeigt eine Anordnung der Dithiolchelate, wobei die Farbcodierung in der Reihenfolge Mercaptid (sofern bekannt)—Dithiolatkomplex—Mischligandenkomplex (Lewisbasen-Addukt) erfolgte.

Obwohl **3** bereits zur Bestimmung von Sn, Mo, W, Re, Tc<sup>8</sup> näher untersucht worden ist, scheint es neben H<sub>2</sub>S und Dithizon als universelles Schwermetallreagens geeignet zu sein. Im Gegensatz zu H<sub>2</sub>S, bei dem

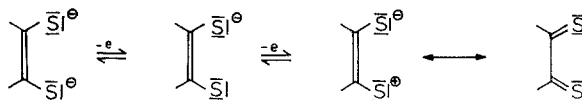
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti <sub>41</sub>	V <sub>51</sub>	Cr <sub>24</sub>	Mn <sub>25</sub>	Fe <sub>26</sub>	Co <sub>27</sub>	Ni <sub>28</sub>	Cu <sub>29</sub>	Zn <sub>30</sub>	Ga <sub>31</sub>	Ge <sub>32</sub>	As <sub>33</sub>	Se <sub>34</sub>	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr <sub>40</sub>	Nb <sub>41</sub>	Mo <sub>42</sub>	Tc <sub>43</sub>	Ru <sub>44</sub>	Rh <sub>45</sub>	Pd <sub>46</sub>	Ag <sub>47</sub>	Cd <sub>48</sub>	In <sub>49</sub>	Sn <sub>50</sub>	Sb <sub>51</sub>	Te <sub>52</sub>	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf <sub>72</sub>	Ta <sub>73</sub>	W <sub>74</sub>	Re <sub>75</sub>	Os <sub>76</sub>	Ir <sub>77</sub>	Pt <sub>78</sub>	Au <sub>79</sub>	Hg <sub>80</sub>	Tl <sub>81</sub>	Pb <sub>82</sub>	Bi <sub>83</sub>	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Abb. 1. Metalldithiolate und ihre Färbungen. 0 schwarz, 1 braun, 2 rot, 3 gelb, 4 orange, 5 grün, 6 blau, 7 violett, 9 weiß (farblos)

die Bildung von Komplexen eine untergeordnete Rolle spielt, zeichnen sich **3** und die anderen Dithiolene durch ihr starkes Komplexbildungsvermögen aus. Sie bilden als zweizählige Liganden bevorzugt quadratische ebene Bis- bzw. trigonal-prismatische oder oktaedrische Trisligandenkomplexe. Dabei kommt es zur Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatringen mit dem Metall als Zentralatom; für die variable Ladung des gesamten Komplexes scheinen die üblichen Ionenwertigkeiten der Metalle keine Bedeutung zu haben. Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind Einelektronenübergänge zwischen den einzelnen Ladungsstufen des Komplexes.



Hierbei kann  $x$  Werte von  $-2, -1, 0, z$  solche von  $-4, -3, -2, -1, 0, +1$  annehmen<sup>7</sup>. Eine Anzahl Verbindungen dieser Reihen wurden bereits synthetisiert. Die Stabilisierung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen des Zentralatoms wird durch Ausbildung eines Ringstromes begünstigt, welcher dem Chelatring quasiaromatische Eigenschaften verleiht<sup>5</sup>. Formal können außer dem Dithiolen auch dessen Oxydationsprodukte als Liganden angenommen werden, welche „positive Ladung übernehmen“<sup>2</sup>.



Im Falle des Radikalanions wäre über das Metallorbital Spinpaarung möglich. Es wird jedoch auch die Ansicht vertreten, daß allein das Metall Träger der positiven Ladung ist und auch, daß dem Metallatom die Wertigkeit 0 zuzuschreiben sei.

In diesem Rahmen ist es nicht möglich, alle Arbeiten auf diesem Gebiet zu erwähnen. Die Zahl der Dithiolenkomplexe wird noch bedeutend vermehrt durch ihre Tendenz, mit anderen Molekülen Mischligandenkomplexe zu geben.

So zeigt *McCleverty*<sup>12</sup>, daß die Dithiolen-chelate von Fe und Co mit Pyridin (*Py*) und dessen Substitutionsprodukten, Phosphenen, Arsenen und Isonitrilen, vor allem auch mit zweizähligen Liganden wie *o*-Phenanthrolin (*o-Phen*), 2,2'-Bipyridin (*Bip*), Äthylendiamin und 1,2-Dioximen, Mischligandenkomplexe ergeben. Im Falle geringer Stabilität, z. B. wenn Dimethylformamid (*DMF*), Methyläthylketon (*MEK*) oder *Py* als einzähliger Ligand wirkt, spricht man von Addukten. Die Komplexe zweizähliger Liganden sind dagegen oft relativ stabil, als Beispiele möge der Ni-Komplex (**10**) dienen, der allerdings in der Originalarbeit<sup>13</sup> formelmäßig nicht ganz richtig dargestellt wird. Charakteristisch für solche Liganden ist neben ihrem *Lewis*basencharakter ihr  $\pi$ -Akzeptorverhalten<sup>1</sup>. Mischligandenkomplexe mit ausgesprochenen  $\pi$ -Akzeptoren wie CN, NO oder CO wurden beschrieben<sup>12, 14</sup>, ebenso Verbindungen mit dem  $\pi$ -Komplexbildner Cyclopentadienyl sowie NO und einem Dithiolen als Liganden<sup>15</sup>. Unter den in der Analytik bekannten Metallreagentien mit Ferroingruppierung ist auch Dithiooxamid (**8**) ein geeigneter Partner für Mischligandenkomplexe<sup>16</sup>. Analoge Chelate von Metallen mit Dithizon und einem Liganden mit Ferroingruppierung werden gelegentlich analytisch verwendet<sup>16</sup>.

<sup>11</sup> *F. J. Miller* und *P. F. Thomason*, *Anal. Chem.* **33**, 404 (1961).

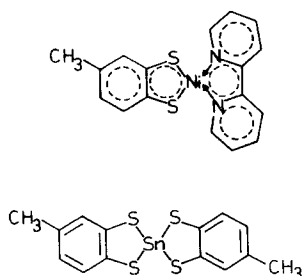
<sup>12</sup> *J. A. McCleverty*, *N. M. Atherton*, *N. G. Connelly* und *C. J. Winscon*, *J. Chem. Soc. [London]* **A 1969**, 2242.

<sup>13</sup> *H. Krebs*, *E. F. Weber* und *H. Fassbender*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **276**, 128 (1954).

<sup>14</sup> *R. B. King*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1584 (1963).

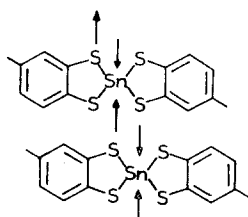
<sup>15</sup> *Chem. Abstr.* **69**, 106587 z (1968).

<sup>16</sup> *B. S. Freiser* und *H. Freiser*, *Talanta* **17**, 540 (1970).



### Zinn-Dithiolat

Erstmals wurde **3** von Clark<sup>4</sup> für die Bestimmung von Sn verwendet; in der Folge erschienen zahlreiche Arbeiten über die Bestimmung dieses Metalls mit Dithiol<sup>8</sup>. Hinsichtlich der Struktur dieser Verbindung existieren einige divergierende Auffassungen. So wurde die Formel **11** angegeben<sup>17</sup>; andere Autoren<sup>18</sup> fanden aber ein Molverhältnis Sn : **3** von etwa 1 : 2,4. Clark schlägt dementsprechend die Formel  $H_4[Sn(II)Sn(IV)(TDT)_5]$  vor. Für die Verbindung wird auch ein Molverhältnis Sn : **3** von 1 : 2 angegeben<sup>19</sup> und festgestellt, daß es sich bei dieser Verbindung um ein Koordinationspolymeres handelt (Formel **12**). Vom gleichen Autor wurden die gelben, offenbar monomeren Lewisbasen-Addukte mit *DMF*, *Py*, *o-Phen* und *Bip* synthetisiert.



Durch die IR-Streckschwingung bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  konnte bewiesen werden, daß *DMF* im Addukt über sein Sauerstoffatom koordiniert ist. Die von uns ausgearbeitete chromatographische Trennung Sn—Sb—Pb—Bi beruht auf der Bildung eines analogen Ketonadduktes. Die Tatsache, daß einfache Ketone (wir verwendeten u. a. *MEK*) in diesem Fall als Lewisbasen wirken und das Polymere  $[Sn(TDT)_2]_x$  lösen, fand bisher wenig Beachtung. Es wird nur erwähnt, daß eine photometrische Sn-Bestimmung mit der gelben Lösung keine Vorteile bringt<sup>20</sup>.

<sup>17</sup> H. P. Brown und J. A. Austin, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 673 (1940).

<sup>18</sup> C. Kenyon und T. C. J. Ovenston, Nature [London] **167**, 727 (1951).

<sup>19</sup> R. C. Poller, Proc. Chem. Soc. **1963**, 312; J. Chem. Soc. [London] **1966**, 958.

<sup>20</sup> H. Onishi, Anal. chim. Acta **14**, 153 (1956).

Hoyer<sup>5</sup> formuliert die von ihm untersuchten Sn-Dithiolen-Verbindungen als  $[\text{Sn}(\text{XDT})_2]_x$ ,  $\text{Sn}(\text{XDT})_2 \cdot o\text{-Phen}$  bzw.  $[\text{Sn}(\text{EBT})_2]_x$  und  $\text{Sn}(\text{EBT})_2 \cdot o\text{-Phen}$ .

Während in Formel **12** vier gleichwertige Zinn—Schwefel-Bindungen in einer Ebene und zwei zusätzliche ober- und unterhalb derselben angenommen werden, schreibt ein anderer Autor dieser Verbindung tetraedrische Struktur zu<sup>21</sup>.

Eine auffällige Diskrepanz findet man bezüglich der Oxydationsstufe des Metalls<sup>19</sup>. Nach unseren Untersuchungen spielt es keine Rolle, ob man von Sn(II) oder Sn(IV) ausgeht. Analoge Beispiele für ein derartiges Verhalten sind bekannt<sup>5, 22</sup>, z. B.  $[\text{Tl}(\text{XDT})_2]^{1-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{EBT})_2]^0$ . Auch Mössbauer-Spektren wurden zur Konstitutionsaufklärung der Zinnverbindung angewendet<sup>23, 24</sup>.

### Antimon-Dithiolat

Über Dithiolenverbindungen des Sb wurde bisher wenig berichtet. Lediglich die gelbe bzw. rote Färbung dieses Metall-Dithiolates findet Erwähnung<sup>4</sup>. Die ohne nähere Angaben angeführte Formel  $\text{Sb}(\text{TDD})\text{Cl}$  für die orange bzw. gelb gefärbte Verbindung<sup>4</sup> dürfte nicht zutreffend sein, da wir darin praktisch kein Chlor fanden.

Über analoge Verbindungen von **1** mit Sb wird berichtet<sup>22</sup>. Bei der Reaktion von 1 Mol  $\text{SbCl}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 3 Mol  $\text{Na}_2(\text{EBT})$  entsteht ein gelber Niederschlag, der sich beim Durchleiten von Sauerstoff mit rotvioletter Farbe löst. Daraus konnten die violett gefärbten Verbindungen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{EBT})_3]$  bzw.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}[\text{Sb}(\text{EBT})_3]$  isoliert werden. Über die gelbe Verbindung werden keine näheren Angaben gemacht.

Wir danken den Herren Prof. Dr.-Ing. Spitzzy, Prof. Dr. Weidmann, Doz. Dr. Müller und Dr. Wewerka für ihr Interesse an dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### Untersuchungen an Antimondithiolat

Sb(III)- und Sb(V)-Verbindungen geben in salzsaurer sowie in tartratgepuffertter Lösung mit **3**, das als methanol. oder als wäbr. Lösung des Na-Salzes verwendet wird, einen gelben Niederschlag, der mit weiterem Reagens in Anwesenheit von Lewisbasen zu einer roten, in organischen

<sup>21</sup> F. H. Fink, J. A. Turner und D. A. Payne, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1571 (1966); D. A. Payne und F. H. Fink, J. Chem. Educ. **43**, 654 (1966).

<sup>22</sup> E. Hoyer, K. Schlosser und W. Schroth, Z. Chem. **7**, 429 (1967).

<sup>23</sup> L. M. Epstein und R. K. Straub, Inorg. Chem. **4**, 1551 (1965).

<sup>24</sup> Chem. Abstr. **67**, 86323 a (1967).

Solventien gut löslichen Verbindung reagiert. Abb. 2 zeigt das Absorptionsspektrum dieser Verbindung.

Für ein photometrisches Verfahren wurde der Lösungsmittleinfluß untersucht. Hierzu verwendeten wir Lösungen von  $\text{SbCl}_3$  und als Reagens Dithiol in einer Reihe von Solventien (Tab. 1).

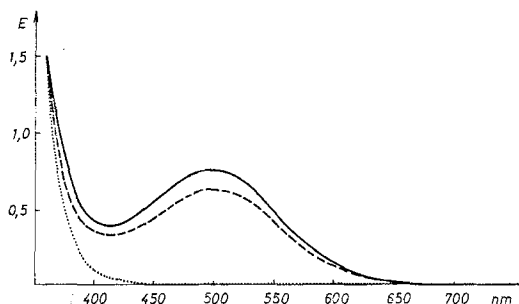


Abb. 2. Absorption des roten Antimondithiolates, Schichtdicke 0,5 cm, 50  $\mu\text{g}$  Sb/ml [. . . . Blindwert,  $\text{H}_2(\text{TDT})$ ; —  $\text{CHCl}_3$  + Chinolin; - - - 2-Heptanon +  $\text{H}_2\text{O}$ ]

Tabelle 1. Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe von Sb-Dithiolat

Lösungsmittel	Molverhältnis Sb : Dithiol	
	2 : 3	1 : 10
Methanol, Äthanol Propanole, Butanole, höhere Alkohole	gelber Niederschlag, zunehmende Löslich- keit	gelber Niederschlag, daneben schwache Rot- färbung der Lösung (Nebenreaktion)
Äther, Essigester, Butylacetat, Malon- säuredimethylester, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_4$ , Benzol, Toluol	gelbe Lösung; Zusatz von <i>Lewis</i> basen bewirkt keine Farb- änderung	gelbe Lösung; nach Zusatz von <i>Lewis</i> - basen beständige Rot- färbung
Dioxan <i>THF</i>	gelbbraune Lösung gelbe Lösung, auf Zusatz von $\text{H}_2\text{O}$ unbeständige Violett färbung	
Aceton, <i>MEK</i> , höhere Ketone, <i>DMF</i>	unabhängig vom Reagensüberschuß gelbe Lösung, Zusatz von $\text{H}_2\text{O}$ bewirkt Rotfärbung	stärkere Rotfärbung

Zur weiteren Untersuchung wurde eine Lösung von gelbem Antimondithiolat in  $\text{CHCl}_3$  mit folgenden Verbindungen versetzt: Pyridin, Chinolin, Chinaldin, 2-Aminopyridin, Dicyclohexylamin, Tetramethylarnstoff, *DMF*. Unabhängig von der chemischen Natur der genannten *Lewis*basen entsteht erst auf Zusatz eines Reagensüberschusses eine beständige Rotfärbung,

deren Absorption im Sichtbaren identisch ist. Mehr oder weniger intensive Braunfärbung ergaben 8-Hydroxychinolin, 8-Hydroxychinaldin, *Bip*, *o*-Phen und Tetraalkylammoniumsalze. Mit Cyclohexylamin entsteht eine tiefgelbe Färbung. Eine Isolierung der roten Verbindung durch Zusatz von quartären Ammoniumbasen gelingt nicht, es tritt dabei offenbar Zersetzung unter Braunfärbung ein. Sämtliche roten Lösungen zeigen reversible Thermochromie, d. h. bei Temperaturerhöhung tritt Verblässen bis zur Gelbfärbung ein, bei Abkühlung bildet sich wieder die rote Verbindung.

Zur Konstitutionsaufklärung der roten Sb-Dithiolatverbindungen wurde die Anzahl Mole Dithiol pro Mol Sb nach der Methode von *Yoe* und *Jones* bestimmt. Es wurde analog der später beschriebenen photometrischen Bestimmung gearbeitet (siehe Abb. 3).

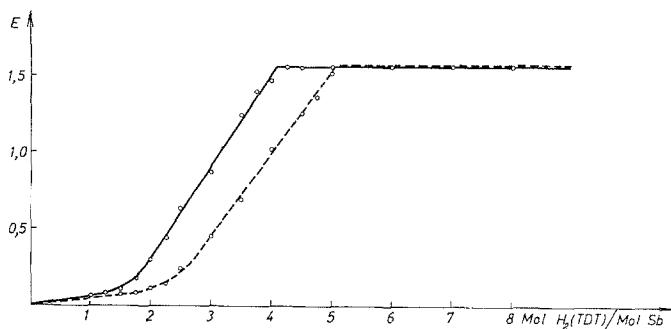


Abb. 3. Photometrische Ligandenanzahlbestimmung

Demnach entfallen auf ein Mol Sb(III) vier Mole Reagens, während bei Sb(V) vorausgehende oxydative Zersetzung von einem Mol Reagens angenommen werden kann. Dennoch erscheint es uns unwahrscheinlich, daß 4 Mole Dithiol als Liganden wirken (Achter-Koordination), vor allem da sich dann der starke Einfluß von *Lewis*basen auf die Bildung dieser Verbindung nicht gut erklären ließe, weil ja schon bei Annahme einer Sechser-Koordination am Sb wenig Platz für den Angriff des Elektronenpaares einer *Lewis*-base bleibt. Nur die Annahme einer Reaktion, welche ein weiteres Mol Reagens verbraucht, führt zu einer Formel, wie sie für die analoge Sb-Verbindung mit **1** beschrieben wurde<sup>22</sup>. Die Molanzahl *Lewis*base (Chinolin), die in Bindung mit dem Chelat steht, ist nach dieser Methode nicht bestimmbar, da erst ein Überschuß von  $4 \cdot 10^3$  Molen Chinolin pro Mol Sb konstante Extinktionswerte gibt.

### Gelbes Sb-Dithiolat

Diese Substanz zeigt keine Tendenz zur Kristallisation und ist nur schwierig zu reinigen. Jedoch konnte durch eine quant. Cl-Bestimmung die von *Clark* angegebene Formel  $\text{Sb}(\text{TDT})\text{Cl}$  [ber. 8,8% Cl] eindeutig widerlegt werden [gef. 0,27% Cl]. Weitere zur Diskussion stehende Formeln waren das Mercaptid  $\text{Sb}_2(\text{TDT})_3$  [ber. 34,5% Sb; MG 706] und die komplexe Verbindung  $\text{H}[\text{Sb}(\text{TDT})_2]$  [ber. 28,3% Sb; MG. 431]. Da die Analysenwerte für C, H und S beträchtliche Streuung zeigten, wurde der Antimon Gehalt bestimmt. Gefunden wurden 28,3% Sb; das MG zeigt jedoch ungefähr den doppelten Wert [gef. 840].



Die Bestimmung des Metalls erfolgte durch Markierung einer definierten Menge Sb mit  $5 \mu\text{C }^{125}\text{Sb}$ . Fällen des Dithiolates, Umfällen aus  $\text{C}_6\text{H}_6\text{—CH}_3\text{OH}$  und Auswägen sowie Messen der Impulsrate ergaben den Prozentgehalt Sb.

Offenbar ist die Verbindung dimer. Die Möglichkeit der Existenz eines Mercaptids,  $\text{Sb}_2(\text{TDT})_3$ , kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen verhielt sich die gelbe Antimon—Dithiolverbindung durchaus einheitlich, die entsprechende Wismutverbindung zeigt jedoch in Laufrichtung gedehnte Flecken, was auf die Existenz mehrerer ähnlicher Verbindungen hinweist. Das NMR-Spektrum sollte für das ionogene Proton in  $\text{H}[\text{Sb}(\text{TDT})_2]$  ein gut erkennbares Signal zeigen. Gefunden wurde in  $\text{CDCl}_3$  ein Signal bei  $\delta = 5,8 \text{ ppm}$ , dessen Integral aber weniger als einem Proton entspricht. Bei manchen Proben fehlte das Signal vollständig. Dies deutet auf zumindest zwei gelb gefärbte Verbindungen, nämlich  $\text{H}_2[\text{Sb}(\text{TDT})_2]_2$  und  $[\text{Sb}(\text{TDT})_2]_2$ .

#### Qualitativer Nachweis von Antimon

Dithiol gestattet einen einfachen und sicheren Nachweis für das drei- und fünfwertige Metallion und ermöglicht zusätzlich eine Unterscheidung der Oxydationsstufe. Es sollen drei Ausführungsmöglichkeiten beschrieben werden.

Als Tüpfelnachweis wird ein Tropfen schwach salzsaurer Probelösung (mit Tartrat gepuffert) mit 1—2 Tropfen einer 1proz. Lösung von Dithiol in *MEK* durchgemischt; die Ausbildung von 2 Phasen erreicht man ggf. durch Zusatz eines höheren Ketons (z. B. 2-Heptanon). Rosa- bis Rotbraunfärbung der organ. Phase zeigt Sb an; bei sehr kleinen Metallmengen erscheint die Färbung erst nach 10—20 Min. Der Zusatz von etwas Chinolin beschleunigt die Ausbildung der Färbung.

Den Nachweis in homogener Lösung gestatten *DMF* oder auch andere tertiäre Stickstoffverbindungen (Pyridin oder Tetramethylharnstoff). Zu der etwa  $2n$ -salzsauren Probelösung wird ein entsprechender Überschuß Dithiol oder  $\text{Zn}(\text{TDT})_2$  in *DMF* gegeben. Eine Rotfärbung beweist das Vorhandensein von Sb.

Eine weitere Möglichkeit der Identifizierung besteht darin, daß man in gleicher Weise verfährt wie bei der Vorbereitung der Probe zur photometrischen Bestimmung. Die Zugabe von Dithiol als Na-salz ist aber nicht unbedingt erforderlich, man kann z. B. auch festes  $\text{Zn}(\text{TDT})_2$  oder eine Lösung von Dithiol in  $\text{CH}_3\text{OH}$  verwenden.

Zur Unterscheidung der Wertigkeit setzt man einem Teil der Probelösung HF zu. Sb(V) reagiert als  $\text{H}[\text{SbF}_6]$  nicht mit dem Reagens, während die Reaktion von Sb(III) dadurch nicht beeinträchtigt wird. Die Erfassungsgrenze für alle drei Ausführungsformen beträgt  $0,5 \mu\text{g Sb}/0,03 \text{ ml}$ . Es ist darauf zu achten, daß zumindest ein 4molarer Reagensüberschuß vorhanden ist. Größere Mengen Dithiol stören nicht. Oxydationsmittel stören; zahlreiche Metalle, die ebenfalls mit Dithiol reagieren, können mit KCN maskiert werden.

*Extraktion von Sb, Sn und Bi mittels Dithiol*

Das Reagens gestattet die Extraktion vieler Metalle mit organ. Lösungsmitteln aus wäßr. Medium. Sb wurde diesbezüglich von uns genau untersucht.

Zu diesem Zweck markierten wir Proben mit  $^{125}\text{Sb}$ . Gemessen wurde mit einem 100-Kanal- $\gamma$ -Spektrometer TMC Gammascopie II Modell 102 in Verbindung mit einem Zählgerät von Frieseke und Hoepfner. Die Messung der Impulsraten erfolgte integral bei Einstellung der unteren Schwelle auf 0,15 MeV. Es konnte gezeigt werden, daß nach einer einmaligen Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  aus 2*n*-HCl 0,1—1,4% Sb (je nach Fällungsbedingungen) in der wäßr. Phase zurückbleiben. Bei Pufferung mit Tartrat liegen die Verhältnisse ungünstiger; in der wäßr. Phase wurden etwa 5,5% Metall gefunden. Bei dieser Extraktion handelt es sich nicht um eine einfache *Nernstsche* Verteilung. Die Ausbildung einer zweiten Phase erfolgt bereits nach Zugabe des Reagens, während das zugesetzte  $\text{CHCl}_3$  den Niederschlag auflöst. Die unvollständige Aufnahme von Sb durch die organ. Phase führen wir auf Nebenreaktionen bei der Komplexbildung zurück.

Beispiele einer Extraktion: 25 ml 0,01*m*- $\text{SbCl}_3$ -Lösung in 2*n*-HCl wurden mit 7,5 ml 0,1*m*-Reagenslösung in *n*/10-NaOH (Molverhältnis 1 : 3) versetzt und der gelbe Niederschlag nach 30 Min. mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Bei Markierung mit  $^{125}\text{Sb}$  wurden der Lösung vorher 5  $\mu\text{C}$  des Isotops zugesetzt. Sn kann aus saurer Lösung mittels *MEK* oder 2-Heptanon extrahiert werden. Überschüssige Säure wird mittels Tartrat abgepuffert. Das schwer lösliche  $[\text{Sn}(\text{TDT})_4]_x$  geht als gelbes *Lewisbasen*-Addukt in die organ. Phase.

Bi kann aus etwa 2*n*-salzsaurer Probe mit einer Lösung von Dithiol in  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt werden. Zur Extraktion eignen sich auch Ketone. Die analytisch bedeutsame Trennung Bi—Pb ist durch diese Extraktionsreaktion möglich, da das Pb-Dithiolat von 2*n*-HCl zersetzt wird (ausfallendes  $\text{PbCl}_2$  kann abfiltriert werden). Bei geringerer Säurekonzentration bildet sich gelbes Bleidithiolat, von dem ebenfalls durch Filtration getrennt wird.

*Photometrische Bestimmung von Sb mit Dithiol*

Die Messungen wurden auf den Geräten Perkin-Elmer 137 UV mit Time-Zusatz sowie Zeiss-PMQ-II durchgeführt. Eine salzsaure, bis 1 mg Sb enthaltende Probelösung, die frei von oxydierenden Substanzen sein soll, wird mit einem ausreichenden Überschuß einer 0,1*m*-Dithiollösung in 1*n*-NaOH versetzt. Die Probe soll nach Zugabe der Reagenslösung noch immer etwa 2*n*-salzsauer sein. Nach 30 Min. wird mit  $\text{CHCl}_3$  2—3mal extrahiert, bis die Gelbfärbung der wäßr. Phase verschwindet. Die organ. Extrakte (< 8 ml) werden von Tropfen der wäßr. Lösung abdekantiert, mit 2 ml frisch destill. (farblosem) Chinolin versetzt und mit  $\text{CHCl}_3$  auf 10 ml aufgefüllt. Nach 90 Min. wird bei 500 nm und einer Schichtdicke von 1 cm gegen  $\text{CHCl}_3$  gemessen. Die Färbung ist einige Stdn. stabil;  $\epsilon^{500} = 4130 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

*DC-Trennung von Sb, Bi, Sn und Pb mit Dithiol*

Zur Adsorptionschromatographie auf Kieselgel- und Aluminiumoxidschichten sind nur wenige Metallkomplexe gut geeignet. Voraus-

setzung hierfür ist eine möglichst geringe Polarität der Metall—Ligand-Bindung, andernfalls erfolgt eine Spaltung des Komplexes während des Laufvorganges. Neben völlig homöopolaren Metallverbindungen, wie z. B. den Cyclopentadienylen und Carbonylen, eignen sich deshalb für diese Art der Chromatographie vor allem Chelate mit Metall—Schwefel-Bindungen, da jene weit weniger polar sind als vergleichsweise die Metall—Sauerstoff-Bindungen. Wir konnten zeigen, daß neben den bekannten Dithizonaten<sup>25</sup> und Dialkyldithiocarbamaten<sup>26</sup> die umfangreiche Gruppe der Dithiolate sich hierfür gut eignet.

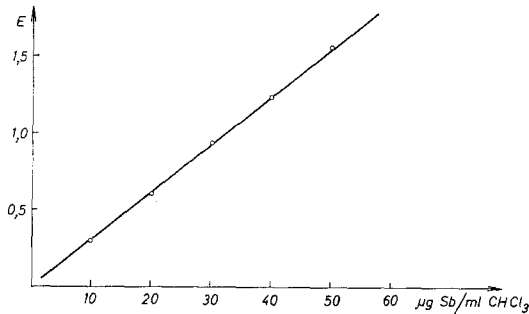


Abb. 4. Eichgerade zur photometrischen Bestimmung von Sb mit Dithiol

Arbeitstechnik: Adsorptionschromatographie, horizontal in der Vario KS-Kammer (Camag), aufsteigend in einer S-Kammer.

Material: Gipsfreie Kieselgel-DC-Fertigfolien mit und ohne Fluoreszenz-indikator (Anregung bei 254 nm), von Macherey und Nagel oder E. Merck.

#### Nachweis

a) Da die meisten Dithiolate intensiv und unterschiedlich gefärbt sind, besitzt das Reagens für die DC günstige Eigenschaften und kann auch als Sprühreagens Anwendung finden. Rubeanwasserstoff, welcher auch als 1,2-Dithiol aufgefaßt werden kann, hat diesbezüglich schon Verwendung gefunden. Vielversprechend als Sprühreagens ist auch Chinoxalin-2,3-dithiol.

b) Dithiol und die entsprechenden Metallverbindungen können durch ihre stark fluoreszenzlöschende Wirkung erkannt werden. Zu diesem Zweck wurde im UV (Camag Tl-900/U) bei 254 nm beobachtet.

c) Dithiolate geben beim Sprühen mit einer 0,1proz. Lösung von 2,6-Dibromchinonchlorimid in CHCl<sub>3</sub> oder Aceton eine empfindliche

<sup>25</sup> E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, 2. Aufl., Springer-Verlag [1967], S. 804.

<sup>26</sup> H. J. Senf, J. Chromatogr. **21**, 363 (1966).

Rotfärbung, aber keinen nutzbaren Farbunterschied. Die Erfassungsgrenze liegt bei  $0,02 \mu\text{g}$ .

d) Phosphormolybdänsäure gibt mit Dithiol und seinen Metallverbindungen eine blaugrüne Färbung, die teils von  $\text{Mo}(\text{TDT})_3$ , teils von Molybdänblau herrührt. Manche Dithiolate reagieren mit der Heteropolysäure (0,1% in Aceton) empfindlicher als andere, so daß eine Unterscheidung möglich ist (Sn—Sb).

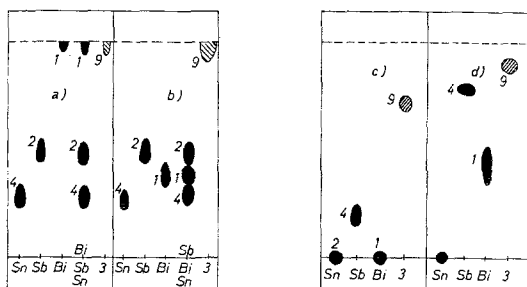


Abb. 5. Trennung Sn—Sb—Bi—Pb (Pb verbleibt am Start); a) keine Adduktbildung von Bi; b) Bi-Dithiolat als Keton-Addukt.  $LM$ : 2 Vol. 2-Heptanon + 1 Vol. Benzol, Laufstrecke:  $3 \times 12 \text{ cm}$ ; c)  $LM$ :  $\text{CCl}_4$ , Laufstrecke: 12 cm; d)  $LM$ : 4 Vol. Cyclohexan + 2 Vol. Benzol + 1 Vol.  $\text{THF}$ , Laufstrecke: 12 cm

e) Durch Besprühen mit Säuren oder Basen kann man oftmals charakteristische Farbumschläge erreichen. Bei der Trennung Sn—Sb wird das gelbe Sn- $(\text{TDT})$ -Keton-Addukt mittels  $n\text{-HCl}$  unter Bildung von rotem  $\text{Sn}[(\text{TDT})_4]_x$  gut sichtbar. Erfassungsgrenze  $0,5 \mu\text{g}$  Sn. Die ursprünglich rote Sb-Verbindung verblaßt hiebei und kann danach mit  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$  sichtbar gemacht werden.  $[\text{Sn}(\text{TDT})_4]_x$  reagiert mit dieser Säure nur langsam;  $0,2 \mu\text{g}$  Sb sind nachweisbar.

f) Tetracyanäthylen liefert als universelles Sprühreagens gelbe Flecken.

#### Ausführung, Laufmittel

Methode a). Es wurden geeignete Volumina der Metallsalzlösungen ( $1\text{--}10 \mu\text{g}$  Metall) sowie ein Reagensüberschuß (in  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CHCl}_3$ ) aufgetragen.

Pb-Dithiolat ist in den meisten organ. Solventien unlöslich und verbleibt am Start; Sn-Dithiolat ebenfalls (roter Fleck), doch löst es sich in Anwesenheit von Lewisbasen. Die gelben Sn—Dithiolat—Lewisbasenaddukte haben nach dem Pb-Dithiolat die niedrigsten  $R_f$ -Werte. Bi-Dithiolat bereitet insofern Schwierigkeiten, als die Adduktbildung mit Ketonen von den exper. Bedingungen abhängig ist. Da das Addukt gelbbraun ist, das Dithiolat rotbraun, unterscheidet man sie nur im  $R_f$ -Wert: das Addukt liegt am

Chromatogramm zwischen Sb und Sn, das Dithiolat an der Laufmittelfront (Abb. 5a, b).

Methode b). Die Metallsalzlösung wird nach Zugabe von Dithiol mit einem geeigneten Solvens extrahiert, der organ. Extrakt z. B. durch Schütteln mit gesätt. Tartratlösung von Säure befreit und aufgetragen. Wird mit *MEK* extrahiert, hat das Keton zugleich die Wirkung einer *Lewis*base.

Weitere analytische Anwendungsbeispiele für Dithiolene

Dithiol bietet ähnliche Möglichkeiten der Titration wie Komplexon. Als Lösungsmittel finden wir *DMF* geeignet, das auch Bestimmungen in nichtwäßr. Medium gestattet<sup>27</sup>. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit der Reagenslösungen empfiehlt sich Arbeiten in Inertgasatmosphäre. Zur Endpunktanzeige kommen u. a. elektrische Methoden in Frage; so titrieren wir Kupfer mit einer Pt-Redoxelektrode. Als visueller Metallindikator hat sich *PAN* (Pyridylazonaphthol) bewährt.

Das schwerlösliche Ag-Dithiolat gestattet die Anwendung von argentometrischen Methoden. Andererseits können Metalldithiolate auch jodometrisch titriert werden. Wir schlagen für die maßanalytische Anwendung von Dithiolenen (und anderen SH-Verbindungen) den Namen „Thiolometrie“ vor. Die größte analytische Bedeutung von Dithiol liegt jedoch auf dem Gebiet der Metallextraktion<sup>28</sup>. Oft ist eine anschließende photometrische Bestimmung möglich. Hierzu sind die blau bis violett gefärbten ungeladenen Mischligandenkomplexe von Nickel und Palladium mit Dithiolenen und Substanzen der Ferroingruppierung vorzüglich geeignet, analoge Verbindungen werden aber auch von anderen Metallen (z. B. Cu, V, Mo) gebildet. Abschließend sei erwähnt, daß die Möglichkeit der chromatographischen Untersuchung und Trennung auf die meisten Dithiolenchelate und Mischligandenkomplexe ausgedehnt werden kann. Beachtung verdient auch die Sublimierbarkeit der Dithiolate von Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo bei einem Druck von < 1 mm Hg.

<sup>27</sup> W. Huber, Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Akad. Verl. Ges., Frankfurt/Main (1964).

<sup>28</sup> H. G. Hamilton und H. Freiser, Anal. Chem. **41**, 1310 (1969).