

CHROM. 8183

ZUR ANALYTIK VON METHYLZINNSTABILISATOREN*

JÜRGEN KOCH und KARL FIGGE

Gesellschaft für naturwissenschaftlich-technische Dienste mbH (NATEC), Behringstr. 154, 2 Hamburg 50 (B.R.D.)

(Eingegangen am 13. Januar 1975)

SUMMARY

Analysis of methyltin stabilizers

A procedure has been described for the qualitative and quantitative analysis of methyltin compounds, as well as other alkyltin compounds which might exist as impurities in methyltin stabilizers. Suitable solvent mixtures were found by combining chloroform, formic acid and acetyl acetone or dimethyl sulfoxide in ratios corresponding to the respective separation problem. A mixture of pyrocatechol violet and Rhodamine B was used as spray reagent. Trimethyltin compounds must be pretreated with bromine and triethylamine vapour. After the thin-layer chromatographic separation, the monomethyltin compounds were quantitatively determined by reacting with quercetin and subsequent colorimetry. The di- and trimethyltin compounds were mineralized with $H_2SO_4-HNO_3$ and then determined as the pyrocatechol violet complex. Tetramethyltin was analyzed by gas chromatography.

EINLEITUNG

In Lit. 1 wird über die ausgezeichnete Eignung von Gemischen aus Monomethylzinn-tris- und Dimethylzinn-bis(thioglykolsäure-2-äthylhexylester) zur Stabilisierung von Hart-PVC berichtet. Mit Hilfe des ^{14}C -markierten Stabilisators konnte gezeigt werden, dass die Tendenz zur Migration in Lebensmitteln nicht grösser ist als die des Octylzinnstabilisators. Neuere toxikologische Untersuchungen haben zudem ergeben, dass Mono- und Dimethylzinnverbindungen für Lebensmittelverpackungen geeignet sind^{2,3}.

Da technische Alkylzinnverbindungen Nebenprodukte mit anderem Alkylierungsgrad bzw. anderen Alkylresten enthalten können, wird ein Analysenverfahren benötigt, das die Trennung und Bestimmung von Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl- und anderen Alkylzinnverbindungen gestattet.

In der Literatur finden sich eine ganze Anzahl Verfahren zur dünnschichtchromatographischen Trennung von Alkylzinnverbindungen⁴⁻¹⁶. Als stationäre

* Diese Arbeiten wurden im Auftrag der Firma N.V. Cincinnati Milacron S.A., P.O. Box 10, B-3650 Dilsen (Belgien) durchgeführt.

Phase wird vorwiegend Kieselgel verwendet⁴⁻¹⁵, in einem Fall wird auf Umkehrphase getrennt¹⁶. Von Herold und Droege¹⁷ liegt eine ausführliche Vorschrift zur qualitativen und quantitativen Dünnschichtchromatographie (DC) von Octyl- und Butylzinnverbindungen vor, die auch in die Empfehlung des BGA zur Untersuchung von Kunststoffen aufgenommen wurde¹⁸.

Wir wollten zunächst überprüfen, ob sich eine der zitierten Methoden auch zur Trennung der Methylzinnverbindungen verwenden lässt oder anderenfalls ein geeignetes Verfahren ausarbeiten.

EXPERIMENTELLES

Gaschromatographische Identifizierung und Bestimmung von Tetramethylzinn (Me₄Sn)

Die folgenden gaschromatographischen Bedingungen werden verwendet: Temperaturprogramm, 150–230°, 5 min isotherm, dann 4°/min; Injektortemperatur, 210°; Detektortemperatur, 225°; Detektortype, FID; Trägergasstrom, 30 ml/min; Säulenmaterial, Porapak Q; Säule, 1 m lang × 2 mm innerer Durchmesser.

Nach Ermittlung der Retentionszeit von Me₄Sn mit Hilfe einer authentischen Vergleichsprobe kann der Stabilisator direkt ohne Lösungsmittel aufgespritzt werden. Mono-, Di- und Trimethylzinnthioglykolsäureester zersetzen sich auf der Säule und liefern nur verwaschene Peaks mit erheblich längeren Retentionszeiten als Tetramethylzinn.

Zur quantitativen Bestimmung des Tetramethylzinns wird eine Lösung des Stabilisators in *n*-Octan mit *n*-Heptan als innerem Standard verwendet. Die Retentionszeiten steigen in der Reihenfolge: Me₄Sn, Heptan, Octan.

Zunächst werden die Retentionszeiten von *n*-Octan und *n*-Heptan ermittelt. Danach bestimmt man das Peakflächenverhältnis von Me₄Sn und *n*-Heptan durch Aufspritzen einer Lösung von 50 mg Heptan und 100 mg Me₄Sn in 10 ml Octan. Schliesslich wird 1 g des zu untersuchenden Me₂Sn-Stabilisators mit einer Lösung von 5 mg Heptan in 1 ml Octan versetzt und gaschromatographiert. Auf diese Weise lassen sich noch 0.1 % Me₄Sn im Stabilisator quantitativ bestimmen, jedoch muss die Säule nach jeder Bestimmung längere Zeit ausgeheizt werden, da sonst wegen der Zersetzungsprodukte des Stabilisators kein reproduzierbares Peakflächenverhältnis erhalten wird.

Dünnschichtchromatographische Identifizierung der Alkylzinnverbindungen

Die verwendeten Fließmittel sind wie folgt zusammengesetzt: (II) Gemisch aus 100 ml Chloroform p.a., 10 ml Ameisensäure p.a. und 2 ml Acetylaceton dest.; (VI) Gemisch aus 100 ml Chloroform p.a., 10 ml Ameisensäure p.a. und 5 ml Acetylaceton dest.; (VIII) Gemisch aus 100 ml Chloroform p.a., 10 ml Ameisensäure p.a. und 2 ml Dimethylsulfoxid (DMSO).

Das Sprühreagenz I besteht aus einer Lösung von 3.0 mg Rhodamin B p.a. und 30 mg Brenzcatechinviolett p.a. in 100 ml Aceton p.a.

250 mg des zu untersuchenden Stabilisators werden in 10 ml des Fließmittelmisches II 10 min auf 50° erwärmt. 1, 2 und 5 µl der Lösung werden auf die Startlinie einer (oder mehrerer) Kieselgelplatten gebracht.

Zur Herstellung der Vergleichslösungen verwendet man die im Handel erhältlichen Mono-, Di-, Tri- und Tetramethyl-, -äthyl-, -butyl- und -octylzinnchloride.

Fehlende Substanzen lassen sich durch Komproportionierung herstellen, indem man unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss in geschlossenen (bzw. zugeschmolzenen) Gefässen berechnete Mengen von Tetraalkylzinnverbindungen und Zinntetrachlorid 8 h. auf 170° erwärmt. Bei Verwendung eines Überschusses an Tetraalkylzinn entstehen Gemische von Tri- und Dialkylzinnchloriden, bei Überschuss von Zinntetrachlorid Gemische von Mono- und Dialkylzinnchloriden.

100 mg der Einzelsubstanzen bzw. 200 mg der Disproportionierungsprodukte werden in 10 ml des Fliessmittels II gelöst und 10 min auf 50° erwärmt. Jeweils 1 μ l dieser Vergleichslösung wird neben dem Stabilisator auf der Startlinie einer Dünnschichtplatte aufgetragen und mit dem Fliessmittel II bis zu einer Steighöhe von ca. 15 cm entwickelt. Die Platten werden 20 min an der Luft bei Raumtemperatur und 5 min bei 100° getrocknet und mit dem Farbreagenz besprüht. Die Monoalkylzinnverbindungen bilden tiefblaue, die Dialkylzinnverbindungen in niedrigen Konzentrationen violette Flecken, die sich bei längerem Liegen jedoch auch blau verfärben.

Zur Sichtbarmachung der Trialkylzinnverbindungen werden die Platten 10 min in eine Kammer gestellt, die mit Triäthylamin(NEt_3)-Dampf gesättigt ist. Daran schliesst sich eine 10 minütige Behandlung mit Bromdampf in einer weiteren Kammer an. Dann wird die Platte 20 min auf 100° erwärmt und erneut mit dem Farbreagenz besprüht.

Zur Identifizierung von Monoäthyl- neben Dimethylzinnverbindungen verwendet man das Fliessmittel VI.

Zum qualitativen Nachweis sehr niedriger Konzentrationen ($\geq 0.5\%$) an Trimethylzinnverbindungen werden 100 mg Dimethylzinn-bis(thioglykolsäure-2-äthylhexylester) p.a. bzw. 100 mg Stabilisator in 1-ml-Messkolben in Chloroform-Ameisensäure (10:3) gelöst. Von diesen Lösungen trägt man je 5, 10 und 15 μ l (entspr. 500–1500 μ g Stabilisator) auf die Startlinie einer Dünnschichtplatte auf. Nach Antrocknen, unmittelbar vor dem Einsetzen der Platten in das Fliessmittel VIII, tropft man 1 μ l einer Lösung von 50 mg Me_3SnCl in 10 ml Chloroform (= 5 μ g Me_3SnCl , entspr. 9 μ g Me_3SnSR pro μ l) auf jeden der Startpunkte mit der Dimethylzinnverbindung sowie auf einen weiteren Startpunkt ohne Dimethylzinndithioglykolat.

Nach dem Entwickeln wird die Platte 20 min bei Raumtemperatur und 10 min bei 100° getrocknet und dann zur Neutralisation 1 h in eine NEt_3 -Kammer gestellt. Zum Abdampfen des NEt_3 lässt man die Platte 30 min bei Raumtemperatur liegen, stellt sie dann 2 min in eine mit Bromdampf gesättigte Kammer, trocknet erneut 30 min an der Luft und 20 min bei 100° und besprüht sie schliesslich mit dem Farbreagenz.

Dünnschichtchromatographische Isolierung und quantitative Bestimmung von Monomethylzinn (MeSn)-Verbindungen

Das Fliessmittel V setzt sich zusammen aus 100 ml Chloroform p.a., 10 ml Ameisensäure p.a. und 3 ml Acetylaceton dest., das Sprühreagenz II ist eine 0.1%ige Lösung von Quercetin p.a. in Methanol p.a.

200 mg des zu untersuchenden Stabilisators werden in 5 ml des Fliessmittelgemisches 10 min auf 50° erwärmt und mit demselben Lösungsmittelgemisch in einen 10-ml-Messkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Auf die Startlinie einer Kieselgelplatte werden dreimal je 10 μ l dieser Lösung (entspr. 200 μ g Stabilisator)

und daneben vier weitere Proben von 2, 3, 4 und 5 μl einer Lösung von 32.3 mg MeSnCl_3 in 10 ml des Fließmittels strichförmig (2 cm breit) aufgetragen. Die Vergleichsproben dienen zur Erstellung einer Eichkurve. Die Platte wird bis zu einer Steighöhe von etwa 15 cm entwickelt und nach 15 minütigem Trocknen bei 100° im Bereich der Monomethylzinnverbindung gleichmässig mit Quercetinlösung besprüht. Die gelbgefärbten Flecken des Methylzinn-Quercetinkomplexes und für den Blindwert eine entsprechende Menge Kieselgel aus der Platte werden mit einem Spatel einzeln herausgekratzt und in je ein Reagenzglas mit Schliffstopfen überführt. In jedes Glas gibt man 4.0 ml *n*-Butanol p.a., 0.1 ml 25%ige Schwefelsäure p.a. und 1 ml der Quercetinlösung. Man schüttelt 1 min lang kräftig und filtriert den Reagenzglasinhalt durch ein kleines Rundfilter in eine 1-cm-Küvette. Die Extinktion der Lösungen wird in einem Spektralphotometer bei 448 nm gegen den auf gleiche Weise erhaltenen Blindwert gemessen. Mit Hilfe der vier Vergleichsproben, deren MeSnCl_3 -Gehalte Mengen von 20, 30, 40 und 50 μg Methylzinn-tris(2-äthylhexylthioglykolat) entsprechen, wird in einem Diagramm durch Auftragen gegen die entsprechenden Extinktionen eine Eichkurve erstellt, aus der sich unmittelbar der MeSn^{3+} -Gehalt des zu prüfenden Stabilisators ablesen lässt.

Dünnschichtchromatographische Isolierung und quantitative Bestimmung von Dimethylzinn (Me_2Sn)-Verbindungen

Als Elutionsmittel verwendet man eine Lösung aus 10 ml konz. Schwefelsäure, suprapur, in 90 ml Äther p.a.

500 mg des zu untersuchenden Dimethylzinnstabilisators werden in 10 ml des Fließmittelgemisches gelöst und 10 min auf 50° erwärmt. Auf zwei Startpunkte einer Kieselgelplatte werden je 4 μl dieser Lösung (entspr. 200 μg Stabilisator) und daneben vier weitere Proben von 2, 3, 4 und 5 μl einer Lösung von 198 mg Me_2SnCl_2 p.a. in 10 ml Chloroform aufgetragen. Diese Vergleichsproben, die 100–250 μg $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{SR})_2$ entsprechen, dienen zur Aufstellung einer Eichkurve. Die Platte wird mit dem Dreikomponentenfließmittel entwickelt, bis eine Steighöhe von etwa 15 cm erreicht ist. Nach 5minütigem Trocknen bei 100° wird die Platte mit der Farbreagenzlösung besprüht. Die violette Zone des $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ -Brenzcatechinviolett-komplexes und für den Blindwert eine entsprechende Menge Kieselgel aus der Platte werden mit einem Spatel einzeln herausgekratzt und in je ein kleines Chromatographierohr überführt. Dann wird mit 15 ml ätherischer H_2SO_4 in 100-ml-Kjeldahlkolben eluiert. Nach Zugabe von je 0.5 ml konz. H_2SO_4 (suprapur) und einer Glassiedeperle werden die Proben im Wasserbad erhitzt, bis der Äther abgedampft ist. Nach Abkühlen werden 4 ml rauchende HNO_3 p.a. zugesetzt und auf einer Heizbank so lange erhitzt, bis die Salpetersäure abgeraucht ist und dichte weisse SO_3 -Nebel auftreten. Falls die Lösung noch nicht völlig farblos ist, muss erneut mit HNO_3 versetzt und erhitzt werden. Von entscheidender Bedeutung für das Gelingen des Aufschlusses ist es, dass zum Schluss die HNO_3 vollständig abgeraucht ist. Deshalb wird noch dreimal mit je 4 ml dest. Wasser abgeraucht.

Die quantitative Zinnbestimmung in der Aufschlusslösung erfolgt am einfachsten und empfindlichsten invers- oder gleichstrompolarographisch. Etwas umständlicher ist die kolorimetrische Bestimmung mit Brenzcatechinviolett nach Lit. 19. Aus der so erhaltenen Zinnmenge errechnet sich durch Multiplikation mit 4.68 die Menge an Dimethylzinn-bis(2-äthylhexylthioglykolat).

Dickschichtchromatographische Isolierung und quantitative Bestimmung von Trimethylzinn(Me_3Sn)-Verbindungen

1 g des zu untersuchenden Stabilisators wird in 10 ml einer Mischung von 100 ml Chloroform und 30 ml Ameisensäure gelöst. Auf die linke Hälfte der Startlinie einer Kieselgeldickschichtplatte werden in einer Breite von 5 cm mit Hilfe eines motorgetriebenen Auftragegerätes 100 μl dieser Lösung (entspr. 10 000 μg Stabilisator) gleichmässig strichförmig aufgetragen. Auf der anderen Plattenhälfte wird ein entsprechend breiter Streifen für die Blindprobe freigelassen. In der Mitte sowie am linken und rechten Plattenrand (vgl. Fig. 5) werden Vergleichsproben von je 100 μg Trimethylzinnthioglykolat zur Ermittlung des R_F -Wertes punktförmig aufgetragen.

Nach der Entwicklung mit dem Fließmittel VIII wird die Platte 30 min bei Raumtemperatur und 30 min bei 100° getrocknet und mit möglichst wenig Brenzcatechinviolett-Rhodamin B angefärbt, so dass die Me_2Sn -Front gerade deutlich erkennbar ist.

Man kennzeichnet die jetzt deutlich sichtbare Entmischungsfront des Fließmittels, auf der die Me_3Sn -Zone und die Vergleichsflecken liegen. Mit einiger Erfahrung lassen sich bereits jetzt die Me_3Sn -Zone sowie eine entsprechend breite Leerzone von der anderen Plattenhälfte auskratzen. Anderenfalls müssen die Vergleichsflecken angefärbt werden. Hierzu werden die beiden 5 cm breiten Bahnen, auf denen die Substanz und die Blindprobe laufen, durch 6 cm breite Glasplatten abgedeckt, und die freibleibenden Streifen, auf denen die Flecken der Vergleichssubstanz liegen, werden folgendermassen behandelt:

Zunächst werden die Platten 90 min in einer Kammer mit NEt_3 bedampft, dann 30 min im Trockenschrank auf 100° erwärmt und nach Abkühlen 2 min in eine Bromkammer gestellt. Anschliessend wird überschüssiges, am Kieselgel adsorbiertes Brom entfernt, indem man die Platte 30 min an der Luft liegen lässt und weitere 20 min auf 100° erwärmt. Danach wird erneut mit Brenzcatechinviolett-Rhodamin B angefärbt. Auf der Höhe der nun sichtbaren Me_3Sn -Flecken werden dann auf den abgedeckten Teilen der Platte die entsprechenden Zonen des Stabilisators und der Blindprobe eingezeichnet und herausgekratzt. Elution, Aufschluss und Zinnbestimmung erfolgen wie unter dem vorigen Abschnitt beschrieben. Multiplikation mit 3.09 ergibt die Menge an Trimethylzinnthioglykolat.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Fließmittel

Wir fanden, dass die in der Literatur angegebenen Trennbedingungen für Methylzinnverbindungen ungeeignet sind. Tetramethylzinn (Me_4Sn) lässt sich wegen seiner Flüchtigkeit (Sdp. 76–77°) nicht dünnschichtchromatographisch nachweisen. Die DC der Mono-, Di- und Trimethylzinnverbindungen (MeSn^{3+} , $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$, Me_3Sn^+) mit den herkömmlichen Fließmitteln scheitert an der hohen Polarität, der Neigung zu Ionenaustauschreaktionen mit dem Kieselgel und der grossen Tendenz zur Komplexbildung mit Fließmittelkomponenten wie Wasser*. Das Zusammenwirken dieser Eigenschaften führt bei den üblichen Fließmitteln mit schwachen

* CH_3SnCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ sind unter Bildung von Aquokomplexen leicht in Wasser löslich²⁰.

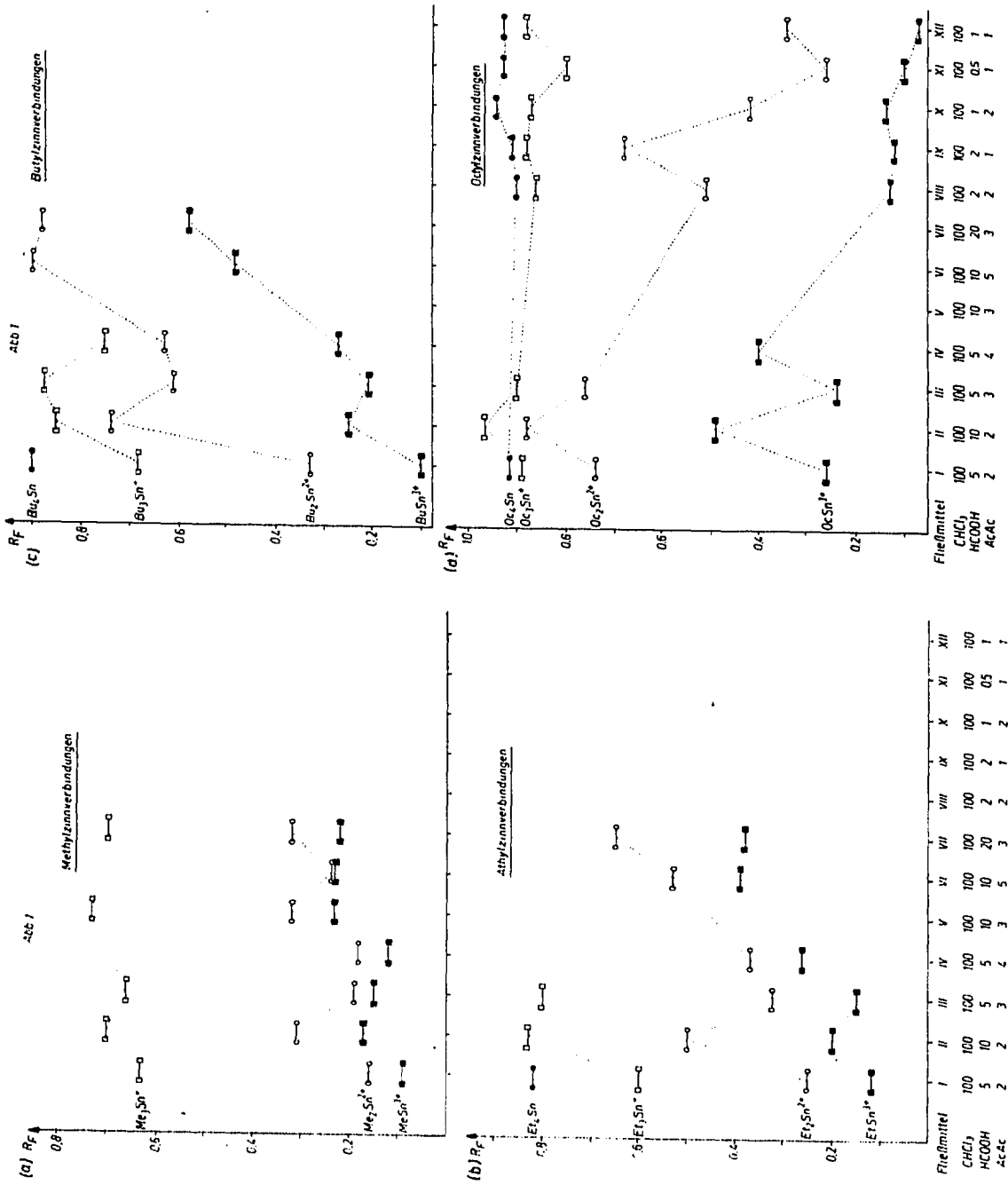


Fig. 1. DC-Trennung von Alkylzinnverbindungen. R_F -Werte von Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylzinnverbindungen auf Kieselgel-Fertigplatten mit Gemischen von Chloroform, Ameisensäure und Acetylaceton (AcAc) als Fließmittel.

Säuren, Alkoholen u.a. trotz ausreichender Polarität zu starkem Tailing und unvollständiger Trennung.

Voraussetzungen für genügend grosse R_F -Werte, ausreichende Trennung und runde Fleckenform sind daher die Anwesenheit eines Komplexbildungsmittels zur Verhinderung unerwünschter Komplexbildungsreaktionen, die Gegenwart einer Säure ausreichender Acidität zur Überführung der Thioglykolate (bzw. Chloride) in die Salze der betreffenden Säure und zur Verhinderung weiterer Ionenaustauschreaktionen mit dem Schichtmaterial, sowie eine ausgewogene Gesamtpolarität des Fließmittels.

Wir fanden, dass mit einer Kombination von Chloroform, Ameisensäure und Acetylaceton alle Trennprobleme hinsichtlich Zahl und Kettenlänge der Alkylreste gelöst werden können. Wie die Fig. 1a–d zeigen, ist der Trenneffekt abhängig vom Mischungsverhältnis der Fließmittelkomponenten.

Zur Identifizierung der drei Methylzinn- neben anderen Alkylzinnverbindungen eignet sich am besten Fließmittel II, in dem die wichtigsten Alkylzinnverbindungen folgende R_F -Werte besitzen:

$\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$	0.09	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$	0.65
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$	0.16	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}^{2+}$	0.74
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{3+}$	0.17	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}^+$	0.83
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}^{3+}$	0.25	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}^+$	0.85
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Sn}^{3+}$	0.46	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}^{2+}$	0.88
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}^{2+}$	0.50	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Sn}^+$	0.96

Lediglich Monoäthyl- und Dimethylzinn werden hiermit nicht ausreichend getrennt. Zur Prüfung auf Monoäthylzinnverbindungen muss das Gemisch daher auf einer zweiten Platte mit Fließmittel VI entwickelt werden, in dem die Flecken von $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ zusammenfallen (R_F 0.23), aber deutlich von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}^{3+}$ getrennt werden (R_F 0.39). Bei Auftragung geringer Substanzmengen ($10 \mu\text{g}$) verhalten sich Alkylzinnchloride und -thioglykolate hinsichtlich Fleckenform und R_F -Wert gleich. Das lässt darauf schliessen, dass beide Verbindungsklassen von der Ameisensäure im Fließmittel in die Formiate umgewandelt werden und als solche wandern. Bei Auftragung grösserer Substanzmengen beobachtet man bei den Flecken der in Form ihrer Chloride aufgetragenen Methylzinnverbindungen ein zunehmendes Tailing, das auf einen zeitlich verzögerten Austausch der Chlorid- gegen Formationen schliessen lässt. Bei präparativen Trennungen empfiehlt es sich daher, die Methylzinnchloride vor dem Auftragen auf Kieselgelplatten in einem ameisensäurehaltigen Fließmittel zu lösen.

Ein Fließmittel, bei dem derartige Schwierigkeiten nicht auftreten, da kein Ionenaustausch abläuft, ist Äther mit 0.5–1 % gasf. HCl. Wie Fig. 2 zeigt, eignet sich dieses Fließmittel ausgezeichnet zur Trennung von Mono-, Di- und Trialkylzinnchloriden, differenziert jedoch nur wenig nach der Kettenlänge der Alkylreste.

In einigen Fällen ist DMSO als Komplexbildungsmittel gegenüber Acetylaceton vorzuziehen. Ein Gemisch aus Chloroform, Ameisensäure und DMSO (100:10:2) ist z.B. wegen der scharf begrenzten Flecken besonders geeignet zum Nachweis und zur präparativen Isolierung geringer Mengen des toxischen Me_3Sn^+

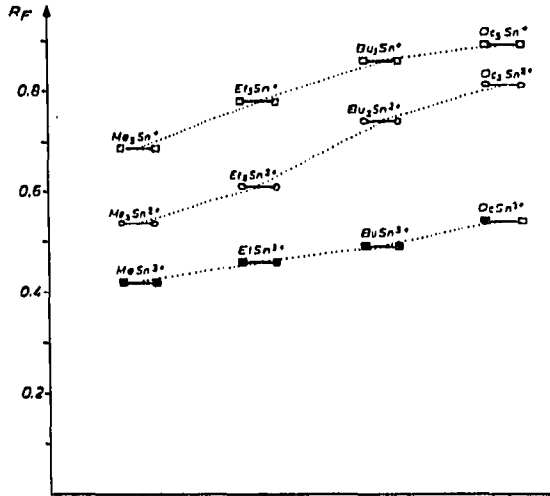


Fig. 2. DC-Trennung von Alkylzinnverbindungen. R_F -Werte von Mono-, Di- und Trialkylzinnverbindungen auf Kieselgelfertigplatten mit 0.5% gasf. HCl in Äther als Fließmittel.

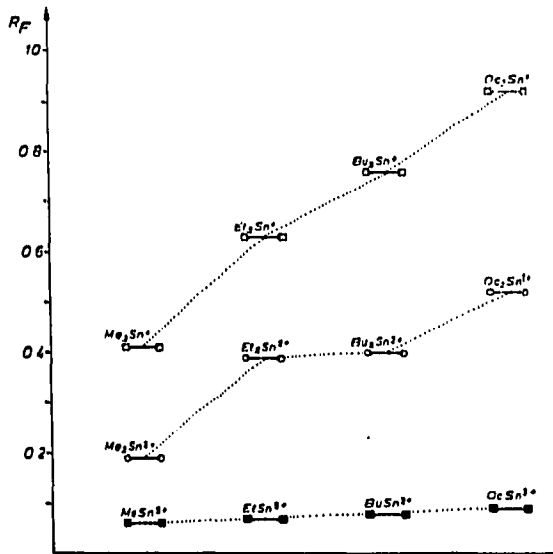


Fig. 3. DC-Trennung von Alkylzinnverbindungen. R_F -Werte von Mono-, Di- und Trialkylzinnverbindungen (10 µg) auf Kieselgelfertigplatten mit Chloroform-Ameisensäure-DMSO (100:10:2) als Fließmittel.

im Stabilisator. Eine Übersicht über die R_F -Werte* in diesem Fließmittel gibt Fig. 3.

Eine weitere interessante Möglichkeit zur DC-Trennung der Methylzinnverbindungen bietet die säurefreie Fließmittelkombination Chloroform-Thioglykolsäure-2-äthylhexylester (100:2). In diesem Fall tritt offenbar kein Ionenaustausch

* Die R_F -Werte sind in gewissen Grenzen abhängig von der aufgetragenen Substanzmenge.

mit dem Kieselgel auf, da ständig ein hoher Überschuss an Thioglykolsäureester im Gleichgewicht vorliegt. Die Methylzinnthioglykolate sind zudem unpolarer als die Salze, und es kommt zu einer Umkehr der Polaritäten von $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ (R_F 0.51) und MeSn^{3+} (R_F 0.89). Für den Nachweis von Me_3Sn^+ ist dieses Verfahren jedoch ungeeignet, da der Thioglykolsäureester des Fließmittels nach der oben beschriebenen Behandlung mit Brom und Besprühen mit Brenzcatechinviolett-Rhodamin B durch seine intensive weinrote Färbung die Trimethylzinnflecken verdeckt; doch zeigten Versuche mit ^{14}C -markierten Methylzinnverbindungen, dass Trimethylzinnthioglykolat (R_F 0.77) in der Polarität zwischen Dimethylzinn- und Monomethylzinnthioglykolat liegt.

Mit dieser Beobachtung lassen sich Störungen erklären, die bei der präparativen Isolierung der Trimethylzinnkomponente aus grösseren Mengen des handelsüblichen Stabilisators auftreten können. Trägt man z.B. auf einer Dickschichtplatte 100 μg Trimethylzinnthioglykolat und 20 000 μg Dimethylzinnthioglykolat in einem Fleck auf, so lassen sich die beiden Komponenten des Gemisches mit Chloroform-Ameisensäure-DMSO (100:10:2) als Fließmittel einwandfrei trennen. Sind jedoch 20 % Monomethylzinnthioglykolat im Gemisch vorhanden, wie es beim handelsüblichen Stabilisator der Fall ist, so wird dieses durch den aus der $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ -Komponente freigesetzten Thioglykolsäureester zusätzlich komplexiert und "überläuft" wegen seines in dieser Form hohen R_F -Wertes die Flecken von $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ und Me_3Sn^+ unter starkem Tailing, so dass keine quantitative Isolierung von Me_3Sn^+ mehr möglich ist. Diese Schleppeffekte lässt sich nur durch Auftragen kleiner Substanzmengen in einem Fleck (bei der qualitativen DC-Analyse) oder durch bandförmiges Auftragen (zur präparativen Isolierung von Me_3Sn^+) auf Dickschichtplatten unterdrücken.

Nachweis

Tetramethylzinn lässt sich wegen seines niedrigen Siedepunktes (76–77°) bei Raumtemperatur nicht dünnschichtchromatographieren. Es kann jedoch bis zu einer unteren Konzentrationsgrenze von 0.1 % im Stabilisator qualitativ und quantitativ gaschromatographisch bestimmt werden* (Fig. 4).

Zur Anfärbung der Mono- und Dimethylzinnverbindungen auf Dünnschichtplatten eignet sich, wie bei allen anderen Mono- und Dialkylzinnverbindungen¹⁷, eine Lösung von 0.03 % Brenzcatechinviolett und 0.003 % Rhodamin B in Aceton als Sprühreagenz. Bei Auftrag geringer Substanzmengen lassen sich Mono- und Dialkylzinnverbindungen deutlich durch ihre Farben (tiefblau bzw. violett) voneinander unterscheiden, während bei grösseren Auftragsmengen auch die Dialkylzinnverbindungen zunehmend blau gefärbt sind.

Tetra- und Trialkylzinnverbindungen müssen durch eine Bromdampfbehandlung zunächst in die Dialkylverbindungen überführt werden, ehe sie sich in gleicher Weise anfärben lassen. Eine Ausnahme bilden die Trimethylzinnverbindungen, die sich erst nach Neutralisation der restlichen, vom Kieselgel adsorbierten Säurespuren mit Triäthylamin(NEt_3)-Dampf und anschließender Brombehandlung mit Brenzcatechinviolett-Rhodamin B anfärben lassen.

* Im Gemisch mit Mono- und Dimethylzinnchlorid setzt es sich dagegen bereits bei Raumtemperatur unter Komproportionierung um.

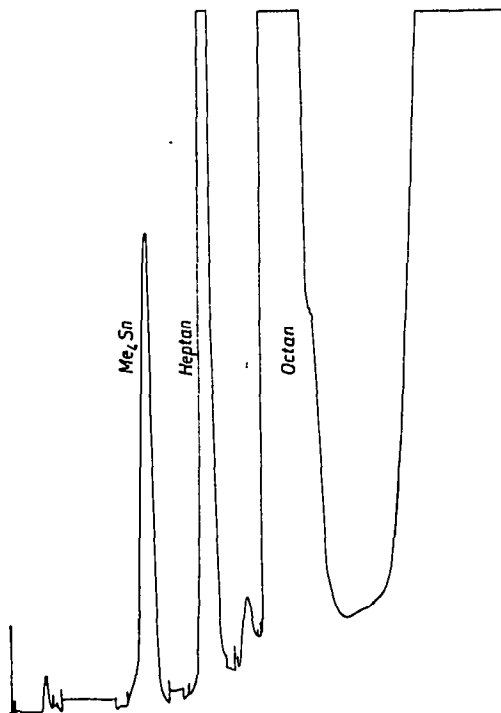


Fig. 4. Gaschromatographische Bestimmung von Tetramethylzinn. Gaschromatogramm einer Lösung von 1 mg Tetramethylzinn, 1 mg *n*-Heptan und 100 mg technischem Dimethylzinn-bis(thioglykolsäure-2-äthylhexylester) (mit ca. 20% der entsprechenden Monomethylzinnverbindung) in 100 μ l *n*-Octan.

Quantitative Bestimmungen

Die quantitative Bestimmung sehr geringer Konzentrationen ($\leq 0.5\%$) des Trimethylzinnthioglykols ist nur nach vorheriger präparativer Abtrennung aus dem Stabilisator mittels Dickschichtchromatographie möglich. Da hierzu grössere Mengen des ca. 20% Monomethylzinnthioglykolat enthaltenden Stabilisators aufgetragen und

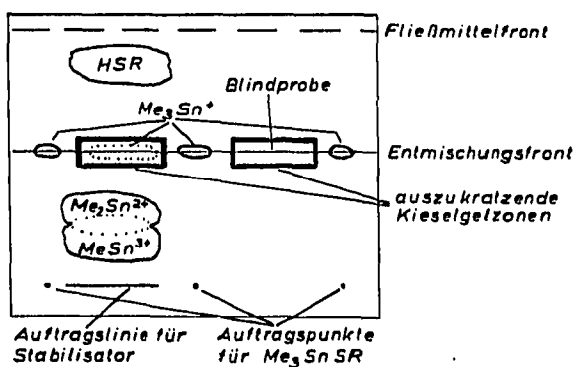


Fig. 5. Präparative Isolierung der Trimethylzinnkomponente aus einem Stabilisator.

dabei die Schleppwirkung des freiwerdenden Thioglykolsäureesters unterdrückt werden müssen, ist es erforderlich, die Substanz strichförmig auf einer Hälfte der Platte (Fig. 5) aufzutragen. Um eine möglichst gleichmässige Verteilung über die gesamte Bandbreite zu erzielen, muss ein automatisches Auftragsgerät verwendet werden.

Zur Ermittlung des R_f -Wertes der Me_3Sn -Zone lässt man in der Mitte und auf beiden Seiten der Platte punktförmig aufgetragene Vergleichsproben von reinem Trimethylzinnthioglykolat mitlaufen. Gelegentlich sind diese Me_3Sn -Flecken auf Dickschichtplatten nur schlecht oder erst nach einiger Zeit zu erkennen. In solchen Fällen kann man das Me_3Sn -Band auch sehr genau mit Hilfe einer gut erkennbaren zweiten Fließmittelfront (Entmischungsfrent), auf der die Me_3Sn -Zone liegt, lokalisieren (Fig. 5).

Das durch Auskratzen des Kieselgels und Elution mit ätherischer H_2SO_4 isolierte Me_3Sn^+ wird nach nassem Aufschluss und Reaktion entweder polarographisch oder mit Brenzcatechinviolett kolorimetrisch bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung der Monomethylzinnkomponente im Stabilisatorgemisch eignen sich sowohl das in Lit. 17 angegebene Titrationsverfahren mit Titriplex III als auch die kolorimetrische Bestimmung mit Quercetin.

Die quantitative Bestimmung des Dimethylzinnthioglykolats im Stabilisator erfolgt am einfachsten durch Bestimmung des Gesamtzinngehaltes der Proben nach einer der in der Literatur beschriebenen Makromethoden und Abzug der auf die Mono- und Trimethylzinnverbindungen entfallenden Zinnanteile.

Bei Vorliegen sehr kleiner Stabilisator Mengen (z.B. in PVC-Extrakten) kann man die Dimethylzinnkomponente auch dünnschichtchromatographisch isolieren und —auf gleiche Weise wie die Me_3Sn -Anteile— aufschliessen und polarographisch oder mit Brenzcatechinviolett bestimmen. Die in Lit. 17 für Dialkylzinnverbindungen angegebene Bestimmung mit Dithizon konnte nicht auf intakte Me_2Sn -Verbindungen angewendet werden, da bereits kleinste pH-Schwankungen zu starken Abweichungen führten, so dass es nicht gelang, reproduzierbare Werte zu erhalten.

Andere Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylzinnverbindungen werden nach Lit. 17 bestimmt.

DANK

Wir danken Frau G. Bittorf, Fräulein B. Kurth und Herrn R. Kröhn für ihre fleissige und zuverlässige Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein dünnschichtchromatographisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Analyse von Methylzinnverbindungen und anderen, eventuell als Verunreinigung vorliegenden Alkylzinnverbindungen beschrieben. Als Fließmittel eignen sich Gemische aus Chloroform, Ameisensäure und Acetylaceton bzw. Dimethylsulfoxid, deren Mischungsverhältnis dem jeweiligen Trennproblem angepasst wird. Als Farbreagenz dient ein Gemisch aus Brenzcatechinviolett und Rhodamin B. Trimethylzinnverbindungen müssen zuvor mit Brom- und Triäthylamindampf behandelt werden. Nach dünnschichtchromatographischer Isolierung erfolgt die quan-

titative Bestimmung der Monomethylzinnverbindung kolorimetrisch nach Umsetzung mit Quercetin; Di- und Trimethylzinnverbindungen werden mit Schwefelsäure-Salpetersäure nass verascht und anschliessend als Brenzcatechinviolett-komplex bestimmt. Tetramethylzinn wird gaschromatographisch erfasst.

LITERATUR

- 1 K. Figge und J. Koch, in Vorbereitung.
- 2 C. L. Daniels, *Acute Toxicity and Irritation Studies on Sample TM 180, Batch 63665*, Hill Top Research Inc., Miamiville, Ohio, Rep. U-438 A, January 27, 1971.
- 3 C. L. Daniels, *Acute Toxicity and Irritation Studies on Sample TM 181*, Hill Top Research Inc., Miamiville, Ohio, Rep. VA-73, March 16, 1971.
- 4 M. Türler und O. Högl, *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 52 (1961) 123; *Z. Anal. Chem.*, 191 (1962) 239.
- 5 K. Bürger, *Z. Anal. Chem.*, 192 (1962) 280.
- 6 R. F. van der Heide, *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.*, 124 (1964) 198.
- 7 R. F. van der Heide, *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.*, 124 (1964) 348.
- 8 G. Neubert, *Z. Anal. Chem.*, 203 (1964) 265.
- 9 V. Franzen und G. Neubert, *Chem.-Ztg.*, 89 (1965) 1.
- 10 V. Franzen, *Ernährungsforschung*, 9 (1966) 368.
- 11 D. Helberg, *Deut. Lebensm.-Rundschau*, 62 (1966) 178.
- 12 B. Braun und H. J. Kummel, *Deut. Apoth.-Ztg.*, 103 (1963) 467.
- 13 M. Mazur, *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 16 (1965) 275.
- 14 P. Ph. H. L. Otto, H. M. J. C. Creemers und J. G. A. Luijten, *J. Label. Compounds*, 2 (1966) 339.
- 15 D. Helberg, *Deut. Lebensm.-Rundschau*, 63 (1967) 69.
- 16 K. Figge, *J. Chromatogr.*, 39 (1969) 84.
- 17 B. Herold und K. H. Droege, *Z. Anal. Chem.*, 245 (1969) 295.
- 18 *Bundesgesundheitsblatt*, 13 (1970) 96.
- 19 E. J. Newman und P. D. Jones, *Analyst (London)*, 91 (1966) 406.
- 20 Chr. Stapfer (Fa. Cincinnati Milacron, Dilsen, Belgien), mündliche Mitteilung.