

eines Pileusballes einpipettiert und mit 3 ml 24%iger H_2SO_4 angesäuert. Danach werden 5 ml der Farbstofflösung (Lösung c) und 5 ml der Molybdatlösung (Lösung b) unter Umschütteln aus Büretten zugegeben, aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach 60 min kann gegen eine mit Austauschwasser erhaltene Blindlösung oder gegen Wasser in 0,5- oder 5 cm-Küvetten gemessen werden. Die Phosphatmenge in der Probelösung erhält man entweder aus der Eichkurve oder aus der Gleichung

$$c (\mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{l}) = \frac{E_{\text{modul}} \cdot 829 \cdot \text{Meßkolbenvolumen}}{\text{Probevolumen}}.$$

Gemessen wurde gegen eine mit Austauschwasser erhaltene Blindlösung.

Arbeitet man besonders sorgfältig, und verwendet man gut mit Wasser ausgezehrte Glasgeräte, so kann

man auch im Bereich 0–10 $\mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{l}$ mit einem guten Photometer und 5 cm-Küvetten zu brauchbaren Ergebnissen kommen. Unsere Arbeiten über diesen, besonders für die Wasseranalytik interessanten Bereich sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Literatur

1. Babenko, A. S., Volucenko, T. T. Ž.: Anal. Chim. **23**, 1237–1239 (1968); vgl. diese Z. **249**, 350 (1970).
2. Broser, W.: Angew. Chem. **72**, 566 (1960).
3. Soyenkoff, B.: J. Biol. Chem. **168**, 447 (1947).

Dr. H. J. Altmann
Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
D-1000 Berlin, Corrensplatz 1
Deutschland

Z. Anal. Chem. 256, 276–278 (1971)

© by Springer-Verlag 1971

Photometrische Bestimmung von Zinn in zinnorganischen Verbindungen mit 3'-Pyridylfluoron

E. ASMUS, B. KROPP und F.-M. MOCZKO

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 13. April 1971

Photometric Determination of Tin in Organic Tin Compounds with 3'-Pyridylfluorone. 3'-Pyridylfluorone is used for the photometric determination of tin in organic tin compounds after decomposition with conc. sulphuric acid and hydrogen peroxide. The high accuracy of this method allows elemental analysis. With concentrations of 10–70% the absolute error was +0.14 to –0.06%.

Zusammenfassung. Die zu untersuchende zinnorganische Verbindung wird mit konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen und das Zinn mit 3'-Pyridylfluoron photometrisch bestimmt. Die Genauigkeit des Verfahrens entspricht den Anforderungen der Elementaranalyse. Bei Zinngehalten von 10–70% lag der absolute Fehler im Bereich von +0,14 bis –0,06%.

Die Bestimmung des Zinngehaltes einer Sn-organischen Verbindung geschieht auch heute noch vorwiegend im Makromaßstab durch Oxydation der Substanz und Auswaage des Zinns als SnO_2 . Die Methode ist nach Neumann [7] „nicht immer genau, jedoch einfach und rasch“.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns gemeinsam mit Kraetsch gezeigt, daß 3'-Pyridylfluoron [3] ein außerordentlich empfindliches Reagens auf Zinn ist. Später wurden dann in einer Reihe von Veröffent-

lichungen [1, 2, 4, 5] verschiedene Zinn-Bestimmungsverfahren beschrieben. Das Reagens ist jetzt auch im Handel (Serva International, Heidelberg) erhältlich.

3'-Pyridylfluoron ermöglicht wegen des extrem hohen molaren Extinktionskoeffizienten seiner Zinnverbindung noch eine Bestimmung von 0,02 $\mu\text{g Sn/ml}$. Das Verfahren weist jedoch insofern einen Schönheitsfehler auf, als infolge der gleichzeitigen Ausbildung zweier Komplexe die Eichkurve nur in

einem beschränkten Konzentrationsbereich einen geradlinigen Verlauf besitzt. Wir sahen uns daher bei den oben genannten Bestimmungsverfahren genötigt, das gesamte interessierende Konzentrationsgebiet in 2 Bereiche: 0,02–0,2 und 0,2–1,0 μg Sn/ml, zu unterteilen. Dies entspricht bei Verwendung eines 50 ml-Kolbens den Absolutmengen 1–10 bzw. 10–50 μg Zinn im Arbeits-Meßkolben. Verzichtet man darauf, Küvetten verschiedener Schichtdicke zu verwenden, benutzt also z. B. stets ein 1 cm-Küvettenpaar, so können die Absolutmengen um eine Zehnerpotenz variieren. Bei zinnorganischen Verbindungen liegt der Zinngehalt in der Regel zwischen 10 und 70%, variiert also höchstens im Verhältnis 1:7. Seine photometrische Bestimmung kann daher — ganz gleich um welche zinnorganische Verbindung es sich handelt — mittels einer einzigen Eichgeraden durchgeführt werden. Für welchen Konzentrationsbereich man sich dabei entscheidet, wird nur durch die Wahl des Arbeits-Meßkolbens und der Einwaage bestimmt.

Die photometrische Bestimmung des Zinns mit 3'-Pyridylfluoron ist, wie wir mehrfach gezeigt haben, mit großer Präzision möglich; man erreicht ohne weiteres die bei Elementaranalysen übliche Genauigkeit. Das eigentliche Problem liegt nicht bei der photometrischen Messung, sondern beim Aufschluß der zinnorganischen Verbindung. Zahlreiche Verfahren, die wir ausprobierten, erwiesen sich als unbrauchbar. Schließlich führte eine Variante des Aufschlusses von Hoyme, Bartels und Zimmermann [6] zum Ziel, wobei wir den in Abb. 1 wiedergegebenen Kolben benutzten. Da uns bei unseren Versuchen ausreichende Mengen der zinnorganischen Substan-

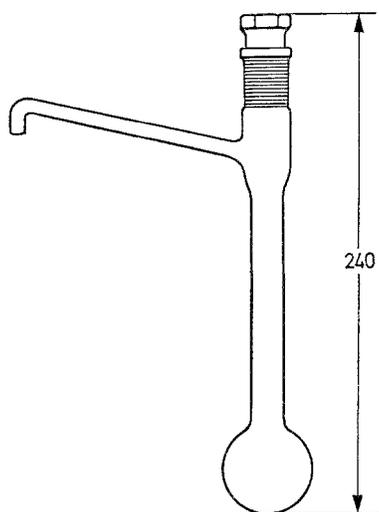


Abb. 1. Aufschlußkolben

zen zur Verfügung standen, gingen wir jeweils von 100 mg aus, die mit konz. Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid aufgeschlossen wurden. Die so erhaltenen Lösungen wurden wegen der hohen Empfindlichkeit der optischen Bestimmung anschließend noch weiter verdünnt. Letztere Maßnahme läßt sich selbstverständlich durch kleinere Einwaagen umgehen. Die anschließende Bestimmung des Zinns mit 3'-Pyridylfluoron kann je nach der Zielsetzung (möglichst hohe Extinktion, geringste Analysendauer usw.) verschieden ausgearbeitet werden. Wir bringen hier nur eine der möglichen Varianten.

Vorschrift zur Bestimmung von Zinn in zinnorganischen Verbindungen

Reagentien

Schwefelsäure, 96%ig zur Analyse; Wasserstoffperoxid, 30%ig zur Analyse; Salzsäure, 37%ig zur Analyse, verd. Salzsäure zur Analyse (50 ml 37%ige Salzsäure mit Wasser auf 1 l verdünnt); Polyviollösung, 5%ig (Polyviol M 05/140, Wacker); Pufferlösung, gemischt aus 0,2 M Kaliumchloridlösung und 0,2 M Salzsäure im Volumenverhältnis 25:20; $5 \cdot 10^{-4}$ M Pyridylfluoronlösung (160,7 mg 3'-Pyridylfluoron werden im Literkolben mit 800 ml Methanol aufgeschlammmt und nach Zusatz von 10 ml 37%iger Salzsäure wird mit Methanol zur Marke aufgefüllt).

Arbeitsweise

100 mg der zu untersuchenden zinnorganischen Substanz werden in den Aufschlußkolben gegeben und mit 5 ml 96%iger Schwefelsäure versetzt. Der verschlossene Kolben wird auf dem Luftbad so lange erhitzt, bis der erste Tropfen aus dem Ansatzstück fließt. Man läßt auf etwa 60°C abkühlen und gibt vorsichtig 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxid zu. Die einsetzende Blasenbildung hält man 15 min mit einem Brenner aufrecht.

Die Lösung muß farblos und wasserklar sein. Dann läßt man abkühlen und überführt die Aufschlußlösung mit 35 ml 37%iger Salzsäure in einen 1 l-Meßkolben, der mit Wasser bei Zimmertemperatur zur Marke aufgefüllt wird. Ein Teil dieser Lösung wird mit verd. Salzsäure 5fach verdünnt (z. B. 20 ml auf 100 ml).

5 ml der verd. Stammlösung werden in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Es werden 10 ml Puffer, 10 ml Polyviollösung und 10 ml Pyridylfluoronlösung hinzugefügt; mit Wasser füllt man zur Marke auf. Nach 45 min wird unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und Quecksilberlicht in Verbindung mit dem Filter Hg 546 der Extinktionsmodul m (cm^{-1}) gegen Wasser gemessen. Der in gleicher Weise ermittelte Blindwert sei m_B . Aus diesen beiden Werten ergibt sich $\Delta m = m - m_B$. Die Auswertung erfolgt nach der Gleichung

$$\% \text{ Sn} = 55,2 \cdot \Delta m + 5,68, \quad (1)$$

die im Bereich $10\% \leq \% \text{ Sn} \leq 70\%$ gilt.

Die in der Gl. (1) enthaltenen Zahlenwerte haben wir mit Hilfe von Eichmessungen ermittelt. Dabei wurde von Stammlösungen bekannten Zinngehaltes ausgegangen, die entweder unter Verwendung von Zinnfolie oder analysenreinem Tetra-

Tabelle 1

Zinngehalt gegeben (%)	m (cm^{-1})	Δm (cm^{-1})	Zinngehalt gefunden (%)	Fehler absolut (%)
0	0,102 ₄			
10	0,179 ₉	0,077 ₅	9,97	- 0,03
20	0,362 ₄	0,260 ₀	20,03	+ 0,03
30	0,545 ₆	0,443 ₂	30,14	+ 0,14
40	0,723 ₇	0,621 ₃	39,98	- 0,02
50	0,906 ₆	0,804 ₂	50,07	+ 0,07
60	1,085 ₄	0,983 ₀	59,94	- 0,06
70	1,267 ₇	1,165 ₃	70,01	+ 0,01

Tabelle 2

Substanz	Zinngehalt		gefunden (%)
	theoretisch in reiner Substanz (%)	Industrie- wert (%)	
Tetraäthylzinn (C_2H_5) ₄ Sn	50,51		50,39
Tetradodecylzinn ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) ₄ Sn	14,91	14,9	14,85
Tetraphenylzinn (C_6H_5) ₄ Sn	27,79		28,07
Tetracyclohexylzinn (C_6H_{11}) ₄ Sn	26,30	27,15 bis 27,35	27,23

Tabelle 3

Beob- achter	Zinngehalt gefunden		Mittelwert und dessen mittlerer Fehler (%)
	(%)	(%)	
K	50,45	50,29	50,37 ± 0,12
	50,50	50,08	
	51,12	50,17	
	50,00	50,34	
M	50,12	50,45	50,40 ± 0,11
	50,78	50,60	
	50,36	49,97	
	50,76	50,17	

butylzinn hergestellt waren. Der Extinktionsmodul m_B beim Blindversuch ergab sich für unsere Reagentien als Mittel aus 12 Messungen zu $m_B = 0,102_4$. Damit erhielt in unserem Falle die Gl. (1) die Form

$$\% \text{ Sn} = 55,2 \cdot (m - 0,1024) + 5,68. \quad (1a)$$

$$\% \text{ Sn} = 55,2 \cdot m + 0,03.$$

Tab. 1 zeigt Meßergebnisse, die mit abgestuften Mengen von Tetrabutylzinnlösungen erhalten wurden. Es handelt sich also um eine Simulation von Verbindungen verschiedenen Zinngehaltes. Die gefundenen Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils 6 Messungen.

Tab. 2 gibt die Zusammenstellung der Messungen an 4 verschiedenen zinnorganischen Verbindungen unterschiedlicher Reinheit.

Tab. 3 schließlich zeigt am Beispiel des Tetraäthylzinns die Reproduzierbarkeit des Verfahrens. Es handelt sich um unabhängige Messungen zweier Beobachter, von denen jeder 8 Bestimmungen durchführte. Wie man leicht erkennt, stimmen sowohl die gefundenen Mittelwerte als auch deren Zuverlässigkeit bei beiden Beobachtern überein.

Für die Durchführung dieser Arbeit wurden dankenswerterweise Forschungsmittel aus dem ERP-Sondervermögen bereitgestellt.

Literatur

1. Asmus, E., Jahny, J.: diese Z. **255**, 186 (1971).
2. — Kossman, U.: diese Z. **245**, 137 (1969).
3. — Kraetsch, J.: diese Z. **216**, 391 (1966).
4. — — diese Z. **223**, 401 (1966).
5. — Weinert, H.: diese Z. **249**, 179 (1970).
6. Hoyme, H., Bartels, U., Zimmermann, H.: Chem. Techn. **18**, 302 (1966); vgl. diese Z. **231**, 450 (1967).
7. Neumann, W. P.: Die organische Chemie des Zinns. Stuttgart: Enke 1967.

Prof. Dr. E. Asmus
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135
Deutschland