

Identifizierung von Organozinnstabilisatoren in Polyvinylchlorid durch Dünnschichtchromatographie

Autor(en): **Türler, M. / Högl, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **52 (1961)**

Heft 2

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981755>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Identifizierung von Organozinnstabilisatoren in Polyvinylchlorid durch Dünnschichtchromatographie

Von *M. Türlér* und *O. Högl*

(Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern, Eidg. Gesundheitsamt)

I. Einleitung

Im vergangenen Jahrzehnt ist auch in unserem Land eine ständig wachsende Zahl von Kunststoffen in großem Umfange zur Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt worden, so auch das Polyvinylchlorid. Im gleichen Maße, wie sich die Auswahl der zur Lebensmittelverpackung verwendeten Kunststoffe erweiterte, haben sich auch die Probleme für den Lebensmittelchemiker, der die Eignung dieser Materialien zum genannten Zweck abzuklären hat, vermehrt. Ohne hier näher darauf eingehen zu wollen, sei doch erwähnt, dass vor allem zwei Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein Kunststoff als Lebensmittelverpackung geeignet erscheint:

1. Er soll keine toxischen Stoffe enthalten (oder weniger als eine festzulegende Limite).
2. Er soll keine Stoffe an das Füllgut abgeben, ungeachtet deren Toxizität oder Unbedenklichkeit. (Diese Forderung ist praktisch nicht zu erfüllen. Auch der beste Kunststoff enthält geringe Mengen löslicher Komponenten; es muß die im einzelnen Falle noch tolerierbare Limite festgelegt werden.)

Reine hochpolymere Substanzen wie Polyvinylchlorid sind im allgemeinen physiologisch einwandfrei. Demgegenüber enthalten technische Produkte sehr oft Begleitstoffe, oder sie haben einen starken Geruch, seien es nun Verunreinigungen, vom Produktionsprozeß herrührend, Zusatzstoffe wie Weichmacher und Stabilisatoren, oder Verarbeitungshilfsmittel. Diese Begleitstoffe, ob erwünscht oder unerwünscht, sind nun im eigentlichen Sinne qualitätsbestimmend in bezug auf die Eignung als Verpackungsmaterial.

Die Untersuchung eines Polyvinylchlorids muß also bei diesen niedermolekularen Begleitstoffen einsetzen. Besonderes Interesse verdienen dabei die Stabilisatoren, nicht weil sie mengenmäßig überwiegen, sondern weil im vergangenen Jahrzehnt eine Anzahl Verbindungen verwendet worden ist, deren toxische Eigenschaften erst in den letzten Jahren ganz erkannt und eingehend untersucht worden ist. Es betrifft dies im besonderen die sogenannten Organozinnstabilisatoren.

1. Organozinnstabilisatoren

Den Organozinnstabilisatoren kommt vor allem wegen ihrer ausgezeichneten stabilisierenden Wirkung grosse Bedeutung zu *. Durch ihre Verwendung gelingt es, klar durchsichtige Folien herzustellen, was mit andern Metallstabilisatoren (wie z.B. Metallseifen von Cd, Ba, Pb und Zn) nicht oder nur in beschränktem Maße erreicht werden kann. (Die genannten Metallsalze kommen überdies auch wegen ihrer Toxizität für die Stabilisierung von PVC-Verpackungsmaterial nicht in Frage, ausgenommen Zn.) Von einer Vielzahl von Organozinnverbindungen werden nur die Dialkylzinnverbindungen als Stabilisatoren verwendet, speziell die Dibutyl- und die Dioktylverbindungen **. In den oben erwähnten Untersuchungen wurde nun folgendes festgestellt:

Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylzinnsalze erwiesen sich bei Tierversuchen als toxisch, während den höhern Homologen (Dioktyl-) keine orale Toxizität nachgewiesen werden konnte. In die Blutbahn gelangt, wirken alle Dialkylzinnverbindungen stark toxisch.

Durch den Produktionsprozeß bedingt, enthalten technische Dialkylzinnsalze oft auch geringe bis beträchtliche Mengen der entsprechenden Trialkylzinnsalze, die wegen ihrer kräftigen fungiziden Wirkung z.T. bereits große Verbreitung als Pflanzenschutzmittel gefunden haben. Es versteht sich, daß der Anwesenheit derart toxischer Substanzen in Lebensmittelverpackungen kein Platz eingeräumt werden kann.

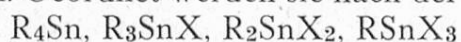
Klimmer und *Nebel*¹ stellten Extraktionsversuche an PVC-Folien an, wobei sie fanden, daß besonders ölige und alkoholische Füllgüter beträchtliche Mengen von Organozinnstabilisatoren herauszulösen vermögen. Wir können dies auf Grund eigener Versuche bestätigen, und zwar konnten wir sowohl aus weichgemachtem wie aus Hart-PVC, je nach den Bedingungen, Mengen von einigen Gamma bis Milligramm extrahieren.

2. Auswahl der Organozinnverbindungen

Zur chromatographischen Analyse wurden diejenigen Verbindungen herangezogen, die u.W. in größerem Ausmaß zur Stabilisierung von PVC verwendet werden.

* Polyvinylchlorid wird durch Wärme und Licht zersetzt unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung gefärbter, ungesättigter Verbindungen. Der Zusatz von Stabilisatoren, welche diese Zersetzung verhindern, ist deshalb erforderlich.

** Die Organozinnverbindungen besitzen im allgemeinen am Metall vier Substituenten. Geordnet werden sie nach der Zahl der Sn-C Bindungen:



wobei R = Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Cycloalkyl

X = Halogen, Säurerest, OH, SH, OR, SR sein kann.

Die Löslichkeit dieser Substanzen ist von der Art und Zahl der Substituenten abhängig.

a) Dibutylzinndichlorid	rein
Dibutylzinndilaurat	pur. OFC (Fluka) im Gegensatz zum technischen Produkt mit gut ausfraktionierter Laurinsäure hergestellt
Dibutylzinndimaleat	
Dibutylzinndioleat	beide technisch
b) Dioktylzinndilaurat	rein
Dioktylzinndichlorid	technisch
c) Dibenzylzinndilaurat	
Dibenzylzinndichlorid	beide technisch
ferner zu Vergleichszwecken:	
Tributylzinnchlorid	
Triphenylzinnchlorid	
Tribenzylzinnchlorid	alle technisch
n-Butylstannonsäure	

Die Substanzen wurden z.T. in wässrigem Alkohol umkristallisiert. Als Verunreinigungen der technischen Produkte wurden uns gemeldet: geringe Anteile von n-Butylstannonsäure und wie bereits erwähnt, Trialkylzinnverbindungen. Die Umsetzung der Dialkylzinnoxide zu den Salzen wird des öftern mit einem Gemisch verschiedener Säuren durchgeführt. Für die chromatographische Analyse erwies sich dies jedoch als bedeutungslos, da die R_f -Werte weitgehend unabhängig von der jeweiligen Säurekomponente sind.

II. Experimentelles

1. Dünnschichtchromatographie

Herstellung der Platten

Auf Glasplatten (11 cm \times beliebig) wird eine dünne, gleichmäßige Schicht eines Gemisches von Silikagel G (*Merck*) und Wasser mit Hilfe eines Zerstäubers aufgesprüht.

30 g Silikagel G werden mit 50 bis 60 ml Wasser gut durchgerührt. Es empfiehlt sich, noch 0,1 bis 0,2 g Komplexon III zur Maskierung von Metallsalzen hinzuzumischen. Mit Hilfe von Druckluft wird nun das Gemisch rasch aus etwa 40 cm Entfernung gegen die leicht geneigten Glasplatten gesprüht. Durch richtige Dosierung des beigefügten Wassers kann die Sprühmasse auf die geeignete Konsistenz gebracht werden, so daß die Schicht weder von den Platten abfließt, noch einzelne Körner erkennbar sind. Nach einiger Übung können auf diese Weise Schichten von genügender Gleichmäßigkeit und glatter Oberfläche erhalten werden.

Der Hauptnachteil des angegebenen Verfahrens gegenüber dem üblicherweise verwendeten Dünnschichtstreichapparat scheint darin zu liegen, daß die Schichtdicken nicht genau reproduzierbar sind. Bei Verwendung gleicher Mengen Silikagel pro Einheitsfläche jedoch kann unter Berücksichtigung allfälliger Sprühverluste die Schichtdicke von Serie zu Serie recht gut konstant gehalten werden. (Ganz abgesehen davon waren bei unseren Versuchen die R_f -Werte nur wenig von der Schichtdicke abhängig, sofern diese mindestens 0,15 mm betrug.)

Bei einer Auftragung von 1,5 g Silikagel pro Quadratdezimeter beträgt die Schichtdicke etwa 0,25 mm.

Nach dem Abbinden der Schicht (nach wenigen Minuten) auf den Platten werden diese etwa 30 Minuten bei 105° C im Trockenschrank getrocknet und hernach bis zur Verwendung an der Luft gelagert.

Entwicklung der Platten

Die Platten werden nach Auftragung der Substanzen in gedeckten Petrischalen unter einem Winkel von 20 bis 30 Grad entwickelt. Wenn das Laufmittel kein oder wenig Wasser enthält, kann die Platte auch steil in einem Glaskasten gelagert und entwickelt werden. Stark wasserhaltige Laufmittel haben ein Abblättern der Schicht an der Eintauchstelle zur Folge. Durch Umbinden eines Filtrierpapierstreifens an dieser Stelle, der als Überträger des Laufmittels dient, kann dies vermieden werden.

Laufstrecke: 10 cm

Laufdauer: für die verwendeten Laufmittel etwa 1 bis 2 $\frac{1}{2}$ Stunden

2. Laufmittel

Von einer großen Zahl untersuchter Laufmittel ergaben Gemische von n-Butanol/Essigsäure/mit oder ohne Wasser die besten Trenneffekte. Durch die üblichen polaren organischen Lösungsmittel sind die Dialkylzinnverbindungen nicht vom Startfleck wegzubringen. Geringe Zusätze organischer Säuren genügen jedoch, um diesen Effekt zu erzielen. Eine saubere Trennung von Dibutyl- und Dioktylverbindung konnte mit folgendem Gemisch erreicht werden:

n-Butanol 50 bis 100 ml

Essigsäure 1 ml

gesättigt an Wasser

Dibenzylzinnverbindungen, die neuerdings auch angeboten werden, hatten jedoch nahezu die gleichen R_f -Werte wie die Dioktylverbindung. Parallel durchgeführte Versuche an Aluminiumoxydschichten zeigten dann, daß vermehrter Wasserzusatz die Trennschärfe erhöht, d.h. beträchtliche R_f -Wert-Differenzen schafft. Ein analoges Verhalten ergab sich auch an Silikagelplatten.

Beste Resultate ergab das Gemisch:

Wasser 10 ml
Butanol 5 ml
Aethanol 5 ml
Essigsäure 0,15 ml

Damit konnten Dibutyl-, Dioktyl- und Dibenzylzinnsalze sauber getrennt werden.

3. Sichtbarmachung

Wie eine Reihe von Metallionen, so reagieren auch Dialkylzinn- und Trialkyl(aryl)zinnsalze mit Dithizon unter Bildung orangeroter bis zitronengelber Komplexe. *Aldridge* und *Cremer*² benützten sie zur quantitativen, spektrophotometrischen Bestimmung von Di- und Triäthylzinnverbindungen. Die farbigen Dithizonkomplexe erwiesen sich auch sehr geeignet zum Nachweis kleiner Mengen Organozinnverbindungen auf Papier, Silicagel (neutral oder sauer) und saurem Aluminiumoxyd (*Woelm*). Störend wirken:

- a) Alkalisches Schichtmaterial oder Reste alkalischer Laufmittel;
- b) Oxydierende Substanzen wie peroxydhaltige Laufmittel (Tetrahydrofuran);
- c) Verunreinigung des Silikagels resp. Laufmittels mit Metallsalzen. (Deshalb Zusatz von Komplexon III zum Silikagel.)

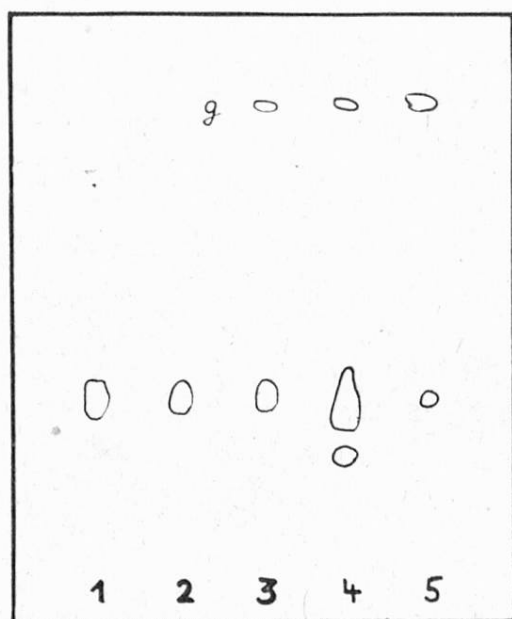
Im weitem erwies sich auch Diphenylcarbazon als gut zum Nachweis von Dialkylzinnsalzen geeignet, während Trialkylverbindungen mit diesem Reagens keine gefärbten Komplexe geben.

Nach dem Trocknen werden die Platten mit einer stark verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform besprüht (10 mg/100 ml). Bereits Gammaquantitäten von Dialkylzinnverbindungen treten als intensiv orangerote Flecken hervor. Die gelbe Farbe der Trialkylzinnkomplexe tritt oftmals rascher und intensiver hervor, wenn die Platten noch in leicht feuchtem Zustand besprüht werden. Die Farbflecken verblassen im allgemeinen rasch, können durch erneutes Besprühen jedoch wieder sichtbar gemacht werden.

Organozinnverbindung	Farbreaktion mit Dithizon	Farbreaktion mit Diphenylcarbazon
Dibutyl (oktyl, benzyl) zinn-	zinnoberrot	rotviolett
Tributylzinn-	orange-gelb	—————
Tribenzylzinn-	orange	—————
Triphenylzinn-	zitronengelb	—————
n-Butylstannonsäure	—————	rotviolett

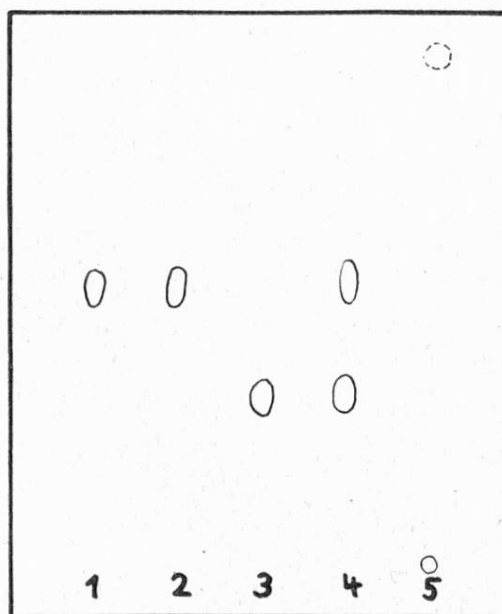
4. Resultate

Aufgetragene Substanzmenge : 1-10 Gamma (0,05 % (w/v) in Aether)
 Laufmittel : n-Butanol : Essigsäure 60 : 1 / gesättigt an Wasser



Platte 1

- 1 = Dibutylzinndilaurat (rein)
- 2 = Dibutylzinndichlorid (rein)
- 3 = Dibutylzinndioleat
- 4 = Dibutylzinndimaleat
- 5 = Tributylzinnchlorid
- g = Niveau der Tributylzinnverbindungen



Platte 2

- Dioktylzinndilaurat
- Dioktylzinndichlorid (rein)
- Dibutylzinndichlorid (rein)
- Gemisch von 2 und 3
- n-Butylstannonsäure

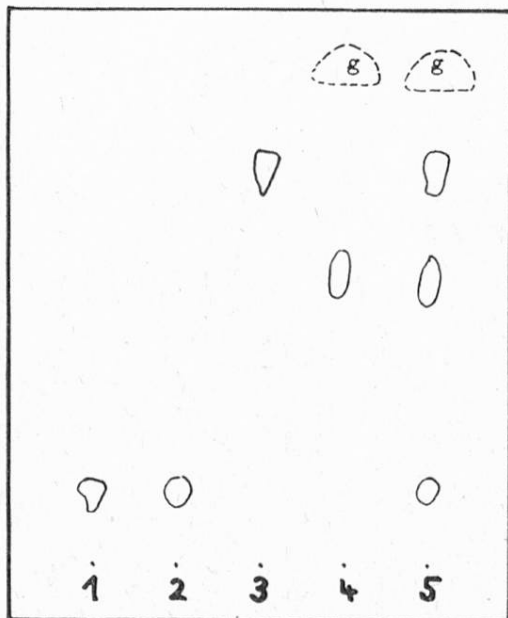
Aus obigen Dünnschichtchromatogrammen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Platte 1. Die R_f -Werte für die verschiedenen Dibutylsalze sind gleich, also unabhängig von der jeweiligen Säurekomponente. (Dies gilt für alle untersuchten Laufmittel.) Technisches Dibutylzinndilaurat, obwohl neben der Laurinsäure noch andere Säuren enthaltend, ergab nur einen kleinen runden Spot. Technisches Dibutylzinndimaleat dagegen, das eine polymere Struktur haben soll, zeigt ein anderes Bild. Beiden gemeinsam ist der Gehalt an Tributylzinnverbindungen, erkennbar an den beiden kleinen gelben Spots. Andererseits kann in Tributylzinnchlorid auch die Dibutylzinnverbindung nachgewiesen werden.

Platte 2. Dibutylzinn kann sauber von Dioktylzinnsverbindungen getrennt werden.

Laufmittel: Wasser 10 T.
 n-Butanol 5 T.
 Aethanol 5 T.
 Essigsäure 0,15 T.

Dauer: 2 $\frac{1}{2}$ Stunden



Platte 3

- 1 = Dibutylzinnthioverbindung
- 2 = Dibutylzinndichlorid
- 3 = Dioktylzinndichlorid (umkrist.)
- 4 = Dibenzylzinnchlorid (techn.)
- 5 = Gemisch von 2 bis 4
- g = Tribenzylzinnchlorid (gelb)

Dibutyl-, Dioktyl- und Dibenzylverbindungen werden sauber getrennt. Auch bei den Dioktyl- und Dibenzylverbindungen sind die R_f -Werte für die verschiedenen Säurereste gleich.

5. Praktische Anwendung

Analyse von Polyvinylchlorid

Wenn PVC mit Aether, Petroläther usw. extrahiert wird, so enthält der Extrakt neben lipophilen Stabilisatoren meist auch Weichmacher, Gleitmittel usw. Die Extraktlösung wird mit einer Lösung von Komplexon III in Wasser geschüttelt. Tritt nun bei Zugabe von Dithizon (in Chloroform) eine orangefarbene Färbung auf, so darf mit ziemlicher Sicherheit auf Organozinnstabilisatoren geschlossen werden. Die Extraktlösung wird auf den geeigneten Verdünnungsgrad gebracht und kann direkt, ohne Abtrennung der Weichmacher usw., aufgetragen werden.

Anders verhält es sich, wenn eine PVC-Folie in einem Öl (z.B. Olivenöl) gelagert worden ist und das Olivenöl nun auf seinen Gehalt an Organozinn untersucht werden soll. Das Öl wird hierzu mit Petroläther verdünnt und dann mit einem stark aktivierten Silikagel durchgeschüttelt. Der Organozinnstabilisator wird dabei fast quantitativ vom Silikagel absorbiert, woraus er z.B. mit einem Gemisch Äther/Ameisensäure wieder eluiert werden kann. Vor dem Auftragen auf die Platte muß die Säure wieder entfernt werden (Ausschütteln).

Zusammenfassung

Organozinnstabilisatoren aus Polyvinylchlorid werden durch Dünnschichtchromatographie identifiziert. Die gebräuchlichen Stabilisatoren Dibutylzinn- und Dioktylzinn- sowie Dibenzylzinnverbindungen können gut unterschieden werden. Verbindungen, die sich nur durch den Säurerest unterscheiden, wie z.B. Dibutylzinndilaurat und Dibutylzinndichlorid haben jedoch gleiche R_f -Werte. Gleichzeitig ergibt sich die Möglichkeit des Nachweises von Trialkylzinnverbindungen in den entsprechenden Dialkylzinnverbindungen und umgekehrt.

Résumé

Description d'une méthode d'identification des agents stabilisants organo-stanniques, utilisés dans les matières plastiques à base de chlorure de polyvinyle, par chromatographie en couche mince. Il est ainsi possible de distinguer les uns des autres les composés d'étain-dibutyle, d'étain-dioctyle et d'étain-dibenzyle. Toutefois, les sels organo-stanniques qui ne se distinguent que par leur reste acide, comme par exemple le dilaurate et le dichlorure d'étain-dibutyle, ne peuvent être séparés car ils ont le même R_f . La méthode décrite permet aussi de mettre en évidence les dérivés d'étain trialkoylés dans les dérivés dialkoylés correspondants et vice-versa.

Summary

A thin-layer chromatographic method is described for the successful separation and identification of organo-tin compounds used as stabilizers in polyvinyl chloride, such as the salts of dibutyl-, dioctyl- and dibenzyltin. Organo-tin compounds with different acidic components, such as the dilaurate and the dichloride of dibutyltin cannot be separated, since they have the same R_f value. Trialkyltin compounds in dialkyltin derivatives may also be detected, and the reverse is true.

Literatur

- 1 O. Klimmer und I. Nebel, *Arzneim.-Forsch.* **10**, 44-48 (1960)
— ref. *Angew. Chemie* **70**, 135 (1958)
- 2 W. N. Aldridge und J. Cremer, *Analyst* **82**, 37-43 (1957)
A. H. Chapman, M. W. Duckworth und J. W. Price, *British Plastics*, Febr. 1959
K. Bürger, *Z. Lebensmitt. Untersuch.* **111**, 1 (1961)
P. Williams und J. W. Price, *Analyst* **85**, 579-582 (1960)
Literatur betr. Dünnschichtchromatographie vgl. die Mitt.: H. Wagner **51**, 422 (1960)
betr. Organozinnverbindungen (allgemein):
G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten und J. G. Noltes, *Angew. Chemie* **70**, 298 (1958)
Ullmanns Enc. (3. Auflage) 12. Band, S. 380.