

Invers-voltammetrische Bestimmung von Zinn und Blei nebeneinander

Von K. Zinke (Vortr.) und H. Monien^[*]

Die Bestimmung von Zinn und Blei nebeneinander ist sowohl am hängenden Quecksilbertropfen als auch an der tropfenden Quecksilber-Elektrode schwierig, da sich die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Elemente nur wenig voneinander unterscheiden. Die Benutzung der Kohlepaste-Elektrode erlaubt es jedoch, die beiden Metalle nebeneinander zu bestimmen. Blei wird durch Oxidation bei einem Elektrolysepotential von + 1.4 V bestimmt. Das gebildete PbO_2 reichert sich dabei auf der Elektrodenoberfläche an und löst sich bei der anschließenden Reduktion mit einem Stromstoß wieder auf. Die Strommaxima sind dabei der abgeschiedenen Menge an Pb proportional. In einem tartratgepufferten Elektrolyten können so 20–100 ng Pb/ml neben einem 100-fachen Überschuß an Zinn bestimmt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Anreicherung besteht in der Adsorption eines Metall-Farbstoff-Komplexes auf der Elektrodenoberfläche. Dabei ist es nicht erforderlich, ein Poten-

tial an die Kohle-Elektrode anzulegen. Zinn wird über die Oxidation eines Zinn-Farbstoff-Komplexes bestimmt, der nach einer Verweilzeit der Elektrode in der Meßlösung von 5–10 min auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert wird. Bei anschließendem anodischen Potentialablauf erhält man ein Oxidationssignal der Verbindung bei +0.720 V, das der adsorbierten Zinnmenge proportional ist.

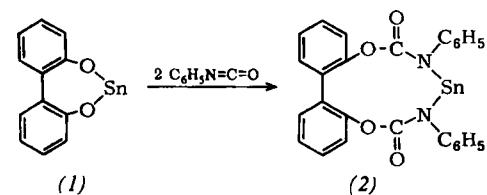
Unter mehreren Komplexbildnern, die mit Sn, aber nicht mit Pb reagieren, erwies sich das Hämatein als besonders geeignet. Der in Dioxan gelöste Komplexbildner reagiert bei $pH = 3.7\text{--}4.0$ sowohl mit Sn^{2+} als auch mit Sn^{4+} -Ionen unter Bildung eines Niederschlages. Es wird eine Methode beschrieben, bei der 10–100 ng Sn/ml neben einem 10⁵-fachen Überschuß an Blei und Zink mit einer relativen Standardabweichung von 7 % bestimmt werden. Der zulässige Überschuß an Fe^{3+} beträgt 10³, an Cu^{2+} 10² und an Sb^{3+} 10. In einer Standard-Pb-Legierung mit 0.005 % Sn konnte das Sn mit einer relativen Standardabweichung von ca. 5 % bestimmt werden. [VB 212]

[*] Chem.-Ing. K. Zinke und Dr. H. Monien
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Postfach 778

RUNDSCHEAUS

Die erste erlaubte Triplett-Triplett-Absorptionsbande von Benzol fanden R. Astier und Y. H. Meyer bei 430 nm. Sie erscheint bei der Blitzlicht-Photolyse einer $3 \cdot 10^{-2}$ M Lösung von Benzol oder Hexadeuteriobenzol (425 nm) in Methanol-Äthanol (1:3) bei etwa 100 K in einer 20-cm-Küvette. Durch gleichzeitige Messung der Lebensdauern der Phosphoreszenz und der 430-nm-Absorption bei verschiedenen Temperaturen wurde sichergestellt, daß es sich um eine Triplett-Triplett-Absorption handelt. Der Extinktionskoeffizient der 430-nm-Bande dürfte in der Größenordnung von 10⁴ liegen. / Chem. Physics Letters 3, 399 (1969) / —Hz. [Rd 82]

Phenylsocyancat schiebt sich in die Zinn^{II}-Sauerstoff-Bindung ein, wie P. G. Harrison und J. J. Zuckerman fanden. Aus 5,7-Dioxa-6-stanna^{II}-dibenzo[a,c]cyclohepten (1) (aus SnO und 2,2-Dihydroxybiphenyl hergestellt) erhielten sie in Toluol nach 50 Std. Rückflußkochen grauweißes (2) in 97-proz. Ausbeute, das sich bei $\approx 300^\circ\text{C}$ zersetzt. (2) scheint die erste Verbindung mit Sn^{II}-N-Bindung zu sein. IR- und Mößbauerspektrum gestatten nicht, zwischen (2) und einer



alternativen Form mit $-\text{O}-\text{C}(=\text{N}C_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{Sn}$ -Anordnung [statt $-\text{O}-\text{CO}-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{Sn}-$ wie in (2)] endgültig zu unterscheiden. / Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 545 (1969) / —Kr. [Rd 87]

Die Reaktionen von Methylradikalen mit Silan, Disilan, Phenylsilan und ihren am Silicium deuterierten Analoga unter H- bzw. D-Abstraktion untersuchten O. P. Strausz, E. Jakubowski, H. S. Sandhu und H. E. Gunning. Die Methylradikale wurden durch Photolyse von Azomethan erzeugt und die Produktverteilungen massenspektrometrisch und gaschromatographisch ermittelt. Silane sind reaktionsfähiger als Kohlenwasserstoffe; die Aktivierungsenergien der Reak-

tionen sind geringer, während die präexponentiellen Faktoren gleich sind. Als Beispiel seien die Reaktionen

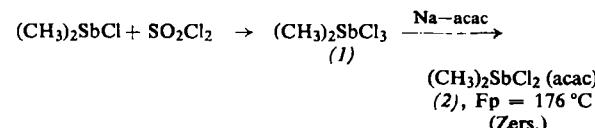


und



verglichen: die Aktivierungsenergien sind für Gl. (1) 14.65, für Gl. (2) 6.99 kcal mol⁻¹, die Logarithmen der präexponentiellen Faktoren betragen 11.83 cm³ mol⁻¹ sec⁻¹ für Gl. (1) und 11.80 cm³ mol⁻¹ sec⁻¹ für Gl. (2). / J. chem. Physics 51, 552 (1969) / —Hz. [Rd 102]

Dichlorodimethylpentandionatoantimon(V) (2) (und zwei ähnliche stabile Methyl-antimon(V)-Komplexe) stellten N. Nishii, M. Shindo, Y. Matsumura und R. Okawara bei tiefer Temperatur aus Chlordimethylstibin, Sulfurylchlorid und Na-Pentandionat (Na-acac) her.



Aus der Lösung des instabilen (1) in Methanol kristallisiert bei Zusatz von Dimethylsulfoxid das stabile Trichlorodimethylantimon(V)-DMSO aus, $\text{Fp} = 147.5^\circ\text{C}$. Trichlorodimethylpentandionatoantimon(V) schließlich wurde aus CH_3SbCl_2 , SO_2Cl_2 und 2,4-Pentandion erhalten ($\text{Fp} = 110$ bis 111°C). / Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 529 (1969) / —Kr. [Rd 86]

Die Reaktionen von Dischwefeldinitrid mit Antimonpentachlorid und mit Bortrihalogeniden untersuchten R. L. Patton und W. L. Jolly. S_2N_2 in CH_2Cl_2 bildet mit überschüssigem SbCl_5 das Diaddukt (2), das mit weiterem S_2N_2 in das Monoaddukt (1) übergeht. (1) seinerseits kann SbCl_5 zum Diaddukt (2) anlagern. Überschüssiges S_2N_2 dimerisiert dabei zu S_4N_4 . (1) (orange Nadeln) schmilzt bei $108\text{--}109^\circ\text{C}$ (Zers.) im geschlossenen Röhrchen und sublimiert im Vakuum bei 60 bis 70°C ; (2) (gelbliche Kristalle) schmilzt bei $130\text{--}131^\circ\text{C}$ unter Zersetzung. Die IR-Spektren zeigen, daß der S_2N_2 -Ring in beiden Verbindungen erhalten bleibt; in (1) ist er planar oder