

DAS OSZILLOPolarOGRAPHISCHE VERHALTEN EINIGER ORGANISCHEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

HANS SOHR

VEB Chemisch-Technische Laboratorien in Altenburg, DDR

Trialkylfosforečnany, triarylfosforečnany jakož i trialkylthiofosforečnany skýtají na oscilopolarografické křivce kapacitní zářezy, které lze využít jak na analytické účely tak na kinetické měření hydrolyzy těchto látek.

Neben den Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln auf der Basis organischer Phosphorverbindungen gewinnen in steigendem Masse phosphorylierte Kunststoffe, die verschiedensten Phosphorsäureester enthaltenden Lösungsmittel, Weichmacher, Vulkanisationsbeschleuniger sowie Textilhilfsmittel und Pharmaka ständig an Bedeutung. Diese Entwicklung hat zwangsläufig auch eine umfangreiche analytische Bearbeitung dieser Thematik zur Folge gehabt.

Leider spielt die Polarographie auf diesem Gebiet eine bescheidene Rolle. Abgesehen von indirekten Bestimmungsmethoden, die mehr oder weniger umständlich sind, beschränkt sich diese Methode auf einige Phosphorsäureester, die funktionelle Gruppen oder Stellen im Molekül enthalten, die an der Quecksilberelektrode reduzierbar sind. So z. B. das Parathion (O,O-Diäthyl-*p*-nitrophenylthiophosphat) [1–3] das entsprechende Sauerstoffanaloge (O,O-Diäthyl-*p*-nitrophenylphosphat) [4, 5] sowie das Potasan (O,O-Diäthyl-O-(4)-methylcumariny-(7)-thiophosphat) [6]. Die Bestimmung von Malathion (1,2-Dicarbäthoxyäthyl-O,O-dimethyldithiophosphat) [7] beruht auf der bei der hydrolytischen Spaltung entstehenden Fumarsäure. In dieser Veröffentlichung ist darauf hingewiesen, dass das Malathion an der Quecksilberelektrode einen Film bildet, wodurch das Halbwellenpotential verschiedener Depolarisatoren nach negativen Werten hin verschoben wird. Diese Tatsache lässt sich in der Reihe der organischen Phosphorverbindungen weitgehend verallgemeinern.

Die durch die Änderung der Kapazität der Doppelschicht hervorgerufenen Erscheinungen lassen sich mittels der oszillographischen Polarographie registrieren. Infolgedessen ist die oszillographische Polarographie geeignet, in der Reihe der organischen Phosphorverbindungen sowohl in analytischer als auch in kinetischer Hinsicht wertvolle Dienste zu leisten.

Experimenteller Teil

Unsere oszillopolarographischen Untersuchungen wurden mit dem Polaroskop P 576 durchgeführt, das die Aufnahme der Kurven der Funktion $dE/dt = f_1(E)$ gestattet. Es wurde mit der Hg-Tropfelektrode gearbeitet. Als Leitsalz wurde fast ausschliesslich 1 M-KCl-Lösung verwendet. Bei nicht zureichender Löslichkeit der organischen Phosphor-

verbindungen wurde — je nachdem — der Grundlösung bis zu 50 % Methanol zugesetzt [8].

Die untersuchten Verbindungen wurden selbst hergestellt und destillativ gereinigt.

Diskussion

Untersucht wurde in der Reihe der Trialkylphosphate das Trimethyl-, Triäthyl-, Triisopropyl-, Tripropyl-, Triisobutyl- und das Tributylphosphat. Von den Triarylphosphaten lediglich das Triphenylphosphat.

Des weiteren wurde von den Trialkylphosphiten das Trimethyl-, Triäthyl- und Triisopropylphosphit geprüft und aus der Reihe der Thiophosphate das Trimethyl- und das Benzoldimethylthiophosphat. Dabei konnten wir feststellen, dass alle diese Verbindungen auswertbare kathodische Einschnitte bilden.

Die Konzentrationsabhängigkeit einiger Vertreter der organischen Phosphorsäureester wird in Abb. 1 bis 4 gezeigt. In der Reihe der Trialkylphosphate sind die Anfangsglieder, das Trimethyl- und Triäthylphosphat, in Wasser sehr gut löslich. Sie unterscheiden sich jedoch bezüglich der Oberflächenaktivität beträchtlich. Während das Trimethylphosphat

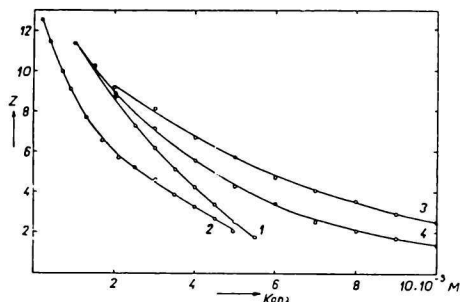


Abb. 1. Abhängigkeit der kathodischen Einschnitte von der Konzentration der obengenannten organischen Phosphorverbindungen in 1 M-KCl-Lösungen.

1. Triäthylphosphat; 2. Tri-*n*-propylphosphat; 3. Trimethylthiophosphat; 4. Triisopropylphosphit.

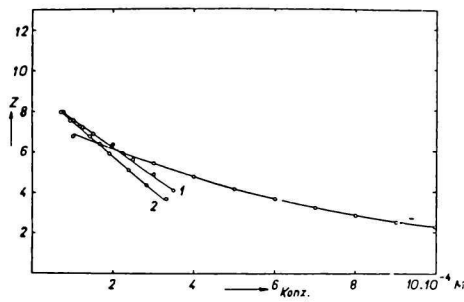


Abb. 2. Abhängigkeit der kathodischen Einschnitte von der Konzentration der obengenannten organischen Phosphorverbindungen in 1 M-KCl-Lösungen.

1. Triisobutylphosphat; 2. Tributylphosphat + 5 % Methanol; 3. Triphenylphosphat + 50 % Methanol.

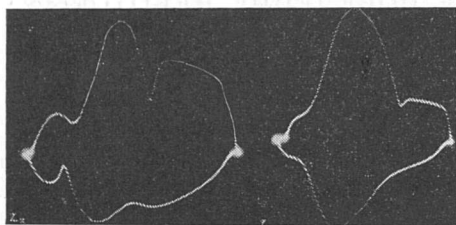


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Triäthylphosphites.

Konzentration $3 \cdot 10^{-3}$ M; 1 M-KCl. — Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Triphenylphosphates. Konzentration $3 \cdot 10^{-4}$ M; 0,5 M-KCl mit 50 % Methanol.

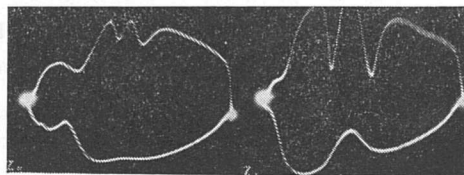


Abb. 5. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Triäthylphosphits.

Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ M; 1 M-KCl mit 10^{-3} M- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. — Abb. 6. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Trimethylthiophosphates. Konzentration 10^{-2} M; 1 M-KCl und KOH (pH 12,3).

erst bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-2}$ M einen ausmessbaren Einschnitt zeigte, ist beim Triäthylphosphat schon ein Einschnitt bei einer Konzentration von 10^{-3} M sichtbar. Das Triisopropyl- sowie das Tri-*n*-propylphosphat sind in Wasser nur noch wenig löslich. Sie zeigen beide schon bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ M einen deutlichen Einschnitt. Die Tributylphosphate sind in Wasser ziemlich schwer löslich. Vor allem das Tri-*n*-butylphosphat, dem man deshalb Methanol als Löslichkeitsvermittler zusetzen muss.

In der Reihe der Trialkylphosphite tritt neben dem kapazitiven kathodischen Einschnitt (Abb. 5) noch ein Artefakt auf, der durch die Bildung einer Quecksilberverbindung infolge der Arbusow-Umlagerung [9] bedingt ist. Durch Zusatz von Quecksilbernitrat wird der Artefakt-Einschnitt tiefer. Beide Einschnitte verschwinden im alkalischen Milieu. Das Triäthylphosphit z. B. zeigt schon beim pH 7 keinen sichtbaren Einschnitt mehr. Dadurch ist es möglich, Trialkylphosphate neben Trialkylphosphiten zu bestimmen.

Auch bei der Untersuchung von Thio-Phosphorsäureestern in 1 M-KCl-Lösung sind zwei kathodische Einschnitte sichtbar, wobei der linke Einschnitt nur andeutungsweise bei einer Konzentration von 10^{-2} M vorhanden ist. In alkalischer Lösung vertieft sich dieser Einschnitt. Bei einem pH 12,3 erhält man zwei fast gleich grosse Einschnitte (Abb. 6). Dieser Einschnitt konnte ebenfalls als Artefakt identifiziert werden.

Es ist aus der Literatur eine ganze Reihe von Schwermetallkomplexen der Trialkylphosphite sowie Trialkylthiophosphate bekannt, darunter auch solche von Hg^{2+} [10].

Zusammenfassung

Es wurde gefunden, dass die oszillographische Polarographie in der Reihe der organischen Phosphorverbindungen anwendbar ist. Sowohl die Verbindungen der Trialkyl- bzw. Triarylphosphate als auch die Trialkylphosphite und Trialkylthiophosphate geben ausmessbare kathodische Einschnitte bei der Aufnahme der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven. Bei den Derivaten der phosphorigen und der Thiophosphorsäure treten nebenbei Artefakte auf, die von der anodischen Bildung von Hg-Komplexen der Phosphorsäureester herühren.

ОСЦИЛЛОПОЛЯГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

ГАНС ЗОР

Нац. предпр. Химико-технические лаборатории в Альтенбурге, ГДР

Триалкил- и триарилфосфаты, также как и триалкил- и триарилтиофосфаты дают на осциллополяграфической кривой емкостные зубцы, которые можно использовать как для аналитических целей, так и для кинетических измерений гидролиза этих веществ.

LITERATUR

1. Bowen C. V., Edwards F., Anal. Chem. 22, 706 (1950). — 2. Josepovits K., Görög K., Magyar Kém. Folyóirat 59, 161 (1953). — 3. Kováč J., Chem. zvesti 8, 590 (1954). — 4. Balik J., Čs. farm. 3, 47 (1954). — 5. Blažek J., Čs. farm. 7, 455 (1958). — 6. Kováč J., Chem. zvesti 8, 272 (1954). — 7. Jura W. H., Anal. Chem. 27, 525 (1955). — 8. Kalvoda R., Collection 25, 3071 (1960). — 9. Arbusow A. E., J. Russ. Phys. Chem. Ges. 38, 687 (1906). — 10. Kosopapoff G. M., *Organophosphorus Compounds*, New York 1950, 203.

Dipl. Chem. Hans Sohr, Leipzig C 1, Johanissallee 20, VEB Chemisch-Technische Laboratorien.