

## POLAROGRAFICKÉ STANOVENIE O,O-DIETYL-O-(4-METYLKUMARINYL (7))-TIOFOSFÁTU

JOZEF KOVÁČ

16. 6. 1961

*Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie*

O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfát (*potasan, E 838*) je povojnovým insekticidom z laboratória G. Schradera. Vyznačuje sa silne selektívnym účinkom. Savý hmyz ničí potasan len v obmedzenej miere, zatiaľ čo niektoré druhy žravého hmyzu, ako pásavku zemiakovú (*Leptinotarsa decemlineata* Say) a jej larvy, usmrcuje bezpečne za veľmi krátky čas [1].

### *Prednosti polarografického stanovenia*

Titračná metóda je zafažená chybou súčasného stanovenia 4-metyl-7-hydroxykumarínu a O-etyl-O,O-bis(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu. Pri použití absorpčnej fotometrie v ultrafialovej oblasti prekáža prítomný O-etyl-O,O-bis(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfát. Polarografickou metódou sa stanoví výlučne účinná látka. Okrem toho je možné stanoviť všetky polarograficky aktívne zložky v technickom produkte.

### Experimentálna časť

Zariadenie: Záznamy boli registrované na Heyrovského polarografe č. s. Zbrojovka V 301. Galvanometer bol kalibrovaný v mikroampéroch. Odpor polarografickej nádobky bol zmeraný konduktometrickým mostíkom s optickou indikáciou magickým okom. Hodnota  $R_{\min.} = 1500 \Omega$  sa merala pri nulovej elektromotorickej sile. Zmena povrchu kvapky a tým aj odporu napätím pri difúznom prúde sa zanedbala. Vypočítaná stredná hodnota odporu je podľa Ilkoviča  $R_s = 1,33$ .  $R_{\min.} \doteq 2000 \Omega$ .

Potenciálový spád na drôte bol pri meraní polvlnových potenciálov nastavený oproti normálnemu Westonovmu článku. Pri práci sa použila Nováková nádobka a nádobka podľa Lingana a Laitinena s oddelenou anódou. Namiesto nasýteného roztoku KCl sa použil nasýtený roztok tetrametylamóniumbromidu (ďalej STE).

Táto referentná elektróda bola od skúmaného roztoku oddelená sklenou pórovitou diafragmou G4 a agarovým mostíkom. Agarový mostík bol pripravený ako 2% roztok agaru v nasýtenom roztoku tetrametylamóniumbromidu. Potenciál referentnej elektródy sa priebehom práce kontroloval oproti dvom nasýteným kalomelovým elektródam a mal stálu hodnotu  $-247 \text{ mV} \pm 2 \text{ mV}$ .

Temperovanie nádobky: Pri meraní teplotného koeficientu difúzneho prúdu sa použila Nováková nádobka. K nádobke sa pripojilo spojité rameno,

zakončené zábrusom pre teplomer, delený po 0,2 °C. Prebublaním elektrolytickým vodíkom sa rýchle vyrovnajú teplotné spády, takže teplomer ukazuje skutočnú teplotu roztoku. Pre vylúčenie integrálu zmien teploty za registrovania krivky sa nádobka ponorila do vodného kúpeľa, ktorý sa postupne vyhrieval vo zvolenom intervale teplôt.

Odstránenie kyslíka: Kyslík sa zo skúmaného roztoku odstránil prebublaním elektrolytickým vodíkom po dobu 5 minút, ako vidieť z kriviek základného elektrolytu. Počas registrovania kriviek sa nad hladinou roztoku udržiaval tlak vodíka.

Konštanty kapiláry: Prietoková rýchlosť ortuti  $m$  sa zistila zvážením 60 kvapiek pri potenciáli difúzneho prúdu, doba kvapky  $t$  stanovením priemernej hodnoty  $t$  60 kvapiek pri tom istom potenciáli.

Intenzita limitného prúdu: Merala sa tak, že od výšky vlny  $v$  mm sa odpočítala výška zvyškového prúdu základného elektrolytu a podľa diagramu kalibrácie galvanometra sa prepočítala na mikroampéry.

Vyhodnotenie polvlnového potenciálu: Odpočítaná maximálna hodnota  $i$  ako  $i_a$  korigovaná o prúd základného elektrolytu sa prepočítala na  $\frac{i_a}{2}$ . K tejto hodnote sa našiel príslušný potenciál. Pri udávaní  $i_a$  sa brala do úvahy korekcia na zvyškový prúd základného elektrolytu. Pri vyhodnocovaní polvlnového potenciálu sa zanedbal činiteľ  $\frac{i_a}{2} \cdot R_s$ .

Zloženie základného elektrolytu: Základný elektrolyt obsahoval 50% etylalkoholu (96%) a 50% Sørensenovho borátového tlmieča pozmeneného v tom zmysle, že namiesto 1N-NaOH sa použil 1N-tetrametylamóniumhydroxid. Pretože takto pripravený tlmieč nezodpovedal presne známej škále Sørensenovho tlmieča a pridaním alkoholu sa výsledné pH roztoku mení, všade sa udáva iba výsledné pH polarografovaného roztoku.

*Problematika polarografického stanovenia technického produktu  
O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu*

V technickom produkte O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu sa môžu vyskytovať ešte tieto zložky:

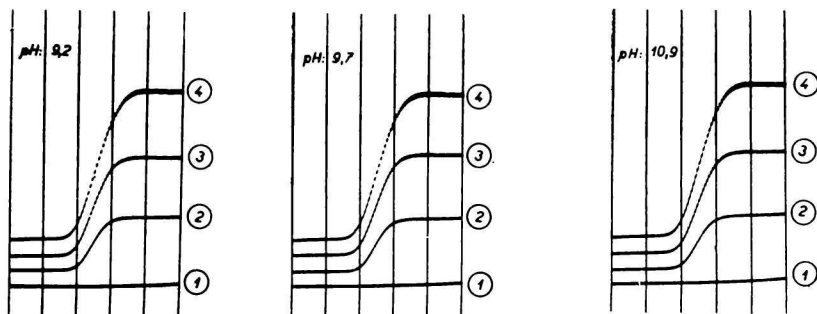
- a) 4-metyl-7-hydroxykumarín,
- b) O,O-dietylchlórtiofosfát,
- c) O,O,O-trietylthiofosfát,
- d) O-etyl-O,O-bis(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfát.

Pre jednoduchosť budeme namiesto O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu používať jeho obchodný názov *potasan*.

Aby sa zistil vplyv uvedených zložiek vyskytujúcich sa v technickom produkte potasanu, vykonal sa polarografický výskum uvedených zložiek na čistých preparátoch a na základe získaných poznatkov sa vypracovala úplná polarografická analýza technického produktu. Vplyv cudzích polarograficky aktívnych zložiek bol vhodne zvoleným pracovným postupom eliminovaný, takže neskresľuje výsledok stanovenej zložky. Keďže sa preskúmali polarografické vlastnosti všetkých prítomných zložiek, vypracovala sa metóda kvantitatívneho stanovenia všetkých prítomných polarograficky aktívnych zložiek. Pretože šlo aj o vypracovanie polarografickej metódy analógu potasanu obsahujúceho účinnú látku O-O-dimetyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfát, preskúmal sa polarograficky aj tento analóg. Uvedený analóg budeme ďalej označovať ako metylpotasan.

#### *Závislosť limitného prúdu a polvlnového potenciálu potasanu od pH*

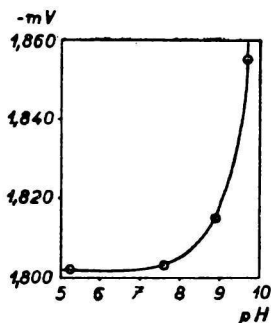
Pracovalo sa v základnom elektrolyte o obsahu 50% etylalkoholu (96%) a 50% Sörensenovho borátového tlmieča pozmeneného v tom zmysle, že sa namiesto 1N-NaOH použil 1N-tetrametylamóniumhydroxyd. Ako vidieť z obr. 1, polvlnový potenciál v uvedenej oblasti nezávisí prakticky od zmeny pH a od koncentrácie a má rovnakú hodnotu  $-1,677$  V v porovnaní s NKE.



Obr. 1. Závislosť limitného prúdu a polvlnového potenciálu *potasanu* od koncentrácie a od pH.

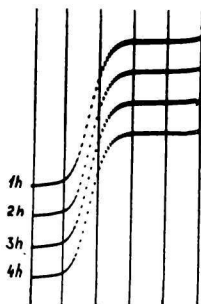
- (1) Základný elektrolyt: pH 9,2, 9,7, 10,9; koncentrácia potasanu (2)  $1,85 \cdot 10^{-3}$  M; (3)  $3,70 \cdot 10^{-3}$  M; (4)  $5,5 \cdot 10^{-3}$  M;  $s = 1/70$ , začiatok krivky  $-1,118$  V, abscisa 124 mV, anóda STE.

Ďalej sa skúmala závislosť polvlnového potenciálu 4-metyl-7-hydroxykumarínu od pH a zistil sa exponenciálny vzostup polvlnového potenciálu k negatívnejším hodnotám (obr. 2).



Obr. 2. Diagram závislosti polvlnového potenciálu 4-metyl-7-hydroxykumarínu od pH. Uvedený poznatok umožní stanoviť obe zložky vedľa seba.

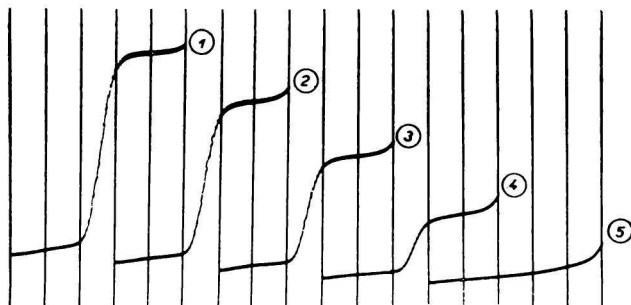
Pri pH 9,2 sa preskúmala pevnosť laktónového kruhu potasanu [2] a účinok hydrolyzy. Zistilo sa, že stálosť laktónového kruhu, ako sa dá usudzovať z nezmeneného limitného prúdu v alkalickom prostredí, je veľká. Priebehom 4 hodín nenastala prakticky zmena v hodnotách limitného prúdu a produkt hydrolyzy 4-metyl-7-hydroxykumarín sa na krivkách vôbec neprejavil. Jednotlivé krivky boli registrované za takých podmienok, aké sú pri analýze technického produktu. Tým sa súčasne dokázalo, že vplyv hydrolyzy sa na výsledku neprejaví (obr. 3).



Obr. 3. Závislosť limitného prúdu potasanu o koncentrácii  $3 \cdot 10^{-8} M$  od času po dobu 4 hodín.

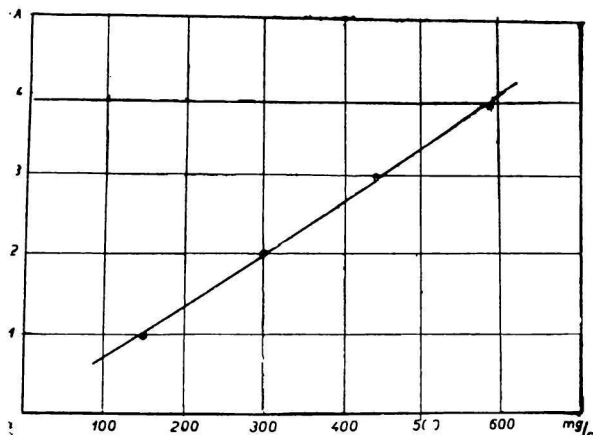
Charakter elektródového deja — identifikácia limitného prúdu metylpotasanu

Závislosť limitného prúdu metylpotasanu od koncentrácie je znázornená na obr. 4.



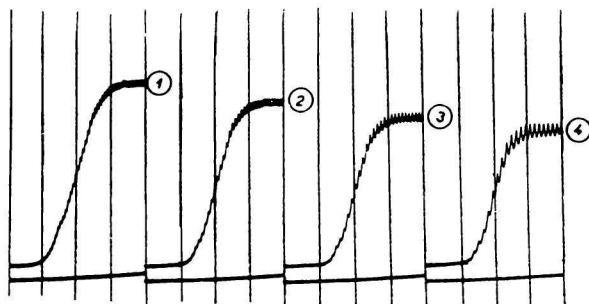
Obr. 4. Koncentrácia a  $i_d$  metylpotasanu.  
 (1)  $2,0 \cdot 10^{-3} M$ ,  $3,84 \mu A$ ; (2)  $1,5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $3,00 \mu A$ ; (3)  $1,0 \cdot 10^{-3} M$ ,  $2,00 \mu A$ ; (4)  $0,5 \cdot 10^{-3} M$ ,  $0,97 \mu A$ ; (5) základný elektrolyt obsahu 50% etylalkoholu (96%), 50% vodného roztoku  $0,1N-H_3BO_3 + 0,1N-LiCl$ ,  $s = \frac{1}{20}$ , abscisa 150 mV.

V uvedenom intervale koncentrácií sa dosiahla lineárna závislosť, ako vidieť z obr. 5.



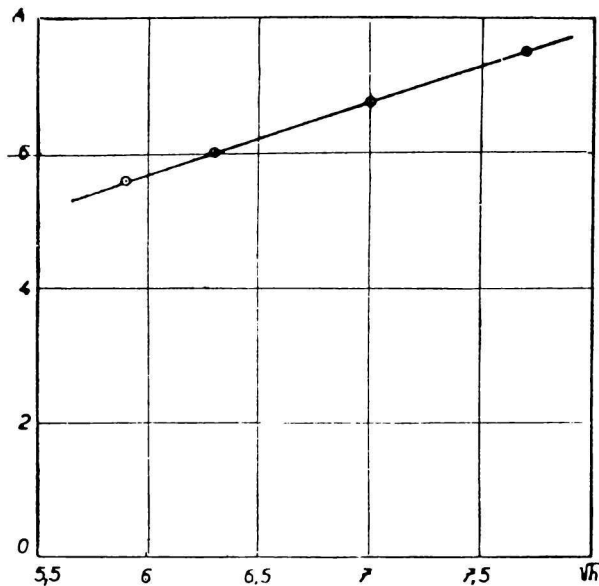
Obr. 5. Diagram závislosti limitného prúdu metylpotasanu od koncentrácie.

Závislosť limitného prúdu metylpotasanu od druhej odmocniny z výšky rezervoáru znázorňuje obr. 6.



Obr. 6. Koncentrácia metylpotasanu  $3,98 \cdot 10^{-3} M$ , výška rezervoáru v cm,  $i_d$  v  $\mu A$ .  
 (1) 60, 7,51; (2) 50, 6,75; (3) 40, 5,99; (4) 35, 5,55,  $s = \frac{1}{40}$ .

Pri vyhodnocovaní sa zanedbala korekcia na povrchové napätie pri ústí kapiláry (obr. 7).



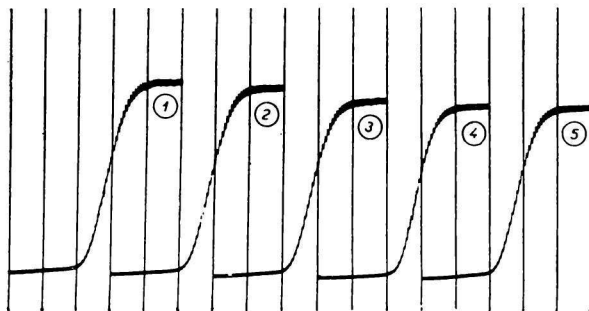
Obr. 7. Diagram závislosti  $i_d$  metylpotasanu od výšky rezervoáru.

Závislosť výrazu  $\log \frac{i_{dk} - i}{-i_{dA} + i}$  od vkladaneho napätia

Lineárna závislosť sa nedosiahla, a preto aj možnosť výpočtov elektrónov zúčastnených na redukcii bola podľa Nernstovej rovnice vylúčená.

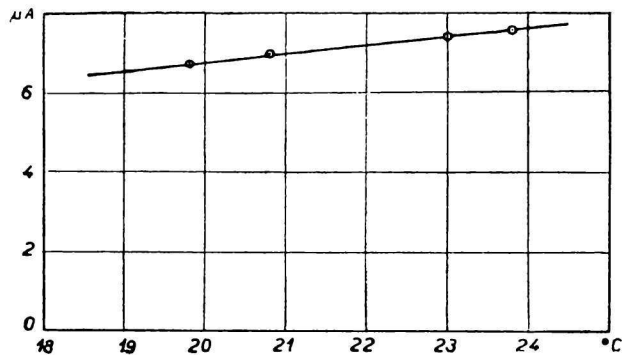
*Závislosť polvlnového potenciálu potasanu od teploty 20—25 °C*

V uvedenej oblasti sa nepozorovali nijaké zmeny polvlnového potenciálu. Závislosť limitného prúdu metylpotasanu od teploty v intervale 20—25 °C je znázornená na obr. 8.



Obr. 8. Koncentrácia metylpotasanu  $3,98 \cdot 10^{-3} M$ , teplota v °C,  $i_d$  v  $\mu A$ .  
 (1) 23,8, 7,58; (2) 23,0, 7,39; (3) 20,8, 7,01; (4) 19,8, 6,75; (5) 19,8, 6,75;  $s = 1/40$ ,  
 priama anóda — ortuťové dno.

Teplotný koeficient limitného prúdu vyhodnotený z obr. 8 je  $+2,5\%/1\text{ °C}$  (obr. 9).



Obr. 9. Diagram závislosti limitného prúdu od teploty.

*Konštanta limitného prúdu I a hodnoty konštánt kapiláry*

Z kalibračnej krivky bola pre priemernú koncentráciu  $0,630 \cdot 10^{-3} M$  a  $i_d$  1,157  $\mu A$  vypočítaná konštanta limitného prúdu podľa vzťahu  $I = 605 n D^{\frac{1}{2}}$  pre:

$$\begin{aligned}
 m &= 2,83 \text{ mg/sek.}, \\
 t &= 1,305 \text{ sek.}, \\
 i_a &= 1,157 \text{ } \mu\text{A}, \\
 c &= 0,630 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \\
 I &= 0,878 \text{ } \mu\text{A/milimól mg}^{\frac{2}{3}} \cdot \text{sek.}^{-\frac{1}{2}}.
 \end{aligned}$$

Z nameraných hodnôt vidieť, že nejde o rýdzo difúzny prúd, pretože teplotný koeficient limitného prúdu presahuje hodnotu 1,6%/1 °C a závislosť výrazu:

$$\log \frac{i_{aK} - i}{-i_a + i}$$

nemá lineárny priebeh.

*Problematika stanovenia technického produktu potasanu a poznatky získané priebehom práce*

Základný elektrolyt sa volil tak, že na polarografickú analýzu pripravený roztok obsahoval 50% obj. etylalkoholu (96%). Tento obsah alkoholu sa volil preto, aby potasan o koncentrácii potrebnej na analýzu sa dokonale rozpustil.

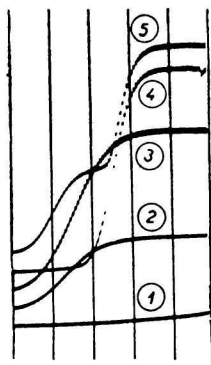
V neutrálnom prostredí v základnom elektrolyte o obsahu 50% etylalkoholu (96%) a 50% 0,1N-LiCl dával čistý preparát potasanu pekne vyvinutú vlnu s  $\frac{E}{2} - 1,677 \text{ V}$  v porovnaní s NKE. Depolarizátor základného elektrolytu Li<sup>+</sup> s polvlnovým potenciálom  $-2,31 \text{ V}$  zaručoval veľmi dobre vyvinutý limitný prúd prebiehajúci rovnobežne s abscisou, keďže kapacitný prúd pri použitej nízkej citlivosti sa neprejavil.

Pri použití toho istého základného elektrolytu pri technickom potasane sa objavili tri vlny, ktoré svedčili o ďalších dvoch polarograficky aktívnych zložkách prítomných v technickom produkte. Prvá z nich mala polvlnový potenciál  $-1,5 \text{ V}$ , druhá  $-1,6 \text{ V}$  a tretia so slabo vyvinutým limitným prúdom sa nedala vôbec vyhodnotiť. Skreslenie limitného prúdu najnegatívnejšej vlny bolo spôsobené dopolarizátorom základného elektrolytu Li<sup>+</sup>, ktorý pre túto zložku s vysoko negatívnym potenciálom nevyhovoval. Jednotlivé vlny boli identifikované takto: Stredná vlna pridaním alkoholického roztoku potasanu stúpala. Polvlnový potenciál sa úplne zhodoval s nameraným potenciálom pri čistom preparáte potasanu  $-1,677 \text{ V}$  v porovnaní s NKE. O tretej vlně sa dalo predpokladať, že patrí 4-metyl-7-hydroxykumarínu, ktorý ako nezreagovaný



môže byť v technickom produkte prítomný. Domnienka bola experimentálne potvrdená zvýšením tretej vlny úmerne so zvýšením koncentrácie 4-metyl-7-hydroxykumarínu.

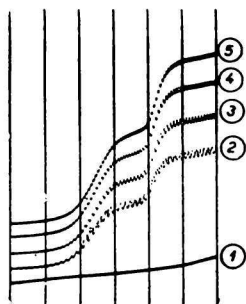
V technickom produkte potasanu sa predpokladá prítomnosť určitého nezreagovaného množstva O,O-dietylchlórtiofosfátu. Po pridaní alkoholického roztoku O,O-dietylchlórtiofosfátu prvá vlna síce stúpla, ale na úkor výšky vlny potasanu. Vykonalo sa niekoľko pokusov s premenlivou koncentráciou O,O-dietylchlórtiofosfátu a jeho zmesi s potasanom (obr. 10).



Obr. 10.

(1) Základný elektrolyt: 50% etylalkoholu (96%), 50% vodný roztok 0,1N-LiCl + 0,1 NH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; (2) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PSCl o koncentracii 84,5 mg/l; (3) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PSCl o koncentracii 169 mg/l; (4) potasan koncentracii 1186 mg/l; (5) potasan o koncentracii 1186 mg/l + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PSCl o koncentracii 84,5 mg/l;  $s = 1/50$ , abscisa 125 mV, začiatok krivky — 1,118 V, anóda STE.

Na základe výsledkov na obr. 10 (krivka 2 a 3) sa zdalo, že vlna s polvlnovým potenciálom  $-1,5$  V prislúcha O,O-dietylchlórtiofosfátu. Polvlnový potenciál sa zhodoval s  $\frac{E}{2}$  pozitívnejšej vlny predchádzajúcej potasan, ktorá sa objavuje pri analýze technického produktu. Táto domnienka je dokázaná na obr. 10. Ďalej sa zistilo, že zvýšením koncentrácie O,O-dietylchlórtiofosfátu úmerne ubúda výšky vlny potasanu, zatiaľ čo súčet výšok oboch vln zostáva konštantný. Bolo treba zistiť, akého charakteru je pozitívnejšia vlna a jej limitný prúd. Adsorpčný charakter bol vylúčený zistením pozitívneho teplotného koeficientu limitného prúdu a závislosť od výšky rezervoáru svedčila o difúznom charaktere elektródového deja (obr. 11).



Obr. 11. Závislosť limitných prúdov technického potasanu o koncentrácii 594 mg/l od výšky rezervoáru.

Krivky (2) (3) (4) (5) zodpovedajú výškam rezervoáru 60, 50, 40, 30 cm, abscisa 125 mV, anóda STE.

(1) Základný elektrolyt: 50% etylalkoholu (96%) + 50% 0,1N-LiCl.

Pri skúmaní závislosti polvlnového potenciálu pozitívnejšej vlny od pH sa zistilo, že už v prostredí, ktorého pH je 7,6, úplne zaniká, objavuje sa iba v slabo kyslom a neutrálnom netlmenom prostredí. Ten istý zjav sa pozoroval pri samej vlně O,O-dietylchlórtiofosfátu v uvedených prostrediach. Dosiagnuté výsledky ukazovali možnosť polarografického stanovenia O,O-dietylchlórtiofosfátu v slabo kyslom a neutrálnom prostredí. Zistilo sa však, že vlny nie sú reprodukovateľné a ich výška závisí od doby prechovávanía alkoholického roztoku O,O-dietylchlórtiofosfátu. Čerstvo pripravený alkoholický roztok nedával v uvedenej oblasti nijakú vlnu. Priebeh bol úplne totožný s krivkou základného elektrolytu. Tým sa dokázalo, že vlna s polvlnovým potenciálom  $-1,5$  V patrí produktu reakcie O,O-dietylchlórtiofosfátu s etylalkoholom. Prebieha esterifikácia, pričom vzniká O,O,O-trietyltiofosfát a ekvivalentné množstvo HCl podľa rovnice:

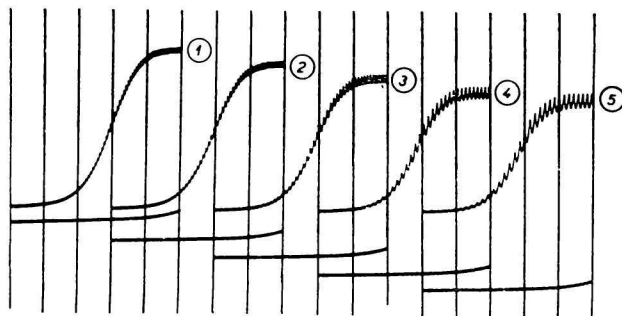


Uvoľnené vodíkové ióny dobre disociovaněj kyseliny solnej sa objavia vo forme vodíkovej vlny v slabo kyslom alebo neutrálnom netlmenom prostredí podľa elektródového deja  $H^+ + e = H$  s polvlnovým potenciálom  $-1,5$  V Charakter elektródového deja produktu esterifikácie O,O-dietylchlórtiofosfátu bol preskúmaný závislosťou limitného prúdu od výšky rezervoáru (obr. 12 a, b).

Esterifikácia sa dá pohodlne sledovať polarograficky na základe vzostupu vlny vodíka počas esterifikácie.

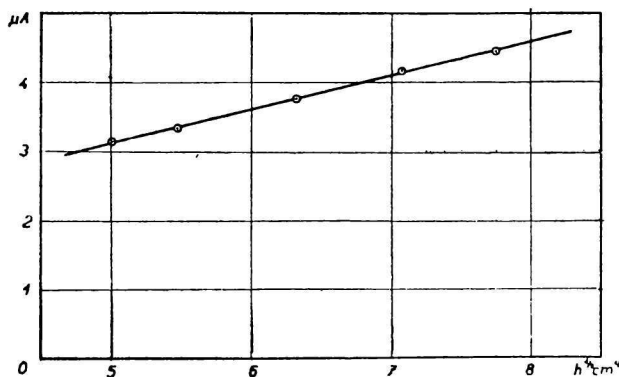
Domnienka vzniku vodíkovej vlny bola potvrdená experimentálne tak, že sa do polarografickej nádobky postupne pridával alkoholický 0,01N-HCl. Alkoholický roztok 0,01N-HCl bol pripravený doplnením 10 ml 0,1N-HCl

etylalkoholom (96%) na 100 ml, takže polarografovaný roztok okrem HCl obsahoval 50% etylalkoholu (96%) a 50% vodného roztoku 0,1N-LiCl + 0,1N-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.



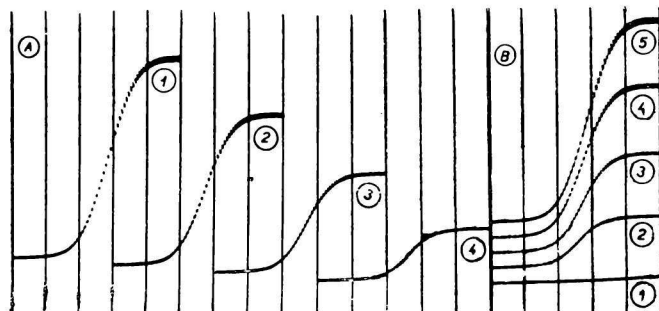
Obr. 12a. Koncentrácia alkoholického roztoku O,O-dietylchlórtiofosfátu  $0,595 \cdot 10^{-3} M$ ,  $s = \frac{1}{50}$ , abscisa 125 mV, začiatok krivky  $-0,990 V$ , anóda STE, krivky (1) (2) (3) (4) (5) zodpovedajú výškam rezervoáru 60, 50, 40, 30, 20 cm. Základný elektrolyt obsahoval 2 ml etylalkoholu (96%), 5 ml 0,2N-LiCl + 5 ml 0,2N-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Bol registrovaný pri uvedených výškach rezervoáru.

Takto zistená kalibračná krivka s HCl môže slúžiť na vyhodnotenie percentuálneho obsahu esterifikovaného O,O-dietylchlórtiofosfátu. Pri stanovení kalibračnej krivky HCl nešlo o radové zmeny v koncentrácii H<sup>+</sup>, preto sa polvnoový potenciál pohybuje v oblasti  $-1,1 V$  v porovnaní s NKE. Zmena



Obr. 12b. Závislosť limitného prúdu produktu esterifikácie (HCl) od druhej odm. z výšky rezervoáru.

polvlnového potenciálu vplyvom zmeny koncentrácie v rozmedzí  $2 \cdot 10^{-3}$  —  $0,25 \cdot 10^{-3} M$  po vylúčení činiteľa  $\frac{i_d}{2} \cdot R_s$  je asi 30 mV (obr. 13).



Obr. 13. Časť A. Koncentrácia pridanej HCl v milimóloch/l,  $i_d$  v  $\mu A$ .

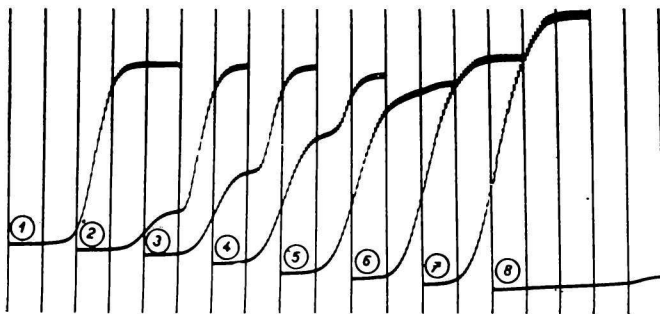
(1) 2,0, 13,60; (2) 1,5, 10,10; (3) 1,0, 6,49; (4) 0,5, 3,08.

(1) Časť B je základný elektrolyt spoločný aj pre časť A o zložení: 50% etylalkoholu (96%) + 50% 0,1N-LiCl + 0,1N- $H_3BO_3$ . Časť B, krivky (1) (2) (3) (4) (5) obsahujú tú istú koncentráciu HCl a slúžia na vyhodnotenie zmeny  $\frac{E}{2}$  vplyvom koncentrácie;

$s = 1/70$ , abscisa 150 mV, začiatok krivky  $-0,905 V$ , anóda STE.

Vychádzajúc zo získaných poznatkov je jasné, že pozitívnejšia vlna v technickom produkte je spôsobená kyselinou solnou, ktorá vzniká esterifikáciou prítomného O,O-dietylchlórtiofosfátu etylalkoholom.

Ako ďalší dôkaz tejto domnienky boli registrované krivky potasanu za prítomnosti HCl rôznej koncentrácie v slabom kyslom netlmenom prostredí. Ako vidieť z obr. 14, krivky majú ten istý priebeh ako pri technickom potasanu (obr. 14).

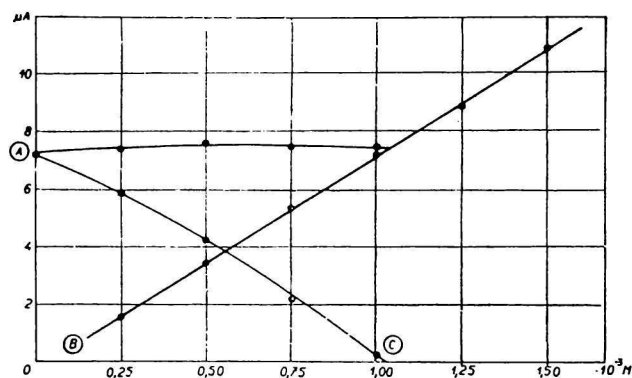


Obr. 14. Závislosť limitného prúdu potasanu od koncentrácie HCl.

krivka č.	koncentrácia v milimóloch/l potasanu	koncentrácia v milimóloch/l HCl	$i_d$ $\mu\text{A}$ potasanu	$i_d$ $\mu\text{A}$ HCl
1	3,62	0,0	7,2	0,0
2	3,62	0,25	5,87	1,53
3	3,62	0,50	4,21	3,44
4	3,62	0,75	2,17	4,35
5	3,62	1,00	0,25	7,27
6	3,62	1,25	0,0	8,92
7	3,62	1,50	0,0	10,90

8 základný elektrolyt: 50 % etylalkoholu (96 %) + 50 % 0,1N-LiCl + 0,1N-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;  $s = 1/40$ , abscisa 125 mV, začiatok kriviek potasan + HCl —0,999 V, začiatok krivky potasanu —1,118 V, anóda STE.

Grafické znázornenie hodnôt z obr. 14 je na obr. 15.



Obr. 15.

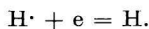
A. závislosť súčtu  $i_d$  potasanu a  $i_d$  HCl od koncentrácie HCl; B závislosť  $i_d$  H<sup>+</sup> od koncentrácie HCl; C závislosť  $i_d$  potasanu od koncentrácie HCl.

Z uvedeného vyplýva, že pozitívnejšia vlna s koncentráciou H<sup>+</sup> vzrastá, zatiaľ čo vlna potasanu klesá, pritom však súčet oboch vln ostáva konštantný, rovný  $i_d$  potasanu bez pridania HCl (obr. 15, krivka A). Tento zjav je možný v neutrálnom alebo v slabo kyslom netlmenom prostredí. V alkalickom prostredí sa nemôže objaviť pre okamžitú neutralizáciu kyseliny solnej.

### Diskusia

Z uvedeného by sa dalo predpokladať, že vlastnému elektródovému deju, elektroredukciu potasanu, charakterizovanému polvlnovým potenciálom —1,677 V v porovnaní s NKE, predchádza redukcia polarograficky účinnej

skupiny časti potasanu v bezprostrednej blízkosti kvapkovej elektródy. Aktívny atómový vodík, spôsobujúci priamou redukciou polarografickú inaktiváciu časti potasanu, je produktom elektródového deja, elektroredukcie iónov  $H^{\cdot}$  pri  $\frac{E}{2} = 1,5$  V podľa rovnice:



Množstvo potasanu inaktivovaného priamou redukciou závisí od analytickej koncentrácie  $H^{\cdot}$  V priesečníku dvoch priamok, ako vidieť z obr. 15, je všetok potasan okolo kvapky inaktivovaný, a preto v tomto bode vlna potasanu úplne zanikla. Ďalším prídavkom kyseliny difúzny prúd vodíkovej vlny rastie úmerne s koncentráciou  $H^{\cdot}$ , elektródový dej potasanu pri  $-1,677$  V zanikol, prebieha iba dej  $H^{\cdot} + e = H$  pri  $-1,5$  V (obr. 15, krivka B).

#### *Možnosti stanovenia O,O-dietylchlórtiofosfátu v technickom produkte potasanu*

Z uvedených pokusov vyplýva, že je možné nepriame stanovenie O,O-dietylchlórtiofosfátu samého alebo v technickom produkte potasanu. Predpokladom je nechať prebehnúť esterifikáciu do konca (výška vlny sa s časom nemení) a porovnať vzniknutú vlnu so štandardom za tých istých podmienok.

#### *Kvantitatívne stanovenie O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl-(7))-tiofosfátu za prítomnosti O-etyl-O-bis(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu (ďalej uvádzaný ako bispotasan)*

Technický produkt potasanu môže obsahovať menšie množstvo bispotasanu. Zistilo sa, že polvlnový potenciál bispotasanu sa prakticky nelíši od potasanu. Zmena pH podobne ako pri potasane nemá vplyv na polvlnový potenciál. Z toho dôvodu vlny oboch zložiek úplne koincidujú, takže polarografická metóda by bola zaťažená chybou súčasného stanovenia prítomného bispotasanu. Pritom chyba by bola takmer dvojnásobná vzhľadom na molárnu koncentráciu prítomného bispotasanu, lebo obsahuje dve polarograficky aktívne skupiny.

Stanovenie potasanu vedľa bispotasanu sa zakladá na malej rozpustnosti bispotasanu v etylalkohole.

#### Princíp metódy

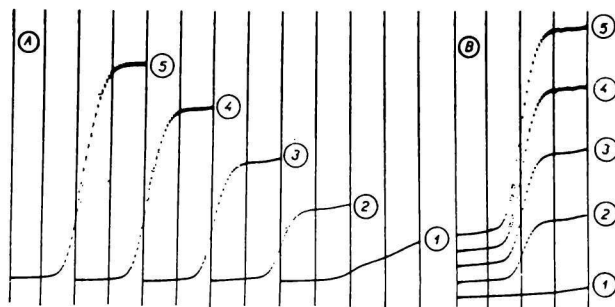
Alkoholický roztok technického potasanu sa za izbovej teploty nasýti bispotasanom. Súčasne sa pripraví nasýtený alkoholický roztok bispotasanu. Rozpustený bispotasan v alkoholickom roztoku vzorky sa prejaví zvýšením limitného prúdu, ale v rovnakej miere ako pri základnom elektrolyte obsahu-

júcom rozpustenú časť bispotasanu sa zvýšenie limitného prúdu bispotasanom v technickej vzorke eliminuje vo forme aditívnej konštanty.

### Experimentálny dôkaz

Boli registrované krivky potasanu bez pridania bispotasanu (obr. 16, časť B) a krivky po pridaní bispotasanu ku vzorke a k základnému elektrolytu (obr. 16, časť A).

Po odpočítaní aditívnej konštanty spôsobenej bispotasanom sú kalibračné krivky prakticky rovnaké.



Obr. 16. Časť A. Krivky (1) (2) (3) (4) (5) obsahujú 50% 0,1N-LiCl + 50% etylalkoholu (96%) nasýteného bispotasanom a potasan v koncentráciách 1,21, 2,43, 3,65, 4,87 milimólov/l. Časť B. Koncentrácie potasanu sú nezmenené, etylalkohol neobsahuje bispotas.

### *Možnosti stanovenia 4-metyl-7-hydroxykumarínu*

Ako sa predbežným výskumom zistilo, 4-metyl-7-hydroxykumarín dáva vlnu s polvlnovým potenciálom asi o 200 mV negatívnejším ako potasan. To umožňuje jeho stanovenie v technickom produkte potasanu. V tomto prípade je potrebné ako depolarizátor základného elektrolytu použiť tetrametyl-amóniumhydroxyd.

### *Analýza technického produktu potasanu*

#### Pracovný postup

Naváži sa asi 150 mg technickej vzorky potasanu, pridá sa ku nej niekoľko kryštálikov bispotasanu a doplní sa v 25 ml odmerke po známku. Súčasne sa pridá bispotasany do čistého etylalkoholu. Oba roztoky sa nasýtia za izbovej teploty; nerozpustený bispotasany sa usadí na dne odmerky.

### *Zloženie základného elektrolytu*

V 100 ml 1*N*-tetrametylamóniumhydroxydu sa rozpustí 12,3 g kyseliny boritej a doplní sa vodou na 1 liter. Do pripraveného roztoku sa pridá 800 ml etylalkoholu (96%). Pripravený základný elektrolyt treba schladiť na izbovú teplotu.

Pipetuje sa priamo do Novákovej nádobky 2 ml alkoholického roztoku potasanu + 8 ml základného elektrolytu. Začiatok krivky je  $-1,4$  V Súčasne sa registruje krivka štandardu a základného elektrolytu po pridaní 2 ml etylalkoholu nasýteného bispotasanom. Po odpočítaní prúdu základného elektrolytu od celkového limitného prúdu dostaneme  $i_a$  patriaci potasanu, ktorý vyhodnotíme pomocou štandardu.

Autor ďakuje laureátom štátnej ceny inž. V Tichému, dr. R. Smržovi a ich spolupracovníkom za ochotné poskytnutie štandardných látok potrebných na analýzu a za rady týkajúce sa prítomnosti cudzích látok v technickom produkte.

### **Súhrn**

Bola vypracovaná metóda polarografického stanovenia O,O-dietyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu (*potasanu*) a jeho analógu O,O-dimetyl-O-(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu za prítomnosti polarograficky aktívnych zložiek 4-metyl-7-hydroxykumarínu, O,O-dietylchlórtiofosfátu a O-etyl-O,O-bis(4-metylkumarinyl(7))-tiofosfátu v technickom produkte.

Vykonan sa polarografický výskum uvedených zložiek na čistých preparátoch a na základe zistených polarografických vlastností sa vypracovala úplná polarografická analýza technického produktu. Vplyv cudzích zložiek bol vhodne volenými podmienkami eliminovaný, takže neskresľujú výsledok stanovenej zložky. Tým, že boli preskúmané polarografické vlastnosti aj ostatných prítomných zložiek, bola metóda doplnená o stanovenie všetkých prítomných polarograficky aktívnych zložiek samých i vedľa seba. Súčasne sa zistilo, že vlna objavujúca sa v technickom produkte potasanu v neutrálnom prostredí o  $\frac{E}{2} = 1,5$  V patrí produktu esterifikácie O,O-dietylchlórtiofosfátu s etylalkoholom (HCl); je teda vodíkovou vlnou.

### **ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ О,О-ДИЭТИЛ-О-(4-МЕТИЛ-КУМАРИНИЛ(7)-ТИОФОСФАТА**

**ИОСИФ КОВАЧ**

*Научно-исследовательский институт агрохимической технологии, Братислава*

### **Выводы**

Разработан метод полярографического определения, O,O-диэтил-О-(4-метилкумаринил(7))-тиофосфата (потасана) и его аналога O,O-диметил-О-(4-метилкумаринил(7))-тиофосфата в присутствии полярографически действующих компонентов в техническом



продукте 4-метил-7-оксикумарина, 0,0-диэтилхлортиофосфата и 0-этил-0,0-бис(4-метилкумаринил(7))-тиофосфата.

Полярнографическим путем исследовались упомянутые составные части с применением чистых препаратов. На основании определенных полярнографических свойств разработан полный полярнографический анализ технического продукта. Влияние посторонних компонентов устранено при подходящих условиях опыта. Таким образом результат определения данного компонента не искажается. Расследовались также полярнографические свойства остальных присутствующих составных частей. Таким образом метод пополнен определением всех присутствующих полярнографически действующих компонентов, одних, а также в присутствии примесей. Одновременно определено что волна, возникающая в техническом продукте потасана в нейтральной среде с  $\frac{E}{2} =$

1,5 вольт принадлежит продукту этерификации 0,0-диэтилхлортиофосфата с этиловым спиртом (HCl). Она является таким образом волной водорода.

Получено в редакции 13-го марта 1954 г

## POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON O,O-DIÄTHYL-O-(4-METHYLCUMARINYL(7))-THIOPHOSPHAT

JOZEF KOVÁČ

*Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie*

### Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur polarographischen Bestimmung von O,O-Diäthyl-O-(4-methylcumarinyl(7))-thiophosphat, des sogen. Potasanes, ausgearbeitet, desgleichen zur Bestimmung des Analogons O,O-Dimethyl-O-(4-methylcumarinyl(7))-thiophosphats, usw. in Gegenwart polarographisch aktiver Bestandteile im technischen Produkte, wie 4-Methyl-7-hydroxycumarin, ferner O,O-Diäthylchlorthiophosphat und O-Äthyl-O,O-bis(4-methylcumarinyl(7))-thiophosphat.

Es wurden zunächst die angeführten Bestandteile in Form reiner Präparate der polarographischen Forschung unterworfen und auf der Grundlage der erhaltenen polarographischen Eigenschaften wurde eine polarographische Gesamtanalyse des technischen Produktes ausgearbeitet. Der Einfluss der Fremdbestandteile wurde durch entsprechend gewählte Versuchsbedingungen eliminiert, so dass diese nicht mehr das Ergebnis des festgestellten Bestandteiles verzeichnen können. Dadurch, dass die polarographischen Eigenschaften auch der übrigen anwesenden Bestandteile überprüft wurden, konnte diese Methode ergänzt werden durch die Bestimmung aller anwesender polarographisch aktiver Bestandteile für sich und nebeneinander.

Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die Stufe, die im technischen Produkte Potasan im neutralen Gebiete um  $\frac{E}{2} = -1,5$  V auftritt, dem Produkte der Veresterung von O,O-Diäthylchlorthiophosphat mit Äthylalkohol zukommt (HCl), also eine Wasserstoffstufe ist.

In die Redaktion eingelangt den 13. III. 1954

### LITERATÚRA

1. Tichý V., Chem. zvesti 7—8, 439—482 (1953).
2. Březina M., Zuman P., *Polarografie v lékařství, biochemii a farmacii*, Praha 1952, 174.

Došlo do redakcie 13. III. 1954