

201. Eine Ultrarot-spektroskopische Methode zur quantitativen Analyse von Trikresyl-phosphaten

von E. Ganz.

(29. X. 45.)

Die Tri-ortho-Modifikation der technisch recht häufig verwendeten Trikresyl-phosphate ist sehr toxisch. Sie führt zu schweren Lähmungserscheinungen¹⁾ (Apiolvergiftungen²⁾).

Die quantitative chemische Analyse ist für Serienuntersuchungen recht zeitraubend. Nach der Verseifung des Isomerengemisches wird von den entstandenen Kresolen die ortho-Komponente durch fraktionierte Destillation im Vakuum abgetrennt, der meta-Anteil als Trinitro-m-kresol und der para-Gehalt als Differenz bestimmt. Die quantitative Erfassung kleinerer Anteile ist ungesichert und auch eine kolorimetrische, sich auf die Indophenolreaktion gründende Bestimmung geringer ortho-Gehalte konnte nicht vollständig befriedigen.

Die üblichen physikalischen Trennungs- und Bestimmungs-Methoden führten bei diesen Isomerengemischen nicht zum Ziel. Die Ultraviolett-Absorptionsspektren der Tri-ortho-, -meta- und -para-Kresyl-phosphate unterscheiden sich so wenig, dass damit auch nur eine qualitative Analyse von Gemischen ausgeschlossen ist. Dagegen war bekannt, dass die Ultrarot-Absorptionsspektren der 3 Kresole ausgesprochene Unterschiede zeigen³⁾, auf Grund welcher *Whiffen*, *Torkington* und *Thompson*⁴⁾ quantitative Bestimmungen in ternären Isomerengemischen durchführen konnten.

Bei der Veresterung eines Kresolgemisches können jedoch bis zu 10 verschiedene isomere Trikresyl-phosphate entstehen. Die in Fig. 1 wiedergegebenen Originalregistrierungen⁵⁾ der Transparenz ca. 0,02 mm dicker Kresol- und Trikresyl-phosphat-Schichten im Spektralbereich 11–15 μ zeigen aber, dass die Banden bei 13,2, 12,8 und 12,2 μ von ortho-, meta- und para-Kresol bei der Veresterung erhalten bleiben, währenddem andere Banden, z. B. meta 11,5 μ , erst im Ester auftreten und deshalb vom o-, m-, p-Anteil jeder einzelnen Molekel beeinflusst werden dürften.

¹⁾ R. Staehelin, Schweiz. med. Wschr. **71**, 1 (1941); F. Humpe, Münchener med. Wschr. **89**, 448 (1942).

²⁾ H. Jagdhold, Sammlg. v. Vergiftungsfällen **4**, 125 (1933), *ibid.* **5**, 1 (1934).

³⁾ J. Lecomte, J. Phys. Rad. **9**, 13 (1938).

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. **41**, 200 (1945).

⁵⁾ Eine Beschreibung der für analytische Zwecke konstruierten, vollautomatischen Ultrarot-Spektralapparatur erscheint demnächst in den *Helv. phys. acta.*

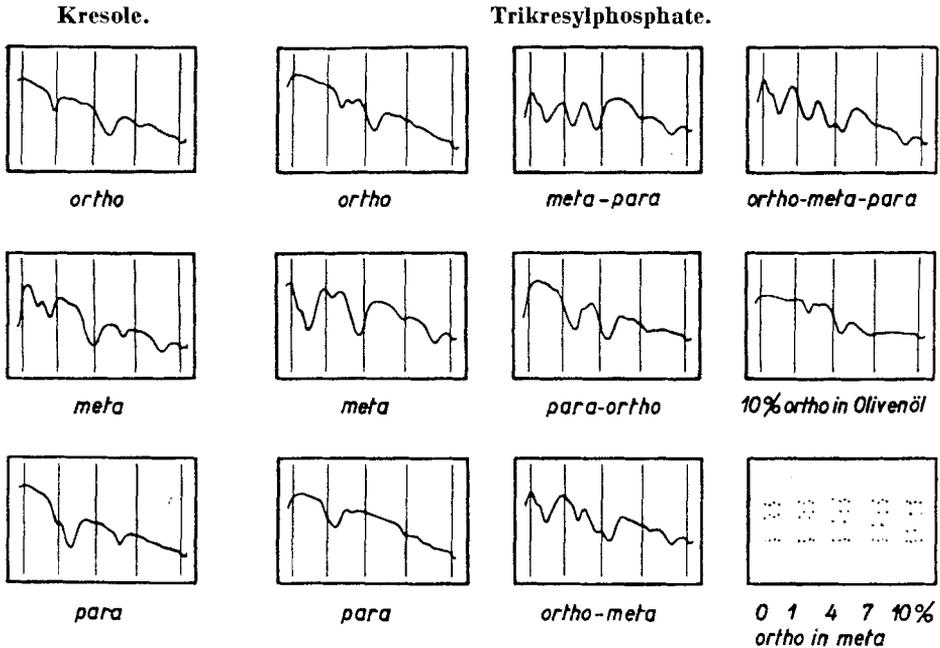


Fig. 1.

Registrierungen der Transparenz ca. 0,02 mm dicker Schichten. Die Vertikalstriche bedeuten Wellenlängenmarken bei 11, 12, 13, 14 und 15 μ .

Unter Benutzung der 3 zuerst erwähnten Banden lässt sich das Problem analog dem chemischen Verfahren auf die Analyse eines Dreistoffgemisches reduzieren, wobei natürlich nur die summarischen ortho-, meta- und para-Gehalte bestimmt werden können.

Die 3. Kolonne von Fig. 1 zeigt die Spektren binärer Gemische, welche je die links daneben stehende Komponente nicht enthalten, und in der oberen rechten Ecke ist die Kurve einer aus etwa gleichen Teilen zusammengesetzten ternären Probe wiedergegeben. Aus den sich wesentlich unterscheidenden Spektren erhält man sofort einen Überblick der approximativen Zusammensetzung der Probe. Die toxische Komponente kann auch in Olivenöl 10-fach verdünnt noch leicht festgestellt werden. Der Zeitaufwand pro Aufnahme beträgt knapp 10 Minuten.

Zur quantitativen Bestimmung werden Eichkurven mit Proben bekannter Zusammensetzung aufgenommen. Da die Absorptionströge nach jeder Analyse zur Reinigung zerlegt werden müssen und die kleinen Schichtdicken deshalb nicht genügend konstant gehalten werden können, muss eine Messgröße gesucht werden, welche von der Schichtdicke unabhängig ist. Die experimentelle Überprüfung mit Schichtdicken von ca. 0,01 bis 0,05 mm ergab für eine Probe bestimmter Zusammensetzung wie zu erwarten konstante Werte der Verhältnisse U und V.

$$U = \frac{\log (I_0/I)_{13,2 \mu \text{ (ortho)}}}{\log (I_0/I)_{12,8 \mu \text{ (meta)}}} \quad \text{und} \quad V = \frac{\log (I_0/I)_{12,2 \mu \text{ (para)}}}{\log (I_0/I)_{12,8 \mu \text{ (meta)}}}$$

I_0 : Intensität der in den Absorptionstrog einfallenden Strahlung.

I : Intensität der aus dem Absorptionstrog austretenden Strahlung.

Die untersuchten technischen Gemische enthalten in der Regel mindestens zu $\frac{1}{3}$ meta-Verbindungen. Bei kleinen meta-Gehalten müsste eine andere Komponente als Bezugsgrösse verwendet werden. Dieses Verfahren ist der Methode der inneren Standardisierung bei der quantitativen Emissionsspektralanalyse der Metalle sehr ähnlich.

Die Aufnahmen für die quantitativen Analysen erfolgen punktweise an den Stellen der oben erwähnten Maxima, wobei zur Erreichung der optimalen Analysengenauigkeit die Schichtdicken so zu wählen sind, dass die Werte von $\log I_0/I$ im Bereich von etwa 0,3—0,6 liegen. Die Registrierungen des Nullpunktes sowie der Ausschläge I und I_0 des Anzeigeeinstrumentes werden zur Erhöhung der Genauigkeit wiederholt. In der unteren Ecke rechts von Fig. 1 sind solche Messungen von meta-Trikresyl-phosphat mit 1—10-proz. ortho-Zusätzen reproduziert. Zur Bestimmung dieser kleinen ortho-Gehalte müssen die Schichtdicken auf 0,05 mm vergrössert werden. Die Absorption des Maximums $12,8\mu$ (meta) wird dabei so gross, dass sie nicht mehr genügend genau bestimmt werden kann. Als Bezugsgrösse für ortho-Gehalte unter 5% wird deshalb eine auf der kurzwelligen Seite der meta-Bande gelegene Stelle der Absorptionskurve ($12,6\mu$) benutzt. Die Grenze der quantitativen Bestimmbarkeit von ortho-Trikresyl-phosphat liegt bei etwa 0,5%, wenn an Stelle von U die Messgrösse

$$W = \frac{\log (I_0/I)_{13,2 \mu \text{ (ortho)}}}{\log (I_0/I)_{12,6 \mu \text{ (meta)}}}$$

verwendet wird.

Die Verunreinigungen der fast farblosen bis gelbbraunen Proben sind für die Aufstellung der in Fig. 2 dargestellten Eichkurven U und V ohne Einfluss. Dagegen muss die zu U analoge Eichkurve W für kleine ortho-Gehalte mit solchen Gemischen ermittelt werden,

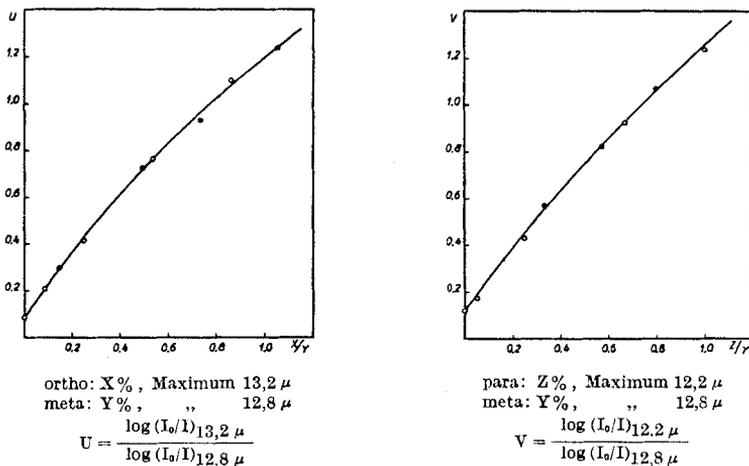


Fig. 2.
Eichkurven.

welche den gleichen Reinheitsgrad wie die nachher zu analysierenden Produkte besitzen. Die Messgrößen U und V sind dem Verhältnis X/Y bzw. Z/Y in erster Näherung proportional, wobei X , Y , Z den ortho-, meta- bzw. para-Gehalt in Prozenten bedeutet. Die Abweichung von einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden ist durch die Untergrundabsorption bedingt und nicht etwa durch eine Ungültigkeit des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes. Die Messpunkte mit leerem Kreis wurden mit binären, die vollausgefüllten mit ternären Gemischen ermittelt. Alle Punkte liegen auf derselben Kurve. Die Bestimmung des Verhältnisses von zwei Komponenten wird demnach durch den Gehalt an der Dritten nicht beeinflusst.

Aus den Verhältnissen X/Y und Z/Y lassen sich die X -, Y -, Z -Gehalte an ortho-, meta- und para-Trikresyl-phosphat leicht errechnen. Besonders einfach wird die Auswertung von Serienanalysen durch Verwendung des in Fig. 3 dargestellten Nomogramms. Von den parallel zu zwei Schenkeln des ternären Koordinatenpapiereres aufgetragenen X/Y - und Z/Y -Masstäben werden Gerade in die gegenüberliegenden Ecken gezogen. Die Koordinaten des Schnittpunktes ergeben die 3 gesuchten Gehalte. Eine ganze Analyse erfordert einen Zeitaufwand von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden, der sich bei Serienanalysen noch beträchtlich reduzieren lässt. Der auf den Einzelgehalt bezogene Fehler beträgt 5 bis maximal 10 %.

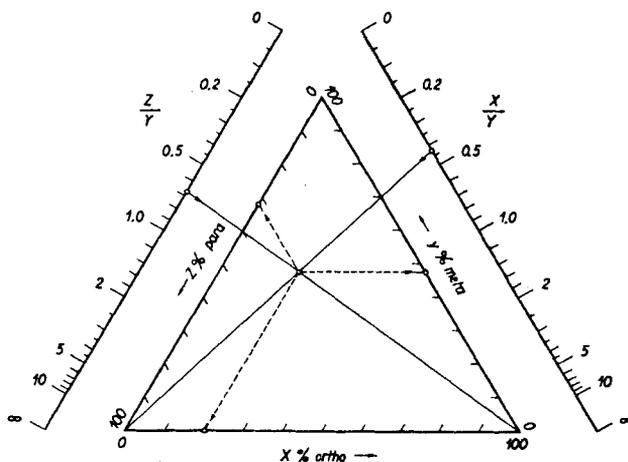


Fig. 3.

Nomogramm für die Auswertung.

Der Verfasser ist der *K.T.A.* für die Freigabe dieser Arbeit zur Publikation zu bestem Dank verpflichtet.

Wimmis, Laboratorium der Kriegstechnischen Abteilung.