

Beitrag zur Analyse von Thiophosphorsäureester-Präparaten

Von H. MELTZER

Aus der Biologischen Zentralanstalt Berlin

Die außerordentlich gute Wirksamkeit und vielseitige Verwendbarkeit der Thiophosphorsäureester gegen zahlreiche Schädlinge hat zu einer ganzen Reihe von Veröffentlichungen über die Analytik der Wirkstoffe und Handelspräparate geführt. Zu den bekanntesten Methoden gehören z. B. die colorimetrischen Bestimmungen nach KETELAAR und HELLINGMAN, AVERELL und NORRIS sowie ZEUMER und FISCHER. Während BOWEN und EDWARDS polarographisch arbeiten, beschreibt SCHÖNAMSGRUBER ein potentiometrisches Verfahren, O'KEEFFE und AVERELL wenden dagegen eine titrimetrische Methode an. Den größten Anklang fanden bisher die colorimetrischen Bestimmungen, die neben einer höheren Empfindlichkeit auch den Vorteil besitzen, daß eine mögliche Verunreinigung durch p-Nitrophenol hierbei nicht mit erfaßt wird.

Erwähnenswert ist noch ein Verfahren von SCHOMBERG zur Bestimmung von Parathion durch Extraktion des Wirkstoffs mit Äther oder Petroläther, Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, Oxidation mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ und weitere Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure mit Molybdat.

Nach VOGT lassen sich Thiophosphorsäureester quantitativ bestimmen, indem der in diesen Verbindungen enthaltene Schwefel durch geeignete Vorbehandlung als Bariumsulfat gravimetrisch ermittelt wird. Hieraus ergibt sich durch Umrechnung der Gehalt an Thiophosphorsäureester. Diese einfache Methode führt allerdings nur in den wenigsten Fällen zu brauchbaren Ergebnissen. Meistens enthalten flüssige Zubereitungen der Ester-Handelspräparate erhebliche Mengen sulfurierter Öle deren Schwefelgehalt bei diesem Verfahren mit erfaßt wird und daher viel zu hohe Sulfatwerte ergibt.

Zur Analyse der Handelspräparate, bei denen der Wirkstoff in verhältnismäßig hoher Konzentration vorliegt, dürfte wegen der einfachen und von Colorimeter oder Potentiometer unabhängigen Arbeitsweise eine titrimetrische Bestimmung gute Dienste leisten. Anschließend soll ein solches Verfahren beschrieben werden, das auf der bromometrisch-jodometrischen Titrationsmethode beruht und zu genauen Ergebnissen geführt hat.

Im Prinzip eignet sich die nun folgende Analyse sowohl für pulverförmige als auch für flüssige Zubereitungen der üblichen Handelspräparate. Der einzige Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß eine evtl. vorhandene und unerwünschte Anwesenheit von freiem p-Nitrophenol mit erfaßt wird und daher den Umständen entsprechend in Abzug zu bringen wäre. Die Vorteile sind: einfache Durchführung ohne kostspielige Spezialgeräte, ein scharfer Umschlagspunkt und eine Genauigkeit von 1–2 Tropfen bei der Titration.

Da festgestellt wurde, daß die üblichen Handelszubereitungen nur sehr geringe Mengen von freiem p-Nitrophenol enthalten [GLANG] dürfte sich die gesonderte Feststellung dieses Anteils in den meisten Fällen erübrigen.

Um freies p-Nitrophenol zu bestimmen, benötigt man nach KUPPE eine etwa 10 g Wirkstoff entsprechende Menge Fertigpräparat, wobei nach einer Vorbehandlung mit Tetrachlorkohlenstoff anschließend verdünnte Natriumbicarbonatlösung zur Verseifung verwendet wird. Nach demselben Prinzip arbeiten auch O'KEEFFE und AVERELL, nur verwenden sie zur Extraktion Äther statt Tetrachlorkohlenstoff.

Wie bereits von SCHÖNAMSGRUBER nachgewiesen wurde, läßt sich der Wirkstoff (Thiophosphorsäure-dimethyl- bzw. Diäthyl-p-nitrophenylester) durch Verseifen mit NaOH bei 100° C in einem Lösungsmittel (z. B. Aceton) schon nach einer Stunde quantitativ in p-Nitrophenolnatrium und die entsprechende Dialkylthiophosphorsäure spalten.

Zur folgenden Analyse der Handelspräparate wird der Weg über die Spaltung des Esters und die quantitative Bestimmung des dabei entstehenden p-Nitrophenols beschritten. Durch Einwirkenlassen einer bestimmten Menge Brom und Messen vom übrigbleibenden Brom läßt sich p-Nitrophenol maßanalytisch bestimmen. Die Menge des eigentlichen Wirkstoffs wird an Hand der Eichungen mit dem reinen Wirkstoff und dessen Bromverbrauch errechnet.

Zur Verwendung gelangt eine 0,1 n Bromid-Bromatlösung in Gegenwart von Säure. Aus p-Nitrophenol entsteht dabei unter Bromverbrauch Dibromnitrophenol. Nach der Zugabe von Kaliumjodid wird das durch überschüssiges Brom abgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titrimetrisch bestimmt.

Reagentien:

1. Kaliumbromid-bromatlösung $1/10$ n. 12 g KBr und 2,7837 g KBrO_3 auf 1000 ml Wasser
2. $1/10$ n Natriumthiosulfatlösung
3. KJ.
4. Stärkelösung.

Arbeitsvorschrift:

a) Herstellung der Eichlösung

Durch eine bestimmte Einwaage, Vorbehandlung der Präparate und Verdünnung ihrer Lösungen wird mit Konzentrationen von 25–30 mg je 10 ml Lösungsmittel gearbeitet.

Etwa 1,5 g reiner Wirkstoff (Methyl- oder Äthylester, je nach Art der zu analysierenden Handelspräparate) wird in einem gut verschlossenen 50 ml Meßkolben genau eingewogen und anschließend bis

Tabelle 1

Dimethylester Einwaage in g	mg Ester in 10 ml errechnet	Verbrauch in ml 0,1 n Bromid-bromatlösung Mittelwerte	mg Ester in 10 ml gefunden	mittlerer Fehler der Mittelwerte in % der Einwaage
3,0545*	61,09	20,70		
2,0100	40,20	13,30		
1,5052	30,10	10,35	39,25	–2,4
2,4610	49,22	16,50	30,54	+1,5
1,8400	36,80	12,30	48,69	–1,1
			36,29	–1,4

* Eichlösung

Tabelle 2

Pulverförm. Präparat Einwaage in g	Verbrauch in ml			Mittelwerte	% Ester im Präparat
	0,1 n Bromid-bromatlösung				
11,0020	7,50	7,45	7,55	7,50	2,11
10,0016	6,55	6,60	6,50	6,55	1,93
10,0100	6,65	6,75	6,70	6,70	1,97

Tabelle 3

Flüssiges Präparat Einwaage in g	Verbrauch in ml			Mittelwerte	% Ester im Präparat
	0,1 n Bromid-bromatlösung				
1,5051	8,50	8,55	8,50	8,51	19,40
1,2576	7,25	7,20	7,20	7,21	19,60
1,1200	6,40	6,40	6,45	6,41	19,54

zur Marke mit Aceton aufgefüllt. Genau 10 ml werden davon entnommen und im 100 ml „Schliffenmeyer“ am Rückflußkühler mit 10 ml 1 n NaOH 1 1/2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter leichtem Sieden verseift (Glasperle als Siedestein). Nach Fortnahme des Kühlers wird der Inhalt des Kolbens zur Trockene eingedampft. Die restlose Entfernung des Lösungsmittels (in diesem Falle Aceton) ist erforderlich, da sonst bei der folgenden Behandlung mit Brom Fehler durch Bildung von Bromaceton entstehen würden. Das ausgeschiedene p-Nitrophenolnatrium wird in etwa 10 ml dest. H₂O gelöst und mit 25 ml verd. HCl (1 : 1) versetzt. Man filtriert anschließend durch ein weiches Papierfilter in einen 100 ml Meßkolben unter Nachwaschen mit dest. Wasser und Auffüllen bis zur Marke. Sodann werden je 10 ml dieser Lösung in einem 250 ml „Schliffenmeyer“ mit 20 ml n/10 Kaliumbromid-bromatlösung versetzt und 15 Minuten verschlossen stehen gelassen. Nun gibt man in die Lösung 1 g KJ (in wenig Wasser), läßt 5 Minuten verschlossen stehen und titriert mit n/10 Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von 6—8 Tropfen Stärkelösung (erst am Ende der Titration).

Beispiel: Vorgelegt 20 ml n/10 Bromatlösung und Kaliumjodid, titriert mit 8,35 ml n/10 Thiosulfat, also 20 — 8,35 = 11,65 ml Bromatlösung verbraucht für 10 ml Eichlösung = V₂, entsprechend für die Handelszubereitung = V₁.

b) Stäubemittel und Spritzpulver

Die Extraktion und Verseifung des gesamten Wirkstoffs. In einem 100 ml „Schliffenmeyer“ wird die etwa 0,25 g Wirkstoff entsprechende Menge Fertigpräparat genau eingewogen und mit 25 ml Aceton am Rückflußkühler eine Stunde lang auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Entfernen von Wasserbad läßt man etwas abkühlen und gibt in den Kolben 10 ml 1 n NaOH; anschließend wird 1 1/2 Stunden lang wie bei der Eichlösung verseift. Dann wird der Inhalt des Kolbens durch eine Glasfilternutsche gesaugt und mit Aceton gut nachgewaschen bis die Waschflüssigkeit farblos erscheint. Das Filtrat wird in einem breiten Becherglas auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der Rückstand wie bei a) weiter behandelt.

c) Flüssige Handelszubereitungen wie Spritzmittel und Spritzkonzentrate.

Die etwa 0,2—0,3 g Wirkstoff enthaltende Menge des flüssigen Präparates wird im gut verschlossenen 100 ml „Schliffenmeyer“ genau eingewogen, mit 25 ml Methanol p. a. in Lösung gebracht und durch Zusatz von 20 ml etwa 1 n methanolischer Alkalilauge 1 1/2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem

Wasserbad verseift. Anschließend wird die Lösung nach Entfernen des Kühlers in demselben Kolben zur Trockene eingedampft und der Rückstand wie bei a) weiter behandelt.

Berechnung des Wirkstoffgehaltes für pulverförmige und flüssige Präparate:

$$\frac{V_1 \cdot WE}{V_2 \cdot E} = \% \text{ Wirkstoff}$$

V₁ = ml n/10 Bromatlösung (verbraucht für 10 ml der Analysensubstanz)

V₂ = ml n/10 Bromatlösung (verbraucht für 10 ml der Eichlösung)

WE = mg Wirkstoff in 10 ml Eichlösung

E = g Einwaage (Analysensubstanz)

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, beträgt bei zwei Meßreihen die Abweichung aus den Mittelwerten 1,39 mg. Somit ergibt sich ein relativer Fehler von max. 3,9%, bezogen auf reinen Wirkstoff. Bei Handelszubereitungen ist je nach Wirkstoffgehalt mit einem entsprechend niedrigeren Fehler zu rechnen.

Vorschriftsmäßig werden für die Analysen jeweils 2 Einwaagen gemacht. Tabelle 2 und 3 enthalten Beispiele für die Wirkstoffbestimmung eines pulverförmigen und eines flüssigen Präparates mit den erhaltenen prozentualen Mengen. Die Berechnung erfolgt nach der unter c) angegebenen Formel.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Thiophosphorsäureestern auf dem Wege der Maßanalyse beschrieben.

Das Verfahren beruht auf der bromometrisch-iodometrischen Titration und eignet sich sowohl für pulverförmige als auch für flüssige Präparate. Für die Untersuchung der üblichen Handelszubereitungen dürfte die Meßgenauigkeit, wie aus Beispielen zu ersehen ist, völlig ausreichend sein.

Dieses Analysenverfahren soll ein Beitrag zur Vervollständigung der bisher veröffentlichten Methoden sein, wobei die einfache Durchführung bei genügender Genauigkeit einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bietet.

Summary

A method intended for the quantitative estimation of thiophosphoric acid esters by means of volumetric analysis is described.

This kind of proceeding is based on the bromometric-iodometric titration and proves to be apt for powdery as well as liquid preparations. As may be seen in examples, the exactness of measuring seems to be quite sufficient for the testing of the customary commercial compounds.

This analysis by titration is meant to be a contribution to the completion of the methods published

up to now, whereby the simple carrying through and the sufficient exactness is of an advantage not to be undervalued.

Краткое содержание

Описывается метод количественного определения сложных эфиров тиофосфорных кислот, который основан на бром- и иодометрической титрации и применим для жидких и порошкообразных препаратов. Для проверки обычных торговых препаратов, точность измерений была достаточной. Приведенный метод анализа является дополнением к уже известным методам и по своей простоте и точности дает большие преимущества.

Literaturverzeichnis

AVERELL, P. R. und M. V. NORRIS: Estimation of small amounts of 0,0-diethyl-O-p-nitrophenylthiophosphate. Analytic. Chemistry 1948, 20, 753, Ref. Fresenius Ztschr. analyt. Chemie 133, 237

BOWEN, C. V. und F. J. EDWARDS jr.: Analytic. Chemistry 1950, 22, 706.

GLANG, P. A.: Journ. Assoc. Offic. Agric. Chem. 1955, 38, 292, Beltsville, Md.

KETELAAR, J. A. A. und J. E. HELLMAN: Chemical studies on insecticides. Determination of parathion and dimethylparathion. Analytic. Chemistry 1951, 23, 646. Ref. Fresenius Ztschr. analyt. Chemie 1952, 135, 146

O'KEEFFE, K. und P. R. AVERELL: Analytic. Chemistry 1951, 23, 1167

SCHOMBERG, S.: Die Bestimmung von Parathion. Ref. Chem. Zentralbl. 1956, 127, 11543

SCHÖNAMSGRUBER, M.: Die potentiometrische Best. von 0,0'-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphat (E 605). Fresenius Ztschr. analyt. Chemie 1952, 135, 23

SCHRADER, G., und KUPPE: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage org. Fluor- und Phosphorverbindungen. Monogr. angew. Chem., 2. Auflage, Verlag Chemie

VOGT, H.: Zur Analytik von kontaktinsektiziden Thiophosphorsäureestern (E 605, Thiophos, Parathion), Pharmaz. Zeitg., Nachr. 1951, 37, 904

ZEUMER, H. und W. Fischer: Beitrag zur Analyse von E 605-Präparaten. Fresenius Ztschr. analyt. Chemie 1952, 135, 401

Die Verbreitung der Bismarotte in den Jahren 1955 und 1956 und die von ihr in der DDR in den letzten 10 Jahren verursachten Schäden

Von M. KLEMM

Biologische Zentralanstalt Berlin

Trotz der großen Bemühungen des Amtes für Wasserwirtschaft in Berlin bei der Durchführung der Bekämpfungsmaßnahmen gegen die Bismarotte und zusätzlicher Einstellung mehrerer hauptamtlicher Bismarottenjäger in den von dem Schädling besonders gefährdeten Gebieten in der DDR nahm die Verbreitung der Bismarotte während der letzten Jahre weiter zu. Im Vergleich zu 1954 war die Zahl der noch Bismarotten-freien Kreise im Jahre 1956 von 54 auf 46 gesunken und die Zahl der befallenen Kreise entsprechend von 140 auf 148 gestiegen. Auffallend war eine starke Zunahme der Kreise mit höheren Fangstrecken (101 Stück und mehr je Kreis) im Jahre 1956 (76 Kreise) im Vergleich zu 1954 (47). Auch die Gesamtzahl der Kreise mit zugenommenen Fangstrecken hat sich in der Zeit von 1954 bis 1956

halb von neu angestellten Bismarottenjägern unter besonders scharfe Kontrolle gestellt werden müssen.

Im Jahre 1955 wurde eine starke Zunahme der großen Strecken (301 und mehr Tiere je Kreis) in einigen Kreisen an der Ostgrenze der DDR und im Kreise Hildburghausen (Bez. Suhl) festgestellt. Auch die Kreise mit den Streckenzunahmen von 101—300 Tieren liegen vor allem im Osten und Südwesten der DDR (Abb. 1). Die höchste Anzahl von Bismarotten wurde im Kreise Bautzen gefangen, und zwar 1954 735 Stück, 1955 1142 Stück und 1956 1353 Stück. Im Jahre 1956 stammen die größten Strecken ebenfalls aus den östlichen Kreisen, obwohl die starke Zunahme der Strecken im Vergleich zu 1955 auch aus den westlichen Kreisen der Bezirke Schwerin und Erfurt gemeldet wurden (Abb.

Tabelle 1
Verbreitung und Jahresstrecken der Bismarotten in der DDR in den Jahren 1954—1956

Jahr	Zahl der				Zahl der Kreise mit Jahresstrecken (von 194 Kreisen der DDR)				Gesamtzahl der erbeuteten				Schwankungen i. d. Zahl d. befallenen Kreise im Vergleich zum Vorjahr	
	befallenen Kreise	in %	befallsfreien Kreise	in %	bis 100 Tiere	%	101 u. mehr Tiere	%	Tiere	in % zu 1954	Embryonen	in % zu 1954	Zunah.	Abnah.
1954	140	72,0	54	28,0	93	66,5	47	33,5	14 213	100,0	5 008	100,0	50	96
1955	147	75,8	47	24,2	89	46,0	58	30,0	18 504	130,0	6 127	122,2	97	56
1956	148	76,3	46	23,7	72	37,0	76	35,3	20 884	147,0	9 435	185,0	99	51

verdoppelt (Tab. 1). In der gleichen Zeit erhöhte sich die Strecke von 14 213 auf 20 884 Tiere (um 46%) und die Zahl der dabei vernichteten Embryonen stieg sogar um 85%. Neu festgestellt wurde die Bismarotte im Jahre 1955 in 13 und im Jahre 1956 in 7 Kreisen (Abb. 1 und 2). Es handelt sich z. T. um neue bei genauen Kontrollen entdeckte Ansiedlungen der Tiere. Befallsfrei sind noch die meisten Kreise im Norden der DDR geblieben, die seit dem letzten Jahrzehnt vom Westen und Süden und vor allem vom Osten her stark bedroht werden und des-

2 und 3). Im Jahre 1956 erreichten die Strecken in 7 Kreisen über 700 und in 3 Kreisen über 1 000 Stück. Vom westdeutschen Bismarottenbekämpfungsdienst wurde das Auftreten der Bismarotte in der Höhe von L ü b e c k beobachtet, jedoch wurde entlang der Westgrenze der DDR bei der im Dezember 1956 vorgenommenen Besichtigung noch kein Befall durch die Bismarotte festgestellt.

Die Ursache der Zunahme der großen Fangstrecken und der Verbreitung der Bismarotte in den Jahren 1955 und 1956 liegt einerseits in der schärferen Kon-