

## KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

**Dosage de submicro-traces par polarographie à redissolution anodique\*****Introduction**

Dans la polarographie classique on réduit une substance en solution sur une goutte de mercure dont le volume est très petit par rapport au volume de la solution. La hauteur du palier limite de diffusion est proportionnelle à la concentration de la substance dans la solution. La polarographie classique est d'autant plus sensible que la substance à déterminer est contenue dans un volume plus petit, ce qui revient à dire que la concentration est plus grande.

Afin d'augmenter la sensibilité de la polarographie KEMULA a proposé de concentrer d'abord le métal dans

la goutte de mercure puis de le redissoudre ce qui permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur de 100. C'est la polarographie par redissolution anodique qui s'effectue en deux temps:

1. On réduit le cation métallique sous forme d'amalgame à la surface du mercure. Le métal est déposé en une couche concentrée à la surface de la goutte. Cette préélectrolyse est effectuée à potentiel contrôlé correspondant au palier de diffusion de l'élément à déposer et pendant une durée convenable d'autant plus longue que l'élément à déposer est plus dilué.
2. On redissout le métal. Pour cela on ramène le potentiel vers des valeurs moins négatives à vitesse constante et l'on enregistre la courbe de la variation de

\* Communication faite devant la Société Chimique de Genève le 8 mai 1964.

l'intensité en fonction du potentiel. L'électrode fonctionne alors en anode. La courbe présente un maximum de courant quand l'arrivée du métal dans la goutte de mercure ne peut plus compenser sa perte par oxydation. Le courant maximum est proportionnel à la concentration du métal dans la goutte de mercure et cette concentration est grande car le volume de la goutte est petit. Le courant maximum est aussi proportionnel à la concentration du cation métallique dans la solution.

### Electrodes

Dans nos essais nous avons travaillé avec une électrode à goutte de mercure posée obtenue au moyen d'un dispositif semblable à celui qui a été défini par KEMULA. Cette électrode à goutte de mercure posée est plus stable que l'électrode à goutte de mercure pendante.

### Résultats

Nous avons travaillé avec des solutions de cadmium dans les conditions suivantes:

- électrolyte de base: chlorure de potassium N/10.
- électrolyse effectuée à  $-1,0$  Volt pendant une durée convenable, la solution étant agitée au moyen d'un agitateur magnétique.
- redissolution anodique: on fait varier le potentiel de  $-1,0$  à  $0$  Volt.
- l'oxygène est éliminé par barbotage d'azote.
- la température ayant une influence importante sur l'intensité maximum du courant de redissolution nous avons travaillé à température constante.

Par cette méthode nous avons pu doser une concentration de cadmium de  $1 \text{ ng/ml}$  ( $1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$ ) et détecter une concentration de cadmium de  $0,1 \text{ ng/ml}$ . Les polarogrammes de redissolution anodiques obtenus avec des solutions de cadmium de  $1$  à  $7 \text{ ng/ml}$  sont rassemblés dans le graphique 1. Les maxima du plomb et du zinc sur ces polarogrammes sont dus aux traces de ces éléments contenues dans l'électrolyte de base.

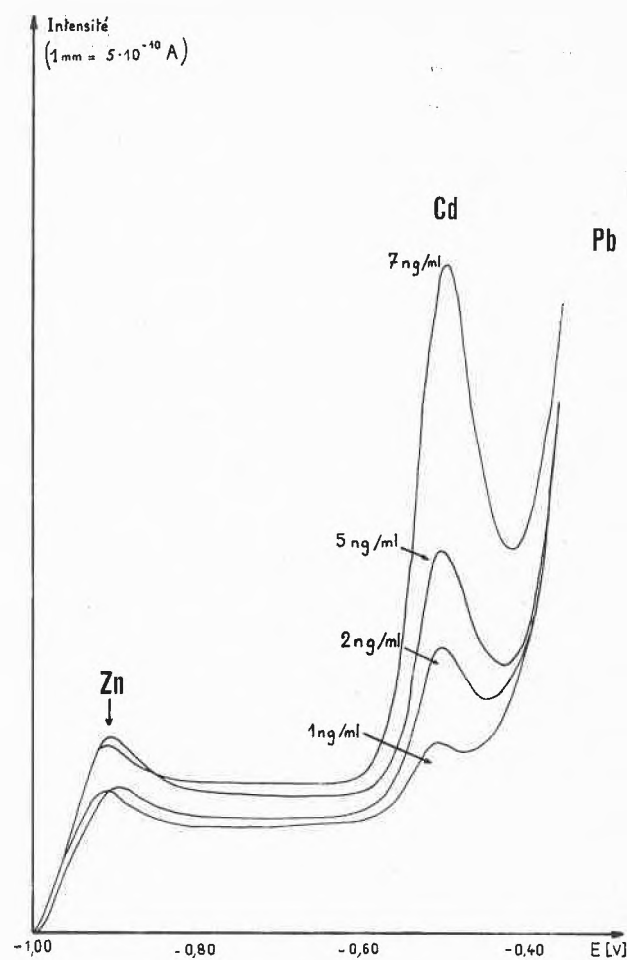


Fig. 1

### Conclusions

La polarographie par redissolution anodique est une méthode très sensible qui possède une certaine sélectivité. L'électrolyse étant effectuée à potentiel contrôlé, un choix des métaux déposés basé sur l'ordre des facilités de réduction est possible.

E. MARTIN, D. MONNIER, W. HAERDI et J. SELZ  
Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie de l'Université, Ecole de Chimie de Genève

## Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbizidwirksamer Verbindungen

### 2. Mitteilung\*

Farbnachweise für Phenylharnstoff-Derivate bestehen im allgemeinen darin, daß nach einer alkalischen Spaltung (1 bis 2 Stunden Kochen am Rückfluß) die entstandenen Aniline in Schiffsche Basen oder Azofarb-

\* Eingegangen am 1. Juni 1964. 1. Mitteilung H. G. HENKEL und W. EBING, *J. Chromatogr.* (Amsterdam) 14 (1964) 283-5.

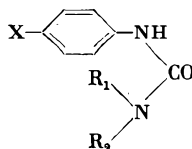
stoffe überführt werden. Diese Spaltung kann, wie LOWEN und BAKER<sup>1</sup> gezeigt haben, auch in verdünnten Säuren vorgenommen werden. So beruhen z. B. die colorimetrischen Bestimmungsmethoden dieser als Herbizide angewendeten Verbindungen auf der Kupplung der diazotierten Aniline mit N-(1-Naphthyl)-äthylendi-

amin<sup>2-7</sup>. Zur Identifizierung auf Papierchromatogrammen verwenden MCKINLEY und MAHON<sup>8</sup> sowie MAJOR<sup>9</sup> dagegen das AgNO<sub>3</sub>-Phenoxyäthanol-Reagens, welches besonders für Cl-haltige Verbindungen Bedeutung hat.

Wir konnten nun feststellen, daß eine zum Anilin führende Spaltung von Phenylharnstoff-Derivaten auf Kieselgel-G-Platten bereits stattfindet, wenn man diese 30 Minuten auf 150° erhitzt. Besprüht man dann mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd\*\*, entstehen gut sichtbare gelbe Flecke. Eine derartige thermische Zersetzung an aktiven Trägermaterialien konnten wir auch bei gaschromatographischen Versuchen mit diesen Verbindungen beobachten. So erhält man von Monuron und Diuron jeweils nur ein relativ schwaches Signal, das mit dem von 4-Chlor- bzw. 3,4-Dichlor-anilin identisch ist. Während hierbei das entstehende Anilin nur zu etwa 5% angezeigt wird, liegt es auf den Dünnschichtplatten zu 40 bis 50% der theoretischen Menge vor. Bei der von BURKE und JOHNSON<sup>10</sup> beschriebenen direkten Gaschromatographie von Monuron, Diuron und Neburon wurden die beobachteten Signale offensichtlich auch von den entsprechenden Anilinen hervorgerufen.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Verbindungen zusammengefaßt. Zur Analyse eines Gemisches durch Trennung der einzelnen Verbindungen kann man ein-

Tabelle 1. Phenylharnstoff-Derivate



Trivialname	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>f</sub> × 100*
Fenuron	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	31
Monuron	4-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	41
Diuron	3,4-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	53
Monochlorlinuron	4-Cl	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	72
Linuron	3,4-Cl <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	79
Neburon	4-Cl	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	77

\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (1:1). Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

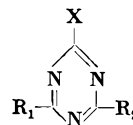
\*\* 1 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ml Äthanol, 3 ml HCl<sup>1,10</sup> und 180 ml 1-Butanol.

- W. K. LOWEN und H. M. BAKER, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1475-9.
- H. Y. YOUNG und W. A. GORTNER, *Anal. Chem.* 25 (1953) 800-2.
- W. E. BLEIDNER, *J. Agr. Food Chem.* 2 (1954) 682-4.
- W. E. BLEIDNER, A. M. BAKER, M. LENITZKY und W. K. LOWEN, *J. Agr. Food Chem.* 2 (1954) 476-9.
- R. L. DALTON und H. L. PEASE, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 377-81.
- H. L. PEASE, *J. Agr. Food Chem.* 10 (1962) 279-81.
- R. BOCK, W. BERNDT und S. GORBACH, *Z. anal. Chem.* 198 (1963) 235-41.
- W. P. MCKINLEY und J. H. MAHON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 42 (1959) 725-34.
- A. MAJOR jr., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 387-90.
- J. BURKE und L. JOHNSON, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 45 (1962) 348-54.

mal im Fließmittelsystem Chloroform-Nitromethan (1:1) entwickeln und dann nach kurzem Belüften thermisch spalten. Die Erfassungsgrenzen (bezogen auf das Harnstoff-Derivat) liegen bei 1 µg. Andererseits kann man die Substanzen gleich nach dem Auftragen spalten und die entstandenen Aniline in Chloroform-Eisessig (60:1) chromatographieren. Als Sprühreagens wird ebenfalls *p*-Dimethylaminobenzaldehyd verwendet. Nach diesem Verfahren wird die Differenzierungsmöglichkeit zwar eingeschränkt, da die Trennung nur noch nach dem Substituenten am Phenylring erfolgt. Die Nachweisempfindlichkeit ist jedoch auf 0,5 µg erhöht, so daß sich für eine Spurenanalyse die Kombination beider Methoden empfiehlt.

Wir haben in der vorhergegangenen Mitteilung über verschiedene Methoden der Sichtbarmachung von Triazin-Derivaten berichtet. An einer uns jetzt zur Verfügung stehenden größeren Anzahl von Verbindungen dieser Klasse (Tabelle 2) zeigte sich, daß mit dem damals vorgeschlagenen Fließmittelsystem, Chloroform-Diisopropyläther (3:2), keine befriedigende Trennung von Verbindungen mit gleichem X-Substituenten erreicht werden kann. Auch die von STAMMBACH *et al.*<sup>11</sup> angegebenen Systeme führen nur bei Laufstrecken von 12 bis 15 cm mit Laufzeiten von 45 bis 50 Minuten zu einer ausreichenden Trennung. Dagegen lassen sich die OCH<sub>3</sub>- und SCH<sub>3</sub>-substituierten Triazine mit Chloroform-Nitromethan (5:1) gut trennen. Die Flecken wurden wie in früheren Fällen mit Dragendorffschem Reagens bzw. Jodplateat-Lösung sichtbar gemacht. Die Laufzeit beträgt 15 Minuten und die R<sub>f</sub>-Werte sind gut reproduzier-

Tabelle 2. Triazin-Herbizide



Trivialname	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>f</sub> × 100*
Prometon	OCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	42
Atraton	OCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34
Simeton	OCH <sub>3</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26
Prometryn	SCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68
Ametryn	SCH <sub>3</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	59
Simetryn	SCH <sub>3</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50
				R <sub>f</sub> × 100**
Chlorazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80
Ipazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	66
Trietazin	Cl	N-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60
Propazin	Cl	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	48
Atrazin	Cl	NH- <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37
Simazin	Cl	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28

\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (1:1); Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

\*\* Fließmittelsystem: Chloroform-Nitromethan (5:1); Steighöhe 10 cm; Laufzeit 15 Minuten.

<sup>11</sup> K. STAMMBACH, H. KILCHER, K. FRIEDRICH, M. LARSEN und G. SZÉKELY, *Weed Res.* 4 (1964) 64-74.

bar. Das Adsorptionsverhalten innerhalb der Gruppen mit gleichem X-Substituenten ist mit dem bei der Gas-Chromatographie an einer Versamid-900-Kolonnen beobachteten identisch<sup>12</sup>.

Für alle Versuche wurden handgegossene, luftgetrocknete Kieselgel-G-Platten, 10 × 20 cm, mit 2 g Kieselgel pro Platte verwendet.

<sup>12</sup> H.G. HENKEL und W. EBING, *J. Gas Chromat.*, im Druck.

Den Firmen Du Pont de Nemours International S. A., Farbwerke Hoechst AG und J. R. Geigy AG, Basel, danken wir für die zur Verfügung gestellten Präparate.

HANNES G. HENKEL

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
Institut für Pflanzenschutzmittelforschung  
(wissenschaftlicher Leiter: Dr. W. FISCHER), Berlin-Dahlem