

Die kolorimetrische Bestimmung von Phenolen mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat

VON E. LEIBNITZ, U. BEHRENS, L. RIEDEL UND A. GABERT

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat kuppelt mit Phenolen in bevorzugt alkalischem Milieu unter Azofarbstoffbildung. Die Farbstoffbildung ist p_H -abhängig und erfolgt bei einigen Phenolen in voneinander sehr verschiedenen p_H -Bereichen.

Dieses Verhalten kann zur Bestimmung von m- und p-Kresol nebeneinander benutzt werden. Es wird eine Methode beschrieben, um die papierchromatographisch nicht trennbaren m- und p-Kresol nach Elution durch Kolorimetrie bei verschiedenen p_H -Werten einzeln quantitativ zu bestimmen.

p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat wurde von FREEMAN¹⁾ zur Sichtbarmachung von Methyl-Phenolen auf Papierchromatogrammen herangezogen. GABERT und STRIEGLER²⁾ untersuchten die Eignung des Reagenzes zur kolorimetrischen Bestimmung von Phenolen und stellten eine auffallende unterschiedliche p_H -Abhängigkeit bei der Farbstoffbildung fest. Besonders hinsichtlich einer quantitativen Analyse von m- und p-Kresol, die sich chromatographisch nicht trennen lassen und somit nur als Summe bestimmbar sind, zeigten sich Möglichkeiten einer Einzelbestimmung durch Kolorimetrie bei unterschiedlichen p_H -Werten.

Das Reagenz

14 g (0,1 Mol) p-Nitranilin werden unter Erhitzen in 30 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. 30 ml dest. Wasser werden aufgefüllt, und das Ganze wird auf 5 °C abgekühlt. Unter Rühren wird eine Lösung von 8 g NaNO_2 in 20 ml Wasser langsam zugetropft. Die Temperatur darf 5 °C nicht übersteigen. Danach werden 70 ml 40proz. Fluoroborsäure zugesetzt. Der sich absetzende gelbe Niederschlag von p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat wird mit Fluoroborsäure, Alkohol und Äther gewaschen, danach getrocknet. Die wäßrige Lösung des Reagenzes muß täglich

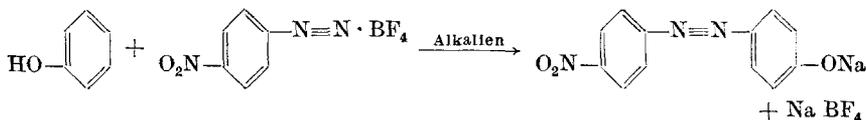
¹⁾ H. J. FREEMAN, Anal. Chem. **24**, 955 (1952).

²⁾ A. GABERT u. G. STRIEGLER, WWT **8**, 69 (1958).

frisch hergestellt werden. Zur Stabilisierung werden 2% Fluoroborsäure zugegeben.

Untersuchung über die Farbstoffbildung

Die Farbstoffbildung beruht auf einer Kupplungsreaktion des Reagenzes mit Phenolen, bevorzugt im alkalischen Milieu, unter Bildung von Azofarbstoffen.



Es wurde festgestellt, daß bei Zusatz von 1 ml 0,2proz. Reagenzlösung pro 100 ml Probelösung von einem Phenolgehalt bis zu 6 mg/l die Farbstoffbildung optimal verläuft (s. Tab. 1).

Tabelle 1
Farbstoffbildung in Abhängigkeit von der Menge der Reagenzlösung

2 mg/l Phenol		5 mg/l Phenol	
ml Reagenz	Ext.	ml Reagenz	Ext.
0,2	0,194	0,5	0,287
0,3	0,269	1,0	0,528
0,4	0,294	1,5	0,700
0,5	0,294	2,0	0,703
0,7	0,294	2,5	0,696
0,9	0,295	3,0	0,698
1,0	0,294		

Der Farbstoff ist über einen Zeitraum von 45 Minuten ohne Veränderung der Extinktion noch beständig. Danach nimmt die Extinktion merklich ab. Der Farbvergleich ist innerhalb dieser Zeitspanne vorzunehmen (s. Tab. 2).

Tabelle 2
Beständigkeit des Farbstoffes

t (min)	Phenol 2 mg/l	o-Kresol 2 mg/l	p-Kresol 2 mg/l	m-Kresol	
				1,6 mg/l	2,4 mg/l
5	0,294	0,438	0,072	0,281	0,441
10	0,295	0,439	0,072	0,281	0,441
15	0,295	0,438	0,073	0,280	0,440
20	0,295	0,436	0,073	0,281	0,442
25	0,296	0,436	0,074	0,279	0,442
30	0,297	0,435	0,074	0,278	0,439
35	0,297	0,433	0,076	0,275	0,439
40	0,298	0,430	0,077	0,276	0,440
45	0,298	0,428	0,077	0,273	0,440
50	0,298	0,425	0,080	0,270	0,439
55	0,300	0,425	0,080	0,277	0,439
60	0,300	0,422	0,081	0,266	0,439

Über den meßbaren Konzentrationsbereich und die Empfindlichkeit gibt Tab. 3 Auskunft.

Den Einfluß des pH -Wertes auf die Farbstoffbildung zeigt Abb. 1.

Die Maxima liegen für

Phenol bei	pH 8,5— 9,5
o-Kresol	9,5—10,5
m-Kresol	9 —10
p-Kresol	7 — 8
2.5-Xylenol	> 9,5

Von der Tatsache ausgehend, daß die Farbmaxima bei verschiedenen pH -Werten liegen, wie z. B. für m-Kresol bei pH 9,5 und für p-Kresol bei 7,5, wurde die Möglichkeit einer Einzelbestimmung, wenn beide Komponenten in einer Lösung vorliegen, erwogen. Diese Bestimmung ist auch insofern von Bedeutung, da sich, wie eingangs festgestellt wurde, m- und p-Kresol nicht chromatographisch trennen lassen.

Die Bestimmung von m- und p-Kresol nebeneinander

Für die Einzelbestimmung von m-Kresol neben p-Kresol wurde ein pH -Wert > 11 (pH 12) gewählt, da p-Kresol in diesem Bereich eine praktisch zu vernachlässigende Extinktion ergibt. Die Gesamtbestimmung m- plus p-Kresol ließ sich bei pH 9,5 durchführen.

Bei der Aufstellung einer Eichkurve für p-Kresol bei pH 9,5 fiel jedoch der Farbstoff nach kurzer Zeit aus. Ein Stabilisieren mit Glycerin schlug fehl. Es wurde gefunden, daß Dextran, 5 ml 1proz. Dextranlösung auf

Tabelle 3
Meßbereich und Empfindlichkeit einiger Phenole

Phenolart	Grenzen der Bestimmbarkeit in mg/l	Empfindlichkeit gegenüber dem Reagenz
Phenol	0,1—6	100%
o-Kresol	0,1—5	137%
m-Kresol	0,1—6	116%
p-Kresol	0,4—2,5	30%

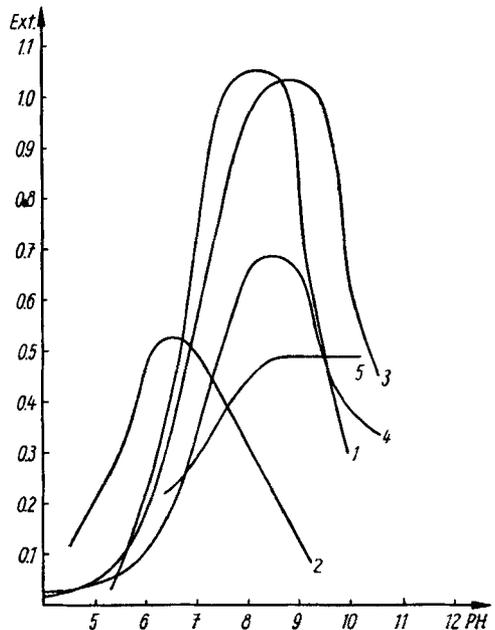


Abb. 1. pH -Abhängigkeitskurven. 1 Phenol, 2 p-Kresol, 3 o-Kresol, 4 m-Kresol, 5 Xylenol (2,5)

100 ml Probelösung („Dextran Bernburg“ für Infusionszwecke), die Ausfällung verhindert, ohne die Farbstoffbildung zu beeinflussen.

Die Bestimmung von m- und p-Kresol nebeneinander konnte nun nach folgendem Schema durchgeführt werden:

Die Probelösung wird in zwei aliquote Teile geteilt. Mit dem einen Teil wird bei p_H 12 die Extinktion gemessen und hieraus an einer Eichkurve für m-Kresol (p_H 12) der Wert für m-Kresol ermittelt. Mit dem anderen Teil wird die Extinktion bei p_H 9,5 gemessen. Diese Extinktion gibt die Summe m- plus p-Kresol an. Durch Abzug der Extinktion für m-Kresol hiervon wird die Extinktion für p-Kresol erhalten. Da jedoch die Extinktion für m-Kresol bei p_H 9,5 höher ist als bei dem oben gemessenen p_H -Wert von 12, muß der oben gefundene Wert für mg m-Kresol an Hand einer zweiten Eichkurve für m-Kresol, die jedoch bei p_H 9,5 aufgestellt wurde, in die Extinktion m-Kresol bei p_H 9,5 umgerechnet werden. Die so gefundene Extinktion wird nun von der gemessenen Extinktion bei p_H 9,5 abgezogen und ergibt den (rechnerisch erhaltenen) Wert Extinktion p-Kresol, der an Hand einer Eichkurve für p-Kresol, aufgestellt bei p_H 9,5 in mg p-Kresol umgerechnet werden kann.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse einiger Meßreihen aufgeführt.

Anwendung auf die Papierchromatographie

Unter Vernachlässigung der hier nicht interessierenden Xylenole gelingt eine papierchromatographische Auftrennung der Monophenole in folgende Gruppen:

Phenol,
m-, p-Kresol,
o-Kresol.

Bei der quantitativen Auswertung läßt sich, wenn das Eluat des Fleckes m-, p-Kresol nach der oben beschriebenen Methode differenziert kolorimetriert wird, eine vollständige Auswertung erreichen.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse von kolorimetrisch ausgewerteten Eluaten von Monophenol-Chromatogrammen zusammengefaßt.

Hier gehen die Fehler der quantitativen Papierchromatographie mit ein. Im Falle der Monophenole werden die Fehler hauptsächlich durch die Flüchtigkeit der Phenole verursacht. Dieser wird durch besondere Maßnahmen, wie kurze Expositionszeit, Chromatographieren zwischen zwei Glasplatten³⁾ u. a. begrenzt. Nähere Angaben über die Methodik und Ergebnisse der Analyse von Wässern und Produkten werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

³⁾ G. HUDECEK, Chem. Listy 49, 60 (1955).

Tabelle 4
Bestimmung von m- und p-Kresol

m-Kresol mg/l	Test-Lösung p-Kresol mg/l	Ext. p _H 12	entspr. mg/l m-Kresol	% Abweichung	Ext. v. m-Kresol p _H 9,5	Gesamt-Ext. gemessen p _H 9,5	Diff.-Ext. v. p-Kresol	p-Kresol mg/l	% Abweichung
0,4	1	0,063	0,4	0	0,065	0,102	0,037	0,95	-5
0,4	3	0,058	0,37	-7,5	0,060	0,163	0,103	2,75	-8
0,64	0,64	0,105	0,7	+9	0,115	0,137	0,022	0,6	-6
1	0,4	0,145	1	0	0,175	0,153	0,018	0,4	0
1	1	0,151	1,05	+5	0,180	0,214	0,034	0,9	-10
1	1	0,148	1	0	0,175	0,210	0,035	0,9	-10
1,5	1,5	0,215	1,5	0	0,260	0,313	0,053	1,4	-6
1,6	1,6	0,220	1,55	-3	0,270	0,333	0,063	1,6	0
2	1	0,270	1,95	-2,5	0,350	0,387	0,037	1	0
2	1	0,275	2	0	0,355	0,387	0,032	0,9	-10
3	0,4	0,402	2,95	-2	0,535	0,553	0,018	0,4	0
3	1	0,406	2,95	-2	0,535	0,568	0,033	0,9	-10

Tabelle 5
Bestimmung von m- und p-Kresol nach dem Eluieren von Chromatogrammen

Eingesetzte Menge		Ext. p _H 12	entspr. γ m-Kresol	% Fehler	Ext. v. m-Kresol p _H 9,5	Gesamt-Ext. gemessen b. p _H 9,5	Diff.-Ext. v. p-Kresol	p-Kresol γ g	% Fehler
m-Kresol γ g	p-Kresol γ g								
50	50	0,075	50	0	0,085	0,104	0,019	50	0
50	50	0,073	50	0	0,085	0,101	0,016	45	-10
50	50	0,070	45	-10	0,075	0,095	0,020	50	0
65	65	0,080	55	-16	0,030	0,121	0,031	75	+16
65	65	0,089	60	-9	0,100	0,125	0,025	60	-9
75	75	0,104	70	-7	0,120	0,151	0,031	75	0
75	75	0,108	73	-3	0,125	0,156	0,031	75	0
100	100	0,151	105	+5	0,185	0,230	0,035	90	-10
100	100	0,132	90	-10	0,160	0,199	0,039	95	-5
100	100	0,144	100	0	0,175	0,204	0,029	75	-25
125	125	0,167	115	-8	0,200	0,250	0,050	125	0
125	125	0,171	120	-4	0,210	0,265	0,055	135	+8

Untersuchung an Polyphenolen

Die untersuchten Phenole zeigen keine Maxima. Eine auf Grund von p_H -Variationen mögliche Differenzierung war daher nicht möglich.

Diskussion

Die p_H -Abhängigkeit der Farbstoffbildung von Monophenolen mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluoroborat konnte ausgenutzt werden, um m- und p-Kresol nebeneinander zu bestimmen. Der Wert einer solchen Methode ist darin zu suchen, daß eine chromatographische Auftrennung beider Substanzen nicht gelingt und bisher keine Methode bekannt geworden ist, mit der eine derartige differenzierte Bestimmung möglich ist. Der Fehler der Methode kann für die gedachte Anwendung, nämlich der quantitativen chromatographischen Analyse industrieller Abwässer, bei denen die Konzentration der Phenole kleiner als 1% anzusetzen ist, vernachlässigt werden. Der bei der Chromatographie entstehende Fehler ist wesentlich größer. Er beruht hauptsächlich auf der Flüchtigkeit der Phenole, die schon bei kurzer Verweilzeit des Chromatogrammes an der Luft zu beträchtlichen Anteilen abdampfen können (z. B. schon beim Auftragen der Substanz auf das Chromatogramm). Für die Produktanalyse wird der Fehler weiter erhöht. Die Produkte müssen zur Chromatographie auf einen Monophenolgehalt von etwa 5% gebracht werden. Neben dem hier auftretenden Verdünnungsfehler können spürbare Fehler durch schlechte Löseeigenschaften des Produktes entstehen.

Sowohl die Einzelbestimmung der Phenole als auch die Summenbestimmung der Monophenole wurde in der vorliegenden Veröffentlichung nicht speziell belegt, jedoch von uns experimentell überprüft. Ein Hinweis für die Analyse einzelner Phenole, wie sie z. B. durch Elution von Mono- oder Polyphenolchromatogrammen erhalten werden, ist dem vorliegenden experimentellen Material ohne Schwierigkeit zu entnehmen. Die Gesamtmonophenolbestimmung nach saurer Wasserdampfdestillation ist methodisch einfach und ergibt reproduzierbare Werte. Die erhaltenen Werte stimmen fast mit denen der HSN-Methode überein. Ein Vorteil der beschriebenen Methoden kann darin gesehen werden, daß der gebildete Farbstoff leicht extrahierbar ist und dadurch noch wenige γ/l Phenol quantitativ erfaßt werden können. Wir halten es jedoch für unzumutbar, die Zahl der vorgeschlagenen Phenolbestimmungsmethoden um eine weitere zu erhöhen.

Zusammenfassung

1. Auf Grund der experimentellen Untersuchung über die p_H -Abhängigkeit der Farbstoffbildung von Phenolen mit p-Nitrobenzoldiazo-

niumfluorborat konnte eine Methode entwickelt werden, die es gestattet, m- und p-Kresol im Gemisch einzeln zu bestimmen.

2. Die Anwendbarkeit der Methode auf die quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen wurde gezeigt. Es wird dadurch möglich, die chromatographisch nicht trennbaren m- und p-Kresole differenziert zu kolorimetrieren, so daß jetzt eine Einzelbestimmung von Phenol, m-Kresol, p-Kresol, o-Kresol aus Gemischen möglich ist.

3. Die Methode läßt sich sowohl zur Bestimmung einzelner Phenole als auch zur Bestimmung bestimmter Gruppen, wie z. B. wasserdampf-flüchtiger Phenole, benutzen.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1959.