

**ANALYSE VON FARBSTOFFEN
UND VON BEI DER FARBSTOFFERZEUGUNG
ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTEN XIII.***

**TITRATIONSBESTIMMUNG EINIGER FARBSTOFFE,
BEI DENEN SICH IM MOLEKÜL EINE AMINO-,
FALLWEISE IMINOGRUPPE VORFINDET,
MIT EINER NITRITMASSLÖSUNG**

M. MATRKA, J. KROUPA und A. SPĚVÁK

*Organisch-technologisches Laboratorium I,
Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví*

Eingegangen am 23. Februar 1970

Es wurde eine, auf der N-Nitrosierung der anwesenden NH_2 - und NH -Gruppen beruhende analytische Methode zur Bestimmung von 4-Aminoazobenzol, N-Methyl-4-aminoazobenzol, Chrysoidin, Fuchsin, Parafuchsin, Methylviolett, Neutral-Rot, Trypaflavin und Phenosafranin ausgearbeitet. Die mit Nitritmaßlösung durchgeführte Titration wurde potentiometrisch indiziert. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit denen der konventionellen reduktometrischen und bromatometrischen Methoden verglichen.

Der Analyse synthetischer Farbstoffe wurde bisher verhältnismäßig große Aufmerksamkeit geschenkt. Mit Rücksicht auf die unterschiedliche Struktur der einzelnen Farbstoffgruppen wurden verschiedene analytische Methoden ausgearbeitet, die bis zu einem gewissen Grad als spezifisch gelten können. Die universalste Anwendungsmöglichkeit findet sich bei den reduktometrischen Methoden unter Benützung des Titan(III)-chlorids oder -sulfats¹, des zweiwertigen Vanadins², des zweiwertigen Chroms³, des Natriumhydrogensulfits⁴ und einiger weiterer, weniger gebräuchlicher Reagentien^{5,6}. Der Vorteil der reduktometrischen Methoden beruht auf der Tatsache, daß praktisch alle laufend verwendeten Farbstoffe der Reduktion unterliegen. Bei Azofarbstoffen wird die Azogruppe unter gleichzeitiger Spaltung zu Aminogruppen reduziert⁷, bei den übrigen Farbstoffen wird die chinoide Form des Farbstoffs in die Leukoform reduziert⁸. Der Nachteil bei den reduktometrischen Methoden besteht im Problem des Aufbewahrens der verwendeten, verhältnismäßig sehr labilen Reagensmaßlösungen und der eigentlichen Arbeit mit ihnen. Praktisch müssen alle Arbeitsleistungen unter inerter Atmosphäre eines entsprechenden Gases durchgeführt werden.

Ein weiteres allgemein verwendetes Analysenverfahren einiger Farbstoffe beruht auf der Ausnutzung des quantitativen Verlaufs ihrer Oxydation⁹. Auch in diesem Fall, und zwar sogar noch ausgeprägter, handelt es sich lediglich um spezifisch verlaufende Mechanismen in den einzelnen Farbstoffgruppen. Neben den angeführten Titrationsmethoden werden häufig auch solche Verfahren herangezogen, bei denen im Titrationsverlauf mit dem verwendeten Maßreagens nichtlösliche Verbindungen (Komplexe, Salze) im exakt begrenzten Äquimolarverhältnis ent-

* XII. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 3109 (1970).

stehen¹⁰⁻¹². Den Rest bilden bereits weniger spezifische Methoden, zu denen beispielsweise die bromatometrische Methode der Triphenylmethanfarbstoffe gehört¹³. In einigen Fällen kommt Polarographie¹⁴ und Spektrophotometrie¹⁵ zur Geltung.

In dieser Arbeit wurde der Analyse solcher Farbstoffe unsere Aufmerksamkeit geschenkt, bei denen sich im Molekül eine freie primäre, fallweise sekundäre Amino-Gruppe befindet. Auf Grund unserer Feststellung können diese Farbstoffe unter exakt bemessenen Versuchsbedingungen durch Titration mit Natriumnitritmaßlösung im Mineral- oder Essigsäuremedium bestimmt werden. Das Verfahrensprinzip beruht auf der N-Nitrosierung, die bei der Aminogruppe zum Entstehen der Diazogruppe, bei der Iminogruppe zur Nitrosaminbildung führt. Zu diesem Zweck wurde die Methode an Azo-, Triphenylmethan-, Azin- und Acridin-farbstoffen überprüft. Als Indikation für den Verlauf der einzelnen Titrations wurde in allen Fällen die Potentiometrie herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparat

Bei den Modellpräparaten der zu analysierenden Farbstoffe handelte es sich um chemisch reine Substanzen. Methylviolett war das Erzeugnis der Firma Geigy (Schweiz), 4-Aminoazobenzol und Chrysoidin das der Firma Bayer (Höchst), Fuchsin und Parafuchsin das der Firma Merck (Darmstadt), Trypaflavin und Phenosafranin das der Firma Lachema (Brno), die übrigen Präparate wurden von der Firma Synthésia, Semtín und von der Firma Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad Labem geliefert. Die restlichen, verwendeten Chemikalien waren durchwegs analysenreine, ggf. chemisch reine Substanzen der Firma Lachema, Brno.

Zur Herstellung der Titan(III)-chloridmaßlösung diente ihre 15%ige Lösung in Chlorwasserstoffsäure (Firma Lachema, Brno). Die Herstellung der 0,1N-NaNO₂- und 0,1N-TiCl₃-Lösung wurde mittels eines üblichen, in der Literatur laufend angeführten Verfahrens^{16,17} vorgenommen.

Die potentiometrische Indikation wurde mit Hilfe des Röhrenpotentiometers "Multoskop V" (Fa. Laboratorní přístroje, Prag) durchgeführt. Als Indikatorelektrode diente eine Glanzplatinelektrode und als Vergleichselektrode eine gesättigte Kalomelektrode.

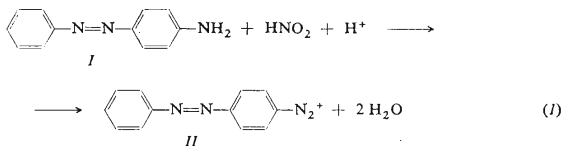
Arbeitsgang bei den Titrationsen

Die Einwaage von 0,0005 g/mol Farbstoff wurde in 50 ml 5N-HCl oder 50%iger Essigsäure, fallweise in 10N-H₂SO₄ gelöst, worauf mittels des in unseren früheren Mitteilungen^{18,19} beschriebenen Verfahrens mit 0,1N-NaNO₂ titriert wurde. Falls das Medium von 10N-H₂SO₄ zur Anwendung gelangte, wurde der zu titrierenden Lösung Kaliumbromid in einer Menge von 0,5 bis 1 g zugegeben¹⁸. Die Titrationsen wurden bei der Temperatur von 20°C durchgeführt.

Die reduktometrischen Kontrolltitrationen wurden auf gleiche Weise wie einige bromatometrischen Bestimmungen mittels eines in der Literatur beschriebenen Verfahrens^{1,13} mit Titan(III)-chlorid durchgeführt. Die Titrationsergebnisse sind in der Tabelle I summarisch angeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

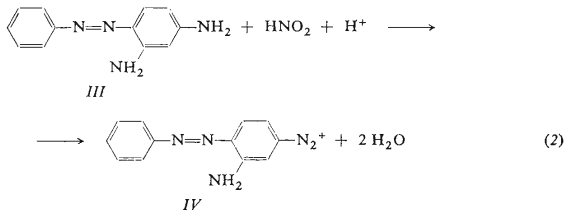
Titration der Azofarbstoffe. Als Repräsentanten der im Molekül eine primäre Aminogruppe enthaltenden Azofarbstoffe gelangten 4-Aminoazobenzol (*I*) und Chrysoidin (*III*) zur Anwendung. Beim 4-Aminoazobenzol verlief bei der Titration eine N-Nitrosierung, die nach der Gleichung



zum Entstehen des entsprechenden Aryldiazoniumsalzes (*II*) führte.

Die Titration mußte infolge der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in 50%iger Essigsäure vorgenommen werden. Die Potentialeinstellung erfolgte genügend schnell und im Äquivalenzpunkt zeigte sich keine ausgeprägtere Farbänderung. Die Titrationsergebnisse einschließlich des Richtungskoeffizienten der potentiometrischen Kurve und des Redox-Potentialwertes im Äquivalenzpunkt sind in Tabelle I angeführt.

Bei der Titration des Chrysoidins (*III*) wurde gleichfalls im Medium von 5N-HCl, weiter in 50%iger und 80%iger Essigsäure gearbeitet, aber in keinem der angeführten Medien wurden befriedigende Ergebnisse erreicht. Erst in einer 10N-H₂SO₄-Lösung wurden bei Zugabe von 1 g Kaliumbromid ein guter Titrationsverlauf und gleichzeitig verlässliche und gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Auf Grund des erreichten Nitritverbrauchs kann vorausgesetzt werden, daß die N-Nitrosierung lediglich an einer Aminogruppe unter Entstehen des Monodiazoniumsalzes (*IV*) verläuft, denn die Reaktion der zweiten Aminogruppe verläuft unter den Titrationsbedingungen zu langsam.



Beim N-Methyl-4-aminoazobenzol (*V*) erfolgt, wie aus nachfolgender Gleichung

ersichtlich ist, die N-Nitrosierung bei Titrationsbedingungen unter Entstehen von N-Nitrosamin (VI):

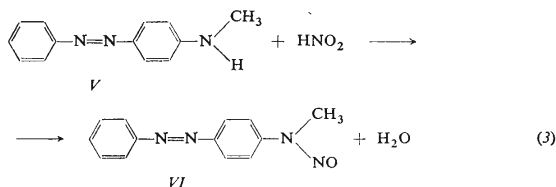


TABELLE I

Vergleich der Ergebnisse der nitritometrischen (A) und reduktometrischen (B) Bestimmungen
Titriert mit 0,1N-NaNO₂ und 0,1N-TiCl₃.

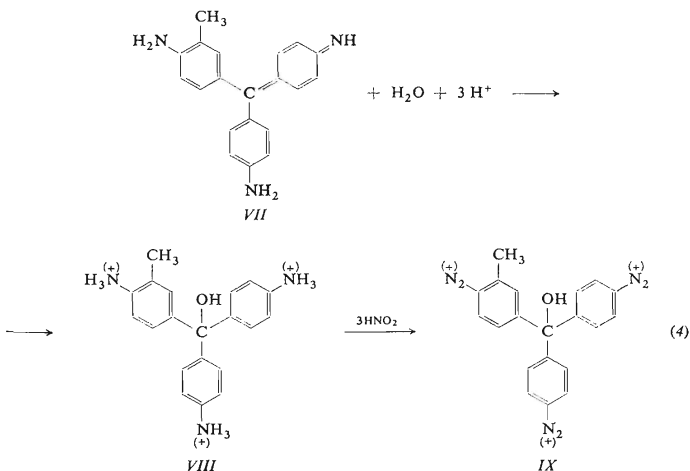
Farbstoff (Mol.Gew.)	Gefunden, %		Standard- Abweichung %	Richtungskoeffizient mV/ml	E ₁ ⁰ mV	Eq. NaNO ₂ /mol	Medium
	A	B					
4-Aminoazobenzol (197,2)	99,8	99,9	±0,5	400	580	1	50% CH ₃ COOH
N-Methyl-4-aminoazo- benzol (211,3)	100,0	100,1	±0,5	320	550	1	50% CH ₃ GOOH
Chrysoidin (212,2)	78,0	80,0	±0,9	250	545	1	10N-H ₂ SO ₄ , KBr
Fuchsin (337,9)	96,3	95,9 ^c	±0,6	450	610	3	5N-HCl
Parafuchsin (323,8)	96,7		±0,7	120	525	3	50% CH ₃ COOH
Methylviolett (393,7)	95,5	95,9 ^c	±0,5	470	600	3	5N-HCl
Neutral-Rot (288,8)	95,7		±0,6	150	520	3	50% CH ₃ COOH
Trypaffavin (259,7)	84,9	85,0	±0,7	150	615	1	5N-HCl
Phenosafranin (322,8)	85,0		±0,6%	150	560	1	50% CH ₃ COOH
	73,2	73,8	±0,6	180	585	1	10N-H ₂ SO ₄ , KBr
	73,4		±0,6	200	525		
	93,5	—	±0,9	200	505	1	10N-H ₂ SO ₄ , KBr
	89,9	90,3	±0,7	150	510	1	10N-H ₂ SO ₄ , KBr

^a Berechnet aus dem Verbrauch an 0,1 ml 0,1N-NaNO₂ an der Stelle des Äquivalenzpunktes;

^b Redoxpotential an der Stelle des Äquivalenzpunktes gemessen gegen eine SCE; ^c bromatometrisch bestimmt.

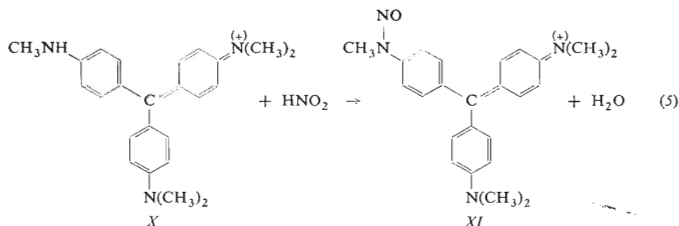
Auch beim N-Methyl-4-aminoazobenzol (V) wurde im Medium von 50%iger Essigsäure gearbeitet. Das entstehende N-Nitroso-N-methyl-4-aminoazobenzol (VI) fiel im Titrationsverlauf in Form einer sehr feinen farblosen Suspension von kristalliner Struktur aus der Lösung aus; dies hatte jedoch vom Gesichtspunkt der Ergebnisse und Reproduzierbarkeit der Titrationsen aus keinen negativen Einfluß. Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes erfolgte Farbänderung der titrierten Lösung von der ursprünglichen rotviolett in eine hellorangefarbene Tönung. Die Titrationsergebnisse mit weiteren Charakteristiken sind wiederum in Tabelle I angeführt.

Titration der Triphenylmethanfarbstoffe. Bei den Triphenylmethanfarbstoffen wurden als Modellpräparate Fuchsin, Parafuchsin und Methylviolet herangezogen. Beim Fuchsin und Parafuchsin verlief die N-Nitrosierung an allen drei primären Aminogruppen, wobei sich als geeignetes Reaktionsmedium vor allem 5N-HCl erwies, während in 50%iger Essigsäure der Wendepunkt der potentiometrischen Kurve weniger ausgeprägt war. Unserer Meinung nach erfolgt im Medium von Chlorwasserstoffsäure Protonisierung der Aminogruppen unter gleichzeitiger Bildung einer sog. hydratisierten Carbinolbase (VIII), die für Malachitgrün und weitere Triphenylmethanfarbstoffe von Bodfors, Ahrlan und Cigén²⁰ beschrieben wurde. Die Form (VIII) diazotierte sich zweifelsohne besser als die chinoide Form (VII), womit der eigentliche Verlauf der potentiometrisch indizierten N-Nitrosierung in bei-



den angeführten Medien bestätigt wird, wiewohl auf Grund der bisherigen Erkenntnisse²¹ bei der N-Nitrosierung die freien Aminogruppen mit den Nitrosierreagentien reagieren. Der Beweis ist auch dadurch erbracht, daß bei der Titration im Medium von 50%iger Essigsäure die zu titrierende Lösung eine intensiv rotviolette Färbung zeigt, während sie im Medium von 5N-HCl fast entfärbt ist, da die nichtfarbige Form VIII in die Reaktion eintritt. Darüberhinaus erfolgt bei der Titration in Essigsäure, nachdem ungefähr ein Nitritäquivalent verbraucht wurde, Farbänderung der titrierten Lösung von Rotviolett in Grün, und zwar in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Verkleinerung des konjugierten Farbstoffsystems unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung der chinoiden Form eines der drei Benzolkerne im Molekül erfolgte. Ähnlich wie Fuchsin reagiert begreiflicherweise auch Parafuchsin siehe C.I. 676, das sich nur durch die Abwesenheit einer —CH₃-Gruppe unterscheidet.

Methylviolett (X) reagiert mit einem Äquivalent salpetriger Säure unter Ent- stehen von N-Nitroso-methylviolett (XI):

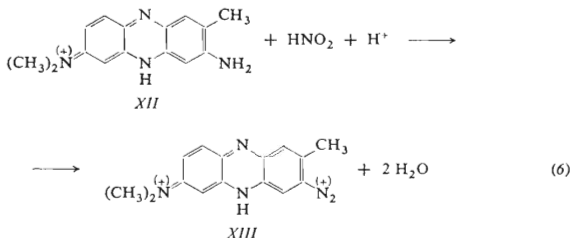


Der Titrationsverlauf ist sowohl im Medium von 5N-HCl als auch in 50%iger Essigsäure entsprechend. Die Titrationsergebnisse und die Bestimmungsexaktheit zusammen mit den übrigen potentiometrischen Angaben sind gleichfalls in Tabelle I angeführt.

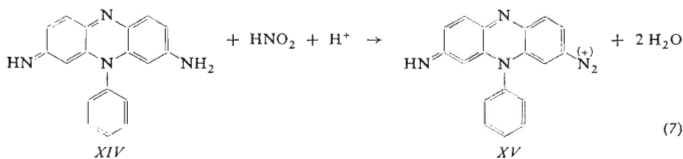
Titration von Azinfarbstoffen. Als typischer Repräsentant dieser Farbstoffgruppe diene Neutral-Rot (XII),* das sowohl im Medium von 5N-HCl, als auch in 10N-H₂SO₄ unter Zugabe von Kaliumbromid bestimmt werden kann. Bei der Titration wurde ein Äquivalent salpetriger Säure verbraucht.

Die N-Nitrosierung von Neutral-Rot verlief verhältnismäßig langsam und es mußte aus diesem Grund das Zeitintervall zwischen den einzelnen Zugaben von 0,1N-NaNO₂ von 0,5 auf 2 Minuten erhöht werden. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum Neutral-Rot im Essigsäuremedium nicht titriert werden konnte.

* Auch als Toluylenrot bezeichnet (siehe C. I. 825).

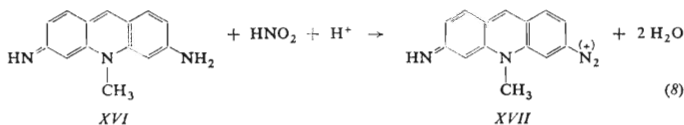


Ein weiterer Azinfarbstoff, mit dem wir uns befaßten, war Phenosafranin (XIV), das im Medium von 10N-H₂SO₄ unter Zugabe von 1 g Kaliumbromid einen sehr guten Titrationsverlauf zeigte. Ungeeignet erwiesen sich als Medium 50%ige Essigsäure und 5N-HCl. Bei der Titration wird ein Äquivalent salpetriger Säure verbraucht.



Titration von Acridinfarbstoffen. In diesem Fall kam als Vertreter der obigen Farbstoffgruppe das hauptsächlich in der Medizin²² verwendete Acriflavin (Trypflavin) (XVII) zur Anwendung. Vor kurzem wurde seine nitritmetrische Bestimmung bereits von Popovič und Schweiger²³ beschrieben, die sich zur Detektion des Titrationsverlaufs der Biamperometrie bedienten und im Medium von Essig- und Chlorwasserstoffsäure unter Zugabe von Kaliumbromid arbeiteten. Wie sich bei der Überprüfung dieser Arbeit zeigte, ist dieses Medium bei Verwendung der potentiometrischen Indikation nicht gerade am geeignetsten. Der Titrationsverlauf ging sehr langsam vor sich, die Einstellung des zu messenden Potentials erfolgte sehr schleppend, wodurch die erreichten Ergebnisse beeinflusst wurden. Sehr gut jedoch bewährte sich das Medium von 10N-H₂SO₄ unter Zugabe von 0,5 g Kaliumbromid. Wie aus dem Äquivalent des verbrauchten Nitrits festgestellt wurde, erfolgt Diazotierung einer Aminogruppe (XVI). Zur Sicherstellung eines guten Titrationsverlaufs mußte das Zeitintervall des Ablesens von 30 auf 60 Sekunden erhöht werden.

Bei der Bewertung der beschriebenen Methode und namentlich nach Feststellung der erreichten Exaktheit (die Standardabweichung der Titrationsen für die ein-



zelenen Farbstoffe bewegte sich in Grenzen von $\pm 0,5$ bis $\pm 0,9\%$) kann konstatiert werden, daß die Exaktheit den Anforderungen der übrigen, konventionell verwendeten analytischen Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an synthetischen Farbstoffen entspricht. Darüberhinaus ist sie bequemer und weniger anspruchsvoll als beispielsweise die Reduktometrie. Beim Vergleich der von uns erzielten Ergebnisse mit den reduktometrischen konnten in keinem Fall deutliche Unterschiede gefunden werden. Die höchste Differenz zwischen den Ergebnissen beider Methoden zeigte sich bei der Analyse des Chrysoidins (ca. 2%). Auch die Ergebnisse der bromatometrischen Fuchsin- und Parafuchsinbestimmung stimmten mit denen der nitritometrischen Bestimmung gut überein.

In einigen Fällen war die beschriebene Methode nicht verwendbar, auch wenn scheinbar sämtliche Voraussetzungen erfüllt waren. Dies war beispielsweise beim Kongorot, Methylenblau, Anilinblau und einigen weiteren Farbstoffen der Fall. Mit den Ursachen, die zu den negativen Ergebnissen führten, gedenken wir uns in einer anderen Arbeit zu besthäftigen.

Abschließend sprechen wir Frau E. Špačková aus dem Laboratorium unseres Institutes für die technische Mitarbeit unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Lastovskij R. P., Vajnštejn J. I.: *Techničeskij Analiz v Proizvodstve Promežutočnych Produktov i Krasitelej*, 3. Ausgabe, S. 325. Goschimizdat, Moskau 1958.
2. Gapčenko M. V.: *Zavodskaja Lab.* 16, 1126 (1950).
3. Jucker H.: *Anal. Chim. Acta* 16, 1126 (1950).
4. Shaefer W. E., Becker W. W.: *Anal. Chem.* 19, 307 (1947).
5. Gapčenko M. V.: *Zavodskaja Lab.* 10, 245 (1941).
6. Šernavina M. S.: *Trudy Sverdlovs. Selskochoz. Inst.* 7, 363 (1960).
7. Venkataraman K.: *Chimija Sintetičeskich Krasitelej*, Teil I., S. 501 (Übersetzung aus dem Englischen). Goschimizdat, Leningrad 1956.
8. Kogan J. M.: *Chemie barviv*, S. 264 (Übersetzung aus dem Russischen). Herausgegeben von SNTL, Prag 1960.
9. Matrka M.: *Chem. listy* 54, 219 (1960).
10. Matrka M., Ságner Z.: *Chem. průmysl* 10, 618 (1960).
11. Matrka M., Ságner Z.: *diese Zeitschrift* 24, 3249 (1959).
12. Bollinger A.: *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* 67, 240 (1934).
13. Matrka M.: *Chem. průmysl* 8, 583 (1958).
14. Matrka M.: *Technical Digest* 1963, 27.

15. Beránek M.: Sborník přednášek (Sammelwerk der Vorlesungen) *Pokroky v chemii barviv (Fortschritte in der Farbstoffchemie)*, S. 208. Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice 1968.
16. Matrka M.: *Chemie* 10, 6351 (1958).
17. Tomíček O.: *Odměrná analýza*, S. 252. Herausgegeben von Přírodovědecké vydavatelství, Prag 1949.
18. Matrka M.: *Chemie* 8, 13 (1952).
19. Matrka M., Kroupa J.: diese Zeitschrift, im Druck.
20. Bodfors S., Ahrlund S., Cigén R.: *Z. Physik. Chem. Leipzig* 203, 73 (1954).
21. Alexander E. R.: *Základy iontových organických reakcí*, S. 258. (Übersetzung aus dem Englischen.) Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1956.
22. Wilson O. Ch., Gisvold O.: *Organic Chemistry in Pharmacy*, S. 335. J. B. Lippincott Comp. Philadelphia, London, Montreal 1949.
23. Popovič V., Schweiger A.: *Pharm. Zentralhalle* 107, 897 (1968).

Übersetzt von F. Grundfestová.