

ANALYSE VON FARBSTOFFEN UND VON BEI DER  
FARBSTOFFERZEUGUNG ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTEN XVI.\*  
ÜBER DIE BESTÄNDIGKEIT VON IN GEBRAUCH STEHENDEN  
MASSLÖSUNGEN AROMATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN

A.SPĚVÁK und M.MATRKA

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

Eingegangen am 30. April 1971

Es wurde die Beständigkeit von bei der titrimetrischen Phenolbestimmung in Gebrauch stehenden Maßlösungen aromatischer Diazoverbindungen untersucht. Die Aufmerksamkeit war auf 0,1M Benzoldiazoniumchlorid, 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid, 0,1M 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, 0,1M 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 0,1M 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid gerichtet.

Zu den meistverwendeten maßanalytischen Methoden in der Analyse von bei der Farbstoff-erzeugung anfallenden Zwischenprodukten gehört die Titration mit Lösungen aromatischer Diazoverbindungen<sup>1,2</sup>. Mit Hilfe dieser Methode können aromatische, im Molekül eine Amino-oder Hydroxygruppe enthaltenden Verbindungen bestimmt werden. Die Methode beruht auf der Reaktion dieser Verbindungen mit aromatischen Diazoverbindungen.

Bereits früher war unsere Aufmerksamkeit auf verschiedene elektrometrische Indizierungs-verfahren gerichtet<sup>3-6</sup>. Eines der weiteren Probleme ist in der Frage der Beständigkeit der ver-wendeten Maßlösungen aromatischer Diazoverbindungen zu erblicken. Es handelt sich vor allem um die Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, 4-Toluoldiazoniumchlorid, 4-Nitrobenzoldiazo-niumchlorid, 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid. Sämtliche angeführte Diazoverbindungen sind sehr labil und der Zersetzung unterworfen<sup>7</sup>. Bereits früher wurde die Zersetzungskinetik dieser Verbindungen untersucht, wobei die Geschwindigkeitskon-stanten sowie die Aktivierungsenergie bestimmt wurden<sup>8</sup>. Für die bei Verwendung der genannten Diazoverbindungen herrschenden Bedingungen wurden diese kinetischen Bewertungen nicht durchgeführt. In den analytischen Vorschriften ist gemeinhin lediglich die Zeitdauer angeführt, in der noch keine markantere Zersetzung in Erscheinung tritt<sup>9-11</sup>. Diese Zeitdauer beläuft sich bei allen angeführten Diazoverbindungen in der Regel auf vier Stunden. Lediglich beim 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid wird von Lastovskij<sup>10</sup> angeführt, daß die Abnahme der Lösung bei Aufbewahrung im Dunkeln und in Eiswasser nach neun Stunden 0,6% beträgt.

Aus diesem Grund wurde unsere Aufmerksamkeit der tatsächlichen Titeränderung der angeführten Verbindungen im Verlauf von ca. 170 Stunden geschenkt. Die Mes-sungen von Konzentrationsänderungen der 0,1M Lösungen wurden von uns mit Hilfe der photometrischen Methode, die auf der Bestimmung der bisher nichtzersetzten

\* XV. Mitteilung: Chem. průmysl 21, 502 (1971).

aromatischen Diazoverbindung nach vorangegangener Azo-Kupplung mit einer entsprechenden Passivkomponente beruht, durchgeführt. Es gelangte 2-Naphthol zur Anwendung und die Reaktion wurde im wäßrig-äthanolischen Medium vorgenommen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Reagentien, Maßlösungen und Apparatur.* Anilin, 4-Toluidin, 4-Nitranilin, 3-Nitranilin und Sulfanilsäure waren analysen- und chemisch reine Substanzen (Lachema, Spolana, Merck). Anilin wurde unter vermindertem Druck destilliert. 2-Naphthol (Lachema) und die übrigen verwendeten Reagentien waren chemisch und analysenreine Präparate. 0,1M Benzoldiazoniumchlorid wurde durch Lösen von 0,4656 g (0,005 mol) Anilin in 8 ml 2,5M-HCl hergestellt und die Lösung wurde nach Abkühlen auf ca. 1°C und Zusatz von 0,3–0,5 g KBr durch Zugabe von 5 ml 1M-NaNO<sub>2</sub> diazotiert. Nach 15 Minuten wurde mit 0,1M-NaNO<sub>2</sub> unter Verwendung von Jodkalistärkepapier zu Ende titriert, worauf mit Eiswasser auf 50 ml aufgefüllt wurde. Die so hergestellte Lösung wurde im Dunkeln in einer mit Eis-Wassergemisch gefüllten Thermosflasche aufbewahrt, so daß ihre Temperatur ca. 0,5°C betrug. 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid wurde aus einer Einwaage von 0,5358 g 4-Toluidin analog hergestellt. 0,1M 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wurde aus einer Einwaage von 0,69062 g 4-Nitranilin, welches in 10 ml konz. HCl und 5 ml Wasser unter mäßigem Erwärmen gelöst wurde, gewonnen. Nach dem Erkalten wurde bereits auf gleiche Weise, wie oben angeführt, vorgegangen. Analog wurde 0,1M 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bereitet. 0,025M 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid wurde durch Lösen von 0,4330 g Sulfanilsäure in 50 ml Wasser hergestellt, es wurde mit 10 ml 1M-HCl angesäuert und nach vorausgegangenem Kühlen auf 0,5°C diazotiert, worauf 2,5 ml 1M-NaNO<sub>2</sub> zugegeben wurden; weiter wurde auf gleiche Weise, wie oben angeführt, fortgefahren. 0,1M 2-Naphthollösung wurde durch Lösen von 0,3604 g des Präparats in 25 ml Äthanol-Wassergemisch (1 : 1) hergestellt. 0,05M 2-Naphthol-3,6-disulfonsäurelösung wurde durch Lösen von 0,4354 g des Präparats in 25 ml 2,5N-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bereitet. Die Pufferlösung mit dem pH-Wert 10 nach Britton-Robinson<sup>12</sup> wurde mit 96%igem Alkohol im Verhältnis 1 : 1 verdünnt. Zur photometrischen Messung diente der Apparat „Spekol“ (Zeiss, Jena). Zur Messung der Spektralabsorption des bei der Reaktion entstehenden Azofarbstoffes wurde der Apparat „Spekord“ (Zeiss, Jena) herangezogen.

*Arbeitsgang.* Aus der Maßlösung des entsprechenden Arendiazoniumsalzes wurden 0,2 ml gemessen und mit Eiswasser auf 25 ml aufgefüllt. Daraus wurde 1 ml in einen 25 ml Meßkolben pipettiert, in dem sich 10 ml eines Gemisches der Pufferlösung (10 pH) und Äthanol (1 : 1) sowie 0,5 ml 2-Naphthollösung befanden, worauf mit einem wäßrig-äthanolischen Puffergemisch auf 25 ml aufgefüllt wurde. Nach zehn Minuten wurde die Messung bei der dem Absorptionsmaximum der entstehenden Azoverbindung entsprechenden Wellenlänge durchgeführt. Es handelte sich bei den einzelnen Arendiazoniumsalzen mit 2-Naphthol um folgende Absorptionsmaxima der Azoverbindungen: Benzoldiazoniumchlorid → 2 Naphthol = 490 nm, 4-Toluoldiazoniumchlorid → 2-Naphthol = 500 nm, 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid → 2-Naphthol = 490 nm und 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid → 2-Naphthol = 480 nm. Bei der Stabilitätsuntersuchung der 4-Sulfobenzoldiazoniumchloridmaßlösung diente mit Rücksicht auf die anwesende Sulfogruppe als Kupplungskomponente 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure. Die Messung wurde so durchgeführt, daß 1 ml Lösung abpipettiert wurde, die verdünnt und mit Eiswasser auf 25 ml aufgefüllt wurde. Daraus wurden 0,8 ml in einen 25 ml Meßkolben mit vorgelegten 10 ml Pufferlösung (pH 10) pipettiert. Mit dem gleichen Puffer wurde auf 25 ml aufgefüllt und nach 10 Minuten bei der Wellenlänge 490 nm gemessen. Die zeitbedingten Titeränderungen der einzelnen Maßlösungen der Diazoverbindungen sind in Tabelle I angeführt und zum Teil in Abb. 1 gekennzeichnet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus den Messungsergebnissen ersichtlich ist (Tab. I, Abb. 1), zersetzt sich am schnellsten Benzoldiazoniumchlorid, am langsamsten 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid und 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. So ist die Zersetzung beim 0,025M 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid innerhalb 24 Stunden vernachlässigbar und diese Lösung kann im Hinblick auf die erreichte Genauigkeit bei der diazometrischen Titration beim Aufbewahren im Dunkeln am Eisbad mindestens 24 Stunden vollkommen verlässlich verwendet werden. Eine etwas weniger günstige Situation zeigt sich bei den übrigen, gleichfalls elektronegativ substituierten Benzoldiazoniumchlorid-, 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid- und 3-Nitrobenzoldiazoniumchloridderivaten. Überraschend tritt hier die Tatsache in Erscheinung, daß anfangs im gewissen Maß Beschleunigung der Zersetzung erfolgt. Interessanterweise zeigt sie sich gerade im Zeitbereich, in dem Ausscheiden kleiner Mengen von 1,3-Bis(4'-nitrophenyl)-triazen

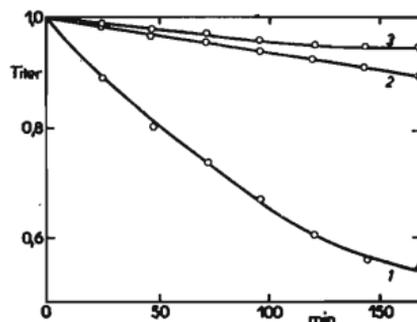


ABB. 1

Zersetzung von 0,1M Benzoldiazoniumchlorid (1), 0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid (2) und 0,025M 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid (3)

TABELLE I

Zeitbedingte Titeränderung von aromatischer Diazoverbindungen

Zeit Std.	0,1M Benzoldiazoniumchlorid	0,1M 4-Toluoldiazoniumchlorid	0,025M 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid	0,1M 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid	0,1M 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid
0,0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
24,0	0,893	0,984	0,990	0,966	0,963
48,0	0,802	0,973	0,978	0,959	0,057
72,0	0,734	0,957	0,968	0,939	0,954
96,0	0,687	0,940	0,959	0,920	0,952
120,0	0,602	0,928	0,952	0,899	0,948
144,0	0,557	0,911	0,948	0,890	0,942
168,0	0,542	0,889	0,942	0,883	0,938

(4,4'-dinitrodiazoaminobenzol), ggf. 1,3-Bis(3'-nitrophenyl)-triazen(3,3'-dinitroaminobenzol) beobachtet wurde<sup>9</sup>. Im weiteren Zeitabschnitt erfolgte kein Ausscheiden von Triazenverbindungen. Wie die erzielten Ergebnisse also beweisen, sind die übrigen verwendeten Arendiazoniumverbindungen mit Ausnahme des Benzoldiazoniumchlorids relativ beständig und können einen Tag verwendet werden, ohne daß es zu einer markanten Verzeichnung der Ergebnisse kommt. Alle angeführten Beobachtungen stehen mit den gewonnenen kinetischen Angaben hinsichtlich der Zersetzung der untersuchten Arendiazoniumverbindungen in Übereinstimmung<sup>13,14</sup>. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die durch Anilindiazotierung hergestellte Benzoldiazoniumchloridlösung vom Gesichtspunkt der Stabilität aus am wenigsten geeignet ist. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, vermindert sich der Titer bereits nach 5 Stunden vom Wert 1000 auf 0,975. Als viel vorteilhafter erweist sich vom Gesichtspunkt der Reaktivität aus das fast analoge 4-Toluoldiazoniumchlorid, das sich unverhältnismäßig langsamer zersetzt, wobei auch seine Herstellung aus festem 4-Toluidin leichter ist als aus flüssigem Anilin. Um eine geeignete Arendiazoniumsalzmaßlösung handelt es sich beim 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid. Der Nachteil besteht in der beschränkten Löslichkeit, die eine stärkere Lösung als 0,025M nicht gestattet. Praktisch bedeutet dies, daß sie vor allem für amperometrisch indizierte Titrationen geeignet ist, bei denen mit niedrigeren Konzentrationen gearbeitet werden kann<sup>15</sup>. Aus dem gleichen Grund hat sie sich auch bei den photometrisch indizierten Titrationen gut bewährt<sup>16,17</sup>. Eine etwas andere Situation zeigt sich beim 3- und 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Ihre Lösungen sind zwar nicht durch besonders schnellen Zerfall gekennzeichnet, anfangs erfolgt jedoch Ausscheiden einer kleinen Menge von Diaryltriazenverbindungen, und zwar auch dann, wenn ihre Herstellung mit außerordentlicher Sorgfalt durchgeführt wurde. Das *meta*-Derivat ist in Übereinstimmung mit den kinetischen Angaben<sup>13,14</sup> ein wenig beständiger. Schließlich muß noch hinzugefügt werden, daß in allen Fällen eine photochemische Zersetzung, die fallweise trotz aller Vorkehrungen erfolgen kann, nicht in Betracht gezogen wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich für die diazometrische Titration vom Gesichtspunkt der Titerbeständigkeit aus vor allem 4-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Sulfobenzoldiazoniumchlorid als am geeignetesten erwiesen. Auch 3-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ist geeignet, wiewohl sich in den ersten 10–12 Stunden ein gewisses Titerabsinken zeigt, daß sich jedoch später als nicht mehr markant erweist.

*Abschließend sprechen wir der in unserem Laboratorium beschäftigten Frau L. Matušková für die technische Mitarbeit unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Matrka M., Spěvák A.: Chem. listy 61, 883 (1967).
2. Griess P.: Ann. 137, 65 (1866).
3. Matrka M., Ságner Z., Vondrák F.: Chem. průmysl 14, 198 (1964).
4. Matrka M.: Chem. průmysl 14, 317 (1964).
5. Matrka M., Věříšová E.: Chem. průmysl 16, 660 (1966).
6. Matrka M., Spěvák A., Věříšová E.: Chem. listy 61, 532 (1967).
7. Zollinger H.: Chem. Rev. 51, 347 (1952).
8. Zollinger H.: *Dissertation*. Universität Basel 1951.
9. I. G. Analysenvorschriften, Nr. 20.
10. Siggia S.: *Quantitative Organic Analysis Functional Groups*, S. 115. Chapman and Hall, London 1949.
11. Lastovskij R. P., Vajnštejn Ju. I.: *Techničeskij Analiz v Proizvodstve Promežutočnych Produktov i Krasitelej*, 3. Ausg., S. 191. Goschimizdat, Moskau 1958.
12. Schwabe K.: *Moderní způsoby měření pH*, S. 238. (Übersetzung aus dem Deutschen). Herausgegeben von SNTL, Prag 1959.
13. Crossley M. L., Kienle R. H., Benbrook C. H.: J. Am. Chem. Soc. 62, 1400 (1940).
14. Bunnet J. F., Zahler J. H.: Chem. Rev. 49, 273 (1951).
15. Jindra A., Junge V., Zýka J.: Českoslov. farm. 1, 185, 316 (1952).
16. Kalvoda R., Zýka J.: Pharmazie 7, 535 (1952).
17. Spěvák A., Matrka M.: Chem. průmysl 22, 184 (1972).

Übersetzt von K. Grundfest.