

## Note

---

### Dünnschichtchromatographie von Säurefarbstoffen auf Polyamidplatten

A. ARSOV\*, W. KOSTOWA und B. MESROB

*Chemisch-Technologisches Institut, Sofia-1156 (Bulgarien)*

(Eingegangen am 24. Dezember 1984)

Die Notwendigkeit einer raschen Kontrolle sowohl in der Farbstoffherstellung, wie auch zur Charakterisierung verschiedener Handelsprodukte ist zur Zeit zweifellos. Oft werden von verschiedenen Produzenten gleiche Farbstoffe erzeugt, die unter verschiedenen Namen bekannt sind. Andererseits, nicht wenig Farbstoffe stellen künstliche Gemische aus einem Grundfarbstoff und Nuancefarbstoffen dar. Das Verhältnis der Farbstoffanteile in den Handelsprodukten verschiedener Fabrikationsprozesse kann sich ändern und dies kann sich in der Anfärbung der Textilien auswirken. Seit gewisser Zeit wurde die Dünnschichtchromatographie (DC) zuerst auf Papier und in den letzten 10–15 Jahren auf Silicagel als eine wirkungsvolle Kontrollmethode von Farbstoffen eingesetzt. Die Säurefarbstoffgruppe als eine relativ grosse Gruppe wird auch mit Hinblick auf ihre analytische Kontrolle untersucht. So sind DC-Untersuchungen auf Silicagel, Silicagel–Aluminiumoxyd (1:1)-Glasplatten, Aluminiumoxyd, sowie auf Polyamid und Zellulose<sup>1,2</sup> bekannt. Als Träger zur Trennung der wasserlöslichen Farbstoffe für Genussmittel ist Polyamide eingesetzt<sup>3–8</sup>.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erweiterung der Möglichkeiten der DC als eine analytische Kontrollmethode von Säurefarbstoffen in der Textilindustrie und durch die Anwendung von Polyamidplatten eine rasche und billigere Untersuchung zu sichern.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Vorbereitung der organischen Lösungsmittel wurde auf folgender Weise durchgeführt. Aceton (puriss) wurde einige Stunden am Rückflusskühler über Natriumcarbonat gekocht und nachher destilliert. Die Fraktion bei 56–57°C wurde gesammelt. Chloroform (puriss) wurde mit einer Lösung von Natriumbicarbonat (10%) geschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und der fraktionierten Destillation unterworfen. Zur Anwendung gelangte das Destillat von 57–58°C. Alle übrigen organischen Lösungsmittel und das Ammoniak (25%ige wässrige Lösung) wurden ohne zusätzliche Behandlung einmal destilliert.

Die chromatographisch untersuchten Farbstoffe sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. Die DC-Untersuchungen wurden in kleinen Kammern durchgeführt, die alle notwendigen Bedingungen für reproduzierbare Ergebnisse sicherten. Die Platten (3 × 3 cm) sind von der Firma Schleicher & Schüll (Dassel, B.R.D.) (F

TABELLE I

## DC VON SÄUREFARBSTOFFEN AUF POLYAMIDPLATTEN

Zeitdauer des Durchlaufes einer 3 cm Strecke des Fließsystems (min): S<sub>1</sub>, 6; S<sub>4</sub>, 8; S<sub>2</sub>, 6; S<sub>6</sub>, 13.

Nr.	Farbstoff	Hersteller	Farbfleck	R <sub>F</sub> -Werte	
				S <sub>1</sub>	S <sub>4</sub>
1	Acid brillant red 2G	Bulgarien	Rot	0,40	
2	Acid durable red A	Bulgarien	Rot	0,38	
3	Acid red C	Bulgarien	Rot	0,78	
4	Acid blue 3K	Bulgarien	Blau	0,68	
5	Acid yellow GG	Bulgarien	Gelb	0,87	
6	Acid orange IIB	Bulgarien	Orange	0,72	
7	Acid black C	Bulgarien	Blau-grün	0,04*	
8	Acid black ATT	Bulgarien	Grün	0,40	
			Rot-orange	0,64	
9	Acid bordeauxred C	Bulgarien	Rot	0,74	
10	Acid sulfonblue K	Bulgarien	Blau	0,16*	
11	Acid bordeauxred	Bulgarien	Rot	0,08*	
12	Acid green 2G	Bulgarien	Grün	0,40	
13	Acid blue K	Bulgarien	Blau-schwarz	0,14	
			Blau-schwarz	0,68	
14	Erionyl rot GRSN	Ciba-Geigy	Rot	0,32	0,34
15	Erionyl rot B	Ciba-Geigy	Rot	0,50	0,58
16	Erionyl orange 2G	Ciba-Geigy	Orange	0,64	0,67
17	Erionyl rubin 5BLF	Ciba-Geigy	Rubinrot	0,54	0,54
18	Erionyl gelb 3 GL	Ciba-Geigy	Gelb	0,58	0,58
			Gelb	0,38	0,38
19	Erionyl blau 5GL	Ciba-Geigy	Blau	0,88	0,88
			Blau	0,31	0,30
				S <sub>2</sub>	S <sub>6</sub>
20	Erionyl schwarz 2G	Ciba-Geigy	Grau	0,77	—
			Gelb	0,69	0,65
			Blau	0,48	0,52
			Grau	0,33	0,08
			Rot	0,19	0,34
21	Polar rotbraun V 120%	Ciba-Geigy	Braun-rot	0,76	0,69
22	Polar brillantrot B 125%	Ciba-Geigy	Rot	0,76	0,65
23	Eriochrom grau AB2L 140%	Ciba-Geigy	Gelb	0,83	0,73
			Blau	0,76*	0,65
			Grau-rot	0,61*	0,50*
				S <sub>1</sub>	S <sub>4</sub>
24	Telonechtblau GGN	Bayer	Blau	0,25*	0,69
			Blau		0,46
25	Telonechtrot FRL	Bayer	Rot	0,58	0,78
26	Telonechtgrün 6G	Bayer	Grün	0,12	0,57
27	Telonechtblau AFN	Bayer	Blau	0,43	0,85
28	Telonechtgelb ARL	Bayer	Gelb	0,33*	0,77
29	Telonechtrot BRL	Bayer	Rot	0,46	0,73
			Rot	0,27	0,81

\* Schweiß nach dem Farbfleck.

1700-Micro-Polyamide) und wurden vor dem Gebrauch nicht erhitzt. Damit sie ein zweites mal verwendet werden können, müssen sie mit Aceton-Ameisensäure (85%) (9:1) bearbeitet und unter Zufuhr warmer Luft in einer Laboratoriumsabzug getrocknet werden. So gereinigte Platten können mehrmals angewandt werden, wobei die Trennung reproduzierbar bleibt. Die zu untersuchenden Farbstoffproben wurden am Start als 0,1%ige wässrige Lösungen aufgetragen. Es wurde bis zum oberen Plattenrand chromatographiert. Dieser Prozess dauerte 6-13 min.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Da es in unserer früheren Arbeit eine sehr gute chromatographische Trennung von Säurefarbstoffen auf Silicagelplatten erreicht wurde, wurden diese Untersuchungen unternommen um chromatographische Systeme zu finden, die auf Polyamidplatten bessere Trennungsmöglichkeiten als die Silicagelplatten zeigen. Beste Resultate wurden mit den folgenden Fließsystemen erreicht:  $S_1$ : Aceton-Methanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:8:9:1,5);  $S_2$ : Aceton-Methanol-Wasser-Ammoniak (25%) (12:8:9:1,5);  $S_3$ : Aceton-Methanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:14:9:0,5);  $S_4$ : Chloroform-Aethanol-Wasser-Ammoniak (25%) (3:4:0,5:0,1);  $S_5$ : Aethylacetat-Aethanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:8:9:0,5);  $S_6$ : Aceton-*n*-Butanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:20:9:0,5).

Die untersuchten Farbstoffe sind in Tabellen I und II zusammengestellt. Aus den Fig. 1, 2 und 3 ist ersichtlich, dass alle Farbstoffe mit Ausnahme von den braunen und schwarzen, homogen sind. Von den geprüften Lösungsmittelsystemen ist  $S_1$  am besten universal verwendbar. Zum Unterschied zu den anderen Systemen, ist es bei  $S_1$  möglich eine Besserung der Trennungseigenschaften durch Änderung der Menge der Lösungsmittelkomponente im Falle konkreter Farbstoffe zu erreichen. Bei  $S_1$  treten nur folgende Farbstoffe als diffuse Flecken auf: Polar rotbraun V 120% und Polar brillantrot B 125%. Erionyl schwarz 2G und Eriochrom grau AB2L 140%

TABELLE II

#### DC VON 1:2 METALLKOMPLEXFARBSTOFFEN

Zeitdauer des Durchlaufes einer 3 cm Strecke des Fließsystems (min):  $S_3$ , 6;  $S_5$ , 9.

Nr.	Farbstoff	Hersteller	Farbfleck	$R_F$ -Werte	
				$S_3$	$S_5$
30	Irgalan braun BL 200%	Ciba-Geigy	Blau-violett	0,54	0,36
			Braun	0,44	0,42
			Orange	—	0,71
31	Irgalan schwarz GBL 200%	Ciba-Geigy	Schwarz	0,08	0,04
32	Irgalan braun 2GLC 300%	Ciba-Geigy	Gelb	0,54	0,73
			Grau	0,50	0,81
			Orange	0,42	0,58
			Grau	0,33	0,67
			Blau-violett	0,19	0,29
33	Irgalan rot 4GL 330%	Ciba-Geigy	Rot	0,62	0,78
34	Irgalan brillantgrün 3GLL	Ciba-Geigy	Grün	0,46	0,62
35	Irgalan gelb 2 RL	Ciba-Geigy	Orange	0,64	0,81

weisen besonders schlechte Dünnschichtchromatogrammen auf. Nach den Untersuchungen zeigen die erwähnten Farbstoffe ein günstiges Verhalten wenn System  $S_2$  verwendet wird (Tabelle I). Im Falle der 1:2 Metallkomplexfarbstoffe können die besten Trennungen mit  $S_3$  erreicht werden (Tabelle II). Das chromatographische Verhalten aller geprüften Farbstoffe ist identisch in Fließmittelsystemen  $S_4$  und  $S_5$ . Beste Trennung mit Bildung gut definierter Farbflecken zeigen die Telonechtfarbstoffe, die Farbstoffe Erionyl weisen verlängerte Flecken ohne Schweife und Rückstand am Start auf; am schlechtesten werden die Farbstoffe 20, 21, 22, 23 getrennt.

Für 1:2 Metallkomplexe gibt das System  $S_5$  optimale chromatographische Trennung (Tabelle II, Fig. 3). Nach Fließsystem  $S_6$  wandern sie sehr rasch und lassen sich nicht befriedigen trennen. Für Erionyl-schwarz 2G, Polar rotbraun V 120%, Polar brillantrot B 125%, Eriochrom grau AB2L 140%, die ein schlechtes chromatographisches Verhalten zeigen, gibt aber das System  $S_6$  die beste Trennung (Fig. 2).

Allgemein ist das Resultat der Dünnschichtchromatographie auf Polyamid-

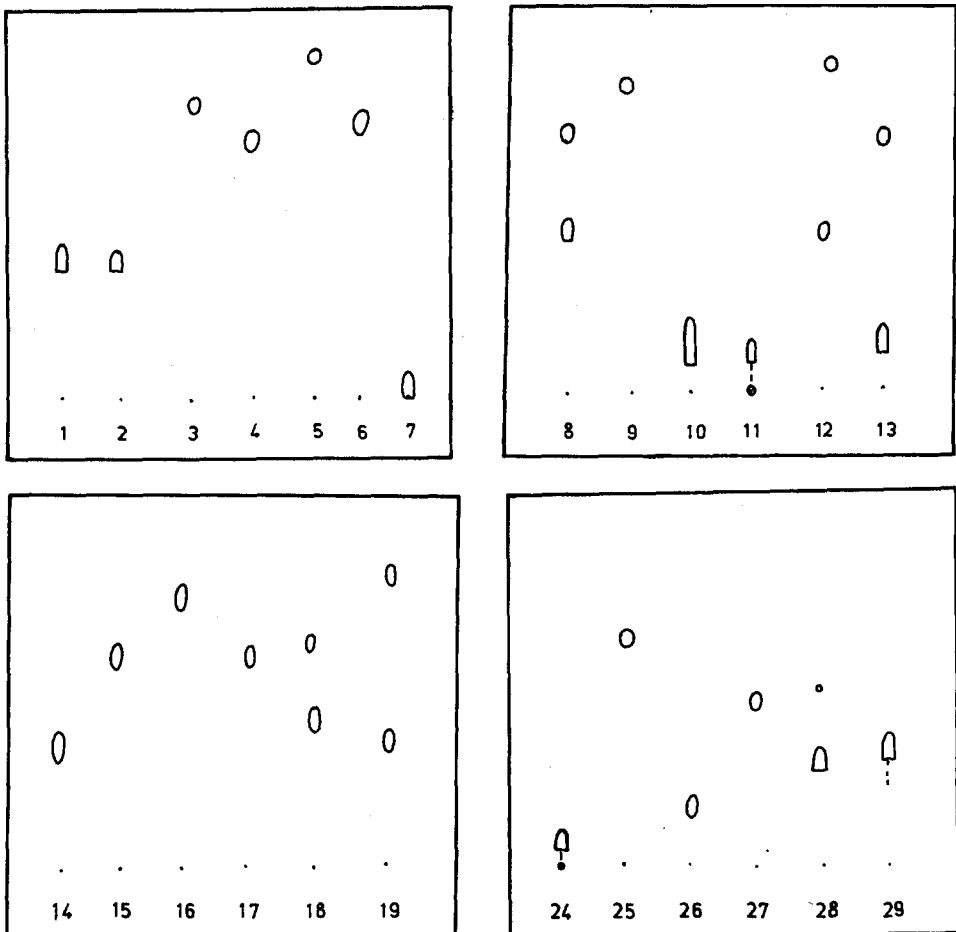


Fig. 1. DC von den geprüften Farbstoffen nach Fließsystem  $S_1$ : Aceton-Methanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:8:9:1,5). Farbstoffnummer nach Tabelle I.

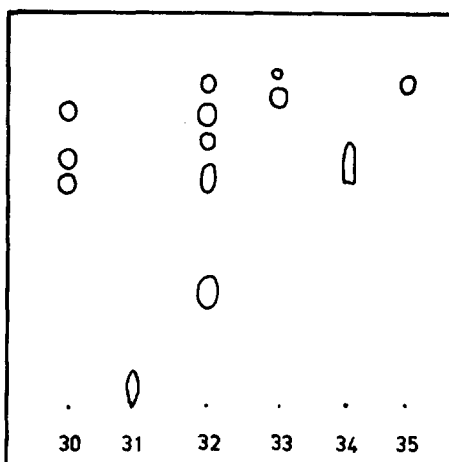
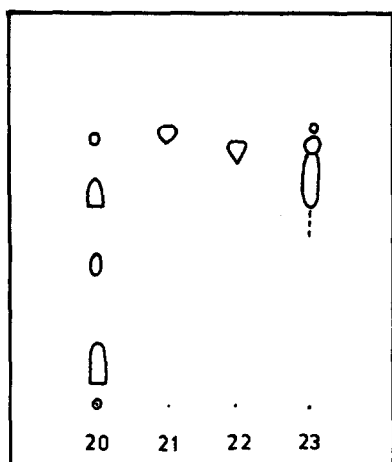


Fig. 2. DC von Säurefarbstoffen, die nach anderen Fließsystemen schlecht getrennt wurden, nach System  $S_6$ : Aceton-*n*-Butanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:20:9:0,5). Farbstoffnummer nach Tabelle I.

Fig. 3. DC der geprüften 1:2 Metallkomplexfarbstoffe nach Fließsystem  $S_5$ : Äthylacetat-Äthanol-Wasser-Ammoniak (25%) (8:8:9:0,5). Farbstoffnummer nach Tabelle II.

platten für Säurefarbstoffe nach den vorgeschlagenen Fließsystemen sehr gut. Es ist zweifellos, dass sich die geprüften Farbstoffe unter Bildung gut geformter Flecken, in manchen Fällen unter einer leichten Fleckenverlängerung aber ohne Schweif, trennen lassen. Die Resultate zeigen, dass die vorgeschlagenen Systeme gute Möglichkeiten zur Untersuchung der Säurefarbstoffe bieten. Die DC ist rasch und zuverlässig mit Hinblick auf Homogenität und Identität von Farbstoffen. Zur endgültigen Feststellung der Identität aber ist es nötig die einzelnen Farbstoffflecken von der Platte mit Hilfe von 2%iger Ammoniaklösung zu isolieren und im UV-sichtbaren und IR-Bereich zu spektroskopieren. Die geprüften Systeme auf Polyamidplatten sichern die Durchführung der analytischen Kontrolle der Säurefarbstoffe mit maximaler Geschwindigkeit, zehnfach schneller im Vergleich zu den Silicagelplatten-Untersuchungen und minimalen Kosten, die durch die Verwendung von etwa fünf-fach kleineren Mengen von Lösungsmitteln und durch mehrfachen Gebrauch der Polyamidplatten (5 bis 10 mal) erreicht wird. Die Vorteile charakterisieren die Methode als eine nützliche und rasche Kontrolle in der Textilindustrie und bei der Synthese und der Tönung der fertigen Farbstoffe in der Säurefarbstoffherstellung.

#### LITERATUR

- 1 L. Mackel, H. Milster und U. Krause, *Text. Prax.*, 16 (1961) 1032.
- 2 G. H. Rettie und C. G. Haynes, *J. Soc. Dyers Colour.*, 80 (1964) 629.
- 3 J. Davidek und E. Davidkova, *J. Chromatogr.*, 26 (1967) 529.
- 4 H.-C. Chiang, *J. Chromatogr.*, 40 (1969) 189.
- 5 H.-C. Chiang und S. L. Lin, *J. Chromatogr.*, 40 (1969) 203.
- 6 E. Maly, *J. Chromatogr.*, 40 (1969) 191.
- 7 K. Römer und J. Szönye, *Elelmiszervizsgalati Közlemenyek*, 18 (1972) 143.
- 8 A. Aczel, *Olaj Szappan Kozmet.*, 26 (1977) 104.