

**239. Der Färbemechanismus
neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe:
I. Adsorptionsisothermen auf Polyamidfasern¹⁾**

1. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen

von **G. Back²⁾** und **Hch. Zollinger**

(4. X. 58)

1. Problemstellung. Für Färbungen von hohem Echtheitsniveau auf Proteinfasern sind in neuerer Zeit die sogenannten neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe entwickelt worden. Nach Vorarbeiten von verschiedener Seite hat 1949 Polargrau BL (GEIGY) als erster eigentlicher Vertreter dieser neuen Farbstoffklasse Eingang in die Praxis gefunden. In der Folgezeit entstanden gut ausgebaute Sortimenten neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe der führenden Firmen: Irgalan- (GEIGY), Cibalan- (CIBA), Capracyl- (DU PONT), Lanasyn- (SANDOZ), Isolan- (BAYER) sowie Ortolan- und Vialonecht-Farbstoffe (BASF) sind als wichtigste Vertreter zu erwähnen.

Im Vergleich zu Säurefarbstoffen und sulfogruppenhaltigen Chromkomplexfarbstoffen zeigen sich im färberischen Verhalten der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe einige charakteristische Unterschiede, vor allem bei Polyamidfasern: der sonst für dieses Fasermaterial typische Blockierungseffekt³⁾ ist bei Verwendung dieser neuartigen Farbstoffe nicht zu beobachten; ferner lassen sich Färbungen in tiefen Nuancen aufbauen.

Das andersartige färberische Verhalten lässt vermuten, dass sich der Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe auf Polyamid- und Proteinfasern von den bereits bekannten Färbvorgängen der sulfogruppenhaltigen Farbstoffe auf diesen Fasern unterscheidet. Wir stellten uns daher die Aufgabe, den Färbemechanismus der Farbstoffe dieser neuen Klasse auf Polyamid- und Proteinfasern in seinen physikalisch-chemischen Grundlagen eingehend zu untersuchen. Über einige prinzipielle Ergebnisse ist bereits früher berichtet worden¹⁾.

2. Chemische Konstitution der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe.

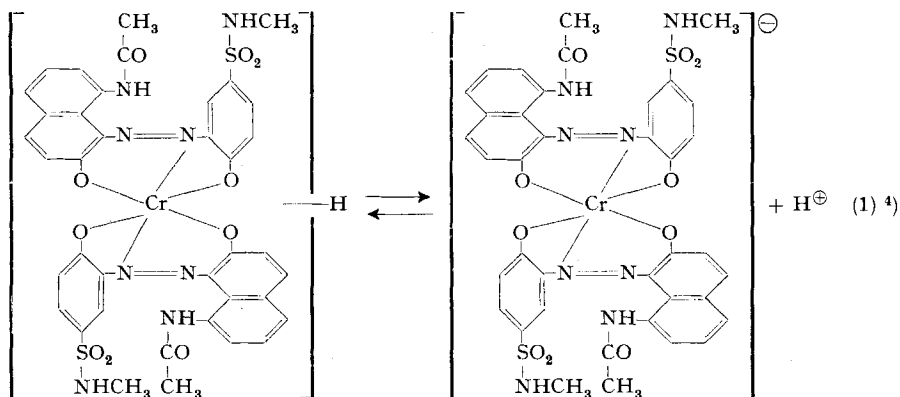
Bei diesen Farbstoffen handelt es sich um Verbindungen zweier Molekeln eines sulfogruppenfreien *o,o'*-Dihydroxy-azo-Körpers mit einem dreiwertigen Metall-Ion wie Chrom oder Kobalt. Anstelle der Sulfogruppen enthalten diese Farbstoffe nichtionisierte, wasserlöslichmachende Gruppen, z. B. Methylsulfon-, Sulfamid- oder Acetylaminogruppen.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Melliand Textilberichte **37**, 1316 (1957). Vgl. auch HCH. ZOLLINGER, Textil-Rundschau **13**, 217 (1958).

²⁾ Auszug aus der Dissertation G. BACK, Universität Basel, 1958.

³⁾ Darunter versteht man die Erscheinung, dass beim gleichzeitigen Färben mit zwei Säurefarbstoffen, von denen jeder für sich auf Polyamidfasern aufzieht, in mittleren Farbstärken praktisch nur derjenige mit der höheren Affinität adsorbiert wird und somit die Faser «blockiert».

Gruppen. Bei der Komplexbildung mit dem Metall-Ion werden die 4 Hydroxylwasserstoffatome der beiden Farbstoffmolekeln substituiert. In neutraler, wässriger Lösung bilden diese Farbstoffe Natriumsalze gemäss Gleichung (1), in der das Säure-Basen-Gleichgewicht des in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffes («Farbstoff I») dargestellt ist. In der Konstitutionsformel für die Komplexsäure ist die Bindungsstelle des Wasserstoff-Ions nicht festgelegt, weil sie nicht bekannt ist.



Das Gleichgewicht (1) ist von SCHETTY⁵⁾ untersucht worden. Er hat festgestellt, dass die Komplexsäure eine so starke Säure ist, dass ihre Gleichgewichtskonstante in geeigneten Lösungsmitteln nicht nach der üblichen potentiometrischen Methode ermittelt werden kann.

Eigene Untersuchungen⁶⁾ an einem vergleichbaren, jedoch sulfogruppenhaltigen Komplexfarbstoff haben ergeben, dass der pK-Wert einer derartigen Komplexsäure ca. –1 ist. Unter den Färbebedingungen (pH 4–7) liegt der Farbstoff daher so gut wie vollständig als Anion im Färbebad vor. Bemerkenswert – und, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden wird, für den Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe wesentlich – ist die äusserst geringe Wasserlöslichkeit der Komplexsäure selbst. Sie steht im auffallenden Gegensatz zur verhältnismässig guten Löslichkeit des Natriumsalzes, d. h. des Komplexanions.

3. Färbegleichgewichte des Farbstoffs I auf Nylon 66. Auf Grund der obigen Diskussion wäre zu vermuten, dass die neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe genau gleich wie einbasische Säurefarbstoffe auf Polyamid- und Protein-Fasern aufziehen, nämlich durch salzartige Fixierung der Farbstoff-Anionen an den protonisierten basischen Gruppen (Ammoniumgruppen) der Fasern. Die erwähnten Unterschiede im färberischen Verhalten lassen uns jedoch daran zweifeln. Offensichtlich führt eine Betrachtung der chemischen Konstitution der Farbstoffe *allein* nicht zu einer Deutung dieses Färbevorganges.

Daraus ergibt sich, dass der Färbemechanismus mit speziellen, dazu geeigneten Methoden studiert werden muss. Die in den letzten zehn Jahren gemachten Erfahrungen⁷⁾ auf diesem Gebiet zeigen deutlich, dass hierfür die

⁴⁾ Zur hier angewandten Schreibweise des Komplexfarbstoffes vgl. HCH. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, Birkhäuser Verlag, Basel 1958, S. 224.

⁵⁾ G. SCHETTY, J. Soc. Dyers Col. **71**, 705 (1955); Textil-Rundschau **11**, 216 (1956).

⁶⁾ G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Chimia **11**, 103 (1957).

⁷⁾ Vgl. T. VICKERSTAFF, The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver & Boyd, London, 2. Auflage 1954, Kap. IV, VII, XII, XIII.

Auswertung von Färbegleichgewichten die sicherste experimentelle Grundlage bietet. Unter konstanten Bedingungen (Temperatur, Flottenverhältnis, pH-Wert, Färbverfahren usw.) wird untersucht, wie sich eine wechselnde Menge Farbstoff im Gleichgewicht zwischen Faser und Färbegrad verteilt. Diese Mengen werden im folgenden mit F_F (Farbstoff auf der Faser, Einheit: Milliäquivalent/kg Faser) und F_L (Farbstoff in der Lösung, in Milliäquivalent/100 l Flotte) bezeichnet. Trägt man diese beiden Grössen graphisch gegeneinander auf, so erhält man Adsorptions- oder Verteilungs-Isothermen.

Im folgenden berichten wir über Untersuchungen an Verteilungsgleichgewichten eines ausgewählten neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffs zwischen einer wässrigen Pufferlösung und Polyamidfasern.

Bei der Untersuchung färbetheoretischer Probleme bietet die Verwendung synthetischer Fasern anstelle von Naturfasern erhebliche Vorteile. So weisen Polyamidfasern, die als Modell für die komplizierter aufgebauten Naturfasern Wolle und Seide angesehen werden können, einen einfachen chemischen Aufbau, insbesondere nur wenige Typen von charakteristischen Gruppierungen (Endgruppen) ohne Seitenketten, auf. Wir verwendeten für unsere Versuche Nylon 66⁸⁾ in Form handelsüblichen, mattierten Endlos-Materials (Filament), in dem wir den Aminoendgruppengehalt zu 42 Millimol/kg Faser und den Carboxylendgruppengehalt zu 62 Millimol/kg Faser bestimmt hatten⁹⁾.

Wir untersuchten die Verteilungsgleichgewichte des erwähnten Farbstoffs I zwischen Nylon 66 und einer Phosphatpufferlösung ($\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$; $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$) nach der Adsorptionsmethode: je 0,50 g Fasern werden im Flottenverhältnis 1:100, d. h. in 50 ml, bei Siedetemperatur mit steigenden Mengen Farbstoff bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes gefärbt. Wie kinetische Vorversuche⁹⁾ gezeigt hatten, genügten dafür 4 Std. Färbezeit bei Versuchen mit geringen bis mittleren Farbstoffkonzentrationen. Bei grösseren Farbstoffeinwaagen (> 50 Milliäquivalent) ist das Gleichgewicht nach 4 Std. noch nicht erreicht. Da sich bei wesentlich längeren Färbezeiten der hydrolytische Abbau des Fasermaterials störend bemerkbar machen kann, wurde in diesen Fällen die Farbstoffaufnahme der Faser im Gleichgewichtszustand nach einer kinetischen Extrapolationsmethode⁹⁾ ermittelt. F_L wird nach dem Färben nach geeigneter Verdünnung direkt kolorimetrisch bestimmt. F_F lässt sich nach Extraktion der Fasern mit einem azeotropischen Pyridin-Wasser-Gemisch⁹⁾ messen. Die Summe der Grössen F_L und F_F entspricht innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ($\pm 5\%$) der eingesetzten Menge Farbstoff.

In der Fig. 1 sind Adsorptionsisothermen des Farbstoffs I auf dem genannten Nylon 66 sowie auf acetyliertem Nylon 66 wiedergegeben. Bei letzterem Fasermaterial ist ein Teil der Aminoendgruppen nach der Methode von PETERS¹⁰⁾ so acetyliert worden, dass noch 8 mÄq/kg freie Aminoendgruppen vorhanden blieben.

⁸⁾ Nylon 66 = Polykondensat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin. Das Fasermaterial wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. M. STUDER, SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE S.A., Emmenbrücke, zur Verfügung gestellt.

⁹⁾ Vgl. exp. Teil.

¹⁰⁾ R. H. PETERS, J. Soc. Dyers Col. **61**, 95 (1945).

4. Diskussion der Adsorptionsisotherme. Bei Verteilungsgleichgewichten lassen sich 3 prinzipiell verschiedene Typen unterscheiden, die auf Unterschiede im physikalischen bzw. chemischen Charakter des Adsorptionsvorganges zurückgeführt werden können: Verteilung nach NERNST, nach FREUNDLICH und nach LANGMUIR. Die entsprechenden Adsorptionsisothermen zeigen jeweils einen charakteristischen Verlauf.

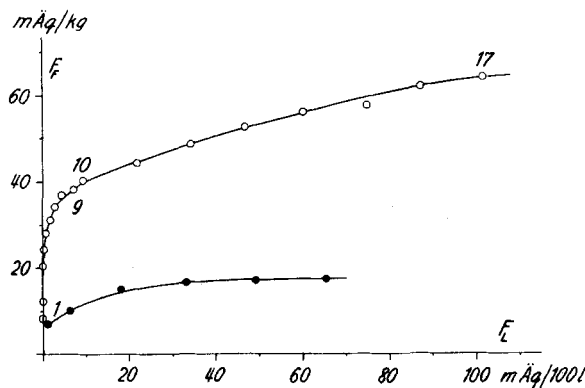


Fig. 1

Adsorptionsisothermen des Farbstoffs I auf Nylon 66 (—○—○—○—) und Acetyl-Nylon 66 (—●—●—●—) bei pH 7,03 und 100°

Die Adsorptionsisotherme des Farbstoffs I auf Nylon 66 folgt offenbar nicht einem solchen einfachen Verteilungsvorgang; sie kann qualitativ in zwei Abschnitte eingeteilt werden:

- bei niedrigeren Konzentrationen an Farbstoff steigt die Isotherme zunächst steil an (Bereich a, Messpunkte 1–9);
- mit grösserer Konzentration des Farbstoffs in der Lösung wird der Anstieg der Verteilungskurve flacher und annähernd linear (Bereich b, Messpunkte 10–17). Zwischen Punkt 9 und 11 ist deutlich ein Knick zu erkennen.

Am Färbevorgang scheinen somit zwei verschiedene, gleichzeitig vor sich gehende Mechanismen beteiligt zu sein, welche bei Berücksichtigung der Reaktionsmöglichkeiten des Färbesystems in folgender Weise beschrieben werden können:

- Im Bereich a findet hauptsächlich eine Absättigung der Aminoendgruppen der Polyamidfasern durch die Anionen des Komplexfarbstoffs statt. Dies entspricht einer Salzbildung zwischen Faser und Farbstoff, wie sie beim Färben von Polyamid- und Proteinfasern mit sulfogruppenhaltigen Farbstoffen von verschiedenen Autoren^{10–13}) nachgewiesen worden ist. Die Konzen-

¹¹) E. ATHERTON, A. DOWNEY & R. H. PETERS, Text. Res. J. **25**, 977 (1955).

¹²) E. ELÖD & TH. SCHACHOWSKY, Melliand Textilberichte **23**, 437 (1942).

¹³) B. SKINNER & T. VICKERSTAFF, J. Soc. Dyers Col. **61**, 193 (1945); P. CARLENE, A. FERN & T. VICKERSTAFF, J. Soc. Dyers Col. **63**, 388 (1947); F. Mc GREW & A. K. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2547 (1950).

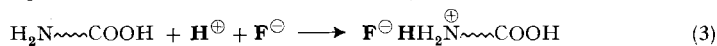
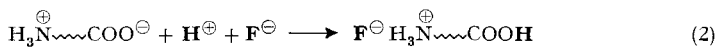
trationsisotherme sollte demnach in ihrem Verlauf der Adsorptionsgleichung von LANGMUIR¹⁴⁾ folgen. In Anlehnung an frühere Veröffentlichungen¹⁾ bezeichnen wir im folgenden diesen Teil des Färbvorganges als Salzbindungsmechanismus.

2. Der dem flacher ansteigenden Abschnitt der Adsorptionsisotherme entsprechende Färbvorgang ist wahrscheinlich einem Verteilungsgleichgewicht nach NERNST gleichzusetzen; bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen ist diese Bindungsart des Farbstoffs an die Polyamidfaser nur in sehr untergeordneter Masse an den Färbgleichgewichten beteiligt. Dieser wesentlich komplizierter erscheinende Teilvorgang des Färbeprozesses soll als Lösungsmechanismus bezeichnet werden.

Wir betrachten es als Charakteristikum der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe, dass sie nach *zwei gleichzeitig wirkenden Mechanismen*, einem ionischen *Salzbindungsmechanismus* und einem hydrophoben *Lösungsvorgang*, auf Polyamidfasern aufziehen. Im nächsten Abschnitt diskutieren wir den Salzbindungsmechanismus näher. Der Lösungsmechanismus wird demnächst in einer weiteren Veröffentlichung besprochen werden. Später werden wir noch über Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Farbstoffe einerseits, dem relativen Anteil der beiden Färbemechanismen andererseits sowie über die Verhältnisse bei andern Substraten, insbesondere natürlichen Proteinfasern (Wolle und Seide), berichten.

5. Der Salzbindungsmechanismus. Die Absättigung der Aminoendgruppen der Polyamidfaser durch den in der Lösung befindlichen Farbstoff I entspricht einer Säure-Basen-Titration und ist daher der Reaktion von Polyamiden mit Mineralsäuren¹⁵⁾ oder dem Färben von Polyamidfasern mit sulfogruppenhaltigen Farbstoffen gleichzustellen.

Der Mechanismus des Aufziehens von Säurefarbstoffen auf Polyamidfasern ist bis auf einen Punkt abgeklärt, nämlich die Unterscheidung der Vorgänge (2) und (3). Diese unterscheiden sich nur dadurch, dass die Reaktion entweder



$\text{H}_2\text{N}^{\oplus}\text{---COOH}$ (bzw. $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}\text{---COO}^{\ominus}$): Polyamid-Fasermolekel

H^{\oplus} : Proton des Lösungsmittels

F^{\ominus} : Farbstoff-Anion

von einem Ammoniumcarboxylat-Zwitterion (2) oder von einer Aminocarbonsäure (3) ausgeht. REMINGTON & GLADDING¹⁶⁾ halten (2), VICKERSTAFF¹⁷⁾ hingegen (3) für richtig. Wir werden auf dieses Problem und auf die prinzipielle Frage, ob es mit Hilfe von Verteilungsgleichgewichten an heute herstellbaren Polyamiden überhaupt lösbar ist, in einer späteren Veröffentlichung eingehen.

¹⁴⁾ J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1384 (1918).

¹⁵⁾ F. T. WALL, J. physical Chemistry **60**, 692 (1956).

¹⁶⁾ W. REMINGTON & E. GLADDING, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2553 (1950).

¹⁷⁾ T. VICKERSTAFF, The Physical Chemistry of Dyeing, Kap. XIII, S. 453-455.

In dieser Arbeit geht es jedoch darum, nachzuweisen, dass beim Salzbindungsmechanismus von neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen ebenfalls $F^{\ominus}H_3N^{\oplus}\sim\text{COOH}$ das Endprodukt ist. Bei (2) und (3) lassen sich die Endprodukte selbstverständlich nicht unterscheiden.

Ob in untergeordnetem Masse auch Natrium-Ionen durch die Faser aufgenommen werden, soll in dieser Arbeit ebenfalls noch nicht diskutiert werden.

Dass es richtig ist, den ersten Teil der Adsorptionsisotherme als Säure-Basen-Titration aufzufassen, lässt sich auf rechnerischem Wege durch Auswertung der Messresultate nachweisen. Die Messpunkte 1–9 (Bereich *a*) sollten die LANGMUIR'sche Adsorptionsgleichung erfüllen, wonach

$$\frac{1}{F_F} = \frac{1}{k \cdot S \cdot F_L} + \frac{1}{S} \tag{4) 18}$$

Da laut dieser Gleichung die reziproken Werte von F_L und F_F linear voneinander abhängen, müssen beim Abtragen von $1/F_F$ gegen $1/F_L$ die Messpunkte auf eine Gerade zu liegen kommen, welche die Ordinate $(1/F_F)$ im Punkte $1/S$ schneidet.

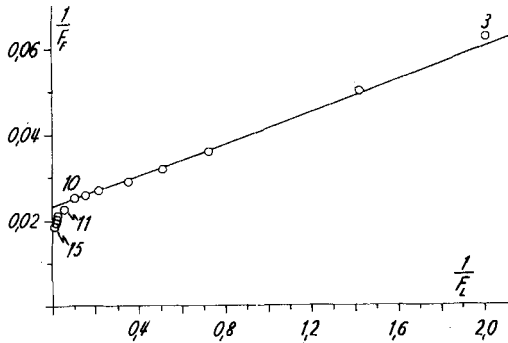


Fig. 2

Doppelt reziproke Abtragung des Diagramms Fig. 1

Die Messpunkte 1–9 liegen innerhalb der experimentellen Genauigkeit auf einer Geraden. Etwa ab Punkt 10 tritt eine zunehmende Abweichung auf, die durch die hier nicht zu vernachlässigende Beteiligung des Lösungsmechanismus verursacht ist. Der durch Extrapolation auf $F_L = \infty$ ermittelte Sättigungswert der Adsorption entspricht mit 41–42 mÄq/kg Faser dem nach anderen Methoden bestimmten Aminoendgruppengehalt des Fasermaterials von 39–45 mÄq/kg Faser vollkommen. Damit ist nachgewiesen, dass im Bereich *a* die Adsorption des Farbstoffs I nach der Gleichung von LANGMUIR verläuft und somit eine Salzbindung zwischen Faser und Farbstoff vorliegt.

Der postulierte Salzbindungsmechanismus lässt sich ferner anhand der Isotherme auf acetyliertem Nylon 66 nachweisen: Entsprechend zur Verminderung der Zahl der freien Aminoendgruppen in der Faser verkürzt sich der

¹⁸⁾ S = Sättigungswert der Adsorption nach LANGMUIR; entspricht in diesem Fall der Zahl der Aminoendgruppen in der Polyamidfaser. k = LANGMUIR-Konstante.

Abschnitt *a* der Adsorptionsisotherme. Obwohl bei unseren Versuchen die Acetylierung nur einen Teil der Aminoendgruppen¹⁹⁾ erfasst hatte, zeigt die Adsorptionsisotherme des Farbstoffs I auf acetyliertem Nylon 66, dass die Differenz der im Gleichgewicht maximal aufgenommenen Farbstoffmengen (33,3 mÄq/kg) der Differenz im Aminoendgruppengehalt (34 mÄq/kg) der normalen und der acetylierten Fasern gut entspricht. Auf acetyliertem Nylon 66 zieht der Farbstoff I deshalb – abgesehen von Ansätzen mit sehr geringen Farbstoffkonzentrationen im Färbebad – vorwiegend nach dem Lösungsmechanismus auf.

Die Beeinflussung des Salzbindungsmechanismus durch eine Reihe von Faktoren, wie pH-Wert der Färbebäder, Konstitution der Farbstoffe, Verstreckungsgrad der Fasern, Konstitution der Fasern usw., werden wir später diskutieren.

Experimenteller Teil

1. Reinigung des Farbstoffs I²⁰⁾. Das scharf getrocknete Natriumsalz wurde im SOXLETH-Apparat mit trockenem Aceton erschöpfend extrahiert; es blieben schwach gefärbte Salzkrusten zurück. Beim Abdampfen des Acetons fielen tiefviolette, bronzierende Kriställchen aus.

Der Farbstoff wurde nach chromatographischen Methoden auf Einheitlichkeit untersucht; sowohl der unmetallisierte Ausgangsfarbstoff als auch der entsprechende 1:1-Chromkomplex unterscheiden sich hierbei deutlich vom 1:2-Chromkomplex. Bei der papierchromatographischen Prüfung²¹⁾ wanderte der Farbstoff I beim Eluieren mit einem Gemisch aus 36 Vol.-Teilen *n*-Butanol, 100 T. Wasser und 24 T. Eisessig in einer einheitlich blaugrauen, schmalen Zone. Nebenfarbstoffe waren nicht festzustellen. Die Chromatographie an der Alox-Säule²²⁾ ergab beim Entwickeln mit einem Gemisch aus 1 Vol.-Teil Aceton und 3 T. abs. Alkohol eine einheitliche, scharf begrenzte Zone. Durch die Ergebnisse der chromatographischen Untersuchung war somit sichergestellt, dass es sich beim Farbstoff I um einen einheitlichen 1:2-Metallkomplexfarbstoff handelte, der keine störenden Verunreinigungen, insbesondere keinen Ausgangsfarbstoff oder 1:1-Komplex, enthielt.

Auf Grund dieser Ergebnisse konnte der Gehalt, d. h. das korrigierte Molgewicht (M') des Farbstoffs I durch quantitative Bestimmung des Chromgehaltes ermittelt werden:

$$\text{Cr}^{23)} \text{ Ber. } 5,78\% \quad (M = 877) \quad \text{Gef. } 4,20\% \quad (M' = 1205)$$

2. Fasermaterial. Das in Form handelsüblichen, mattierten Endlosmaterials (Filament) zur Verfügung stehende Nylon 66 wurde in Stränge à 10 g geteilt, welche mit 3 g/l Ultravon W und 2 ml/l Ammoniak im Flottenverhältnis 1:50 während 30 Min. bei 80° vorgereinigt wurden. Nach gründlichem Spülen wurde das noch feuchte Material in Stücke von 1 cm Länge geschnitten, getrocknet und im SOXLETH-Extraktor 4 Std. lang mit Alkohol, dann weitere 6 Std. mit Petroläther extrahiert. Schliesslich wurden die gereinigten Fasern 24 Std. bei 70° getrocknet und noch warm in Schliff-Flaschen abgefüllt. So konnte der Feuchtigkeitsgehalt des Fasermaterials niedrig und praktisch konstant gehalten werden.

¹⁹⁾ Die acidimetrische Titration ergab einen Aminoendgruppengehalt von 8 mÄq/kg Faser (vgl. exp. Teil).

²⁰⁾ Von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, zur Verfügung gestellt.

²¹⁾ Glasplattenmethode nach R. RUEGG; vgl. O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, Helv. 40, 1105 (1957).

²²⁾ In Acetonlösung; es wurde grobes, 97-proz. Alox (Aktivität IV) verwendet.

²³⁾ Ausgeführt von den analytischen Laboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

*Acetylierung von Nylon 66 nach R. H. PETERS*¹⁰⁾: 5 g Nylonfasern wurden in einer Mischung von 30 g Acetanhydrid und 90 ml Benzol 48 Std. auf 75° gehalten. Nach Absaugen wurde das Material mit Benzol, dann mit Aceton und schliesslich mit heissem destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und wie beschrieben getrocknet. Das acetylierte Nylon 66 war äusserlich unverändert.

Bestimmung des Aminoendgruppengehaltes: a) Säurebindungsmethode nach ELÖD¹²⁾: 10 g Fasern wurden im Schliffkolben mit 500 ml 0,005-n. HCl bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln 10 Tage stehengelassen. Nach Filtrieren wurde in je 100 ml der Flüssigkeit der Überschuss an Salzsäure mit 0,01-n. NaOH zurücktitriert. Analog wurde mit acetyliertem Nylon 66 verfahren.

Aminoendgruppengehalt gef. Nylon 66: 38,8; 37,0; 40,0; 39,6; Mittel: 39,0 mÄq/kg
Acetyl-Nylon 66: 8,2; 6,8; 8,0; 9,0; Mittel: 8,0 mÄq/kg

b) Titration in Kresol-Lösung¹⁰⁾: Ein Gemisch von 20 ml geschmolzenem Phenol mit 40 ml m-Kresol wurde, nach Zugabe von 10 Tropfen einer 1-proz. alkoholischen Lösung von Thymolblau, bei 70° unter Verwendung eines Vibromischers mit 0,01-n. HCl auf den Umschlag von gelb nach blaurot titriert (Blindwert). Je 1,00 g Nylon 66 (bzw. Acetyl-Nylon 66) wurde in gleichviel Phenol-Kresol-Gemisch unter Erwärmen gelöst und bei 70° analog titriert²⁴⁾.

Aminoendgruppengehalt gef. Nylon 66: 42; 46; 47; Mittel: 45 mÄq/kg
Acetyl-Nylon 66: 10; 11; 13; Mittel: 11 mÄq/kg

c) Die Bestimmung des Aminoendgruppengehaltes nach einer von ZAHN *et al.*²⁵⁾ angegebenen kolorimetrischen Methode²⁶⁾ ergab einen Wert von 42 mÄq/kg Fasern.

*Bestimmung des Carboxylendgruppengehaltes*²⁷⁾: Je 0,50 g Fasern wurden in einem 100-ml-Weithalslerlenmeyer in 20 ml frisch destilliertem Benzylalkohol unter Erhitzen gelöst. Die viskose Lösung wurde, nach Zugabe von 3 Tropfen einer 1-proz. alkoholischen Lösung von Phenolphthalein, unter Rühren mit dem Vibromischer mit 0,01-n. NaOH innerhalb 2 Min. titriert²⁴⁾. Zur Kontrolle wurde der Blindwert für 20 ml Benzylalkohol mehrmals bestimmt.

Carboxylendgruppengehalt gef. Nylon 66: 63,7; 63,6; 61,7; 60,5; 59,4; 62,0;
Mittel: 62,0 mÄq/kg.

3. Pufferlösungen. Sämtliche Färbeversuche wurden in folgendem Phosphatpuffer A ausgeführt: 1,565 g NaH₂PO₄, 2H₂O und 1,425 g Na₂HPO₄ zu 1000 ml in dest. Wasser; Ionenstärke I = 0,040; pH_{20°} = 6,84²⁸⁾.

Die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes an einem ähnlich zusammengesetzten Phosphatpuffer ergibt sich aus folgenden Werten²⁹⁾: 20°: pH 6,66; 70°: pH 6,72; 80°: pH 6,76; 90°: pH 6,85.

Die Erhöhung der Temperatur von 20° auf 90° steigert hier den pH-Wert um 0,19 Einheiten. Zur Berechnung der in den folgenden Mitteilungen diskutierten Affinitäten der Farbstoffe bei 100° wurde deshalb für den Puffer A nicht der bei 20° gemessene Wert (pH_{20°} = 6,84), sondern ein um 0,19 Einheiten höherer Wert eingesetzt (pH_{90°} = 7,03). Wir haben absichtlich darauf verzichtet, aus dem oben mitgeteilten Temperaturgang auf 100° zu extrapolieren.

²⁴⁾ Da es sich um mattiertes Fasermaterial handelte, bereitete die Erkennung des Umschlagpunktes Schwierigkeiten.

²⁵⁾ H. ZAHN & P. RATHGEBER, Melliand Textil-Berichte **34**, 749 (1953).

²⁶⁾ Über eine Modifizierung dieser Methode vgl. Dissertation G. BACK, Basel 1957, S. 141.

²⁷⁾ G. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **69**, 635 (1947).

²⁸⁾ Gemessen mit dem Präzisions-pH-Meter (Mod. 42 B) der POLYMETRON A.G., Zürich.

²⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. W. INGOLD, Glaselektrodenfabrik, Zürich, für die Ausführung dieser Messungen.

Wie Messungen zeigten, blieb der pH-Wert der Färbebäder bei den Gleichgewichtsversuchen innerhalb der experimentellen Genauigkeit konstant.

4. Färbegleichgewichte. Als Färbevorrichtung dienten 6 mit Rückflusskühlern versehene Schliffkölbchen von 100 ml Inhalt, welche zur Kontrolle der Konstanz des Flottenvolumens bei 50 und 20 ml Inhalt eine Marke trugen. Alle Färbversuche wurden beim Sdp. der Färbebäder durchgeführt; der Inhalt der Kölbchen wurde in regelmässigen Zeitabständen umgeschwenkt. Wir lösten den Farbstoff I in der Pufferlösung A unter Aufkochen und Verdünnen zu Stammlösungen mit Konzentrationen von 1,00–2,00 g/l. Beim Ansetzen der Färbversuche wurden entsprechende aliquote Teile der Stammlösungen aus Büretten eingemessen.

Um zunächst die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes benötigte Zeit zu ermitteln, erhitzen wir 6 identische Färbeansätze verschieden lang unter Rückfluss zum Sieden: Je 0,50 g Nylon 66 wurde in die trockenen Färbekölbchen eingewogen, unter Umschwenken mit 25 ml Pufferlösung A benetzt und das Ganze 5 Min. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wurden die Fasern mit Hilfe eines Glashakens an der Kolbenwand festgehalten. Nach Zugabe von 25 ml Stammlösung ($c = 2,00$ g/l), entsprechend 50 mg Farbstoff I, und kurzem Aufkochen der nunmehr fertigen Färbeflotte wurden die Fasern durch Umschwenken in die siedende Flüssigkeit befördert; dieser Moment entspricht dem Beginn der Färbezeit. Nach 0,5, 1, 2, 4, 6 und 8 Std. Färbezeit wurden die einzelnen Kölbchen in Eiswasser innerhalb 30 sec auf Raumtemperatur abgekühlt und auf Konstanz des Flottenverhältnisses geprüft. In einem aliquoten Teil der Flotte bestimmten wir nach geeigneter Verdünnung den Farbstoffgehalt auf kolorimetrischem Wege. Die nach den angegebenen Färbezeiten vom Fasermaterial aufgenommene Farbstoffmenge wurde aus der Differenz der Farbstoffeinwaage zum Farbstoffgehalt der Restflotte ermittelt.

Bei höheren Farbstoffkonzentrationen genügen 4–8 Std. nicht zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes. Dort extrapolierten wir deshalb die Messwerte auf unendliche Zeit nach der folgenden Methode.

5. Kinetische Extrapolationsmethode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen. Die von VICKERSTAFF³⁰⁾ angegebene empirische Gleichung (5) der Färbekinetik, wonach

$$k \cdot t = \frac{1}{F_{\infty} - F_t} - \frac{1}{F_{\infty}}, \quad (5)$$

F_{∞} = F_F nach unendlicher Färbezeit

F_t = F_F nach der Färbezeit t

k = Färbegeschwindigkeitskonstante

lässt sich, wie entsprechende Versuche zeigten, auch auf die Färbvorgänge von neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen auf Polyamidfasern anwenden. Dies ermöglicht, aus der reziproken Abtragung der Werte für F_t und t die betreffende Farbstoffaufnahme nach unendlich langer Färbezeit, d. h. die wahre Lage des Färbegleichgewichts, zu ermitteln. Wie das Beispiel der Fig. 3 zeigt, lässt sich F_{∞} auf diese Weise gut ermitteln.

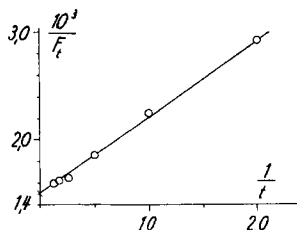


Fig. 3

Doppelt-reziproke Abtragung der Adsorption des Farbstoffs I durch Nylon 66 bei pH 7,03 und 100° gegen die Zeit

³⁰⁾ T. VICKERSTAFF, The Physical Chemistry of Dyeing, Kap. V, Gleichung (5.17), S. 148.

In der Tab. 1 sind die nach 2, 4, 8 und 22 Std. gemessenen Farbstoffkonzentrationen F_F sowie der daraus nach (5) berechnete Wert F_∞ für 6 verschiedene Einwaagen zusammengestellt. Alle Konzentrationen sind dabei in % der Farbstoffeinwaage angegeben. Man erkennt, dass nach 2 Std. das Gleichgewicht beim Messpunkt 3 beinahe erreicht ist, während beim Messpunkt 18 erst rund die Hälfte der im Gleichgewicht auf der Faser befindlichen Farbstoffmenge aufgezogen ist.

Tabelle 1. Farbstoffaufnahme als Funktion der Färbezeit für 6 verschiedene Farbstoffeinwaagen

Färbezeit (Std.)	2	4	8	22		
Messpunkt	F_2	F_4	F_8	F_{22}	F_∞	k
3	97,0	98,3	98,6	99,2	99,6	0,1535
7	89,3	92,7	92,8	93,4	94,0	0,0969
12	59,4	62,9	65,0	66,2	67,0	0,0586
14	41,8	45,1	48,7	51,1	52,9	0,0286
16	27,8	31,3	35,1	40,7	43,1	0,0156
18	23,8	27,5	34,0	39,4	42,1	0,0137

Tabelle 2

Messpunkt	Nylon 66				Acetyl-Nylon 66	
	F_L gemessen	F_F	$F_L^{31)}$ korr.	$F_F^{31)}$ korr.	F_L gem.	F_F gem.
1	0,30	8,00	0,05	8,25	1,30	7,00
2	0,45	12,0	0,10	12,3	6,42	10,2
3	0,50	16,1	0,10	16,5	18,2	15,0
4	0,71	20,0	0,30	20,4	33,3	16,5
5	0,75	24,1	0,50	24,3	49,4	17,0
6	1,40	27,6	0,90	28,1	65,6	17,4
7	2,00	31,2	2,00	31,2		
8	2,92	34,4	3,10	34,2		
9	4,80	36,7	4,50	37,0		
10	7,05	38,6	7,35	38,3		
11	10,3	39,5	9,50	40,3		
12	23,3	43,1	22,0	44,4		
13	36,5	46,5	34,4	48,6		
14	49,6	50,0	46,9	52,7		
15	65,5	50,7	60,2	56,0		
16	81,8	51,0	75,1	57,7		
17	98,2	51,2	87,4	62,0		
18	114,5	51,6	102,0	64,0		

6. Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte. Es wurden Färbeflotten von je 50 ml Puffer A mit stufenweise steigendem Farbstoffgehalt angesetzt. Nach Zugabe der trockenen Fasern (je 0,50 g) wurde unter Umschwenken innerhalb 30 Min. zum Sieden

³¹⁾ Kinetisch auf unendliche Zeit extrapoliert, wie in Tab. 1 angegeben. Die übrigen, in Tab. 2 nicht aufgeführten Messpunkte wurden interpoliert.

erhitzt und von diesem Zeitpunkt an 8 Std. lang bei Siedetemperatur gefärbt. Nach Beendigung bestimmten wir den restlichen Farbstoffgehalt F_L der einzelnen Bäder auf kolorimetrischem Wege. Die Konzentration F_F ergibt sich aus der Differenz zur Farbstoffeinwaage.

Dass diese indirekte Bestimmung von F_F zu richtigen Resultaten führt, wurde in einigen Fällen durch Extraktion der gefärbten Fasern mit Hilfe einer wässrigen Pyridinlösung wie folgt nachgewiesen: Die gefärbten Fasern wurden abgenutscht, viermal mit je 50 ml eiskaltem dest. Wasser durchgearbeitet, gut abgepresst und zwischen Filterpapier 12 Std. bei 60–70° getrocknet. Je 50–100 mg Fasern wurden darauf in einem speziell entwickelten Extraktionsapparat mit je 25 ml eines azeotropen Pyridin-Wassergemisches (Sdp. 93°/760 Torr) extrahiert; nach 30 Min. (5–6 Extraktionen) war der Farbstoff praktisch quantitativ von der Faser entfernt. Der Extrakt wurde mit Pufferlösung A verdünnt, und der Farbstoffgehalt wiederum kolorimetrisch bestimmt. Die Messwerte F_L und F_F wurden – unter Berücksichtigung des korrigierten Molgewichtes des Farbstoffs I – in die oben angegebenen Dimensionen umgerechnet.

7. Resultate s. Tab. 2 auf S. 2251.

Zusammenfassung

1. Die Färbgleichgewichte des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffs 2-Aminophenol-4-methylsulfonamid \rightarrow 1-Acetylamino-7-naphtol zwischen einem wässrigen Phosphatpuffer einerseits, Fasern aus Nylon 66 und acetyliertem Nylon 66 andererseits, wurden bei 100° bestimmt.

2. Die Fixierung des Farbstoffs durch die Faser erfolgt nach *zwei* voneinander unabhängigen und gleichzeitig wirksamen Mechanismen. Einerseits tritt eine salzartige Bindung des Farbstoffs an die basischen Gruppen der Faser ein; dieser Vorgang liefert eine LANGMUIR'sche Adsorptionsisotherme. Ihm überlagert ist andererseits ein Lösungsmechanismus.

3. Der durch Extrapolation aus den Gleichgewichtsdaten berechenbare Sättigungswert der Adsorption über den Salzbindungsmechanismus stimmt mit dem acidimetrisch ermittelten Aminoendgruppengehalt der Polyamidfasern überein.

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

240. Reaktionen mit ^{15}N

XXX. Verbrennungsversuche mit Distickstoffoxyd ^{15}NNO von 96% ^{15}N -Gehalt¹⁾

von **Klaus Clusius** und **Hugo Schumacher**

(4. X. 58)

Problemstellung

1. Bei unseren bisherigen Untersuchungen mit ^{15}N wurden fast durchweg Verbindungen verwendet, in denen der schwere Stickstoff höchstens auf das zehnfache der natürlichen Konzentration angereichert war. Die Beschränkung auf den Bereich von 0,37 bis etwa 3,7% ^{15}N bietet den Vorteil, dass ohne zu grosse Kosten beim Einzelversuch mit Quantitäten von Grammen gearbeitet

¹⁾ XXIX. Helv. **41**, 1823 (1958).