

Zusammenfassung

Aus den Kulturfiltraten des Streptomyceten-Stammes ETH. 7796 wurde als Nebenprodukt von Nonactin ein neues Stoffwechselprodukt, das *Actiphenol* $C_{15}H_{17}O_4N$ isoliert, für welches auf Grund von physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der Partialsynthese aus Actidion (III) die Formel I vorge schlagen wird.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

165. Der Färbemechanismus neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe: II. Der Lösungsmechanismus

3. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen¹⁾

von **G. Back** und **Hch. Zollinger**

(4. VI. 59)

1. Graphische Ermittlung des Lösungsmechanismus

In der 1. Mitteilung²⁾ dieser Reihe wurde gezeigt, dass der Färbemechanismus der neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe vor allem durch eine stöchiometrische Beziehung zwischen Farbstoffanionen und Aminogruppengehalt der Polyamidfasern bestimmt wird, die dem sogenannten Salzbindungsmechanismus beim Färben mit Säurefarbstoffen entspricht. Ausserdem ist diesem Vorgang aber ein weiterer überlagert, den wir als Lösungsmechanismus bezeichnet haben.

Unsere Resultate sind kürzlich von GILES & MACEWAN³⁾ auf ganz anderer experimenteller Grundlage (Messungen an monomolekularen Schichten) bestätigt worden.

In der vorliegenden Mitteilung besprechen wir eine Reihe von Untersuchungen, die über den Charakter des Lösungsmechanismus Aufschluss geben. Der Anteil des Lösungsvorganges lässt sich rechnerisch oder graphisch aus der experimentell ermittelten Adsorptionsisotherme bestimmen. Wir haben dazu das bereits in der 1. Mitteilung²⁾ beschriebene Färbegleichgewicht des 1:2-Chromkomplexes aus diazotiertem 2-Aminophenol-4-methylsulfamid und 8-Acetylamino-2-naphtol («Farbstoff I») zwischen einem Phosphatpuffer («Puffer A») ($pH_{90^\circ} = 7,03^4$) und Nylon 66 verwendet. Beim Eintragen der nach der LANGMUIR-Gleichung für den Salzbindungsmechanismus berechneten Adsorptionsisotherme im Diagramm entspricht die Differenz zwischen experimenteller und theoretischer Isotherme dem Anteil des Lösungsmechanismus unter den gewählten Bedingungen (vgl. Fig. 1a). Dabei wird vorausgesetzt, dass beide Färbemechanismen voneinander unabhängig sind und

¹⁾ 2. Mitt.: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Chimia* **13**, 100 (1959).

²⁾ G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **41**, 2242 (1958).

³⁾ C. H. GILES & T. H. MACEWAN, *J. chem. Soc.* **1959**, 1791.

⁴⁾ Sämtliche pH-Angaben beziehen sich im folgenden auf 90°, falls nicht anders angegeben. Zur Bestimmung vgl. ²⁾.

gleichzeitig vor sich gehen. In der Fig. 1b ist die genannte Differenz gegen die Farbstoffkonzentration in der Lösung (F_L) aufgetragen.

Im Interesse der bessern Übersichtlichkeit haben wir in den Fig. 1a und 1b die Zerlegung der experimentellen Adsorptionsisotherme in die Anteile für Salzbindungs- und Lösungsmechanismus lediglich bei den Messpunkten 6 bis 16 vorgenommen. Die Numerierung der Messpunkte entspricht derjenigen der 1. Mitteilung.

Aus der Fig. 1b ist ersichtlich, dass für den Anteil des Lösungsmechanismus annähernd eine lineare Beziehung zwischen F_F und F_L erhalten wird. In den folgenden Abschnitten werden die mechanistischen Grundlagen dieses Resultates mit Hilfe der Variation verschiedener Parameter solcher Färbeporgänge interpretiert.

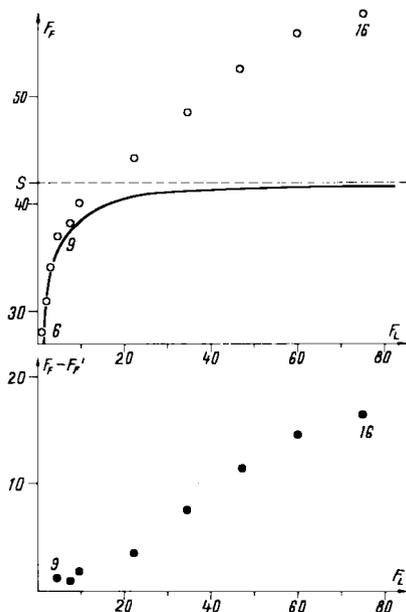


Fig. 1a-1b. Adsorptionsisotherme von Farbstoff I auf Nylon 66 in Puffer A ($pH = 7,03$)

Oberes Diagramm: Experimentell ermittelte Konzentrationen (Messpunkte 6-16) und für den Salzbindungsmechanismus berechnete Adsorptionsisotherme (Kurve).

Unteres Diagramm: Differenz zwischen experimenteller (F_F) und Salzbindungsisotherme (F_F').

F_F : Farbstoffkonzentration auf der Faser (mÄq./kg Faser)

F_F' : Anteil des Salzbindungsmechanismus an F_F

F_L : Farbstoffkonzentration in der Lösung (mÄq./100 l Flotte)

S: Aminoendgruppen-Gehalt der Faser

2. Einfluss des pH-Wertes der Färbepäder

Da der Salzbindungsmechanismus bereits bei $pH\ 7,03$ (Puffer A) nachweislich alle Aminoendgruppen der verwendeten Polyamidfasern erfasst, ist bei Erhöhung der Acidität des Färbepades eine prinzipielle Änderung der Aufnahme von Farbstoffanionen durch die basischen Gruppen der Faser nicht zu erwarten. Möglich erscheint eine Verschiebung der Adsorptionsisotherme nach höheren F_F -Werten, soweit die Aminogruppen noch nicht quantitativ abgesättigt sind. Der Sättigungswert der Adsorption über den Salzbindungsmechanismus ist dagegen auch bei

tiefere pH-Werten konstant. Somit sind Veränderungen der Farbstoffaufnahme bei verschiedenen pH-Werten der Färbebäder in erster Linie dem Lösungsmechanismus zuzuschreiben, sofern so hohe Farbstoffkonzentrationen verwendet werden, dass die Aminoendgruppen abgesättigt sind.

Dementsprechend wurden Konzentrationsisothermen des Farbstoffs I auf Nylon 66 und acetyliertem Nylon 66 bei zwei weiteren pH-Werten der Flotte aufgenommen (Puffer B: pH = 5,99; Puffer C: pH = 5,01). Alle übrigen Bedingungen entsprachen den früher beschriebenen²⁾. Im Diagramm Fig. 2 ist zum Vergleich die Adsorptionsisotherme des Farbstoffs I bei pH 7,03 (Puffer A) mit eingetragen, wobei zur besseren Übersicht nur 6 Messpunkte aufgezeichnet wurden. Sämtliche Puffer haben die gleiche ionale Stärke ($I = 0,04$).

Der Vergleich der drei Konzentrationsisothermen bei verschiedenen pH-Werten zeigt, dass die Zunahme der Farbstoffadsorption bei höherer Acidität des Färbebades einer Mehrbeteiligung des Lösungsmechanismus am gesamten Färbegleichgewicht zuzuschreiben ist. Dies ergibt sich aus den vollkommen analogen Verhältnissen beim acetylierten Fasermaterial. Dort ist ja, wie in der 1. Mitteilung²⁾ dargelegt, der Salzbindungsmechanismus ausgeschlossen. Der analoge pH-Einfluss bei normalem und acetyliertem Nylon ist deshalb auf den Lösungsmechanismus zurückzuführen.

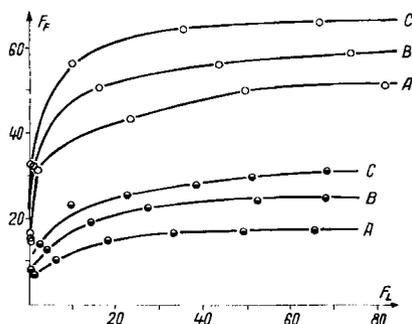


Fig. 2. Adsorptionsisothermen des Farbstoffes I auf Nylon 66 (○) und acetyliertem Nylon 66 (●) bei verschiedenen pH-Werten

(A): pH = 7,03; (B): pH = 5,99; (C): pH = 5,01

Mit zunehmender Konzentration des Farbstoffs in Lösung streben alle drei Adsorptionsisothermen einem Sättigungswert zu, der bei abnehmendem pH-Wert der Flotte zunimmt. Dies spricht dafür, dass die Aufnahme des Farbstoffs weniger von einer bestimmten Löslichkeitsgrenze in der Faser bestimmt wird, sondern vermutlich vom Angebot einer für den Lösungsmechanismus besonders prädestinierten Form des Farbstoffs, deren Konzentration in der wässrigen Lösung eine auffallende pH-Abhängigkeit aufweist. Die Zusammenhänge zwischen pH-Wert der Flotte, Konzentration des Farbstoffs im Färbbad und Aufnahme durch die Polyamidfasern nach zwei verschiedenen Mechanismen lassen sich graphisch noch deutlicher machen, wenn man die Messwerte in der Art von Fig. 3 miteinander vergleicht: 6 verschiedene Farbstoffeinwaagen ($= F_F + F_L$) wurden in den genannten 3 Puffern (A, B und C) gefärbt. Die nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes gemessene

Farbstoffkonzentration auf der Faser (F_F) wurde in Fig. 3 gegen den pH-Wert des Färbebadetes aufgetragen. Die gestrichelte Linie entspricht dem Aminoendgruppen-Gehalt des verwendeten Fasermaterials ($S = 42$ mÄq./kg).

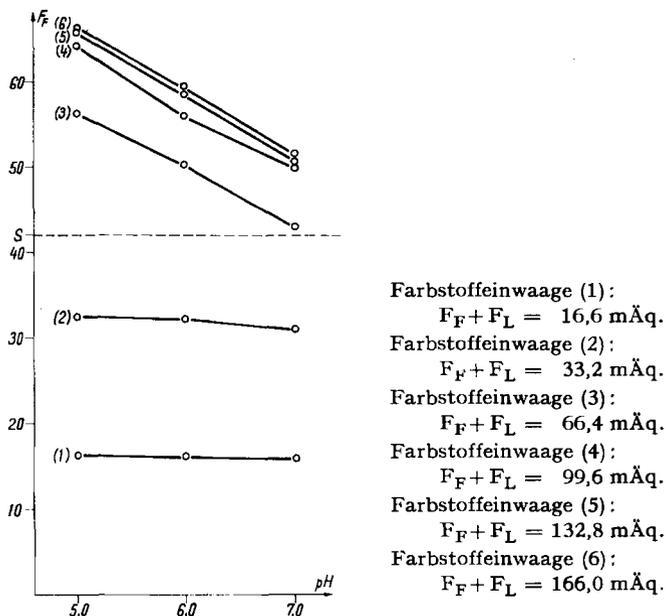


Fig. 3. Farbstoffaufnahme von Nylon 66 bei 3 pH-Werten für 6 Farbstoffeinwaagen

Man erkennt deutlich, dass bei den Farbstoffeinwaagen (1) und (2) fast kein Einfluss der Acidität des Färbebadetes auf die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge (F_F) feststellbar ist, dass jedoch bei den höhern Farbstoffeinwaagen die Grösse F_F mit steigender Wasserstoffionenkonzentration stark zunimmt. Bei den Farbstoffeinwaagen (1) und (2) resultiert ein Gleichgewichtszustand, bei dem die Aminoendgruppen noch nicht vollständig abgesättigt sind. Hier überwiegt deshalb – wie früher erläutert²⁾ – der Salzbindungsmechanismus.

Dass die Farbstoffaufnahme über den Salzbindungsmechanismus im pH-Bereich 5–7 durch die Acidität so wenig beeinflusst wird, überrascht im Vergleich zu den analogen Untersuchungen, die von verschiedener Seite⁵⁾ über die pH-Abhängigkeit der Adsorption von anorganischen Säuren und Säurefarbstoffen durch Polyamide durchgeführt wurden. Dort ist stets eine deutliche Zunahme der Adsorption bei tiefern pH-Werten beobachtet worden. Die Erklärung für diese scheinbare Diskrepanz ist jedoch sehr einfach: Da der Farbstoff I eine wesentlich höhere Affinität zu Polyamiden besitzt als die Säurefarbstoffe, wird bereits im Puffer A (pH = 7,03) 97% der Einwaage (1) adsorbiert. Bei Erniedrigung des pH-Wertes kann F_F also

⁵⁾ R. H. PETERS, J. Soc. Dyers Col. **61**, 95 (1945); B. SKINNER & T. VICKERSTAFF, *ibid.* **61**, 193 (1945); P. CARLENE, A. FERN & T. VICKERSTAFF, *ibid.* **63**, 388 (1947); F. MCGREW & A. K. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2547 (1950); W. REMINGTON & E. GLADDING, *ibid.* **72**, 2553 (1950); E. ATHERTON, A. DOWNEY & R. H. PETERS, Text. Res. J. **25**, 977 (1955).

höchstens um 3%, d. h. nur um einen sehr geringen Betrag steigen. Bei einem Säurefarbstoff dagegen wird bei pH-Werten um 7 nur ca. 5–30% der Einwaage adsorbiert, eine starke Steigerung dieses Anteils ist also ohne weiteres möglich. Dass diese scheinbare pH-Unabhängigkeit der Adsorption von Farbstoff I mit dem Salzbindungsmechanismus im Einklang steht, geht auch aus der Tatsache hervor, dass die aus den Messungen bei den Farbstoffeinwaagen (1) und (2) berechneten Affinitäten hier genau so wie bei den Säurefarbstoffen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen pH-unabhängig sind. Wir werden darauf in der nachfolgenden Arbeit⁶⁾, die die thermodynamische Auswertung unserer Versuche enthält, zurückkommen.

Aus diesem Grund ist der bei den Farbstoffeinwaagen (3)–(6) auftretende Einfluss der Acidität auf den Lösungsmechanismus zurückzuführen. Wir vermuten daraus, dass es sich bei der am Lösungsmechanismus beteiligten Form des Farbstoffs um die *freie Komplexsäure* handelt. Dieser Hypothese entsprechen auch Beobachtungen über das chemische Verhalten der neutralziehenden Komplexfarbstoffe, insbesondere über ihre Verteilung zwischen wässrigen Puffern und organischen Lösungsmitteln, über die wir später⁶⁾ berichten werden.

Eine Erklärung für das Ergebnis, dass – gemäss Fig. 3 – eine annähernd lineare Beziehung zwischen F_F und dem Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentrationen besteht (und nicht, wie man zunächst erwarten würde, mit der Wasserstoffionenkonzentration selbst), ist möglich. Da sie von Hypothesen belastet ist, möchten wir darauf nicht eingehen.

Dass die Komplexsäure und nicht das Natriumsalz durch die Faser adsorbiert wird, ergibt sich aus Na-Analysen von mit Farbstoff I bei pH 7,03 gefärbtem Nylon: Das Fasermaterial, welches unter Bedingungen gefärbt wurde, bei denen Salzbindungs- und Lösungsmechanismus nebeneinander ablaufen (d. h. bei hoher Farbstoffeinwaage), wies einen Na-Gehalt auf, der unterhalb der flammenphotometrischen Erfassungsgrenze (0,001% Na) liegt. Ein Na-Gehalt von 0,001% würde bedeuten, dass maximal 1% aller Farbstoffpartikeln als Na-Salz vorliegen (vgl. exper. Teil). Wir möchten jedoch betonen, dass wir dieses Resultat, gewonnen an *einem* 1:2-Komplexfarbstoff, nicht verallgemeinern dürfen. Wir erachten es nicht für ausgeschlossen, dass bei andern Typen oder unter andern Färbbedingungen ein *Teil* des aufgezogenen Farbstoffes als Natriumsalz auf die Faser aufzieht.

3. Färbgleichgewichte des Farbstoffs I auf Polyamidfasern verschiedener Konstitution

Die Methylengruppen der aliphatischen Dicarbonsäuren und Diamine, aus denen die Polyamidfasern aufgebaut sind, sind verantwortlich für den teilweise paraffinartigen Charakter der Fasern. Falls der Lösungsmechanismus einem vom Methylengruppengehalt abhängigen Lösungsvorgang entspräche, so müsste eine Vermehrung oder Verminderung der Zahl der Methylengruppen eine entsprechende Änderung der über den Lösungsmechanismus aufgenommenen Farbstoffmenge mit sich bringen; dabei wird ein weitgehend gleichartiges Verhalten der konstitutionell verschiedenen Fasermaterialien vorausgesetzt.

Wir ermittelten daher Isothermen des Farbstoffs I bei pH 7,03 (Puffer A) auf Nylon 66, 68 und 610, d. h. den Polykondensationsprodukten aus Hexamethylen-diamin und Adipin-, Kork- und Sebacinsäure, bei den früher¹⁾ erwähnten Gleichgewichtsbedingungen.

In der gleichen Weise, wie dies im ersten Abschnitt dieser Arbeit für Nylon 66 (Emmenbrücke) dargelegt wurde, haben wir die Resultate der Adsorptionsmessungen

⁶⁾ G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Helv. 42, 1539 (1959).

auf diesen drei von der Firma DU PONT⁷⁾ stammenden Fasertypen ausgewertet: Über die Reziprokarstellung wurde die Menge Farbstoff, welche dem Salzbindungsmechanismus zuzuordnen ist (F_F'), berechnet; die Differenz $F_F - F_F'$ entspricht dem Anteil des Lösungsmechanismus (Fig. 4).

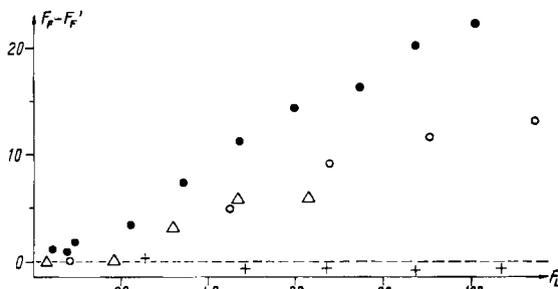


Fig. 4. Anteil des Lösungsmechanismus an den Adsorptionsisothermen von Farbstoff I auf verschiedenen Polyamiden (pH = 7,03)

- Nylon 66 Emmenbrücke
- DU PONT-Nylon 66
- △ DU PONT-Nylon 68
- + DU PONT-Nylon 610

Aus der Fig. 4 erkennt man, dass der Lösungsmechanismus bei Nylon 610 nicht nachweisbar ist, dass sein Anteil von DU PONT Nylon 68 über DU PONT-Nylon 66 zu Nylon 66 (Emmenbrücke) zunimmt.

Eine Vermehrung der Zahl der Methylengruppen führt somit nicht zu einer Begünstigung, sondern vielmehr zu einer Unterdrückung des Lösungsmechanismus. Das bedeutet, dass es sich nicht um einen von der Zahl der Methylengruppen abhängigen Lösungsvorgang nach Art eines reinen NERNST'schen Verteilungsgleichgewichtes handeln dürfte. Hingegen nimmt der Gehalt an Carbonamidgruppen von Nylon 610 bis Nylon 66 zu. Wir schliessen deshalb daraus, dass *die Carbonamidgruppen für den Lösungsmechanismus wesentlich sind.*

Der Unterschied zwischen den beiden Nylon-66-Typen ist, wie im 5. Abschnitt dieser Arbeit ausgeführt ist, auf den verschiedenen Verstreckungsgrad zurückzuführen. Wie Färbeisothermen auf *Rilsan* (Poly- ω -amino-undekansäure = Nylon 11), über die wir zusammen mit A. NEVES ROSEIRA später berichten werden, zeigen, lassen sich bei geringer Verstreckung auf dieser Faser Lösungsmechanismus-Anteile nachweisen, die annähernd so gross sind wie diejenigen auf Nylon 66 (Emmenbrücke).

4. Färbgleichgewichte des Farbstoffs I auf Polyurethan und modifizierten Polyamiden

Die von O. BAYER⁸⁾ beschriebenen Polyurethane zeigen im chemischen und physikalischen Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit Polyamiden. Die Herstellung dieser Körper erfolgt bekanntlich durch Polyaddition von aliphatischen Diisocyanaten an geeignete Diöle.

⁷⁾ Wir verdanken diese Faserproben den Herren C. E. BLACK und E. L. WITTEBECKER, Experimental Station, Textile Fibers Department, E. I. DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, Del., USA. Es handelt sich dabei *nicht* um Handelsprodukte, sondern Versuchsoperationen der Experimental Station.

⁸⁾ O. BAYER, *Angew. Chem.* **59**, 257 (1948).

Polyurethanfasern enthalten wesentlich mehr kristalline Bezirke als Polyamidfasern und sind daher schwieriger anzufärben. Für unsere Arbeit ist besonders wichtig, dass die Polyurethane keine freien Aminogruppen aufweisen. Da sich demzufolge unter normalen Färbebedingungen kein Salzbindungsvorgang mit anionischen Farbstoffen abspielen kann, hofften wir, durch Untersuchung der Färbegleichgewichte des Farbstoffs I auf derartigem Fasermaterial weitere Aufklärung über die Natur des Lösungsmechanismus zu erlangen.

Das zur Verfügung stehende Polyurethan U_0 ⁹⁾ wurde zunächst in eine geeignete Form gebracht. Die nach der im experimentellen Teil beschriebenen, speziellen Methode aufgenommene Adsorptionsisotherme des Farbstoffs I bei pH 7,03 spricht für eine relativ hohe Affinität des Farbstoffs zum Substrat. Die doppelt-logarithmische Abtragung der Messungen ergibt annähernd eine Gerade (vgl. Fig. 5); die Adsorption erfolgt somit vermutlich nach der FREUNDLICH'schen Gleichung. Die relativ grosse Streuung der Messpunkte erlaubt allerdings nicht mit Sicherheit, eine NERNST'sche Verteilung auszuschliessen.

Als Haftstellen für den Farbstoff sind vor allem die in grosser Zahl vorhandenen Urethangruppierungen zu betrachten. Wir vermuten, dass die Bindungsmöglichkeiten zwischen Polyurethan und Farbstoff weitgehend der Fixierung des Farbstoffs durch die Carbonylgruppen bei Polyamiden entsprechen. Damit bestünde eine Analogie zwischen dem Färbemechanismus des Farbstoffs I auf Polyurethan und dem Lösungsmechanismus auf Polyamidfasern.

Als weiteres, chemisch modifiziertes Substrat verwendeten wir Polyamidfasern, deren Aminoendgruppen durch Kondensation mit 2,4-Dinitrofluorbenzol quantitativ blockiert worden waren¹⁰⁾. Auf diesem Material sollte deshalb nur der Lösungsmechanismus möglich sein.

Die Adsorption des Farbstoffs I bei pH 7,03 auf *dinitrophenyliertem Nylon 66* ist so stark, dass trotz quantitativer Blockierung der Aminoendgruppen annähernd gleich viel Farbstoff wie von unverändertem Fasermaterial aufgenommen wird. Wie bei Polyurethan gehorcht die Adsorptionsisotherme jedoch vermutlich dem Gesetz von FREUNDLICH (vgl. Fig. 5). Neben der früher postulierten Fixierung des über den Lösungsmechanismus aufgenommenen Farbstoffs durch die Carbonylgruppen der

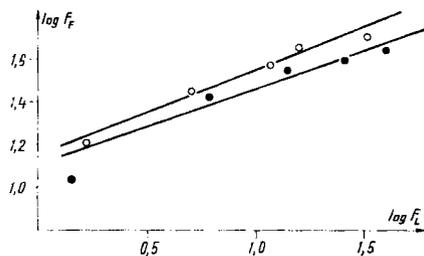


Fig. 5. Doppelt-logarithmische Darstellung der Isotherme von Farbstoff I auf Polyurethan U_0 (o) und auf Dinitrophenylnylon 66 (•) (100°, pH = 7,03)

⁹⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. O. BAYER und Dr. HCH. RINKE, FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, für dieses Material.

¹⁰⁾ H. ZAHN & P. RATHGEBER, *Melliand Textilber.* **34**, 749 (1953).

Polyamidfaser muss noch mit weiteren Bindungskräften nicht näher abgeklärter Natur seitens der Dinitrophenylgruppen gerechnet werden.

Bei Untersuchung der Färbegleichgewichte des Farbstoffs I auf *N*-Äthylnylon 66, einem Polykondensat aus Adipinsäure und *N,N'*-Diäthyl-hexamethyldiamin-(1,6)¹¹⁾, beobachteten wir ein Verteilungsgleichgewicht des Farbstoffs zwischen der Pufferlösung A und dem obigen Substrat, welches annähernd durch den NERNST-schen Verteilungssatz zu beschreiben ist (Fig. 6). Auffallend war die gegenüber normalem Nylon 66 stark erhöhte Farbstoffaufnahme sowie die viel raschere Einstellung des Gleichgewichtszustandes; letzteres ist wohl darauf zurückzuführen, dass *N*-Äthylnylon 66 nicht fest, sondern ein zähflüssiges Harz ist.

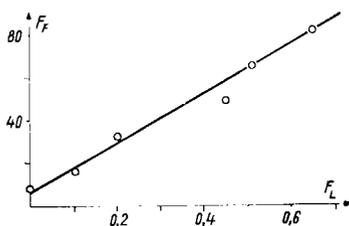


Fig. 6. Adsorptionsisotherme von Farbstoff I auf *N*-Äthylnylon 66 (100°, pH = 7,03)

5. Einfluss des Verstreckungsgrades von Polyamidfasern auf die Färbegleichgewichte von Farbstoff I

Beim Verstrecken von Polyamidfasern ändert sich die Anzahl der freien Aminogruppen nur unwesentlich, so dass der Anteil des Salzbindungsmechanismus an den Färbegleichgewichten praktisch unverändert bleiben sollte. Allerdings bewirkt die Erhöhung des Orientierungsgrades der Kettenmolekeln beim Verstrecken eine deutliche Verlangsamung der Färbepvorgänge im Vergleich zu unverstrecktem Material. Unterschiede in den Adsorptionsisothermen desselben Farbstoffs auf verstrecktem und identischem unverstrecktem Material können daher bei vergleichbaren Bedingungen einer Beeinflussung der Farbstoffaufnahme vom Lösungsmechanismus her zugeschrieben werden.

Diesbezügliche Untersuchungen führten wir mit unverstrecktem Nylon 66 durch, welches in allen übrigen chemischen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Fasermaterial übereinstimmte. Die Konzentrationsisotherme des Farbstoffs I bei pH 7,03 auf unverstrecktem Nylon 66 (vgl. Fig. 7) zeigt, dass die unverstreckte Faser unter den gleichen Bedingungen viel mehr Farbstoff adsorbiert. Im Bereich bis 35 mÄq. Farbstoff pro kg Faser stimmen die Adsorptionsisothermen auf beiden Fasertypen praktisch miteinander überein. Der Anteil des Salzbindungsmechanismus ist deshalb in beiden Fällen gleich gross. Die höhere Farbstoffaufnahme bei unverstrecktem Nylon 66 ist infolgedessen auf den Lösungsmechanismus zurückzuführen; auch die Ergebnisse bei entsprechenden acetylierten Fasern lassen sich dieser Vorstellung unterordnen.

¹¹⁾ E. L. WITTBECKER *et al.*, Ind. Eng. Chemistry 40, 875 (1948).

Zusammen mit den Ergebnissen der vorhergehenden Abschnitte lassen sich nun recht wesentliche Aussagen über den Charakter des als Lösungsmechanismus bezeichneten Vorganges machen. Wir vermuten, dass der über den Lösungsmechanismus aufgenommene Farbstoff als *Komplexsäure* an Haftstellen in der Polyamidfaser gebunden wird, deren relative Konzentration und Zugänglichkeit von der inneren Oberfläche der Fasern und damit von deren Verstreckungsgrad abhängig ist; derartige Haftstellen sehen wir in erster Linie in den Carbonamidgruppen der Polyamide.

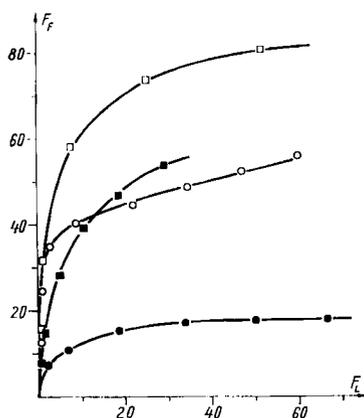


Fig. 7. Einfluss des Verstreckungsgrades auf die Adsorptionsisothermen von Farbstoff I auf Nylon 66 und Acetylnylon 66

- | | |
|---|---|
| ○ Verstrecktes Nylon 66 (nach ²⁾) | ● Verstrecktes Acetylnylon 66 (nach ²⁾) |
| □ Unverstrecktes Nylon 66 | ■ Unverstrecktes Acetylnylon 66 |

Im unverstreckten Material befinden sich mehr Carbonamidgruppen in den allein für den Farbstoff zugänglichen amorphen Bereichen in für eine Fixierung des Farbstoffs günstigeren Positionen, als dies bei verstreckten Fasern der Fall ist. Beim Verstrecken wird nicht nur ein Teil der Carbonamidgruppen in den kristallisierten Bezirken eingeschlossen; auch in den amorphen Bereichen erfolgt eine gewisse parallele Ausrichtung der Kettenmolekeln, wodurch die Packungsdichte zu- und die innere Oberfläche der Faser abnimmt.

Dieser Hypothese zufolge sollte der Lösungsmechanismus theoretisch durch die FREUNDLICHsche Gleichung zu beschreiben sein. Für das Auftreten eines NERNST'schen Verteilungsgleichgewichtes im Falle von N-Äthylnylon kommen mehrere Ursachen in Frage: Entweder ist eine Adsorption nach FREUNDLICH an den Carbonamidgruppen aus sterischen Gründen (Behinderung durch die Äthylgruppen) nicht möglich, oder das Vorhandensein von Wasserstoffatomen an den Carbonamidgruppen ($-\text{CO}-\text{NH}-$ statt $-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-$) ist wesentlich für den Lösungsmechanismus. Während unsere Versuche darüber keine Entscheidung zulassen, waren GILES & MAC EWAN³⁾ in der Lage, bei ihrer Methode nachzuweisen, dass Wasserstoffbrücken beim Lösungsmechanismus eine Rolle spielen. Schliesslich ist hier aber auch daran zu denken, dass die NERNST'sche Verteilung bei N-Äthylnylon deshalb zur Geltung kommt, weil der Aggregatzustand des Substrates anders, nämlich (zäh-)flüssig ist. Wie in einer nachfolgenden Mitteilung⁶⁾ gezeigt wird, gehorcht die Verteilung von neutralziehenden Komplexfarbstoffen zwischen zwei flüssigen Phasen dem NERNST'schen Gesetz.

Experimenteller Teil

1. Färbegleichgewichte in verschiedenen Pufferlösungen (s. Tab. 1). – Herstellung und Reinigung des Farbstoffs I sowie die Methodik der Messung der Färbegleichgewichte wurden bereits beschrieben²⁾. Wo nicht anders angegeben, wurde für die Versuche dieser Arbeit das gleiche Nylon 66 der SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE S.A., Emmenbrücke, verwendet.

Als Pufferlösungen wurden neben dem beschriebenen³⁾ Puffer A (Phosphatlösung, $\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$, $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$, Ionenstärke $I = 0,040$) noch folgende Lösungen verwendet:

Puffer B: 4,830 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1,425 g Na_2HPO_4 auf 1000 ml dest. Wasser. $\text{pH}_{20^\circ} = 5,80$, $I = 0,040$.

Puffer C: 5,500 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 2,500 g CH_3COOH auf 1000 ml dest. Wasser. $\text{pH}_{20^\circ} = 4,64$, $I = 0,040$.

Die Temperaturabhängigkeit an ähnlich zusammengesetzten Puffern ergibt sich aus folgenden Messungen¹²⁾:

Puffer B': 20° : pH 5,72; 70° : pH 5,84; 80° : pH 5,88; 90° : pH 5,91.

Puffer C': 20° : pH 4,56; 70° : pH 4,75; 80° : pH 4,83; 90° : pH 4,93.

Die Erhöhung der Temperatur von 20° auf 90° steigert hier den pH-Wert um 0,19 bzw. 0,37 Einheiten. Für den pH-Wert unserer Puffer B und C wurden deshalb nicht die bei 20° gemessenen Werte, sondern um 0,19 bzw. 0,37 Einheiten höhere Werte eingesetzt: Puffer B: $\text{pH}_{90^\circ} = 5,99$; Puffer C: $\text{pH}_{90^\circ} = 5,01$. Auf eine Extrapolation auf 100° haben wir wie früher²⁾ absichtlich verzichtet.

Tabelle 1. Färbegleichgewichte in verschiedenen Pufferlösungen

Faser	Messpunkt und Farbstoffeinwaage	pH = 7,03		pH = 5,99		pH = 5,01	
		F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F
Nylon 66	(1) = 16,6 mÄq.	0,50	16,1	0,25	16,3	0,19	16,4
	(2) = 33,2 mÄq.	2,00	31,2	1,00	32,2	0,50	32,7
	(3) = 66,4 mÄq.	23,3	43,1	15,9	50,5	10,0	56,4
	(4) = 99,6 mÄq.	49,6	50,0	43,5	56,2	35,2	64,4
	(5) = 132,8 mÄq.	81,8	51,0	73,8	59,1	66,7	66,1
	(6) = 166,0 mÄq.	114,5	51,6	106,5	59,5	100,0	66,0
Acetyliertes Nylon 66	(1) = 8,3 mÄq.	1,30	7,00	0,50	7,80	0,30	8,00
	(2) = 16,6 mÄq.	6,42	10,2	4,10	12,5	2,64	13,9
	(3) = 33,2 mÄq.	18,2	15,0	14,2	19,0	9,68	23,5
	(4) = 49,8 mÄq.	33,3	16,5	27,3	22,5	24,2	25,6
	(5) = 66,4 mÄq.	49,4	17,0	42,4	24,0	38,5	27,9
	(6) = 83,0 mÄq.	65,6	17,4	58,0	25,0	51,2	31,8

2. Färbegleichgewichte auf Nylon 66, 68 und 610. – Bei diesen Fasermaterialien handelte es sich nicht um handelsübliche Polyamide, sondern um speziell hergestelltes Versuchsmaterial. Wie aus RÖNTGEN-Diagrammen und Messungen der Doppelbrechungen¹³⁾ hervorging, wiesen sämtliche drei Nylontypen einen wesentlich höheren Gehalt an kristallinen Bezirken und einen höheren Orientierungsgrad auf als das bisher verwendete Nylon 66 von Emmenbrücke.

Tabelle 2. Eigenschaften der DU PONT-Nylontypen

	DU PONT-Nylon 66	DU PONT-Nylon 68	DU PONT-Nylon 610
Grenzviskosität	1,04	1,20	1,20
Aminogruppengehalt . .	46	23	30
Carboxylgruppengehalt .	81	73	82

¹²⁾ Wir danken Herrn Dr. W. INGOLD, Glaselektrodenfabrik, Zürich, für die pH-Messungen bei höheren Temperaturen.

¹³⁾ Ausgeführt im Physikalischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

Da zu erwarten war, dass sich die Färbegleichgewichte bei diesen Faserproben weniger rasch einstellen, verlängerten wir die Färbezeit auf 24 Std. Die nach der früher beschriebenen Methode²⁾ aufgenommenen Zeit-Adsorptionsisothermen des Farbstoffs I lassen erkennen, dass diese Zeit zur Einstellung der Färbegleichgewichte bei allen drei Fasertypen nur knapp ausreicht. Die früher beschriebene²⁾ Extrapolationsmethode konnte nur für je einen Messpunkt angewandt werden (vgl. Tab. 3), da uns für eine umfassende kinetische Behandlung zu wenig Fasermaterial zur Verfügung stand. Die Messresultate nach einer Färbezeit von 24 Std. (F_L und F_F) sind in Tab. 4 zusammengefasst. Für die Darstellung des Lösungsmechanismus-Anteils (s. Fig. 4) gelangten die im untern Teil der Tab. 4 angegebenen, mit Hilfe der Korrekturdaten aus Tab. 3 auf unendliche Zeit extrapolierten Werte (F_L kor. und F_F kor.) der Messpunkte 2–6 zur Anwendung. Dabei ist zu bedenken, dass bei diesen Extrapolationen nicht, wie bei ²⁾, für jede Einwaage ein individuell bestimmtes Korrekturglied verwendet wurde, sondern dass wegen des erwähnten Mangels an Material nur bei den in Tab. 3 angegebenen Einwaagen die kinetische Extrapolation auf unendliche Zeit durchgeführt werden konnte. Es wäre deshalb wertlos, wenn man die Lösungsmechanismus-Anteile der Fig. 4 beispielsweise dahingehend untersuchen wollte, ob sie dem Gesetz von FREUNDLICH oder dem von NERNST gehorchen.

Tabelle 3. Aufnahme von Farbstoff I durch DU PONT-Nylon 66, 68 und 610 nach verschiedenen Färbezeiten (Extrapolationsmethode nach ²⁾)

Du PONT-Nylon	Farbstoffeinwaage mÄq./kg Faser	F_4	F_8	F_{16}	F_{24}	F_∞ (extrapoliert)	k
66	83,00	22,8%	31,2%	42,8%	49,5%	62,5%	0,00225
68	83,00	17,0%	22,0%	27,0%	29,5%	34,5%	0,00677
610	83,00	14,0%	17,5%	21,0%	22,0%	25,0%	0,01246

Tabelle 4. Färbeversuche auf 3 DU PONT-Nylontypen

Messpunkt	DU PONT-Nylon 66		DU PONT-Nylon 68		DU PONT-Nylon 610	
	F_L	F_F	F_L	F_F	F_L	F_F
1	3,30	21,6	1,04	7,26	11,2	9,50
2	16,8	33,0	4,61	12,0	28,0	13,5
3	35,0	39,7	15,1	18,0	45,7	16,5
4	56,6	43,0	28,2	21,6	64,7	18,2
5	79,3	45,2	42,7	23,6	84,6	19,1
6	103,0	46,5	58,9	24,1	104,5	20,0
	F_L kor.	F_F kor.	F_L kor.	F_F kor.	F_L kor.	F_F kor.
2	8,0	41,8	2,6	14,0	26,2	15,3
3	24,7	50,0	18,1	21,0	43,4	18,8
4	45,2	54,4	24,6	25,2	62,2	20,7
5	67,4	57,1	38,7	27,6	82,0	21,7
6	90,8	58,7	54,8	28,2	101,8	22,7

3. Färbegleichgewichte auf dinitrophenyliertem Nylon 66, N-Äthylnylon und Polyurethan. – Dinitrophenylierung von Nylon 66⁹⁾: 1,00 g trockene Fasern wurde 8 Std. in einer Mischung von 0,50 g 2,4-Dinitrofluorbenzol in 30 ml Äthylalkohol und 0,50 g Natriumhydrogencarbonat in 10 ml dest. Wasser unter Umschütteln bei Raumtemperatur digeriert. Die tiefgelb gefärbte Faserprobe wurde entnommen, gewässert, 2 Std. in verdünnte Essigsäure (pH 5) eingelegt, mit Wasser gewaschen und auf Filterpapier getrocknet. Das überschüssige Reagens und Nebenprodukte liessen sich durch erschöpfende Extraktion mit Äthylalkohol entfernen. Die Fasern wurden bei 70° getrocknet.

Die Färbegleichgewichte des Farbstoffs I auf *dinitrophenyliertem Nylon* wurden wie üblich untersucht. Die solcherart modifizierten Polyamidfasern zeigten gegenüber unverändertem Material ein deutlich hydrophoberes Verhalten.

Bei den Färbeversuchen mit *N-Äthylnylon 66* bereitete die äusserst zähe Konsistenz der Substanz Schwierigkeiten. Durch gelindes Erwärmen gelang es, unter gleichzeitigem Kneten, annähernd gleich grosse Quantitäten Material (0,5 g) für die einzelnen Ansätze abzuteilen. Bei Siedetemperatur des Wassers hatte das N-Äthylnylon 66 die Form einer hochviskosen, klebrigen Flüssigkeit.

Färbeversuche mit *Polyurethanborsten* zeigten, dass der Farbstoff I praktisch nur an den Schnittflächen der einzelnen Borsten aufgenommen wird, während an der Längsseite praktisch keine Anfärbung zu beobachten war¹⁴⁾. Dieses Verhalten erklärt sich durch die Anwesenheit einer höher orientierten Mantelschicht an der Aussenseite der Polyurethanborsten. Dieses Material erachten wir daher als ungeeignet für die Untersuchung von Färbegleichgewichten.

Durch Umfällen massiven Polyurethans stellten wir ein gut anzufärbendes, pulverförmiges Versuchsmaterial her. Hierzu wurde die unter Erhitzen und Rühren auf dem Dampfbad hergestellte, hochviskose Lösung von 20 g Polyurethankörnern in 120 g reinstem Phenol unter intensivem Durchmischen mit dem Vibromischer langsam zu 1 l kaltem Methanol gegeben. Nach 1 Std. wurde die Fällung durch Zugabe von 1 l dest. Wasser vervollständigt und nach zweistündigem Rühren der käsige Niederschlag auf weichem Filterpapier scharf abgesaugt. Dem Waschen mit Methanol und heissem Wasser, Trocknen bei 70° im Vakuum und Pulverisieren folgte eine Extraktion mit Äthylalkohol, bis kein Phenol im Extrakt mehr nachzuweisen war. Schliesslich wurde die rein weisse, krümelige Masse nach Befeuchten mit wenig Aceton fein zerrieben, getrocknet und durch ein engmaschiges Metallsieb passiert. Wir erhielten so 19 g Polyurethanpulver von einheitlicher maximaler Korngrösse.

Das umgefällte Material liess sich mit Leichtigkeit anfärben; die mikroskopische Betrachtung zeigte, dass die einzelnen Partikel vom Farbstoff homogen durchdrungen worden waren. Da sich bei den üblichen Färbeversuchen in Rückflusskölbcchen gewisse technische Schwierigkeiten zeigten, führten wir die Gleichgewichtsversuche in Bombenröhren aus. Für eine Adsorptionsisotherme wurden Ansätze mit je 1,00 g Polyurethanpulver mit entsprechenden Einwaagen an Farbstoff I in 100 ml Puffer A 8 Std. bei 100° in geräumigen Bombenröhren im Schaukeln gehalten. Nach Abkühlen und Öffnen der Röhre wurde durch G 3-Glasfritten filtriert und der restliche Farbstoffgehalt der Lösungen kolorimetrisch ermittelt. Resultate: Vgl. Tab. 5.

4. Färbegleichgewichte auf unverstrecktem Nylon 66 und unverstrecktem Acetyl-nylon 66. – Das unverstreckte Fasermaterial wurde in gleicher Weise²⁾ wie das früher beschriebene, handelsübliche verstreckte Nylon 66 vorsichtig vorgereinigt, extrahiert und getrocknet. Die Färbegleichgewichte des Farbstoffs I bei pH 7,03 (Puffer A) wurden nach der üblichen Methode²⁾ untersucht. Resultate: vgl. Tab. 5.

Tabelle 5. *Färbeversuche auf verschiedenen Materialien*

Messpunkt	Dinitrophenylnylon		N-Äthylnylon		Polyurethan		Nylon 66 unverstreckt		Acetyl-nylon 66 unverstreckt	
	F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F	F _L	F _F
1	0,20	8,10	0,00	8,30	0,00	8,30	0,46	16,1	0,53	7,78
2	1,43	15,2	0,10	16,5	0,60	16,0	1,57	31,6	1,39	15,2
3	6,15	27,1	0,20	33,0	5,11	28,1	7,88	58,5	4,77	28,5
4	14,2	35,6	0,45	49,3	11,8	38,0	25,5	74,0	10,2	39,6
5	25,8	39,6	0,51	65,9	21,0	45,4	51,8	81,0	18,7	47,3
6	40,0	43,0	0,65	82,4	33,4	49,6	84,7	81,3	28,7	54,3

¹⁴⁾ Vgl. HCH. ZOLLINGER, *Textil-Rundschau* **13**, 217 (1958).

5. Natrium-Bestimmung in Polyamidfasern¹⁵⁾. – Analysiert wurde Nylon 66 Emmenbrücke, das aus Puffer A mit Farbstoff I gefärbt war (200 mg Farbstoff I/4,5 g Nylon). 1 g Fasermaterial wurde bei möglichst tiefer Temperatur in einer Platinschale trocken verascht, die Asche mit 1 ml H₂SO₄ (konz. reinst) unter Erhitzen gelöst, diese Lösung in einem Quarzgefäß mit 5 ml redestilliertem Wasser versetzt und mit einer Lösung von NH₃ in bidestilliertem Wasser auf pH = 7 gestellt. Nach Auffüllen auf 10 ml in einem Quarzmesskolben wurde das Natrium flammenphotometrisch bestimmt. Die Veraschungsmethode wurde an Parallelproben durch Zusatz bekannter Na-Mengen vor der Veraschung kontrolliert.

Resultate: Gefärbte Faser: Na < 0,001% (0,0006%). Ungefärbte Faser: Na < 0,001% (< 0,0005%). Gefärbte Faser + 30 µg Na: Na 0,003% (d. h. 30 µg Na).

Die eingeklammerten Zahlen wurden tatsächlich gefunden; wegen der Messfehler sind jedoch Angaben von Werten unter 0,001% wertlos.

Der Na-Gehalt des Farbstoffes I (als Mono-Natriumsalz) beträgt 2,09%. Würden die 200 mg aufgezogener Farbstoff als Na-Salz vorliegen, so würde die Faser 4,18 mg Na pro 4,5 g Faser = 0,09% Na enthalten. Gefunden wird < 0,001%. Es kann also *maximal* 1,1% des aufgezogenen Farbstoffes als Na-Salz vorliegen.

SUMMARY

1. The adsorption isotherms of a neutral-dyeing 1:2 chromium complex dyestuff on nylon 66 show that the dyeing process consists of a competitive adsorption at the amino end-groups (salt binding mechanism, analogous to the adsorption of acid dyes and mineral acids) and a partition process (solution mechanism). In this paper the characteristics of the solution mechanism are investigated.

2. The solution mechanism becomes predominant with increasing acidity. It is the undissociated dye acid which is involved in this process. Sodium analyses show that practically no sodium salt of the dyes is adsorbed.

3. Comparative isotherms on nylon 66, 68 and 610 show that the portion of the solution mechanism decreases from type 66 to type 610. It becomes predominant on undrawn nylon 66.

4. On a polyurethane and on dinitrophenylated nylon 66 a FREUNDLICH-type isotherm results, whereas on N-ethylnylon 66 the adsorption follows probably a NERNST partition.

5. The conclusion is drawn that the carbonamide groups of the polyamide fibre are essential for the solution mechanism.

Institut für Farbenchemie, Universität Basel

¹⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. W. ROCKENBAUER, Abt. Seltene Metalle, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Ausführung der Na-Bestimmungen.