

## 166. Zusammenhänge zwischen Konstitution von neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen, Verteilungsgleichgewichten zwischen flüssigen Phasen und Färbegleichgewichten auf Polyamiden

3. Mitteilung über Komplexfarbstoffe<sup>1)</sup>

von G. Back und Hch. Zollinger

(4. VI. 59)

### 1. Herstellung und Konstitution der verwendeten Farbstoffe

In frühern Mitteilungen über den Färbemechanismus von neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffen auf Polyamidfasern<sup>2)3)</sup> wurde gezeigt, dass es sich um eine Überlagerung von 2 Vorgängen, einem Salzbindungs- und einem Lösungsmechanismus, handelt. In der vorliegenden Untersuchung wird diskutiert, in welcher Weise das Verhältnis dieser beiden Aufziehartens (Färbvorgänge) von der Konstitution der verwendeten Metallkomplexfarbstoffe abhängt.

Wir haben für diese Arbeit die in der Tab. 1 aufgeführten Komplexfarbstoffe verwendet.

Die Farbstoffe II und IV wurden durch Chromierung der entsprechenden *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen, die Farbstoffe III und V analog durch Umsetzung mit Kobalt(II)-acetat in wässriger Lösung dargestellt. Die Farbstoffe VI, VIII, IX und X sind uns in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. G. Schetty (J. R. Geigy AG., Basel) in reiner und analysierter Form zur Verfügung gestellt worden. Die Farbstoffe I und VII wurden uns als technische Produkte von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, überlassen.

Mit Ausnahme der Farbstoffe VI, VIII, IX und X wurden alle Farbstoffe durch eine Extraktion mit Aceton gereinigt und papierchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Sämtliche Farbstoffe stellten Natriumsalze der entsprechenden Komplexsäuren dar. Wie aus Tab. I hervorgeht, enthielten die einzelnen Farbstoffe mehr oder weniger grosse Anteile anorganischer Salze, die von der Darstellung herrühren, aber für unsere Zwecke nicht störten.

Die zehn verwendeten Farbstoffe können nach ihrem chemischen Verhalten in eine «hydrophile» und eine «hydrophobe» Gruppe eingeteilt werden. Bei den Farbstoffen I, II, III, IV und V bewirkt die Acetylaminogruppe verhältnismässig gute Wasserlöslichkeit, während Farbstoff X infolge seines relativ niedrigen Molekulargewichtes sehr gut wasserlöslich ist. Die hydrophoberen Typen VI, VII, VIII und IX sind dagegen in organischen Lösungsmitteln (Ketone, Ester, Äther, Alkohole) erheblich besser löslich. Innerhalb der beiden Gruppen sind die Kobaltkomplexe im allgemeinen hydrophiler als die entsprechenden Chromkomplexe.

Die Farbstoffe I, II und III, welche als Kupplungskomponente 1-Acetylaminonaphtol enthalten, sind gegen Einwirkung von Säuren weniger widerstandsfähig als die anderen untersuchten Farbstofftypen. Das Wasserstoffatom der Acetylaminogruppe bildet mit dem  $\alpha$ -Stickstoff der benachbarten Azogruppe eine Wasserstoffbrücke<sup>4)</sup>; durch diese Bindung zwischen der «internen» Acetylaminogruppe und der

<sup>1)</sup> 2. Mitteilung: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Melliand Textilberichte* **37**, 1316 (1956).

<sup>2)</sup> G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **41**, 2242 (1958).

<sup>3)</sup> G. BACK & HCH. ZOLLINGER, **42**, 1526 (1959).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu G. SCHETTY, *Textil-Rundschau* **5**, 399 (1950); *Helv.* **35**, 716 (1952).

Tabelle 1. Metallkomplexfarbstoffe 1:2

Farbstoff	Komplexbildender Ausgangsfarbstoff	Metall	$\lambda_{\max}$ in dest. Wasser (m $\mu$ )	Mol.-Gew.	
				berechnet (M)	nach Metallgehalt gef. (M')
I		Cr	585	877	1205
II		Cr	584	849	956
III		Co	576	856	1168
IV		Cr	565	849	1151
V		Co	557	856	1089
VI		Cr	575	901	1170

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Farbstoff	Komplexbildender Ausgangsfarbstoff	Metall	$\lambda_{\max}$ in dest. Wasser (m $\mu$ )	Mol.-Gew.	
				berechnet (M)	nach Metallgehalt gef. (M')
VII		Co	568	880	1792
VIII		Cr	480	823	958
IX		Cr	565	763	830
X		Cr	486 (540)	691	1200

Azogruppe werden die einsamen Elektronen der zwei  $\alpha$ -Azostickstoffatome der beiden Molekelhälften beansprucht. Daraus resultiert eine Schwächung des 1:2-Komplexes; dieser wird deshalb durch Säuren leichter gespalten.

Nimmt die Acetylamino-Gruppe eine Stellung ein, welche die Chelatbildung mit der Azogruppe ausschliesst («externe» Stellung), so sind die entsprechenden 1:2-Komplexe gegenüber Säuren ebenso (relativ) stabil wie die übrigen Farbstoffe dieses Bauprinzips. Dies lässt sich am Beispiel der Farbstoffe IV und V zeigen, welche als Kupplungskomponente 1-Acetylamino-6-naphtol enthalten.

## 2. Verteilungsgleichgewichte neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe zwischen zwei flüssigen Phasen

Beobachtungen, wonach sich sulfogruppenfreie 1:2-Metallkomplexfarbstoffe verhältnismässig gut in zahlreichen organischen Lösungsmitteln lösen, gaben uns Anlass,

dieses Verhalten im Zusammenhang mit den erörterten färbetheoretischen Problemen genauer zu untersuchen. Für diese Versuche verwendeten wir je einen Vertreter der oben beschriebenen hydrophilen bzw. hydrophoben Gruppe, nämlich die Farbstoffe I und VI. Die Adsorptionsisotherme des Farbstoffs VI auf Nylon 66 unterscheidet sich wesentlich von der entsprechenden Verteilungskurve des Farbstoffs I, wie im 3. Abschnitt dieser Arbeit eingehend besprochen wird (Fig. 1 und 2).

Um zu prüfen, wie weit Parallelen zwischen dem Verhalten der beiden Farbstoffe im Färbegleichgewicht auf Nylon 66 (d.h. Bevorzugen des Salzbindungs- bzw. Lösungsmechanismus) und der Löslichkeit in organischen Phasen bestehen, untersuchten wir die Verteilungsgleichgewichte der Farbstoffe I und VI zwischen der Pufferlösung A ( $\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$ ) und Essigester bzw. Äther bei  $20^\circ$  (s. Tab. 2).

Tabelle 2. Verteilung von neutralziehenden Komplexfarbstoffen zwischen einem wässrigen Puffer ( $\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$ ) und organischen Lösungsmitteln

Farbstoff	Organische Phase	Messpunkt	NERNST'scher Verteilungskoeffizient a)	
			$k = F_W/F_S$	$k' = \sqrt{F_W}/F_S$
I	Essigester	1	0,139	0,174
		2	0,179	0,145
		3	0,210	0,13
		4	0,285	0,138
I	Äther	1	40,7	—
		2	39,3	—
		3	41,2	—
		4	39,0	—
VI	Äther	1	1,29	0,769
		2	1,60	0,645
		3	2,14	0,657
		4	2,48	0,656

a)  $F_W, F_S$  = Farbstoffkonzentration in wässriger bzw. organischer Phase (in mg Farbstoff pro 50 ml Phase).

Erwartungsgemäss wird der hydrophobere Farbstoff VI von den organischen Phasen in erheblich höherem Masse aufgenommen als der Farbstoff I. Einzig die Verteilung des Farbstoffs I zwischen Puffer A und Äther scheint einer linearen Beziehung zu folgen; doch lässt sich dies wegen der minimalen Farbstoffaufnahme des Äthers nicht mit Sicherheit nachweisen. In den beiden anderen Fällen hingegen erhält man für den Verteilungskoeffizienten nur dann einen einigermaßen konzentrationsunabhängigen Wert, wenn an Stelle der Farbstoffkonzentration der wässrigen Phase ( $F_W$ ) der Ausdruck  $\sqrt{F_W}$  eingesetzt wird. Dies deutet auf eine Aggregation der Farbstoffe in der wässrigen Phase, oder genauer gesagt, einen höhern Aggregationsgrad der Farbstoffe in Wasser als im organischen Lösungsmittel. Das Verhältnis der Aggregationsgrade beträgt annähernd 2:1. Bei der Temperatur der Färbvorgänge ( $100^\circ$ ) dürften die Farbstoffe jedoch auch in wässriger Phase praktisch nur monomer gelöst vorliegen. Die Verteilungsgleichgewichte des Farbstoffs VI zwischen Pufferlösung A und Essigester konnten wir wegen des ungünstigen Verhältnisses der Löslichkeiten in den beiden Phasen nicht untersuchen.

Mittels einer im experimentellen Teil beschriebenen Methode stellten wir fest, dass die beiden Farbstoffe von den organischen Lösungsmitteln hauptsächlich in Form der freien Komplexsäuren aufgenommen werden.

Zwischen dem Färbemechanismus und dem Verteilungsgleichgewicht eines Farbstoffs zwischen zwei Phasen ist insofern eine Parallele festzustellen, als der hydrophobere Farbstoff VI unter vergleichbaren Bedingungen sowohl von organischen Lösungsmitteln als auch von Polyamid- und, wie später gezeigt werden wird, Protein-Fasern in weit höherer Menge aufgenommen wird als der stärker hydratisierbare Farbstoff I. Da an den Färbvorgängen des Farbstoffs VI der Lösungsmechanismus in überwiegendem Masse beteiligt ist, vermuten wir, dass bei dieser Fixierungsart des Farbstoffs die Bindungskräfte zwischen Faser und Farbstoff ähnlicher Natur sind wie diejenigen zwischen Farbstoff und organischem Lösungsmittel.

Bei Versuchen, mit 1:2-Metallkomplexfarbstoffen gefärbte Polyamidfasern mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu extrahieren, beobachteten wir eine spezifische Wirkung niedriger aliphatischer Alkohole, insbesondere von Äthylalkohol. Vor allem liess sich der Farbstoff VI rascher und weitgehender extrahieren wie der Farbstoff I. Bei beiden Farbstoffen verblieb auch nach sehr langer Extraktion ein Teil auf der Faser, während bei acetylierten oder dinitrophenylierten<sup>3)</sup> gefärbten Fasern praktisch aller Farbstoff herausgelöst werden konnte. Wir schliessen daraus, dass bei der Extraktion der gefärbten Fasern mit Äthylalkohol in erster Linie der über den Lösungsmechanismus gebundene Farbstoff extrahiert wird, während der salzartig fixierte Anteil auf der Faser verbleibt; dieser lässt sich, wie erwähnt<sup>2)</sup>, mit einem azeotropen Pyridin-Wasser-Gemisch aus der Faser entfernen.

Mit Dispersionsfarbstoffen gefärbte Polyamidfasern lassen sich ebenfalls spezifisch durch Äthylalkohol (und Aceton) extrahieren. Beide Farbstoffklassen – Dispersions- und neutralziehende Metallkomplex-Farbstoffe, letztere bezüglich des Lösungsmechanismus – scheinen daher von der Polyamidfaser durch sehr ähnliche Bindungskräfte fixiert zu werden.

Die Untersuchung des von der gefärbten Faser durch Alkohol extrahierbaren Anteils beim Farbstoff VI ergab, dass es sich praktisch nur um die freie Komplexsäure handelte; dies unterstützt unsere früher<sup>2)3)</sup> geäusserte Ansicht, dass der über den Lösungsmechanismus gebundene Farbstoff vorwiegend aus der freien Komplexsäure besteht.

### 3. Färbgleichgewichte der Farbstoffe I-X auf Polyamidfasern

In den Fig. 1 und 2 sind die Adsorptionsisothermen der Farbstoffe I-V und X bzw. VI-IX bei  $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$  auf Nylon 66 und auf entsprechendem acetyliertem Material dargestellt.

Die unter den früher<sup>2)</sup> beschriebenen Bedingungen ermittelten Adsorptionsisothermen dieser 10 Farbstoffe (Puffer A) lassen, in Übereinstimmung mit ihrem chemischen Verhalten, zwei sich in den färberischen Eigenschaften charakteristisch unterscheidende Gruppen der Farbstoffe erkennen.

Die gut wasserlöslichen, «hydrophilen» Farbstoffe I, II, III, IV, V und X (vgl. Fig. 1) befolgen hauptsächlich den Salzbindungsmechanismus. Die Adsorptionsisothermen können durch die LANGMUIR-Gleichung beschrieben werden. Die bei hohen Farbstoffkonzentrationen des Färbekades ( $F_1$ ) von der Faser adsorbierten Farbstoff-

mengen ( $F_F$ ) übersteigen den Gehalt an Aminoendgruppen ( $S = 42 \text{ mÄq./kg Faser}$ ) nur wenig; der Lösungsmechanismus kommt also bloss in untergeordneter Weise zur Geltung. Die Blockierung der Aminoendgruppen durch Acetylierung der Polyamidfasern führt zu einer annähernd stöchiometrischen Verminderung der Farbstoffadsorption.

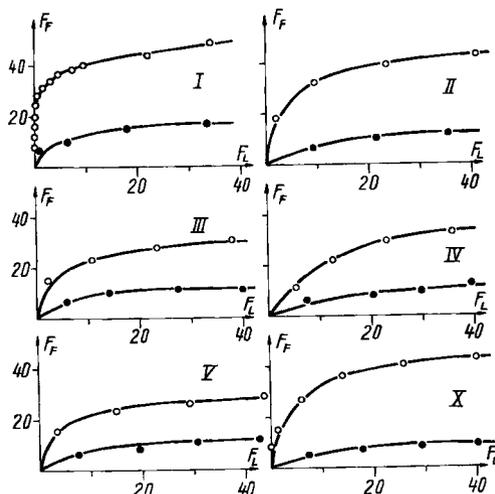


Fig. 1. Adsorptionsisothermen der («hydrophilen») Farbstoffe I-V und X auf Nylon 66 (○) und Acetylnylon 66 (●) ( $100^\circ$ ,  $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$ )

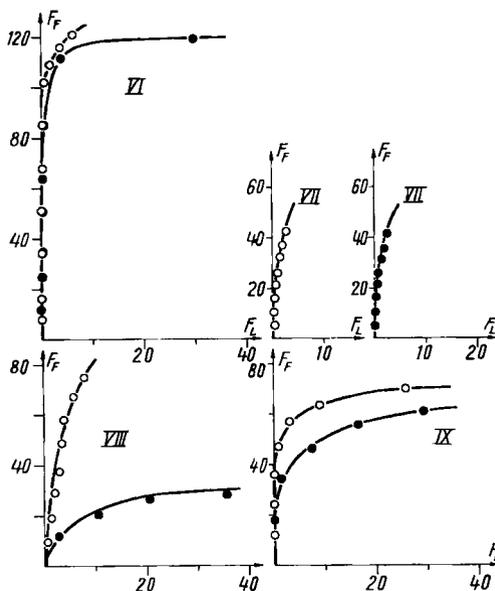


Fig. 2. Adsorptionsisothermen der («hydrophoben») Farbstoffe VI-IX auf Nylon 66 (○) und Acetylnylon 66 (●) ( $100^\circ$ ,  $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$ )

Die weniger leicht hydratisierbaren, «hydrophoben» Farbstoffe VI, VII, VIII und IX bevorzugen dagegen den Lösungsmechanismus (vgl. Fig. 2). Die Acetylierung der Aminoendgruppen im Nylon 66 führt, besonders bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen im Färbesystem, zu nur geringfügigen Verminderungen der Farbstoffadsorption; erst beim Erreichen der Sättigungsgrenze der Farbstoffe im Fasermaterial macht sich der Unterschied im Aminoendgruppen-Gehalt deutlich bemerkbar. Wir schliessen daraus, dass bei niedrigeren Farbstoffgehalten der Faser der überwiegende Teil des Farbstoffs über den Lösungsmechanismus gebunden vorliegt. Die Affinität dieser Farbstoffe zu Nylon 66 ist deshalb für den Lösungsmechanismus *höher* als für den Salzbindungsmechanismus, während es für die Farbstoffe I–V und X gerade umgekehrt ist.

Der Farbstoff VIII nimmt eine gewisse Sonderstellung ein. Obschon seine Adsorptionsisotherme auf Nylon 66 denjenigen der Farbstoffe VI, VII und IX weitgehend gleicht (keine auf den ersten Blick ersichtliche Abhängigkeit vom Aminoendgruppen-Gehalt), so wird von Acetylnylon relativ wenig Farbstoff aufgenommen. Wir vermuten, dass VIII zwischen den beiden Gruppen von Farbstoffen steht, d. h., dass der Lösungsmechanismus hier wohl stärker ist als der Salzbindungsmechanismus, dass aber der Unterschied nicht so gross ist wie bei VI, VII und IX. Ob dafür die Pyrazolonstruktur verantwortlich ist, kann natürlich mit nur einem Vertreter dieses Konstitutionstyps nicht entschieden werden.

Die 10 Isothermen lassen jedoch noch andere charakteristische Zusammenhänge zwischen Konstitution und färberischem Verhalten dieser 1:2-Komplexe erkennen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Bei allen untersuchten Farbstoffen liegt das Färbegleichgewicht der *Kobalt*-Komplexe, bei sonst identischer Konstitution, mehr auf Seiten der Färbeflotte als bei den Chromverbindungen. Dies entspricht dem hydrophileren Charakter der kobalthaltigen Farbstofftypen. Dies zeigt sich nicht nur bei den an sich «hydrophilen» Farbstoffpaaren II–III, bzw. IV–V, sondern auch bei den Farbstoffen VI und VII, die den Lösungsmechanismus ganz ausgeprägt zeigen.

SCHETTY<sup>5)</sup> hat durch kinetische Untersuchungen an Färbereaktionen mit 1:2-Metallkomplexfarbstoffen auf Wolle gezeigt, dass die Vermehrung der Solvatationsmöglichkeiten bei einem Farbstoff das Färbegleichgewicht zugunsten der Lösung verschiebt. Bei der Untersuchung der Verteilungsgleichgewichte neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe zwischen wässrigen Pufferlösungen und organischen Lösungsmitteln (vgl. den vorhergehenden Abschnitt dieser Arbeit) fanden wir, dass die Löslichkeit der Farbstoffe in der organischen Phase von der Hydratation der Farbstoffe in der wässrigen Phase entscheidend beeinflusst wird. Wie man den Isothermen der Fig. 1 und 2 entnehmen kann, bewirkt eine Vermehrung der Solvatation der Farbstoffe im Färbebad eine Begünstigung des Salzbindungsmechanismus im Färbegleichgewicht. Der Ersatz einer Sulfonamidgruppe (Farbstoff II) durch eine N-Methylsulfonamidgruppe (Farbstoff I) führt, bei sonst identischer Konstitution, bereits zu einer merklichen Verschiebung der Farbstoffverteilung zu Gunsten der Faser, da letztere Gruppierung geringere Solvatationsmöglichkeiten besitzt.

Wird die bei den Farbstoffen I, II und III in *peri*-Stellung zur Azobrücke befindliche Acetylaminogruppe in eine «externe» Position verschoben, so liegt zufolge vermehrter Hydratation der Farbstoffe (IV und V) das Färbegleichgewicht mehr auf

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

Seiten des Färbebad. Kommt die hydrophile Acetylaminogruppe jedoch ganz in Wegfall, so ist der Lösungsmechanismus überwiegend am Gleichgewicht beteiligt (Farbstoff IX).

Eine Erhöhung des Molekulargewichtes bringt bei Farbstoffen im allgemeinen eine Steigerung der Affinität zu geeigneten Fasern mit sich; dies gilt auch für die neutralziehenden Metallkomplexfarbstoffe. Der Farbstoff VI ( $M = 901$ ) wird unter vergleichbaren Bedingungen von Nylon 66 in weit grösserer Menge aufgenommen als der konstitutionell ähnliche Farbstoff IX ( $M = 763$ ).

Die Zusammenhänge zwischen der Grösse der aromatischen Ringsysteme in den 1:2-Metallkomplexfarbstoffen und ihrem färberischen Verhalten zeigen sich beim Vergleich der Konzentrationsisothermen der Farbstoffe IX und X (Fig. 1 und 2). Der Ersatz von Benzol durch Naphtalin beim Farbstoff IX führt zu einem deutlichen Überwiegen des Lösungsmechanismus; zugleich ist, im Vergleich zum Farbstoff X, das Farbstoffaufnahmevermögen erheblich grösser geworden.

#### 4. Berechnung der Affinität von Komplexfarbstoffen nach dem Salzbindungsmechanismus

Wie in der Mitteilung über den Salzbindungsmechanismus<sup>2)</sup> ausgeführt, ist der Mechanismus des Aufziehens von Säuren und Säurefarbstoffen in Bezug auf einen Punkt noch nicht vollständig abgeklärt, nämlich auf die Unterscheidung der Vorgänge (1) und (2). Es handelt sich also um die Frage, ob das Polyamid nach REMINGTON & GLADDING<sup>6)</sup> als Ammonium-carboxylat-Zwitterion (1) oder als Aminocarbonsäure (2) nach VICKERSTAFF<sup>7a)</sup> reagiert. Wir haben damals auf die Berechnung von Affinitäten von Komplexfarbstoffen nach dem Salzbindungsmechanismus verzichtet, weil sich dafür nach (1) und (2) etwas verschiedene Werte ergeben und wir als weiteren Unsicherheitsfaktor die Möglichkeit noch nicht ausgeschlossen hatten, dass neben den Farbsäuren (nach (1) oder (2)) auch das Natriumsalz adsorbiert wird.



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

$\text{H}^{\oplus}$ : Proton des Lösungsmittels

$\text{F}^{\ominus}$ : Farbstoff-Anion

Diese beiden Punkte sind in der Zwischenzeit abgeklärt worden: Eine Adsorption des Natriumsalzes findet nicht in nennenswertem Masse unter den von uns gewählten Färbebedingungen statt<sup>3)</sup>; Untersuchungen über die Adsorptionsisotherme von Orange II an Polyamidfasern vom Nylon-66-Typ haben, wie wir kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung berichteten<sup>8)</sup>, zum Schluss geführt, dass Nylon 66 als Ammoniumcarboxylat-Zwitterion, d. h. nach Mechanismus (1) reagiert.

<sup>6)</sup> W. R. REMINGTON & E. K. GLADDING, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2553 (1950).

<sup>7)</sup> T. VICKERSTAFF, The Physical Chemistry of Dyeing, 2. Aufl., London 1954, a) S. 453-455, b) S. 468.

<sup>8)</sup> G. BACK & HCH. ZOLLINGER, Chimia **13**, 100 (1959).

Für diesen Mechanismus haben REMINGTON & GLADDING<sup>6)</sup> die Affinitätsgleichung (3) auf Grund des thermodynamischen Ansatzes von GILBERT & RIDEAL<sup>9)</sup> abgeleitet.

$$\Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{F_F(F_F + \Sigma - S)}{(S - F_F)^2 H_L F_L} \quad (3)$$

$F_F, H_F$ : Farbstoffanion- bzw. Wasserstoffionen-Konzentration auf der Faser, in mÄq./kg Faser.  
 $F_L, H_L$ : Farbstoffanion- bzw. Wasserstoffionen-Konzentration in der Lösung (Flotte), in Äq./l.  
 $S$ : Aminoendgruppen-Gehalt, in mÄq./kg Faser.  
 $\Sigma$ : Carboxylendgruppen-Gehalt, in mÄq./kg Faser.

Die Anwendung dieser Gleichung auf einige Messungen der Färbgleichgewichte von Farbstoff I auf Nylon 66 bei 100° und verschiedenen Farbstoff- und Wasserstoffionen-konzentrationen (Puffer A, B und C), die in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben wurden<sup>2)3)</sup>, ist in Tab. 3 zusammengefasst. Definitionsgemäss schliessen die nach (3) berechneten Affinitäten die Affinität der Wasserstoffionen mit ein. Die Affinität des Farbstoffanions allein ergibt sich aus  $\Delta\mu^\circ$  durch Abzug der für das Wasserstoffion angenommenen Affinität (nach VICKERSTAFF<sup>7b)</sup>  $\Delta\mu^\circ_{H^+} = 12$  kcal/Mol).

Man erkennt aus den ersten 3 Messungen der Tab. 3, dass die Affinität innerhalb des Bereiches, in dem der Lösungsmechanismus nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, praktisch konstant ist.

Aus äusseren Gründen war es nicht möglich, nach der früher beschriebenen Extrapolationsmethode<sup>2)</sup> festzustellen, ob bei tiefern pH-Werten (Puffer B und C) das Färbgleichgewicht nach 8 Std. erreicht ist. Auf Grund der Erfahrungen mit Puffer A kann vermutet werden, dass dies – zumindestens bei kleinen und mittleren Farbstoffeinwaagen – bis auf wenige Prozente (von  $F_F$ ) der Fall ist. Da unter diesen Konzentrationsbedingungen das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite von  $F_F$  liegt, wirkt sich eine auch nur kleine Korrektur an  $F_F$  stark auf  $F_L$  und (wie man aus (3) entnehmen kann) auf die Affinitätsberechnung aus. Da vermutet werden kann, dass der dadurch verursachte Fehler für alle 3 Puffer sowie für alle zur Affinitätsberechnung in Frage kommenden Farbstoffe (vgl. unten) annähernd gleich sein dürfte, wurde aus den nach 8 Std. Färbezeit ermittelten Konzentrationen  $F_F$  und  $F_L$  eine Grösse, die wir mit  $-\Delta\mu_{(8)}^\circ$  bezeichnen, berechnet. Sie entspricht im Prinzip der Affinität  $-\Delta\mu^\circ$ , ist aber naturgemäss etwas kleiner oder höchstens gleich, niemals aber grösser als  $-\Delta\mu^\circ$ .

Tabelle 3. *Affinität des Farbstoffs I zu Nylon 66 bei verschiedener Farbstoff- und Wasserstoffionen-Konzentration*

Messpunkt	$F_F + F_L$	Puffer	pH <sub>90°</sub>	$-\Delta\mu^\circ$	$-\Delta\mu_{(8)}^\circ$
2 <sup>a)</sup>	12,45	A	7,03	23,2	20,6
4 <sup>a)</sup>	20,7	A	7,03	23,5	21,2
6 <sup>a)</sup>	29,0	A	7,03	23,7	21,7
2 <sup>b)</sup>	33,2	B	5,99		20,9
2 <sup>b)</sup>	33,2	C	5,01		21,5

<sup>a)</sup> Nach <sup>2)</sup>, Tab. 2, S. 2251; <sup>b)</sup> nach <sup>3)</sup>, exper. Teil.

<sup>9)</sup> G. A. GILBERT & E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. **182 A**, 335 (1944).

Die Tabelle lässt erkennen, dass die Gleichung (3) über einen Wasserstoffionen-konzentrationsbereich von 2 Zehnerpotenzen  $-\Delta\mu_{(8)}^{\circ}$ -Werte liefert, die angesichts der ungünstigen (d. h. einseitigen) Lage des Gleichgewichtes als erstaunlich pH-unabhängig bezeichnet werden dürfen. Ein Vergleich mit Arbeiten anderer Autoren (z. B. 7<sup>a</sup>) zeigt, dass die Streuung innerhalb der bei solchen Messungen üblichen Grenzen liegt.

Interessant ist der Vergleich der Affinitäten zu verschiedenen Polyamiden, und von Metallkomplexfarbstoffen verschiedener Konstitution. In der Tab. 4 sind die «Affinitäten»<sup>10)</sup> derjenigen Farbstoffe zusammengefasst, die vorwiegend nach dem Salzbindungsmechanismus aufziehen und deren Messwerte deshalb nach (3) ausgewertet werden können. Da dafür wegen des Lösungsmechanismus bei den Farbstoffen II–V nur 2–4 Messungen verwendbar waren, sind die «Affinitäten» weniger genau. Trotzdem lässt sich deutlich ein Zusammenhang mit der Konstitution erkennen: Die «Affinitäten» stehen in einer einfachen Beziehung zur hydrophoben Natur der Farbstoffe.

Tabelle 4. *Affinitäten verschiedener Farbstoffe zu Nylon 66, 68 und 610*

Farbstoff	Faser	Affinität $-\Delta\mu^{\circ}$	«Affinität» $-\Delta\mu_{(8)}^{\circ}$
I	Nylon 66 (EMMENBRÜCKE)	23,4 kcal/Mol	21,3 kcal/Mol
II	„	—	21,5 „
III	„	—	21,2 „
IV	„	—	21,1 „
V	„	—	20,8 „
Orange II	„	16,4 „	—
I	Du PONT-Nylon 66	22,8 „	20,3 <sup>a</sup> ) „
I	Du PONT-Nylon 68	21,5 „	20,8 <sup>a</sup> ) „
I	Du PONT-Nylon 610	19,3 „	18,9 <sup>a</sup> ) „

<sup>a</sup>) Messungen nach 24 Std. Färbezeit ( $-\Delta\mu_{(24)}^{\circ}$ )

Die hydrophileren Farbstoffe mit «externer» Acetylaminogruppe (IV, V) weisen niedrigere «Affinitäten» auf als die weniger stark solvatisierten Farbstoffe mit «interner» Acetylaminogruppe (I, II, III). Die hydrophileren Kobaltkomplexe (III, V) besitzen eher niedrigere «Affinitäten» als die entsprechenden Chromkomplexe. Als Vergleich wurde noch die Affinität von Orange II zum gleichen Fasermaterial gemessen. Sie ist erwartungsgemäss wesentlich geringer. Dies entspricht den Erfahrungen des praktischen Färbens (kleineres Ausziehvermögen, geringere Wasser- und Waschechtheiten).

Der Vergleich der drei Polyamide Nylon 66, 68 und 610 lässt erkennen, dass die Affinität mit der Erhöhung des Anteils der Methylengruppen abnimmt. Dies ist verständlich, da der polare Charakter des Polyamid-«Mediums» vom Typ 66 zu 610 abnimmt; das wirkt sich ungünstig auf den (polaren) Salzbindungsmechanismus aus.

<sup>10)</sup> Da es sich nicht um wahre Affinitäten, sondern um  $-\Delta\mu_{(8)}^{\circ}$ -Werte handelt, wird das Wort «Affinität» in diesem Zusammenhang in Anführungszeichen gesetzt.

### Experimenteller Teil

**1. Farbstoffe II, III, IV, V und VII.** – a) *Reinigung der Ausgangskomponenten.* Die Diazotierungs- und Kupplungskomponenten standen nur in technischer Form zur Verfügung und erforderten daher eine vorhergehende Reinigung.

*2-Aminophenol-5-sulfonamid.* 100 g technisches, 89-proz. Produkt wurden in 250 ml Wasser unter Zusatz von 50 ml konzentrierter Salzsäure gelöst; die zum Kochen erhitzte, tiefbraune Lösung wurde filtriert und auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 20 g Tierkohle und 30 Min. Rühren wurde ein praktisch farbloses Filtrat gewonnen, das durch Zugabe von Natriumcarbonat auf pH 5 eingestellt wurde. Unter Gelbfärbung der Lösung schied sich ein dichter Niederschlag farbloser, nadeliger Kristalle ab. Nach längerem Stehen, Absaugen und Waschen mit Eiswasser wurde die Umfällung wiederholt. *Ausbeute:* 75 g im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknete, farblose, hygroskopische Kristalle.

*1-Acetylamino-7-naphtol.* 100 g technisches, ca. 50-proz. Produkt wurden unter Rühren und Kühlen auf 0° in 200 ml 30-proz. Natronlauge gelöst. Die tiefgekühlte Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure unter starker Kühlung auf pH 9 eingestellt und der entstandene, teerartige Niederschlag abfiltriert; das Filtrat wurde wiederum mit Salzsäure versetzt, auf pH 8,5 eingestellt und der Niederschlag filtriert. Diese Operation wurde mit letzterem bei pH 8,0 und 7,5 wiederholt, wodurch der grösste Teil der schwarzen Verunreinigungen entfernt war. Das letzte Filtrat wurde schwach angesäuert und längere Zeit im Eisschrank stehengelassen. Der flockige, bräunliche Niederschlag wurde nach Absaugen, Waschen mit Eiswasser und Trocknen im Vakuum in 200 ml Äthylalkohol gelöst und mit 5 g Tierkohle 30 Min. gekocht. Aus dem nahezu farblosen Filtrat schieden sich nach Zusatz von 200 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure beim Stehenlassen in der Kälte gelbliche Kristallnadelchen ab. Nach Umkristallisieren aus wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 70° betrug der Smp. 163–164°. *Ausbeute:* 22 g schwach bräunliche, nadelförmige Kristalle.

*1-Acetylamino-6-naphtol.* Das zur Verfügung stehende, 87-proz. 1-Amino-6-naphtol wurde wie das 2-Aminophenol-5-sulfonamid gereinigt (s. o.). 25 g technisches Produkt ergaben 10 g schwach gefärbte, nadelige Kristalle.

Für die Acetylierung wurde die von FIERZ & BLANGEY<sup>11)</sup> angegebene Methode zur Darstellung von N-Acetyl-H-Säure mit einigen Abänderungen übernommen: 5 g gereinigtes 1-Amino-6-naphtol wurden mit 75 ml Acetanhydrid und 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 1 Std. unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Die auf 80° abgekühlte, ölige Flüssigkeit gossen wir unter starkem Rühren in 350 ml Wasser von 75°. Da die rotbraune Lösung beim Abkühlen in eine braune Emulsion übergang, wurde mit 150 ml Essigester unter Aussalzen quantitativ ausgeschüttelt, der Extrakt neutral gewaschen und aufgearbeitet. Es blieb ein braunrotes Harz zurück, welches sich bei 80–90° verflüssigte. Das rohe diacetylierte Produkt wurde in 20 ml Aceton gelöst und in dieser Form zu einer 95° heissen Lösung von 20 g calciniertem Natriumcarbonat in 400 ml Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei 95° wurde filtriert und das klare, olivgrüne Filtrat auf 40–50° gekühlt. Beim vorsichtigen Neutralisieren mit 2-n. Salzsäure schieden sich die Verunreinigungen in Form eines leicht filtrierbaren, schwarzen Niederschlages ab. Bei weiterem Abkühlen schied sich das 1-Acetylamino-6-naphtol in Gestalt bräunlicher Nadeln ab. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuum bei 70° ergaben sich 5 g bräunliche, nadelförmige Kristalle vom Smp. 213–215° (Lit.<sup>12)</sup> 213–214°).

b) *Darstellung der Azofarbstoffe.* Die Vorschriften wurden der einschlägigen Patentliteratur entnommen<sup>13)</sup>.

*Azofarbstoff 2-Aminophenol-5-sulfonamid* → *1-Acetylamino-7-naphtol* (Ausgangsfarbstoff für die Komplexfarbstoffe II und III), Ansatz 0,05 Mol. 9,50 g 2-Aminophenol-5-sulfonamid wurden mit 7 ml 10-n. Salzsäure in 50 ml Wasser unter Erwärmen und Rühren gelöst und bei 0° mit 4-n. Natriumnitritlösung innerhalb 20 Min. diazotiert. Nach Abstumpfen der tiefgelben Suspension des Diazoniumsalzes auf pH 5–6 kuppelten wir unter gutem Rühren mit einer 0–3° kalten Lösung von 10 g 1-Acetylamino-7-naphtol in 50 ml Wasser und 26 ml 2-n. Natronlauge, unter gleich-

<sup>11)</sup> H. E. FIERZ-DAVID & L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 4. Auflage, Wien 1938, S. 205.

<sup>12)</sup> F. KEHRMANN & A. DENK, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3296 (1900).

<sup>13)</sup> Diazotierungen nach S. P. 301655 (CIBA), Kupplungen nach S. P. 287113 (CIBA).

zeitigem Zutropfen von 12,5 ml 4-n. Sodalösung. Der Farbstoff schied sich rasch als Mononatriumsalz in Form schwarzvioletter, glitzernder Kriställchen ab. Nach vierstündigem Rühren wurde auf 70° erwärmt und mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Farbstoff abgesaugt, mit 10-proz. Kochsalzlösung und Eiswasser gewaschen und im Vakuum bei 70° getrocknet.

20 g dieses rohen Farbstoff-mononatriumsalzes wurden durch Lösen in 1 l dest. Wasser bei 70°, Klärfiltrieren und Einstellen auf pH 3–3,5 (kongosauer) gereinigt. Dabei schied sich der freie o,o'-Dihydroxyazokörper als hellroter, voluminöser Niederschlag nahezu quantitativ ab. Nach einstündigem Rühren bei 70° war der ausgefällte Farbstoff tief weinrot und körnig. Die gekühlte Suspension wurde filtriert, der Rückstand neutral gewaschen und im Vakuum bei 70° getrocknet. Nach Pulvern extrahierten wir den Farbstoff mit trockenem Aceton und dampften den Extrakt zur Trockne ein. Ausbeute 16 g, Smp. 278–280° (Zers.).

*Azofarbstoff 2-Aminophenol-5-sulfonamid* → *1-Acetylamino-6-naphtol* (Ausgangsfarbstoff für die Komplexfarbstoffe IV und V), Ansatz 0,025 Mol. Diazotierung, Kupplung und Reinigung analog wie oben. Ausbeute 9 g, Smp. 300–305°.

c) *Gehaltsbestimmung der Azofarbstoffe*. Die titanometrische Titration der Farbstoffe erwies sich als ungeeignet, da die Farbstoffe in der stark sauren Reduktionslösung so gut wie unlöslich waren. Da sich nach wiederholtem Umfällen und Umkristallisieren kleiner Proben die obigen Smp. nicht nennenswert änderten, wurden bei der Darstellung der 1:2-Metallkomplexe die beiden Azofarbstoffe als 100-proz. in Rechnung gesetzt.

d) *Darstellung der Metallkomplexe II–V*<sup>14</sup>). Farbstoff II: Ansatz 0,01 Mol. 4,00 g Azofarbstoff 2-Aminophenol-5-sulfonamid → 1-Acetylamino-7-naphtol wurden unter Zugabe von 5 ml 2-n. Natronlauge in 150 ml Wasser verrührt, mit 10 ml einer Lösung von chromsalicylsaurem Natrium versetzt und 6 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Es erfolgte ein Farbumschlag von Rotviolett nach Blauviolett. Die heiss filtrierte Lösung wurde mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt und über Nacht stehengelassen. Der entstandene, feinkristalline Niederschlag wurde mit 15-proz. Kochsalzlösung gewaschen und aus 100 ml Wasser umgelöst. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 70° wurde der fein pulverisierte Farbstoff mit trockenem Aceton erschöpfend extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons blieben 3,5 g tiefviolette, stark bronzierende Kristalle zurück.

Farbstoff III: Ansatz 0,01 Mol. 4,00 g des obigen Azofarbstoffs wurden unter Zugabe von 5 ml 2-n. Natronlauge in 80 ml Wasser verrührt. Die auf 80° erhitzte Suspension versetzten wir mit 10 ml einer auf 70° erhitzten, 0,5-m. Lösung von Kobalt(II)-acetat. Gleichzeitig wurden 12 ml 2-n. Natronlauge zugefügt und die Mischung unter Rühren 30 Min. bei 80° gehalten; es trat ein Farbumschlag von Rotviolett nach Violett ein. Die Isolierung, Umfällung und Extraktion des Farbstoffs gestaltete sich gleich wie beim Farbstoff II. Ausbeute 3,0 g schwarzviolette, bronzierende Kriställchen.

Farbstoffe IV und V: Ansatz je 0,01 Mol. Der Azofarbstoff 2-Aminophenol-5-sulfonamid → 1-Acetylamino-6-naphtol (je 4,0 g) wurde gleich wie für die Farbstoffe II und III in den entsprechenden 1:2-Chromkomplex (Farbstoff IV) bzw. in die entsprechende Kobaltverbindung (Farbstoff V) übergeführt und gereinigt. Ausbeuten: Farbstoff IV 3,8 g tiefviolette, bronzierende Kriställchen; Farbstoff V 3,6 g schwarzviolette, bronzierende Kriställchen.

Farbstoff VII, der uns als technisches Produkt zur Verfügung stand, wurde wie der beschriebene<sup>2)</sup> Farbstoff I durch Extraktion mit trockenem Aceton weitgehend von anorganischen Salzen befreit. Tiefrotviolette, bronzierende Kriställchen.

e) *Die chromatographische Prüfung der Farbstoffe II–X* geschah nach der für den früher erwähnten Farbstoff I beschriebenen Methode<sup>2)</sup>. Dabei erwiesen sich alle vorliegenden Farbstoffe als einheitliche 1:2-Metallkomplexe ohne störende Verunreinigungen, insbesondere ohne Ausgangsfarbstoffe oder 1:1-Komplexe.

f) *Gehaltsbestimmung der Farbstoffe II–X*. Abgesehen von den Farbstoffen VI, VIII, IX und X, die uns Dr. G. SCHETTY (J. R. GEIGY AG.) in analysierter Form zur Verfügung stellte, wurde das korrigierte Molgewicht der Farbstoffe II, III, IV, V und VII wie beim Farbstoff I<sup>2)</sup> durch Bestimmung des Metallgehaltes ermittelt.

<sup>14</sup>) Analog zu Patentvorschriften: Cr-Komplexe nach S. P. 302541, Co-Komplexe nach S. P. 301441 (CIBA).

Die Chrombestimmungen in den Farbstoffen II und IV wurden von anderer Seite<sup>15)</sup> ausgeführt.

Den Kobaltgehalt der Farbstoffe III, V und VII bestimmten wir gravimetrisch nach SPACU & DICK<sup>16)</sup> als Kobalt(II)-tetrapyridinorhodanid  $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$ . Je ca. 0,5 g der Farbstoffe III, V und VII wurde mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure und wenig Perhydrol im KJÉHL-DAHL-Kolben aufgeschlossen, bis eine klare Lösung von Kobalt(II)-sulfat resultierte. Nach Abrauchen der Schwefelsäure wurde der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und das Filtrat nach Neutralisation auf 75 ml Volumen eingestellt. Nach Zugabe von 0,5 g Ammoniumrhodanid wurde die Lösung zum Sieden erhitzt, unter Rühren mit 5 ml Pyridin versetzt und abkühlen gelassen. Der Niederschlag von rosafarbenen, nadelförmigen Kristallen wurde auf einer Glasfritte G 4 abgesaugt. Dem Nachspülen mit dem Filtrat folgten weitere Waschoperationen: 1. mit 10-proz. Äthanol, das 1,5% Pyridin und 0,1%  $\text{NH}_4\text{CNS}$  enthielt; 2. zweimal mit je 1 ml abs. Äthanol, das mit 8 ml Pyridin pro 100 ml Äthanol versetzt war; 3. ausgiebig mit Äther, der 15 Tropfen Pyridin pro 100 ml enthielt. Nachher wurde bei Raumtemperatur im Exsikkator 10 Min. getrocknet und ausgewogen.

Kontrollbestimmungen an analysenreinem Kobalt(II)-acetat bestätigten die Zuverlässigkeit der Methode.

Die im folgenden angegebenen Resultate<sup>17)</sup> dienen zur Berechnung der korrigierten Molekulargewichte, welche in Tab. 1 dieser Arbeit aufgeführt sind.

Tabelle 5. Metallgehalte der Farbstoffe I–X

Farbstoff	Metall	% berechnet	% gefunden
I	Cr	5,78	4,20
II	Cr	5,97	5,30
III	Co	6,72	4,90; 4,91; 4,93
IV	Cr	5,97	4,40
V	Co	6,72	5,27; 5,28; 5,30
VI	Cr	5,77	4,44
VII	Co	6,54	3,18; 3,21; 3,22
VIII	Cr	6,32	5,43
IX	Cr	6,81	6,26
X	Cr	7,52	4,33

**2. Färbegleichgewichte der Farbstoffe II–X auf Polyamidfasern.** – Die früher beschriebene<sup>2)</sup> Methodik der Messung der Färbegleichgewichte bei Farbstoff I wurde auch bei der Untersuchung der vorliegenden Farbstoffe angewendet (Färbezeit 8 Std.). Wie früher<sup>2)3)</sup>, wurde Nylon 66 der SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE verwendet. Als Färbebad diente die beschriebene Phosphatlösung («Puffer A») mit  $\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$ ,  $\text{pH}_{90^\circ} = 7,03$ , Ionenstärke  $I = 0,040$ .

Zur kolorimetrischen Bestimmung der Farbstoffkonzentrationen der Färbebäder wurden von den Farbstoffen II–X Eichkurven im Puffer A bei 20° aufgenommen.

**3. Verteilungsgleichgewichte der Farbstoffe I und VI zwischen zwei flüssigen Phasen.** – Von den Farbstoffen I und VI wurden Stammlösungen im Puffer A mit Konzentrationen von je 1,00 g/l hergestellt. In Scheidetrichtern von 250 ml Inhalt wurden je 50 ml Pufferlösung A mit steigenden Farbstoffkonzentrationen mit 50 ml frisch destilliertem Essigester, der zuvor mit Pufferlösung A gesättigt worden war, bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts bei Raumtemperatur durchgeschüttelt. Nach vollständiger Trennung der beiden Phasen wurde in einem aliquoten Teil der wässrigen Phase der Farbstoffgehalt kolorimetrisch bestimmt und der in der organischen Phase befindliche Farbstoff aus der Differenz zur Einwaage berechnet. Die Verteilungsgleichgewichte wurden bei vier verschiedenen Farbstoffeinwaagen gemessen.

<sup>15)</sup> Analytische Laboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel.

<sup>16)</sup> G. SPACU & I. DICK, Z. analyt. Chem. **71**, 97 (1927).

<sup>17)</sup> Die angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Natriumsalze der Komplexfarbstoffe.

Tabelle 6. *Färbegleichgewichte*

Faser	Farbstoff	Messpunkt <sup>18)</sup>											
		1		2		3		4		5		6	
		F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>	F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>	F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>	F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>	F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>	F <sub>L</sub>	F <sub>F</sub>
Nylon 66	II	2,09	18,7	9,49	32,3	23,9	38,7	41,5	42,6	60,6	43,8	79,8	45,7
	III	2,08	15,0	10,9	23,1	23,4	27,8	38,2	30,1	53,0	32,4	72,0	34,2
	IV	5,53	11,0	12,7	22,0	23,1	29,1	36,0	33,5	51,8	35,8	66,9	37,0
	V	3,54	14,9	15,1	21,7	29,0	26,2	45,0	28,7	64,4	30,0	79,2	31,3
	VI	0,017	8,53	0,025	17,0	0,042	34,1	0,068	51,2	0,17	68,2	0,41	85,6
	VII	0,16	5,41	0,41	10,7	0,71	16,0	1,06	21,2	1,08	26,4	1,83	31,6
	VIII	0,80	9,60	1,49	19,4	2,03	29,2	2,82	38,9	3,43	49,2	4,08	58,5
	IX	0,00	12,0	0,00	24,1	0,07	36,1	0,82	47,3	3,18	57,0	9,03	63,2
	X	0,32	8,01	1,33	15,3	5,83	27,5	14,0	36,0	26,0	40,7	40,0	43,3
	Acetyliertes Nylon 66	II	9,34	6,31	21,4	9,94	35,6	11,2	50,1	12,5	63,4	13,5	79,6
III		5,98	6,83	14,2	9,50	27,3	10,4	40,3	10,9	52,6	11,3	65,3	11,6
IV		7,35	5,65	20,2	8,39	29,5	9,73	39,4	11,7	53,8	12,8	65,0	13,3
V		7,75	6,36	19,6	8,05	30,9	10,5	43,7	11,5	57,3	11,7	70,9	11,9
VI		0,043	12,7	0,085	25,6	0,12	34,4	0,25	51,0	0,35	63,8	0,67	85,0
VII		0,11	5,46	0,61	10,5	0,84	15,9	1,41	21,0	1,84	26,0	2,34	31,1
VIII		2,92	12,7	10,8	20,4	20,2	26,7	35,6	27,0	51,1	27,2	66,3	27,5
IX		0,06	18,0	1,47	34,7	7,84	46,4	16,7	55,6	29,5	60,8	45,2	63,2
X		7,50	5,00	18,1	6,92	29,5	7,84	40,7	8,33	53,8	8,66	66,1	8,83

Wir untersuchten weiter, in welcher Form der Farbstoff I von der organischen Phase aufgenommen wird, ob als Natriumsalz oder als freie Komplexsäure; letztere betrachteten wir, früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> gemäss, als *starke* Säure.

0,020 g Farbstoff I verteilten wir bei 20° zwischen je 50 ml Pufferlösung A und Essigester. Die kolorimetrische Untersuchung der wässrigen Phase ergab für die organische Phase einen Farbstoffgehalt von 0,0154 g/50 ml. Die sorgfältig abgetrennte Essigesterschicht wurde mit calc. Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Trockenrückstand wurde unter Aufkochen in ca. 10 ml dest. Wasser gelöst. Nach Einstellen dieser Lösung auf 25 ml wurde ihr pH-Wert gemessen. Daneben wurde ein Blindversuch ohne Farbstoff unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt. Falls vom Essigester nur die freie Komplexsäure aufgenommen würde, sollte folgender pH-Wert der Lösung zu erwarten sein:  $0,0154 \text{ g Farbstoff}/50 \text{ ml} = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}/25 \text{ ml}$ ,  $= 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Farbstoff/l}$ ,  $= 5,12 \cdot 10^{-4} \text{ Mol H}^+/\text{l}^{19)}$ ;  $\text{pH} = -\log(5,12 \cdot 10^{-4}) = 3,29$  (berechnet auf freie Säure). Gefunden:  $\text{pH} = 3,83$ .

In ähnlicher Weise wurden 0,080 g Farbstoff I zwischen je 200 ml Pufferlösung A und Äther verteilt. Der von der organischen Phase aufgenommene Farbstoff befand sich schliesslich ebenfalls in einem Volumen von 25 ml:  $\text{pH}$  berechnet auf freie Säure 4,17; gefunden 4,14.

Diese Resultate zeigen, dass vom Äther praktisch nur die freie Komplexsäure aufgenommen wird, dass Essigester aber wahrscheinlich ausserdem noch eine geringe Menge Natriumsalz löst. Die Trockenrückstände zeigten in beiden Fälle ein für die freien Komplexsäuren charakteristisches Verhalten, beispielsweise eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser.

Wir erwähnten weiter oben, dass der extrahierbare Farbstoffanteil vermutlich aus der freien Komplexsäure besteht. Ein gleichartiges chemisches Verhalten zeigten die Trockenrückstände, die nach Extraktion der mit Farbstoff I oder VI gefärbten Polyamidfasern mit Äthylalkohol und Abdampfen des Lösungsmittels erhalten wurden.

<sup>18)</sup> Bei den hydrophoben Farbstoffen VI–IX wurden noch bei 2–4 grösseren Farbstoffeinwaagen die Verteilungsgleichgewichte bestimmt (vgl. Fig. 2 sowie Diss. G. BACK, S. 211–213).

<sup>19)</sup> Vorausgesetzt, dass es sich um eine *starke* Säure handelt.

**4. Affinität von Farbstoff I zu DU PONT-Nylon 66, 68 und 610.** – Wie bereits erwähnt<sup>3)</sup>, handelte es sich bei den genannten Fasern um ausserordentlich hochverstreckte Polyamide, deren Farbstoffadsorptionsgleichgewichte sich deshalb nur sehr langsam einstellen. Aus den Daten der Tab. 4 der vorangehenden Mitteilung<sup>3)</sup> kann man erkennen, dass das wahre Gleichgewicht nach 24 Std. Färbezeit bei DU PONT-Nylon 610 und 68 zu 88% bzw. 86%, bei DU PONT-Nylon 66 jedoch nur zu 79%, erreicht wurde. Zur Berechnung der Affinitäten dienten die  $F_L$  korrr.- und  $F_F$  korrr.-Werte der Messpunkte 2 der Tab. 5 der vorhergehenden Arbeit<sup>3)</sup>.

#### SUMMARY

1. A series of ten neutral-dyeing 1:2 chromium and cobalt complexes of some o,o'-dihydroxy-monoazo dyes has been investigated with respect to their dyeing characteristics.

2. Partition between liquid phases (water/ethyl ether and water/ethyl acetate) and dyeing behaviour of these dyes run parallel: One group is relatively hydrophobic and follows a solution mechanism in polyamide dyeing. The other group is less soluble in organic solvents and dyes polyamide fibres predominantly through a salt binding mechanism.

3. Affinities are calculated for the salt binding mechanism of 6 dyestuffs and three polyamides (nylon 66, 68 and 610), based on REMINGTON & GLADDING's zwitterion model for polyamides.

4. In partition between an aqueous buffer ( $\text{pH}_{20^\circ} = 6,84$ ) and organic solvents it is the complex acid which is dissolved in the organic phase. In the aqueous phase the dyestuffs form aggregates.

Institut für Farbenchemie Universität Basel

## 167. Der Färbemechanismus neutralziehender Metallkomplexfarbstoffe: III. Adsorptionsisothermen auf Naturseide und Wolle

4. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen<sup>1)</sup>

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

(4. VI. 59)

Das Färben natürlicher Proteinfasern, wie Naturseide oder vor allem Wolle, ist eingehender als alle anderen färbetheoretischen Probleme untersucht worden<sup>2)</sup>. Die auf thermodynamischen Prinzipien aufgebaute Theorie der sauren Wollfärbung zeigt, dass bei der Applikation anionischer Farbstoffe aus saurem Färbebad auf Wollfasern primär eine elektrostatische Bindung der Farbstoffanionen durch protonierte Aminogruppen der Proteinfaser für den Färbevorgang wesentlich ist (Salzbindungsmecha-

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung: G. BACK & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **42**, 1526 (1959).

<sup>2)</sup> C. L. BIRD, *Theory and Practice of Wool Dyeing*, London 1950; P. ALEXANDER & R. F. HUDSON, *Wool, its Chemistry and Physics*, London 1950; T. VICKERSTAFF, *Physical Chemistry of Dyeing*, 2. Aufl., London 1954, Kap. XI und XII; Zusammenfassungen: L. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **71**, 174, 725 (1955); C. L. BIRD, *Theory and Practice of Wool Dyeing*, 2. Aufl., London 1958.