

255. Thermodynamik der Färbevorgänge

I. Absorptionsmodelle

von **B. Milićević** und **F. Kern**

(5. X. 61)

1. Einleitung

Die thermodynamische Beschreibung der Färbevorgänge bzw. der Färbgleichgewichte kann auf zwei Weisen durchgeführt werden: entweder mittels eines hypothetischen Modells¹⁾ oder aber ohne irgendein Modell²⁾, wenn die dazu notwendigen Zahlenwerte experimentell ermittelbar sind. Der erste Weg setzt eine Hypothese voraus und ist deswegen unsicherer; er bietet jedoch nicht nur die Möglichkeit zur Berechnung von thermodynamischen Grössen, sondern erlaubt auch die Überprüfung des ausgewählten Modells bzw. des Mechanismus des Färbevorganges. Von dieser Seite aus findet die Thermodynamik eine direkte Verknüpfung mit der Färbepaxis, wo zur Zeit noch immer eine Diskrepanz zwischen Empirie und Theorie zu vermerken ist.

Im folgenden wird deswegen eine Diskussion der Färbevorgänge anhand verschiedener Modelle unternommen, wobei aber stets zu beachten ist, dass ein gegebenes Modell nur mehr oder weniger gut dem wirklichen Prozess entspricht und demnach das gewonnene Resultat auch nicht vollkommen exakt sein kann.

1.1. *Thermodynamische Beschreibung des Färbgleichgewichtes*³⁾⁴⁾. Allgemein betrachtet kann ein Färbevorgang als Folge mehrerer simultaner, irreversibler Sorptionsprozesse⁵⁾ und chemischer Reaktionen dargestellt werden. Wenn mit M_i das Molgewicht der Komponentenart i im System, wo sich der Färbevorgang abspielt, bezeichnet wird, gilt

$$\sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^{\alpha} M_i = 0, \quad (1)$$

wenn über alle Phasen ($\alpha = 1, 2, \dots, \sigma, \phi, \dots$) und über alle Komponenten ($i = 1, 2, \dots, F, L, \dots$) summiert wird und die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i^{α} in Abhängigkeit davon, ob die Systemkomponenten das Ausgangsmaterial oder die Endprodukte sind, mit negativen bzw. positiven Vorzeichen versehen sind.

Bei konstanter Temperatur T und Druck P kann der Färbevorgang mit der Funktion

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (2)$$

1) Vgl. z. B.: T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver & Boyd, London 1954.

2) H. J. WHITE, JR., *J. phys. Chemistry* 59, 528 (1955).

3) E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1959.

4) I. PRIGOGINE & R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, engl. Übersetzung von D. H. EVERETT, Longmans Green & Co., London 1954.

5) Mit Sorptionsprozess wird im Sinne der Definition von MCBAIN (*Philos. Mag.* 78, 916 (1909)) der Übergang von Sorptiven aus der umgebenden Phase auf oder in das Sorbens unter Bildung des Sorbates bezeichnet.

charakterisiert werden, wobei A die Affinität des Färbvorganges, G die GIBBS'sche Funktion und die dimensionslose Grösse ξ das «Ausmass» des Färbvorganges bezeichnen. Da weiterhin die Änderung der Molenzahl n_i^α jeder Komponente in jeder Phase während des Färbvorganges mit

$$dn_i^\alpha = \nu_i^\alpha d\xi \quad (3)$$

gegeben ist, folgt

$$A = - \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^\alpha \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P} . \quad (4)$$

Die Affinität kann auch als

$$A = - R T \ln \prod_{\alpha} \prod_i \lambda_i^{\alpha \nu_i^\alpha} \quad (5)$$

ausgedrückt werden, wenn mit

$$\lambda_i^\alpha = \exp \left[\frac{1}{R T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P} \right] \quad (6)$$

die absolute Aktivität bezeichnet wird.

Beim Erreichen des Gleichgewichtes nimmt die Affinität des Färbvorganges den Wert Null an, und demnach folgt aus (5)

$$\prod_{\alpha} \prod_i \lambda_i^{\alpha \nu_i^\alpha} = 1 \quad (7)$$

als thermodynamischer Ausdruck für das Färbgleichgewicht.

Die absolute Aktivität wird gewöhnlich mittels eines Bezugssystems «o» standardisiert:

$$\frac{\lambda}{\lambda^o} = a = x \cdot f \quad (8)$$

(a relative Aktivität, x Molbruch, f Aktivitätskoeffizient), so dass für den Farbstoffübergang aus dem Färbbad « σ » auf oder in das Substrat « ϕ »

$$A_F = A_F^o - R T \ln \frac{a_F^\phi}{a_F^\sigma} \quad (9)$$

geschrieben werden kann, wenn einfachheitshalber nur solche Färbvorgänge betrachtet werden, bei welchen keine chemischen Reaktionen oder Assoziatbildungen ($\nu_F^\sigma = \nu_F^\phi = 1$) stattfinden. Für das Färbgleichgewicht gilt dann

$$\frac{a_F^\phi}{a_F^\sigma} = \exp \left[\frac{A_F^o}{R T} \right], \quad (10)$$

wobei A_F^o als Standardaffinität der Farbstoffsorption bezeichnet werden kann und eine temperatur- und druck-abhängige, für jedes Färbesystem charakteristische Konstante darstellt.

In beiden Phasen werden zusätzlich für die beiden Grössen x und f auch die Beziehungen

$$x_F = 1 - \sum_j x_j \quad (j \neq F) \quad (11)$$

und

$$D \ln f_F = - \left(\sum_j x_j D \ln f_j \right) / \left(1 - \sum_j x_j \right) \quad (12)$$

immer erfüllt sein müssen, wenn « D » den Differentialoperator für ändernde Zusammensetzung bei konstantem Druck und Temperatur darstellt.

1.2. *Statistisch-mechanische Modelle*^{6) 7)}. Wenn zur Beschreibung jeder einzelnen Phase ein Modell ausgewählt werden soll, dann kann für die entsprechende generalisierte Zustandssumme

$$\Xi = \sum_{N_1} \sum_{N_2} \dots Q(N_1, N_2, \dots) \lambda_1^{N_1}, \lambda_2^{N_2}, \dots \quad (13)$$

gesetzt werden, wobei N die Zahl der Teilchen einer bestimmten Art in der betrachteten Phase wiedergibt und $Q(N_1, N_2, \dots)$ die gewöhnliche Zustandssumme der mehrkomponentigen Phase bezeichnet.

Es kann gezeigt werden, dass für die thermodynamischen Eigenschaften eines makroskopischen Systems

$$\frac{\partial \ln \Xi_m}{\partial N_1} = 0, \quad \frac{\partial \ln \Xi_m}{\partial N_2} = 0, \dots \quad (14)$$

gesetzt werden darf, wenn mit m das grösste Glied der Summe angegeben ist. Demnach folgt auch

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_1} + \ln \lambda_1 = 0, \quad \frac{\partial \ln Q}{\partial N_2} + \ln \lambda_2 = 0, \dots \quad (15)$$

womit die Konstruktion der entsprechenden Zustandssummen zum eigentlichen Problem der Affinitätsberechnung wird.

Das Färbebad ist meistens eine wässrige Lösung von Elektrolyten und Nichteurolyten, so dass bei der Modellauswahl die entsprechenden Theorien der Lösungen gebraucht werden können. Beim gefärbten Substrat bestehen im Grunde genommen zwei Möglichkeiten. Entweder wird das Sorbat als eine Schicht auf der Sorbenoberfläche betrachtet (im weiteren «Adsorptionsmodell» genannt) oder es werden die Sorbens- und Sorptiv-Teilchen so behandelt, als ob sie Komponenten einer Mischung wären (im weiteren «Absorptionsmodell» genannt).

2. Sorption von wenig löslichen Nichteurolyten in hydrophoben Substraten

Als erstes soll dieser einfachste mögliche Fall betrachtet werden, welcher im färberischen Gebiet der Sorption von Dispersionsfarbstoffen oder Carrier in z. B. Polyolefinen oder Polyestern entspricht. Das ideale Adsorptionsmodell für diesen Fall wurde schon von WHITE⁸⁾ diskutiert. Als Absorptionsmodell kann die Verteilung eines Nichteurolyten zwischen zwei flüssigen, untereinander nicht mischbaren, binären Phasen dienen.

2.1. *Das «perfekte» Absorptionsmodell.* Die Sorptionsisothermen der Dispersionsfarbstoffe⁹⁾ zeigen sehr oft einen linearen Verlauf, d. h. entsprechen dem NERNST'-

⁶⁾ R. FOWLER & E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Univ. Press, Cambridge 1949; E. A. GUGGENHEIM, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford 1952; J. H. HILDENBRANDT & R. L. SCOTT, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Pub. Corp., New York 1950.

⁷⁾ I. PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1957.

⁸⁾ H. J. WHITE, JR., *Textile Res. J.* 30, 329 (1960).

⁹⁾ C. L. BIRD & P. HARRIS, *J. Soc. Dyers Colourists* 73, 199 (1957); M. J. SCHULER & W. R. REMINGTON, *Discuss. Faraday Soc.* 16, 201 (1954).

schen Verteilungsgesetz, und deswegen kann die Annahme, dass beide Phasen perfekte Lösungen sind, als gerechtfertigt erscheinen.

Für perfekte Lösungen gilt das RAOULT'sche Gesetz für alle Konzentrationen oder

$$\lambda_F/\lambda_F^o = x_F \quad (16)$$

und

$$\lambda_L/\lambda_L^o = x_L, \quad (17)$$

wenn mit L das Lösungsmittel bezeichnet ist. Demnach sind für alle x_F und x_L

$$f_F = 1 \text{ und } f_L = 1. \quad (18)$$

Weiter kann auch gezeigt werden, dass für die partielle molare Enthalpie H_i bei perfekten Lösungen

$$H_i - H_i^o = 0 \quad (19)$$

gilt, wobei sich « o » auf die reine Substanz bezieht.

Bei einer Temperaturänderung muss für die Aktivitätsänderung

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} = - \frac{H_i - H_i^o}{R T^2} \quad (20)$$

gesetzt werden, oder für den Farbstoff in den beiden perfekten Phasen, wegen (18) und (19)

$$\frac{\partial \ln (x_F^\phi/x_F^\sigma)}{\partial T} = \frac{H_F^\sigma - H_F^{o\sigma} - (H_F^\phi - H_F^{o\phi})}{R T^2} = 0. \quad (21)$$

Aus der Gleichung (10) folgt weiter, dass dann auch

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_F^o}{R T} \right) = 0 \quad (22)$$

erfüllt sein muss, was der Erfahrung mit Dispersionsfarbstoffen widerspricht⁹⁾, denn es wurde eine Temperaturabhängigkeit der Neigungswinkel der Sorptionsisothermen festgestellt.

2.2. Das «ideale verdünnte» Absorptionsmodell. Lineare Verteilungsisothermen würde man auch erhalten, wenn die beiden Phasen zwar nicht perfekte, aber sehr verdünnte Lösungen wären.

Bei solchen Lösungen ist für das Lösungsmittel das RAOULT'sche Gesetz gültig, jedoch für die gelöste Substanz (Farbstoff) gilt das HENRY'sche Gesetz

$$\lambda_F/\lambda_F^o = h x_F. \quad (23)$$

Aus der Gleichung (10) bekommt man dann für die Absorptionsisotherme

$$\frac{x_F^\phi}{x_F^\sigma} = \frac{h^\sigma}{h^\phi} \exp \left(\frac{A_F^o}{R T} \right), \quad (24)$$

woraus es sichtbar ist, dass nur durch die experimentelle Bestimmung von x_F^ϕ/x_F^σ die Standardaffinität nicht berechnet werden kann, wenn zusätzlich nicht auch der Wert der Konstante h^σ/h^ϕ bekannt ist.

2.3. Das «einfache» Absorptionsmodell. Im Falle von nichtlinearen Isothermen erweist es sich als notwendig, das Modell zu erweitern, und zwar in dem Sinne, dass auch der Unterschied der Grössen der Farbstoff- und Substrat-Molekeln sowie der nichtathermische Charakter des Mischungsvorganges der beiden Molekelarten berücksichtigt werden.

Betrachtet man in der ersten Annäherung das System Sorbens-Sorbat als ein Gitter von Stellen, an welchen sich N_1 der «monomeren» (nur eine Stelle besetzenden) Molekeln und N_r der « r -meren» (r Stellen besetzenden) Molekeln befinden, so kann für den Volumenbruch

$$\varphi_i = \frac{\varrho_i x_i}{\sum_i \varrho_i x_i} \quad (25)$$

geschrieben werden, wenn mit ϱ_i das Vielfache eines Standardvolumens, z. B. das des Monomeren, bedeutet.

Für eine nicht athermische Mischung verschiedener « r -meren» kann im allgemeinen Fall die GIBBS'sche molare Mischungsfunktion $\Delta_m G$ mit der FLORY-HUGGINS-Gleichung¹⁰⁾

$$\frac{\Delta_m G}{R T} = \sum n_i \ln \varphi_i + \sum \chi_{ij} \varphi_{ij} \sum \varphi_i n_i, \quad (26)$$

ausgedrückt werden, wobei mit χ_{ij} die Wechselwirkungsparameter bezeichnet sind.

Gleichungen dieser Art können ziemlich gut auf die Wasserabsorption in Polymeren angewendet werden¹¹⁾, wobei die elastische Deformation des Polymeren während der Sorption vernachlässigt werden kann.

Im einfachsten Fall eines «monomeren» Farbstoffes und eines « r -meren» Substrates reduziert sich die Gleichung (26) nach dem Differenzieren zu

$$\ln a_F = \ln \varphi_F + \left(1 - \frac{1}{\varrho}\right) \varphi_L + \chi \varphi_L^2. \quad (27)$$

Als eine Annäherung können nun nur die ersten zwei grössten Glieder der in Potenzreihen entwickelten Logarithmen berücksichtigt werden, so dass aus (27)

$$\ln f_F = x_L + \frac{1}{2} x_L^2 + \varphi_L^2 \left(\chi - \frac{1}{2}\right) + \frac{\varphi_L}{\varrho} \quad (28)$$

folgt. Für sehr grosse ϱ kann

$$\varphi_L^2 \rightarrow 1 \quad \text{und} \quad \varphi_L/\varrho \rightarrow 0$$

angenommen werden, wodurch man für Werte von x_L in der Nähe von 1 annähernd

$$f_F = h_F \exp(B x_L^2) \quad (29)$$

setzen darf, wenn $h_F = \exp \chi$ und B eine Konstante bedeuten. Die Annahme, dass der Ausdruck (29) als eine Approximation für das Sorbat von Dispersionsfarbstoffen in hydrophoben Substraten zutreffend ist, wird im folgenden als «einfaches» Absorptionsmodell diskutiert.

¹⁰⁾ J. P. FLORY, J. chem. Physics 9, 660 (1941); 10, 51 (1942); M. L. HUGGINS, Ann. N. Y. Acad. Sci. 43, 1 (1942); 44, 31 (1943); H. TOMPA, Polymer Solutions, Butterworths Sci. Pub., London 1956.

¹¹⁾ J. W. ROWEN & R. SIMHA, J. phys. Colloid Chemistry 53, 921 (1949); H. W. STARKWEATHER, JR., J. appl. Polymer Sci. 2, 129 (1959).

2.4. *Sorptionsisotherme für Dispersionsfarbstoffe*¹²⁾. Wegen der sehr kleinen Wasserlöslichkeit der Dispersionsfarbstoffe können solche Lösungen als ideal verdünnt betrachtet werden, so dass man anhand von (23) und (29) für die Absorptionsisotherme

$$\frac{x_F^\phi}{x_F^\sigma} = \frac{h_F^\sigma}{h_F^\phi} \exp[-B(1-x_F^\phi)^2] \exp\left[\frac{A_F^\circ}{RT}\right] \quad (30)$$

schreiben kann. Die Gleichung (30) kann gut auch für die Beschreibung der nicht-linearen Sorptionsisothermen mit Dispersionsfarbstoffen oder Carrier angewendet werden, wobei aber die Standardaffinität nur berechnet werden kann, wenn zusätzlich auch der Wert der Konstante $K = h_F^\phi/h_F^\sigma$ bekannt ist.

Für praktische Zwecke kann die Gleichung (30) anstatt in Molenbrüchen in Molalitäten ausgedrückt werden. Aus

$$x_F = \frac{m_F M_L}{1 + m_F M_L}, \quad (31)$$

wo m_F die Molalität bezeichnet und das Molgewicht M_L in $\text{kg} \cdot \text{Mol}^{-1}$ gegeben ist, folgt für (30):

$$\frac{m_F^\sigma}{1 + m_F^\sigma M_L^\sigma} = K \frac{M_L^\phi}{M_L^\sigma} \cdot \frac{m_F^\phi}{1 + m_F^\phi M_L^\phi} \exp\left[\frac{B}{(1 + m_F^\phi M_L^\phi)^2}\right] \exp\left[-\frac{A_F^\circ}{RT}\right]. \quad (32)$$

Wegen des relativ kleinen Molgewichts des Wassers und der kleinen Wasserlöslichkeit der Dispersionsfarbstoffe ist

$$m_F^\sigma M_L^\sigma \ll 1,$$

und für die Absorptionsisotherme der Dispersionsfarbstoffe bekommt man schliesslich:

$$m_F^\sigma = K' \frac{m_F^\phi}{1 + m_F^\phi M_L^\phi} \exp\left[\frac{B}{(1 + m_F^\phi M_L^\phi)^2}\right]. \quad (33)$$

Der Verlauf der aus Gleichung (33) gewonnenen Isothermen ist für $B = 1$ und $K' = 2,5 \times 10^{-3}$ in Fig. 1 gegeben. Die Isothermen wurden für drei Molgewichte des Substrates (20000, 10000 und 5000) berechnet. Die am Nylon 66 mit einem Dispersionsfarbstoff durchgeführten Färbungen¹³⁾ zeigen einen qualitativ mit den theoretischen Kurven übereinstimmenden Verlauf.

2.5. *Absorptionsisothermen und Farbstoffassoziation*. Alle bis jetzt abgeleiteten Gleichungen für Absorptionsisothermen sind nur für nicht assoziierte Farbstoffmolekeln gültig. Soweit die Assoziate in bezug auf das Substrat klein sind, können dieselben Gleichungen dienen, aber unter der Bedingung, dass beim Phasenwechsel der Farbstoff seinen Assoziationsgrad nicht ändert.

¹²⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. HCH. ZOLLINGER für das Interesse an diesem Teil des Artikels.

¹³⁾ Nylon 66, SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE SUISSE SA., Emmenbrücke, als Endlosmaterial wurde mit 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon während 3 Std. (Sorptionsgleichgewicht) bei Siedetemperatur und einem Flottenverhältnis von 1:500 gefärbt. Die Farbstoffmengen in beiden Phasen wurden kolorimetrisch ermittelt, diejenigen auf den Fasern im Chlorbenzolextrakt. Der Zahlendurchschnitt des Molgewichtes von Nylon wurde nach TAYLOR¹⁴⁾ viskosimetrisch bestimmt. Das Nylonmaterial mit niedrigerem Molgewicht wurde durch Istündiges Behandeln mit heisser Luft von 180° erhalten.

¹⁴⁾ G. B. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 69, 635 (1947).

Wenn z. B. eine Assoziation der Farbstoffmolekeln in der Lösung angenommen wird, in gefärbtem Substrat dagegen die Farbstoffmolekeln als miteinander nicht assoziiert betrachtet werden, wird für das Sorptionsgleichgewicht

$$(\lambda_F^\phi)^n = \lambda_F^\sigma \quad (7a)$$

gelten (n Zahl der Molekeln im Assoziat), wenn ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den assoziierten und nicht assoziierten Molekeln vorhanden ist^{4) 7)}. Die Form der Sorptionsisotherme kann demnach beträchtlich geändert werden, wenn eine Assoziationsänderung während des Färbevorganges stattfindet.

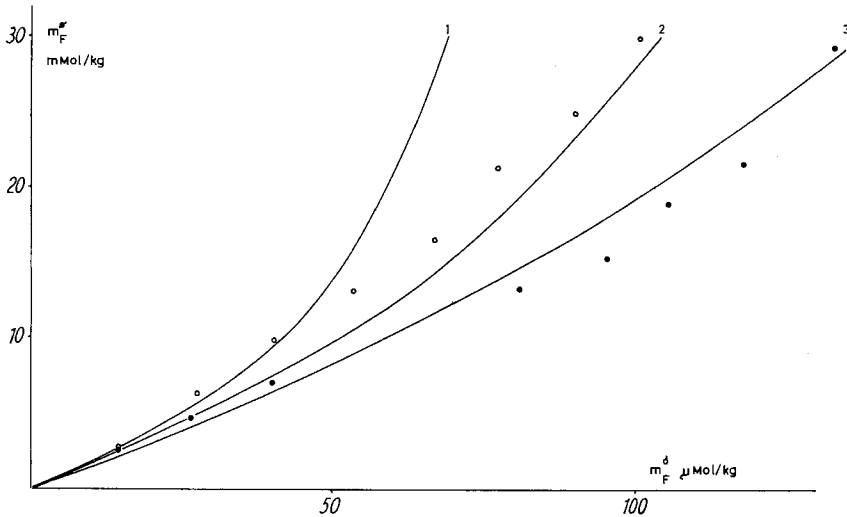


Fig. 1. Sorptionsisothermen für Dispersionsfarbstoffe

- 1, 2 und 3: Berechnete Isothermen für Substrate mit Molgewichten 20 000, 10 000 und 5 000 (g Mol^{-1})
 ○ = Experimentelle Punkte für Nylon 66 mit einem Zahlendurchschnitt des Molgewichtes von 12 600
 ● = Experimentelle Punkte für Nylon 66 mit einem Zahlendurchschnitt des Molgewichtes von 7 800

3. Färbebadzusätze

Das einfache Absorptionsmodell kann ohne besondere Schwierigkeiten auch für mehrkomponentige Phasen verallgemeinert werden, nur sind dann die gewonnenen Ausdrücke derart kompliziert, dass eine experimentelle Überprüfung kaum in Frage kommen konnte. Deswegen wird in folgendem stets die Annahme, dass das Substrat nur mit dem Farbstoff «mischbar» ist, als gültig betrachtet. Wegen dieser Vereinfachung muss aber die theoretische Diskussion auf einen mehr (Lösungsmittelzusätze) oder weniger (Salzzusatz) qualitativen Charakter begrenzt werden.

3.1. *Lösungsmittelmischungen.* Wenn der wässrigen Lösung des Farbstoffes andere mit Wasser mischbare Komponenten zugesetzt werden und die Sorption der neuen Komponenten vernachlässigt wird, kann die Mischung von Wasser und der neuen Komponenten als ein Lösungsmittel betrachtet werden. Der Standardzustand des Farbstoffes in diesem neuen Lösungsmittel wird dann für den Verlauf der Absorptionsisotherme massgebend sein.

Für den Fall, dass die neue Komponente, obwohl ein Lösungsmittel für den Farbstoff, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbar ist und demnach eine neue Phase ε bildet, kann

$$\lambda_F^\phi = \lambda_F^\sigma = \lambda_F^\varepsilon \quad \text{oder} \quad (\lambda_F^\phi)^2 = \lambda_F^\sigma \lambda_F^\varepsilon \quad (34)$$

geschrieben werden. Für die Isotherme folgt nun:

$$\frac{x_F^\phi}{(x_F^\sigma x_F^\varepsilon)^{1/2}} = \frac{(\lambda_F^{\sigma\sigma} \lambda_F^{\varepsilon\varepsilon})^{1/2}}{\lambda_F^{\sigma\phi}} \frac{(f_F^\sigma f_F^\varepsilon)^{1/2}}{f_F^\phi} \quad (35)$$

Wie aus (35) zu sehen ist, entspricht die gewonnene Gleichung der Isotherme (30) nur für $\lambda_F^{\sigma\sigma} = \lambda_F^{\varepsilon\varepsilon}$. In allen anderen Fällen wird sich der Neigungswinkel der Isotherme für $\lambda_F^{\sigma\sigma} > \lambda_F^{\varepsilon\varepsilon}$ verkleinern oder für $\lambda_F^{\sigma\sigma} < \lambda_F^{\varepsilon\varepsilon}$ vergrössern.

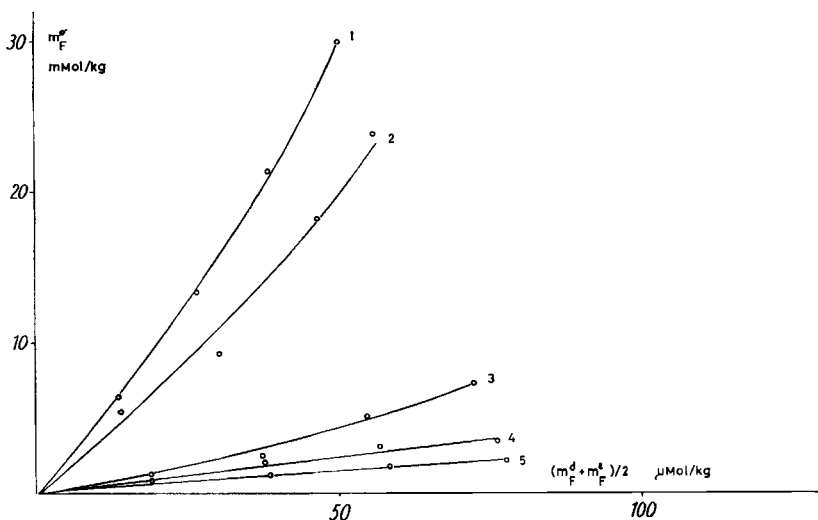


Fig. 2. Einfluss von Aceton, Dioxan und Toluol in Mischungen mit Wasser auf die Verteilung des Dispersionsfarbstoffes zwischen Substrat und Färbegrad

1. Wasser 100%; 2. Aceton 10%; 3. Dioxan 10%; 4. Toluol 10%; 5. Aceton 40%.

In Fig. 2 gegebene Beispiele für Aceton und Dioxan einerseits und Toluol andererseits zeigen beim selben Dispersionsfarbstoff das Verhalten der Lösungsmittelmischungen in Übereinstimmung mit dem erwähnten. Statt dem geometrischen Mittel aus der Gleichung (35) wurde in Fig. 2 das arithmetische Mittel als eine Annäherung eingesetzt.

Wenn die eine flüssige Phase in der anderen emulgiert ist (z. B. Toluolin Wasser¹⁵⁾), wird die absolute Aktivität des gelösten Farbstoffes von der Grösse der Teilchen der dispergierten Phase abhängen¹⁶⁾:

$$\lambda_F^d = \lambda_F^k \exp [2 V \gamma / R T r], \quad (36)$$

¹⁵⁾ R. J. PEIRENT, J. CASEY & G. DADOLY, Amer. Dyestuff Rep. 49, 72 (1960).

¹⁶⁾ W. THOMSON, Philos. Mag. [4] 42, 448 (1871); E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. 36, 397 (1940).

so dass die Isotherme die Form

$$\frac{x_F^\phi}{(x^\sigma x^\epsilon)^{1/2}} = \frac{(\lambda_F^{\sigma\sigma} \lambda_F^{\epsilon\epsilon})^{1/2}}{\lambda^{\sigma\phi}} \frac{(f_F^\sigma f_F^\epsilon)^{1/2}}{f^\phi} \exp [V \gamma / R T r] \quad (37)$$

annimmt, wobei sich die Indices d und k auf die dispergierte bzw. kontinuierliche Phase beziehen, γ die Grenzflächenspannung, V das Molvolumen und r das Mass der Tropfengrösse bedeuten. Mit der Verkleinerung von r wird der Neigungswinkel der Isotherme vergrössert, bzw. mit der Emulgierung kann eine gesteigerte Farbstoffaufnahme erwartet werden. In einem Versuch konnte z. B. bei einer Flotte mit 10% Toluol die Farbstoffaufnahme durch Emulgieren (Vibromischer), übereinstimmend mit dem Erwähnten, von 2 auf 9 mMol/kg gesteigert werden.

3.4. *Salzeffekt.* Das Aussalzen von Nichtelektrolyten durch Elektrolytzugabe ist ziemlich eingehend bearbeitet worden¹⁷⁾, und es erscheint überraschend, dass bei der Färbung mit Dispersionsfarbstoffen dieser Effekt unseres Wissens bisher noch nicht untersucht worden ist.

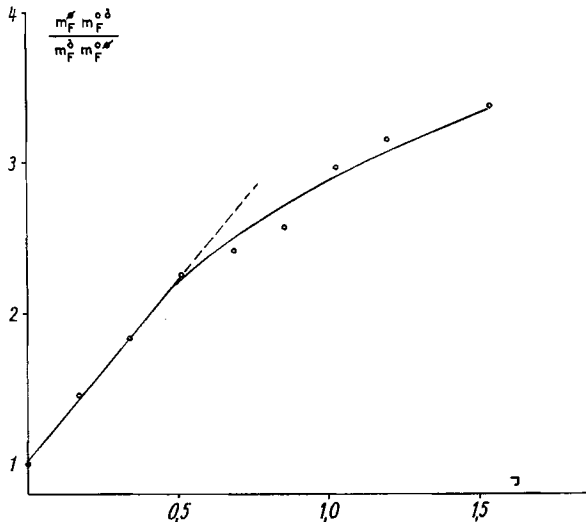


Fig. 3. Salzeffekt bei der Färbung mit Dispersionsfarbstoffen

Die Änderung des Aktivitätskoeffizienten eines Nichtelektrolyten durch Elektrolytzugabe der Ionenstärke J kann durch

$$f_F^\sigma = f_F^{\theta\sigma} \exp (C J) \quad (38)$$

ausgedrückt werden, wobei « θ » die elektrolytfreie Lösung bezeichnet und C eine Konstante bedeutet.

Dementsprechend kann für die Absorptionsisotherme (30) in Anwesenheit des Elektrolyten und unter Vernachlässigung der eventuellen Salzsorption

$$\frac{x_F^\phi}{x_F^\sigma} = \frac{\lambda_F^{\sigma\sigma}}{\lambda_F^{\phi\phi}} \cdot \frac{h_F^{\theta\sigma}}{h_F^\phi} \exp [C J - B (1 - x_F^\phi)^2], \quad (39)$$

¹⁷⁾ P. DEBYE & J. MCANLEY, *Physik. Z.* 26, 22 (1925); P. DEBYE, *Z. physikal. Chem.* 130, 55 (1927); vgl. auch F. A. LONG & W. F. McDEVIT, *Chem. Reviews* 57, 119 (1952).

gesetzt werden. Wenn die Gleichung (39) durch die Gleichung für die elektrolytfreie Lösung dividiert wird, folgt

$$\frac{x_F^\phi x_F^{\theta\sigma}}{x_F^\sigma x_F^{\theta\phi}} = \exp [C J + B \{(1 - x_F^{\theta\phi})^2 - (1 - x_F^\phi)^2\}],$$

oder nach der Reihenentwicklung des Exponenten und unter den Bedingungen

$$(1 - x_F^{\theta\phi})^2 \sim (1 - x_F^\phi)^2 \quad \text{und} \quad C J < 1$$

annähernd:

$$\frac{m_F^\phi m_F^{\theta\sigma}}{m_F^\sigma m_F^{\theta\phi}} = 1 + C J. \quad (40)$$

Die in Fig. 3 wiedergegebene Versuchsreihe mit dem Dispersionsfarbstoff auf Nylon in Anwesenheit von Natriumchlorid zeigt, dass tatsächlich eine lineare Abhängigkeit des Quotienten der Molalitäten von der Ionenstärke im Gebiet $CJ < 1$ festgestellt werden kann.

3.3. *Dispergatoreffekt*. Der Dispergatoreinfluss auf das Färben mit Dispersionsfarbstoffen wurde schon untersucht¹⁸⁾, aber eine Erklärung dieses Effektes wurde nicht gegeben.

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Farbstoffmolekeln und Dispergator-Teilchen als Veränderung der Farbstoffaktivität ausgedrückt werden soll, kann ein Mass für diese Wirkung in folgender Weise erhalten werden:

Die gesättigte Lösung des Farbstoffes im Kontakt mit der dispergierten festen Phase des Farbstoffes wird analog (36) eine höhere absolute Aktivität

$$\lambda_F^d = \lambda_F^k \exp [2 V \gamma / R T \tau] \quad (41)$$

bzw. auch eine höhere relative Aktivität

$$a_F^d = a_F^k \exp [2 V \gamma / R T \tau] \quad (42)$$

haben als die entsprechende gesättigte Lösung im Kontakt mit der kontinuierlichen festen Phase. Demnach ist ein System im Kontakt mit der dispergierten festen Phase thermodynamisch instabil und strebt durch die Teilchenvergrößerung die Aktivität der Lösung im Kontakt mit der kontinuierlichen festen Phase zu erreichen.

Wenn jetzt die Dispergatoreinwirkung so aufgefasst wird, dass durch die Dispergatoranwesenheit das Bestehen der dispergierten festen Teilchen thermodynamisch ermöglicht wird, kann das nur möglich sein, wenn die Wechselwirkung Dispergator-Farbstoff den Standardzustand des Farbstoffes entsprechend ändert:

$$\lambda_F^{oD} = \lambda_F^{o^d} \exp [-2 V \gamma / R T \tau] \quad (43)$$

(Index D bezeichnet die Anwesenheit der Dispergators). Demnach folgt

$$\lambda_F^D = \lambda_F^{oD} \cdot a_F^d = \lambda_F^K \quad (44)$$

oder allgemein:

$$\lambda^D = \lambda^{o^d} \cdot a^d \cdot \exp [-2 V \gamma / R T \tau], \quad (45)$$

¹⁸⁾ C. L. BIRD, P. HARRIS & F. MANCHESTER, *J. Soc. Dyers Colourists* 71, 139 (1955); E. ELÖD & H. HENDRIX, *Z. ges. Textilind.* 62, 750 (1960).

d. h. die Anwesenheit des Dispergators wird rückhaltend auf die Farbstoffabsorption wirken. Wenn der Dispergator auch ein Elektrolyt ist, werden beide Effekte vorhanden sein, so dass die Wirkungsart des Dispergatorzusatzes schwer vorauszusagen ist.

SUMMARY

After a general introduction into the thermodynamics of dyeing, the sorption problem of dispersed dyes by hydrophobic fibers is treated by use of relations developed on the basis of different absorption models. The effects of additives (salts, organic solvents and dispersing agents) are discussed.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Zentrale für Applikationstechnik

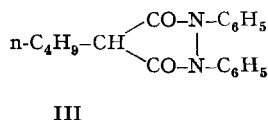
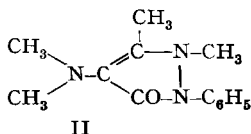
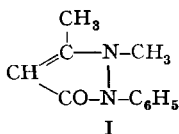
**256. Auf das Zentralnervensystem wirkende Substanzen XXVII¹⁾
Reaktionen mit α -substituierten β -Propiolactonen III²⁾. 4-Mono- und
4,4-disubstituierte 3-Pyrazolidinone³⁾**

von Bruno J. R. Nicolaus, Luigi Mariani und Emilio Testa

(31. VIII. 61)

Einleitung

Phenazon (Antipyrin[®]) (I), Aminopyrin (Pyramidon[®]) (II) und Phenylbutazon (III) gehören dank ihren bemerkenswerten analgetischen und antipyretischen bzw. antiphlogistischen Wirkungen zu den «klassischen» Arzneimitteln, welche immer wieder das Interesse von Chemikern und Pharmakologen auf die Substanzklasse der



Pyrazolone gelenkt haben. Dieses fruchtbare Feld wurde im Jahre 1883 durch eine Entdeckung von KNORR⁴⁾ eröffnet, welcher im Bestreben, eine Chinin-ähnliche Struktur zu synthetisieren, das erste pharmakologisch interessante Pyrazolon, das Phenazon (Antipyrin[®])⁵⁾ erhielt. Es sind seither eine sehr grosse Anzahl Pyrazolone hergestellt und pharmakologisch geprüft worden. Aber noch nicht eingehend untersucht wurde unseres Wissens, in welchem Ausmass die Doppelbindung $\Delta^{3,4}$ an der

¹⁾ XXVI. Mitt.: E. TESTA, L. FONTANELLA & L. MARIANI, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ II. Mitt.: B. J. R. NICOLAUS, L. MARIANI & E. TESTA, Helv. 44, 1076 (1961).

³⁾ Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft vom 23. September 1961 in Biel.

⁴⁾ L. KNORR, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2597 (1883); 17, 546 (1884).

⁵⁾ L. KNORR, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2032 (1884); Liebigs Ann. Chem. 238, 137, 160 und 203 (1887).