

## 213. Einfluss des Lösungszustandes der Küpenfarbstoffe auf das Redoxpotential

von H. H. Bühler, B. Milićević und F. Kern

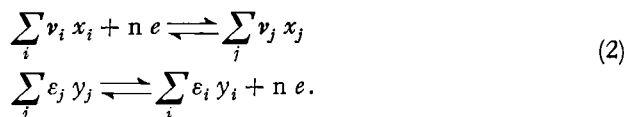
(12. VII. 62)

**1. Einleitung.** – Das Interesse für die Redoxpotentiale der Küpenfarbstoffe ist seit dem Jahr 1952 schlagartig gestiegen<sup>1)</sup>, aber obwohl bis zur Zeit in mehreren Publikationen<sup>2) 3)</sup> der bei den Küpenfarbstoffen besonders wichtige Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Lösungszustand diskutiert wurde, fehlen immer noch Berechnungen der Redoxpotential-Kurven, wie sie sonst in der Elektrochemie üblich sind<sup>4)</sup>. Berechnungen dieser Art können zwar in den meisten Fällen nicht vollkommen exakt durchgeführt werden, da die Aktivitätskoeffizienten der verküpten Farbstoffe nicht zur Verfügung stehen, aber auch Approximationen an idealisierten Modellen ermöglichen es, den Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Lösungszustand bei Küpenfarbstoffen zu überblicken, und zeigen ausserdem wesentliche Abweichungen von dem durch qualitative Überlegungen geschaffenen Bild<sup>5)</sup>. Im folgenden soll das an einigen rechnerischen und experimentellen Beispielen demonstriert werden.

**2. Definition der Begriffe Redoxpotential und Redoxpotential-Kurve.** — Unter Redoxpotential  $E$  wird im folgenden die Potentialdifferenz zwischen der gesättigten Kalomelektrode als Bezugselektrode und einer blanken Platinelektrode in einer Lösung von mindestens einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor verstanden. Jedes solche Elektronenaustauscher-Paar soll durch einen Wert des Standard-Redoxpotentials  $E^0$  charakterisiert werden, so dass für eine Mischung von zwei ( $x$  und  $y$ ) solcher Elektronenaustauscher-Paare

$$E = E_x^0 + \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i} x_i}{\prod_j a_j^{v_j} x_j} = E_y^0 + \frac{RT}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{\prod_i a_i^{\varepsilon_i} y_i}{\prod_j a_j^{\varepsilon_j} y_j} \quad (1)$$

geschrieben werden kann<sup>6)</sup>, wenn an der Platinelektrode die durch die Gleichungen (2) beschriebenen Elektronenaustausch-Reaktionen stattfinden:



<sup>1)</sup> H. W. MEYER & W. D. TREADWELL, *Helv.* **35**, 1444 (1952); A. K. GUPTA, *J. chem. Soc.* **1952**, 3479; W. J. MARSHALL & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Colourists* **68**, 289 (1952); D. E. MARNON, *Amer. Dyestuff Reporter* **41**, P292 (1952); G. L. ROYER, *ibid.* **41**, 601 (1952).

<sup>2)</sup> I. EINSELE & S. HAFENRICHTER, *Melliand Textilber.* **35**, 756 (1954); E. BRUNNSCHWEILER, *SFV Fachorg. Textilveredlung* **5**, 234, 326 (1954); S. HAFENRICHTER, *Textil-Rdsch.* **11**, 255 (1956).

<sup>3)</sup> T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver & Boyd, London 1954, S. 282–295; S. HAFENRICHTER, *Melliand Textilber.* **38**, 1257 (1957).

<sup>4)</sup> Vgl. z.B.: W. M. CLARK, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams & Wilkins Co., Baltimore 1960.

<sup>5)</sup> H. H. BÜHLER & B. MILIĆEVIĆ, *Helv.* **45**, 1807 (1962).

Für den Fall, dass eine elektronenaustauschfähige Ionen- oder Molekelart des untersuchten Systems selbst Assoziat oder mit anderen Ionen- oder Molekelarten Assoziationskomplexe bildet und die verschiedenen Assoziat-Arten mit der monomeren Ausgangs-Partikelart im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, z. B.

$$a_{x_k} = K_k [a_{x_1}]^k \quad (k = 1, 2, \dots)$$

( $k$  Assoziationsgrad,  $K$  Gleichgewichtskonstante), wird in dem Ausdruck für das Redoxpotential (1), unabhängig vom Vorhandensein irgendwelcher Assoziationsgleichgewichte, stets und ausschliesslich nur die relative Aktivität der monomeren Ausgangs-Partikelart figurieren<sup>6)</sup>.

Der Verlauf des Redoxpotentials in einer Mischung von Elektronenaustauscherpaaren, wenn die Konzentration eines Paares, z. B.  $[y]$ , variiert wird und die andere  $[x]$  konstant gehalten wird, also die Funktion

$$E = E([y])_{[x]}, \quad (4)$$

wird im folgenden als Redoxpotential-Kurve bezeichnet.

**3. Theoretisches Modell für die Berechnung von Redoxpotential-Kurven von Küpenfarbstoffen.** – Wie bekannt, sind die meisten Küpenfarbstoffe in oxydierter Form schwer wasserlösliche Substanzen; in reduzierter Form jedoch sind sie in Wasser löslich, aber sehr oft assoziiert. Ausserdem werden den Küpenfarbstoffen auch Dispergatoren zugesetzt, um technisch brauchbare Formulierungen zu erhalten. Das Redoxpotential hängt von allen diesen Faktoren sowie von den Eigenschaften des Reduktionsmittels ab, was im folgenden quantitativ am Verlauf der Redoxpotential-Kurven gezeigt werden soll.

Da, wie erwähnt, über Aktivitätskoeffizienten bei Küpenfarbstoffen keine Daten existieren, beziehen sich alle Berechnungen auf perfekte Lösungen (Aktivitätskoeffizienten für alle Konzentrationen gleich 1). Dadurch wird natürlich ein systematischer Fehler in die berechneten Werte hineingebracht, welcher ausserdem nicht konstant ist. Die praktische Messung des Redoxpotentials wird nämlich mit sukzessiver Reagenszugabe durchgeführt, und dadurch verändert man während der ganzen Messung die Ionenstärke der Elektrolytlösung bzw. die Aktivitätskoeffizienten der anwesenden Ionen.

Um die Rechnung zu vereinfachen, wird im folgenden auch vorausgesetzt, dass sich das pH der Elektrolytlösung während der Messung nicht verändert, was ebenfalls bei den meisten praktischen Messungen ohne Anwesenheit von Puffern nicht zutrifft (z. B. verbraucht das gewöhnlich bei Küpenfarbstoffen angewendete Reduktionsmittel – das Natriumdithionit – bei der Oxydation Hydroxylionen).

Demnach ist die diskutierte Redox-Reaktion nur eine Modellreaktion, für welche



geschrieben werden kann, wobei mit dem Index  $m$  die beiden Formen des Reduktionsmittels bezeichnet werden. Aus (1) folgt dann als Konstante

$$N = \exp \left[ \frac{n}{RT} (E^0 - E_m^0) \right] = \frac{[\text{Ox}_m][\text{Red}]}{[\text{Ox}][\text{Red}_m]} \quad (6)$$

<sup>6)</sup> Vgl. z. B.: I. PRIGOGINE, The Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1957.

Die Messung wird nun so vorgenommen, dass eine Farbstofflösung der Konzentration

$$F = [\text{Ox}] + [\text{Red}] \quad (7)$$

mit der Reagenslösung titriert wird und das Redoxpotential als Funktion der Menge des zugesetzten Reagens

$$x = [\text{Ox}_m] + [\text{Red}_m] \quad (8)$$

ermittelt wird. Wenn der Farbstoff mit einem Reduktionsmittel verköpft wird, dann gilt

$$[\text{Red}] = [\text{Ox}_m]. \quad (9)$$

Im Bereich, wo die Löslichkeiten  $L$  der beiden Formen des Farbstoffes grösser als  $F$  sind, bekommt man mittels der Bedingungen (7–9) aus (6)

$$N = \frac{[\text{Red}]^2}{(x - [\text{Red}]) (F - [\text{Red}])}. \quad (10)$$

Wenn aber, wie es bei den meisten Küpenfarbstoffen der Fall ist, die oxydierte Form des Farbstoffes sehr wenig löslich ist und demnach  $L_{\text{Ox}} < F$  gilt, vereinfacht sich (10) zu

$$M = N \cdot L_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Red}]^2}{(x - [\text{Red}])}, \quad (11)$$

ausser für den Bereich

$$0 < [\text{Ox}] < L_{\text{Ox}}, \quad (12)$$

wo natürlich (10) anzuwenden ist.

Bei einer Assoziation der Leukoform des Farbstoffes muss, wie erwähnt, anstatt (6)

$$N = \frac{[\text{Ox}_m][\text{Red}_1]}{[\text{Ox}][\text{Red}_m]} \quad (6a)$$

angewendet werden. Da dabei

$$[\text{Red}] = \sum_K k [\text{Red}_k], \quad (13)$$

bzw. wegen (3)

$$[\text{Red}] = \sum_K k \cdot K_k [\text{Red}_1]^k \quad (13a)$$

zu berücksichtigen ist, folgt als Gleichung für das  $[\text{Red}_1]$ :

$$N = \frac{\sum_K k \cdot K_k [\text{Red}_1]^{k+1}}{(x - \sum_K k \cdot K_k [\text{Red}_1]^k) \cdot (F - \sum_K k \cdot K_k [\text{Red}_1]^k)}. \quad (14)$$

Im Falle der Bildung von Assoziationskomplexen zwischen Leukoform und Hilfsmitteln (Dispergatoren u. dgl.), welche in der Anfangskonzentration

$$D_0 = [D] + [D \text{ Red}] \quad (15)$$

in der Lösung anwesend sind, wobei die Assoziationskomplexbildungskonstante mit

$$K_D = \frac{[D \text{ Red}]}{[D] \cdot [\text{Red}]} \quad (16)$$

gegeben sei, bekommt man für die Gesamtkonzentration der Leukoform:

$$[\text{Red}_g] = [\text{Red}] + \frac{K_D D_0 [\text{Red}]}{1 + K_D [\text{Red}]}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen von (17) in (6a) folgt schliesslich:

$$N = \frac{(1 + K_D [\text{Red}]) \{[\text{Red}]^2 (1 + K_D [\text{Red}] + K_D D_0)\}}{\{x + [\text{Red}] (x K_D - K_D D_0 - 1)\} \{F + [\text{Red}] (F K_D - K_D D_0 - 1)\}} \quad (18)$$

als Gleichung für [Red].

**4. Rechnerische Beispiele für Redoxpotential-Kurven.** – Im folgenden haben wir einige Beispiele für das oben beschriebene Modell durchgerechnet. In allen Fällen wurde ein Zwei-Elektronenaustausch angenommen, für den Wert von  $2,3 RT/n\mathfrak{F}$  wurde demnach näherungsweise 0,03 V gesetzt.  $F$  soll stets 10 mMol/l sein; bei 100 ml Farbstofflösung entspricht dann  $x$  annähernd den ml der 0,1 molaren Lösung des Reduktionsmittels. Für  $N$ , d. h. für

$$\exp \frac{n \mathfrak{F} (E^0 - E_m^0)}{RT},$$

setzen wir jeweils verschiedene willkürlich gewählte Werte ein.

4.1. *Beide Formen des Küpenfarbstoffes wasserlöslich als Monomere.* Aus (10) bekommt man

$$[\text{Red}] = \frac{N}{2(N-1)} (x + F) - \sqrt{\left[ \frac{N}{2(N-1)} (x + F) \right]^2 - \frac{x F N}{N-1}} \quad (10a)$$

für jedes  $x$ ). Mit den Werten für [Red] und dem gegebenen  $F$  erhält man leicht aus (7) die % Red und aus (1) die Werte für das Redoxpotential, was in Tabelle I und Fig. 1 für  $E^0$  gleich  $-0,50$  V und vier verschiedene  $E_m^0$  dargestellt ist.

Tabelle I. *Berechnete Menge (in %) von reduziertem (monomeren wasserlöslichem) Küpenfarbstoff in Funktion von Menge und Standard-Redoxpotential des zugesetzten Reduktionsmittels*

$x$ ml	% Red			
	$E_m^0 = -0,50$ V	$E_m^0 = -0,53$ V	$E_m^0 = -0,62$ V	$E_m^0 = -0,80$ V
0	0	0	0	0
1	9,1	9,8	10	10
2	16,7	19,3	20	20
3	23,1	28,4	30	30
4	28,6	37,2	40	40
5	33,4	45,3	50	50
6	37,5	52,6	60	60
7	41,2	59,3	70	70
8	44,5	64,7	80	80
9	47,4	69,8	90	90
10	50,0	74,0	100	100
12	54,6	80,0	—	—
14	58,4	83,9	—	—
16	—	87,0	—	—
18	64,3	88,9	—	—
20	66,7	90,7	—	—

4.2. *Nur die Leukoform des Farbstoffes löslich als Monomere.* Das [Red] ist als Wurzel der Gleichung (11) gegeben:

$$[\text{Red}] = -\frac{M}{2} + \sqrt{\frac{M^2}{4} + x M}, \quad (11a)$$

<sup>7)</sup> Die zweite Wurzel dieser Gleichung hat keinen physikalischen Sinn.

woraus analog wie im vorigen Fall % Red und  $E$  für verschiedene  $x$  berechnet werden können. In Tabelle II und Fig. 2 sind für verschiedene Löslichkeiten der oxydierten Form und für  $E^0 = -0,50$  V und  $E_m^0 = -0,80$  V die entsprechenden Werte zusammengefasst.

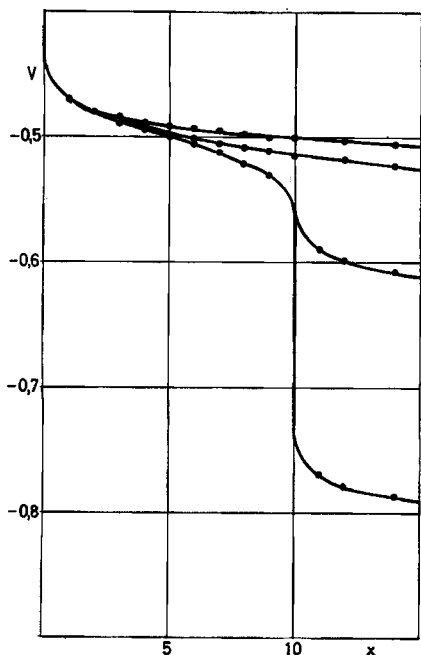


Fig. 1. Berechnete Redoxpotential-Kurven für eine Substanz mit  $E^0 = -0,50$  V und verschiedene  $E_m^0$

Von oben nach unten:  $E_m^0 = -0,50$  V;  $-0,53$  V;  $-0,62$  V und  $-0,80$  V (vgl. Tab. I).

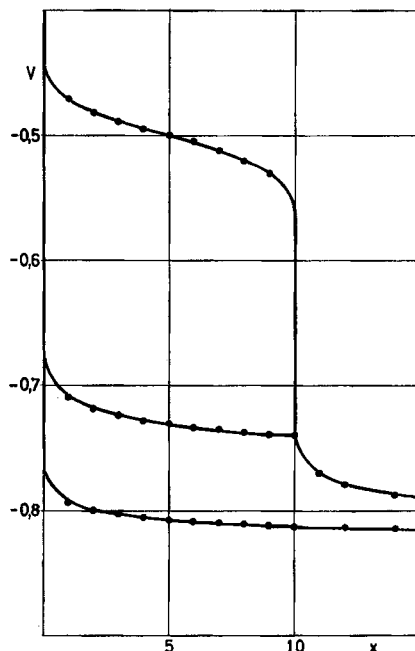


Fig. 2. Berechnete Redoxpotential-Kurven für Substanzen mit  $E^0 = -0,50$  V und verschiedenen Löslichkeiten der oxydierten Form

Von oben nach unten:  $L_{Ox} = 10$  mMol/l;  $10^{-7}$  mMol/l und  $10^{-10}$  mMol/l.  $E_m^0 = -0,80$  V (vgl. Tab. II).

4.3. *Assoziations-Gleichgewichte.* Wie aus den Ausdrücken (14) und (18) zu ersehen ist, sind die Gleichungen für [Red] als Funktion von  $x$  vom dritten und höheren Graden und können durch geeignete Iterationsverfahren und mit Hilfe einer Rechenmaschine leicht und schnell gelöst werden. Für die hier gebrauchten Zwecke jedoch kann die rechnerische Seite des Problems wesentlich vereinfacht werden, indem bei gegebenen [Red] das entsprechende  $x$  berechnet wird, wobei nur Gleichungen ersten Grades zu lösen sind.

4.3.1. *Beide Formen des Küpenfarbstoffes löslich: die Leukoform als Monomere und die oxydierte Form vorwiegend als Dimere.* Analog (13a) gilt

$$[Ox] = [Ox_1] + 2 K_2 [Ox_1]^2, \tag{13b}$$

wobei  $K_2$  die Dimerisationskonstante bedeutet. Für  $[Ox]_{max}$  gleich 10 mMol/l und  $K_2 = 10^2$  folgt aus (13b) als Konzentrationsintervall für  $[Ox_1]$

$$0 \leq [Ox_1] \leq 0,221 \text{ mMol/l.} \tag{19}$$

Mit gegebenen  $[Ox_1]$  aus dem Intervall (19),  $E^0 = -0,50$  V und  $E_m^0 = -0,80$  V kann nun  $x$  aus (14) leicht berechnet werden. In Tabelle IIIa und Fig. 3 sind für die auf beschriebene Weise gewonnenen  $x$  die entsprechenden Werte von % Red und  $E$  aufgezeichnet.

Tabelle II. *Berechnete Menge (in %) von reduziertem (monomerem wasserlöslichem) Küpfenfarbstoff als Funktion der Löslichkeit der oxydierten Form und der Menge des zugesetzten Reduktionsmittels*

$x$ ml	% Red		
	$L_{Ox} = 10$ mMol/l	$L_{Ox} = 10^{-7}$ mMol/l	$L_{Ox} = 10^{-10}$ mMol/l
0	0	0	0
1	10	10,0	6,2
2	20	19,9	10,0
3	30	29,9	13,0
4	40	39,8	15,6
5	50	49,7	17,9
6	60	59,6	20,0
7	70	69,5	21,9
8	80	79,4	23,7
9	90	89,3	25,4
10	100	99,0	27,0
12	—	—	30,0
14	—	—	32,7
16	—	—	35,3
18	—	—	37,7
20	—	—	40,0

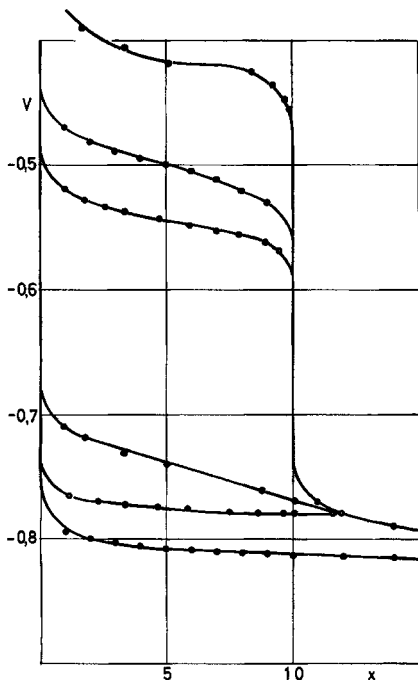


Fig. 3. *Berechnete Redoxpotential-Kurven für Substanzen mit  $E^0 = -0,50$  V bei Wechselwirkungen mit Hilfsmitteln und Assoziationserscheinungen.  $E_m^0 = -0,80$  V. Von oben nach unten: Beide Formen löslich, die Leukoform im Assoziationskomplex mit dem Hilfsmittel ( $K_D = 10^2$ ); beide Formen löslich als Monomere; beide Formen löslich, die oxydierte Form als Dimere ( $K_2 = 10^2$ ); nur die Leukoform löslich ( $L_{Ox} = 10^{-10}$  mMol/l), aber im Assoziationskomplex mit dem Hilfsmittel ( $K_D = 10^2$ ); nur die Leukoform löslich, aber assoziiert zu Dimeren ( $K_2 = 10^2$ ); nur die Leukoform löslich, als Monomere (vgl. Tabellen IIIa und IIIb)*

4.3.2. *Beide Formen des Farbstoffes löslich: die Leukoform vorwiegend als Assoziationskomplex mit dem anwesenden Dispergator.* Für  $K_D = 10^2$  und  $D_0 = 10$  mMol/l gewinnt man aus (17) als Konzentrationsintervall für [Red]:

$$0 \leq [\text{Red}] \leq 0,331 \text{ mMol/l.} \quad (19a)$$

Mit  $E^0 = -0,50$  V,  $E_{in}^0 = -0,80$  V und [Red] aus dem Intervall (19a) kann  $x$  aus (18) berechnet werden. Die Werte für % Red und  $E$  sind ebenfalls in Tab. III a und Fig. 3 gegeben.

4.3.3. *Nur die Leukoform des Farbstoffes löslich, aber vorwiegend als Assoziationskomplex mit dem anwesenden Dispergator.* Die analog 3.2 gewonnenen Werte für % Red und  $E$  sind in Tab. III b und Fig. 3 dargestellt. Gerechnet wurde mit  $E^0 = -0,50$  V,  $E_{in}^0 = -0,80$  V,  $K_D = 10^2$ ,  $D_0 = 10$  mMol/l und  $L_{Ox} = 10^{-10}$  mMol/l.

Tabelle IIIa. *Berechnete Menge von zugesetztem Reduktionsmittel in Funktion des Reduktionsgrades (in %) des Küpenfarbstoffes (Formen gemäss 4.3.1 und 4.3.2)*

4.3.1		4.3.2	
$x$ ml	% Red	$x$ ml	% Red
0,10	1,0	0,91	9,1
0,97	9,7	1,67	16,7
1,80	18,0	3,33	33,3
2,59	25,9	5,01	50,1
3,34	33,4	8,38	83,8
4,72	47,2	9,19	91,9
5,94	59,4	9,73	97,3
7,00	70,0	9,98	99,8
7,90	79,0	—	—
8,95	89,5	—	—
9,22	92,2	—	—
9,45	94,5	—	—

Tabelle IIIb. *Berechnete Menge von zugesetztem Reduktionsmittel in Funktion des Reduktionsgrades (in %) des Küpenfarbstoffes (Formen gemäss 4.3.3 und 4.3.4)*

4.3.3		4.3.4	
$x$ ml	% Red	$x$ ml	% Red
0,91	9,1	0,58	5,5
1,67	16,7	0,83	7,8
3,35	33,5	1,12	10,5
5,05	50,1	2,31	21,0
8,80	83,8	3,36	30,0
10,11	91,9	4,63	40,6
11,67	97,3	5,85	52,8
12,97	99,8	7,51	66,6
—	—	8,61	74,1
—	—	9,61	82,0
—	—	10,07	90,3
—	—	11,79	99,0
—	—	12,18	99,8

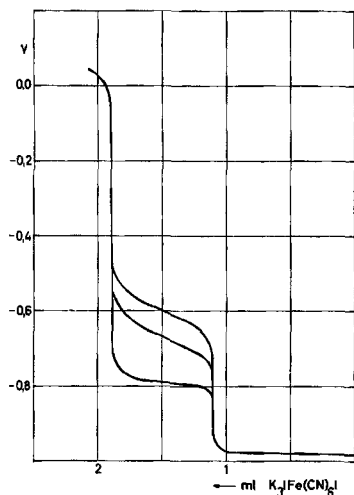


Fig. 4. Experimentelle Redoxpotential-Kurven für  $\beta$ -Anthrachinon-Derivate

Von oben nach unten:  
 Anthrachinon-2,6-disulfosäure,  
 Anthrachinon-2-sulfosäure und Anthrachinon

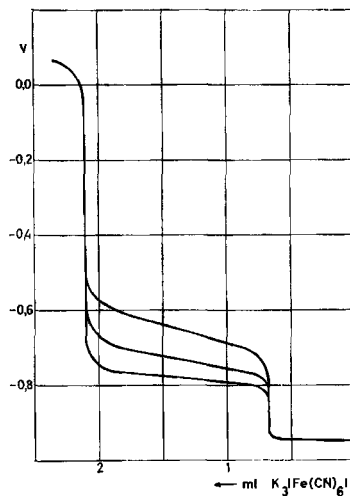


Fig. 5. Experimentelle Redoxpotential-Kurven für  $\alpha$ -Anthrachinon-Derivate

Von oben nach unten:  
 Anthrachinon-1-sulfosäure, Anthrachinon-  
 1,5-disulfosäure und Anthrachinon

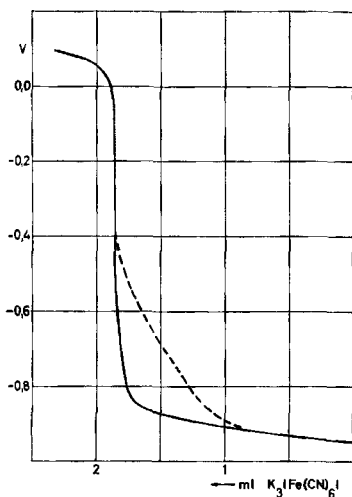


Fig. 6. Experimentelle Redoxpotential-Kurven für Isodibenzanthron, ohne und mit Zusatz von Polyäthylenoxid-Kondensat (letzteres gestrichelt)

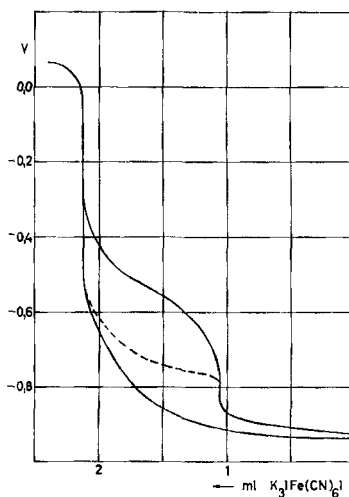


Fig. 7. Experimentelle Redoxpotential-Kurven für Dibenzanthron, ohne und mit Zusatz von Polyäthylenoxid-Kondensat

Von oben nach unten:  
 Dibenzanthrondisulfosäure, Dibenzanthron  
 mit Zusatz von Polyäthylenoxid-Kondensat  
 und Dibenzanthron



4.3.4. *Nur die Leukoform des Küpenfarbstoffes löslich, aber vorwiegend als Dimere.* Die Werte wurden analog berechnet wie in 3.1, nur mit  $L_{Ox} = 10^{-10}$  mMol/l, und sind in Tab. IIIb und Fig. 3 zusammengefasst.

**5. Experimentelle Beispiele für Redoxpotential-Kurven.** – Das Redox-Gleichgewicht stellt sich beim Oxydieren einer Küpe im allgemeinen viel schneller ein als beim Reduzieren des entsprechenden Farbstoffes; deshalb wurden die experimentellen Redoxpotential-Kurven in der üblichen Weise durch Titration einer Küpe mit einem Oxydationsmittel [Kaliumhexacyanoferrat(III)] aufgenommen.

Folgende Substanzen und Farbstoffe wurden u. a. untersucht:  $\beta$ -Anthrachinon-sulfosäuren (Fig. 4),  $\alpha$ -Anthrachinonsulfosäuren (Fig. 5), Isodibenzanthron ohne und mit Zusatz von Dispergator (Fig. 6), Dibenzanthron ohne und mit Zusatz von Dispergator (Fig. 7) und Dimethoxydibenzanthron ohne und mit Zusatz von verschiedenen Mengen von Dispergator (Fig. 8).

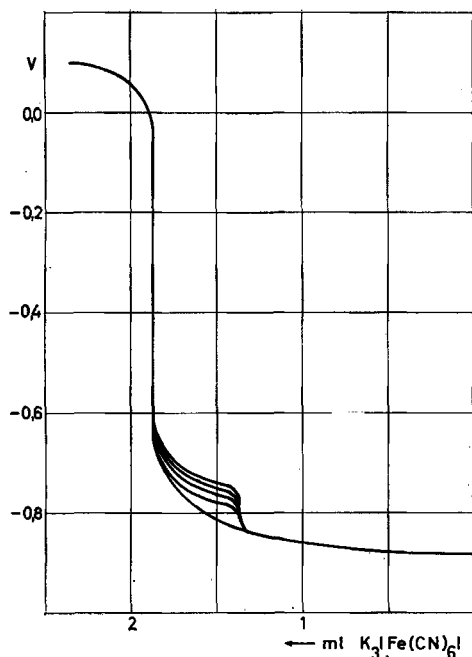


Fig. 8. Experimentelle Redoxpotential-Kurven von Dimethoxydibenzanthron

Von oben nach unten:

mit Zusatz von 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 und 0,0 g/100 ml Polyäthylenoxid-Kondensat

**6. Diskussion.** Wie aus Fig. 1 und Tabelle I zu entnehmen ist, kann der Küpenfarbstoff nur dann mit einer stöchiometrisch äquivalenten Menge des Reduktionsmittels vollständig reduziert werden, wenn ein genügender Unterschied in den Werten der Standard-Redoxpotentiale besteht<sup>8)</sup>, wobei allerdings die Grösse dieses Unterschiedes von der Anzahl der Austauscherelektronen abhängig ist<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> Bei der praktischen Auswahl des Reduktionsmittels muss auch die Möglichkeit einer unumkehrbaren Reduktion von gewissen Küpenfarbstoffen durch zu starke Reduktionsmittel im Auge behalten werden.

<sup>9)</sup> C. TANFORD & S. WAWZONEK, Potentiometry, in A. WEISSBERGER'S «Physical Methods in Organic Chemistry», Intersci. Publ. Inc., New York 1960, S. 2915.

Die Gestalt der Redoxpotential-Kurve ist von der Löslichkeit der oxydierten Form des Küpenfarbstoffes stark abhängig. Wie aus Fig. 2 zu sehen ist, führt eine Verminderung der Löslichkeit zu einer Deformation der Kurve; bei mässiger Löslichkeit tritt ein scharfer Knick auf – das sog. Leukopotential – und bei sehr kleiner Löslichkeit weist die Kurve keine Inflexion mehr auf. In bezug auf die reduzierte Menge des Farbstoffes hat das, ausser im extremen Fall einer sehr kleinen Löslichkeit, praktisch keinen Einfluss (Tab. II). Bei den sog. «nicht reduzierbaren» Verbindungen, welche gerade sehr wenig wasserlösliche Substanzen sind, ist demnach mit einer Änderung der Zusammensetzung im Sinne der Erhöhung der Löslichkeit auch eine verbesserte Reduzierbarkeit zu erwarten<sup>10)</sup>.

Beim Anthrachinon und seinen 2-Sulfo- und 2,6-Disulfosäuren kann übereinstimmend mit den Berechnungen die Abhängigkeit der Lage der Redoxpotential-Kurve von der Löslichkeit der Substanz verfolgt werden (Fig. 4). Bei der allgemeinen Anwendung dieser Folgerung ist allerdings Vorsicht geboten, denn bei den Berechnungen wurde näherungsweise angenommen, dass die Substituenten keinen Einfluss auf das Standard-Redoxpotential der Küpenfarbstoffe haben. Bei  $\alpha$ -substituierten Anthrachinonen, z. B. 1-Sulfo- und 1,5-Disulfosäuren, welche ein besonderes Redox-Verhalten aufweisen<sup>11)</sup>, ist aber eine Fixierung der Hydroxylgruppe des Hydrochinons durch innere Wasserstoffbrücken zu den Sulfogruppen möglich, was sich auch an den Redoxpotential-Kurven bemerkbar macht, indem die berechneten Kurvenlagen nicht mit dem Experiment übereinstimmen (Fig. 5).

Die Assoziation der Leukoform bzw. ihre Wechselwirkung mit dem zugesetzten Dispergator wirkt sich sehr günstig auf die Reduzierbarkeit aus, wie das aus Fig. 3 und Tabelle III zu entnehmen ist. Dies könnte die Tatsache erklären, dass trotz der sehr kleinen Löslichkeit doch die meisten Küpenfarbstoffe mit den üblichen Reduktionsmitteln reduzierbar sind: erstens ist, wie erwähnt, die Leukoform sehr oft assoziiert, und zweitens gibt man den Küpenfarbstoffen zur Erhaltung stabiler Dispersionen ohnehin Dispergatoren zu.

In den Figuren 6, 7 und 8 kann der Dispergatoreffekt, in Übereinstimmung mit der Theorie, qualitativ nachgewiesen werden, wobei natürlich die Zusammensetzung des Farbstoffes für die Gestalt der Redoxpotential-Kurve ausschlaggebend ist.

**7. Experimentelles.** – 7.1. *Messvorrichtung.* Die experimentellen Redoxpotential-Kurven wurden mittels eines «Radiometer»-Titrigraphen automatisch aufgenommen. Die titrierten Lösungen wurden mit einem «Lauda»-Ultrathermostat auf 50° gehalten, wobei, da sich die automatische Bürette auf Zimmertemperatur befand, nur eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0,5^\circ$  erzielt werden konnte. Der zeitliche Verlauf der Potentialeinstellung in den Lösungen wurde mittels eines an den Titrator gekoppelten «Varicord 43»-Schreibers registriert.

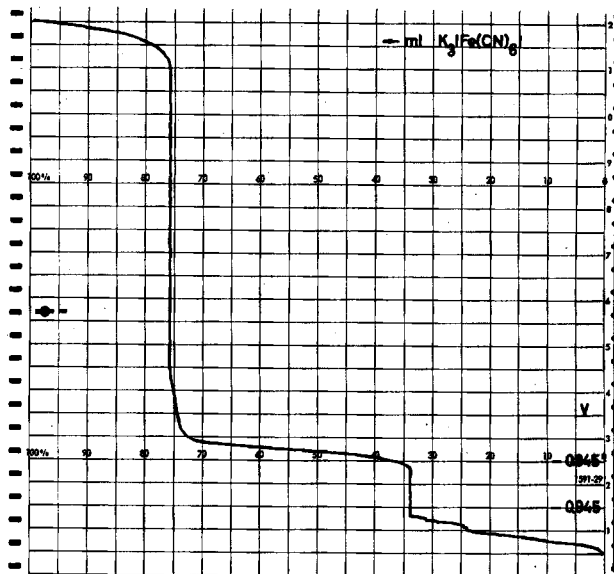
7.2. *Messmethodik.* Der Lösung des in bezug auf die Farbstoffe im Überschuss vorhandenen Natriumdithionits in 100 ml 0,1N NaOH wurde der untersuchte Farbstoff zugegeben und nach 15 Min. Verküpfung und Temperatureinstellung mit 1M Kaliumhexacyanoferrat(III) titriert. Die Lösungen wurden mit konstanter Geschwindigkeit gerührt (Strömungspotential!), und ausserdem wurde ein Stickstoffstrom (Reinheit 99,99% – zusätzlich noch über BTS-Katalysator, BASF, gereinigt) von 20 l/h durch die Lösungen geleitet.

<sup>10)</sup> Der Ausdruck «reduzierbar» wird hier ausschliesslich auf die Menge des reduzierten Farbstoffes im Gleichgewicht mit der oxydierten Form angewendet. Bei praktischen Verhältnissen wird sehr oft wegen einer kleinen Reduktionsgeschwindigkeit eine schlechte Reduzierbarkeit vorgeschaut, was aber in dieser Diskussion nicht berücksichtigt wird.

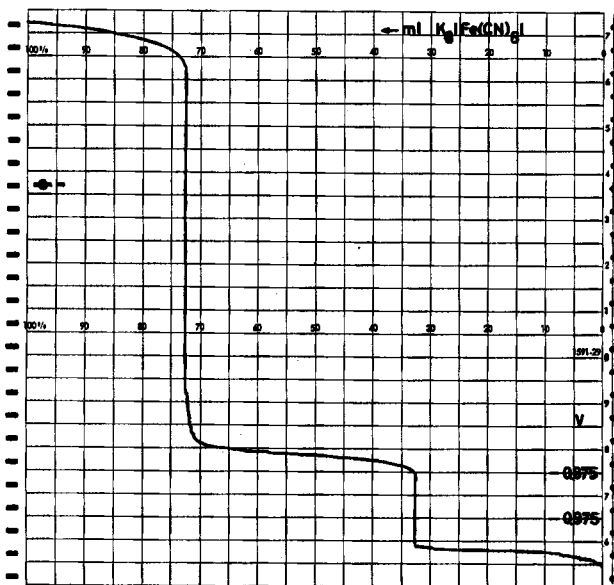
<sup>11)</sup> H. BERG, Naturwissenschaften 48, 714 (1961).

15 Minuten sind im allgemeinen nicht genügend, um eine vollkommene Potentialstabilisierung in der Küpe zu erreichen, aber, wie aus Fig. 4 zu sehen ist, stört das für die hier gebrauchten Zwecke die Messung nicht.

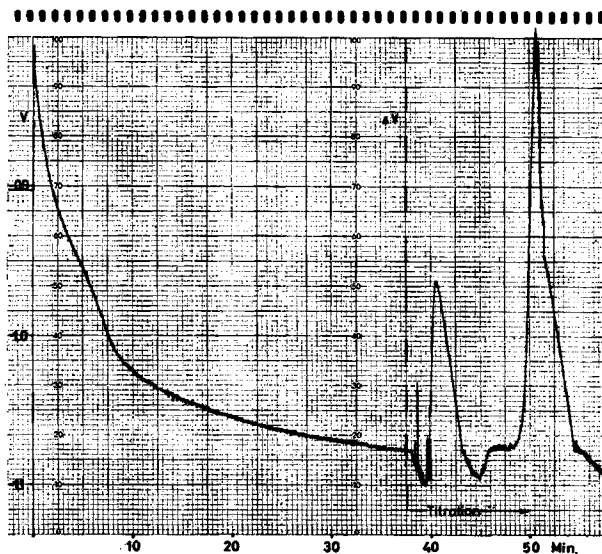
Fig. 9. Experimentelle Redoxpotential-Kurven für Cibanolgelb 2GR



a) Aufgenommen nach 15 Min. Verküpfung



b) Aufgenommen nach der Potentialstabilisierung in der Küpe



c) Potentialstabilisierung in der Küpe

7.3. *Substanzen.* Die angewendeten Farbstoffe bzw. Modellsubstanzen wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. Das angewendete Natriumdithionit war das Handelsprodukt «Hydrosulfit konz., CIBA».

7.4. *Darstellungsweise der experimentellen Ergebnisse.* Aus drucktechnischen Gründen wurde nur Fig. 9 als registrierte Originalkurve wiedergegeben, die übrigen Kurven sind nach den Originalkurven gezeichnet.

#### SUMMARY

The dependence of the shape of redox-potential curves of vat dyes on the solubility of the oxidized dye and on possible association equilibria in the solution has been evaluated on the ground of a simple theoretical model. Measurements on several model compounds and dyestuffs have qualitatively confirmed the theoretical results.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Zentrale für Applikationstechnik