

90. Über die Rolle der Aminogruppen der Faser für die Sorption von anionischen Farbstoffen: Versuche mit Amino- und Hydroxypolypropylen¹⁾

15. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [1]

von B. G. Ferrini und H. Zollinger

(22. II. 67)

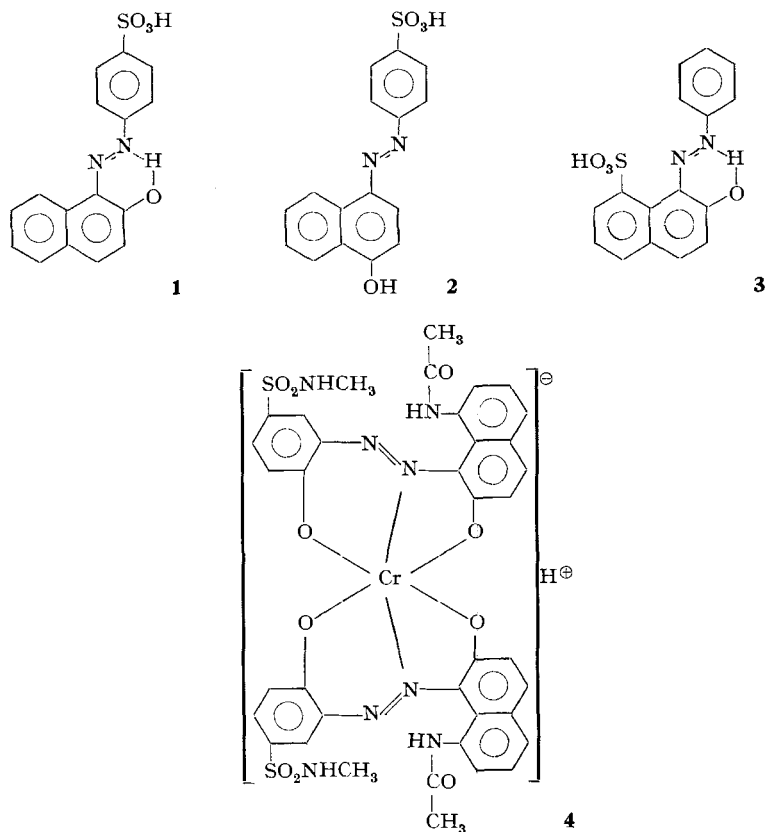
1. Experimentelle Überprüfung der Einweisungsorgan-Hypothese. – Die tieferen Ursachen des Aufziehens von anionischen Farbstoffen auf aminogruppenhaltige Substrate (Wolle, Seide, Polyamidfasern) sind seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand vieler experimenteller Untersuchungen und theoretischer Überlegungen gewesen. In neuerer Zeit steht die Sorption von Ionen an Proteinen vermehrt im Zentrum des Interesses der Biochemie, ausserdem sind Beziehungen der Färbevorgänge zur Technologie der Ionenaustauscher erkannt worden. Deshalb kommt solchen Arbeiten eine allgemeinere Bedeutung im Rahmen der angewandten organischen und physikalischen Chemie zu.

Nachdem FIKENTSCHER & MEYER [2] 1927 eine stöchiometrische Beziehung zwischen der Aufnahme anionischer Farbstoffe und der Zahl von Aminogruppen der Wolle erkannten, ist in vielen Untersuchungen gezeigt worden, dass unter normalen Färbebedingungen kationische oder in Kationen überführbare Gruppen für das Aufziehen von Anionen wesentlich sind. Es war deshalb naheliegend, die energetische Ursache dieser Vorgänge in einer elektrostatischen (COULOMB'schen) Wechselwirkung im Sinne einer *Salzbildung* zu suchen. Fälle, bei denen wegen extremer Färbebedingungen (z. B. hohe Wasserstoffionenkonzentration der Farbstofflösungen) oder spezieller Farbstoffkonstitutionen (z. B. 1:2-Chrom(III)-komplexe, Farbstoffe mit hydrophoben Seitenketten) durch die Substrate mehr Farbstoff als erwartet aufgenommen wird, liessen sich durch Überlagerung eines *zweiten Mechanismus* («Lösung» der nichtionisierten Farbstoffsäure im Substrat) deuten [3] [4].

Diese im Prinzip einfachen Vorstellungen sind von der experimentellen Seite erstmals ernsthaft 1955 durch kalorimetrische Messungen in Frage gestellt worden: DERBYSHIRE [5] konnte zeigen, dass die Färbewärme von Orange II (1) auf Wolle (–9,27 Kcal/Mol) recht gut mit der Bildungsenthalpie von Orange-II-Dimeren und von festem Orange II aus verdünnter Lösung (–10,48 bzw. –9,85 Kcal/Mol), nicht aber mit der Neutralisierungswärme zwischen Glycin und Orange II bzw. Salzsäure (–0,95 bzw. –0,92 Kcal/Mol) übereinstimmte. DERBYSHIRE & PETERS [6] haben in der Folge eine sogenannte einheitliche Wechselwirkungstheorie (unified interaction theory) für die Sorption praktisch aller Farbstoffklassen auf sämtlichen Substraten entwickelt. Nach dieser Theorie basieren die Aufziehvorgänge auf VAN DER

¹⁾ Vorträge an der Technischen Hochschule Dresden (22. April 1966), vor der Société Vaudoise des Sciences Naturelles in Lausanne (5. Mai 1966) und der Association des Chimistes de l'Industrie Textile in Paris (30. Sept. 1966).

WAALS'schen Kräften; die COULOMB'sche Aufziehung zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung ist von untergeordneter Bedeutung.



Da diese Theorie wohl mit den kalorimetrischen Daten von DERBYSHIRE, nicht aber ohne weiteres mit den erwähnten Resultaten von FIKENTSCHER & MEYER [2] und vieler anderer Autoren in Einklang steht, haben wir vor einiger Zeit [7] vermutet, dass die kationischen Gruppen der Substrate nur eine kinetische, d. h. katalytische Rolle spielen könnten. Da die unpolaren VAN DER WAALS'schen Kräfte mit der 6. Potenz, die COULOMB'sche Anziehung jedoch nur mit der 2. Potenz des Abstandes abnehmen, könnte sich letztere, obschon an sich schwächer, auf grössere Distanz auswirken. Wir nannten sie deshalb ein «Einweisungsorgan».

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist eine experimentelle Prüfung dieser Einweisungsorgan-Hypothese.

Falls ein Substrat, das primär Aminogruppen trägt, anionische Farbstoffe aus wässriger Lösung nach einer stöchiometrischen Beziehung aufnimmt und die Sorptionsgleichgewichte durch eine LANGMUIR-Isotherme charakterisiert sind, erwartet man auf Grund der Einweisungsorgan-Hypothese, dass das vorgängig desaminierte aber sonst gleiche Substrat dieselbe Farbstoffmenge, jedoch langsamer adsorbieren sollte.

Da derartige Versuche sehr lange Färbezeiten erfordern, eignen sich dafür nur Substrate, die unter konventionellen Färbebedingungen hydrolytisch praktisch vollkommen stabil sind. Nachdem es sich ergeben hatte, dass Polyamidfasern vom Typ des Nylon 66 diesen Bedingungen nicht genügen [8] [9], wählten wir dafür *Aminopolypropylen*.

Aminopolypropylen wurde aus technischem, pulverisiertem Polypropylen durch Photobromierung und anschließende nucleophilen Ersatz des Broms durch flüssiges Ammoniak hergestellt. Die Einführung des Broms erfolgt am tertiären Kohlenstoffatom des Polypropylens. Wir wählten die Photobromierungsmethode, nachdem Vorversuche [10] mit der Hydridübertragungsreaktion nach BARTLETT, CONDON & SCHNEIDER [11] nur unbefriedigende Ausbeuten ergeben hatten.

Das so hergestellte Aminopolypropylen enthielt auf Grund der Stickstoffanalyse 0,66 Mol/kg Aminogruppen. Durch Desaminierung mit salpetriger Säure liessen sich diese Aminogruppen vollständig in Hydroxylgruppen überführen (N-Restgehalt des Hydroxypolypropylens 0,005 Mol/kg Aminogruppen).

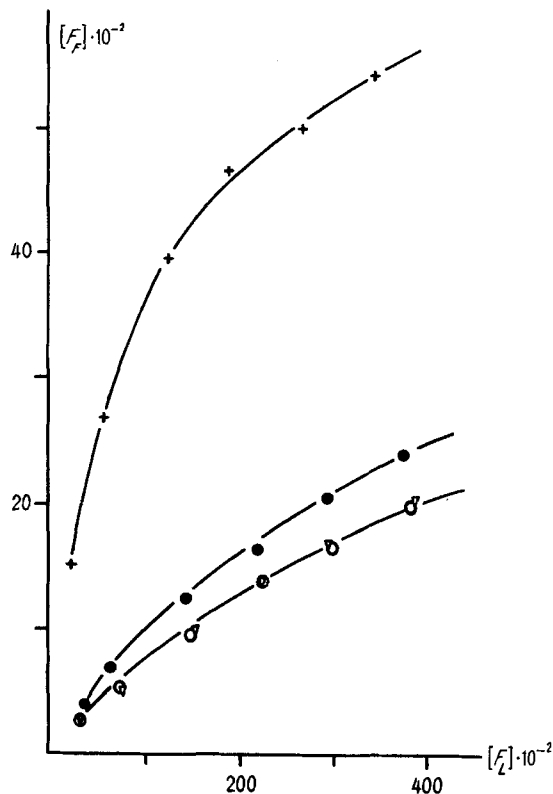


Fig. 1. Adsorptionsisothermen von Orange I (2), Orange II (1), Orange 8 (3) und Cibalangrau BL (4) auf Aminopolypropylen

Für die Färbeversuche mit Amino- und Hydroxypolypropylen verwendeten wir Orange II (1), Orange I (2), Orange 8 (3) und Cibalangrau BL (4). Gefärbt wurde bei 80° (Aufziehkurven) bzw. 76° und 91° (Isothermen) in einem Acetatpuffer der Ionenstärke $I = 0,10$ und einem Flottenverhältnis 1 : 100.

Die zeitliche Abhängigkeit des Aufziehens der Farbstoffe ist in Tabelle 1 zusammengefasst; die Adsorptionsisothermen auf Aminopolypropylen sind in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1. Farbstoffaufnahme von Amino- und Hydroxypolypropylen als Funktion der Färbezeit (80°, Farbstoffkonzentrationen in Millimol/kg)

Zeit	Aminopolypropylen	Hydroxypolypropylen		Cibalangrau BL
	Orange 8	Orange 8	Orange II	
18 Std.	480	4,8	4,7	4,4
42 Std.	520	5,0	5,1	4,9
75 Std.	523	5,1	5,2	5,1
88 Std.	525	5,2	5,2	5,2
120 Std.	524	5,1	5,1	5,2
151 Std.	525	5,1	5,2	5,2
175 Std.	524	5,0	5,1	5,1
225 Std.	523	5,2	5,2	—
336 Std.	524	5,1	5,2	—

Um festzustellen, ob es sich dabei um LANGMUIR-Isothermen handelt, haben wir die experimentellen Daten nach der von SCATCHARD [12] empfohlenen Form (2) der LANGMUIR'schen Gleichung (1) ausgewertet (Fig. 2). Die SCATCHARD-Darstellung ist der üblichen, meist angewandten Reziprokform (3) graphisch überlegen, weil sie den Maßstab der Konzentrationen $[F_F]$ und $[F_L]$ weniger verzerrt.

$$[F_F] = \frac{K[S][F_L]}{1 + K[F_L]}, \quad (1)^2$$

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{[F_F]}{[F_L]} = [S] - [F_F], \quad (2)$$

$$\frac{1}{[F_F]} = \frac{1}{[S]} + \frac{1}{K[S][F_L]}. \quad (3)$$

Aus den Resultaten der Tabelle 1 ergibt sich klar, dass das Färbgleichgewicht auf Aminopolypropylen nach 18 Std. praktisch erreicht ist; auf Hydroxypolypropylen entspricht die nach dieser Zeit aufgenommene Farbstoffmenge der kleinen, noch vorhandenen Zahl von Aminogruppen auf der Faser. Auch nach 2 Wochen ununterbrochenen Färbens wird weder von Orange 8, einem praktisch nicht assoziierenden Farbstoff [4] [13], noch von solchen, die zur Assoziation neigen und bei denen auf andern Substraten der überlagerte Lösungsmechanismus stärker zur Geltung kommt [4], mehr Farbstoff aufgenommen.

Wir schliessen daraus, dass die Einweisungsorgan-Hypothese nicht richtig sein kann.

Die Auswertung der Färbgleichgewichte auf Aminopolypropylen (Fig. 2) lässt erkennen, dass es sich um reine LANGMUIR-Isothermen handelt und dass bei allen Farbstoffen der Aminogruppengehalt des Substrates den Sättigungswert von $[F_F]$ bestimmt. Dies ist deshalb überraschend, weil Orange II und vor allem Cibalangrau BL auf Polyamiden den erwähnten überlagerten Mechanismus zeigen [3] [4].

²⁾ $[F_F]$ und $[F_L]$ = Farbstoffkonzentrationen auf der Faser bzw. im Färbebad, in Mol/kg bzw. Mol/l. $[S]$ = Zahl der Aminogruppen der Faser (Mol/kg).

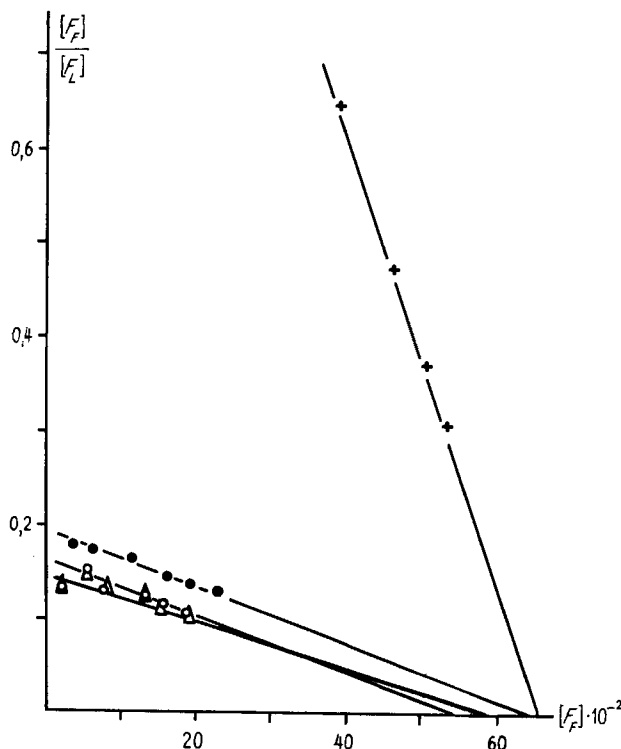


Fig. 2. Adsorptionsisothermen von Orange I (2), Orange II (1), Orange 8 (3) und Cibalangrau BL (4) auf Aminopolypropylen in der Darstellung nach SCATCHARD (Gleichung 2)

2. Diskussion der Grundlagen der experimentellen Resultate. – Die Untersuchung des färberischen Verhaltens von Hydroxypolypropylen im Vergleich zum entsprechenden Aminoprodukt hat dazu geführt, die Einweisungsorgan-Hypothese zu verwerfen. Obschon der experimentelle Beweis nur für ein vom textilchemischen Standpunkt anscheinend wenig repräsentatives Substrat gegeben wurde, glauben wir ihn aus folgenden Gründen verallgemeinern zu dürfen: Unser Aminopolypropylen zeigt ein mit andern aminogruppenhaltigen Substraten vergleichbares färberisches Verhalten³⁾; durch den Ersatz der Amino- durch Hydroxylgruppen werden unter den von uns angewandten Bedingungen die physikalischen (Kristallinität) und physikalisch-chemischen Eigenschaften (Wasseraufnahme) praktisch nicht verändert⁴⁾.

Es soll im folgenden kurz diskutiert werden, ob es auf andern Grundlagen möglich ist, die kalorimetrischen Messungen mit irgendeiner Form einer Wechselwirkung zwischen Aminogruppen und anionischen Farbstoffen zu vereinbaren.

Dass eine solche Wechselwirkung vorhanden ist, zeigen neben den eingangs erwähnten und vielfach bestätigten Versuchen von FIKENTSCHER & MEYER [2] Arbeiten von IJIMA & SEKIDO

³⁾ Dass dies nicht bei allen basisch modifizierten Polypropylenen der Fall ist, ergibt sich aus Versuchen von FARBER [14] an Mischungen von Polypropylen mit Polyvinylpyridin.

⁴⁾ Aus diesen Gründen haben wir die Desaminierung mit HNO_2 einer Acetylierung der Aminogruppen vorgezogen.

[15], die wir zusammen mit IJIMA [9] in grösserem Zusammenhang diskutierten. Es geht daraus hervor, dass es formal möglich ist, aus Isothermen, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, entweder über Enthalpie-Entropie-Auswertungen der freien Energie oder durch eine Aufteilung in elektrostatische und nicht elektrostatische Anteile zu plausiblen Schlüssen zu kommen. Diese Behandlung ist aber unbefriedigend: Vor allen Dingen basiert sie auf «Standardaffinitäten» (freien Energien), die nach der Theorie von GILBERT & RIDEAL [16] bestimmt wurden. Wie von MILICEVIC [17] diskutiert, handelt es sich dabei nicht um exakte thermodynamische Grössen; wir bezeichnen sie deshalb als quasi-thermodynamische Parameter und schreiben sie in Anführungszeichen. Ausserdem geht die Aufteilung in elektrostatische und nichtelektrostatische Anteile nach GURNEY [18] von der Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Dielektrizitätskonstante nach DEBYE-HÜCKEL aus. Ob in diesen inhomogenen Systemen die makroskopischen Dielektrizitätskonstanten ohne weiteres angewendet werden dürfen, ist jedoch sehr fraglich.

Hingegen steht eine einfache Behandlung des Färbevorgangs als *Ionenaustauscher-Gleichgewicht* mit allen Versuchsdaten im Einklang, u. E. ohne Rückgriff auf unrichtige oder nicht experimentell beweisbare physikalisch-chemische Grundlagen, sondern nur durch Bezugnahme auf die Elektroneutralität:

In einem wässrigen, mässig bis stark sauren Färbebad ($\text{pH} < 3,5$) sind in Aminopolypropylen, Polyamid- und Proteinfasern praktisch alle Aminogruppen protonisiert; in den letztgenannten beiden Substraten sind die Carboxylgruppen nicht ionisiert. Wegen des Prinzips der Elektroneutralität muss die feste Phase deshalb eine der Zahl der Ammoniumgruppen entsprechende Menge Anionen aus dem Färbebad (Pufferionen, Chloridionen bei Salzzusatz usw.) enthalten. Die Konzentration dieser Anionen auf der Faser vor dem Aufziehen eines Farbstoffes $[A_F]_0$ muss daher der Zahl der Aminogruppen der Faser $[S]$ entsprechen, da es bekannt ist, dass das Substrat unter diesen Bedingungen praktisch keine anderen Kationen als Protonen aus dem Färbebad aufgenommen hat [4]. Zieht nun aus der Lösung Farbstoff auf die Faser auf, so dass im Gleichgewicht die Farbstoffkonzentrationen im Bad $[F_L]$ Mol/l und auf der Faser $[F_F]$ Mol/kg betragen, so muss eine der Menge $[F_F]$ entsprechende Zahl von adsorbierten Anionen desorbiert worden sein. Die Faser enthält noch $[A_F] = [A_F]_0 - [F_F] = [S] - [F_F]$ Mol/kg Anionen. Im Bad nimmt die Konzentration dieser Anionen deshalb zu, auf die Gesamtkonzentration aller Anionen in der Lösung $[A_L]$ wirkt sich diese Zunahme jedoch praktisch kaum aus.

Die Gleichung für das hier vorliegende DONNAN-Gleichgewicht (4) kann deshalb in (5) umgeformt werden: (5) ist eine andere Schreibweise der Gleichung für LANGMUIR-Isothermen (1).

$$K' = \frac{[F_F][A_L]}{[F_L][A_F]}, \quad (4)$$

$$\frac{K'}{[A_L]} = K = \frac{[F_F]}{[F_L][S - F_F]}. \quad (5)$$

Damit ist gezeigt, dass es allein auf Grund des Elektroneutralitätsprinzips möglich ist, die Adsorptionsisothermen anionischer Farbstoffe auf kationischen Substraten quantitativ zu beschreiben⁵⁾.

⁵⁾ Wir möchten ausdrücklich betonen, dass natürlich schon lange bekannt ist, dass Färbe- und verwandte Vorgänge dem Elektroneutralitätsprinzip unterworfen sein müssen. Für unser Problem ist es besonders interessant festzustellen, dass gerade RIDEAL davon bereits 1930 sprach [19]. In der neuern Zeit wurde im Zusammenhang mit der physikalischen Chemie der Ionenbindung an Polyelektrolyte, z. B. durch TANFORD [20], meist auf dieser Grundlage aufgebaut. Die Konsequenzen im Zusammenhang mit der Rolle der Aminogruppen und den kalorimetrischen Daten von DERBYSHIRE [5] sind jedoch bis heute u. W. nicht diskutiert worden.

Wie verhält sich diese Ableitung zum sogenannten Salzbindungsmechanismus? Streng genommen fordert die Elektroneutralitätsbedingung nur, dass die Zahl der positiven Ladungen in jeder Phase gleich der dort vorhandenen negativen Ladungen ist. Sie sagt nichts über ihre räumliche Verteilung innerhalb einer Phase aus, während der Begriff der Salzbindung die Vorstellung einer unmittelbaren Nachbarschaft kationischer und anionischer Gruppen erweckt. Unsere Ableitung schliesst diese Möglichkeit nicht aus, bedingt sie aber nicht. Wir ersetzen deshalb den zu engen Begriff des Salzbindungs- durch *Ionenaustauschmechanismus*.

Obschon ein wesentlicher Teil der von MILICEVIC [17] am GILBERT-RIDEAL'schen Modell angebrachten Kritik für die Gleichung (4) hinfällig ist, verzichten wir darauf, aus K' thermodynamische Grössen zu berechnen. Wichtige, noch jetzt ungelöste Probleme (z. B. Aktivitätskoeffizienten in der festen Phase) würden die Resultate zu unsicher machen. Wir möchten dazu erwähnen, dass sich Ansätze in dieser Richtung in einer soeben abgeschlossenen Arbeit von MILICEVIC & MCGREGOR [21] befinden.

Aus diesen Gründen möchten wir nur darauf hinweisen, dass merkwürdigerweise die Affinität (in der qualitativ-koloristischen, nicht in der physikalisch-chemischen Bedeutung) von Orange 8 auf Aminopolypropylen höher ist als diejenige von Orange I und II, während es auf Wolle und Polyamiden gerade umgekehrt ist. Der Schluss von IJIMA & SEKIDO [22], dass Orange I deshalb auf Nylon 6 und auf Rinderserumalbumin eine grössere Affinität hat als Orange II, weil nur die OH-Gruppe von Orange I eine Wasserstoffbrücke zu einem Carbonamid-Sauerstoff bilden kann, wird gestützt (aber nicht bewiesen) durch die Tatsache, dass Aminopolypropylen Orange I nicht bevorzugt: Auf diesem Substrat sind keine solchen Brücken möglich.

Bei der Besprechung der Adsorptionsisothermen (Fig. 1 und 2) wurde darauf hingewiesen, dass bei Cibalangrau BL auf Aminopolypropylen dem Ionenaustauschmechanismus offensichtlich kein zweiter Adsorptionsvorgang überlagert ist. Dies ist überraschend, da es bekannt ist [3] [4], dass dieser Farbstoff auf allen andern Substraten sehr deutlich auch nach dem sogenannten *Lösungsmechanismus* aufzieht. Es scheint uns, dass diese Beobachtung ein weiteres Argument⁶⁾ dafür ist, dass an diesem zusätzlichen Vorgang die Carbonamidgruppen in irgendwelcher Art beteiligt sind. Ob es sich um eine Dipol-Dipol-Wirkung, um eine Wasserstoffbrücke oder eine andere Ursache handelt, kann natürlich nicht spezifiziert werden. Der Ausdruck Lösungsmechanismus scheint uns aber gerade deshalb angebracht, weil auch bei Lösevorgängen im klassischen Sinne (Festkörper in Flüssigkeiten) verschiedene Ursachen für die Löslichkeit verantwortlich sind.

In diesem Zusammenhang ist die Diskussion von WEISZ *et al.* [23] von Bedeutung, wonach gezeigt werden kann, dass nicht nur formal-mathematisch, sondern auch in bezug auf die physikalische Bedeutung eine Beziehung zwischen den Isothermen nach NERNST, LANGMUIR und FREUNDLICH besteht: Je nach Adsorptionskapazität des Substrates und der Adsorptionsstärke (Gleichgewichtslage) geht ein Isothermentyp in einen andern über. Dadurch ergibt sich, dass es mit diesen Mitteln schwer ist, Beweise für die Art der Absorbens-Adsorbat-Wechselwirkung zu gewinnen. Darüber kann heute nur mit Hilfe von vergleichenden Untersuchungen, vor allem durch systematische und kleine strukturelle Strukturveränderungen an Substrat, Farbstoff oder Zusätzen, ein Aufschluss erhalten werden, der mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit richtig ist.

Wir danken Herrn Dr. T. IJIMA, Dozent an der Technischen Hochschule Tokio, für anregende Diskussionen während seines durch den SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN (Projekt Nr. 3737) finanzierten Aufenthaltes an der ETH.

⁶⁾ Früher wurde bereits darauf hingewiesen [3], dass der Anteil des Lösungsmechanismus bei Cibalangrau BL in der Reihe Nylon 66, 68, 610, d. h. bei Abnahme der Zahl der Carbonamidgruppen kleiner wird.

3. Experimentelles. – 3.1. *Amino- und Hydroxypolypropylen.* In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 100 g Moplen AS der Firma MONTECATINI Milano (Korngrösse 0,2 bis 0,3 mm) in 1500 ml Schwefelkohlenstoff mit Hilfe eines Vibromischers suspendiert und mit 25 g (0,16 Mol) Brom unter Belichtung (500 W) versetzt. Nach 12 Std. war die Bromwasserstoffentwicklung beendet. Die Suspension wurde abgenutscht und mit Äther extrahiert. Bromgehalt: 1,01 Mol/kg, entsprechend einer Bromierungsausbeute von 63%.

Tabelle 2. *Färbegleichgewichte auf Aminopolypropylen*

Farbstoff	Temperatur °C	$[F_F] \cdot 10^{-2}$ Mol/kg	$[F_L] \cdot 10^{-2}$ Mol/l	« $\Delta\mu^\circ$ »
Orange 8	76	15,0	24,5	$4,92 \pm 0,03$
		26,3	53,2	
		39,0	121,0	
		46,1	194,2	
		50,0	270,0	
	91	53,2	346,8	$5,22 \pm 0,03$
		13,4	26,6	
		23,1	57,0	
		35,4	124,6	
		42,7	197,3	
Orange I	76	2,5	37,5	$3,28 \pm 0,06$
		5,6	74,2	
		9,6	150,3	
		13,7	226,3	
		16,6	303,8	
	91	19,6	380,2	$3,45 \pm 0,07$
		2,1	38,0	
		4,3	75,7	
		8,6	151,5	
		11,5	228,8	
Orange II	76	14,3	305,7	$3,29 \pm 0,05$
		17,0	383,0	
		37,5	2,5	
		5,5	74,5	
		9,7	150,4	
	91	13,7	226,3	$3,45 \pm 0,07$
		16,7	303,4	
		19,7	380,3	
		2,1	38,1	
		4,3	75,6	
Cibalangrau BL	76	8,6	151,5	$3,45 \pm 0,03$
		11,5	228,5	
		14,2	305,8	
		17,1	382,9	
		3,2	36,3	
		6,2	73,7	
		12,0	148,0	
15,9	224,0			
19,9	299,8			
23,3	376,6			

90 g Brompolypropylen wurden mit 100 ml flüssigem Ammoniak in einem Drehautoklaven mit Glaseinsatz drei Tage lang bei 120° behandelt und darauf gründlich mit Äther extrahiert. Das entstandene Ammoniumbromid wurde damit vollständig entfernt (NESSLER-Test negativ). Das leicht gelbe Produkt wurde nach KJELDAHL analysiert: man erhielt 0,66 Mol Aminoendgruppen/kg. Da der Bromgehalt nach der Ätherextraktion immer noch 0,31 Mol/kg betrug, wurde er durch eine Behandlung mit kochendem Wasser (24 Std.) auf 0,08 Mol/kg erniedrigt. Der Aminogruppengehalt wurde durch diese Hydrolyse nicht verändert.

Zur Desaminierung zersetzten wir 25 g Aminopolypropylen mit 500 ml 0,1N NaNO₂ und 500 ml 0,1N Essigsäure unter kräftigem Rühren auf dem kochenden Wasserbad. Nach 4 Tagen war die N₂-Entwicklung praktisch beendet. Das Produkt wurde mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. KJELDAHL-Analyse: 0,005 Mol Aminoendgruppen/kg.

3.2. *Farbstoffe*. Orange I, II und 8 sowie Cibalangrau BL standen von frühern Arbeiten zur Verfügung [24].

3.3. *Aufziehungskurven* (Tabelle 1). Es wurde aus einer Flotte mit der Anfangskonzentration des Farbstoffs $[F_L]_0 = 4 \cdot 10^{-3} M$ bei einem Flottenverhältnis 1:100 bei 80° gefärbt. Das Färbebad enthielt als Puffer 0,5M Essigsäure und 0,05M Natriumacetat; pH = 3,73 (bei 80°⁷). Als Färbefässer dienten Schliffrückflusskolben in einem thermostatierten (80,0° ± 1,0°) RSCO-Schüttelbad. $[F_F]$ wurde durch Extraktion des gefärbten Pulvers in einem Pyridin-Wasser-Azeotrop [25] kolorimetrisch bestimmt.

3.4. *Isothermen* (Fig. 1–2). Die Färbebedingungen entsprachen mit Ausnahme der Temperatur (76° und 91°, vgl. Tabelle 2) denjenigen der Aufziehungskurven. Färbezeit: 20 Std. pH bei 76° und 91°: 3,73. Nachdem einige Bestimmungen von $[F_F]$ nach der Extraktionsmethode (oben) gezeigt hatten, dass keine Farbstoffverluste eintreten, wurde $[F_F]$ indirekt kolorimetrisch aus der Differenz $[F_L]_0 - [F_L]$ berechnet. Resultate vgl. Tabelle 2.

Diese Tabelle enthält ausserdem die «Standardaffinitäten» nach der Gleichung (6) von GILBERT & RIDEAL [16]. Obschon es sich dabei wie erwähnt nicht um exakte thermodynamische Grössen handelt, erlauben die Werte für « $\Delta\mu^\circ$ » Vergleiche mit entsprechenden Grössen für die Sorption dieser Farbstoffe durch andere Substrate (Wolle, Polyamide usw.).

$$\llcorner \Delta\mu^\circ \llcorner = RT \ln \frac{[F_F]}{[S] - [F_F]} - RT \ln [F_L]. \quad (6)$$

SUMMARY

(1) Three anionic mono azo dyes (Orange I, Orange II and Orange 8) and a 1 : 2 metal complex dye (Cibalan Grey BL) are dyed onto aminopolypropylene. With all the dyes, a LANGMUIR isotherm with a stoichiometric relation between the dye adsorbed and the concentration of amino groups on the substrate is obtained.

(2) The corresponding deaminated polypropylene does not adsorb these dyes to an appreciable extent even after 14 days of continuous dyeing at 100°C.

(3) These results disprove the so-called «pilot ion» hypothesis. It is emphasized that a simple ion-exchange model is able to explain the correlations between the concentration of cationic groups on the substrate and the sorption of anionic dyes.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

⁷) Wir danken der POLYMETRON AG, Glattbrugg-Zürich, für ihre Mithilfe bei der genauen pH-Messung bei höhern Temperaturen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 14. Mitteilung: P. RYS & O. A. STAMM, *Helv.* **49**, 2287 (1966).
 [2] H. FIKENTSCHER & K. H. MEYER, *Melliand Textilber.* **7**, 605 (1927); **8**, 781 (1927).
 [3] Vgl. z. B. G. BACK & H. ZOLLINGER, *Helv.* **41**, 2242 (1958); **42**, 1526, 1539, 1553 (1959); M. GREENHALGH, A. JOHNSON & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **78**, 315 (1962); H. BRODY, *Text. Res. J.* **35**, 844, 895 (1965), und frühere, dort zitierte Arbeiten.
 [4] G. BACK, B. MILICEVIC, A. ROSEIRA & H. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* **42**, 73 (1961).
 [5] A. N. DERBYSHIRE & W. J. MARSHALL, *Disc. Faraday Soc.* **16**, 140 (1954); A. N. DERBYSHIRE, *Hexagon Digest* **27**, 12 (1955); *Trans. Faraday Soc.* **51**, 909 (1955).
 [6] A. N. DERBYSHIRE & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **71**, 530 (1955).
 [7] H. ZOLLINGER, «Chemie der Azofarbstoffe», Basel 1958, S. 278.
 [8] B. G. FERRINI, Diss. ETH Zürich 1966, S. 67–74.
 [9] T. IJIMA & H. ZOLLINGER, *Teintex* **32**, im Druck (1967).
 [10] R. BAUHOFFER, Diplomarbeit ETH Zürich 1963/64.
 [11] P. D. BARTLETT, F. E. CONDON & A. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1531 (1944).
 [12] G. SCATCHARD, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 660 (1949).
 [13] B. MILICEVIC & G. EIGENMANN, *Helv.* **47**, 1041 (1964).
 [14] M. FARBER, *Amer. Dyest. Rep.* **55**, 536 (1966).
 [15] T. IJIMA & M. SEKIDO, *Sen-i Gakkaishi* **15**, 911 (1959); *Text. Res. J.* **32**, 784 (1962); T. IJIMA, unveröffentlicht.
 [16] G. A. GILBERT & E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.* **182A**, 335 (1944).
 [17] B. MILICEVIC, *Chimia* **16**, 29 (1962).
 [18] R. W. GURNEY, *J. Chem. Phys.* **6**, 499 (1938).
 [19] E. K. RIDEAL, «An Introduction to Surface Chemistry», 2. Aufl., London 1930, S. 430.
 [20] C. TANFORD, «Physical Chemistry of Macromolecules», New York 1961, Kap. 8, vgl. besonders S. 548.
 [21] B. MILICEVIC & R. MCGREGOR, *Textilveredlung* **2**, 84 (1967).
 [22] T. IJIMA & M. SEKIDO, *Sen-i Gakkaishi* **18**, 153 (1962).
 [23] P. B. WEISZ, Diss. ETH Zürich 1966, S. 38–60; P. B. WEISZ & J. S. HICKS, *Trans. Faraday Soc.*, in Vorbereitung (1967).
 [24] R. ROTTA, Diss. Universität Basel 1962, S. 74.
 [25] L. H. HORSLEY, *Analyt. Chemistry* **19**, 508 (1947).

91. Über eine neue Synthese zur Darstellung heterocyclisch substituierter Stilbenverbindungen, die Anil-Synthese¹⁾

von A. E. Siegrist

(15. XII. 66)

Fluoreszierende organische Verbindungen haben in neuerer Zeit Interesse wegen ihrer Verwendungsmöglichkeit als Scintillatoren zur Zählung atomarer Zerfallsereignisse erregt, insbesondere jedoch haben solche mit blauer Fluoreszenz erhebliche technische Bedeutung als optische Aufheller erlangt. Durch ihre blaue Fluoreszenz kompensieren sie die gelbliche Eigenfarbe des aufzuhellenden Substrates und durch die zusätzliche Lichtausstrahlung wird ein reines und leuchtendes Weiss erzielt.

Stilbenderivate, bei denen ein oder zwei heterocyclische Ringsysteme mit einem Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom direkt oder über ein –NH–Brückenglied in 4- bzw.

¹⁾ Schweizer Patentanmeldungen vom 28. Oktober 1965, 4. Juli und 23. September 1966.