

# Assoziation des Azofarbstoffs Chlorantilichtviolett 2 RLL in Lösung nach der Röntgenkleinwinkelmethode

(Kurze Mitteilung)

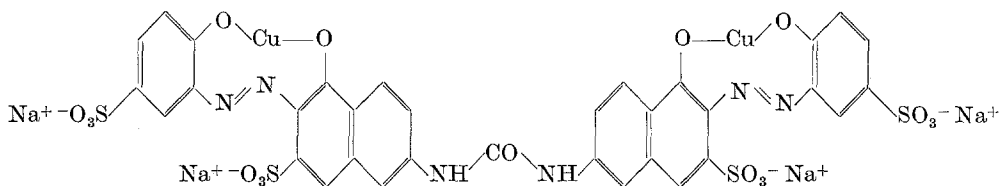
Von

**O. Kratky, H. Ledwinka und I. Pilz**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 27. April 1966)

Der untersuchte Farbstoff hat das Molekulargewicht  $M = 1116$  und die folgende Strukturformel:



Die Kleinwinkeluntersuchung wurde an wäßrigen Lösungen ohne und mit NaCl-Zusatz bei 21° C und 50° C durchgeführt. Die Konzentrationen des Farbstoffs  $c_F$  (g/100 ml) und des Salzes  $c_S$  (g/100 ml) geben Tab. 1 und 2.

Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Teilchengewichtes aus der absoluten Intensität der Streuung<sup>1</sup> entstanden dadurch, daß für die niedermolekularen, durch einfache Reinigungsmethoden nicht entfernbaren Verunreinigungen (19%) die Dichte nicht genau bekannt war und daher das partielle spezifische Volumen des Farbstoffs aus der Dichtemessung der Lösungen nicht exakt bestimmt werden konnte. Indem wir für die fragliche Dichte zwei extreme Werte annahmen — erstens Gleichsetzung mit dem Wasser und zweitens mit dem Farbstoff — erhielten wir  $\bar{v}_1 = 0,30$  im ersten Fall und  $\bar{v}_1 = 0,43$  im zweiten Fall. Die Kleinwinkelmessungen

<sup>1</sup> O. Kratky, G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951); O. Kratky, Z. analyt. Chem. **201**, 161 (1964); O. Kratky und H. Wawra, Mh. Chem. **94**, 981 (1963); O. Kratky, I. Pilz und P. J. Schmitz, J. Colloid Interface Sci. **21**, 24 (1966).

in reinem Wasser bei 50° C ergeben dann bei den 3 Konzentrationen (s. Tab. 2) die Teilchengewichte 1000, 1030 und 1020 im ersten Fall, 1610, 1660 und 1650 im zweiten Fall. Da diese Wertetripel keinen Gang mit der Konzentration zeigen — was auf Grund unserer Erfahrung bei Farbstoff-assoziaten sonst stets der Fall ist — und das Grundmolekulargewicht

Tabelle 1. Messungen bei 21° C

$c_F$	0,217	0,406	0,742	1,020	0,166	0,331	0,663	0,104	0,313
$c_S$	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1	0,25	0,25
$R$	11,0	11,6	12,3	12,9	11,5	13,1	14,7	11,5	16,7
$R_q$	3,6	4,6	5,4	5,8	4,9	5,8	8,7	5,6	11,0
$f_{\text{exp}}$	1,16	1,30	1,83	2,02	1,60	2,02	3,22	1,90	4,03
$f_{\text{ber}} = kc_F + 1$	1,22	1,41	1,74	2,02	1,56	2,11	3,22	2,00	4,03
$M_q/f_{\text{exp}}$	26,7	26,9	27,3	27,7	27,5	25,7	26,7	27,9	27,3
$l$	36	37	38	40	36	42	41	35	43
$d$	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
$b$	8,0	12,8	16,3	18,0	13,8	18,0	29,0	17,0	37,0
$b/f_{\text{exp}}$	(6,9)	9,8	8,9	8,9	8,6	8,9	9,0	9,0	9,2
$k$		1,00			3,35			9,68	

Tabelle 2. Messungen bei 50° C

$c_F$	0,201	0,634	1,015	0,520	1,038
$c_S$	0	0	0	0,1	0,1
$R$	10,6	10,6	10,6	11,3	11,5
$R_q$	3,8	3,8	3,8	4,7	4,9
$f_{\text{exp}}$	1,0	1,0	1,0	1,31	1,48
$f_{\text{ber}} = kc_F + 1$	1,0	1,0	1,0	1,24	1,48
$M_q/f_{\text{exp}}$	28	29	29	27,4	27,7
$l$	35	35	35	36	36
$d$	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
$b$	9,0	9,0	9,0	13,2	13,8
$b/f_{\text{exp}}$	9,0	9,0	9,0	10,1	9,3
$k$		0,00			0,463

zwischen den beiden Tripeln liegt, dürfen wir annehmen, daß der Farbstoff hier monomolekular gelöst ist. Dieser Umstand macht es umgekehrt möglich, das partielle spezifische Volumen des Farbstoffs zu berechnen. Mit dem erhaltenen

$$\bar{v}_1 = 0,33$$

können dann alle übrigen Messungen ausgewertet werden. Die Teilchengewichte, dividiert durch das Molekulargewicht (1116), geben die in den Tabellen verzeichneten Assoziationsgrade  $f_{\text{exp}}$ .

Die Interpretation der Kurvenform führt auf parallel-epipedische Partikel. Die Länge  $l$  — berechnet aus dem Streumassenradius  $R$  und dem

Streumassenradius des Querschnittes<sup>2</sup>  $R_q$  — ist bei allen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe. Die Unterschiede im ließen  $R_q$  sich so interpretieren, daß eine Nebenachse — wir nennen sie die Dicke,  $d$ , — immer gleich ist, während die andere — wir nennen sie die Breite,  $b$ , — variiert. Nun stehen  $l$  und  $d$  in brauchbarer Übereinstimmung mit den Dimensionen des Einzelmoleküls, die sich an Hand eines *Stuart*modells aus obiger Strukturformel errechnen. Wir fanden auf diesem Wege  $l = 37 \text{ \AA}$  und  $d = 10 \text{ \AA}$ . Danach liegt die Vermutung nahe, daß sich die Moleküle mit ihrer großen Fläche aufeinanderstapeln. Die Vermutung wird auf zwei Wegen verifiziert:

1. Der Quotient aus der Breite  $b$  und  $f_{\text{exp}}$  ist innerhalb der Fehlergrenzen konstant (nur 1 Wert fällt aus der Reihe).

2. Die Masse pro Längeneinheit,  $M_q$ , die aus dem im absoluten Maß ausgedrückten Querschnittsfaktor berechnet werden kann<sup>3</sup>, geht ebenfalls proportional mit dem mittleren Assoziationsgrad  $f_{\text{exp}}$ , also  $M_q/f_{\text{exp}} = \text{const.}$ , wie in den Tabellen zu sehen ist.

Das Assoziationsverhalten ist wie folgt zu charakterisieren:

Bei  $50^\circ \text{ C}$  in wäßriger Lösung liegt der Farbstoff monomer vor. Ein Zusatz von NaCl hebt  $f_{\text{exp}}$  etwas an. Wesentlich stärker ist die Assoziation bei  $21^\circ \text{ C}$ ; hier wieder am schwächsten in Wasser und zunehmend mit dem Salzgehalt. Die Tabellen geben die unter der Annahme berechneten  $f_{\text{ber}}$ , daß der Assoziationsgrad von dem Wert bei der jeweils höchsten Konzentration einer Serie nach

$$f_{\text{ber}} = k \cdot c_{\text{F}} + 1 \quad (1)$$

linear auf 1 bei  $c_{\text{F}} = 0$  abfällt. Die Übereinstimmung von  $f_{\text{exp}}$  und  $f_{\text{ber}}$  und somit die Stimmigkeit von (1) ist zufriedenstellend.  $k$  steigt mit sinkender Temperatur und steigendem Salzgehalt.

Der in der log—log-Auftragung vorgenommene Vergleich der gemessenen Streukurven mit theoretischen Kurven für Prismen steht in völliger Übereinstimmung mit den Berechnungen der Achsenlängen, wie sie in den Tabellen angegeben sind.

Die vorliegende Studie zeigt, daß die Kleinwinkelmethode auch zur Untersuchung von Teilchen herangezogen werden kann, deren Gewicht in der Größenordnung 1000 liegt. Damit ist die bisherige untere Grenze, bis zu welcher das Verfahren angewendet werden konnte, um gut eine Größenordnung verschoben. Die besondere Schwierigkeit bei so kleinen Teilchen besteht darin, daß neben der mit dem Teilchengewicht abnehmen-

<sup>2</sup> O. Kratky und G. Porod, Acta Physica Austr. 2, 133 (1948); G. Porod, Acta Physica Austr., 2, 255 (1948).

<sup>3</sup> O. Kratky und G. Porod, in: Physik der Hochpolymeren, herausgeg. von H. A. Stuart, Band 2, Springer-Verlag, Berlin 1953.

den Streuintensität eine unveränderte, vor allem vom Lösungsmittel her-rührende Blindstreuung vorliegt, die dann oft ein hohes Vielfaches der Partikelstreuung ausmacht. Soll die Differenz ausreichend genau sein, so müssen an die Präzision der Einzelmessung extrem hohe Anforderungen gestellt werden.

Die Beschreibung der experimentellen Methodik ist bereits a. a. O. gegeben worden<sup>4, 1, 5</sup>.

Die Untersuchung wurde von der CIBA AG., Basel, die uns auch die Präparate zur Verfügung gestellt hat, maßgeblich gefördert. Wir sagen dafür, sowie für die Anregung zum Studium dieses Farbstoffes, den Herren Direktoren Dr. *F. Kern* und Dr. *E. Ganz* unseren verbindlichsten Dank.

Dem Österreichischen Forschungsrat danken wir bestens für die Überlassung von apparativen Hilfsmitteln.

---

<sup>4</sup> *O. Kratky*, Z. Elektrochem. **58**, 49 (1954); **62**, 66 (1958); *O. Kratky* und *Z. Skala*, Z. Elektrochem. **62**, 73 (1958); *O. Kratky* und *H. Leopold*, Makromol. Chem. **75**, 69 (1964).

<sup>5</sup> *O. Kratky*, *G. Porod* und *Z. Skala*, Acta Physica Austr. **13**, 76 (1960).