

Assoziation des Azofarbstoffs β -Naphtholorange in Lösung nach der Röntgenkleinwinkelmethode

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Kratky, I. Pilz und H. Ledwinka

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 3. Dezember 1966)

Zum Studium so kleiner Teilchen wie gelöster Farbstoffmoleküle und ihrer Assoziate ist das Verfahren der Röntgenkleinwinkelstreuung erst in *einer* Untersuchung, und zwar am Azofarbstoff Chlorantinlichtviolett 2 RLL¹ angewendet worden. Für die Fortsetzung dieser Arbeitsreihe wählten wir aus der Gruppe der Azofarbstoffe das β -Naphtholorange, weil dessen Verhalten in Lösung bereits mit anderen Methoden, insbesondere von *Milicevic* und *Eigenmann*², *Frank*³ sowie *Alexander* und *Stacey*⁴, untersucht worden war und so ein unmittelbarer Vergleich dieser Ergebnisse mit den nach unserer Methode gewonnenen möglich ist.

Das Teilchengewicht bzw. bei polydispersen Lösungen dessen Gewichtsmittel M wird aus der Absolutintensität⁵, d. i. der Streuintensität relativ zur Primärintensität, beim Streuwinkel null bestimmt⁶. Die Messung der Primärenergie erfolgte mittels eines von uns geeichten Polyäthylenstandardpräparates⁷.

¹ O. Kratky, H. Ledwinka und I. Pilz, *Mh. Chem.* **97**, 922 (1966), *Ber. Bunsenges. f. physik. Chem.* **70**, 524 (1966).

² M. Milicevic und G. Eigenmann, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1039 (1964).

³ H. P. Frank, *J. Colloid Sci.* **12**, 480 (1957).

⁴ P. Alexander und K. A. Stacey, *Proc. Roy. Soc. A* **212**, 274 (1952).

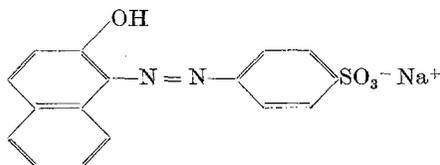
⁵ Zusammenfassende Darstellung über Messung und Anwendung der Absolutintensität, vgl. O. Kratky, *Z. analyt. Chem.* **201**, 161 (1964); O. Kratky, *Progr. in Biophysics* **13**, 105 (1963).

⁶ O. Kratky, G. Porod und L. Kahovec, *Z. Elektrochem.* **55**, 53 (1951).

⁷ O. Kratky, I. Pilz und P. J. Schmitz, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 24 (1966).

In ähnlicher Weise ergibt sich bei stäbchenförmigen Teilchen die Masse pro Längeneinheit M_q und bei blättchenförmigen die Masse pro Flächeneinheit M_a aus der Absolutintensität⁸ der auf den Winkel null extrapolierten Größen $I\vartheta$ bzw. $I\vartheta^2$. Unter Annahme parallelepipedischer Gestalt findet man aus M , M_q und M_a sofort die Länge l_M , die Breite b_M und die Fläche F_M .

β -Naphtholorange hat die Formel:



Das aus der Bruttozusammensetzung des Farbstoffs $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$ berechnete Molekulargewicht beträgt $M_1 = 350$.

Der Farbstoff, der außer 5 Mol Kristallwasser zusätzlich 4% Wasser enthielt, wurde vor der Einwaage einige Tage bei 65° C über P_2O_5 im Vak. getrocknet. Das Kristallwasser (5 Mol) bleibt unter diesen Bedingungen gebunden.

Die Röntgenuntersuchung wurde in wäßriger und in 0,1 *m*-KCl-Lösung vorgenommen, die Farbstoffkonzentrationen variierten in diesen Meßreihen von $c = 0,1$ bis 1 g/100 ml.

In den Tab. 1 und 2 sind die zahlenmäßigen Ergebnisse der Auswertung zusammengestellt, wobei die Streuungsäquivalenz mit parallelepipedischen Teilchen unterstellt wurde. Die noch nicht erläuterten Buchstaben haben folgende Bedeutung: f_M ist der aus M und M_1 berechnete Assoziationsgrad, R der Streumassenradius des Gesamtteilchens, R_q der des Querschnittes normal zur größten Dimension, R_F der der Fläche in der Ebene normal zur kleinsten Dimension, l_R , b_R und d die aus den Streumassenradien berechneten linearen Dimensionen von Länge, Breite und Dicke, F_R das Produkt von l_R und b_R , und f_R der aus $\frac{F_R \cdot M_a}{M_1}$ errechnete Assoziationsgrad.

Aus den vorliegenden Tabellen sind folgende Feststellungen zu entnehmen:

1. In wäßriger Lösung sind die Assoziationsgrade sehr niedrig, die Extrapolation auf die Konzentration null führt genau auf 1, d. h. auf den monomeren Lösungszustand.

Diese Ergebnisse stimmen mit den schon früher von *Milicevic* und *Eigenmann*² erhaltenen quantitativ überein.

⁸ O. Kratky und G. Porod, in: Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, herausgeg. von H. A. Stuart, Springer-Verlag, Berlin 1953, S. 515; vgl. auch O. Kratky, Angew. Chem. 72, 467 (1960).

2. In 0,1 *m*-KCl-Lösung führt die Extrapolation auf die Konzentration null ebenfalls auf Einzelmoleküle, mit wachsender Konzentration steigt der Assoziationsgrad f aber viel rascher an als in wäßriger Lösung. Dieses

Tabelle 1. Lösungsmittel Wasser

	1	2	3
c	0,212	0,418	1,015
M	420	590	1020
f_M	1,2	1,7	2,9
M_q	—	—	32
R	6,3	7,9	10,1
R_q	—	—	5,4
R_F	5,0	6,9	9,3
l_R	—	—	30
l_M	—	—	32
b_R	—	—	13
b_M	—	—	8,3
d	13,5	13,5	13,5
F_R	—	—	390
F_M	—	—	260
f_R	—	—	4,1
F_R/f_R	—	—	96

Tabelle 2. Lösungsmittel 0,1 *m*-KCl-Lösung

Nr.	4	5	6	7	8	9
c	0,103	0,216	0,371	0,515	0,757	1,037
M	1040	1970	2950	3960	5350	6200
f_M	3,0	5,6	8,4	11,3	15,3	17,7
M_q	24	37	55	64	75	90
R	11	15	17	20	23	25
R_q	5,6	6,9	7,2	7,4	8,1	8,9
R_F	10,3	14,5	16,6	19,6	22,7	24,7
l_R	33	46	54	64	75	81
l_M	42	53	54	62	71	69
b_R	13	20	21	22	25	27
b_M	6,2	9,6	14,3	16,6	19,4	23,3
d	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
F_R	430	920	1130	1410	1875	2190
F_M	265	510	765	1025	1390	1610
f_R	4,5	9,7	11,9	14,9	19,8	23,1
F_R/f_R	95	95	95	95	95	95

Ergebnis stimmt mit den Angaben von *Frank*³ sowie *Alexander* und *Stacey*⁴ qualitativ überein.

3. Aus den Streumassenradien erhält man Teilchen, deren eine Dimension (Dicke d) stets 13,5 Å und deren entsprechende Masse pro

Flächeneinheit M_a stets $3,86 \pm 0,3$ beträgt. Da die größte Dimension des Farbstoffmoleküls nach dem *Stuartmodell* etwa 14 \AA entspricht, ist eine Aneinanderlagerung senkrecht zu dieser Dimension anzunehmen. Tatsächlich findet man normal zu d eine Fläche F_R der Teilchen, die proportional der Wurzel aus dem Assoziationsgrad f ist. Dieser Zusammenhang führt zur Vorstellung, daß das Wachstum bei zunehmendem Assoziationsgrad nach Länge und Breite ziemlich gleichmäßig erfolgt.

4. Aus den Tabellen entnimmt man, daß durchwegs $F_R > F_M$. Dieser Umstand ist aus der Polydispersität des Systems zu verstehen, denn die Streumassenradien stellen das *Z-Mittel*, die Gewichte (M , M_F) das *Gewichtsmittel* dar.

Interessant ist die Betrachtung des Flächenbedarfs F_R/f_R eines Moleküls im Assoziat. Der erhaltene Wert von 95 \AA^2 ist bemerkenswert groß. Wir erkennen dies, indem wir den Volumsbedarf des Einzelmoleküls im Aggregat von $13,5 \cdot 95 = 1280 \text{ \AA}^3$ mit dem partiellen spezifischen Volumen des Einzelmoleküls vergleichen. Dieses ergibt sich mit $\bar{v}_1 = 0,52$ und $M_1 = 350$ zu 302 \AA^3 . Es liegen danach auffallend lockere Aggregate vor, für deren Zusammenhalt nicht ohne weiteres eine fundierte Erklärung gegeben werden kann.

Der CIBA AG sagen wir für die Anregung zu dieser Untersuchung und ihre Unterstützung sowie die Überlassung der gereinigten Präparate unseren verbindlichsten Dank.

Der Österreichische Forschungsrat hat uns apparative Hilfsmittel zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.