

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 2 · Seite 57–90 · 21. Januar 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Gekoppelte Vorgänge beim Färbeprozeß

Von Dr. W. LUCK*)

Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin & Soda-Fabrik, AG., Ludwigshafen am Rhein

Die Erfolge der Textilchemie wurden meist mit Hilfe chemischer Methoden erreicht. Erst in letzter Zeit werden textilchemische Probleme mehr und mehr auch physikalisch-chemisch untersucht. Da es sich hierbei meist nicht um Einzelprozesse handelt, ist eine exakte quantitative Untersuchung sehr erschwert. Die vorliegende Arbeit soll die große Zahl der bei einer textilchemischen Färbung neben-einander ablaufenden Vorgänge einzeln erkennen lassen und die Wirkung ihrer gegenseitigen Kopplung untersuchen. Zugleich liegt damit ein Beispiel für den experimentell wenig untersuchten Fall gekoppelter Reaktionen vor, wie sie vor allem auch in der Biochemie, bei Reaktionen in Lösungen oder bei der Katalyse eine Rolle spielen.

A. Überblick

Abb. 1 gibt einen Überblick über die große Zahl von Vorgängen, an die wir beim Färben denken müssen. Der Hauptvorgang ist die Wechselwirkung des Farbstoffes mit der Faser (1). Sie kann physikalisch-chemisch durch die thermodynamische Affinität beschrieben werden. Die Affinität sagt uns, wie groß die Farbstoff-Konzentration in der Faser-Randzone im Verhältnis zur Farbstoff-Konzentration in der Farbflotte ist. Im Gleichgewichtszustand, den wir beim Färben allerdings nicht immer erreichen, wird die Randkonzentration gleich sein der Farbstoff-Konzentration im Faserinnern.

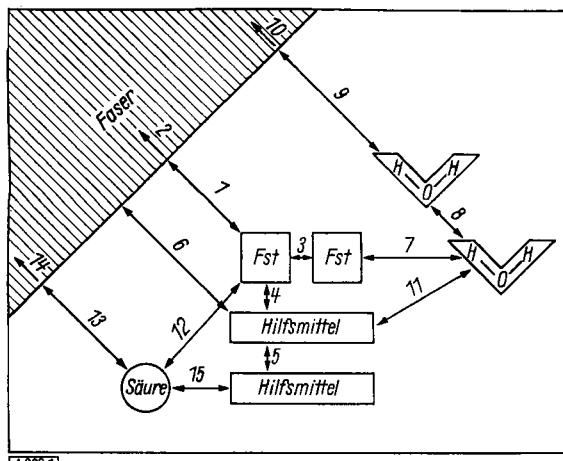
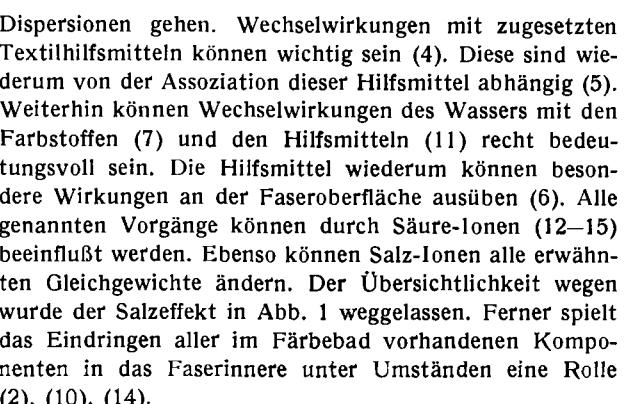
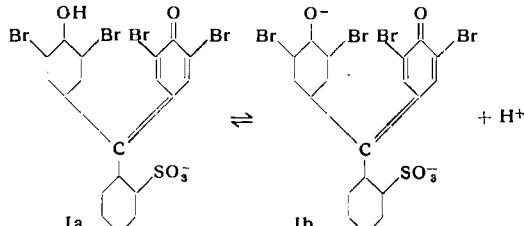


Abb. 1. Gleichgewichte im Färbebad

Für viele Eigenschaften der Färbung ist das Eindringen des Farbstoffes in das Faserinnere (2), also die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht eingestellt wird, maßgebend. Die Kinetik des Färbens wird nun durch alle in Abb. 1 eingetragenen Vorgänge 1 bis 14 beeinflußt. Zunächst muß man die Assoziation des Farbstoffs beachten (3); sie kann bis zu kolloidalen Teilchen in Farbstoff-



Man kann diese Teilvorgänge mit spektroskopischen Hilfsmitteln weitgehend untersuchen. Wir nehmen als Modellfarbstoff das als Indikator bekannte Bromphenolblau (I) und verfolgen sein Verhalten bei diesen Teilprozessen.



B. Die Gleichgewichte in der Lösung

1. Wechselwirkung Farbstoff - Protonen

Je nach dem p_H -Wert der Lösung, in der wir Bromphenolblau auflösen, ist die OH-Gruppe dissoziiert oder nicht. Wir können dies im Spektrum beobachten und bedienen uns hierzu eines registrierenden Cary-Spektralphotometers Modell 14. Dieses vergleicht die Lichtintensität I nach Durchlaufen einer mit der zu untersuchenden Farbstofflösung gefüllten Absorptionsküvette mit der Lichtintensität I_0 , die eine gleich lange, nur mit reinem Lösungsmittel gefüllte Küvette durchläßt. Das Gerät registriert

^{*)} Erweiterte Fassung eines Vortrags auf der internationalen Tagung der europäischen Molekülspektroskopiker am 12. Juli 1957 in Freiburg/Brsq.

direkt die Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$. Abb. 2 zeigt Absorptionspektren von Bromphenolblau in Abhängigkeit vom p_H der Lösung.

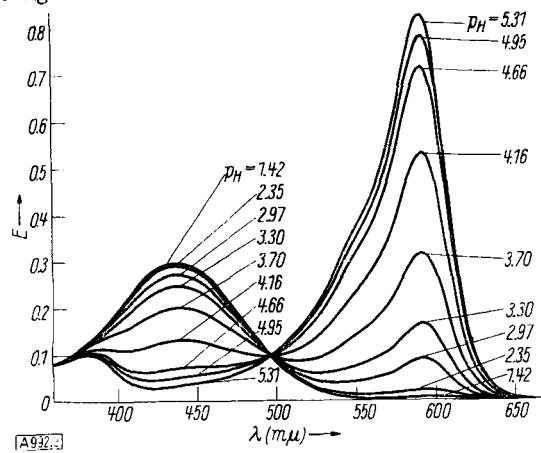


Abb. 2. Dissoziation von Bromphenolblau

Im sauren Bereich besitzt das undissozierte Molekül bei 438 mμ eine Absorptionsbande, während im alkalischen Bereich eine Bande bei 590,5 mμ auftritt. Da wir aus dem Spektrum die Konzentration an undissozierten ($FstH$, Ia) und dissozierten Farbstoffmolekülen (Fst^\ominus , Ib) entnehmen können, lässt sich die Konstante K dieses Dissoziations-Gleichgewichtes (1) aus dem Spektrum berechnen.



Die Protonen-Konzentration $[H^+]$ (bzw. $[H_3O^+]$) ist durch den Puffer definiert.

Für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) erhalten wir bei 25 °C den Wert (Ableitung s. S. 63).

$$(2) \quad K_1 = 1 \cdot 10^{-4} = \frac{[Fst^\ominus] \cdot [H^+]}{[FstH]}$$

Durch die Gegenwart des Puffers bestehen schon zwei gekoppelte Reaktionen zwischen dem Farbstoff-Dissoziationsgleichgewicht und dem bekannten Gleichgewicht des Puffersystems. Wir verwenden im p_H -Bereich von 1,2 bis 4,96 Citrat-Puffer und für p_H -Werte über 4,96 Phosphat-Puffer.

2. Wechselwirkung Farbstoff - Wasser

Die Wechselwirkung des Farbstoffes mit den Wasser-molekülen können wir beobachten, indem wir schrittweise das Wasser durch organische Lösungsmittel ersetzen. Abb. 3 zeigt das Spektrum von Bromphenolblau in Tetrahydrofuran-Wasser-Mischungen verschiedener Zusammensetzung.

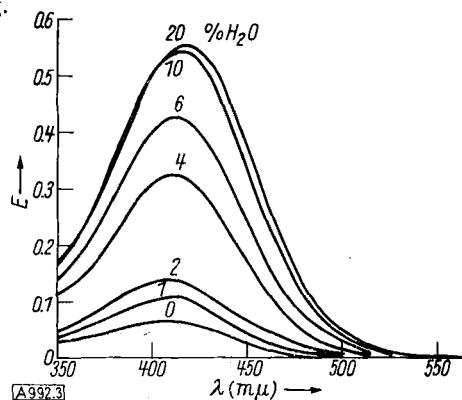


Abb. 3. Bromphenolblau in Tetrahydrofuran-Wasser-Mischungen

In reinem Tetrahydrofuran finden wir nur eine ganz schwache Absorptionsbande, die Lösungen sind dementsprechend fast farblos. Das Tetrahydrofuran wurde vorher sorgfältig getrocknet, um den Wassergehalt definiert angeben zu können. Wenn die Trocknung und die Beseitigung

von Peroxyden noch extremer durchgeführt worden wäre, würde wahrscheinlich auch die kleine Restbande verschwinden. Für unsere Untersuchungen ist dies jedoch ohne Bedeutung. Interessant ist jedenfalls folgendes: bis zu 20% H_2O -Zusatz beobachteten wir nur die saure Absorptionsbande, die sonst erst bei $p_H < 4$ auftritt. Erst bei höheren Wasser-zusätzen erscheint, wie Abb. 4 zeigt, die alkalische Bande, während die saure Bande zurückgedrängt wird.

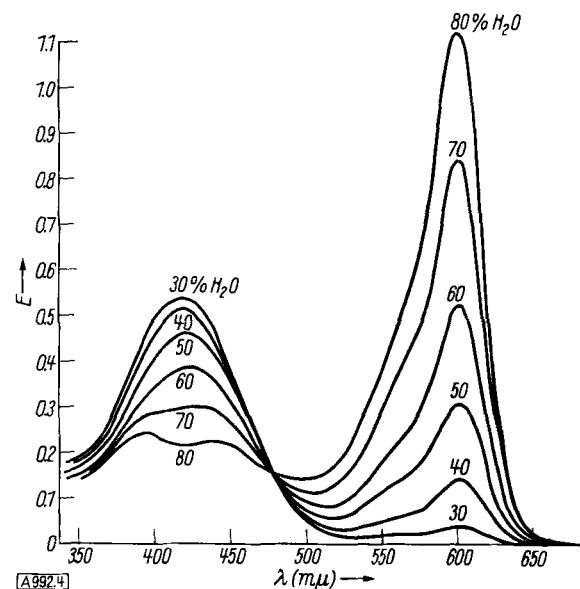
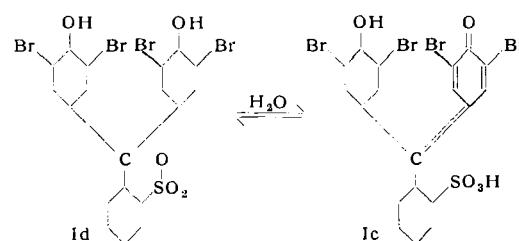


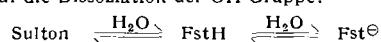
Abb. 4. Bromphenolblau in Tetrahydrofuran-Wasser-Mischungen

Diese Erscheinung kann folgendermaßen gedeutet werden: In dem wasserfreien Lösungsmittel ist der Sulton-Ring geschlossen (I d)¹⁾.



Durch Wasserzusatz öffnet er sich, wobei die fargebende chinoide Struktur (Ic) des Farbstoffes auftritt. Die SO_3H -Gruppe ist nach früheren Untersuchungen in wäßrigen Lösungen dissoziert. Die Dissoziation der phenolischen OH-Gruppe ist stark lösungsmittelabhängig, daher erscheint bei geringem Wasserzusatz zuerst die saure Bande, entsprechend der undissozierten OH-Gruppe. Das Wasser wirkt also in zweifacher Hinsicht, nämlich

1. Aufspaltung des Sulton-Ringes
2. Einfluß auf die Dissoziation der OH-Gruppe:



So haben wir in Methanol die Dissoziationskonstante des Bromphenolblaus bei 20 °C zu $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ und in Methanol/ H_2O -Mischungen vom Molverhältnis 1:1 zu $K_1 = 7,3 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Zur Deutung dieses Lösungsmittelleffektes kann man an die Erniedrigung der Dissoziation bei kleineren Dielektrizitätskonstanten in Lösungsmitteln denken. Nach Kolthoff²⁾ ist mit der Säuredissoziation in Wasser die Bildung von H_3O^+ -Ionen aus H^+ gekoppelt. Die Spektren lassen die unterschiedliche Wechselwirkung

¹⁾ R. C. Gibbs u. C. V. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 50, 2800 [1928].

²⁾ I. M. Kolthoff: Säure - Basen - Indikatoren, Berlin 1932; Der Gebrauch von Farbindikatoren, Berlin 1926.

Farbstoff-Lösungsmittel und Farbstoff-Wasser auch aus den recht beträchtlichen Wellenlängen-Verschiebungen der Bandenmaxima erkennen.

3. Wechselwirkung Farbstoff - Farbstoff

Die bisher besprochenen Ergebnisse haben gezeigt, daß das Elektronen-System des Farbstoffes stark umgebungsabhängig ist. Wassermoleküle oder H_3O^+ -Ionen können eine völlige Umordnung des „Elektronengases“ bringen. Bei steigender Eigenkonzentration des Farbstoffes wird die Umgebung erneut geändert. Wir müssen also prüfen, ob die Begegnung zweier Farbstoff-Moleküle nicht ebenso die äußeren Elektronen beeinflussen kann und damit die Reaktivität modifiziert. Auch diese Frage läßt sich durch Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Spektrums beantworten (Abb. 5).

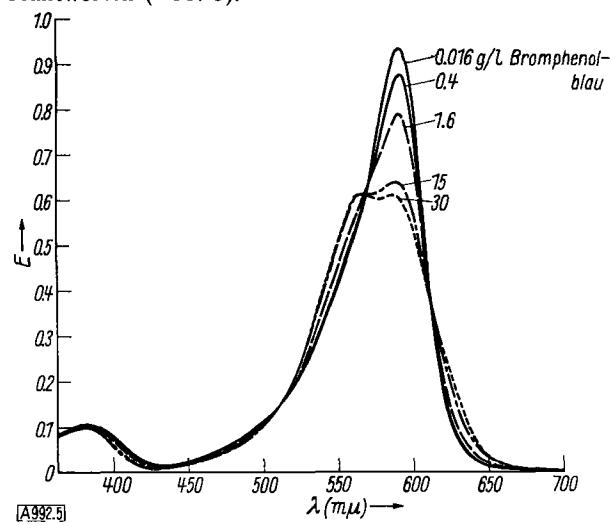


Abb. 5. Bromphenolblau-Assoziation; $p_H = 7,97$; $20^\circ C$; m/3 Phosphat-Puffer

Bei der Konzentrationserhöhung vermindern wir die Schichtdicke der Absorptionsküvette im Spektralphotometer so, daß das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke konstant bleibt. Die zu höheren Konzentrationen gehörenden Kurven der Abb. 5 wurden also mit entsprechend kleineren Schichtdicken aufgenommen. Nach dem Beerschen Absorptionsgesetz ist die Extinktion durch das Produkt aus Konzentration c und Schichtdicke ϵ und der Molekülkonstanten ϵ gegeben:

$$(3) \quad E = \epsilon \cdot c \cdot z$$

Lassen wir das Produkt $c \cdot z$ unter beliebiger Variation der beiden Faktoren konstant, so müste nach dem Beerschen Gesetz die Extinktion konstant sein. Würden bei der Konzentrationsvariation keine Änderungen des fargebenden Systems im Molekül eintreten, dann müssten unter diesen Voraussetzungen alle Kurven verschiedener Konzentration der Abb. 5 zusammenfallen.

Wie Abb. 5 zeigt, ist für Bromphenolblau das Beersche Gesetz jedoch ungültig. Wir beobachten bei hohen Farbstoff-Konzentrationen das Auftreten einer neuen Bande bei $565 \text{ m}\mu$, während die ursprüngliche Bande bei $590,5 \text{ m}\mu$ zurückgedrängt wird. Nach Untersuchungen von Förster und König⁹⁾ am ähnlich gebauten Eosin entspricht die neue kurzwellige Bande der Absorption eines Assoziates (Fst)₂ aus zwei Farbstoff-Molekülen und die in verdünnten Lösungen auftretende Bande dem monomeren Molekül Fst. Die Gleichgewichtskonstante K_D für die Dimeren-Bildung kann graphisch oder auch rechnerisch aus diesen Spektren ermittelt werden.

Wir bezeichnen im folgenden molare Konzentrationen in Mol/l durch große Buchstaben in eckigen Klammern und Gewichtskonzentrationen in g/l durch c mit dem entsprechenden Index. Für das Gleichgewicht

$$(4) \quad 2 \text{ Fst} \not\equiv \text{Fst}_2$$

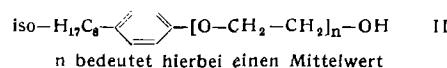
³⁾ Th. Förster u. E. König, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 344 [1957].

können wir aus dem Spektrum sowohl $[Fst]$ als auch $[Fst_2]$ entnehmen und erhalten daraus die Gleichgewichtskonstante K_D zu:

$$(5) \quad K_D = \frac{[Fst]^2}{[Fst_0]} = 7,16 \cdot 10^{-3} \text{ (20 }^{\circ}\text{C, } p_H = 7,97).$$

4. Wechselwirkung Hilfsmittel - Hilfsmittel

Die Farbstoff-Moleküle werden im Färbebad neben den besprochenen Wechselwirkungen mit ihresgleichen, mit Wasser-Molekülen oder mit Protonen noch durch zugesetzte Textilhilfsmittel beeinflußt. Durch letztere kann der Färber das „Interesse“ des Farbstoffes für die Faser erniedrigen oder verstärken. Wir wollen uns auf die Behandlung nicht-ionogener Hilfsmittel beschränken, da die Wirkungsweise ionogener Produkte bereits besser bekannt ist. Als Beispiel nicht-ionogener Hilfsmittel seien p-iso-Octylphenol-polyäthylenglykol-äther (II) ausgewählt.



Derartige Stoffe kürzen wir im folgenden durch O-ÄO-n ab. Sie bestehen aus hydrophoben und hydrophilen Teilen und neigen daher zur Assoziat-Bildung, die wir kennen müssen, um die Wechselwirkung mit Farbstoff-Molekülen besser zu verstehen. Der Phenol-Rest erlaubt den Versuch, die Eigenassoziation dieser Hilfsmittel spektroskopisch im UV zu erkennen.

In der Tat zeigt sich in den Spektren der wäßrigen Lösungen von O-ÄO-n auch hier eine Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Abb. 6 zeigt als Beispiel die UV-Spektren

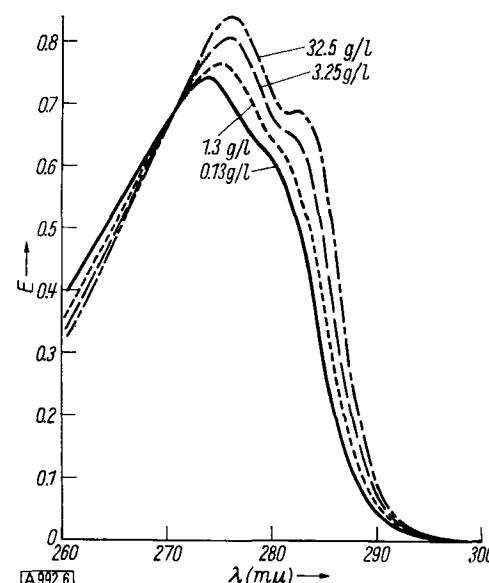


Abb. 6. p-Isooctylphenol + 25 ÄO; c · d = 0,65 [g · cm · l⁻¹]

des 25-fach äthoxylierten Octylphenols. Mit steigender Konzentration entsteht bei 283 m μ eine neue Bande, deren Extinktion im Maximum in Abb. 7 (s. S. 60) gegen den Logarithmus der Einwaagekonzentration $c_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/l] aufgetragen ist (für $c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot d = \text{konst.}$). Wir versuchen dies durch ein Assoziationsgleichgewicht von m Monomeren (Mon) zu einer m -fachen Mizelle (Mi) zu deuten:

(6) $m \cdot \text{Mon} \rightleftharpoons M$

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion sei K_{Mi} ,

$$(7) \quad K_{Mi} = \frac{[Mon]^m}{[Mi]} .$$

Es liegt die Deutung nahe, daß die partialmoment-losen hydrophoben Reste sich aneinander lagern.

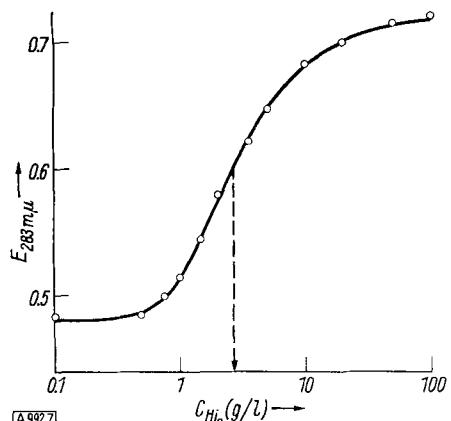


Abb. 7. Extinktion der Mizellbande für p-Isooctyl-phenol + 40 Mol Äthylenoxyd. m/15 PO₄-Puffer; pH 7,97; 20°C; nach 70 h

Die Menge an Hilfsmittel c_{Mi} [g/l], die in der assoziierten Form vorliegt, lässt sich aus Abb. 7 nach Gleichung (8) berechnen⁴⁾

$$(8) \quad c_{\text{Mi}} = \frac{E_c - E_0}{E_\infty - E_0} \cdot c_{\text{Hi}_0}$$

E_c = Extinktion für $c_{\text{Hi}_0} \rightarrow 0$

E_∞ = Extinktion für $c_{\text{Hi}_0} \rightarrow \infty$

In Abb. 8 ist die nach (8) berechnete Mizellkonzentration in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration c_{Hi_0} aufgetragen. Mit eingezeichnet ist der verbleibende Rest an

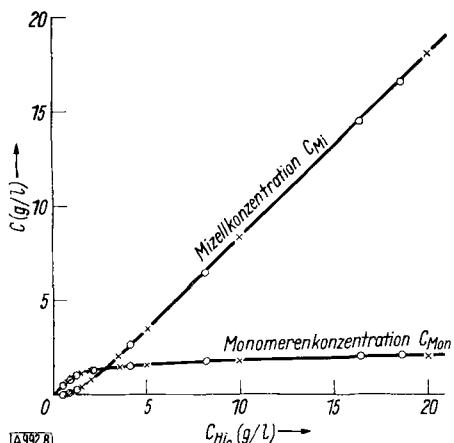


Abb. 8. Mizellkonzentration und Monomerenkonzentration, p-Isooctylphenol + 40 Mol Äthylenoxyd. m/15 PO₄-Puffer; pH 7,97; 20°C
x = experimentell; ○ = berechnet mit $K_{\text{Mi}} = 9,17 \cdot 10^{-16}$; m = 6.

Monomeren c_{Mon} . Unter Annahme der Gültigkeit der Gleichung (6) erhält man für das Molgewicht M_{Mi} der Mizelle, für den Assoziationsgrad $m^5)$ und für K_{Mi} die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte.

	$\text{pH} = 7,97$		$\text{pH} = 1,42$
	$m = 15$ Phosphat-Puffer	$m = 3$ Phosphat-Puffer	$m = 10$ Citrat-Puffer
M_{Mi}	11800	11800	10810
m	6	6	5,5
K_{Mi}	$9,17 \cdot 10^{-16}$	$3,77 \cdot 10^{-18}$	$7,3 \cdot 10^{-14}$
$K_{\text{Mi}}, \text{Gew.}$	5,4	$1,85 \cdot 10^{-2}$	6,07

Tabelle 1. Mizellbildung O-ÄO-40 20°C

In Abb. 8 sind die für $m = 6,0$ und $K_{\text{Mi}} = 9,17 \cdot 10^{-16}$ zu erwartenden Mizell-Konzentrationen mit eingezeichnet worden. Sie stimmen gut mit den Experimenten überein. Wir haben damit eine brauchbare Vorstellung für die Assoziation derartiger Hilfsmittel erhalten. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Mizellbildung etwas pH -abhängig ist.

⁴⁾ W. Luck, J. Soc. Dyers Colourists, im Druck.

⁵⁾ Auswertung nach G. Scheibe, Kolloid-Z. 82, 1 [1938].

Die Hilfsmittel-Assoziation ist naturgemäß eng gekoppelt mit der Wechselwirkung mit Wassermolekülen, da die Mizellgröße durch die Stärke der Hydrophobie des hydrophoben Restes und durch die Stärke der Wasserlöslichkeit des hydrophilen Restes bedingt ist. Die letztere Wechselwirkung zeigt sich bei der Beobachtung des Trübungspunktes dieser Stoffe beim Erwärmen. Beim Steigern der Temperatur werden die Brücken zu den Wassermolekülen mehr und mehr geschwächt, bis bei der Trübungstemperatur die Wasserlöslichkeit zu gering geworden ist.

Eine nicht-ionogene Mizellbildung wurde schon von einigen Autoren⁶⁾ gefunden. Bei O-ÄO-10 ließ sich die Mizellgröße (Molgewicht) mit Hilfe der Lichtstreuung zu 90000 abschätzen⁷⁾. Unsere Methode gestattet die Bestimmung nicht-ionogener Mizellen mit der hohen spektroskopischen Genauigkeit. Auch in organischen Lösungsmitteln wurden Mizellbildungen an derartigen nicht-ionogenen Stoffen gefunden^{8,14)}. Die Lichtstreuung ergab für Monoglyceride der Fettsäuren je nach Lösungsmittel Mizell-Molgewichte von 2000 bis 400000^{8,14)}.

Unsere neue Methode, die Mizellbildung zu studieren, lässt eine Erklärung der sogenannten „kritischen Konzentration“ oberflächenaktiver Substanzen zu. Die Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration fällt zunächst, um von der kritischen Konzentration c_{kr} ab konstant zu werden. Ein Vergleich zwischen Messungen der Oberflächenspannung an unseren O-ÄO-n-Produkten und den Spektren zeigt, daß die kritische Konzentration in dem Bereich liegt, bei dem das Assoziationsgleichgewicht (6) so weit nach rechts verschoben ist, daß weitere Substanz-Zugaben nur zur Mizell-Bildung führen. Von c_{kr} ab ist die Monomeren-Konzentration fast konstant. Die Oberflächenspannungs-Kurve geht daher parallel zum Monomerengehalt. Für Mizellen ionogener Produkte haben schon Jones, Bury und Philipoff⁹⁾ die kritische Konzentration aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitet.

5. Wechselwirkung Farbstoff - Hilfsmittel

Das Spektrum von Farbstoff-Lösungen verschiedener Hilfsmittel-Gehaltes (Abb. 9) verrät uns, daß die Farbstoff-Moleküle ein reges Interesse für die Hilfsmittel-Moleküle

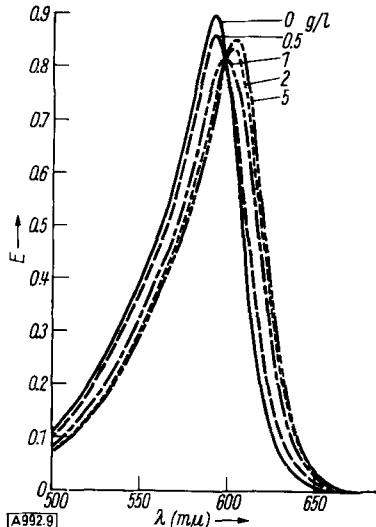


Abb. 9. Bromphenolblau 7,5 mg/l in m/15 PO₄-Puffer (pH 7,97) bei wechselndem Gehalt an p-Isooctylphenol + 25 Mol Äthylenoxyd (20°C)

entwickeln. In den Farbstoff-Lösungen beobachten wir mit wachsenden Hilfsmittel-Konzentrationen das Entstehen einer neuen Bande, die im Gegensatz zu der dimeren Farbstoff-Bande (Abb. 5) langwellig gegenüber der Monomeren-

⁶⁾ E. Gorink u. J. W. McBain, J. Amer. chem. Soc. 69, 334 [1947]; S. S. Marsden u. J. W. McBain, J. physic. Chem. 52, 110 [1948].

⁷⁾ L. M. Kushner u. W. D. Hubbard, J. physic. Chem. 58, 1165 [1954].

⁸⁾ J. H. Schulman, R. Matalon u. M. Cohen, Disc. Faraday Soc. 11, 117 [1951]; P. Debye u. W. Prins, J. Colloid Sci. 13, 86 [1958].

a) P. Debye u. H. Coll, Techn. Report Nr. 2, Naval Research Contr. Nr. 401 (17) [1959].

⁹⁾ E. R. Jones u. Ch. R. Bury, Philos. Mag. 4 (7), 841 [1927]; W. Philippoff, Discuss. Faraday Soc. 11, 98 [1951].

Banden verschoben ist. Interessanterweise schneiden sich alle Kurven der Abb. 9 in einem „isosbestischen“ Punkt, der als Kriterium für das Vorliegen eines einfachen Gleichgewichts anzusehen ist¹⁰⁾.

Die Experimente sind gut durch die Annahme zu deuten, daß die Farbstoff-Moleküle sich an die Hilfsmittel-Mizellen anlagern:



Wir definieren für die Reaktion eine Gleichgewichtskonstante K_A , Gew. (bezogen auf Gewichts-Konzentrationen in g/l)

$$(10) \quad K_{A, \text{Gew.}} = \frac{c_{Fst} \cdot c_{Mi_0}}{c_A}$$

Zur Auswertung der Gleichung (10) benötigen wir die freie Mizellenkonzentration c_{Mi_0} , die nicht durch Farbstoff gebunden ist. Wir kennen zunächst jedoch nur die Einwaagekonzentration c_{Mi_0}' der Mizellen. Vernachlässigen wir den Unterschied zwischen c_{Mi_0} und c_{Mi_0}' , so können wir die Größe $\bar{K}_{A, \text{Gew.}}$

$$(11) \quad \bar{K}_{A, \text{Gew.}} = \frac{c_{Fst} \cdot c_{Mi_0}'}{c_A}$$

direkt aus Abb. 10 bestimmen.

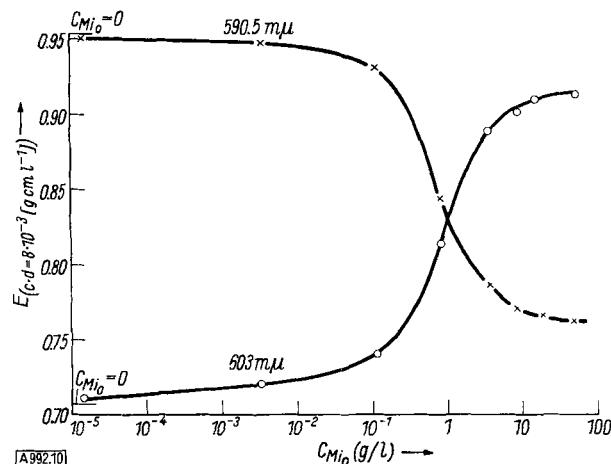


Abb. 10. Bromphenolblau 40 mg/l; m/15 PO₄-Puffer; pH 7,97; p-Iso-octylphenol + 40 Mol Äthylenoxyd; 20 °C

Die Experimente zeigen, daß 1 Mol Farbstoff 1 Mol Hilfsmittel-Mizellen besetzt. Daher müssen wir von der Anfangskonzentration an Mizellen $[Mi_0]$ einfach die Konzentration $[A]$ der gebildeten Anlagerungsverbindung abziehen, um die freie Mizell-Konzentration $[Mi]$ zu erhalten:

$$(12) \quad [Mi] = [Mi_0] - [A].$$

Würde ein Farbstofmolekül nur den Bruchteil $\frac{1}{x}$ einer Mizelle besetzen, so würde gelten:

$$(13) \quad [Mi] = [Mi_0] - \frac{1}{x} [A].$$

Bilden wir die Gleichgewichtskonstante der Anlagerung in molarem Maß K_A :

$$(14) \quad K_A = \frac{[Fst] \cdot [Mi]}{[A]}$$

so können wir (13) in (14) einsetzen:

$$(15) \quad K_A = \frac{[Fst] \cdot ([Mi_0] - \frac{1}{x} [A])}{[A]}$$

Für eine ganz bestimmte Einwaage $[Mi_0]'$ ist

$$(16) \quad [Fst] = [A] = \frac{1}{2} [Fst_0]$$

In der Abb. 10 ist $[Mi_0]'$ die Einwaagekonzentration, bei der die Anlagerungs-Bande ihre halbe Intensität erreicht hat. Für dieses $[Mi_0]'$ gilt dann nach (16) und (15)

$$(17) \quad K_A = [Mi_0]' - \frac{1}{x} [A] \\ = [Mi_0]' - \frac{1}{2x} [Fst_0]$$

¹⁰⁾ H. L. Schläfer u. O. Kling, diese Ztschr. 68, 667 [1956]; G. Kortüm: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 34.

Gehen wir wieder zu Gewichtskonzentrationen c_{Mi_0} und c_{Fst_0} über und bezeichnen das Molgewicht der Mizelle mit M_{Mi} und das des Farbstoffes mit M_{Fst} , so ergibt sich

$$(18) \quad K_A = \frac{c'_{Mi_0}}{M_{Mi}} - \frac{1}{2x} \cdot \frac{c_{Fst_0}}{M_{Fst}}$$

und daraus

$$(19) \quad K_A \cdot M_{Mi} + \frac{1}{2x} \cdot \frac{M_{Mi}}{M_{Fst}} \cdot c_{Fst_0} = c'_{Mi_0}$$

Wir erhalten die gesuchten Größen K_A , M_{Mi} und x dadurch, daß wir für verschiedene Farbstoff-Einwaagen c_{Fst_0} die Hilfsmittel-Einwaage c'_{Mi_0} bestimmen, bei der die Konzentration an freiem Farbstoff gleich der Konzentration an angelagertem Farbstoff ist. c'_{Mi_0} ist identisch nach Gleichung (11) mit $\bar{K}_{A, \text{Gew.}}$. Derartige Messungen zeigt die Abb. 11. Wie wir sehen, ist die lineare Abhängigkeit

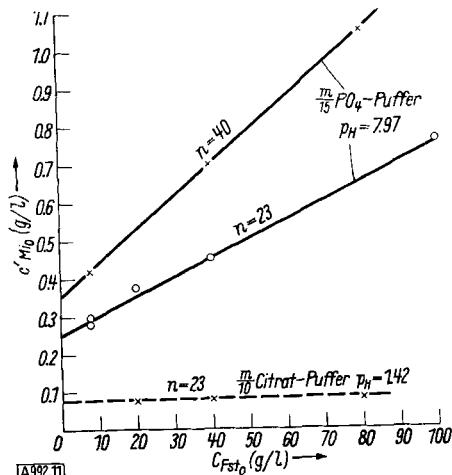


Abb. 11. Abhängigkeit der Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung von der Farbstoffeinwaage bei 20 °C für p-Iso-octyl-phenol + n Mol Äthylenoxyd

von c'_{Mi_0} von der Einwaage c_{Fst_0} recht gut erfüllt. Tabelle 2 zeigt die für O-ÄO-40 bei 20 °C aus dem Anstieg und dem Achsenabschnitt dieser Geraden bestimmten Werte:

	pH = 7,97	
	m/15 Phosphat-Puffer	m/3 Phosphat-Puffer
M_{Mi}	11700	11340
m	~ 6	5,8
K_A	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$
$K_{A, \text{Gew.}}$	0,35	0,138

Tabelle 2. Gemessene Konstanten der Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung für O-ÄO-40

Ein Vergleich der mit der Farbstoff-Methode bestimmten $\frac{M_{Mi}}{x}$ -Werte nach Tabelle 2 mit den UV-spektroskopisch bestimmten Mizell-Molgewichten (vgl. S. 60) zeigt, daß für $pH = 7,97 x = 1$ ist, daß also ein Farbstoff-Molekül eine Mizelle besetzt. Gleichzeitig gibt die gute Übereinstimmung des nach den beiden ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Mizell-Molgewichtes einen Hinweis, daß unsere Annahmen die komplizierten Erscheinungen recht gut beschreiben können. Wir haben hiermit wohl auch eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung in einem weiten und schwer zugänglichen Meßbereich gewonnen. Unser Verfahren ist außerdem geeignet, bei hydrophilen Kolloiden das Molgewicht von Mizellen ohne die Hydrathülle zu bestimmen. Bei der Berechnung der Farbstoff-Anlagerung wurde vernachlässigt, daß durch die Bildung von Anlagerungsverbindungen Mizellen aus monomeren Hilfsmittelmolekülen neu nachgebildet werden können. Diese Vernachlässigung der Kopplung des Mizellbildungs-Gleichgewichts mit dem Farbstoff-Mizell-Gleichgewicht erscheint uns aber statthaft.

Über die Art der Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung haben wir bisher nichts ausgesagt. Wir wollen offen lassen, ob eine echte chemische Anlagerungsverbindung vorliegt, oder ob man die Anlagerung mehr als ein Verteilungsgleichgewicht des Farbstoffes zwischen der wässrigen Phase und der Mizell-Phase auffassen will. Im letzteren Fall können ähnliche Formeln aufgestellt werden, wenn man annimmt, daß beim Verteilungsgleichgewicht die vom Farbstoff besetzten Mizell-Bereiche für eine weitere Verteilung ausfallen.

Die Mizell-Bildung und die Farbstoff-Anlagerung sind nicht abhängig vom Phenolrest der Octylphenole. Bei den äthoxylierten Spermölalkohol-Derivaten konnten wir ganz ähnliche Wechselwirkungen zum Bromphenolblau nachweisen¹¹⁾. Im alkalischen Bereich hatten wir dabei je nach Äthylenoxydgehalt 7 bis 12 Hilfsmittel-Moleküle pro Mizelle angenommen.

Alle unsere bisherigen Messungen der Farbstoff-Dimerisierung und der Hilfsmittel-Effekte bezogen sich auf Pufferlösungen vom p_H 7,97. Da die Reaktivität des Farbstoffes entscheidend durch die anwesenden H_3O^+ -Ionen beeinflußt wird, haben wir auch im sauren p_H -Bereich gemessen, mit dem Ergebnis, daß die Mizell-Bildung des reinen Hilfsmittels durch den p_H kaum geändert wird. Dagegen erhalten wir folgende Werte für die Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung (Tabelle 3):

	$\frac{m}{10}$ Citrat-Puffer
$\frac{M_M}{x}$	< 150
K_A , Gew.	0,054

Tabelle 3. Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung; 20 °C, $p_H = 1,42$, für O-AO-40

Für die undissoziierten Farbstoff-Moleküle finden wir im Gegensatz zu den Messungen im alkalischen Bereich für die Anlagerung an p-iso-Octylphenol-polyäthylenglykol-äther nur eine sehr geringe Abhängigkeit der Anlagerungskonstanten K_A , Gew. von der Farbstoffeinwaage.

Etwas Ähnliches hatten wir früher bei den Anlagerungsverbindungen des Bromphenolblaus an Polyvinyl-pyrrolidon beobachtet. Dort konnten schon im alkalischen Bereich mehrere Farbstoffmoleküle an ein Polyvinyl-pyrrolidon-Molekül angelagert werden¹¹⁾.

Die Mizell-Bildung der äthoxylierten Octylphenole hängt nach unseren Messungen nur wenig vom p_H ab (s. Abschnitt B, 4), die p_H -abhängige Farbstoff-Hilfsmittel-Wechselwirkung kann daher wohl nur wenig durch den hydrophoben Mizellkern beeinflußt werden. Im sauren Medium hat nun Wurzschnitt¹²⁾ Anlagerungsreaktionen über die Oxonium-Strukturen der Äthersauerstoffe bei Polyäthylenoxyd-Derivaten gefunden, wobei die Gleichgewichte so lagen, daß im Mittel 40% der Äthersauerstoff-Atome über die Oxonium-Struktur anlagerungsfähig waren. Es kann daher vermutet werden, daß auch unsere Beobachtungen im sauren Medium mit ähnlichen Vorgängen zusammenhängen. Für 23-fach äthoxyliertes p-iso-Octylphenol fanden wir hohe x -Werte, die die Deutung zulassen, daß jedes zweite Sauerstoff-Atom ein Farbstoff-Molekül anlagern kann.

6. Assoziation des Wassers

Die bisher besprochenen Vorgänge werden mehr oder weniger durch Wechselwirkungen mit Wasser-Molekülen beeinflußt. Eine quantitative Erfassung dieser Wirkungen würde eine vollständige Kenntnis der Eigenassoziation der

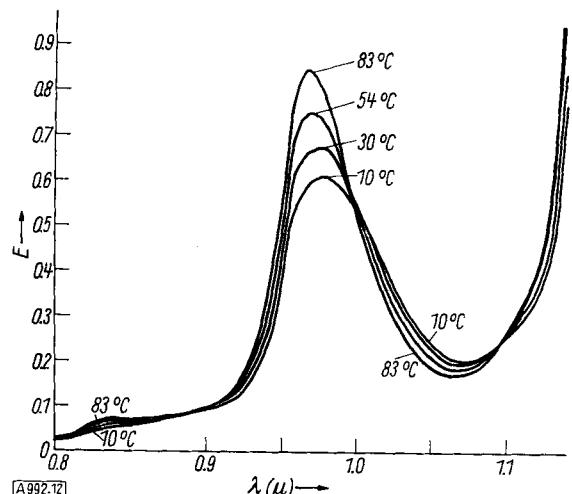


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der 0,95 μ -Bande von Wasser ($d = 3$ cm)

Wasser-Molekülen voraussetzen. Mit kalorischen Messungen konnten A. Eucken¹³⁾ und andere Autoren zeigen, daß hier gekoppelte Assoziationsgleichgewichte zwischen Einer-, Zweier-, Vierer- und Achter-Aggregaten vorliegen. Wir wollen uns daher mit dem Hinweis begnügen, daß spektroskopisch die Wasser-Assoziation besonders im nahen Infrarot beobachtet werden kann. Die mit dem Cary-Spektralphotometer Modell 14 aufgenommene Wasserbande bei 0,98 μ ist stark temperaturabhängig (Abb. 12). Die Analogie zur OH-Bande der Alkohole läßt den Schluß zu, daß der langwellige Teil dieser Bande einem höheren Assoziat entspricht, während der kurzwellige Teil durch niedrigere Assoziate bedingt ist. Die Spektren zeigen deutlich den Abbau der höheren Assoziate mit steigender Temperatur.

C. Kopplung der Lösungsgleichgewichte

1. Kopplung der Gleichgewichte Farbstoff - Hilfsmittel und Farbsäure - Farbbase

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir einige Teilvergänge des Färbebades studieren können. Wir müssen nun untersuchen, wie diese Teilvergänge miteinander gekoppelt sind. Als erstes betrachten wir die Kopplung der p_H -abhängigen Farbstoff-Dissoziation mit dem Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerungsgleichgewicht.

In Abb. 13 ist die Höhe der alkalischen Farbstoffbande in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen. Die Kurve II entspricht Lösungen ohne Hilfsmittel-Zusatz. Der p_H -Wert, bei dem die Höhe der Bande auf die Hälfte gesunken ist, entspricht dem p_K -Wert der Farbstoff-Dissoziation.

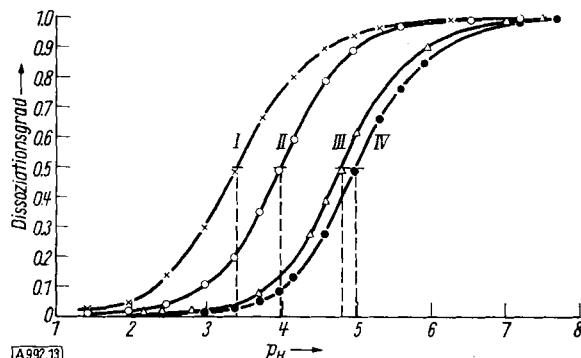


Abb. 13. Dissoziation von Bromphenolblau bei verschiedenen Zusätzen

I 40 g/l Polyvinylpyrrolidon; II ohne Zusatz; III 2 g/l 40-fach äthoxyliertes p-Isooctylphenol; IV 2 g/l 20-fach äthoxylierter Spermölalkohol

¹¹⁾ W. Luck, J. Soc. Dyers Colourists 74, 221 [1958].
¹²⁾ B. Wurzschnitt, Z. analyt. Chemie 130, 105 [1950].

p_K ist definiert als

$$(20) \quad p_K = -\log K_1$$

Durch Logarithmieren von Gl. (2) erhält man

$$(21) \quad \log K_1 = \log \frac{[Fst^\ominus]}{[FstH]} + \log [H^+];$$

somit

$$(22) \quad p_H = p_K + \log \frac{[Fst^\ominus]}{[FstH]}$$

Messen wir die langwellige Bromphenolblau-Bande bei Hilfsmittel-Zusatz, so beobachten wir eine Verschiebung des p_K -Wertes in Gegenwart von äthoxylierten Hilfsmitteln nach höheren p_H -Werten und bei Zusatz von Polyvinylpyrrolidon nach kleineren p_H -Werten (s. Abb. 13). Dieser Effekt ist als „Eiweißfehler“ der Indikatoren bekannt. Der elektrisch gemessene p_H -Wert verschiebt sich bei den Hilfsmittel-Zusätzen nicht, dagegen wird optisch ein anderer Umschlagspunkt des Farbstoffes beobachtet. Wir versuchen, den „Eiweißfehler“ als Kopplung der drei Gleichgewichte (2), (14) und

$$(14a) \quad K_{HA} = \frac{[FstH] \cdot [Mi]}{[HA]}$$

zu erklären; Gleichung (14a) beschreibt das Gleichgewicht der Anlagerung des undissoziierten Farbstoffmoleküls zur Anlagerungsverbindung HA. Durch Einsetzen von (14) und (14a) in (2) erhalten wir

$$(23) \quad K_1 = \frac{K_A}{K_{HA}} \cdot \frac{[A] \cdot [H^+]}{[HA]}$$

und daraus durch Logarithmieren und Einsetzen der Gleichung (20):

$$(24) \quad p_H = p_K + \log \frac{K_A}{K_{HA}} + \log \frac{[A]}{[HA]} \\ = p'_K + \log \frac{[A]}{[HA]}$$

mit

$$(25) \quad p'_K = p_K + \log \frac{K_A}{K_{HA}}$$

Gleichung (25) besagt, daß der an den Anlagerungsverbindungen beobachtete p'_K -Wert um $\log \frac{K_A}{K_{HA}}$ verschoben wird. Bilden Farbase und Farbsäure also verschiedene Anlagerungsverbindungen, so gibt der Logarithmus des Quotienten der beiden verschiedenen Anlagerungskonstanten die Farbverschiebung.

Wie Tabelle 4 zeigt, besteht zwischen den gemessenen (vgl. Abb. 13) und den nach Gleichung (25) berechneten p_K -Werten gute Übereinstimmung.

Zusatz*)	p_K	
	berechnet	gemessen
O-ÄO-40	4,85	4,8
C-18-ÄO-14	5,03	5,1
C-18-ÄO-25	5	4,87
C-18-ÄO-80	4,85	4,85
Polyvinyl-pyrrolidon	3,2-3,4	3,4

Tabelle 4. Nach Gleichung (25) berechnete und gemessene p_K -Werte

*) C-18-ÄO-n sind Abkürzungen für n-fach äthoxylierten Spermölalkohol.

Bei Polyvinyl-pyrrolidon lassen sich die Gleichgewichtskonstanten im sauren p_H -Bereich nur in der angegebenen Fehlerbreite bestimmen. Die theoretischen Überlegungen können aber gut zeigen, daß im Falle des Polyvinyl-pyrrolidons eine Verschiebung des Umschlagspunktes zu niedrigen p_H -Werten erfolgt, während äthoxylierte Spermölalkohol-Derivate bzw. iso-Octyl-phenole den Umschlagspunkt zu höheren p_H -Werten verschieben.

2. Kopplung der Gleichgewichte Farbstoff-Farbstoff und Farbstoff - Hilfsmittel

Eine für die Praxis wichtige Frage ist, wie weit die Farbstoff-Assoziation durch Hilfsmittel-Zusatz beeinflußt wird. In der Abb. 14 sind Spektren der hohen Farbstoff-Konzentration von 16 g/l und verschiedener Hilfsmittel-Zusätze aufgetragen. Ein Vergleich mit Abb. 5 zeigt, daß das Hilfs-

mittel die Assoziation des Farbstoffes herabsetzt. Die Erklärung ist einfach die Kopplung der Dimeren-Bildung nach Gleichung (5) mit der Bildung der Hilfsmittel-Farbstoff-Anlagerungsverbindung nach Gleichung (9) bzw. (14).

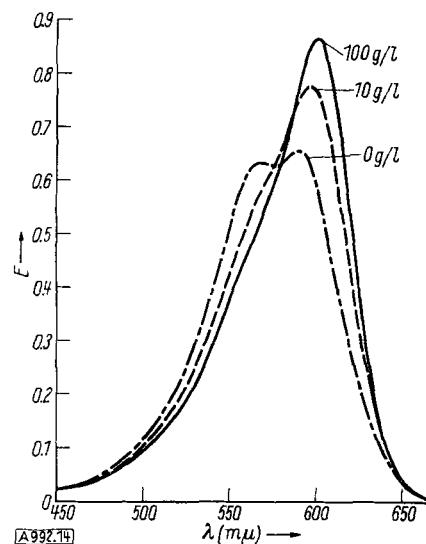


Abb. 14. Dimerisierung von Bromphenolblau (16 g/l) in m/3 PO₄-Puffer (pH 7,97) bei verschiedenen Mengen an p-Isooctylphenol + 40 Mol Äthylenoxyd ($\sim 25^\circ\text{C}$)

Die Kombination der entsprechenden Gleichgewichtsbeziehungen (5) und (15) geschieht am einfachsten über die Gleichung (26), die die Berechnung der Farbstoff-Konzentration [Fst] aus der Einwaage-Konzentration [Fst₀] und den Konzentrationen der Folgeprodukte gestattet.

$$(26) \quad [Fst] = [Fst_0] - [A] - 2[Fst_2]$$

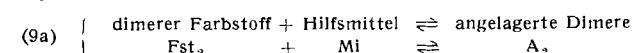
[A] erhält man aus Gl. (15) (mit x = 1, vgl. S. 61), [Fst₂] aus Gl. (5):

$$(27) \quad [Fst] = [Fst_0] - \frac{[Fst] \cdot [Mi_0]}{K_A + [Fst]} - 2 \frac{[Fst]^2}{K_D}$$

$$(28) \quad [Fst_0] = 2 \frac{[Fst]^2}{K_D} + [Fst] + \frac{[Fst] \cdot [Mi_0]}{K_A + [Fst]}$$

Gleichung (28) ist vom 3. Grad in [Fst]. Sie kann tabellarisch durch Berechnen der Einwaagekonzentration [Fst₀] bei verschiedenen Werten von [Fst] gelöst werden.

Als Beispiel ist in Abb. 15a (s. S. 64) für 10 g/l O-ÄO-40 der prozentuale Anteil der einzelnen Komponenten nach Gl. (28) in Abhängigkeit von der Farbstoff-Einwaage berechnet worden. Mit eingezeichnet wurde der Gehalt an freiem Farbstoff Fst und an Dimerem Fst₂, wie er ohne Hilfsmittelzusatz zu erwarten wäre. Die Rechnung zeigt also deutlich die Dispergierwirkung des Hilfsmittels. In Abb. 15b sind die prozentualen Anteile der Komponenten für 25 g/l O-ÄO-40 aufgetragen. Die Abb. zeigt im Vergleich zu Abb. 15a, wie durch steigenden Hilfsmittelgehalt die Dispergierung der Dimeren ansteigt. In Abb. 15c sind für 3,5 g/l Farbstoff die Meßkurven für Lösungen ohne und mit 25 g/l Hilfsmittelzusatz verglichen (ausgezogene Kurven). Außerdem wurden die nach Gl. (28) berechneten Extinktionswerte mit eingetragen. Die Rechnung kann die Experimente nicht ganz quantitativ wiedergeben. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird mit kleineren Farbstoff-Konzentrationen besser. Wir mußten die Rechnung mit der willkürlichen Annahme durchführen, daß nur die monomeren Farbstoffmoleküle, nicht die dimeren, Anlagerungsverbindungen A bilden, weil das Gleichgewicht



experimentell schlecht zu fassen ist. Man kann die obigen Rechnungen für das gekoppelte System Monomere-Dimere, Monomere-Hilfsmittel und Dimere-Hilfsmittel wiederholen und erhält folgende Gleichungen für die Berechnung der einzelnen Komponenten:

$$(5a) \quad [Fst_2] = \frac{[Fst]^2}{K_D}$$

$$(15a) \quad [A] = \frac{([Mi_0] - [A_2]) \cdot [Fst]}{K_A + [Fst]}$$

$$(15b) \quad [A_2] = \frac{([Mi_0] - [A]) \cdot [Fst_2]}{K_{A_2} + [Fst_2]}$$

$$(26a) \quad [Fst_0] = [Fst] + [A] + 2[A_2] + 2[Fst_2]$$

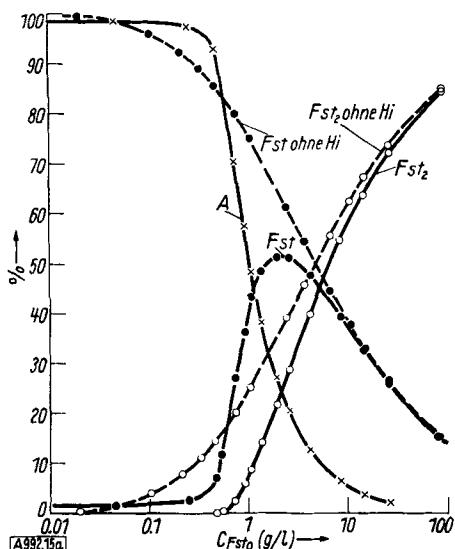


Abb. 15a. Prozentualer Anteil der einzelnen Komponenten.
10 g/l p-Isooctylphenol + 40 Mol Äthylenoxyd für $\frac{m}{3}$ PO₄-Puffer;
 $p_H = 7,97$; 20 °C
 $K_m = 3,77 \cdot 10^{-18}$ $K_A = 1,17 \cdot 10^{-5}$ $m = 6$
 $K_D = 7,16 \cdot 10^{-3}$

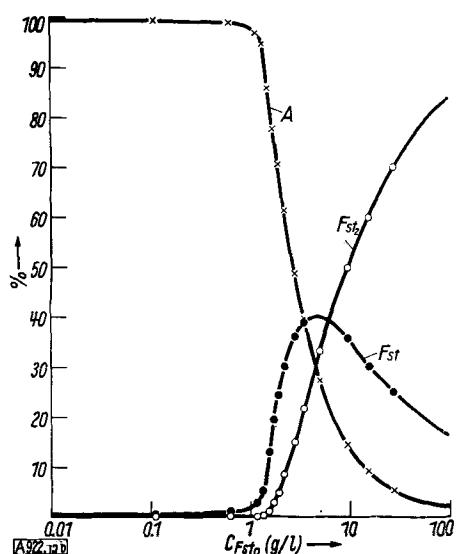


Abb. 15b. Prozentualer Anteil der einzelnen Komponenten mit
25 g/l p-Iso-octylphenol + 40 Mol Äthylenoxyd für $\frac{m}{3}$ PO₄-Puffer;
 $p_H = 7,97$; 20 °C $K_A = 1,17 \cdot 10^{-5}$
 $m = 6$ $K_m = 3,77 \cdot 10^{-8}$ $K_D = 7,16 \cdot 10^{-3}$

Da wir die Gleichgewichtskonstante der Dimeren-Hilfsmittel-Anlagerung, deren Wellenlängenverschiebung und Extinktionskoeffizienten nicht direkt bestimmen können, setzen wir als Näherung die gleichen Werte ein, wie sie für die Monomeren-Hilfsmittel-Anlagerung experimentell bestimmt wurden. Die Übereinstimmung wird damit etwas besser (s. Abb. 15c). Aus den noch bleibenden Abweichungen könnte man nun umgekehrt die Konstanten der Dimeren-Hilfsmittel-Anlagerung bestimmen.

Da bei hohen Farbstoffkonzentrationen die Hilfsmittel-Mizellen-Nachbildung aus Hilfsmittel-Monomeren durch die Besetzung der freien Mizellen mit Farbstoff noch zusätzlich berücksichtigt werden sollte, wäre auch diese Formel (26a) nur eine Näherung. Die für die einzelnen Gleichgewichte bestimmten Konstanten können außerdem durch die hohen Konzentrationen der anderen Produkte geändert werden, was der Thermodynamiker durch das Rechnen mit Aktivitäten an Stelle von Konzentrationen berücksichtigt. Aus dem Experiment folgt in summa, daß die Dispergierwirkung der Hilfsmittel noch stärker ist, als aus der einfachen Kopplung der Farbstoff-Hilfsmittel-Wirkung auf die Dimerenbildung folgt.

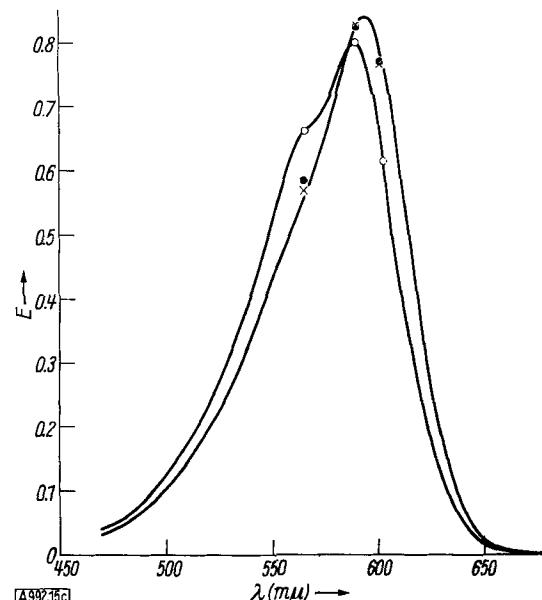


Abb. 15c. Vergleich von Theorie und Experiment für die Kopplung von Dimerisation und Hilfsmittelanlagerung, 3,5 g/l Bromphenolblau in $\frac{m}{3}$ PO₄-Puffer ($p_H = 7,97$), 20 °C, o ohne Hilfsmittel, ● mit 25 g/l O-ÄO-40, x mit Hilfsmittel und Dimeren-Anlagerung. Punkte berechnet, Kurven gemessen

3. Der Salz-Einfluß

Durch Änderung der Pufferkapazität oder durch Salz-Zugaben werden alle untersuchten Vorgänge mehr oder weniger beeinflußt. Als Beispiel sei der Einfluß von Salz auf die Farbstoff-Dimerisierung etwas näher untersucht. Abb. 16 zeigt zunächst qualitativ den Salz-Einfluß. Bei Zugabe von NaCl zu einer Bromphenolblau-Lösung von 1,5 g/l wird die Dimeren-Bande erhöht und die Monomeren-Bande sinkt ab. Eine quantitative Bestimmung der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten (s. Gl. (5)) in $m/3$ Phosphatpuffer vom $p_H = 8$ ergab ohne Salzzusatz

$K_D (20^\circ\text{C}) = 7,16 \cdot 10^{-3}$ [Mol/l],
mit 50 g/l NaCl-Zusatz erhielten wir

$$K_D (20^\circ\text{C}; 50 \text{ g/l NaCl}) = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ [Mol/l].}$$

Der Salz-Einfluß auf die Farbstoff-Hilfsmittel-Wechselwirkung ist recht stark. Sowohl die Gleichgewichtskonstanten als auch die Mizell-Bildung werden durch Salz-Zugaben oder Änderungen der Puffer-Molarität geändert (s. Tabelle 1, 2 und 3). Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Den Einfluß der Puffer-Molarität auf die Mizell-Bildung kann man auch schon an einer Erniedrigung des Trübungspunktes der Hilfsmittel beobachten¹⁴⁾. Lun Hsiao, H. N. Dunning und P. B. Lorenz¹⁵⁾ haben außerdem gezeigt, daß Salz-Zugaben die kritische Mizell-Konzentration von 15-fach äthoxyliertem Nonylphenol erniedrigen.

Die Salz-Effekte kann man sich nach Debye so vorstellen, daß die stark inhomogenen elektrischen Felder um die Salz-Ionen organische Moleküle fortzudrängen suchen. Nach Arbeiten von

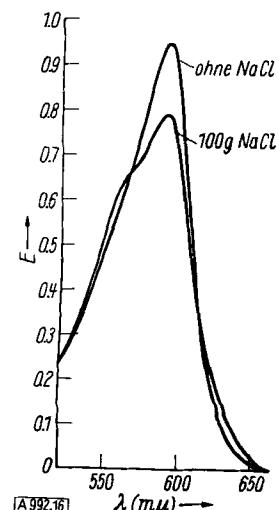


Abb. 16. Salzeinfluß auf die Dimerisierung 1,5 g/l Bromphenolblau in $\frac{m}{3}$ PO₄-Puffer ($p_H = 7,97$); $d = 0,005 \text{ cm}$; 20 °C

¹⁴⁾ W. Luck, Melland. Textilber., im Druck.

¹⁵⁾ Lun Hsiao, H. N. Dunning u. P. B. Lorenz, J. phys. Chem. 60, 657 [1956].

Ganz, Suhrmann und Breyer¹⁶⁾ wird außerdem die Wasser-Assoziation schon durch Salz-Ionen geändert und damit das ganze System der gekoppelten Reaktionen.

D. Farbstoff - Faser - Gleichgewicht

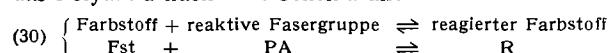
Neben den besprochenen Lösungs-Gleichgewichten ist für die Textilchemie die komplizierte Wechselwirkung mit den Fasern zu diskutieren. Naturfasern sind im allgemeinen von heterogener Beschaffenheit. Die Färbung synthetischer Fasern ist daher vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus einfacher zu behandeln. Wir betrachten daher als Beispiel die Färbung von Polyamiden. Die Farbstoff-Affinität zur Faser ist thermodynamisch durch die Änderung der freien Enthalpie ΔG gegeben:

$$(29) \quad \Delta G = RT \cdot \ln \frac{c_{\text{Faser}}}{c_{\text{Lösung}}} = RT \cdot \ln k$$

Zur Affinitätsbestimmung ist also der Verteilungskoeffizient k zu messen.

Hierzu wird in einem Thermostaten das Gleichgewicht Lösung - Faser eingestellt. Die Lösung-Konzentration wird kolorimetrisch bestimmt und die Faser-Konzentration durch eine kolorimetrische Bestimmung der in o-Kresol aufgelösten Fasern. Da Bromphenolblau beim Auflösen der Fasern in o-Kresol nicht ganz beständig ist, wurden die folgenden Experimente teilweise mit Orange II durchgeführt.

Abb. 17 zeigt den Verteilungskoeffizienten k für Orange II in einem größeren Konzentrationsbereich. Da k konzentrationsabhängig ist, handelt es sich um kein echtes Verteilungsgleichgewicht, sondern um eine Verteilung mit anschließender Reaktion. Wir nehmen eine Anlagerung an das Polyamid nach dem Schema an:



Wenn wir die Konzentration der noch nicht durch Farbstoff besetzten reaktiven Gruppen in der Faser mit $[\text{PA}]$, die Konzentration des nicht reagierten Farbstoffes in der Faser mit $[\text{Fst}]$ bezeichnen, können wir die Gleichgewichtskonstante K_{PA} einführen:

$$(31) \quad K_{\text{PA}} = \frac{[\text{R}]}{[\text{Fst}] \cdot [\text{PA}]}$$

Dies müssen wir mit der Verteilung

$$(32) \quad k = \frac{[\text{Fst}]}{[\text{L}]}$$

koppeln ($[\text{L}]$ = Farbstoff-Konzentration in der Lösung).

Wir führen die Gesamtkonzentration an Farbstoff in der Faser, $[\text{C}]$, und die Gesamtkonzentration an reaktiven Stellen in der Faser, $[\text{PA}_0]$, ein:

$$(33) \quad [\text{C}] = [\text{Fst}] + [\text{R}]$$

$$(34) \quad [\text{PA}_0] = [\text{PA}] + [\text{R}]$$

Aus (31) und (34) folgt:

$$(35) \quad K_{\text{PA}} = \frac{[\text{R}]}{[\text{Fst}] \cdot ([\text{PA}_0] - [\text{R}])} \quad \text{bzw. } [\text{R}] = \frac{K_{\text{PA}} \cdot [\text{Fst}] \cdot [\text{PA}_0]}{1 + K_{\text{PA}} \cdot [\text{Fst}]}$$

mit (33):

$$(36) \quad [\text{C}] - [\text{Fst}] = \frac{K_{\text{PA}} \cdot [\text{Fst}] \cdot [\text{PA}_0]}{1 + K_{\text{PA}} \cdot [\text{Fst}]}$$

mit (32):

$$(37) \quad [\text{C}] = k \cdot [\text{L}] + \frac{K_{\text{PA}} \cdot k \cdot [\text{L}] \cdot [\text{PA}_0]}{1 + K_{\text{PA}} \cdot k \cdot [\text{L}]}$$

Aus (37) erhält man

$$(38) \quad \bar{k} = \frac{[\text{C}]}{[\text{L}]} = k + \frac{K_{\text{PA}} \cdot k \cdot [\text{PA}_0]}{1 + K_{\text{PA}} \cdot k \cdot [\text{L}]}$$

Abb. 17 zeigt den theoretischen Verlauf des scheinbaren Verteilungskoeffizienten \bar{k} . Die Kurven wurden mit den in Tabelle 5 angegebenen Werten für $[\text{PA}_0]$ und k mit verschiedenen Werten von K_{PA} berechnet. Aus Formel (38) wie aus Abb. 17 ist zu ersehen, daß für kleine Farbstoff-

¹⁶⁾ R. Suhrmann u. F. Breyer, Z. physik. Chem. B 20, 17 [1933]; E. Ganz, ebenda B 33, 163 [1936]; B 35, 1 [1937].

Lösungskonzentrationen c_L der gemessene Verteilungskoeffizient \bar{k} im wesentlichen durch $K_{\text{PA}} \cdot k \cdot [\text{PA}_0]$ gegeben ist. Für hohe Lösungskonzentrationen c_L ist der gemessene Verteilungskoeffizient \bar{k} identisch mit dem wirklichen Verteilungskoeffizienten k . Im mittleren c_L -Bereich wird der Kurvenverlauf durch die Zahl der reaktiven Gruppen $[\text{PA}_0]$

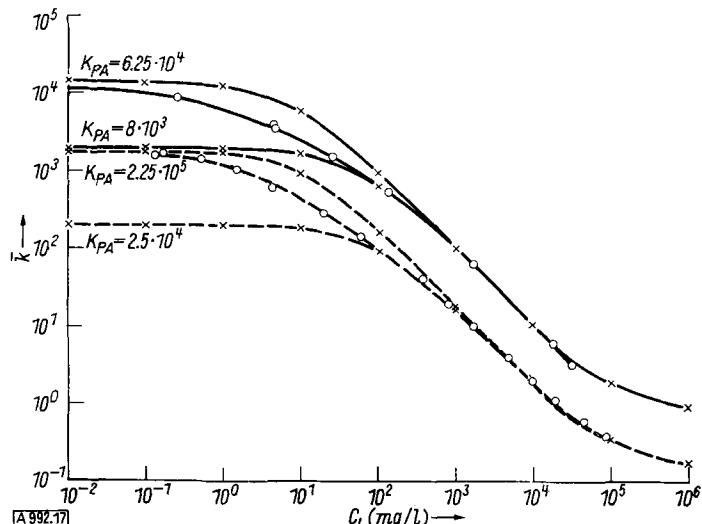


Abb. 17. Polyamid-Färbung bei 40 °C. — $p_{\text{H}} = 1,42$; - - $p_{\text{H}} = 7,97$; o experimentell; x berechnet nach Formel (38)

bestimmt. Die beiden in Abb. 17 eingetragenen Meßreihen haben einen ähnlichen Verlauf wie die theoretischen Kurven. Die Übereinstimmung ist besser als erwartet; denn einerseits sind die verschiedenen Lösungsgleichgewichte in Formel (38) nicht berücksichtigt, insbesondere müßte für hohe Farbstoff-Konzentrationen für jede Sorte Z von Farbstoff-Assoziaten eine spezielle Formel (38) berücksichtigt werden mit individuellen Konstanten k_z und $K_{\text{PA}Z}$. Andererseits setzt Gleichung (38) in der Faser nur eine Sorte von reaktiven Gruppen mit einem einzigen Wert von $[\text{PA}_0]$ und $[K_{\text{PA}}]$ voraus. Hohe Farbstoff-Konzentrationen $[\text{C}]$ können in der Faser farbstoff-konzentrations-abhängige p_{H} -Änderungen oder Salz-Effekte bewirken. Gleichg. (38) ist daher nur als schematisierende Näherungsformel aufzufassen. In dieser Näherung können wir für das benutzte Polyamid die in Tabelle 5 zusammengestellten Werte angeben:

p_{H} (Lösung)	K_{PA}	$[\text{PA}_0]$ (Mol/l)	k
1,4	$\sim 4 \cdot 10^4$	0,3	0,8
8	$\sim 2 \cdot 10^5$	0,053	0,15
10	—	—	2,2

Tabelle 5. Färbe-Konstanten für Orange II. Die Werte gelten für Polyamid-Scheiben, aus denen zur schnelleren Anfärbung mit einem Mikrotom 20μ dicke Späne hergestellt wurden.

Die Anfangskonzentration der aktiven Polyamid-Stellen $[\text{PA}_0]$ ist im sauren Bereich stark zeitabhängig. Für die Zeitabhängigkeit fanden wir ganz ähnliche Kurven wie Remington und Gladding¹⁷⁾ oder Ney¹⁸⁾. Über die Polyamid-Färbung besteht im allgemeinen¹⁹⁾ die Ansicht, daß

¹⁷⁾ W. R. Remington u. E. K. Gladding, J. Amer. chem. Soc. 72, 2558 [1950].

¹⁸⁾ P. Ney, Dissertation, Aachen 1956.

¹⁹⁾ B. Elöd u. T. Schachonski, Melland Textilber. 23, 437 [1942]; B. Elöd u. H. G. Fröhlich, ebenda 30, 103 [1949]; 31, 759 [1950]; R. H. Peters, J. Soc. Dyers Colourists 65, 95 [1945]; B. G. Skinner u. T. Vickerstaff, ebenda 45, 193 [1945]; D. R. Lemm u. T. Vickerstaff, ebenda 63, 405 [1947]; G. Back u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 61, 2242 [1958]; G. Back u. H. Zollinger, Chimia [Zürich] 13, 100 [1959]; K. Schupp, Dissertation, Karlsruhe 1958; s. auch T. Vickerstaff: The Physical Chemistry of Dyeing, London 1954; H. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe, Basel 1958.

saure Farbstoffe an die Amino-Endgruppen angelagert werden. Für p_H -Werte unterhalb etwa 3 können zusätzlich noch Amid-Gruppen aktiv werden. Nach der Näherungsformel (28) sind auch die Gleichgewichtskonstanten K_{PA} p_H -abhängig. Die Zahl der aktiven Gruppen im Polyamid ist demgegenüber weniger p_H -abhängig. Dazu kommt, daß der Hauptanteil der im sauren Bereich beobachteten Erhöhung von $[PA_0]$ zeitabhängig ist. Diese zeitabhängige Erhöhung von $[PA_0]$ im sauren Medium wird vorwiegend einer hydrolytischen Spaltung des Polyamids zugeschrieben^{17, 18}.

Die Vorstellung, daß bei niedrigen p_H -Werten zusätzlich die Amidgruppen aktiviert werden, ging von der Beobachtung aus, daß die Säure-Aufnahme der Fasern bei niedrigen p_H -Werten über die Menge ansteigt, die einer Absättigung der Amino-Gruppen entspricht. Nach unserer Vorstellung (s. Glehg. (38)) wäre aber auch die Säure-Aufnahme aufzufassen als Reaktion mit begrenzter Konzentration des einen Partners ($[PA_0]$), kombiniert mit einer einfachen Verteilung. Wertet man die Säureaufnahmekurven nach dem Schema der Formel (38) als Verteilungskoeffizient aus, so sieht man, daß der Verteilungskoeffizient \bar{k} mit Erhöhung der H^+ -Ionen-Konzentration in der Lösung absinkt. Das heißt, daß im thermodynamischen Sinn die Säure-Aufnahme der Faser im sauren Bereich abfällt, während im allgemeinen das Ansteigen der aufgenommenen Säure mit fallendem p_H diskutiert wird.

Im stark alkalischen Bereich liegt beim Färben mit Orange II aus 1 n NaOH ein reines Verteilungsgleichgewicht im beobachteten Farbstoff-Konzentrationsbereich von 5,9 mg/l bis 826 mg/l vor (s. Tabelle 6). Bei sehr hohen Konzentrationen fällt \bar{k} bis auf die bei $p_H = 8$ gemessenen Werte ab. Man könnte demnach in Formel (38) das Verteilungsgleichgewicht durch das bei hohen Farbstoffkonzentrationen besetzte Volumen korrigieren. Dieser Zusatz erscheint anderer vernachlässigter Gleichgewichte wegen jedoch verfrüht.

$c_{\text{Lösung}}$ [mg/l]	$\bar{k} = k \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} / \text{mg} \right]$
5,9	2,5
14,2	2,48
60,4	2,2
151,6	2,0
451	2,05
826	2,39

Tabelle 6.
Verteilungskoeffizienten von
Orange II; Polyamid gefärbt aus
1 n NaOH bei 40 °C.

Wir hatten bei der Untersuchung der Lösungen gelernt, daß die Reaktivität des Farbstoffes je nach p_H -Wert ganz verschieden sein kann, daß sie außerdem von der Gegenwart von Wasser-Molekülen abhängt bzw. daß in organischen Medien die Farbstoff-Dissoziationsgleichgewichte ganz andere sein können. An alle drei Effekte müssen wir natürlich auch beim Verhalten des Farbstoffes in der Faser denken. In der Faser wird nach dem komplizierten Verlauf der Säureaufnahmekurve ein von der Lösung ganz verschiedener „ p_H -Wert“ resultieren. Durch eine diffizile Experimentiertechnik können wir dies direkt zeigen. Polyamid-Borsten von 0,1–1 mm Durchmesser können leicht im Mikrotom geschnitten werden, und unter dem Mikroskop läßt sich das Eindringen des Farbstoffes in die Faser beobachten²⁰). Während des Eindringens von Bromphenolblau in Polyamide beobachtet man, daß in der vorderen Zone, in der entsprechend der Diffusionsgesetze²⁰) die Farbstoff-Konzentration gering ist, der Farbstoff in der blauen alkalischen Form vorliegt. In den Bereichen höherer Konzentration tritt die gelbe saure Form auf (s. Abb. 18a, Farbtafel). Nun muß man sich speziell bei Bromphenolblau davor hüten, aus der visuellen Beobachtung der Farben Aussagen zu machen. Das Auge integriert mit 3 verschiedenen Farbzentren über die Lichtintensitäten mit wellenlängenabhängigen statistischen Gewichten. Die beiden

²⁰⁾ W. Luck, Melland Textilber. 36, 927, 1028 [1955].

Bromphenolblau-Banden liegen nun gerade so, daß für das Auge die Lösungsfarbe im Umschlagsbereich dieses Indikators schichtdicken-abhängig wird. Wir können aber mit einem selbstgebauten Mikro-Spektralphotometer²⁰) innerhalb der Faser Spektren in Flächen-Bereichen von $30 \mu \times 30 \mu$ aufnehmen. Abb. 19 zeigt die Mikrospektren verschiedener Zonen des Mikrotom-Schnittes.

Abb. 19 zeigt nun deutlich, daß die Molekülformen von der Eindringtiefe abhängen (die Erscheinung ist wenig davon abhängig, ob der p_H -Wert in der Faser vorher durch ein farbstoff-freies Bad gleichen p_H -Wertes eingestellt

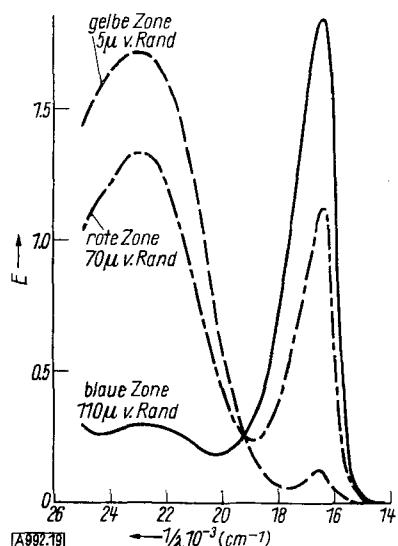


Abb. 19. Gereckter Polyamid-Faden, 2 h bei p_H 2,7 mit Bromphenolblau gefärbt

wird²¹) Färbt man die Fäden durch, so kann man mit dem Mikro-Spektralphotometer das komplizierte Gleichgewicht beobachten. Abb. 20 (s. S. 69) zeigt die Mikrospektren durchgefärberter Polyamid-Fäden in Abhängigkeit vom p_H und von der Flotten-Konzentration.

Die einzelnen Mikrospektren wurden in die Abb. 20 so eingezeichnet, daß die Wellenlänge $\lambda = 5295 \text{ Å}$ an dem zugehörigen p_H -Wert der unteren Skala liegt. Die in einer waagerechten Reihe liegenden Mikrospektren gehören zur gleichen Farbstoff-Konzentration.

Am einfachsten lassen sich im Mikro-Spektralphotometer die Bedingungen bestimmen, unter welchen die alkalische und die saure Farbstoffbande in der Faser gleich hoch sind. Tabelle 7 gibt den p_H an, bei dem diese gleiche Intensität

p_H der Lösung für gleiche Höhe der alkalischen und der sauren Bromphenolblau-Bande im Polyamid	Farbstoff-Konzentration (Lösg.) mg/l	p_H (Lösg.) für gleiche Bandenhöhe in der Faser
	1	1,9
	10	2,6
	100	3,5
	1000	4,3

beider Banden in der Faser erreicht wird, wenn aus Pufferlösungen angefärbt wird. Die Gleichheit beider Banden in Pufferlösungen wird bei $p_H = 3,5$ erreicht (dieser Wert ist etwas verschieden vom p_K -Wert, weil die Extinktionswerte der sauren Bande niedriger sind als die der alkalischen Bande).

Für kleine Farbstoff-Konzentrationen wird eine Verschiebung des „Umschlagpunktes“ in der Faser nach niedrigeren p_H -Werten beobachtet. Dies ist analog zu Beobachtungen an Polyvinylpyrrolidon-Lösungen (s. Abb. 13); in

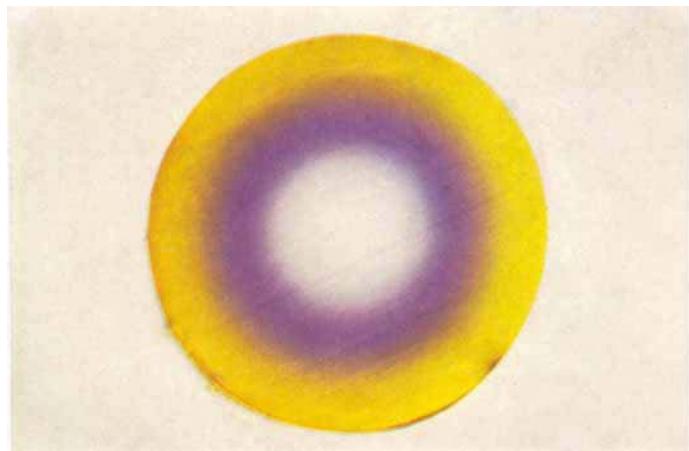


Abb. 18a
Mikrotomschnitt einer mit Bromphenolblau angefärbten Polyamidfaser

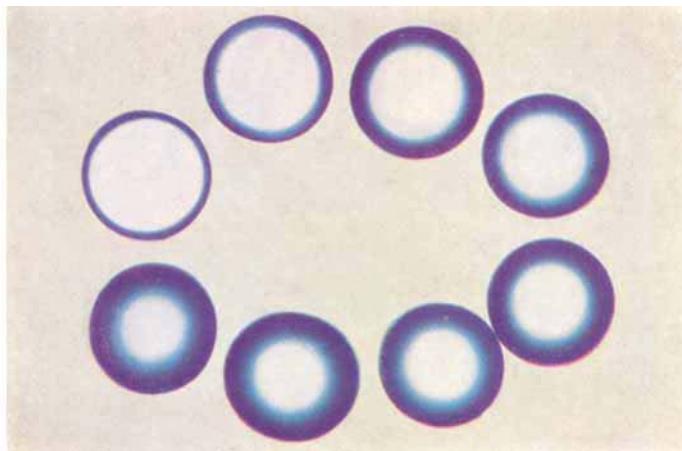


Abb. 18b
Im Mikrotomschnitt beobachtetes Eindringen des Farbstoffs in Polyamid-Fasern; $T = 70^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}} = 2$, Färbezeit (von links oben im Uhrzeigersinn): 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 64 min

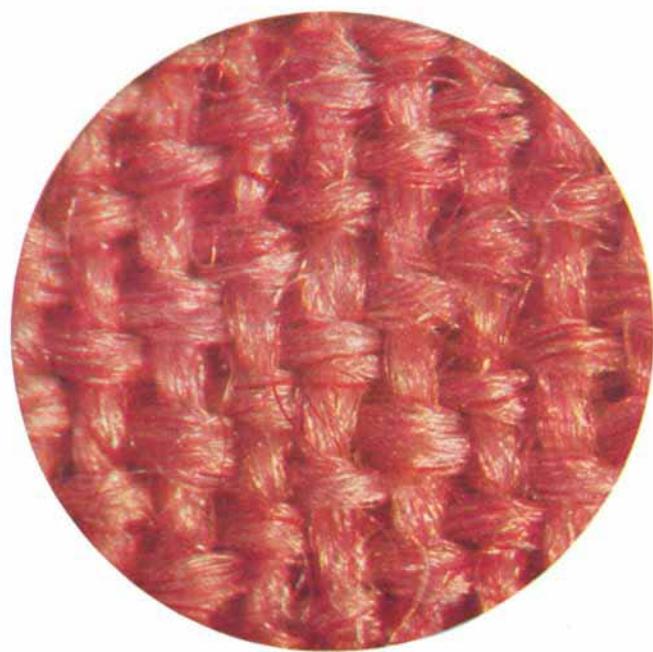


Abb. 18c
Mikroaufnahme unegal angefärbter Wollfasern



Abb. 18d
Mikroaufnahme einer mit Hilfsmittel erreichten egalen Wollfärbung

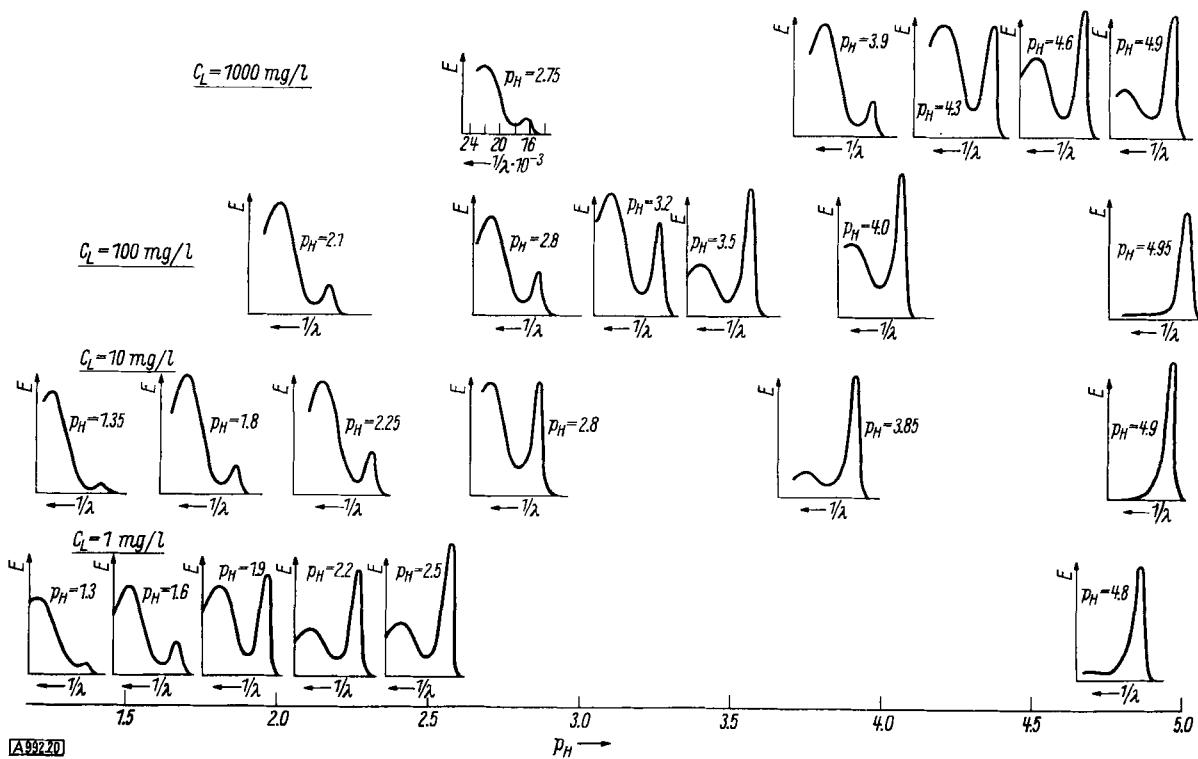


Abb. 20. Mikrospektren von Bromphenolblau in Polyamiden; 3 Tage gefärbt; 96 °C

diesen sind die Anlagerungs-Verbindungen des Bromphenolblaus in der alkalischen Form stabiler als in der sauren Form. Aus der Bandenlage bei 608 $\mu\mu$ im Polyamid können wir annehmen, daß sich Bromphenolblau auch an Polyamid in der dissozierten Form stärker anlageriert als in der undissozierten Form⁷⁾. Die Abhängigkeit des Umschlagpunktes in der Faser von der Farbstoff-Konzentration ist aus der begrenzten Zahl von reaktiven Stellen in der Faser und aus der Verschiedenheit des p_H -Wertes zwischen Faser und Lösung zu verstehen.

Natürlich hängen auch bei synthetischen Fasern die Färbungen von den Herstellungsbedingungen und vom Reckungsgrad der Fasern ab. Abb. 21 soll dies für Bromphenolblau demonstrieren. Auf der Ordinate ist die von der Faser aufgenommene Farbstoffmenge für gereckte Polyamid-Textilfäden (Durchmesser 18 μ) und für gereckte und ungereckte Polyamid-Fäden (Durchmesser 0,5 bzw. 1 mm) aufgetragen.

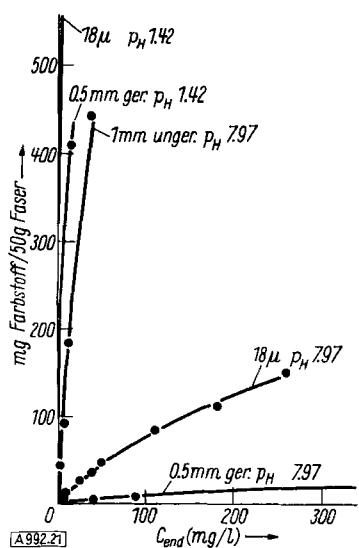


Abb. 21. Farbstoffaufnahme. 1 Woche bei 40 °C gefärbt

Die in Abschnitt B untersuchten Lösungsgleichgewichte können für die Färbung der Polyamide recht bedeutsam werden. So konnten wir zeigen⁷⁾, daß an Hilfsmittel angelagertes Bromphenolblau nur sehr wenig an dem Faser-Lösung-Gleichgewicht direkt teilnimmt. An dem Verteilungsgleichgewicht (38) ist hauptsächlich nur der freie, nicht an Hilfsmittel angelagerte Farbstoff beteiligt. Dieses Ergebnis gibt einen schönen Beitrag zur Theorie der Egali-sier-Hilfsmittel. Ohne Hilfsmittel werden in der Praxis häufig „unegale“ oder unruhige Färbungen erhalten. Diese Störungen können durch Hilfsmittel vom Typ der in dieser Arbeit untersuchten Poly-äthylenoxyd-Produkte behoben werden.

Unter „unegalem“ Färben versteht der Färber folgende Erscheinungen. Es kann erstens vorkommen, daß grobe Flecken mit zu viel oder zu wenig Farbstoff entstehen. Andererseits kann der Farbstoff auf feine Unterschiede in der Faserbeschaffenheit ansprechen. Ein derartiges Beispiel ist im Farbbild 18c (s. S. 67) gezeigt. Bei dieser Wollfärbung mit einem auf individuelle Faserqualitäten ansprechenden Chromkomplex-Farbstoff sieht man deutlich unter dem Mikroskop Wollfasern, die viel stärker angefärbt sind als ihre Nachbarn. Die einzelnen Fasern sind entlang ihrer ganzen Länge gleichmäßig gefärbt (der Betrachter versucht die Lichtreflexe dieser Auflicht-Mikroaufnahmen zu eliminieren). Bei nichtmikroskopischer Betrachtung mit bloßem Auge erscheint eine derartige Färbung unruhig. Dieses unruhige Bild verschwindet beim Färben in Gegenwart der besprochenen Polyäthylenoxyd-Derivate. Im Mikrobild (s. Farbbild 18d) sind dann auch alle Fasern gleichmäßig stark angefärbt.

Die Durchrechnung der Kopplung des Faser-Lösung-Gleichgewichtes (38) mit der Farbstoff-Hilfsmittel-Anlagerung (14) oder (14a) führt zu einem Konzentrations-Stabilisierungseffekt in der Lösung⁷⁾. Sobald nämlich nach dem Verteilungsgleichgewicht freier Farbstoff aus der Lösung auf die Faser gezogen ist, wird entsprechend Gl. (14) bzw. (14a) wieder freier Farbstoff aus den Hilfsmittel-Anlagerungsverbindungen nachgeliefert. Im Endeffekt nimmt die Konzentration an freiem Farbstoff daher langsamer ab. Werden infolge mechanischer Berührungen zweier Fasern oder bei unterschiedlicher Faserqualität – wie sie insbesondere bei Naturfasern leicht vorkommen – Fasern im Färbebad erst zu einem späteren Zeitpunkt ange-

färbt, so hat die Badkonzentration sich noch nicht viel geändert, und nach Gl. (38) erreicht man die gleiche Anfärbung.

Für eine egale Färbung können natürlich auch Oberflächenwirkungen der Hilfsmittel, wie Faserreinigungen oder Netzwerkungen, wichtig sein¹⁴⁾. Der Salzgehalt der Färbelösung bestimmt nicht nur die Lösungsgleichgewichte, sondern kann auch die Faser-Lösungs-Verteilungskoeffizienten beeinflussen¹⁴⁾.

Das Eindringen des Farbstoffes in die Faser kann man sehr schön an Mikrotomschnitten messend sichtbar machen²⁰⁾ (vgl. Abb. 18b, Farbtafel, S. 67).

Die an den Mikrotomschnitten visuell ablesbaren Farbstoff-Eindringtiefen geben gegen \sqrt{t} Geraden, deren Anstieg dem Diffusionskoeffizienten proportional ist. Diese Methode ist für relative Aussagen recht gut geeignet. Als Anwendung ist der Anstieg derartiger Geraden für Orange II-Färbungen in verschiedenen Polyamiden gegen die Zahl der CH_2 -Gruppen der Monomeren aufgetragen (Abb. 22; bei allen anderen Messungen der vorliegenden Arbeit wurde als Polyamid stets Polycaprolactam verwandt). Wir erhielten einen zusammenhängenden Kurvenzug, wenn die „Mischpolyamide“, wie z. B. $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ an der Stelle der maximalen CH_2 -Gruppen-Zahl — im Beispiel $(\text{CH}_2)_6$ — eingetragen wurden. Die Ordinaten der Abb. 22 sind etwa proportional dem Wasser-Aufnahmevermögen der einzelnen Polyamide.

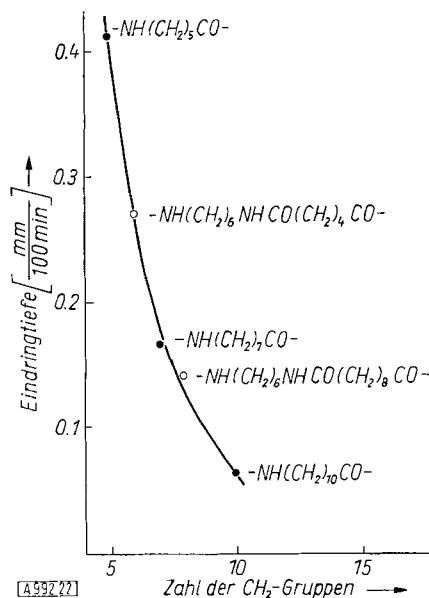


Abb. 22. Eindringtiefe von Orange II in Polyamiden bei 96 °C

Einen noch besseren Einblick in den Färbemechanismus gibt die Abb. 23. Hier ist die Aktivierungsenergie dieser Eindringtiefen gegen die Zahl der CH_2 -Gruppen aufgetragen. Die Energien wurden durch Auftragen des Geradenanstieges (Eindringtiefe — \sqrt{t}) gemessen bei 70, 90 und 96 °C gegen $1/T$ erhalten. Für das Färben ist nicht nur die Art des Polyamids, sondern auch der Grad der Kristallinität der Proben maßgebend. Bei einer zweiten Meß-

reihe mit Proben höherer Kristallinität lagen die Meßpunkte der Abb. 22 parallel zu kleineren Eindringtiefen verschoben, während die Aktivierungsenergien nach Abb. 23 sich kaum änderten.

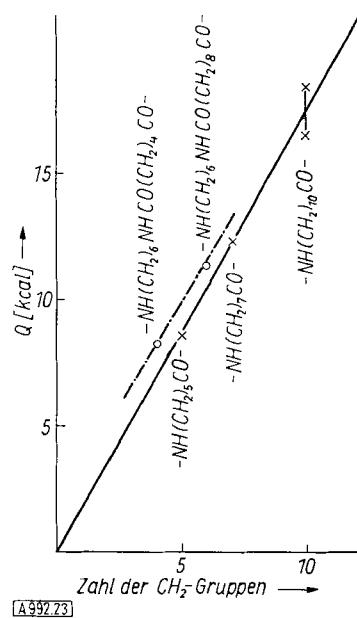


Abb. 23. Aktivierungsenergie der Eindringtiefe von Orange II in Polyamiden

Dieses Verfahren der visuellen Eindringtiefen konnten wir durch eine mikrophotometrische Arbeitstechnik zu einer genaueren, objektiven Meßmethode ausbauen. Mit dieser Technik läßt sich auch die große Bedeutung des Wassers für die Vorgänge in der Faser durch mikrophotometrische Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nachweisen. Hierbei fanden wir, daß der Diffusionskoeffizient in der Faser als Funktion der Färbebad-Zusammensetzung (Wasser-Methanol-Mischungen) ein Maximum durchläuft. In trockenen Fäden an der Luft sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit stark ab. Durch Lösungsmittel-Zusatz lassen sich nach unseren Beobachtungen nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeiten, sondern auch die Affinität des Farbstoffes zur Faser beeinflussen. Die Affinität wird auch durch Salzzusätze geändert¹⁴⁾.

Mit diesen Hinweisen wollen wir uns begnügen. Es muß betont werden, daß auch unsere umfangreiche Darstellung noch eine Idealisierung darstellt. Insbesondere sind die für die Hilfsmittel-Mizellbildung benutzten Vorstellungen nur Näherungen. Bei höheren Hilfsmittel-Konzentrationen spielen offenbar noch weitere Effekte mit. Da die Längen der Äthylenoxyd-Ketten des Hilfsmittels einer Verteilung entsprechen und keine isolierten Fraktionen vorliegen, gibt die Vorstellung über die Mizell-Bildung nur einen Mittelwert wieder.

Meinem Mitarbeiter W. Ditter danke ich für seine Hilfe bei Lösung-Messungen und Rechnungen, H. Stierle und B. Lehmann für die Unterstützung bei Faser-Untersuchungen.

Eingegangen am 7. Juli 1959 [A 992]