

reiner 4-Hydroxy-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester in schönen, farblosen Nadeln vom $F_p = 194$ bis 195°C gewonnen wird.

4-Amino-5-cyan-pyrimidin [38]

Zu 5 ml absolutem Alkohol gibt man schnell 1,65 g festes Malonsäuredinitril, 2,0 g s-Triazin und 0,1 g Natriummethylat, schüttelt, bis alles gelöst ist, und kocht dann 3 Std. unter Rückfluß. 2,0 g rohes 4-Amino-5-cyan-pyrimidin scheiden sich als brauner Niederschlag ab. Die Mutterlauge liefert weitere 0,4 g beim Stehen über Nacht. Gesamtausbeute: 80 %. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man die Verbindung rein; $F_p = 255$ bis 256°C .

5-Benzoyl-4-äthoxy-pyrimidin [38]

8,1 g s-Triazin und 22,8 g Benzoyl-acetamido-äthylätherhydrochlorid [46] werden mit 20 ml Äthanol geschüttelt, wobei unter schwach exothermer Reaktion eine klare Lösung entsteht, die sich beim Abkühlen in einen festen gelben Kristallkuchen verwandelt. Dieser wird zerdrückt und scharf abgesaugt, wobei 22,8 g (100 %) rohes 5-Benzoyl-4-äthoxy-pyrimidin hinterbleiben. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Nadeln vom $F_p = 67$ bis 69°C .

Eingegangen am 29. Mai 1962 [A 278]

[46] A. Haller, Bull. Soc. chim. France (2) 48, 24 (1887).

Molekülbau und Haftung substantiver Farbstoffe auf Cellulose

von DR. H. BACH [1], PROF. DR. E. PFEIL, W. PHILIPPAR [2] UND DR. M. REICH [3]
CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN

Spektroskopische Untersuchungen an gefärbten ⁸Cellophan- und Polyvinylalkoholfolien zeigen, daß substantive Farbstoffe in diesen Folien aggregiert vorliegen. Dieser Befund wird durch den Verlauf der Färbeisothermen erhärtet. Es konnten keine Anzeichen für Haftkräfte zwischen Farbstoff und Substrat gefunden werden, auch Wasserstoffbrücken sind wahrscheinlich auszuschließen. Die Unzulänglichkeit des Begriffs „Substantivität“ wird dargelegt und der Zusammenhang zwischen Haftvermögen auf der Faser, Ziehvermögen aus wässriger Lösung und Aggregation geklärt.

Einleitung

Obwohl die große Zeit der substantiven Baumwollfarbstoffe sicherlich vorbei ist, blieb doch die Frage ungeklärt, wie Moleküle mittlerer Größe (nicht nur Farbstoffe) aus wässriger Lösung auf Cellulose aufziehen und dort haften können. Die Zahl der Publikationen, welche sich mit diesem Thema direkt oder indirekt befasst, ist beträchtlich [*], mehrere Theorien wurden entwickelt, aber keine von ihnen blieb ohne Ausnahmen und Widersprüche. Die für die weiteren Betrachtungen wichtigsten Theorien sind:

Die Farbstoffe müssen eben gebaut sein, damit sie auf die Oberfläche der Cellulose „passen“. Verdrehungen im Molekül führen zum Verlust der Substantivität (Koplanaritätshypothese [4]). Daß plane Farbstoffe substantiver sind als nicht planare, ließ sich ohne Ausnahme bestätigen. Die genannte Deutung des Phänomens trifft jedoch sicher nicht zu.

Die geringe Reaktionsfreudigkeit der Cellulose hat schon kurz nach der Entdeckung der substantiven Farbstoffe den Gedanken nahegelegt, daß „Nebenvalenzkräfte“ zwischen Farbstoff und Faser die Haftung bewirken. Man vermutete zunächst, daß die Farbstoffe in

den Micellhohlräumen in den gelartigen Zustand übergehen [5]. Diese Annahme mußte umso plausibler erscheinen, als die meisten substantiven Farbstoffe schon in wässriger Lösung mehr oder weniger kolloid-dispers vorliegen.

In den letzten 15 Jahren wurde versucht, über diese etwas verschwommenen Vorstellungen hinauszukommen und die Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoff zu präzisieren. Anziehungskräfte zwischen den Hydroxylgruppen der Cellulose und „Dipolgruppen“ oder „Restvalenzen“ konjugierter Doppelbindungen in den Farbstoffen sollen die Haftung bewirken [6]. Dieser „Doppelbindungstheorie“ haftet etwas Künstliches an. Selbstverständlich ist es immer möglich, so komplizierte organische Moleküle, wie die technischen Farbstoffe, in eine Folge von Doppelbindungen aufzuteilen. Fraglich bleibt, wieweit das physikochemisch sinnvoll ist.

Größere Wahrscheinlichkeit besitzt die Wasserstoffbrückentheorie [7], nach der H-Brücken zwischen Cellulose und Substrat die Bindung bewirken. Quantitative

[5] C. O. Weber, Färber-Ztg. 5, 184, 203 (1894); R. Gnehm u. F. Kaufler, Angew. Chem. 15, 345 (1902); W. Harrison, J. Soc. Dyers Colourists 27, 279 (1911); P. Ruggli et al., Helv. chim. Acta 7, 1013 (1924); P. Ruggli, Kolloid-Z. 63, 129 (1933); H. E. Rose, Ind. Engng. Chem. 25, 1265 (1933); A. Schaeffer, Angew. Chem. 46, 618 (1933); C. H. Giles et al., Textile Res. J. 31, 831 (1961).
[6] E. Schirm, J. prakt. Chem. 144, 72 (1935); W. Schramek u. H. Rümmler, Kolloid-Beih. 47, 133 (1938).
[7] Vgl. z. B. J. Boulton, J. Soc. Dyers Colourists 67, 522 (1951).

[*] Literatur siehe [1].

[1] Dissertation, Universität Marburg, 1960.

[2] Staatsexamensarbeit, Universität Marburg, 1960.

[3] Dissertation, Universität Marburg, 1956.

[4] H. H. Hodgson, J. Soc. Dyers Colourists 49, 213 (1933).

Überlegungen [8] schienen die Annahme zu bestätigen. In Verbindung mit der Koplanaritätshypothese entstand so das Bild des an der Micelloberfläche durch Protonenbrücken festgehaltenen Farbstoffs.

Spätere Arbeiten haben dann gezeigt, daß die Oberfläche der Cellulosemicellen keinesfalls „eben“ in dem Sinne ist, daß dies für die Anlagerung der sicherlich plan gebauten Farbstoffmoleküle von Bedeutung sein könnte. Auch die Annahme, daß die OH-Gruppen in der Cellulose gerade den Abstand haben, der den Wasserstoffbrücken-Acceptoren der Farbstoffe (NH_2 , OH , $-\text{N}=\text{N}-$) entspricht, konnte widerlegt werden [9]. Wahrscheinlich ist die zugängliche Oberfläche der Celluloseketten fest von Hydratwasser umhüllt [10]. Die direkte Bindung Farbstoff-Faser erscheint schon aus diesem Grunde unmöglich. Einen experimentellen Beweis gegen die Wasserstoffbrückentheorie beschreiben wir weiter unten.

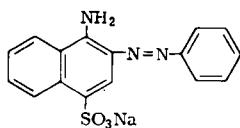
Absorptionsspektren substantiver Azofarbstoffe auf Cellulose

Wenn die substantiven Farbstoffe beim Aufziehen auf ihr Substrat irgendwelche Bindungskräfte ausüben oder Anziehungskräfte der Faser unterliegen, so sollte dies in den meisten Fällen zu einer Veränderung der Lichtabsorption führen. Das gilt besonders dann, wenn Teile des chromophoren Systems wie OH^- , NH_2^- oder Azo-Gruppen an der Bindung teilnehmen. Daß der Farbton substantiver Baumwollfarbstoffe beim Aufziehen häufig etwas dunkler wird, zeigt, daß Farbverschiebungen beim Einlagern in Cellulose auftreten können. Nach Krüger und Rudow [11] entspricht diese Farbvertiefung einer Verschiebung der Hauptabsorptionsbande.

Zur Untersuchung dieser Erscheinung arbeiteten wir zunächst nicht mit technisch wichtigen Farbstoffen, sondern verwendeten die in Tabelle 1 zusammengestellten einfacheren Verbindungen. Wenn auch deren Aufziehvermögen und damit der gesuchte Effekt unter Umständen gering bleibt, so erleichtert doch der übersichtliche Bau des Moleküls die Deutung der Erscheinungen.

Tabelle 1. Zur Untersuchung verwendete Farbstoffe

a) Monoazofarbstoffe, die als „halbe“ Benzidinfarbstoffe angesehen werden können:



(1) Anilin→Naphthionsäure [*], sehr wenig substantiv
(2) 4-Aminodiphenyl→Naphthionsäure, mäßig substantiv

[8] K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1952, S. 1271.

[9] C. Robinson, Trans. Faraday Soc. 16, 129 (1954); H. Zollinger, ibid. 16, 123 (1954); H. E. Nursten, ibid. 16, 231 (1954).

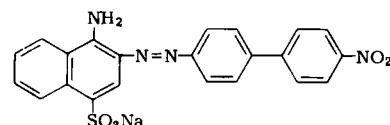
[10] A. S. Dunn, Trans. Faraday Soc. 16, 230 (1954); C. H. Bamford, ibid. 16, 229 (1954); C. H. Giles, F. M. Arshid u. S. K. Jain, J. chem. Soc. (London) 1956, 559; D. S. E. Campbell, D. Cathcart u. C. H. Giles, J. Soc. Dyers Colourists 73, 546 (1957); C. H. Giles u. A. S. A. Hassan, ibid. 74, 846 (1958).

[11] D. Krüger u. H. Rudow, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 707 (1938).

b) „Halbe“ Benzidinfarbstoffe mit einer Nitrogruppe in Konjugation zur Azogruppe:

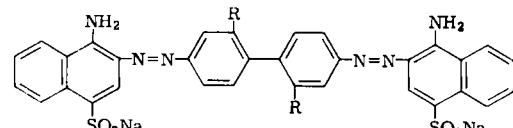


(3) p-Nitranilin→Naphthionsäure, wenig substantiv



(4) 4-Amino-4'-nitrodiphenyl→Naphthionsäure, stark substantiv

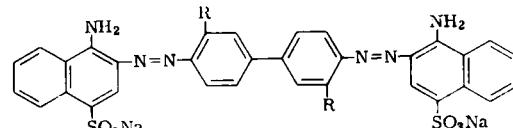
c) Benzidinfarbstoffe, deren Molekülhälften nicht koplanar sind:



(5) R=CH₃, „2,2'-Dimethylkongo“ [**], wenig substantiv

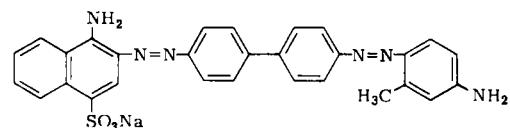
(6) R=Cl, „2,2'-Dichlorkongo“, wenig substantiv

d) Koplanare Benzidinfarbstoffe:

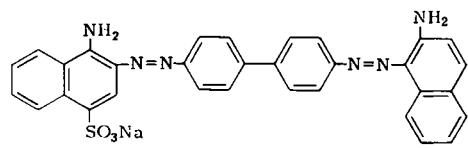


(7) R=H, Kongorot

(8) R=Cl, Dianolrot 2 B

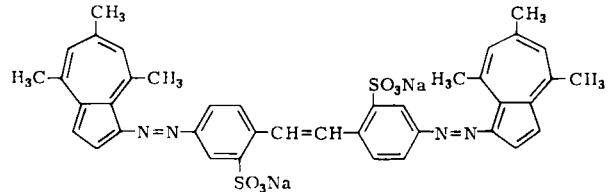


(9) „Toluidinkongo“



(10) „Monosulfokongo“

e) Stilbenfarbstoff, der keine auxochromen Aminogruppen enthält:



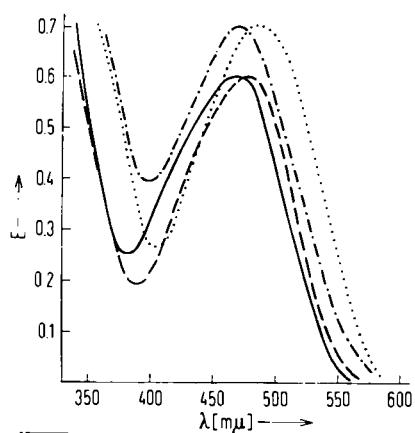
(11) „Azulenbordeaux“, stark substantiv

[*] In dieser Bezeichnung stehen hintereinander die Diazo- und die Kupplungskomponente des Farbstoffs.

[**] Der Kürze halber verwenden wir die in Anführungszeichen stehenden Trivialnamen.

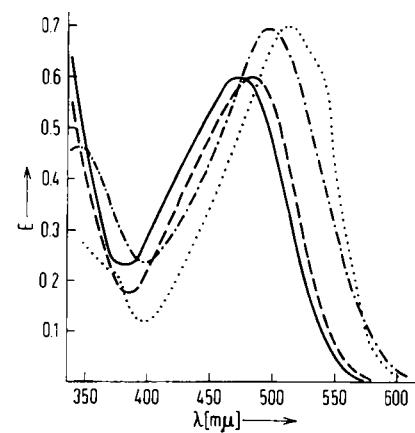
Die Absorptionsspektren der Farbstoffe (2), (4), (5) und (7) sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Sie lassen erkennen, daß die Hauptabsorptionsbande im sichtbaren Spektralgebiet beim Auffärben auf Cellophan zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Gleicher

gilt für die anderen in Tabelle 1 genannten Farbstoffe. Lediglich (11) macht eine Ausnahme, die aber durch die hier vorliegenden besonderen Verhältnisse (der Farbstoff löst sich kolloidal in Wasser) zu erklären ist. Die



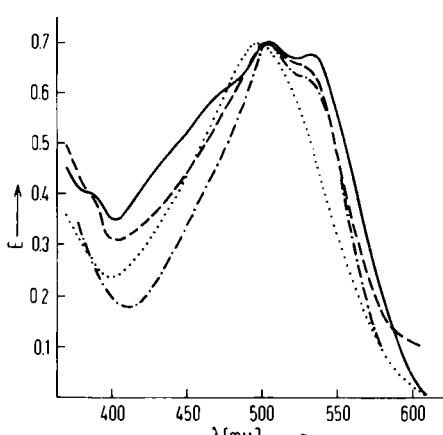
[A 272.1]

Abb. 1. Absorptionsspektren der Farbstoffe (2) und (4).
 (—) (2) in wässriger Lösung
 (---) (2) auf Cellophan
 (···) (4) in wässriger Lösung
 (- · -) (4) auf Cellophan.



[A 272.2]

Abb. 2. Absorptionsspektren der Farbstoffe (5) und (7).
 (—) (5) in wässriger Lösung
 (---) (5) auf Cellophan
 (···) (7) in wässriger Lösung
 (- · -) (7) auf Cellophan



[A 272.3]

Abb. 3. Absorptionsspektren von Kongorot (7).
 (- · -) in wässriger Lösung
 (---) auf nicht gereckter, lufttrockener Polyvinylalkohol-Folie
 (···) auf gereckter, feuchter Polyvinylalkohol-Folie
 (—) auf gereckter, lufttrockener Polyvinylalkohol-Folie

Benzidinfarbstoffe Kongorot (7) und Dianolrot 2B weisen darüber hinaus eine Aufspaltung der Hauptbande auf, die sich in einem mehr oder weniger ausgeprägten „Buckel“ zu erkennen gibt (Abb. 2). Sehr deutlicher wird diese Erscheinung, wenn man Polyvinylalkohol-Folie färbt (Abb. 3). Recken der Folie verstärkt die Veränderung des Spektrums, und auch das Trocknen beeinflußt die Lichtabsorption.

Die schwerlöslichen, unsymmetrischen Disazofarbstoffe (9) und (10) ziehen schlecht auf Cellulose, auf Polyvinylalkohol unter Zusatz von Isopropanol als Lösungsmittel aber recht gut.

Beim Färben auf Polyvinylalkohol ändert sich die Absorption der Farbstoffe im gleichen Sinne wie beim Färben auf Cellophane (Tabelle 2). Die Rotverschiebung ist beim Kongorot nicht ganz so stark. Dafür ist die Aufspaltung der Hauptabsorptionsbande auf Polyvinyl-

Tabelle 2. Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima substantieller Azofarbstoffe beim Färben auf Polyvinylalkohol und Cellophan

Farbstoff	wäbr. Lösg. λ _{max} [mμ]	an Polyvinylalkohol		an Cellophan Δλ _{max} [mμ]
		nicht gereckt Δλ _{max} [mμ]	gereckt Δλ _{max} [mμ]	
(2)	465	+ 18	+ 18	+ 10
(7)	497	+ 8	+ 13	+ 18
(11)	550 (520)	- 25 (+ 5)	- 20 (+ 10)	- 10 (+ 20)
(9)	492	+ 6	+ 8	-
(10)	508	+ 7	+ 10	-

alkohol wesentlich stärker (Abb. 3). Es erscheint gerechtfertigt, auf Grund dieser Ergebnisse einen Einfluß des gefärbten Mediums auf die Struktur der Farbstoffe auszuschließen. Besonders wichtig ist, daß mechanische Bearbeitung das Absorptionsspektrum verändert (Tabelle 2). Dies gilt auch für Färbungen auf Cellophane.

Darstellung der Monoazofarbstoffe und der symmetrischen Benzidinfarbstoffe

a) Kupplung und Isolierung der Rohprodukte

Diazotierung und Kupplung wurden nach Arbeitsvorschriften von *Fierz-David* und *Blangey* [12] durchgeführt. Ausgangsstoffe waren handelsübliche Amine und Naphthylaminsulfosäuren, die wir ohne vorherige Reinigung direkt verwendeten.

Die Monoazofarbstoffe wurden nach dem Neutralisieren der Kupplungslösung in der Hitze ausgesalzen und durch Absaugen isoliert.

Benzidinfarbstoffe lassen sich erfahrungsgemäß durch Aussalzen nur schwer reinigen. Wir isolierten sie daher über die entsprechenden Farbstoffsäuren, die durch Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure zur Kupplungslösung ausgefällt wurden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ließen sich die Farbstoffsäuren mit angesäuertem Wasser auskochen und so von löslichen Beimengungen befreien. Zur Überführung in die neutralen Salze wurden sie in wenig Wasser aufgeschlämmt und bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaktion mit Soda-Lösung versetzt. Durch Eindampfen der so erhaltenen konzentrierten Lösungen auf dem Wasserbad gewannen wir die rohen, von Fremdelektrolyten praktisch freien Farbstoffsalze.

[12] H. E. *Fierz-David* u. L. *Blangey*: Farbenchemie. Verlag Springer, Wien 1943, S. 369.

b) Reinigung der Rohprodukte

Die rohen Monoazofarbstoffe ließen sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus etwa 50-proz. Äthanol leicht in sehr reiner kristalliner Form gewinnen.

Die Benzidinfarbstoffe reinigten wir in folgender Weise: Zur Suspension des Farbstoffs in siedendem Isopropanol wurde nach und nach Wasser gegeben, bis in der Siedehitze gerade Lösung eintrat. Hierauf fügten wir in kleinen Anteilen Isopropanol hinzu, bis wieder eine schwache Trübung zu erkennen war. Beim Abkühlen der heiß filtrierten Lösung schied sich der Farbstoff in kristalliner Form aus.

Sämtliche Farbstoffe erwiesen sich nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren als einheitlich (Papierchromatogramm).

c) Darstellung von Azulenbordeaux

Die Lösung von tetrazotierter 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure wurde nach und nach zu einer eiskühlten konzentrierten Lösung von 4,6,8-Trimethylazulen [*] in Dioxan gegeben. Das Gemisch wurde zunächst unter Eiskühlung (bis zum völligen Verschwinden des Tetrazoniumsalzes), danach bei Zimmertemperatur gerührt, bis beim Erhitzen einer Probe mit verdünnter Salzsäure keine starke Stickstoffentwicklung mehr eintrat. Der entstandene Farbstoff schied sich als dunkles Pulver aus. Er wurde mit Essigester von beigemengtem Trimethylazulen befreit und anschließend dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Einheitlichkeit des Farbstoffs wurde papierchromatographisch überprüft. Eigenschaften: Dunkles, kristallines Pulver von schwach grünlichem Oberflächen- glanz, in heißem Wasser sowie in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Einfluß zwischenmolekularer Kräfte auf das Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektralgebiet

Die Deutung und Auswertung der langwelligen Verschiebung der Absorptionsbande beim Färben auf Cellophan, die sicher zur Erklärung der substantiven Haftung beitragen kann, scheitert zunächst daran, daß weder über die Zuordnung der Absorptionsbande Sichereres bekannt ist, noch die Bandenverschiebung erklärbar erscheint. Die Veränderung des Spektrums muß auf eine Beeinflussung des chromophoren Systems entweder durch Wechselwirkung zwischen den Farbstoffanionen, oder durch Einwirkung der Cellulose (oder deren Hydratwasser) zurückgeführt werden.

a) Zuordnung der Absorptionsbande im sichtbaren Spektralgebiet

In der Literatur wird die Absorptionsbande im sichtbaren Spektralgebiet entweder dem halben (12) [13,14] oder dem durchgehenden (13) [15] chromophoren System zugeordnet.

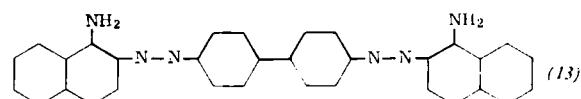
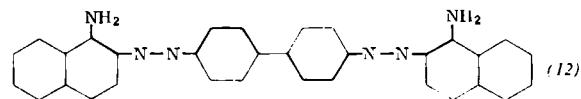
In der Tat unterscheiden sich die Spektren der Benzidinfarbstoffe von denen der ihnen zugrunde liegenden „halben“ Farbstoffe. Fraglich bleibt, ob das wirklich nur

[*] Herrn Prof. Dr. K. Hafner danken wir für die freundliche Überlassung von reinem 4,6,8-Trimethylazulen.

[13] R. J. Morris, F. R. Jensen u. T. R. Lusebrink, J. org. Chemistry 19, 1306 (1954).

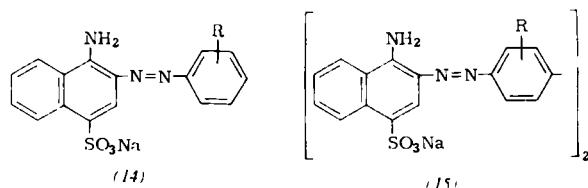
[14] M. Reich, Dissertation, Universität Marburg, 1956.

[15] W. R. Brode u. J. D. Piper, J. Amer. chem. Soc. 57, 135 (1935).



durch die Annahme gedeutet werden kann, daß das gesamte Doppelbindungssystem der Benzidinfarbstoffe zu einem einheitlichen Chromophor verschmilzt. Denkt man sich einen Benzidinfarbstoff durch Zusammentreten der beiden gleichartigen Molekühlhälfte gebildet, so wirkt jede dieser Hälften bei der anderen als Substituent. Es ist daher durchaus möglich, daß eine Hälfte die andere beeinflußt, ohne daß die Elektronensysteme verschmelzen. Tabelle 3 zeigt die spektralen Daten einiger Amino-azofarbstoffe, die sich durch die Substituenten in der „Hälfte“ des Benzidins unterscheiden.

Tabelle 3. Langwellige Absorptionsmaxima einiger Azofarbstoffe vom Typ (14) und (15) in wässriger Lösung



Farbstoff-Typ	R (Stellung bez. auf $-N=N-$)	λ_{max} [$\mu\mu$]	ϵ_{max}	ϵ_{max} pro Azo- gruppe	$\Delta\lambda_{max}$ [$\mu\mu$] bez. auf (14), R = H
(14)	p-CH ₃	450 [*]	12000	12000	-3
(14)	H	453	12100	12100	0
(14)	m-NO ₂	465	12300	12300	+12
(14)	p-C ₆ H ₅	465	18300	18300	+12
(14)	p-(p'-NO ₂ C ₆ H ₄)	472	17400	17400	+19
(15)	m-CH ₃	473	32200	16100	+20
(14)	o-NO ₂	480	12700	12700	+27
(15)	m-Cl	486	34400	17200	+33
(14)	p-NO ₂	492	16300	16300	+39
(15)	H	497	44200	22100	+44

[*] Nach [14].

Man erkennt aus den beiden letzten Beispielen in Tabelle 3, daß sowohl die Höhe der Extinktion als auch die Lage des Absorptionsmaximums durch Verdoppelung des Moleküls keineswegs so stark beeinflußt wird wie zu erwarten wäre, wenn damit auch die Länge des chromophoren Systems verdoppelt würde. Eine hinreichend polare Gruppe leistet fast das gleiche wie eine Verdopplung des Moleküls. Die langwelligen Hauptbanden der Benzidinfarbstoffe lassen sich also den Schwingungen zweier getrennter Chromophore zuschreiben, die sich zwar gegenseitig beeinflussen, ihre Elektronen jedoch nicht untereinander austauschen.

An Polyvinylalkohol-Folien kann man zeigen, daß die Absorptionsbande einem in Längsrichtung des Moleküls geordneten Elektronensystem zugeschrieben wer-

den muß: mit Benzidinfarbstoffen gefärbte und dann gereckte Folien zeigen Dichroismus mit maximaler Absorption in Richtung der Dehnung.

b) Solvatochromie der Azofarbstoffe

Die von uns verwendeten Amino-azofarbstoffe sind durchweg Farbsalze, die sich in reinen organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol oder Pyridin kaum lösen. Allerdings genügen manchmal schon sehr geringe Zusätze von Wasser, um die Löslichkeit des Farbstoffes beträchtlich zu erhöhen. So ist z. B. Pyridin mit wenig Wasser ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für die meisten substantiven Farbstoffe. Um den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Absorptionsspektren der Farbstoffe untersuchen zu können, mußten wir also den zur Messung verwendeten organischen Solventien immer die gerade zur Auflösung notwendige Menge Wasser zusetzen. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Langwelle Absorptionsmaxima einiger substantiver Azofarbstoffe in hydrophilen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	DK	$\lambda_{\text{max}} [\mu]$ des Farbstoffes	(4)	(7)	(8)	(11)
Wasser	81	472	497	514	550 [*]	
Methanol	31,2	480	504	528	500	
Äthanol	25,8		507	532		
Isopropanol	26,0	487	507	535	480	
Pyridin	12,4	508	522	547	483	
Dimethylformamid	36,7	509		545	507	

[*] In kolloidaler Lösung. Der extrapolierte Wert beträgt 520 μ .

Zur Prüfung, welchen Einfluß der geringe Wassergehalt auf das Absorptionsspektrum der Farbstoffe hat, wurde auch die Abhängigkeit der Absorptionsdaten vom Verhältnis Wasser: organische Phase bestimmt. Abb. 4 zeigt das Ergebnis am Beispiel des Kongorots. Man erkennt, daß ein geringer Wassergehalt die Extinktion zwar beeinflußt, die Lage des Absorptionsmaximums aber fast unverändert bleibt. Offenbar wird das chromophore System kaum berührt. Die einfachste Erklärung dürfte sein, daß Wasser die Farbstoffe desaggregiert,

indem es die polare $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe solvatisiert. Die Chromophore befinden sich dagegen bevorzugt in einer Solvathülle des organophilen Lösungsmittels. Aus diesem Grunde werden auch die Extinktionsverhältnisse rein wässriger Lösungen erst bei sehr hohen Wassergehalten erreicht. Die Veränderungen, welche im Absorptionsspektrum durch die geringen Wassergehalte (1 %) hervorgerufen werden, können mithin im großen und ganzen vernachlässigt werden.

Nach der Solvatochromie-Regel [16] sollte die Absorption in polaren Lösungsmitteln mit steigender Dielektrizitätskonstante zu größeren Wellenlängen verschoben werden, wenn der zur Absorptionsbande führende angeregte Zustand polarer gebaut ist als der Grundzustand. Obwohl diese Voraussetzung bei den Amino-azofarbstoffen (4), (7) und (8) zutrifft, besitzen gerade sie in den am stärksten polaren Lösungsmitteln Methanol oder Wasser besonders kurzwellige Absorptionsbanden (Tabelle 4). Daß diese Verhältnisse nicht einfach durch Umkehrung der Solvatochromie-Regel erklärt werden können, zeigt die Absorption der Lösung in Dimethylformamid. Azulenbordeaux (11), das keine NH_2 -Gruppen enthält, gehorcht dagegen der Solvatochromie-Regel nahezu vollkommen. Offenbar hängt die Abweichung bei den übrigen Verbindungen mit der Anwesenheit protonenaktiver Reste zusammen, die mit dem Wasser und mit den Alkoholen Wasserstoffbrücken bilden. Dadurch wird das für den Anregungszustand notwendige freie Elektronenpaar beansprucht, und das erhöht die Anregungsenergie für die Erzeugung der Absorptionsbande, was sich in einer Verschiebung der Lichtabsorption nach kürzeren Wellenlängen bemerkbar macht.

Wasserstoffbrücken zur Azogruppe müßten umgekehrt den angeregten Zustand stabilisieren, und daher eine bathochrome Wirkung haben. Der sehr auffällige Einfluß des Pyridins läßt sich vorläufig schwer erklären. Es wäre möglich, daß es das chromophore System in spezifischer Weise beeinflußt. Für einen Angriff an diesem Teil des Moleküls spricht auch, daß Pyridin allein die untersuchten Farbstoffe nicht zu lösen vermag, aber ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist, sobald die $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen durch Wasser solvatisiert sind.

c) Einfluß der Aggregation auf die Absorptionsspektren substantiver Azofarbstoffe

Nach Kortüm [17] gehorchen die wässrigen Lösungen substantiver Azofarbstoffe nur in sehr hohen Verdünnungen dem Beerschen Gesetz. Bereits oberhalb 10^{-5} M treten Abweichungen auf, die durch Wechselwirkung zwischen den großen Farbstoffanionen gedeutet werden. Setzt man Neutralsalze zu, so beginnt die „Aussalzung“ des Farbstoffes mit der Vergrößerung der kolloidalen Teilchen. Die geringere Solvataion der Anionen macht also eine stärkere gegenseitige Bindung möglich. Da die organischen Reste zugleich die Träger des chromophoren Systems sind, ergibt sich die Möglichkeit, die Aggregation der Farbstoffe auch im Absorptionsspektrum nachzuweisen.

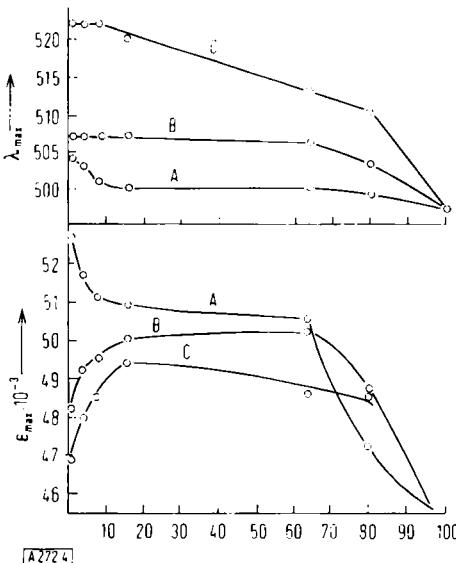


Abb. 4. λ_{max} und ϵ_{max} von Kongorot (7) in (A) Methanol, (B) Isopropanol und (C) Pyridin bei Zusatz von Wasser.
Abszisse: Vol.-% Wasser

[16] K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, Heft 3, S. 16 (1953).

[17] G. Kortüm, Z. physik. Chem., Abt. B, 34, 255 (1936).

Abb. 5 zeigt die Veränderungen im Spektrum von Dianolrot 2B, wenn man den wäßrigen Lösungen steigende Mengen NaCl zusetzt [*].

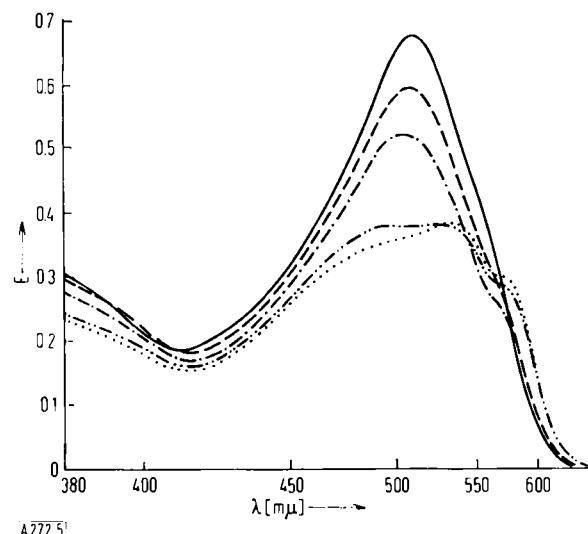


Abb. 5. Absorptionsspektrum von Dianolrot 2B (8) in wässriger Lösung bei steigendem Kochsalzzusatz. Farbstoffkonzentration: $1,5 \cdot 10^{-5}$ M
 (— · —) ohne NaCl
 (— — —) 0,05 M NaCl
 (— · — —) 0,1 M NaCl
 (— · — —) 0,15 M NaCl
 (— · · —) 0,25 M NaCl

Die Spektren von Farbstoffen, deren Molekülhälften sich nicht coplanar einstellen können, werden auch durch verhältnismäßig hohe Salzkonzentrationen nicht wesentlich beeinflußt (Abb. 6).

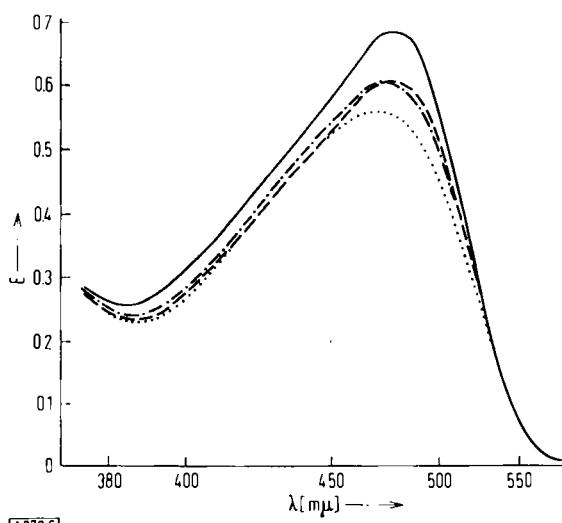


Abb. 6. Absorptionsspektrum von 2,2'-Dimethylkongo (5) in wässriger Lösung bei steigendem Kochsalzzusatz. Farbstoffkonzentration: $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.
 (— · —) ohne NaCl
 (— — —) 0,1 M NaCl
 (— · — —) 0,2 M NaCl
 (— · · —) 0,5 M NaCl

[*] Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse hängt davon ab, daß das System Zeit findet, sich auf einen Gleichgewichtszustand einzustellen. Anscheinend erreicht die Aggregation durch Salzzusatz erst nach einigem Stehen ihren Endwert. Aus diesem Grunde wurden die Messungen bei geringen und mittleren Salzgehalten nach 4- bis 14-stündiger Alterung vorgenommen. Lösungen mit hohen Salzgehalten mußten dagegen sofort nach Herstellung vermessen werden, da sie nach längerem Stehen ausflockten.

Falls die Anordnung der Farbstoffmoleküle in den kolloidalen Aggregaten die gleiche ist wie in den Kristallen, sollte der Zustand stärkster Aggregation an festen Farbstoffen zu beobachten sein. Präßlinge aus KBr und den untersuchten Amino-azofarbstoffen zeigen deutlich die Verschiebung des Hauptmaximums und seine Verbreiterung. Ein Beispiel gibt Abb. 7. Der Einfluß der Aggregation auf die Höhe der Extinktion läßt sich unter diesen Bedingungen nur schwer ermitteln.

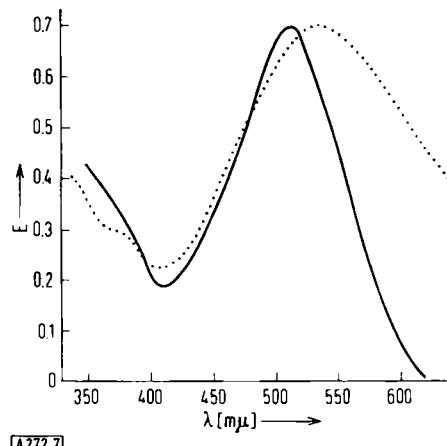


Abb. 7. Absorptionsspektrum von Dianolrot 2B (8) in
 (— · —) wässriger Lösung ($c = 1,5 \cdot 10^{-5}$ M) und
 (— · · —) im Kaliumbromid.

Daher wurde in Abb. 7 die Höhe des Maximums derjenigen der wässrigen Lösung angeglichen.

Salzzusätze wirken quantitativ sehr unterschiedlich auf die wässrigen Lösungen der Farbstoffe; der qualitative Gang ist jedoch bei allen der gleiche. Geringe Konzentrationen verschieben die Hauptbande unter Extinktionsverminderung nach kürzeren Wellenlängen. Bei höheren Salzkonzentrationen erscheint im Spektrum von Kongorot, Benzopurpurin 4B [7], R = CH_3 und Dianolrot 2B ein Nebenmaximum oder eine „Schulter“ auf der langwelligen Seite.

Eine Deutung dieser Erscheinungen ist auf Grund der bekannten Wirkung des Salzzusatzes möglich: Durch Wegnahme von Hydratwasser wird die Solvatation der Farbstoffanionen verringert und ihre Assoziation zu Aggregaten verstärkt. Die Nebenbande dürfte auf diese Aggregation zurückgehen. Nicht aggregierende Farbstoffe (Abb. 6) zeigen nur die Blauverschiebung bei unveränderter Bandenform. Die Blauverschiebung ist nach der Solvatochromie-Regel nicht zu erwarten, da das Lösungsmittel durch den Einbau der Ionen des Kochsalzes polarer wird, also Rotverschiebung auftreten müßte. Offenbar wird dieser gewiß vorhandene Effekt durch den verstärkten Einfluß der Wasserstoffbrücken überspielt: Das durch die Natriumionen polarisierte Wasser nimmt an Säurestärke zu, und mit ihr steigt die Stabilität der Wasserstoffbrücken.

Wie die Absorptionsspektren der festen Farbstoffe erkennen lassen, tritt bei der Bildung der Aggregate eine kräftige Rotverschiebung ein. Die Ursache dafür dürfte in der Aufhebung der Wasserstoffbrücken und in einer gegenseitigen Beeinflussung der chromophoren Systeme zu suchen sein.

Deutung der spektralen Veränderungen beim Färben von Cellulose mit substantiven Farbstoffen

Die vorliegenden Ergebnisse reichen zur Deutung der Veränderungen aus, welche die Absorptionsspektren substantiver Farbstoffe beim Färben auf Cellulose erleiden. Die stets beobachtete Verschiebung der Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen könnte durch den Einfluß der „alkoholischen“ OH-Gruppen der Cellulose erklärt werden. Der Übergang von der wässrigen zur alkoholischen Lösung ist in jedem Falle von einer Bandenverschiebung in diesem Sinne begleitet. Dem steht allerdings entgegen, daß die Celluloseoberfläche wahrscheinlich kaum freie alkoholische Hydroxylgruppen enthält [10], sondern von einer festhaftenden Wasserschicht umhüllt ist.

Noch deutlicher als die Rotverschiebung weist das Auftreten der Nebenmaxima auf eine Aggregation der Farbstoffe in der Cellulosemicelle hin (Abb. 8). Stark substantive Farbstoffe dürften in allen Fällen in Form größerer Aggregate in der Faser haften.

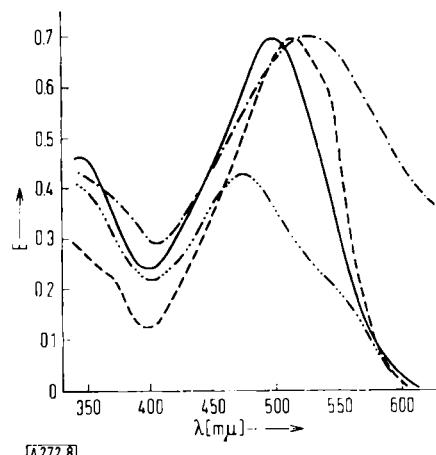
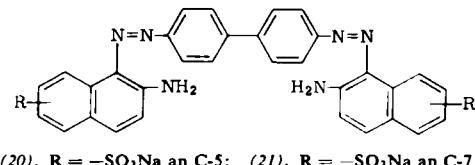
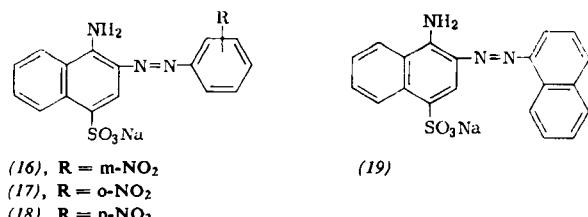


Abb. 8. Absorptionsspektren von Kongorot (7).
 (—) in Wasser; Farbstoffkonzentration: $1,5 \cdot 10^{-5}$ M
 (—·—) in NaCl-Lösung (0,9 M NaCl); Farbstoffkonzentration: $1,5 \cdot 10^{-5}$ M
 (···) in Kaliumbromid
 (—·—) auf Cellophan

Adsorptionsisothermen der Farbstoffe an Cellulose

Aggregationsvorgänge pflegen sich als Wendepunkte in den Adsorptionsisothermen bemerkbar zu machen. Die auf spektroskopischem Wege erhaltenen Ergebnisse sollten sich an Hand dieser Erscheinung prüfen lassen. In Tabelle 5 sind zusätzlich zu den in Tabelle 1 genannten

Tabelle 5. Farbstoffe (zusätzlich zu den in Tabelle 1 genannten), deren Adsorptionsisothermen gemessen wurden



Verbindungen einige Farbstoffe sehr unterschiedlicher Substantivität zusammengestellt, deren Adsorptionsisothermen gemessen wurden. Zur Charakterisierung der Substantivität geben wir die Menge des aufgezogenen Farbstoffs in % der Anfangskonzentration $4 \cdot 10^{-4}$ M („prozentuale Aufziehvermögen“) an (Spalte 4 in Tabelle 6).

Tabelle 6. Substantivität einiger in den Tabellen 1 und 5 genannter Farbstoffe.

Färbedingungen: 0,1 g NaCl/50 ml Farbstofflösung; 100 °C.
 Gefärbtes Material: Baumwoll-Nesselgewebe (1,0 g/50 ml Farbstofflösung)

Farbstoff	Aufgezogene Farbstoffmenge [% der Anfangskonzentration] bei einer Anfangskonzentration von			
	$1 \cdot 10^{-4}$ M	$2 \cdot 10^{-4}$ M	$4 \cdot 10^{-4}$ M	$6 \cdot 10^{-4}$ M
(1)	5	5	6 [**]	4
(16)	2	3,5	7	5
(17)	3	3,5	9	7
(18)	10	9	10	8
(19)	7	7,5	10	9,5
(2)	30	26	22	21
(4)	65	65	67	65
(20)	92	87,5	79	66
(11)	85	71,5	55	43
(21)	77	67,5	47	38
(9) [*]	28	26,5	20	

[*] Unter Zusatz von Dimethylformamid.

[**] Die Zahlen in dieser Spalte geben das „prozentuale Aufziehvermögen“ an.

Messung des Aufziehvermögens

Die Farbstoffbäder wurden durch Verdünnen wässriger Stammlösungen (10^{-3} M) hergestellt. Ausnahmen bildeten die in Wasser nur wenig löslichen Farbstoffe Azulenbordeaux und (21) sowie das noch schwerer lösliche Toluidinkongo. Von den beiden erstgenannten Farbstoffen stellten wir Stammlösungen in 80-proz. Methanol her, die wir zur Messung mit reinem Wasser verdünnten (siehe unten). Das Aufziehvermögen des Toluidinkongo ließ sich dagegen überhaupt nur unter Zusatz eines Lösungsmittels bestimmen. Wir verwendeten Lösungen in Wasser/Dimethylformamid (3:1 v/v).

Als Färbematerial diente mit Persil® gereinigtes und nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser an der Luft getrocknetes Baumwoll-Nesselgewebe.

Zur Aufnahme der Färbeisothermen führten wir jeweils drei Parallelbestimmungen durch. Hierbei wurde wie folgt vorgegangen: Je 50 ml der oben angegebenen Lösungen wurden in 100-ml-Schliffkolben pipettiert, mit 0,1 g NaCl versetzt und nach Einbringen von 1,0 g lufttrockenem Gewebe unter Rückfluß erhitzt. Das Sieden der Lösung bewirkte eine gleichmäßige Umwälzung des Färbematerials. Um die Einstellung des Färbegleichgewichts zu ermitteln, wurde der Farbstoffgehalt der Bäder jeweils nach 1, 2, 6 und 10 Stunden bestimmt. Dazu entnahmen wir den Lösungen mit einer Pipette Proben von je 2 ml und ließen diese in verschlossenen Reagensgläsern abkühlen. Hierauf wurde von jeder Lösungssprobe genau 1,0 ml abpipettiert und im Meßkölbchen auf 10 ml verdünnt. Die Konzentrationen dieser verdünnten Lösungen wurden mit dem Spektralphotometer Zeiss-Opton gegen vorher aufgenommene Eichkurven bestimmt. Im Falle der nur wenig wasserlöslichen Farbstoffe wurden die entnommenen Proben mit Methanol verdünnt und gegen in

methanolischer Lösung aufgenommene Eichkurven gemessen. Das Färbegleichgewicht stellte sich bei den untersuchten Monoazofarbstoffen stets bereits nach 1 bis 2 Stunden ein, im Falle der Disazofarbstoffe nach spätestens 5 Stunden. Auch bei den nur wenig löslichen Farbstoffen ließ sich nach etwa 6 Stunden innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderung der Badkonzentrationen mehr feststellen.

Aus Abb. 9 erkennt man die enormen Unterschiede im Verhalten der Farbstoffe. Die Isothermen wenig substantiver Verbindungen verlaufen flach, zum Teil S-förmig, und erreichen verhältnismäßig niedrige Sättigungswerte.

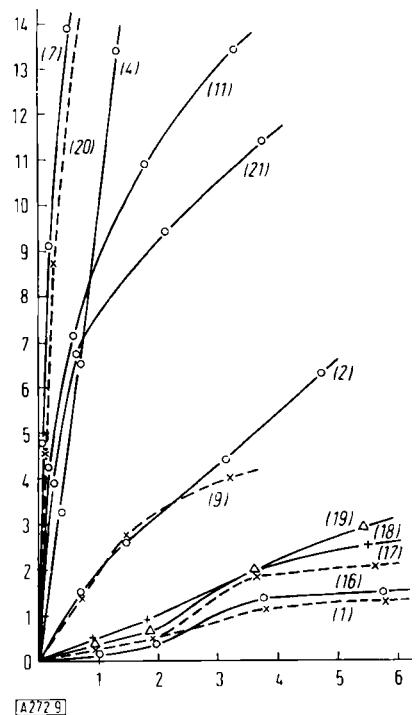


Abb. 9. Adsorptionsisothermen einiger Azofarbstoffe. Die Zahlen an den Kurven stimmen mit den Formelnummern in den Tabellen 1 und 5 überein.

Ordinate: Im Färbegleichgewicht aufgezogene Farbstoffmenge $[10^{-5} \text{ Mol/g Gewebe}]$

Abszisse: Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffs im Färbebad $[10^{-4} \text{ Mol/l}]$

Um auf die Sättigungswerte der stark substantiven Farbstoffe extrapoliieren zu können, wurden in Abb. 10 einige Adsorptionsisothermen in der Langmuir-Darstellung wiedergegeben. Unter der (fiktiven!) Voraussetzung monomolekularer Belegung ermöglichen diese Sättigungswerte die Berechnung der vom Farbstoff beanspruchten Micelloberfläche (Tabelle 7). In Abb. 10 liegen die Meßpunkte bei den Farbstoffen (4), (6) und (7) auf einer Geraden, während in den übrigen Kurven Knicke auftreten. An diesen Stellen ändert sich der Mechanismus der Adsorption. Man wird die Änderung als Übergang von der monomolekularen zur polymolekularen Belegung der Micelloberfläche deuten. Bei stark substantiven Farbstoffen fehlt der Effekt. Da kaum angenommen werden kann, daß wenig substantive Verbindungen di- oder gar trimolekular aufziehen, während andere, von denen die Faser das Zehnfache aufnimmt, nur in monomolekularer Schicht gebunden werden, zeigen diese Messungen im Einklang mit dem optischen Verhalten [17], daß stark substantive Farbstoffe bereits aus sehr verdünnten Lösungen polymolekular aufziehen.

Die vom Farbstoff beanspruchte Oberfläche (Tabelle 7) stimmt für wenig substantive Farbstoffe recht gut mit dem Wert $0,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g Cellulose}$ überein, den Paneth und Radu [18] für Methylenblau ermittelt haben. Je

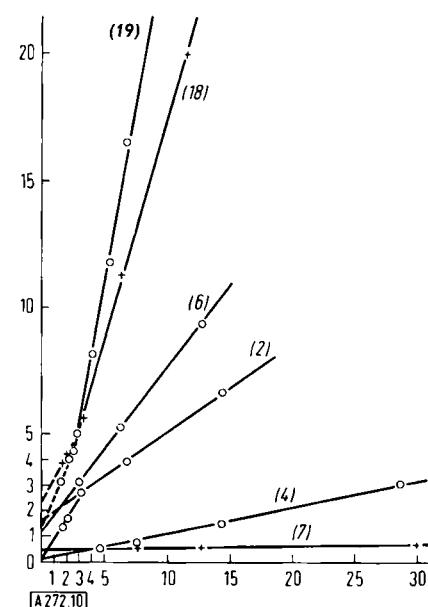


Abb. 10. Adsorptionsisothermen einiger Azofarbstoffe in der Langmuir-Darstellung

$n = [(n_m \cdot c)/k + c]$

$n =$ im Färbegleichgewicht aufgezogene Farbstoffmenge $[\text{Mol/g Cellulose}]$

(n_m) = bei vollständiger monomolekularer Belegung der Cellulose-Oberfläche aufgezogene Farbstoffmenge $[\text{Mol/g Cellulose}]$

$c =$ Gleichgewichtskonzentration des Farbstoffs im Färbebad $[\text{Mol/l}]$

$k =$ Konstante.

Die Zahlen an den Kurven entsprechen den Formelnummern in den Tabellen 1 und 5.

Ordinate: $1/n [10^5 \text{ g/Mol}]$

Abszisse: $1/c [10^3 \text{ l/Mol}]$

stärker aber die Substantivität wird, umso größer erscheint die vom Farbstoff belegte „Oberfläche“. Es ist kaum anzunehmen, daß z. B. dem Kongorot innerhalb der Cellulose eine elfmal so große Oberfläche zur Verfügung steht, wie nicht substantive Verbindungen.

Tabelle 7. Sättigungswerte und daraus berechnete Größe der vom Farbstoff belegten Oberfläche

Farbstoff	Sättigungswert (n_m) $[\text{Mol/g Cellulose}]$ bei hoher niedriger Farbstoffkonzentration	Platzbedarf eines Farbstoffanions (geschätzt) $[\text{Å}^2]$	Vom Farbstoff belegte Oberfläche $[\text{cm}^2/\text{g Cellulose}]$
(18)	$4,2 \cdot 10^{-6}$	150	$0,4 \cdot 10^5$
(19)	$6,6 \cdot 10^{-6}$	200	$0,8 \cdot 10^5$
(6)	$8,3 \cdot 10^{-6}$	300	$1,5 \cdot 10^5$
(2)	$40 \cdot 10^{-6}$	200	$4,8 \cdot 10^5$
(2)	$(6 \cdot 10^{-6})$	200	$(0,7 \cdot 10^5)$
(4)	$67 \cdot 10^{-6}$	200	$8,0 \cdot 10^5$
(7)	$25 \cdot 10^{-6}$	300	$4,5 \cdot 10^5$

Offenbar kann durch die Bildung von Aggregat-„Paketen“ auf der gleichen Grundfläche elfmal soviel Kongorot untergebracht werden wie Methylenblau.

Nimmt man näherungsweise an, daß Methylenblau wirklich nur in monomolekularer Schicht aufgefärbt wird und daß die innere Oberfläche der Cellulose

[18] F. Paneth u. A. Radu, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1221 (1924).

$0,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ beträgt, so bedeutet dies, daß bei Farbsättigung 10 bis 12 Kongorot-Moleküle übereinander „gestapelt“ werden. Da die mittlere Weite einer feuchten Cellulosekapillare zu rund 60 \AA berechnet wird, und die Dicke eines Kongorot-Moleküls etwa 5 \AA beträgt, erscheinen die gefundenen Zahlenverhältnisse durchaus vernünftig. Bei weniger substantiven Verbindungen sinkt die Belegung bis zu monomolekularen Schichten ab.

Aufziehvermögen und Basizität

Nachdem gezeigt worden ist, daß substantive Farbstoffe in der Cellulose in mehr oder weniger großen Aggregaten vorliegen, erhebt sich die Frage, ob von diesen „Molekülpaketen“ Wasserstoffbrücken ausgehen können, die den gesamten Verband in der Micelle verankern. Wäre dies der Fall, so sollte man erwarten, daß zwischen der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken, d. h. der Basizität der NH_2 - und $-\text{N}=\text{H}$ -Gruppen, und der Substantivität Parallelität bestünde. Da alle untersuchten Verbindungen Indikatoreigenschaften besitzen, ist diese Annahme am einfachsten zu prüfen, indem das pH des Farbumschlags zur Substantivität in Beziehung gesetzt wird. Wie Tabelle 8 zeigt, besteht zwischen diesen beiden Eigenschaften kein Zusammenhang.

Tabelle 8. Substantivität (als prozentuales Aufziehvermögen, siehe Tabelle 6) und pH-Wert des Farbumschlags einiger Aminoazofarbstoffe

Farbstoff	Umschlag zur Farbe in saurer Lösung bei pH	Prozentuelles Aufziehvermögen
(20)	2,5	79
(19)	3,0	10
(17)	3,2	9
(16)	3,2	7
(1)	3,5	6
(18)	3,5	10
(4)	4,2	67
(2)	4,5	22

Allerdings findet man, daß z. B. die Farbe von Kongorot auf Cellulose um fast zwei pH-Stufen weiter im Sauren umschlägt als in Wasser. Man könnte vermuten, daß diese starke Minderung der Basizität auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückgeht. Das kann jedoch nicht zutreffen, da in der zum Vergleich verwendeten wässrigen Lösung bereits Wasserstoffbrücken zum Solvatwasser bestehen, die in der Cellulose, in der praktisch nur gebundenes Wasser vorliegt, kaum stärker sein dürften. Die Verschiebung der Basizität wird vermutlich ebenso wie die beim Auffärben beobachteten optischen Erscheinungen auf die Aggregation zurückgehen. Wasserstoffbrücken sind beim Zustandekommen der substantiven Färbung also nicht wesentlich beteiligt.

Aufziehvermögen, Aggregation und Haftvermögen auf der Cellulose

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß die substantiven Farbstoffe nicht eigentlich auf der Faser „haften“, sondern nur in Form von Aggregaten innerhalb der Micellhohlräume vorliegen. Die Aggregation

wird durch den dort herrschenden Mangel an Solvatwasser bedingt. Ein solcher Zustand kann durch Zufuhr von „freiem“ Wasser jederzeit wieder aufgehoben werden. In der Tat lassen sich selbst stark substantive Farbstoffe durch Behandlung mit Wasser, wenn auch nur in langen Zeiträumen, fast vollständig wieder von der Cellulose ablösen. Darauf beruht die geringe Naßechtheit der Direktfarbstoffe. Allerdings kann die Dauer des Abziehens beträchtlich sein, weil wegen der besonderen Struktur der intermicellaren Räume das Wasser dort nur langsam einwandern kann. Stark disaggregierend wirkende Lösungsmittel wie Phenol + Wasser oder Pyridin + Wasser heben die Aggregation der Farbstoffmoleküle auf, und ziehen daher auch sehr substantive Farbstoffe leicht wieder von der Faser ab.

Die Koplanaritätshypothese und die Doppelbindungstheorie finden durch diese Anschauung eine einfache Deutung. Der ebene Bau der Farbstoffmoleküle ist nicht zur Anpassung an die sicherlich unebene Celluloseoberfläche erforderlich, sondern weil die zur Aggregation notwendigen Anziehungskräfte bei eben gebauten Molekülen größer sind als bei unebenen. Daß mit der Zahl der Doppelbindungen im großen und ganzen auch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen wachsen, ist offensichtlich.

Alle diese Anschauungen werden scheinbar durch die Tatsache widerlegt, daß die „Substantivität“ chemischer Verbindungen keineswegs ihrer Neigung zur Aggregation parallel geht. Im Gegenteil, stark aggregierende Verbindungen erscheinen, wenn man das Aufziehvermögen der Farbstoffe prüft, kaum substantiv. Dieser Widerspruch wird hervorgerufen durch die übliche Definition des Begriffs „Substantivität“. Die praktisch durchaus brauchbare, wissenschaftlich aber anfechtbare Definition der Substantivität lautet: „Aufziehvermögen aus wässriger, salzhaltiger Lösung [*]“. Schon Ruggli [19] hatte vorgeschlagen, nach dem Aufziehversuch auch die Abziehbarkeit der Farbstoffe zu prüfen. Sicherlich brauchen die Eigenschaften, welche das Aufziehen einer Verbindung erleichtern, nicht unbedingt auch das Haften innerhalb der Faser zu begünstigen. In der gebräuchlichen Definition besitzt der Begriff „Substantivität“ eine doppelte Bedeutung: er umfaßt das Aufziehvermögen und die Haftfestigkeit in der Faser. Versucht man den Begriff konsequent zu verwenden, wie es im Vorangegangenen geschehen ist, so muß man auf Widersprüche stoßen.

Der fast allgemein verwendete Test auf Substantivität, das Auffärben aus salzhaltiger Lösung, entspricht lediglich den Bedürfnissen der Industrie, für die ein zwar haftfester, aber schlecht „ziehender“ Farbstoff wertlos ist. Wenn man wirklich die Stärke der Kräfte ermitteln will, welche die Farbstoffe in der Cellulose festhalten, so muß man die Naßechtheit ermitteln, d. h. die Abziehbarkeit bestimmen. Unter Zusatz von Lösungsvermittlern oder durch Arbeiten unter Druck kann man auch

[*] Ohne Salzzusatz ziehen die meisten substantiven Verbindungen nicht auf. Es ist seit langem bekannt, daß der Effekt durch eine Umladung der Celluloseoberfläche bewirkt wird, teilweise aber auch auf eine Begünstigung der Aggregation zurückgeht.

[19] P. Ruggli et al., *Helv. chim. Acta* 7, 1013 (1924); 16, 858, 873 (1933).

recht stark aggregierende Farbstoffe in ausreichender Konzentration auf Cellophanfolien aufbringen. Die Farbstoffkonzentration in der Cellulose läßt sich colorimetrisch ohne Schwierigkeiten bestimmen. Behandelt man derart vorbereitete Folien mit ständig erneuertem Wasser, so wird der Farbstoff ausgewaschen.

Abb. 11 zeigt, daß Kongorot, das weitaus am besten aufzieht (Abb. 9), hinsichtlich der Haftung auf der Faser von Dianolrot 2B, Azulenbordeaux und Toluidinkongo übertroffen wird. Im Aufziehversuch erreichte

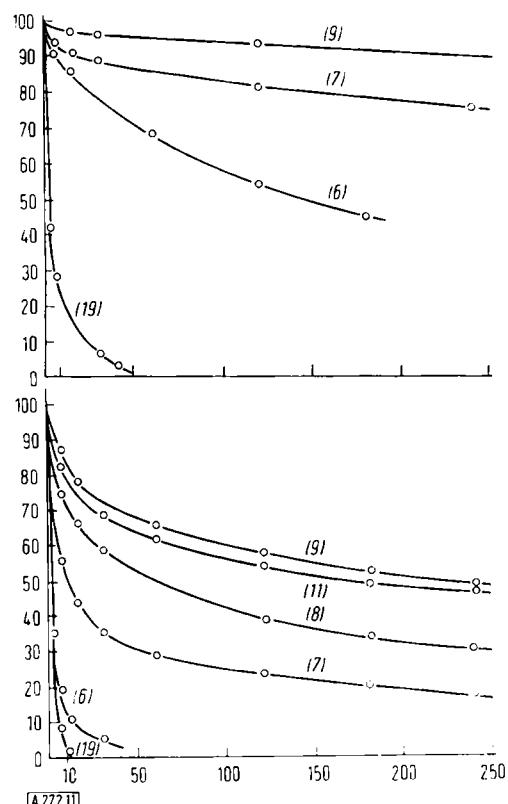
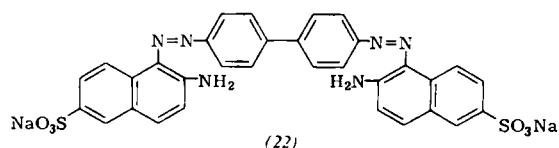


Abb. 11. Abziehbarkeit auf Cellophan gefärbter Amino-azofarbstoffe durch Wasser bei 50 °C (oben) und bei 90 °C (unten). Die Zahlen an den Kurven entsprechen den Nummern der Formeln in den Tabellen 1 u. 5. Ordinate: Extinktion zur Zeit t [% der Anfangsextinktion] Abszisse: Zeit t [min]

letzteres als stark aggregierte Verbindung nur 20 % Substantivität (als prozentuales Aufziehvermögen), Kongorot dagegen 91 %.

Es ist offenbar, daß die Haftung innerhalb der Cellulosemicelle umso größer ist, je stärker eine Verbindung aggregiert. Aber mit steigender Aggregation sinkt das Vermögen eines Farbstoffs, in die Faser einzutreten, d. h. aufzuziehen. In dieser Hinsicht sind die haftfesten Substanzen den weniger haftfesten Verbindungen unterlegen. Die stärker aggregierenden Farbstoffe flocken offenbar schon am Anfang der Kapillaren infolge ihrer starken Bindungskräfte untereinander aus und erschweren daher das Eindringen weiterer Moleküle. Die Micelle wird innerhalb praktisch brauchbarer Zeiträume nicht gefüllt, was im Aufziehversuch ebenso als „geringere Substantivität“ registriert wird wie die geringe Aggregationsneigung schwach aufziehender Farbstoffe, welche die Micellhohlräume nur in monomolekularer Schicht bedecken können.

Auch im Aufziehversuch steigt die als Aufziehvermögen definierte „Substantivität“ stark aggregierender Stoffe an, wenn man bei erhöhten Temperaturen, etwa über 100 °C arbeitet, da hier der Einfluß der gegenseitigen



Anziehung durch die gesteigerte Wärmebewegung überwunden wird. So erhöht sich die „Substantivität“ des Farbstoffs (22) von 20 % bei 100 °C auf 63 % bei 130 °C. Im gleichen Versuch fällt die „Substantivität“ des Kongorot von 91 % (100 °C) auf 63 % (130 °C) ab.

Zusammenfassung

Ein nicht unwesentlicher Teil der zu überwindenden Schwierigkeiten wurde durch die gebräuchliche, aber unzulängliche Definition des Begriffs „Substantivität“ verursacht. Es dürfte zweckmäßig sein, bei weiteren Untersuchungen klar zu sagen, ob unter Substantivität das Aufziehvermögen oder die substantive Haftung auf der Faser verstanden werden soll.

Brauchbare Farbstoffe sollen ein Maximum an Haftung (= Naßechtheit) mit einem Maximum an Ziehvermögen verbinden. Da die eine Eigenschaft hohe Aggregation fordert, die andere aber möglichst wenig aggregierende Verbindungen verlangt, können technisch verwertbare Farbstoffe stets nur ein Kompromiß zwischen beiden sein. Eine gewisse Steigerung der Haftfestigkeit wird durch Auffärben stark aggregierender Verbindungen oberhalb 100 °C erreicht, doch setzen auch hier nach unseren Erfahrungen anscheinend äußere Faktoren, vor allem die Beständigkeit der Farbstoffe gegen Hydrolyse bei den erhöhten Temperaturen, bald eine Grenze.

Alle Ergebnisse zeigen, daß substantive Farbstoffe nicht eigentlich auf der Cellulose haften, sondern lediglich im Inneren der Cellulosemicelle aggregieren. Dadurch wird die Auswaschbarkeit des Farbstoffs soweit herabgesetzt, daß die Färbung in praktischen Zeiträumen als haltbar angesehen werden kann. Vermutlich wandern die Verbindungen aber im monomolekularen Zustand in die Faser ein, und bewegen sich in gleicher Weise auch innerhalb der Micelle. Sowohl das Einwandern als auch der Transport in der Cellulose wird durch die Aggregation gehemmt, die daher die Geschwindigkeit der Färbung verlangsamt. Bei hoher Aggregationsneigung ist die Färbe geschwindigkeit schließlich so gering, daß diese Farbstoffe im Aufziehtest als schlecht substantiv erscheinen, obwohl sie in Wirklichkeit auf der Cellulose stark haften.

Die eingewanderten Verbindungen werden in der Micelle ihres Solvatwassers beraubt und koagulieren, wobei sie sich zu Aggregaten zusammenlagern, die praktisch nur infolge der Abwesenheit von „freiem“ Wasser beständig sind.

Eingegangen am 23. März 1962

[A 272]