

Kontinuierliche Herstellung von Azofarbstoffpigmenten

Von H. NAKATEN

Abteilung Farbenforschung der Farbwerke Hoechst AG

Die wasserunlöslichen Azopigmente spielen in der Farbstoffindustrie eine bedeutende Rolle. Wegen des steigenden Bedarfs der Praxis an derartigen Farbstoffen erschien es interessant, die Möglichkeiten einer kontinuierlichen Herstellung zu prüfen. Der Herstellungsprozeß für Azopigmente – wie auch für die übrigen Azofarbstoffe – besteht im wesentlichen aus den Teilschritten Diazotierung des Amins, Zubereitung einer Lösung bzw. einer Suspension der Azokomponente, Azokupplung, Filtration, Trocknung und Mahlung. Bei der Azopigmentherstellung ist die Kupplungsreaktion im Hinblick auf die Qualität des anfallenden Farbstoffs wohl der ausschlaggebende Schritt. Der vorliegende Bericht befaßt sich hauptsächlich mit chemischen Problemen, die die kontinuierliche Kupplung von Azopigmenten aufwirft.

Die Azokupplung und damit auch die Pigmentkupplung sind Vorgänge, die seit langem bekannt sind und

diskontinuierlich technisch ausgeübt werden. Die Überführung eines diskontinuierlichen Verfahrens in ein kontinuierliches sollte infolgedessen eigentlich ein rein technisches Problem und nicht Gegenstand einer chemischen Abhandlung sein. Zur Klärung dieser Frage soll zunächst auf die besonderen Probleme der Azopigmentherstellung näher eingegangen werden. Als einfaches Beispiel für

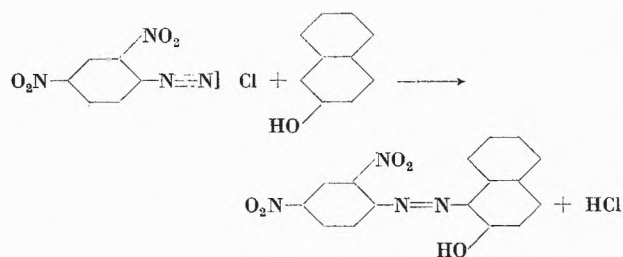


Abb. 1. Herstellung von Permanentrot GG

einen diskontinuierlichen Kupplungsvorgang sei die Herstellung des Farbstoffs *Permanentrot GG* genauer betrachtet. Man koppelt zur Herstellung dieses Farbstoffs diazotiertes 2,4-Dinitranilin mit β -Naphthol nach der Gleichung Abb. 1.

Es liegt nahe, zur Kupplung optimale Reaktionsbedingungen zu wählen, d. h. Bedingungen, unter denen die Kupplung möglichst rasch und ohne Zersetzungserscheinungen verläuft.

So kann man in diesem Fall z. B. β -Naphthol alkalisch in Wasser auflösen und die saure Diazolösung zulaufen lassen. Die Alkalität wird dabei so hoch gehalten, daß das β -Naphthol stets in Lösung bleibt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Kupplungsreaktion äußerst rasch. Wie aber sieht der gewonnene Farbstoff aus? Auf Grund einer Analyse erweist sich der Farbstoff als chemisch rein. Wenn man ihn in einem organischen Lösungsmittel löst und die Absorptionskurve im sichtbaren Bereich aufnimmt, so zeigt sich kein Unterschied zum Kurvenverlauf des Handelsfarbstoffes *Permanentrot GG* (im folgenden als Typ bezeichnet) (Abb. 2).

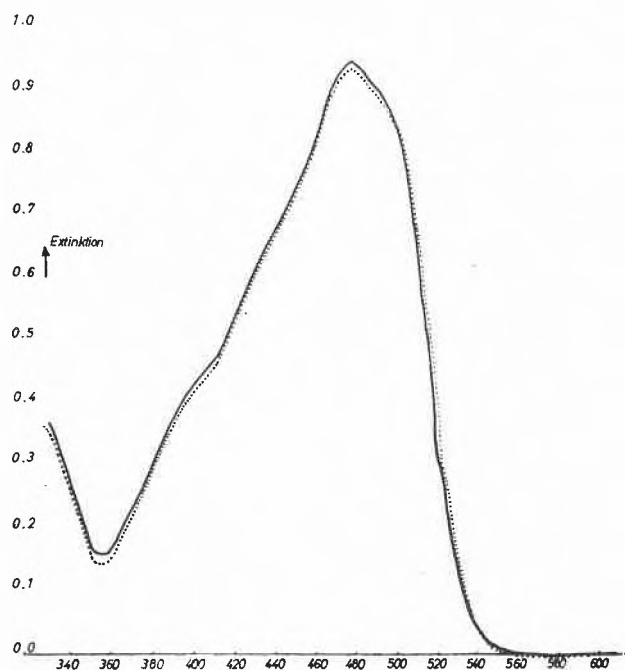


Abb. 2. Absorptionskurve Permanentrot GG

Die ausgezogene Kurve gibt die Absorption des alkalisch gekuppelten Farbstoffs wieder. Die gepunktete Kurve ist die des Typs. Vom chemischen Standpunkt aus ist also gegen den Farbstoff nichts einzuwenden. Wenn man jedoch zur coloristischen Prüfung den so hergestellten Farbstoff neben seinem Typ in Form eines Lacks auf eine Unterlage aufstreicht, so stellt man einen großen Unterschied zwischen diesen beiden Farbstoffen fest. Der Typ ist leuchtender, klarer und deckender, während der Lackaufstrich des alkalisch gekuppelten Farbstoffs eine undefinierbare Farbe besitzt und transparent ist. Die beiden Farbstoffe unterscheiden sich auch

noch in anderen Eigenschaften, z. B. in der Farbstärke und in der Lösungsmittellechtheit, worauf aber nicht näher eingegangen werden soll. Wie kommt es nun zu diesen Unterschieden, die nicht chemischer Natur sind? Bei Textilfarbstoffen, wie z. B. sauren Wollfarbstoffen, direktziehenden Baumwollfarbstoffen oder auch Dispersionsfarbstoffen, ist vornehmlich die chemische Natur des auf der Faser befindlichen Farbstoffs für den Farbeindruck ausschlaggebend.

Für die coloristischen Eigenschaften eines Pigmentfarbstoffs hingegen ist neben seiner chemischen Natur die physikalische Form der Farbstoffteilchen von großer Wichtigkeit, weil diese Form im Gegensatz zu den Textilfarbstoffen bei der coloristischen Anwendung im wesentlichen erhalten bleibt und einen großen Einfluß auf Farbstärke, Brillanz und Deckkraft bzw. Transparenz des Farbstoffs hat. Der physikalische Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen tritt unter dem Elektronenmikroskop deutlich in Erscheinung (Abb. 3).

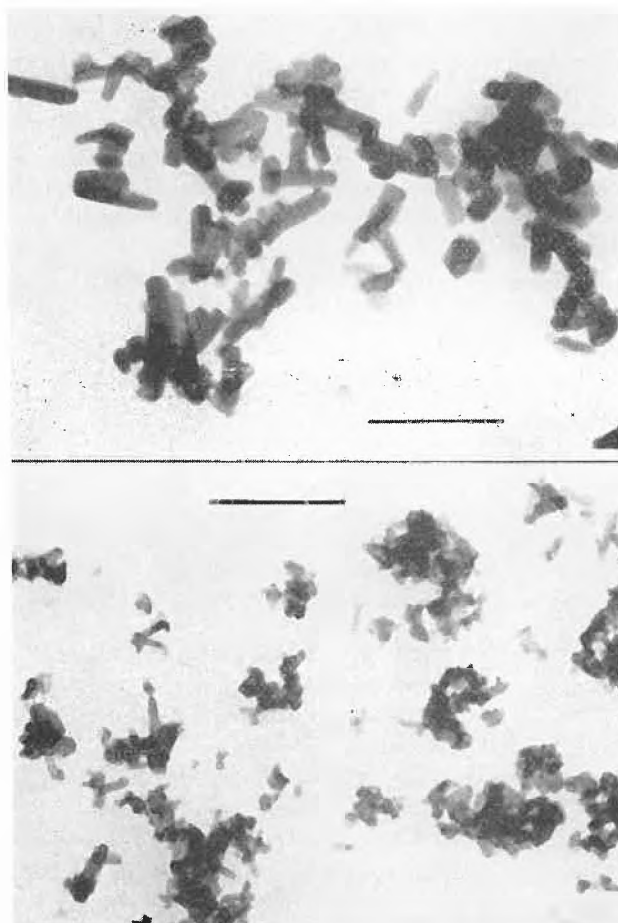


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Oben: Permanentrot GG Typ. Unten: Permanentrot GG (alkalisch gekuppelt)
Vergrößerung: 50000 \times

Die Farbstoffkriställchen des Typs sind größer und vor allem massiver als die des alkalisch gekuppelten Farbstoffs. Der alkalisch gekuppelte Farbstoff hat infolgedessen eine wesentlich größere Oberfläche. Sie ist

etwa zweimal so groß wie die des Typs, wie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche zeigt. Der waagrechte Strich am Rand der Aufnahme gibt zum Vergleich die Strecke von 1μ an.

Die physikalische Struktur ist für einen Pigmentfarbstoff etwas ganz Wesentliches. Es ist nicht schwer, einen Pigmentfarbstoff herzustellen, der lediglich hinsichtlich der chemischen Konstitution seinem Vorbild entspricht. Das Kardinalproblem besteht vielmehr darin, die physikalische Struktur des Vorbildes zu reproduzieren. Jeder Pigmentfarbstoff hat ein solches Vorbild. Es wird durch den sogenannten Typ repräsentiert, der die Grundlage für die coloristische Bewertung sowohl seitens des Farbstoffherstellers als auch des Kunden darstellt.

Ferner muß der Pigmentfarbstoff bereits im Zuge der Kupplung typgemäß anfallen. Eine nachträgliche Reinigung oder eine Änderung der physikalischen Form, etwa durch Umkristallisation aus einem organischen Lösungsmittel, ist in den allermeisten Fällen indiskutabel. Wenn man z. B. den typgemäßen Farbstoff Permanentrot GG umkristallisiert, in Form eines Lacks aufstreicht und diesen Aufstrich gegen den des Typs vergleicht, dann stellt man fest, daß der Farbstoff im Aspekt und in der Farbstärke durch das Umkristallisieren erheblich verschlechtert worden ist. Außerdem ist es in vielen Fällen wegen seiner Schwerlöslichkeit technisch vollkommen unmöglich, einen derartigen Farbstoff umzukristallisieren.

Folgende wichtige Faktoren beeinflussen u. a. während des Herstellungsprozesses die physikalische Struktur eines Azopigments und müssen infolgedessen auch bei einer kontinuierlichen Kupplung berücksichtigt werden:

1. Kupplungsgeschwindigkeit,
2. pH-Wert,
3. Temperatur,
4. Höhe des Diazospiegels,
5. Form der ausgefallten Azokomponente,
6. Oberflächenaktive Substanzen (Verunreinigungen).

Die Bedingungen 1 bis 6 stehen miteinander in einem gewissen Zusammenhang. Die Kupplungsgeschwindigkeit bestimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs und ist damit wohl der wichtigste Faktor für die Keimbildung und das Wachstum der Farbstoffkriställchen. pH-Wert und Temperatur bestimmen ihrerseits die Größenordnung der Kupplungsgeschwindigkeit. Die Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit beschleunigt die Kupplungsgeschwindigkeit z. B. etwa um den Faktor 10. Da die Farbstoffbildung erfahrungsgemäß im allgemeinen nicht zu schnell erfolgen soll, wird wohl in der Mehrzahl der Fälle bei einem pH-Wert im sauren Bereich gekuppelt. Das hat zur Folge, daß die Azokomponente nicht in gelöster, sondern in suspensierter Form angekuppelt wird.

Auch die Höhe des Diazospiegels hat einen Einfluß auf die Kupplungsgeschwindigkeit.

Oberflächenaktive Substanzen können sowohl die Größe der Pigmentteilchen als auch die Oberfläche der anzukuppelnden Azokomponente beeinflussen. Daß selbst die Form der ausgefallten Azokomponente wesentlich sein kann, ist keine Einzelercheinung, sondern ein bei der Herstellung vieler Pigmentfarbstoffe auftretendes Phänomen. Man hat es in solchen Fällen offenbar mit einer heterogenen Reaktion zwischen der gelösten Diazoverbindung und der ausgefallten Azokomponente zu tun, deren Geschwindigkeit naturgemäß von der Oberfläche der ausgefallten Azokomponente abhängig ist. Die Oberfläche der ausgefallten Azokomponente wird durch die Art des Fällens und natürlich auch durch etwa vorhandene oberflächenaktive Mittel bestimmt.

Die Höhe des Diazospiegels bedarf noch einer besonderen Erwähnung. Wenn man z. B. den Farbstoff *Hansagelb 10 G*® bei dem vorgeschriebenen pH-Wert nach Gleichung (Abb. 4) kuppelt und den Einlauf der

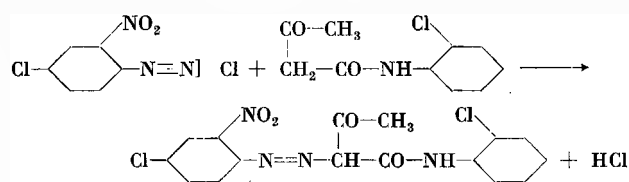


Abb. 4. Herstellung von Hansagelb 10 G

Diazoverbindung nicht, wie vorgeschrieben, über mehrere Stunden hinzieht, sondern die Diazolösung schnell zugibt, tritt vorübergehend eine hohe Diazokonzentration auf. Wie die Absorptionskurve zeigt, ist der gebildete Farbstoff chemisch nicht mehr rein. Im Zuge von Nebenreaktionen sind gefärbte Verunreinigungen gebildet worden, die den Farbstoff völlig unbrauchbar machen. Diese Empfindlichkeit gegenüber unausgekuppelter Diazoverbindung ist bei den gelben Pigmentfarbstoffen besonders ausgeprägt.

Es ist nun ein chemisches Problem, die genannten für den Anfall eines typgemäßen Farbstoffs so wichtigen Kupplungsfaktoren in ihrer Gesamtheit auf die kontinuierliche Arbeitsweise zu übertragen. Die hierbei auftretenden grundsätzlichen Schwierigkeiten lassen sich an der Entwicklung eines kontinuierlichen Kupplungsverfahrens für den Farbstoff *Hansagelb G* anschaulich machen. Dieser Farbstoff wird dadurch erhalten, daß man diazotiertes Nitrotoluidin in einem Zeitraum von mehreren Stunden zu einer sauren wäßrigen Suspension von Acetessiganilid fließen läßt (Abb. 5).

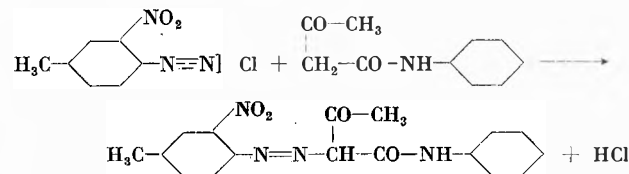


Abb. 5. Herstellung von Hansagelb G

® = Registriertes Warenzeichen.

Man hat es auch hier mit einer Kupplung im Verlaufe einer heterogenen Reaktion zu tun, bei der die von der Pigmentpraxis erarbeiteten optimalen Reaktionsbedingungen eingehalten werden müssen. Die schnelle Kupplung im alkalischen Gebiet, bei der beide Reaktionspartner in Lösung vorliegen, ist also nicht statthaft. Auch kann man nicht einfach äquivalente Mengen Diazoverbindung und Acetessiganilidsuspension unmittelbar zusammengeben; der momentane Diazospiegel wäre zu hoch. Außerdem steht einer schnellen Kupplung offenbar die Bedingung 1 der oben aufgeführten Kupplungsfaktoren entgegen, die in diesem Fall eine Zulaufzeit von einigen Stunden vorschreibt.

Es erhebt sich hier die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, kontinuierlich zu arbeiten, wenn der kontinuierliche Prozeß nicht schneller verlaufen darf als seine diskontinuierliche Durchführung. Zieht man als Kriterium die Raumzeitausbeuten beider Verfahren heran und vergleicht, so erscheint eine kontinuierliche Kupplung nur dann wirtschaftlich vorteilhaft, wenn die Kupplungsgeschwindigkeit gegenüber dem diskontinuierlichen Verfahren wesentlich heraufgesetzt wird. Es wäre ferner sogar wünschenswert, sie soweit heraufzusetzen, daß eine momentane Auskupplung äquivalenter Mengen Diazo- und Azokomponente möglich wird, da in diesem Fall keine unausgekuppelte, die Nuance des Farbstoffs verderbende Diazoverbindung auftreten kann. Es ergeben sich hier folgende zwei Fragen. Wie kann man bei stark beschleunigter Kupplung noch zu einem typgemäßen Farbstoff kommen, und wie kann man ferner die Kupplungsgeschwindigkeit wesentlich beschleunigen, ohne im alkalischen Milieu arbeiten zu müssen?

Aus der Tatsache, daß die physikalische Form der ausgefällten Azokomponente von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen des Kupplungsvorgangs ist, hatte man früher geschlossen, daß bei der Pigmentkupplung die eigentliche Kupplung zwischen der Diazoverbindung und der ausgefällten Azokomponente stattfindet. Darum wurde sehr viel Sorgfalt auf die Herstellung der Suspension der Azokomponente verwandt, und als man vor fast dreißig Jahren in unserem Werk das Problem einer kontinuierlichen Pigmentkupplung schon einmal anschnitt, versuchte man, eine schnelle Kupplung dadurch zu erreichen, daß man durch eine geeignete mechanische Vorrichtung der Azokomponente bei der Ausfällung eine möglichst große Oberfläche gab.

In Arbeiten, die 1951 und 1953 erschienen, konnten nun R. PÜTTER¹ bzw. H. ZOLLINGER² beweisen, daß die eigentliche Kupplungsreaktion zwischen dem Diazoniumkation und dem Anion der Azokomponente verläuft und daß dieser Reaktionsmechanismus bis weit in den sauren Bereich hinein gilt. Hieraus ergab sich eine wichtige Konsequenz für die Pigmentkupplung. Wenn wirklich das Anion kuppelt, so sollte die Pigmentkupplung im sauren Bereich keine heterogene Reaktion sein,

die sich unmittelbar an der Oberfläche der ausgefällten Azokomponente abspielt, sondern eine Ionenreaktion, die letztlich zwischen in Lösung befindlichen Reaktionspartnern abläuft.

Analysiert man den Kupplungsvorgang zwischen einer gelösten Diazoverbindung und einer in Suspension befindlichen Azokomponente im Licht dieser neuen Erkenntnisse, so kommt man zu folgender Interpretation (Abb. 6):

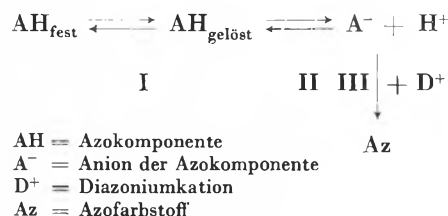


Abb. 6. Kupplungsschema für die Azokomponente

In der ersten Stufe geht die ausgefällte Azokomponente AH_{fest} – wenn auch nur in geringem Umfang – in Lösung. Die gelöste Azokomponente $\text{AH}_{\text{gelöst}}$ dissoziiert zu einem ganz geringen Bruchteil (zweite Stufe), und das in Spuren vorhandene Anion A^- reagiert in der dritten Stufe mit dem Diazoniumkation D^+ . Geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang ist der langsamste dieser drei Prozesse. Die Geschwindigkeit der letzten Stufe ist abhängig von der Reaktionsfähigkeit der beiden Komponenten, von der Konzentration der dissoziierten Azokomponente und von der Konzentration des Diazoniumkations. Es interessiert nun, wie groß die Konzentrationen der Azokomponente bzw. ihres Anions und wie groß die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Stufen sind.

Die Löslichkeiten einiger wichtiger Kupplungskomponenten bei einer bestimmten Temperatur und bei einem bestimmten pH-Wert gehen aus Abb. 7 hervor.

Azokomponente	Löslichkeit in Wasser bei 20°C und pH 4,6
N-Acetoacetylanilin	4,0 · 10 ⁻²
2-Chlor-1-(N-acetoacetylamino)-benzol	4,7 · 10 ⁻³
β-Naphthol	4,2 · 10 ⁻³

Abb. 7. Löslichkeit einiger Azokomponenten

Die Löslichkeiten der aufgeführten Azokomponenten in Wasser liegen in der Größenordnung 10⁻² Mol/l bis 10⁻³ Mol/l. Bei Azokomponenten vom Typ der β-Oxy-naphtoesäurearylide liegen die Löslichkeitswerte wesentlich niedriger. Die Konzentrationen der kupplungsfähigen Form der Azokomponenten sind natürlich erheblich geringer. So dürfte diejenige des Naphtolatanions bei pH 4,6 z. B. in der Größenordnung von 10⁻⁷ bis

¹ R. PÜTTER, *Angew. Chem.* 63 (1951) 189.

² H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1070.

10^{-8} Mol/l liegen. Ein Handversuch, dem die technisch üblichen Kupplungsbedingungen zugrunde liegen, zeigt, daß die Dissoziation und Ankupplung der Azokomponente, als Ganzes betrachtet, sehr schnell verlaufen. Die langsamste Stufe dürfte folglich das Inlöslichwerden der Azokomponente sein. Man sollte demnach die Gesamtreaktion beschleunigen können, indem diese der eigentlichen Kupplungsreaktion vorgelagerte Reaktionsstufe ausgeschaltet wird. Es kann z. B. so verfahren werden, daß man eine alkalische Lösung der Azokomponente so langsam oder so schnell in die Kupplungsreaktion einbringt, daß sich Kupplungsgeschwindigkeit und Zufußgeschwindigkeit die Waage halten, wobei die Löslichkeit der Azokomponente natürlich nicht überschritten werden darf. Auf diese Weise wird die Bruttogeschwindigkeit der Kupplung tatsächlich enorm heraufgesetzt, womit die Voraussetzung für eine kontinuierliche Durchführung des Kupplungsprozesses gegeben ist.

Wie lassen sich diese Erkenntnisse praktisch auswerten? Abb. 8 zeigt eine Möglichkeit, wie man laboratoriumsmäßig die Pigmentkupplung kontinuierlich durchführen kann.

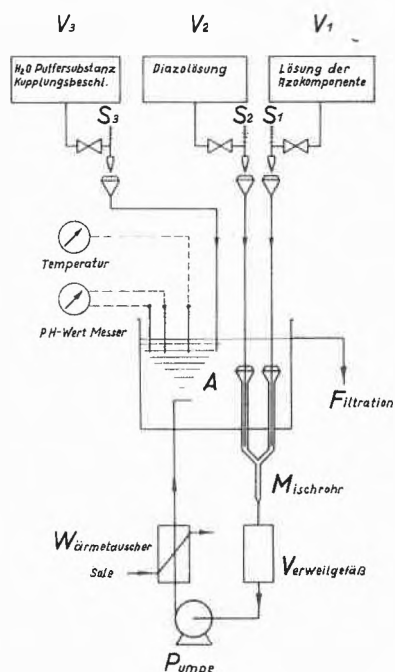


Abb. 8. Laboratoriumsapparatur, kontinuierliche Kupplung

Durch eine Pumpe *P* werden etwa 4 l einer Pufferlösung mit der Geschwindigkeit von etwa $1 \text{ m}^3/\text{h}$ im Kreis herumgeführt. Über die Strömungsmessung *S*₂ und *S*₁ laufen die saure Diazo- und die alkalische Acetessiganilidlösung in einander äquivalenter Menge räumlich voneinander getrennt in das Mischrohr *M* ein. Beide Lösungen sind diskontinuierlich hergestellt und hinsichtlich ihres Gehalts an Kupplungskomponente und ihres Säure- bzw. Alkaligehalts genau eingestellt. Die alkalische Lösung wird durch die in der Pufferlösung befind-

liche Säure momentan angesäuert und infolge der raschen turbulenten Strömung im Mischrohr *M* außerordentlich schnell mit der Diazolösung vermischt. Durch ein sich an das Mischrohr anschließendes Verweilgefäß *V* werden kleinere, eventuell vorübergehend auftretende Schwankungen der Dosierung ausgeglichen. Die Acidität der Diazolösung und die Alkalität der Azokomponentenlösung sind so aufeinander abgestimmt, daß sie sich nach vollendeter Kupplung gegenseitig aufgehoben haben.

Nach dem Durchlaufen der Pumpe passiert die Flüssigkeit das Kühlsystem *W*, um von da aus in das Gefäß *A* zu gelangen. Durch geeignete Form der Rohre wird die Strömung im ganzen Kreislauf turbulent gehalten, um ein Absitzen des Farbstoffes zu verhindern.

Die Kontrolle des pH-Wertes wird durch eine Glaselektrode in Verbindung mit einem Knickverstärker durchgeführt. Eine kontinuierliche Kupplung, die nach diesem Prinzip arbeitet, ist im Hinblick auf den Durchsatz an Farbstoff sehr leistungsfähig. Wichtig ist ferner, daß man zu einem Farbstoff kommt, der nicht nur typgemäß, sondern sogar hinsichtlich einiger Eigenschaften dem Typ überlegen ist. So ist er z. B. bei nahezu gleicher

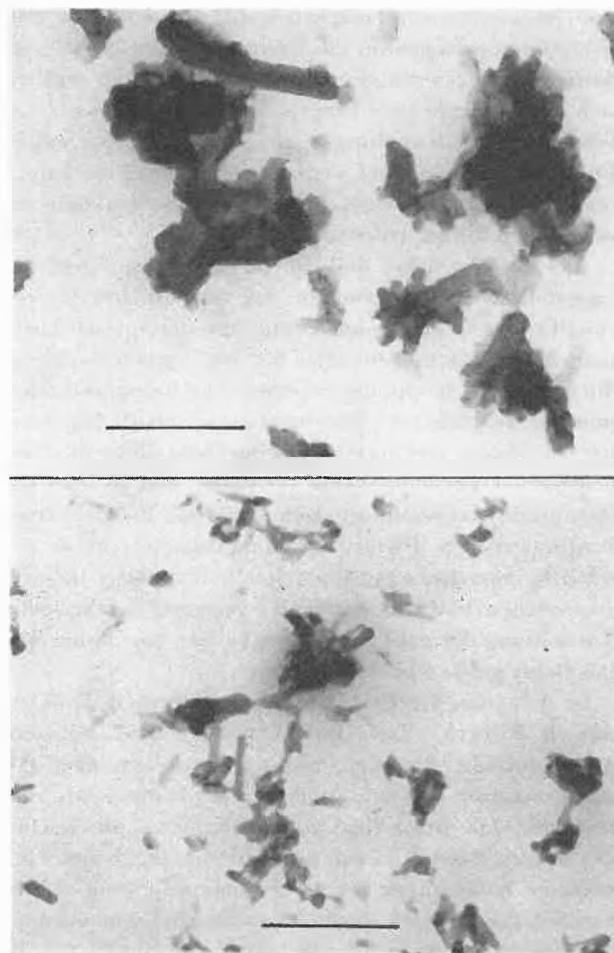


Abb. 9. Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Oben: Hansagelb G Typ. Unten: Hansagelb G (kontinuierlich). Vergrößerung: $50\,000\times$

Deckkraft reiner und farbstärker. Wenn man elektronenmikroskopische Aufnahmen des Typs und des kontinuierlich gekuppelten Farbstoffs gegenüberstellt, so sieht man, daß die Teilchen bei dem kontinuierlich gekuppelten Farbstoff einheitlicher sind als bei dem diskontinuierlich gekuppelten. Dies ist nicht überraschend, denn bei der kontinuierlichen Kupplung kann man die Kupplungsgeschwindigkeit, die für das Wachsen der Farbstoffkriställchen mitbestimmend sein dürfte, konstant halten. Außerdem halten sich bei der kontinuierlichen Kupplung die Farbstoffteilchen viel kürzer in der Zone auf, in der neuer Farbstoff gebildet wird, was auch nicht ohne Einfluß auf das Wachstum bereits vorhandener Kristalle ist (Abb. 9).

Die Durchschnittsgröße der Teilchen ist auch kleiner, wie aus einer Bestimmung der spezifischen Oberfläche hervorgeht. Die spezifische Oberfläche des kontinuierlich gekuppelten Pigmentfarbstoffs ist $25 \text{ m}^2/\text{g}$ und damit doppelt so hoch wie die des Typs. In den coloristischen Eigenschaften macht sich das durch eine größere Farbstärke bemerkbar.

Die oben abgebildete Laboratoriumsapparatur ist sehr gut geeignet, kontinuierliche Kupplungen nicht nur des *Hansgelbs G*, sondern auch anderer Azopigmente zu studieren. Für eine technische Durchführung der kontinuierlichen Kupplung ist sie jedoch weniger brauchbar, da genau eingestellte Lösungen von Diazoverbindungen und Azokomponenten verwendet werden müssen. Beim kontinuierlichen Kuppeln im technischen Maßstab sollte man die Ausgangskomponenten, wie sie bei der Fabrikation anfallen, ebenfalls kontinuierlich in den Prozeß einführen können. Daraus ergibt sich die Forderung, dem kontinuierlichen Kupplungsverfahren eine kontinuierliche Diazotierung und eine kontinuierliche Auflösung der Azokomponente vorzuschalten. Ein kontinuierliches Verfahren zur Diazotierung ist von den *Farbwerken Hoechst AG* bereits bei früherer Gelegenheit entwickelt und patentiert worden³. Die kontinuierliche Auflösung der Azokomponente ist ebenfalls grundsätzlich möglich. Schwierigkeiten bereitet jedoch die Koordinierung der kontinuierlichen Kupplung mit den beiden vorgelagerten kontinuierlichen Verfahrensstufen. Es soll hier nur die chemische Seite dieser Koordinierung gestreift werden. Die Konzentrationen einer kontinuierlich hergestellten Diazolösung und einer kontinuierlich hergestellten Acetessiganilidlösung lassen sich sehr schlecht konstant halten, so daß es äußerst schwierig ist, die Äquivalenz von zufließender Diazolösung und zufließender Acetessiganilidlösung ausschließlich durch Dosierung einzuhalten. Aus diesem Grund scheint ein Verfahren wünschenswert, mit dem man die Konzentration der Farbstoffsuspension an Diazoverbindung bzw. Acetessiganilid während des Kupplungsvorgangs laufend messen und auf Grund dieser Meßwerte die Zuflüsse der beiden Lösungen aufeinander abstimmen kann.

³ *Farbwerke Hoechst AG*, DBP 960 205 vom 27. August 1954 und DBP 1008 309 vom 14. Oktober 1955.

Eine derartige Verfahrensweise verspricht nicht nur einen technischen Vorteil, sondern infolge der direkten Kontrolle des Diazospiegels auch einen großen Vorteil im Hinblick auf die Qualität des herzustellenden Farbstoffs.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Farbstoffs und damit die Kupplungsgeschwindigkeit V_F bedingen die Qualität des anfallenden Farbstoffs und sollen konstant bleiben. Wenn man von labilen Zwischenstufen, die im Verlaufe der Kupplungsreaktion möglicherweise auftreten können, einmal absieht, so gehorcht die Kupplungsgeschwindigkeit der folgenden Gleichung:

$$V_F = \frac{dF}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_D.$$

$$V_F = \frac{dF}{dt} = \text{Geschwindigkeit der Farbstoffbildung,}$$

C_A = Konzentration der Azokomponente,

C_D = Konzentration der Diazokomponente.

Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Diazokomponente als Kation vorliegt und daß die Dissoziation der Azokomponente in ihr Anion und ein Proton rascher als die eigentliche Kupplung erfolgt, d. h. das Verhältnis von undissoziierter Azokomponente zu ihrem Anion bleibt bei einem bestimmten pH-Wert stets konstant. Bei der Multiplikation von C_A mit C_D gibt es unendlich viele Wertpaare für C_A und C_D , die dasselbe Produkt V_F ergeben. Die Konzentration von C_D soll natürlich möglichst klein und die von C_A möglichst groß sein, weil die Qualität des Pigmentfarbstoffes durch den zu hohen Diazospiegel erheblich beeinträchtigt wird. Die obere Grenze für C_A wird einesteiis durch die Forderung nach Wirtschaftlichkeit, andernteils durch die Löslichkeit der Azokomponente bestimmt. Die das Kupplungssystem verlassende Farbstoffsuspension soll aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht mehr als 5% an Acetessiganilid, bezogen auf 100prozentigen Farbstoff, enthalten.

Wenn man die Konzentration des Acetessiganilids auf das Doppelte steigert, wird der entstehende Farbstoff wesentlich besser als bei nur 5prozentigem Überschuß. Das Filtrat des Farbstoffs muß dann allerdings aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus wieder in den eigentlichen Kupplungsvorgang zurückgeführt werden.

Aus einer einfachen Überlegung geht hervor, daß bei konstantem Zulauf der Diazolösung die Messung einer der beiden Größen C_A oder C_D zur Beherrschung des Vorgangs ausreicht und daß vor allen Dingen die Messung der Diazokonzentration vorteilhaft ist, die während des Kupplungsvorgangs etwa in der Größenordnung von etwa 10^{-5} Mol/l liegen dürfte. Die Konzentration der Azokomponente ist etwa zwei Zehnerpotenzen höher.

Die bisher bekannten physikalisch-chemischen Methoden zur Messung einer Diazokonzentration sind im allgemeinen wenig geeignet. Eine von russischen Auto-

ren beschriebene Methode⁴ zur Messung des Oxydationspotentials von Diazoverbindungen mittels einer Platinelektrode ist infolge rasch eintretender Vergiftung der Elektrode unbrauchbar. Man kann auch eine normalerweise zur pH-Messung dienende Antimonelektrode zum Nachweis stärker negativ substituierter Diazoverbindungen verwenden. Sämtliche Methoden, die die Messung des Oxydationspotentials der Diazoverbindung als Grundlage haben, scheitern jedoch an der Vergiftung der Elektroden. Nur die Quecksilbertropfelektrode liefert brauchbare Ergebnisse. Sie versagt jedoch bei längerer Betriebsdauer, da es nicht gelingt, die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers in der Pigmentsuspension konstant zu halten. Eine indirekte Bestimmungsmethode führte schließlich zum Ziel. Wenn man eine Diazoverbindung auf eine Chinhydronlösung einwirken läßt, wird das Redoxgleichgewicht zwischen Chinon und Hydrochinon gestört. Es kommt zu einer Potentialänderung. Die Potentialänderung läßt sich leicht auf üblichem Wege durch eine in der Flüssigkeit befindliche Edelmetallelektrode verfolgen. Diese Anordnung spricht jedoch nicht nur auf die Änderung des Redoxwertes, sondern auch auf pH-Wertänderungen an. Da der pH-Wert bei der Kupplung weitgehend konstant gehalten wird, treten nur geringfügige Schwankungen auf, die sich dadurch kompensieren lassen, daß als Bezugslektrode nicht die sonst übliche Kalomelektrode, sondern die im gleichen Sinn pH-abhängige Glaselektrode herangezogen wird. Das System Chinhydronlektrode/Glaselektrode ist in einem relativ großen Bereich praktisch pH-unabhängig. Zur Messung wird eine kleine Menge der Kupplungssuspension einem mit konstanter Geschwindigkeit fließenden Strom einer Chinhydronlösung zudosiert. In dem Augenblick, in dem nicht ausgekuppelte Diazoverbindung auftritt, verschiebt sich das normalerweise dem Chinhydron entsprechende Redoxpotential der Chinhydronlösung. Es wurde gefunden, daß im vorliegenden Fall diese Meßanordnung nicht anfällig gegen die üblichen Vergiftungserscheinungen ist. Nach einer gewissen Betriebsdauer schlagen sich lediglich Farbstoffteilchen auf der Elektrode nieder, ohne aber eine Vergiftung der üblichen Art hervorzurufen. Um diese letzten Endes doch lästige Abscheidung der Pigmentteilchen zu verhindern, kann man der durchfließenden Chinhydronlösung noch einen kleinen Anteil eines oberflächenaktiven Mittels begeben, wodurch sich das Absetzen fast vollständig verhindern läßt.

Eine Schwierigkeit ist bei dieser Anwendung jedoch zu beachten: Für den Meßvorgang muß Farbstoffsuspension aus dem Kupplungsbehälter in die Meßvorrichtung abgezogen werden. Dieser Vorgang muß möglichst rasch erfolgen. Wenn eine zu lange Zeit verstreicht, bis die zu messende Flüssigkeit das Meßsystem erreicht hat, stimmt der gemessene Wert mit dem tatsächlichen Wert im Kupplungssystem nicht mehr überein. Die Regelung

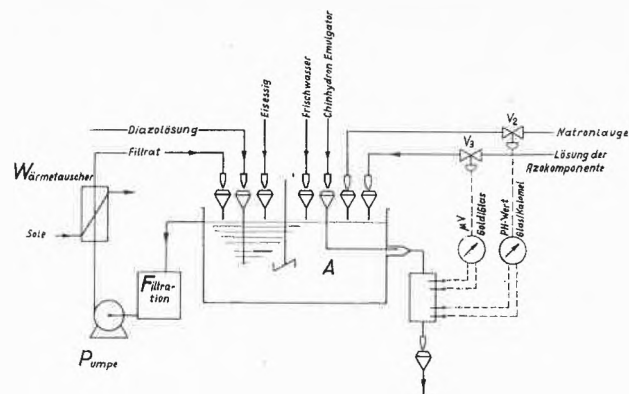


Abb. 10. Technikumsapparatur, kontinuierliche Kupplung

hinkt nach, und es kommt infolgedessen zu unliebsam großen Schwankungen in der Diazokonzentration. Bei entsprechender Meßanordnung kann man mit dieser Methode noch Konzentrationen von diazotiertem Nitrotoluidin in einer Größenordnung von 10^{-6} Mol/l (d. h. 1:1 000 000) nachweisen.

Abb. 10 zeigt das Schema einer Apparatur, in der man die kontinuierliche Kupplung mit Lösungen von Kupplungskomponenten beliebiger Konzentration bzw. beliebig schwankender Konzentration durchführen kann. Dieses Schema ist ein Ausschnitt aus einer Technikumsapparatur, die die Diazotierung, die Auflösung der Azokomponente und die Kupplung im Zusammenhang kontinuierlich durchzuführen gestattet.

Das Kupplungssystem besteht aus einem einfachen, mit Überlauf versehenen Behälter A, dessen Inhalt durch einen Rührer wirksam durchmischt wird. Auf den Kreislauf, der in der Laboratoriumsapparatur (Abb. 8) die Durchmischung bewirkte, wurde hier verzichtet. Im Gegensatz zur Laboratoriumsapparatur strömen nun nicht mehr die genau eingestellten Lösungen der Kupplungskomponenten zu, sondern Lösungen, die sowohl hinsichtlich des Gehalts an Kupplungskomponente als auch des Säure- bzw. Alkaligehalts Schwankungen unterworfen sind. Die Diazolösung fließt mit gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit zu. Der Zufluß der alkalischen Lösung der Azokomponente wird durch das Ventil V_3 so gesteuert, daß der Redoxwert stets auf der geforderten Höhe bleibt. Über das Ventil V_2 läuft Natronlauge zu. Sie hat die Aufgabe, die mit der Diazolösung zufließende Säure sowie den zur Pufferbildung zufließenden Eisessig zu kompensieren. Ihre Zuflußgeschwindigkeit wird auf Grund einer pH-Messung geregelt. Ein geringer Bruchteil der Farbstoffsuspension läuft zusammen mit einer Chinhydronlösung durch das Meßgefäß, in dem sowohl der pH-Wert als auch der Redoxwert gemessen werden. Die aus dem Kupplungsbehälter abfließende Farbstoffsuspension wird filtriert, und Teile des Filtrats können gegebenenfalls in das Kupplungssystem zurückgeführt werden. Fehlende Flüssigkeit kann außerdem durch Frischwasserzufuhr ergänzt werden.

Da in der Gesamtapparatur, die die kontinuierliche Diazotierung und die kontinuierliche Auflösung der Azokomponente mitumfaßt, alle Vorgänge durch Regelung

⁴ J. N. GRATSCHOW und N. M. SCHOUR, *J. allg. Chem.* [russisch] 18 (1948) 1179.

gesteuert werden können, lassen sich Nitrotoluidin und Acetessiganilid beliebigen Prozentgehalts ohne vorherige Analyse einsetzen. Bei Verwendung selbsttätiger Regelvorrichtungen arbeitet die Gesamtapparatur praktisch wartungsfrei bis zum Abfließen der fertigen Farbstoffsuspension. Die anschließenden Vorgänge, wie Filtration und Trocknung, sind vorwiegend technischer Natur und sollen deshalb hier nicht weiter erörtert werden.

Was leistet nun eine kontinuierliche Kupplung gegenüber der diskontinuierlichen? Die Frage kann nicht eindeutig beantwortet werden, denn der Effekt schwankt von Farbstoff zu Farbstoff und die Arbeitseinteilung beim diskontinuierlichen Verfahren spielt bei der Beurteilung natürlich auch eine wesentliche Rolle. In einem Kupp-

lungsbehälter von 40 m³ kann man bei der bisher üblichen Arbeitsweise etwa 20 Tonnen/Monat *Hansagelb G* 100prozentig produzieren. Arbeitet man kontinuierlich, so benötigt man für die Herstellung der gleichen Farbstoffmenge pro Monat einen Behälter von nur 400 l. Bei den Toluidin-Rotmarken liegt die Raumzeitausbeute etwa in der gleichen Höhe. Ähnlich hoch dürfte sie auch bei dem Farbstoff *Hansagelb 10G* der *Farbwerke Hoechst AG* liegen.

Die hier referierten Arbeiten wurden in der Abteilung Farbenforschung der *Farbwerke Hoechst AG* in Zusammenarbeit mit der technischen Abteilung Farben, der Betriebsmeßabteilung und der Analytischen Abteilung des Werkes *Hoechst* durchgeführt.