(昭和41年6月29日受理)

羊毛染色技術に関する研究

第14報 酸性染料の溶解度におよぼす塩類の影響

岐阜大学工学部 小川 利彦・高瀬 福巳

STUDIES ON THE DYEING OF WOOL, (PART XIV). THE EFFECTS OF THE SALTS ON THE SOLUBILITY OF THE ACID DYE.

By Toshihiko Ogawa and Yoshimi Takase

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-Cho, Kagamigara City, Gifu Prefecture, Japan)

It is infrared that the value of the apparent activity of the acid dye obtained by the measurement of the solubility product is influenced by the aggregations of the ions produced by addition of the electrolyte. The effects were investigated by measuring of the solubility of C.I. Acid Red 88 in the aqueous solution containing sodium chloride and of the partition between *n*-amylalcohol and the aqueous solution. The results obtained are as follows:

- 1) The apparent activity factor obtained from the solubility of the dye increases with the concentration of sodium chloride.
- 2) The apparent activity factor obtained by the partition of the dye under the condition of the constant ionic strength decreases with the concentration of the dye.
- 3) The degree of these changes is remarkable at the low temperature.

As the result is in accord with the behavior where the existence of the aggregations of the dye ions is assumed, it is known that the value of the apparent activity of the dye obtained by the measurement of the solubility or the partition is influenced by the aggregations of the dye.

(Received June 29, 1966)

1. 緒 言

酸性染料による羊毛繊維の染色には、一般に無機電解質たとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムを添加する。この際溶液のイオン強度が大になるので、染料の活量変化が考慮される。

これにつき meggy¹⁾、三石ら²⁾は溶解積法により活動度因子を測定し、この値が染料の平均活量係数に比例する量として染浴挙動の解明を試みた。しかし塩類共存下では前報³⁾で述べたように染料の集合性が顕著となるので実際には集合体イオンが活動度因子の測定値に影響すると思われる。このため本報は溶解度、分配率におよぼす塩効果を染料集合体イオンとの関連において考察した。

2. 実 験

2.1 供試染料

市販の Roccelline NS conc (C. I. Acid Red 88) を

酢酸ナトリウム法で精製して使用した。また同染料のバリウム塩の生成は、塩化バリウムで数回塩析し、沈殿物を水洗、乾燥した。なお灰分測定の結果よりバリウムの結合モル数はスルホン基の 1/2 であることを確認した。

2.2 方 法

2.2.1 溶 解 度

恒温そう中で一定温度の塩化ナトリウム溶液に多量の染料を加えて激しく振りまぜた後、溶解平衡に達するまで静置した。つぎにゴム管に綿（あらかじめ染料を十分染着したもの）をつめて、ピペットの先端につけ、上澄液を吸い上げた。この一定量を適宜希釈して比色定量した。なお溶解平衡に達する時間は 25°C で 10 時間を要した。

2.2.2 分 配 率

分液ロートに約等量のアミルアルコールと水または塩化ナトリウム溶液を入れた混合液を数個用意する。これに染料の添加量を種々変え、希薄溶液から飽和溶液まで調製する。これらを恒温そう中で激しく振りまぜた後、

分配平衡に達するまで静置した。分解平衡に達するには25°C で9~10時間を要した。ついで両層の染料溶液をそれぞれ採取して、その濃度を比色定量した。

3. 結果および考察

3-1 溶解度

水または電解質溶液に多量の染料を添加すると、一部は沈殿し他は液相で飽和溶液となる。その結果を第1図に示す。塩化ナトリウムの添加により染料の溶解量 D_0 は減少する。塩化ナトリウムまたは硫酸ナトリウム溶液中での染料の溶解度は、共通イオンであるナトリウムイオン量により決定される⁴⁾。したがって染料 NaD について、一義的にはつぎの溶解平衡が考慮される。

Fig. 1. Solubility of C.I. Acid Red 88 (Na-salt).
○ 35°C, □ 50°C, △ 65°C, × 80°C,

Fig. 2. Changes of the apparent activity factor of C.I. Acid Red 88 (Na-salt) by the concentration of NaCl.
○ 35°C, □ 50°C, △ 65°C, × 80°C

ただし s : 固相, l : 液相

(1)式の平衡において、1気圧のもとで固体塩の有する活量を1とすれば

$$K = K_1 K_2 = a_{\text{Na}^+} a_{\text{D}^-} = [\text{Na}^+][\text{D}^-] f_{\text{NaD}}^2 \quad (2)$$

ただし, K : 活量溶解積

a_{Na^+} : ナトリウムイオンの活量

a_{D^-} : 染料陰イオンの活量

f_{NaD} : 染料の平均活量係数

塩化ナトリウム無添加における染料の溶解量は35~80°C で $10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であるから、染料イオン間の相互作用を無視できず、 $f_{\text{NaD}} = 1$ とみなし得ない。したがって(2)式を

$$f_{\text{NaD}} K^{-1/2} = \{[\text{Na}^+][\text{D}^-]\}^{-1/2} \quad (3)$$

とおき、 $f_{\text{NaD}} K^{-1/2}$ の項 (= 活動度因子) の変化から塩化ナトリウム添加の影響を考慮する。(3)式から活動度因子を求めた結果は第2図となる。

同図によれば、塩化ナトリウムが高濃度になるとともに活動度因子は見かけ上大になる。Meggy¹⁾はOrange II によつても同様の結果を得て、これを塩化ナトリウムにより染料の活量が増加すると解釈した。しかしこのように大きな活量増加は異常な変化とみななければならぬ。したがって、この結果におよぼす他の因子について検討する。

従来の研究^{1,2,4)}および上記の実験は、溶解している染料総濃度 $[D_0]$ を定量し、これを染料単量体イオン濃度に等しいとみなして(3)式に適用している。しかし実際には非解離染料、染料集合体イオンも共存する。非解離染料の濃度は、供試染料のスルホン基の解離定数が高いこと⁵⁾ から、イオン濃度に比して極めて低い。一方染料集合体イオンの生成は塩類の添加により顕著となる³⁾。この際、集合体イオンとナトリウムイオンについても溶解積の関係が成立する。したがって $[D_0] = [\text{D}^-]$ にみなした誤差が活動度因子の見かけ値におよぼす影響を検討する必要がある。

この立場から、いま活量変化を無視して染料集合体イオンが溶解積におよぼす影響を考える。仮りに染料の n 量体イオンを生成するとすれば、各染料成分は固相および液相においてつぎの平衡関係にある。

C. I. Acid Red 88 は $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ の濃度範囲では主として単量体イオンと二量体イオンの平衡関係にあ

るが⁶⁾、さらに高濃度および塩類共存下では平均集合数が2以上になる⁹⁾。したがって本実験条件下では染料単量体イオン、二量体イオン、およびさらに高次の集合体イオンが共存し、それぞれ平衡関係にあるものと考慮される。したがって各濃度溶解積は次式に示すようになる。

$$\begin{aligned} K_m &= K_{m-1} K_{m-2} = [\text{Na}^+][\text{D}^-] \\ K_2 &= [\text{Na}^+][\text{D}_2^-]^{1/2} \\ &\dots\dots\dots \\ K_n &= [\text{Na}^+][\text{D}_n^-]^{1/n} \end{aligned} \quad (5)$$

一方染料の分析濃度 $[\text{D}_0]$ は

$$[\text{D}_0] = [\text{D}^-] + \sum_{n=2}^n n [\text{D}_n^-] \quad (6)$$

で表わされる。(4),(6)式から

$$K_m = [\text{Na}^+][\text{D}_0] - \sum_{n=2}^n n [\text{D}_n^-] \quad (7)$$

(5)式から

$$[\text{D}_n^-] = K_n^n [\text{Na}^+]^{-n} \quad (7)$$

(7),(8)式から

$$K_m + \sum_{n=2}^n n K_n^n [\text{Na}^+]^{-n+1} = [\text{Na}^+][\text{D}_0] \quad (9)$$

したがって濃度溶解積の測定値は(9)式で示され、左辺第2項の $[\text{Na}^+]$ が大になれば小になる。

これは第3図の結果と一致する。また同図によれば、その変化率は測定温度により異なる。一般に染料イオンは低温におけるほど集合しやすく⁷⁾、 n がより高次のものも生成し、さらに K_n も大になると考えられる。した

Fig. 3. Relation between the concentration-solubility product of C.I. Acid Red 88 (Na-salt) and the concentration of NaCl.

○ 35°C, □ 50°C, △ 65°C, × 80°C

がつて濃度溶解積の変化には、活量以外にこれら諸因子が影響する。

これをさらに実験的に確認するため、水に難溶性な染料のバリウム塩を用いた。その結果を第4図に示す。またこの系の溶解積は(10)式により示される。

塩類無添加の場合、染料の溶解度は $35^\circ \sim 80^\circ \text{C}$ で $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ となり、ナトリウム塩に比して小さい。したがってイオン強度の影響は極めて小さく、いまこれを無視して $f_{\text{BaD}_2} = 1$ とすると(10)式から塩類添加による平均活量係数の変化を知ることができる。この結果を第5図に示す。Debye-Hückelの理論によれば、活量係数はイオン強度の増加とともに減少する。この傾向は同図

Fig. 4. Solubility of C.I. Acid Red 88 (Ba-salt).
○ 35°C, □ 50°C, △ 65°C, × 80°C

Fig. 5. Changes of the apparent mean activity coefficient by the concentration of BaCl_2 .

○ 35°C, □ 50°C, △ 65°C, × 80°C

Table 1. Partition of C. I. Acid Red 88

A series of the solution	35°C		65°C	
	C_A (mol/l)	C_W (mol/l)	C_A (mol/l)	C_W (mol/l)
n-amylalcohol— water	5.18×10^{-5}	3.00×10^{-6}	4.68×10^{-5}	8.00×10^{-6}
	1.22×10^{-4}	1.45×10^{-5}	1.13×10^{-4}	2.41×10^{-5}
	2.27×10^{-4}	4.64×10^{-5}	2.02×10^{-4}	7.16×10^{-5}
	4.77×10^{-4}	2.07×10^{-4}	3.98×10^{-4}	2.87×10^{-4}
	7.07×10^{-4}	6.67×10^{-4}	1.02×10^{-3}	1.03×10^{-3}
	1.04×10^{-3}	1.01×10^{-3}	1.19×10^{-3}	1.55×10^{-3}
	1.23×10^{-3}	1.50×10^{-3}		
n-amyl alcohol— 0.01 N NaCl aq.	2.58×10^{-4}	9.90×10^{-6}	2.47×10^{-4}	1.97×10^{-5}
	6.41×10^{-4}	5.05×10^{-5}	5.96×10^{-4}	8.07×10^{-5}
	1.21×10^{-3}	1.61×10^{-4}	1.14×10^{-3}	2.28×10^{-4}
	1.65×10^{-3}	4.04×10^{-4}	1.61×10^{-3}	4.44×10^{-4}
	2.02×10^{-3}	7.17×10^{-4}	1.92×10^{-3}	8.15×10^{-4}
n-amyl alcohol— 0.05 N NaCl aq.	2.67×10^{-4}	2.30×10^{-6}	2.58×10^{-4}	3.40×10^{-6}
	6.77×10^{-4}	7.30×10^{-6}	6.71×10^{-4}	1.34×10^{-5}
	1.35×10^{-3}	2.07×10^{-5}	1.33×10^{-3}	3.93×10^{-5}
	2.01×10^{-3}	3.99×10^{-5}	1.98×10^{-3}	7.04×10^{-5}
	2.67×10^{-3}	6.69×10^{-5}	2.63×10^{-3}	1.11×10^{-4}

の 20°C 以上に見られる。一方 35°C では塩化バリウム濃度が 0.3 mol/l 以上になるとナトリウム塩と同様に平均活量係数が増大する。これらの現象は、ナトリウム塩に比していずれも染料濃度が希薄であるから、染料集合体イオンの寄与が小さいものとして理解できる。同時に 35°C における f_{BaD_2} の見かけ上の増大は、低温で集合平衡が高くなること⁷⁾ から説明できる。

3.2 分配律

上記の推論が妥当であれば、溶液のイオン強度が一定の系においても見かけの活量は染料濃度により変化する筈である。これについて分配律の測定により検討した。水溶液系および非水溶液系のそれぞれ染料濃度 C_W , C_A を測定した結果を第 1 表に示す。

分配律の定義によれば、一定温度で平衡状態にある場合

$$a^{Na^+} \cdot a^{D^-} = KC_A \quad (11)$$

ただし K : 分配係数
が成立する。したがって

$$f_{NaD} K^{-1/2} = \left\{ \frac{C_A}{C_W [Na^+]} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

また塩化ナトリウムが無添加の場合は(12)式にて $C_W = [Na^+]$ であるから

$$f_{NaD} K^{-1/2} = \frac{C_A^{1/2}}{C_W} \quad (13)$$

となる。この際イオン強度が小さい範囲においても、染料濃度によって K は一定値に取れない。したがって見かけの平均活量係数は得られず、(12), (13)式における活動度因子 $f_{NaD} K^{-1/2}$ から挙動を追求する。適用結果は第 6 図に示すようになる。

塩化ナトリウム濃度が $10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/l の溶液中では、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ mol/l 程度の染料が溶液全体のイオン強度におよぼす影響は極めて小さい。したがって近似的に溶液のイオン強度は塩化ナトリウム濃度により規定される。第 6 図によれば塩化ナトリウム濃度が一定の条件下で、活動度因子はいずれも染料濃度とともに変化する。またその変化は低温ほど顕著となり、溶解積法における傾向と一致する。したがってこの原因は染料集合体イオンに基づくと推定

され、以下この影響について検討する。各種集合体イオン共存下における単量体イオンの分配係数 K_m は次式で

Fig. 6. Changes of the apparent activity factor by the concentration of C. I. Acid Red 88 (Na-salt).

NaCl (mol/l)	temp.	NaCl (mol/l)	temp.
○	0.00 35°C	●	0.00 65°C
□	0.01 35°C	■	0.01 65°C
△	0.05 35°C	▲	0.05 65°C

表わされる。

$$K_m = \frac{[Na^+][D^-]}{C_A} = \frac{[Na^+]\{[D_0] - \sum_{n=2}^{\infty} n[D_n^{\frac{n}{2}}]\}}{C_A}$$

$$K_m + \frac{[Na^+]\sum_{n=2}^{\infty} n[D_n^{\frac{n}{2}}]}{C_A} = \frac{[Na^+][D_0]}{C_A} \quad (14)$$

第6図によれば f_{NaD} の変化を考慮しない場合(12), (13)式における K の計算値は染料が高濃度になるほど大になる。これは(14)式の左辺に対応するから、染料集合体イオン濃度 $\sum_{n=2}^{\infty} n[D_n^{\frac{n}{2}}]$ が高くなるほど、 $[Na^+][D_0]/C_A$ が大になる。したがって第6図の変化は染料集合体イオンが寄与していると考えられる。

以上により、塩類添加による酸性染料の溶解度、分配率の変化は、染料集合体イオンの寄与を考慮した挙動と一致する。したがって $[D_0] = [D^-]$ と見なして活動度因子を測定した場合、その結果は必ずしも真の活量変化に対する論拠を示すものとはならない。

4. 総 括

一般に酸性染料は塩類の添加により集合性が顕著となるが、従来の活量測定は染料集合体に対する考慮がなされていない。この影響を検討するため、C. I. Acid Red 88 の溶解度、分配率を種々の条件で測定した。その結

果は染料の集合体の寄与を考慮した挙動とつぎの諸点で一致した。

- 1) 溶解積法で得られる見かけの活動度因子は塩化ナトリウム濃度が高くなるにしたがつて大になる。
- 2) 分配律から求めた見かけの活動度因子は、イオン強度が一定の溶液でも、染料が高濃度になるにしたがつて減少する。
- 3) 1, 2) の変化はいずれも低温度におけるほど顕著となる。

一方水に難溶性の染料バリウム塩について、溶解積法から求めた見かけの平均活量係数は、溶液のイオン強度が増すとともに減少する。したがって、これらの結果から、活量変化を求める場合染料イオンの集合が測定値に影響することを知った。

文 献

- 1) A. B. Meggy; *Discuss. Faraday Soc.*, No. 16, 141 (1954)
- 2) 三石, 会田; 織学誌, 17, 665 (1961)
- 3) 小川, 高瀬; 織学誌, 23, 178 (1967)
- 4) 高瀬, 小川; 岐阜大学工学部研究報告, No. 15, 33 (1965)
- 5) 小川, 高瀬; 織学誌, 23, 172 (1967)
- 6) 高瀬, 小川; 織学誌, 18, 277 (1962)
- 7) 高瀬, 小川; 織学誌, 18, 720 (1962)