

handelt werden sollen. Offenbar kann der Organismus bei dem ewigen Wechsel von Zufuhr und Verbrauch sein vielseitiges Ziel am besten erreichen, wenn er nicht nur den geraden Weg des Abbaus geht. So umspielt er ihn auf mancherlei Umwegen oft geringer Abart, wie im Beispiel obiger Autoren bei den Aceton-Körpern oder den Gallenfarbstoffen, oft mit größeren Ausweichungen, so wenn bei starken Muskelaktionen mehr als 70% Milchsäure wieder zu Glykogen werden, in größtem Maß-

stabe, wenn ein übergroßes Nährstoffangebot ihm erlaubt, zu speichern, z. B. als Fett. Wie oft ein solcher Weg der Umkehr auch in seinem Chemismus gegeben ist — u. zw. überall und in einem weitgehenden, bisher ungenügend gewürdigten Umfange — das war es, worauf hier hingewiesen werden sollte. Denn das gibt der Reversibilität physiologischer Reaktionen ihre entscheidende Bedeutung: Ohne sie ist Leben überhaupt nicht denkbar.

Eingeg. 1. Februar 1944. [A. 11.]

## Zusammenhänge zwischen Konstitution der Netzmittel und ihrer Wirksamkeit

Von Dr.-Ing. ERNST GÖTTE, Dessau.

Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium Rodleben der Henkelgruppe, Leiter Dir. Dr. W. Hentrich.

Die Seifen im weitesten Sinne und damit auch die Netzmittel teilt man zweckmäßig nach folgendem Schema ein, das eine Erweiterung der von Valkó u. Chwala<sup>1)</sup> gewählten Klassifizierung darstellt:

### A. Kolloidelektrolyte.

1. Anionseifen sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Anionen Träger der Oberflächenaktivität sind. Zu dieser Gruppe gehören z. B. die gewöhnlichen Seifen, Türkischrotöle, alkylschwefelsaure Salze, alkylsulfonsaure Salze, gewisse Fettsäure-Kondensationsprodukte und eine große Anzahl anderer Seifen von komplizierterem Bau. Die Anionseifen besitzen den weiter unten angedeuteten schematischen Bau, wobei die Spitze des Pfeiles die hydrophile Gruppe und der Kreis die endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe der hydrophoben Kette bedeuten sollen.

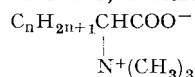
2. Kationseifen bilden oberflächenaktive Kationen. Sie zeigen viele Parallelen zu den basischen Farbstoffen. Man bezeichnete sie früher als invertierte Seifen oder ziemlich irreführend als saure Seifen<sup>2)</sup>. Beinahe mit völliger Sicherheit kann man die Kationseifen von den Anionseifen schon durch folgenden einfachen Versuch unterscheiden:

Gießt man die Lösung einer Kationseife in ein sauberes, von Wasser gut benetzbares Glasgefäß, so beobachtet man, daß das Glas, nachdem man die Lösung der Kationseife wieder ausgegossen hat, mit reinem Wasser nicht mehr benetzbar ist. Die hydrophoben Kationen werden von der negativ geladenen Glasoberfläche selektiv adsorbiert, wobei ein nicht abspülbarer wasserabweisender Film zurückbleibt. Diese Erscheinung schränkt die Verwendbarkeit der Kationseifen für Benetzungszwecke sehr stark ein, wie ja auch auf Grund der Ladungsverhältnisse die Kationseifen i. allg. keine Waschmittel sind<sup>3)</sup>.

Zur Gruppe der Kationseifen gehören u. a. die Alkylpyridinium-Salze und die Sapamine der Chemische Industrie in Basel<sup>4)</sup>.

3. Ampholytseifen. Hierunter sollen oberflächenaktive Derivate mit Betain-Charakter verstanden werden, die bei isoelektrischer Reaktion gleiche Mengen Fettanionen und Fettkationen bilden.

Ein Waschmittel von Du Pont de Nemours, das wohl nur vorübergehend im Handel war, besitzt die Formel



Größere praktische Bedeutung hat diese Seifengruppe bisher nicht erhalten.

### B. Kolloide.

4. Nichtionogeneseifen mit Anioncharakter. Hierzu gehören alle Verbindungen, die neben der mehr oder weniger hydrophoben Kette eine Häufung hydrophiler Haftstellen aufweisen, in Form von Äther-Brücken oder zahlreichen Hydroxyl-Gruppen. Die Lösung in Wasser tritt dadurch ein, daß sich an die koordinativ ungesättigten Sauerstoff-Atome Wasser-Molekeln anlagern<sup>4)</sup>. Auf diese Weise erhält die Molekel der nicht ionogenen Seife eine über viele Molekelstellen verteilte schwache negative Ladung und verhält sich dann ähnlich wie eine Anionseife, wobei jedoch der

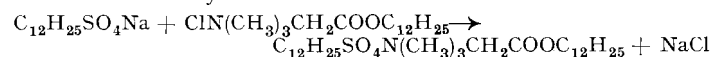
Anioncharakter von einem Teil der undissoziierten Gesamtmolekel getragen wird. Z. B. gehören hierzu die Kondensate aus Äthylenoxyd mit Fettalkoholen oder mit Alkylphenolen und auch Alkylglucoside. Beim Auflösen der Äthylenoxyd-Kondensate findet keine echte Lösung statt, sondern eine Quellung, was man daran erkennt, daß bei kurzer Äthylenoxyd-Kette, also wenigen koordinativ ungesättigten Stellen sich diese Kondensate bei tiefen Temperaturen nahe 0° klar lösen und beim Erwärmen auf etwa 40° wieder ölig ausgeschieden werden.

5. Nichtionogeneseifen mit Kationcharakter sind kaum bekannt geworden, sie stellen jedoch eine logische Vervollständigung der denkbaren Bauprinzipien der Seifen dar. Bei ihnen wird die Wasserlöslichkeit durch Nebervalenzkräfte erreicht, ausgehend von einer Häufung basischer Atomgruppen in der Molekel.

Es gehören hierzu z. B. die Kondensate aus Alkylhalogeniden mit Polyalkylenpolyaminen<sup>5)</sup> der allgemeinen Formel



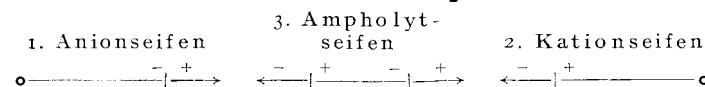
6. Anionkationseifen (Elektroneutralseifen) bilden sich, wenn stöchiometrische Mengen Kation- und Anionseife in Wasser gelöst, gegenseitig ausgefällt werden<sup>6)</sup>. Die Fällungen sind sehr leicht aussalzbar und lassen sich stets durch Dialyse und bei chemisch einheitlichen Ausgangsprodukten auch durch Umkristallisieren reinigen. In elektrolytfreiem Zustand sind die Anionkationseifen oft kolloid leicht löslich und besitzen in diesem Zustand durchaus Seifencharakter, während sie sich in Gegenwart von Elektrolyten wie Fette verhalten. Als Beispiel für die Bildung einer Anionkationseife sei genannt die Fällung von Dimethylaminoessigsäuredodecylesterchloromethylat mit dem Natrium-Salz des Schwefelsäureesters des Dodecylalkohols.



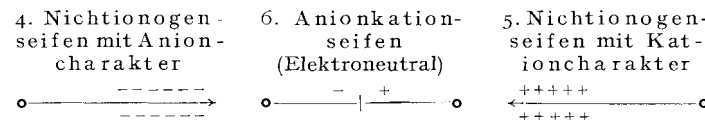
Die Anionkationseifen zeigen mancherlei Parallelen einerseits zu den Nichtionogeneseifen, andererseits zu den Ampholytseifen, da auch sie eine Art Pufferwirkung entfalten.

Das folgende Schema bringt nochmals einen Überblick über die 6 Hauptklassen.

### A. Kolloidelektrolyte.



### B. Kolloide.



○ — Endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe der hydrophoben Kette.  
—|— Stelle der ionogenen Bindung.  
→ Wasserlöslichmachende Gruppe.  
+ - Bezeichnung des Ladungszustandes in Lösung.

Da es möglich ist, in die Nichtionogeneseifen salzbildende Gruppen einzuführen, können noch zahlreiche Kombinationen der 6 Hauptklassen miteinander hergestellt werden, so daß die Eigenschaften einer Nichtionogeneseife mit denjenigen einer

<sup>1)</sup> Vgl. Valkó: Kolloidchemische Grundlagen der Textilveredlung; Chwala: Textilhilfsmittel; Hefters-Schönfeld: Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. IV.

<sup>2)</sup> Hartmann u. Kägi, diese Ztschr. 41, 127 [1928].

<sup>3)</sup> E. Götte, Kolloid-Z. 64, 332 [1933].

<sup>4)</sup> Boedecker, ebenda 94, 161 [1941].

<sup>5)</sup> D. R. P. 668 744 (I. G.).

<sup>6)</sup> Über die praktische Verwertbarkeit dieser Stoffklasse unterrichten die folgenden Patente der Böhmische Fettchemie G. m. b. H. D. R. P. 739 137, D. R. P. 668 889 und D. R. P. 671 899.

Ionogenseife in ein und derselben Molekel vereinigt werden. Es seien genannt die Natrium-Salze der an der endständigen Hydroxyl-Gruppe mit Schwefelsäure veresterten Alkylpolyglykoläther vom Typ  $R \cdot O(CH_2CH_2O)_n CH_2CH_2OSO_3Na$ ; sie gehören gleichzeitig zur Klasse 1 wie auch zur Klasse 4. In dieselbe Rubrik sind auch die Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte nach Art des Lamepons einzuordnen, deren Wasserlöslichkeit gleichzeitig durch die Häufung der nichtionogenen COHN-Gruppen und durch die endständige ionogene COONa-Gruppe bedingt wird.

Vor dem modernen Ausbau des Textilhilfsmittelgebietes mußte die gewöhnliche Seife in allen Fällen die Funktionen eines Wasch-, Netz-, Dispergier- und Schaummittels gleichzeitig übernehmen. Es stehen heute 6 Seifenklassen, jede mit zahlreichen einzelnen Vertretern und den vielfältigsten Eigenschaften zur Verfügung. Man ist daher in der Lage, solche Produkte auszuwählen, bei denen das Netzvermögen besonders stark ausgeprägt ist und die anderen Seifeneigenschaften mehr oder weniger zurücktreten.

Über die Versuchstechnik bei der vergleichenden Ermittlung des Netzvermögens wurde an anderer Stelle<sup>7)</sup> vom Verfasser bereits ausführlich berichtet, so daß hier methodische Einzelheiten übergangen werden können.

Von den 6 Seifenklassen liefern insbes. die Anionseifen und die Nichtionogenseifen mit Anioncharakter wertvolle Netzmittel, die Ampholytseifen sind zu wenig bearbeitet, obwohl auch unter ihnen ausgesprochene Netzmittel zu finden sind, und die Kationseifen können nur mit Einschränkungen als Netzmittel verwendet werden. Sie durchdringen bis zu einem gewissen Grade das Textilgut genau wie die Anionseifen, da sie ja wie diese capillaraktiv sind. Jedoch kann man beobachten, daß die Luftbläschen nicht aus der Ware verdrängt werden, daß also das Kennzeichen der eigentlichen Benetzung fehlt. Die Luftbläschen sind wie das Textilgut in Wasser negativ geladen. Das Textilgut wird jedoch von der Kationseife infolge selektiver Adsorption des positiv geladenen Fettrestes umgeladen und die weiterhin negativ geladenen Luftbläschen werden dann infolge elektrostatischer Anziehung von der Ware festgehalten. Es tritt wohl eine Annetzung, aber keine völlige Durchnetzung ein. Bei den Anionseifen und den nichtdissoziierten Seifen fehlt diese Hemmung. Annetzung und völlige Durchdringung verlaufen unter schnellem Luftaustritt zu Ende.

Für die modernen Rapidnetzer lassen sich nun bei systematischem Vorgehen einige Regeln finden, die die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirksamkeit, wenn auch nicht völlig klären, jedoch so weit beleuchten, daß man eine sehr brauchbare Arbeitshypothese gewinnt.

Es ist bekannt, daß innerhalb homologer Reihen bei konstanter Temperatur und sonstigen konstanten Verhältnissen, über die noch zu sprechen sein wird, das Netzvermögen genau wie alle anderen charakteristischen Seifeneigenschaften ein Maximum durchläuft. Das Maximum des Netzvermögens braucht durchaus nicht bei der gleichen Länge der Alkyl-Reste zu liegen, bei der z. B. das Waschvermögen innerhalb der Reihe optimal ist oder die Schaumeigenschaften ihre Höchstwerte erreichen.

Will man also die Abhängigkeit des Benetzvermögens von der Konstitution studieren, so ist es unerlässlich, jeweils die optimal wirksamen Vertreter aus homologen Reihen zu ermitteln und diese miteinander zu vergleichen. Nur unter diesen Voraussetzungen werden die Verhältnisse übersichtlich, da sich das Netzvermögen innerhalb homologer Reihen sehr stark ändert, wie an einigen Beispielen erläutert wird:

Diagramm 1 zeigt das Netzvermögen, gemessen nach der Garnringmethode mit aufgeworfenen Ringen<sup>7)</sup> für die homologen alkylschwefelsauren Salze  $C_{12}$ – $C_{16}$  mit unverzweigter Kohlenstoff-Kette. Die Versuche wurden bei 45° mit je 1 g der chemisch reinen Produkte in dest. Wasser angestellt. Es ist zu erwarten, daß das ungeradzahlige

Glied  $C_{13}$ <sup>8)</sup> sich völlig in die Reihe der geradzahigen einordnet, es stellt zugleich das Optimum dar. Das Glied  $C_{10}$  netzte in meßbaren Zeiten nicht mehr.

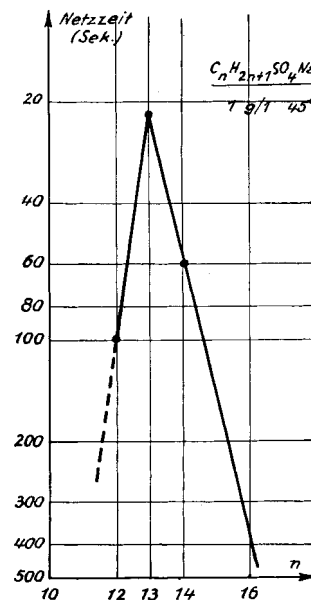


Diagramm 1.

Diagramm 2 bringt eine Übersicht über das Netzvermögen von Alkylschwefelsäureestern mit einer Methyl-Gruppe in 2-Stellung, diese Produkte sind leichter löslich, als die vorstehend beschriebenen Verbindungen mit normaler Kette, so daß die Messungen bei 20° ausgeführt wurden.

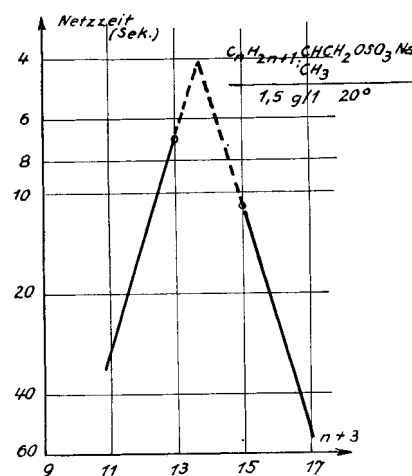


Diagramm 2.

Die Netzzeiten liegen hier um eine Zehnerpotenz niedriger als bei den normalen Alkylschwefelsäureestern. Die bemerkenswerte Erhöhung der Wirksamkeit kann nur auf die  $CH_3$ -Gruppe zurückgeführt werden, da im allg. das Netzvermögen mit fallender Temperatur sinkt und bei einer Erhöhung der Netzmittelmenge von 1 g/l auf 1,5 g/l nicht um eine Zehnerpotenz ansteigt. Die Wirkung von C-Ketten-Verzweigungen wird später noch näher erläutert.

Diagramm 3 bringt eine Übersicht über die Änderung des Netzvermögens der Dodecylpolyglykoläther mit 3–15 Äther-Brücken in der Molekel; in diesem Fall durchläuft das Netzvermögen ein Maximum, das unabhängig von der angewandten Menge bei etwa 6 Äther-Brücken liegt.

Bei den Anionseifen ändert sich mit der Länge der Fettkette zweifellos das Gleichgewicht zwischen hydrophobem und hydrophilem Teil der Molekel, das gleiche tritt ein, wenn bei den nichtionogenen Äthylenoxyd-Kondensaten die Länge der hydrophilen Kette geändert wird. Offenbar ist der damit verbundene charakteristische Lösungszustand — d. h. das Verhältnis von echt gelösten Anteilen zu den mehr oder weniger stark aggregierten — wichtig für gute Netzwirkung. Dieser Lösungszustand hängt nun nicht nur ab von der Konstitution

<sup>7)</sup> E. Götte, Chemiker-Ztg. 68, 86 [1944].

<sup>8)</sup> Die Besonderheiten der Seifen mit ungeradzahiger Kette gehen verloren, wenn das Kristallgitter zerstört ist.

der Netzmittel, sondern kann auch durch äußere Einwirkungen wie Temperatur und Badzusätze verschoben werden. Es ist schon vielfach beschrieben worden, daß durch Elektrolyt-

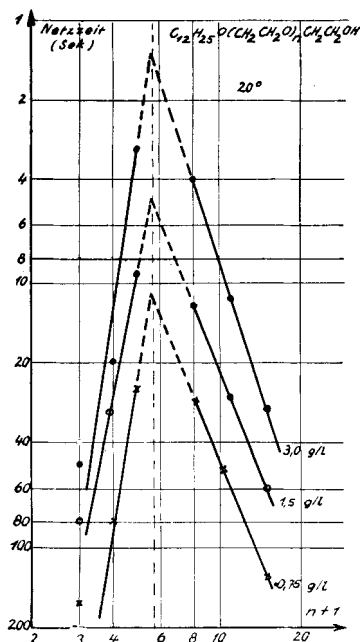


Diagramm 3.

zusätze die Wirksamkeit von Netzmitteln günstig beeinflusst werden kann<sup>9)</sup>. Auch diese Regel gilt nur innerhalb gewisser Grenzen, da durch einen zu hohen Elektrolytzusatz infolge Teilchenvergrößerung der optimale Zustand überschritten wird oder von vornherein die Zugabe von Elektrolyt schädlich wirkt, da der Verteilungszustand bereits optimal war. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Reihe der alkyloxyessigsauren Natrium-Salze.

Diagramm 4 zeigt die Abhängigkeit des Netzvermögens — ausgedrückt durch die Menge an Netzmittel, die aufgewendet werden muß, um eine Netzzeit von 10'' zu erreichen, wobei die Garnaufwerf-

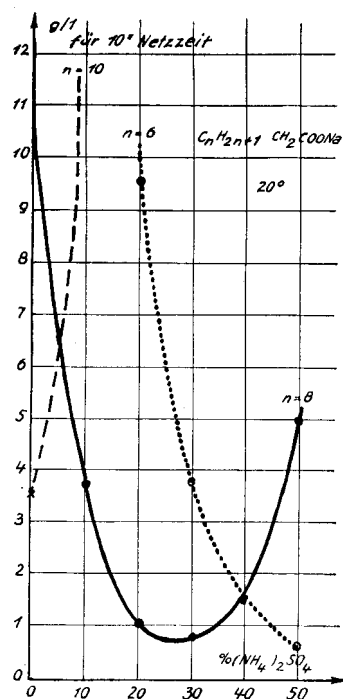


Diagramm 4.

methode angewendet wurde — vom Gehalt der Flotte an Ammoniumsulfat für drei Homologe. Es ergibt sich, daß die Netzwirkung des decyloxyessigsauren Natriums schon durch kleine Salzzusätze stark vermindert wird, daß andererseits die

<sup>9)</sup> Siehe z. B. Sisley, Rev. gén. Matières colorantes, Blanchiment, Teinture, Impress. Apprets 42, 495 [1938].

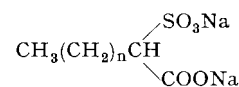
Wirkung des octyloxyessigsauren Natriums durch Ammonsulfat bis zu einem Gehalt von 27,5% erheblich verbessert und bei noch größeren Zusätzen wieder verschlechtert wird. Hexyloxyessigsaures Natrium ist das gegebene Mittel bei sehr hohen Zusätzen an Ammonsulfat nahe der Sättigungsgrenze.

Das erste Ergebnis der Untersuchung ist also folgende Erkenntnis:

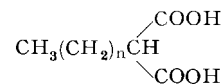
Innerhalb der homologen Reihe erreicht das Netzvermögen in Abhängigkeit vom Lösungszustand einen optimalen Wert bei einem bestimmten Verhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Teil in der Molekel. Der Lösungszustand und damit das Netzvermögen kann jedoch auch durch Elektrolyte stark beeinflusst werden.

Es soll nun die Frage beantwortet werden, wie sich das Netzvermögen ändert, wenn man eine zweite hydrophile Gruppe in oberflächenaktive Substanzen einführt.

Es wurde gefunden, daß die  $\alpha$ -Sulfocarbon-säuren nur im sauren Gebiet netzen, d. h. also, solange die Carboxyl-Gruppe frei vorliegt und zur Wasserlöslichkeit nicht beiträgt; wurde in alkalischem Medium das Dinatrium-Salz



gebildet, so verschwindet der Netzmittelcharakter unabhängig von der Länge der Paraffin-Kette<sup>10)</sup>. Analoge Verhältnisse herrschen bei der Alkylmalonsäure der allgemeinen Formel<sup>11)</sup>



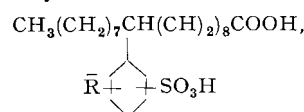
wie durch einige stalagmometrische Messungen gezeigt werden soll:

Tabelle 1. Anzahl der Tropfen bei 1 g Alkylmalonsäure/l.

	Meßtemp.	Mononatrium-Salz	Dinatrium-Salz	Wasserwert
Dodecylmalonsäure .....	50°	205	63	63
Hexadecylmalonsäure .....	80°	164	93	63

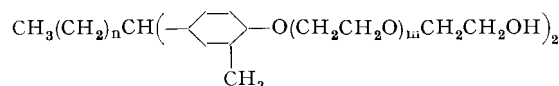
Auch wenn die beiden hydrophilen Gruppen nicht am gleichen C-Atom, sondern durch eine Paraffin-Kette voneinander getrennt sind, geht das Netzvermögen verloren, wie die Erfahrungen mit den homologen  $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$  und  $\text{NaSO}_4(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4\text{Na}$  gezeigt haben:

Ein weiteres Beispiel für diesen Effekt sind die aus Ölsäure und Alkylbenzol erhältlichen Produkte

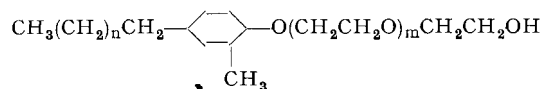


sie verlieren im alkalischen Bereich infolge Zuschaltung der  $\text{NaOOC}$ -Gruppe ihr Netzvermögen weitgehend<sup>12)</sup>.

Es gelang auch nicht, innerhalb der Reihe



ausgesprochene Netzmittel aufzufinden, während sich unter Verbindungen des Typs



wertvolle Netzmittel finden.

<sup>10)</sup> Nicht veröffentlichte Beobachtung von E. Schirm (1930). Solche Produkte werden gemäß D. R. P. 608 381 (I. G.) als Carbonisier-Zusatz empfohlen.

<sup>11)</sup> Vgl. a. Szegő u. Malatesta, Giorn. Chim. ind. appl. 1935, 569.

<sup>12)</sup> A. J. Stirton, R. F. Peterson u. P. H. Groggins, Ind. Engng. Chem. 32, 1136 [1940].

Als weitere Regel ergibt sich also, daß der Einbau einer zweiten wasserlöslichmachenden Gruppe in die Molekel das Netzvermögen stark herabsetzt oder völlig aufhebt, wobei es nicht wesentlich ist, ob beide Gruppen benachbart oder durch die hydrophobe Kette getrennt sind.

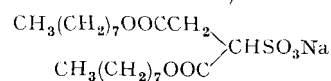
Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man sich die Orientierung der Seifenmolekeln in der Grenzfläche gegen Luft oder Öl vor Augen hält. Sie muß bei zwei wasserlöslichmachenden Gruppen in der Molekel wesentlich anders aussehen als bei nur einer solchen Gruppe, da in jedem Falle die Tendenz vorherrscht, diese Gruppen dem Wasser zuzukehren. Solange nur eine hydrophile Haftstelle vorhanden ist, stehen die Seifenmolekeln in abgesättigten Grenzflächenschichten parallel zueinander, wobei nur die hydrophilen Enden im Wasser „gelöst“ sind und die Fettketten unter geringer Neigung aus der Oberfläche herausragen. Kommt nun eine zweite wasserlöslichmachende Gruppe hinzu, so müssen die Alkyl-Ketten mehr oder weniger flach in die Grenzfläche zu liegen kommen, wobei sich kein grundsätzlicher Unterschied ergibt, wenn die beiden wasserlöslichmachenden Gruppen benachbart oder durch eine Alkyl-Kette voneinander getrennt sind. Bei dieser Lagerung der Molekeln in der Grenzschicht können sie offenbar die Vermittlerrolle zwischen Fett, Wasser und Luft, die beim Benetzen ausschlaggebend ist, nicht mehr übernehmen. Die fettlösliche Kohlenwasserstoff-Kette kann bei flacher Lagerung in der Grenzschicht die Brücke zwischen hydrophober Oberfläche und wässriger Phase nicht mehr bilden, da dann nicht 8 oder mehr C-Atome in der Kette zwischen beide Phasen geschaltet werden, sondern die hydrophilen und hydrophoben Stellen in engere Nachbarschaft kommen. Eine genaue Aufklärung könnten naturgemäß nur röntgenographische Studien bringen.

Besonders eingehend ist die Orientierung der Ölsäure und des Natriumoleats in der Grenzfläche studiert. *Langmuir* nahm an, daß die Ölsäure-Molekel an der Stelle der Doppelbindung einen Knick aufweist; diese Auffassung konnte später nicht bestätigt werden. Die Ölsäure-Kette ist ebenso gestreckt gebaut wie die Ketten gesättigter Fettsäuren<sup>13)</sup>. *Lecomte du Noüy*<sup>14)</sup> stellte mit seiner Platin-Ringmethode fest, daß Natriumoleat bei der Verdünnung 1 : 1 220 000 bereits senkrecht in der Oberfläche orientiert ist. Zweifellos spielt die erhöhte Löslichkeit der ungesättigten Seife eine Rolle bei der Erscheinung, daß sie besser netzt als Natriumstearat.

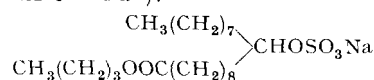
Die Verhältnisse sind völlig anders, wenn die Sperrigkeit des hydrophoben Teils vergrößert wird. In keinem Falle wird hier die Brückenbildung zwischen hydrophober Oberfläche und wässriger Phase gestört, solange wenigstens eine Alkyl-Kette eine Mindestlänge aufweist. Die Fläche, die je Mol von der Oberfläche beansprucht wird, wächst mit der Sperrigkeit des hydrophoben Teils. Der Raumbedarf je Mol wird bereits größer, wenn die Kette durch Heteroatomgruppen unterbrochen wird, da dann im allg. an dieser Stelle der Valenzwinkel von dem Wert der C—C-Bindung abweicht und der regelmäßig — insgesamt gesehen — gerade Aufbau der Kette an der Heterostelle durch eine hier nicht kompensierte Winkelbildung gestört wird.

Es ist zu erwarten, daß im allg. das Netzvermögen ansteigt, wenn der Raumbedarf je Mol durch erhöhte Sperrigkeit des hydrophoben Molekelteiles wächst. In besonderem Maße wächst jedoch die Sperrigkeit des hydrophoben Molekelteiles, wenn Kettenverzweigungen vorliegen oder die wasserlöslichmachende Gruppe mehr oder weniger mittelständig in die vorzugsweise aus Paraffin-Ketten aufgebaute Molekel eingeführt wird, und alle ausgesprochenen Netzmittel des Handels enthalten solche Verzweigungen oder mittelständig eingeführte hydrophile Gruppen oft in Kombination mit Heterostellen der verschiedensten Art, wie folgende Beispiele zeigen mögen:

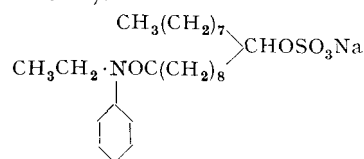
Aerosol und Decerosol<sup>15)</sup>:



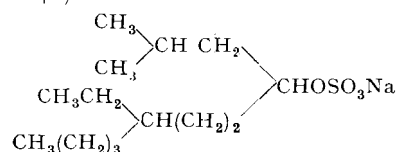
Avirol AH extra<sup>16)</sup>:



Humectol CX<sup>17)</sup>:



Tergitol 4<sup>18)</sup>:



Arosin<sup>15)</sup> enthält ebenfalls einen Fettalkoholschwefelsäureester mit mittelständiger hydrophiler Gruppe.

Die vorstehend genannten Produkte übertreffen die eingangs beschriebenen homologen Reihen hinsichtlich Wirksamkeit und insbes. Ausgiebigkeit bei weitem. Ihre Wirkung ist auch noch größer als diejenige, die das optimale Glied der Alkylschwefelsäureester mit CH<sub>3</sub>-Gruppen in 2-Stellung zeigte (Diagramm 2).

Als dritte Grundregel kann also gelten: Das Netzvermögen wird besonders gefördert durch einen sperrigen Bau im hydrophoben Teil der Molekel, die Sperrigkeit wird erhöht, wenn die wasserlöslichmachende Gruppe möglichst mittelständig in die Paraffin-Kette eintritt, durch C-Ketten-Verzweigungen und auch durch Heteroatome in der C-Kette.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, das Netzvermögen zu steigern, durch Zusatz polarer, teils wasserlöslicher, teils wasserunlöslicher, in Gegenwart von Seife jedoch löslicher oder emulgierender Substanzen, wie sie insbes. zur Verbesserung der Wirkung von Mercerisierlaugennetzmitteln gebraucht werden; vermutlich ist die verbessernde Wirkung solcher Zusätze ebenfalls mit einer Regulierung des Verteilungszustandes zu erklären.

### Zusammenfassung.

1. Es wird eine vollständige Klassifizierung der Seifen gegeben und erläutert, welche Seifenklassen vorzugsweise zur Lieferung von Netzmitteln geeignet sind.

2. Innerhalb der homologen Reihen erreicht das Netzvermögen in Abhängigkeit vom Lösungszustand einen optimalen Wert bei einem bestimmten Verhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Teil in der Molekel. Der Lösungszustand und damit das Netzvermögen kann jedoch auch durch Elektrolyte stark beeinflusst werden.

3. Der Einbau einer zweiten wasserlöslichmachenden Gruppe in die Netzmittelmolekel setzt die Wirksamkeit stark herab oder hebt sie völlig auf. Dagegen wird das Netzvermögen besonders gefördert durch Verzweigungen der Kohlenstoff-Kette im hydrophoben Teil oder durch eine mittelständige wasserlöslichmachende Gruppe. Da beide Maßnahmen die Löslichkeit der Produkte stark erhöhen, aber hinsichtlich des Netzvermögens eine entgegengesetzte Wirkung entfalten, kann nicht die Löslichkeit, sondern nur die verschiedene Orientierung der oberflächenaktiven Mittel in der Grenzfläche neben dem Lösungszustand in erster Linie bestimmend dafür sein, ob ein ausgesprochenes Netzmittel vorliegt oder nicht.

Eingeg. 24. 1. 1944. [A. 5.]

<sup>15)</sup> Amer. Cyanamide and Chemical Corp., Amer. Pat. 2 028 091. Ähnliche Verbindungen auch mit verzweigter Kette schützt das Amer. Pat. 2 121 616 von du Pont.

<sup>16)</sup> Böhme Fettchemie G. m. b. H.

<sup>17)</sup> I. G.

<sup>18)</sup> Carbide and Carbon Chemicals Corp.

<sup>13)</sup> E. L. Lederer, Fettchem. Umschau 40, 2 [1933].

<sup>14)</sup> Philos. Mag. J. Sci. 48, 264, 664 [1924].