

Ionogenseife in ein und derselben Moleköl vereinigt werden. Es seien genannt die Natrium-Salze der an der endständigen Hydroxyl-Gruppe mit Schwefelsäure veresterten Alkylpolyglykoläther vom Typ $R-O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OSO_3Na$; sie gehören gleichzeitig zur Klasse 1 wie auch zur Klasse 4. In dieselbe Rubrik sind auch die Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte nach Art des Lamepons einzurichten, 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 Stelle⁷⁾ 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 nichtdissozierten 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 Benetzungvermögens 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 Ringen⁷⁾ für die homologen alkylschwefelsäuren 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} ⁸⁾ sich völlig in die Reihe der geradzähligen einordnet, es stellt zugleich das Optimum dar. Das Glied C_{10} netzte in meßbaren Zeiten nicht mehr.

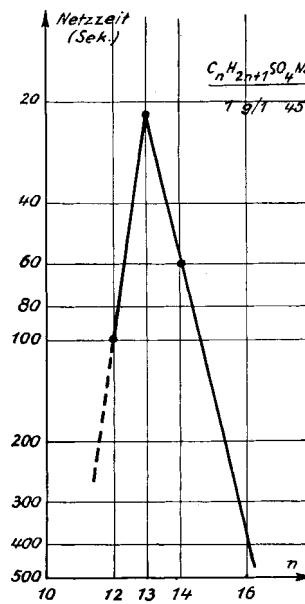


Diagramm 1.

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.

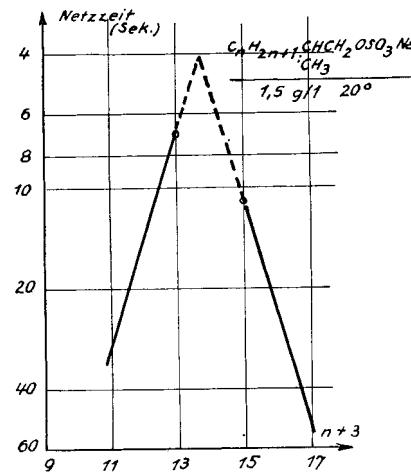


Diagramm 2.

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 Moleköl; 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 Moleköl, 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 Netzwerkung. Dieser Lösungszustand hängt nun nicht nur ab von der Konstitution

⁷⁾ E. Götte, Chemiker-Ztg. 68, 86 [1944].

⁸⁾ Die Besonderheiten der Seifen mit ungeradzähliger 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-

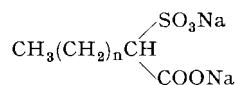
Wirkung des octyloxyessigsäuren Natriums durch Ammonsulfat bis zu einem Gehalt von 27,5% erheblich verbessert und bei noch größeren Zusätzen wieder verschlechtert wird. Hexyloxyessigsäures Natrium ist das gegebene Mittel bei sehr hohen Zusätzen an Ammonsulfat nahe der Sättigungsgrenze.

Das erste Ergebnis der Untersuchung ist also folgende Erkenntnis:

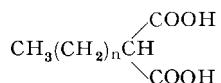
Innerhalb der homologen Reihe erreicht das Netzvermögen in Abhängigkeit vom Lösungszustand einen optimalen Wert bei einem bestimmten Verhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Teile in der Moleköl. Der Lösungszustand und damit das Netzvermögen kann jedoch auch durch Elektrolyte stark beeinflußt werden.

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 α -Sulfo carbonsäuren 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-Kette¹⁰⁾. Analoge Verhältnisse herrschen bei der Alkylmalonsäure der allgemeinen Formel¹¹⁾



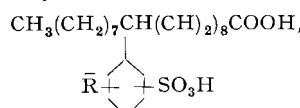
wie durch einige stalagmometrische Messungen gezeigt werden soll:

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

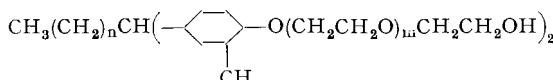
Auch wenn die beiden hydrophilen Gruppen nicht am gleichen C-Atom, sondern durch eine Paraffin-Kette von einander getrennt sind, geht das Netzvermögen verloren, wie die Erfahrungen mit den homologen $\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$ und $\text{NaSO}_4(\text{CH}_2)_n\text{SO}_4\text{Na}$ gezeigt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

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

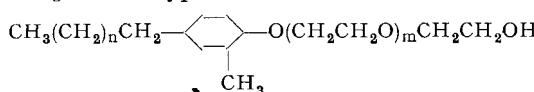


sie verlieren im alkalischen Bereich infolge Zuschaltung der NaOOC -Gruppe ihr Netzvermögen weitgehend¹²⁾.

Es gelang auch nicht, innerhalb der Reihe



ausgesprochene Netzmittel aufzufinden, während sich unter Verbindungen des Typs



wertvolle Netzmittel finden.

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

¹¹⁾ Vgl. a. Szegö u. Malatesta, Giorn. Chim. ind. appl. 1935, 569.

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

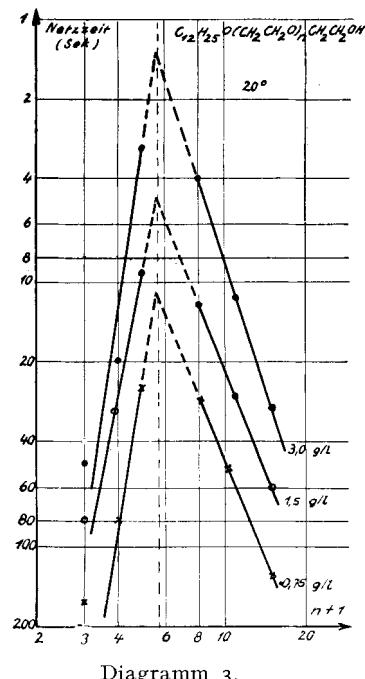


Diagramm 3.

zusätze die Wirksamkeit von Netzmitteln günstig beeinflußt werden kann⁹⁾). 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 alkyloxyessigsäuren 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-

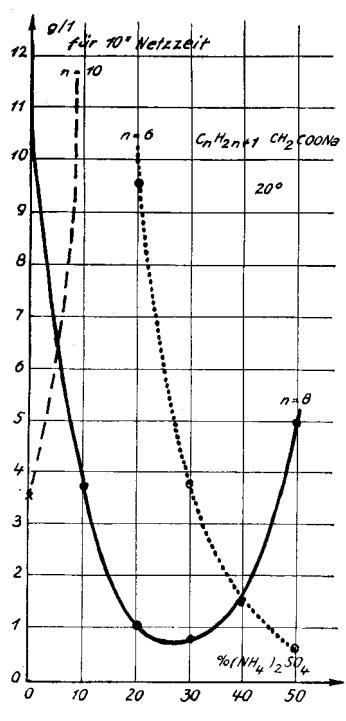


Diagramm 4.

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

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

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 Seifenmoleküle 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 Seifenmoleküle 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 Moleküle 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^{13).} Lecomte du Noüy¹⁴⁾ stellte mit seiner Platin-Ringmethode fest, daß Natriumoleat bei der Verdünnung 1:120 000 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.

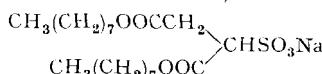
Die Verhältnisse sind völlig anders, wenn die Sperrigkeit des hydrophoben Teils vergrößert wird. In keinem Falle wird hier die Brückenbildung zwischen hydrophober Oberfläche und wässriger Phase gestört, solange wenigstens eine Alkyl-Kette eine Mindestlänge aufweist. Die Fläche, die je Mol von der Oberfläche 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 Molekelseiles wächst. In besonderem Maße wächst jedoch die Sperrigkeit des hydrophoben Molekelseiles, 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:

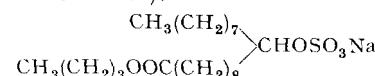
¹³⁾ E. L. Lederer, Fettchem. Umschau **40**, 2 [1933].

¹⁴⁾ Philos. Mag. J. Sci. **48**, 264, 664 [1924].

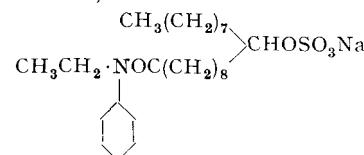
Aerosol und Decerosol¹⁵⁾:



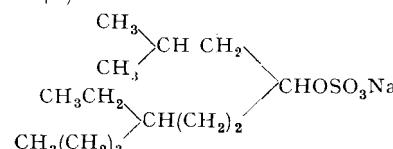
Avitol AH extra¹⁶⁾:



Humectol CX¹⁷⁾:



Tergitol 4¹⁸⁾:



Arosin¹⁵⁾ enthält ebenfalls einen Fettalkoholschwefelsäureester mit mittelständiger hydrophiler Gruppe.

Die vorstehend genannten Produkte übertreffen die ein-gangs 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_3 -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 verbesserte Wirkung solcher Zutaten 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 bestimmen dafür sein, ob ein ausgesprochenes Netzmittel vorliegt oder nicht.

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

¹⁵⁾ 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.

¹⁶⁾ Böhme Fettchemie G. m. b. H.

¹⁷⁾ I. G.

¹⁸⁾ Carbide and Carbon Chemicals Corp.