

Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe

I. Messungen an p-n-Alkyl-Benzolsulfonaten

Von Prof. Dr. phil. H. KÖLBEL und Dr.-Ing. P. KÜHN*)

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Es werden die textilchemischen Eigenschaften (Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Netzvermögen, Emulgiervermögen, Schaumvermögen, Schaumbeständigkeit, Schmutztragevermögen, Waschvermögen) von p-n-Alkylbenzolsulfonaten in Abhängigkeit von der Länge ihrer Alkylkette untersucht. Grenzflächenaktivität im textiltechnischen Sinne beginnt bei einer Alkyl-Kettenlänge von 7–8 C-Atomen. Die Erniedrigung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung sowie das Netz-, Schaum- und Emulgiervermögen haben unterhalb 60 °C bei Kettenlängen von 12–14 C-Atomen ein Maximum bzw. Minimum, während Wasch- und Schmutztragevermögen innerhalb der untersuchten Reihe bis zum letzten Glied (C₁₈) zunehmen. Die Säure- und Alkalibeständigkeit der Alkylbenzolsulfonate ist gut. Im sauren Medium ist die Wirksamkeit der langkettigen Verbindungen größer, im alkalischen die der kurzkettigen. Durch Anwesenheit von viel Härtebildnern wird vor allem die Wirksamkeit der langkettigen Verbindungen vermindert.

Einleitung

Es ist bekannt, daß die Eigenschaft gelöster grenzflächenaktiver Stoffe, sich an den Grenzflächen des Lösungsmittels anzureichern, auf ihrem amphipathischen Bau beruht, d.h. auf der Kombination einer hydrophilen Gruppe mit einem hydrophoben Rest. Dem unsymmetrischen Aufbau entsprechend unterscheidet man nach Chwala¹⁾ bei den ionogenen grenzflächenaktiven Stoffen zwei miteinander konkurrierende Kraftfelder: das Feld der Coulombschen Kräfte, das von der ionisierten hydrophilen Gruppe ausgeht, und das Feld der van der Waalsschen Kräfte vom hydrophoben Teil des Moleküls.

Bei der Auflösung grenzflächenaktiver Moleküle in Wasser haben die hydrophoben Reste das Bestreben, ihre Grenzfläche zum Wasser zu verkleinern. Das führt zu einer orientierten Adsorption der Moleküle an den Grenzflächen der wäßrigen Lösung unter Ausbildung eines Grenzflächenfilmes, wobei die hydrophilen Gruppen zum Wasser, die hydrophoben Reste zur Grenzfläche weisen^{2, 3)}. Die Bildung eines Grenzflächenfilmes verursacht eine starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung und schafft damit die Voraussetzung für die Eignung einer Substanz als Netz-, Wasch- oder Emulgiermittel.

Die verschiedenen Typen grenzflächenaktiver Stoffe zeigen z. T. erhebliche Unterschiede in ihren Grenzflächeneigenschaften. Aber auch innerhalb eines Typs sind schon bei geringer Variation der Konstitution graduelle Änderungen der Eigenschaften festzustellen.

Da man bei der technischen Herstellung fast aller Arten von grenzflächenaktiven Stoffen zwangsläufig ein Isomeren- und Homologengemisch erhält, ist es sowohl wissenschaftlich als auch technisch nützlich, durch Untersuchungen an reinen Modellsubstanzen die Zusammenhänge zwischen Konstitution und grenzflächenaktiven Eigenschaften zu studieren, um im Hinblick auf eine gezielte Synthese Anhaltspunkte für einen zweckmäßigen Molekülbau zu gewinnen.

Einige Arbeiten mit diesem Ziel wurden bereits veröffentlicht. Es sind vor allem Untersuchungen von A. Lottermoser und F. Stoll⁴⁾ und E. Götte^{5, 6)} über Alkylsulfate, von F. Asinger⁷⁾ über

Alkylsulfonate, W. Griess⁸⁾, M. Ogawa⁹⁾ und F. N. Baumgartner¹⁰⁾ über Alkyl-benzolsulfonate, von M. Turkiewicz¹¹⁾ über Alkyl-naphthensulfonate und von C. F. Jelinek und R. L. Mayhew¹²⁾ und M. Rösch¹³⁾ über nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe zu nennen.

Als Modelle wurden die Glieder der homologen Reihe der Natrium-p-n-alkyl-benzolsulfonate mit 1–18 C-Atomen in der Alkylkette (spektralrein) gewählt, um den Einfluß der Alkyl-Kettenlänge auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften ihrer Lösungen zu untersuchen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden Fettsäurechloride mit Benzol nach Friedel-Crafts kondensiert, die entstandenen Phenone nach Huang-Minlon zu den n-Alkylbenzolen reduziert und anschließend mit Schwefelsäure sulfoniert. Nach Neutralisation mit Natronlauge wurde eingedampft und die Sulfonate mit 1 bis 10 C-Atomen in der Alkylkette durch wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, die langkettigen Sulfonate durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser in spektralreiner Form isoliert. Sie ließen sich durch ihre Infrarotspektren, die Zwischenprodukte durch Schmelz- und Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion charakterisieren.

Folgende Eigenschaften der wäßrigen Lösungen wurden gemessen: Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung gegen Paraffinöl, Netzvermögen an Baumwollgewebe, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit, Säure-, Alkali- und Hartwasserbeständigkeit, Emulgiervermögen, Schmutztragevermögen und Waschvermögen.

Als Modellsubstanzen werden z. Zt. auch p-Isoalkyl-benzolsulfonate, Dialkyl-benzolsulfonate, n-Alkyl-naphthalin-sulfonate, n-Alkyl-diphenylsulfonate, n-Alkyl-phenolsulfonate und Natriumsalze der N-Acyl-N-methyl-sulfanilsäuren in unserem Institut untersucht. Weitere Messungen sind in Vorbereitung.

Oberflächenspannung, Netzvermögen, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit

Die Oberflächenspannung bestimmten wir mit einem Stalagmometer nach Traube^{14–18)}, das Netzvermögen nach der Tauchnetzmethode^{19–21)} durch Messung der Untersinkzeit eines Baumwollgewebes. Das Schaumvermö-

⁸⁾ W. Griess, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 57, 24, 168, 236 [1955].

⁹⁾ M. Ogawa, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54, 779 [1951]; 55, 464, 527 [1952]; 56, 191 [1953].

¹⁰⁾ F. N. Baumgartner, Ind. Engng. Chem. 46, 1349 [1954].

¹¹⁾ M. Turkiewicz, Kolloid-Z. 92, 208 [1940].

¹²⁾ C. F. Jelinek u. R. L. Mayhew, Ind. Engng. Chem. 46, 1930 [1954].

¹³⁾ M. Rösch, Melland-Textilber. 36, 58 [1955].

¹⁴⁾ J. Traube, Liebigs Ann. Chem. 265, 27 [1891].

¹⁵⁾ A. Lottermoser u. E. Schlödtz, Kolloid-Z. 63, 295 [1937].

¹⁶⁾ K. Lindner, Fette u. Seifen 44, 47 [1937].

¹⁷⁾ Fajans-Wüst: Physikalisch-chemisches Praktikum, Leipzig 1935, S. 38.

¹⁸⁾ A. M. Schwartz u. J. W. Perry: Surface Active Agents, Interscience Publishers Inc., New York 1949, S. 266.

¹⁹⁾ G. Schwen, Melland-Textilber. 32, 940 [1951].

²⁰⁾ G. Schwen, Z. Elektrochem. 59, 256 [1955].

²¹⁾ A. Landolt, Melland-Textilber. 9, 759 [1928].

*) Aus der Dissertation P. Kühn, Technische Universität Berlin, 1956. Weitere Einzelheiten dort.

¹⁾ A. Chwala u. V. Martina: Seifen und seifenartige Stoffe, J. Springer, Wien 1939.

²⁾ I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 39, 1848 [1917].

³⁾ W. D. Harkins, ebenda 39, 354, 541 [1917].

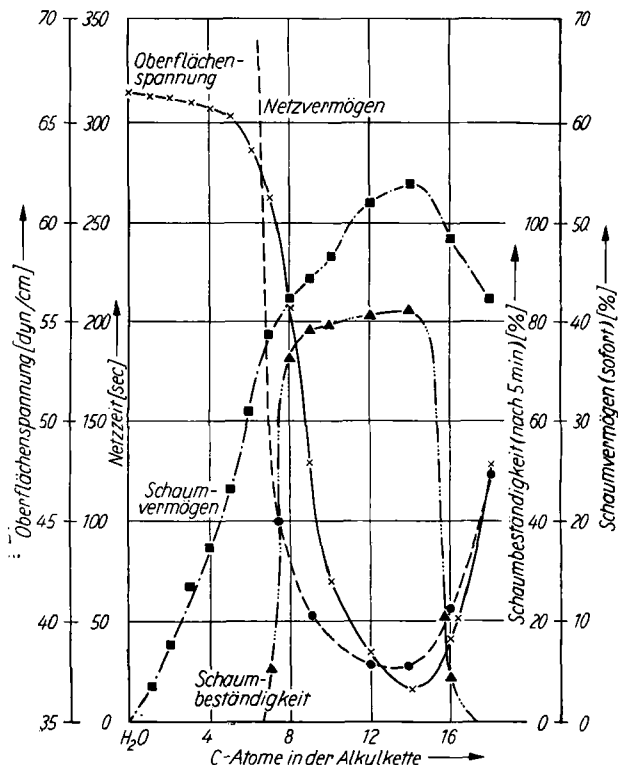
⁴⁾ A. Lottermoser u. F. Stoll, Kolloid-Z. 63, 49 [1933].

⁵⁾ E. Götte, ebenda 64, 327 [1933].

⁶⁾ E. Götte, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 56, 583 [1954].

⁷⁾ F. Asinger, J. prakt. Chem. 2, 203, 228, 233 [1955].

gen und die Schaumbeständigkeit wurden nach der Schlagmethode²²⁻²⁴) bestimmt und durch die Schaumzahl bzw. Schaumbeständigkeit charakterisiert.



[A 924.1]

Abb. 1. Oberflächenspannung, Netzvermögen, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit als Funktion der Alkyl-Kettenlänge. (Temp. 60 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Abb. 1 zeigt, daß Netzvermögen, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit ebenso wie die Erniedrigung der Oberflächenspannung bei einer Alkyl-Kettenlänge von 7 C-Atomen aufzutreten beginnen und bei der Kettenlänge C_{14} ein Maximum bzw. Minimum erreichen (s. a. W. Griess⁸). Die Erniedrigung der Oberflächenspannung bestimmt dabei das Netz- und Schaumverhalten der p-n-Alkylbenzolsulfonate.

Die Ursache für den Beginn der Wirksamkeit bei C_7 und für die Extrema bei C_{14} ist die Verstärkung des Feldes der *van der Waalsschen* Kräfte mit steigender Kettenlänge. Diese führt ab C_7 zur Bildung eines Oberflächenfilms, der bis C_{14} zunimmt, und dadurch eine immer stärkere Erniedrigung der Oberflächenspannung hervorruft. Daneben beginnt bereits ab C_9 in der Lösung eine Aggregation der Waschmittel-Ionen zu Mizellen. Verlängert man die Alkylkette über C_{14} hinaus, so werden die von den hydrophoben Resten ausgehenden *van der Waalsschen* Kräfte so stark, daß die mit wachsender Größe langsamer zur Grenzfläche wandernden Waschmittel-Ionen schließlich überwiegend im Innern der Lösung aggregiert werden und immer weniger einen Oberflächenfilm bilden können. Dadurch wird die Oberflächenspannung wieder größer und Netzvermögen, Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit verschlechtern sich.

Säure-, Alkali- und Hartwasserbeständigkeit

Säure- und Alkalibeständigkeit von grenzflächenaktiven Stoffen sind für einige Verfahren der Textilveredelung (z.B. die Carbonisation von Wolle, das Mercerisieren, Beuchen und Abkochen von Baumwolle) wichtige Voraussetzungen.

²²) H. Machemer, W. Griess u. H. Mugele, *Fette u. Seifen* 54, 769 [1952].

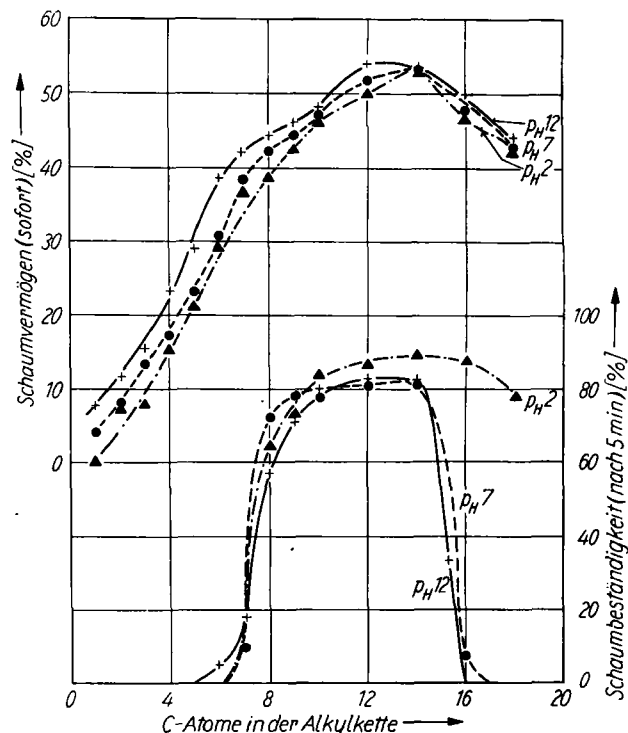
²³) A. Noll, *Seifensieder-Ztg.* 73, 41 [1947].

²⁴) W. Baird, C. B. Brown u. G. R. Perdue, BIOS, Final Report Nr. 518 [1945].

Die Wirksamkeit von Waschmitteln in kalkreichem, hartem Wasser erfordert eine gute Hartwasserbeständigkeit.

Die Abhängigkeit des Schaumvermögens und der Schaumbeständigkeit von der Kettenlänge und vom p_H ist in Abb. 2 dargestellt. Das Schaumvermögen zeigt weder im sauren noch im alkalischen Bereich besondere Abweichungen vom Verhalten der neutralen Lösung. Erst bei einer Erhöhung des p_H auf 14 fällt das Schaumvermögen besonders der langkettigen Verbindungen stark ab^{25, 26}) und beträgt dann für C_{14} 23%, für C_{16} 19%. Die Schaumbeständigkeit der langkettigen Verbindungen wird dagegen im sauren Medium stark verbessert und im alkalischen Medium etwas verschlechtert, während die kurzkettigen Verbindungen im sauren Medium etwas verschlechterte und im alkalischen Medium schwach verbesserte Werte zeigen.

Die Erklärung für diese Effekte ergibt sich wieder aus dem hydrophob-hydrophilen Aufbau des Alkylbenzolsulfonat-Moleküls. Durch einen Zusatz von Natronlauge wird das elektrostatische Feld der Sulfonat-Gruppe geschwächt, während das von der Alkylkette ausgehende Feld der *van der Waalsschen* Kräfte in gleicher Stärke erhalten bleibt. Da beide Kraftfelder miteinander konkurrieren, resultiert eine relative Verstärkung der *van der Waalsschen* gegenüber den elektrostatischen Kräften. Bei den langkettigen Alkyl-benzolsulfonaten mit starker Mizellbildungstendenz verschiebt also ein Zusatz von Natronlauge das Gleichgewicht zwischen Film- und Mizellbildung noch weiter zugunsten der Mizellbildung, d. h. die textilchemischen Eigenschaften verschlechtern sich mit steigender Kettenlänge und steigendem p_H . Bei den kurzkettigen Verbindungen mit niedriger Mizellbildungstendenz wirkt sich die Stärkung des Feldes der *van der Waalsschen* Kräfte mehr zugunsten der Filmbildung aus, d. h. die tex-



[A 924.2]

Abb. 2. Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit bei verschiedenen p_H -Werten als Funktion der Alkyl-Kettenlänge, bestimmt durch Messung des Schaumvermögens und der Schaumbeständigkeit²²⁻²⁴) in schwefelsaurer bzw. natronalkalischer Lösung. (Temp. 60 °C; Konz. 0,005 mol/l)

²⁵) M. Ogawa, *Technol. Repts. Osaka Univ.* 3, 183 [1953].

²⁶) T. Goto u. J. Mikumo, *J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55, 387 [1952].

tilchemischen Eigenschaften kurzkettiger Alkyl-benzol-sulfonate werden im alkalischen Milieu verbessert.

Umgekehrt wird bei Säurezusatz das elektrostatische Feld der hydrophilen Sulfonat-Gruppe verstärkt. Die Tendenz zur Mizellbildung wird dadurch zurückgedrängt und diese Gleichgewichtsverschiebung wirkt sich bei den kurzkettigen Verbindungen in einer Verstärkung des Salzcharakters, d. h. in einer Schwächung der grenzflächenaktiven Eigenschaften aus, während sie bei den langkettigen Alkyl-benzolsulfonaten die Filmbildung auf Kosten der Mizellbildung verstärkt und damit die textilchemischen Eigenschaften verbessert.

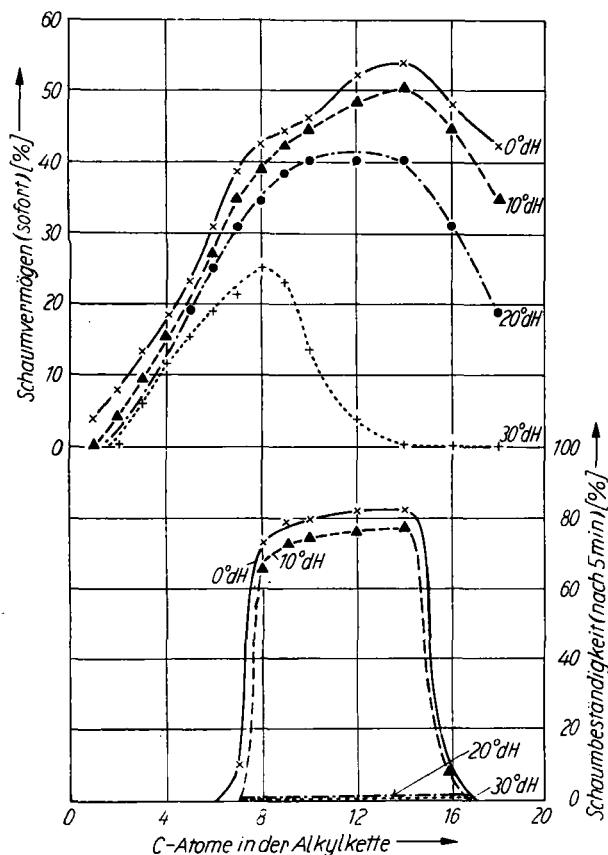


Abb. 3. Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit bei verschiedener Wasserhärte (verschiedener CaCl_2 -Konzentration) als Funktion der Alkyl-Kettenlänge. (Temp. 60 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Abb. 3 zeigt die Hartwasserbeständigkeit der p-n-Alkyl-benzolsulfonate — bestimmt durch Messung von Schaumvermögen und Schaumbeständigkeit in Wasser verschiedener Härte. Das Schaumvermögen nimmt mit steigender Wasserhärte ab, und zwar werden die langkettigen Sulfonate davon stärker betroffen als die kurzkettigen. Mit steigender Wasserhärte verschiebt sich das Maximum des Schaumvermögens zu Substanzen mit kürzerer Alkylkette. Die Schaumbeständigkeit der n-Alkyl-benzolsulfonate wird durch niedrige Wasserhärten nicht wesentlich beeinflusst, sinkt aber oberhalb von 15 °dH plötzlich auf Null.

Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung wurde mit einem Stalagmometer nach Traube durch Eintropfen der Alkylbenzolsulfonat-Lösung in Paraffinöl liquidum DAB 6 gemessen²⁷⁾. Sie sinkt mit steigender Kettenlänge stärker ab als die Oberflächenspannung und steigt nach dem Minimum flacher an (Abb. 4). Die Ursache dafür ist die größere Affinität der Alkylkette zum Paraffinöl als zur Luft.

²⁷⁾ H. W. Hillyer, J. Amer. chem. Soc. 25, 524 [1903].

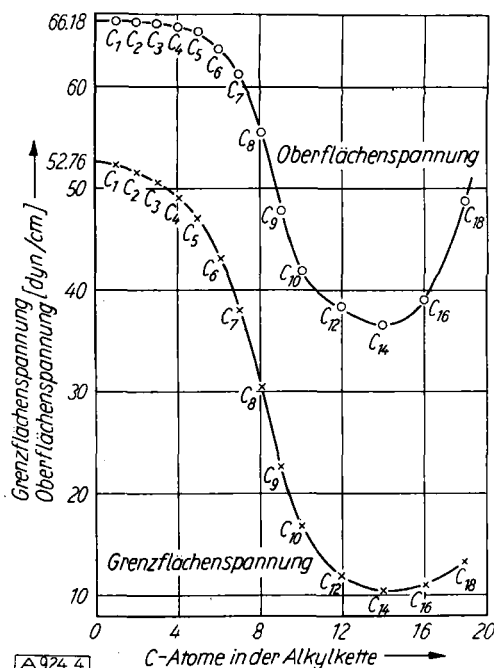


Abb. 4. Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung als Funktion der Alkyl-Kettenlänge. (Temp. 60 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Emulgiervermögen

Zur Messung des Emulgiervmögens wurde Spindelöl mit der wäßrigen Alkyl-benzolsulfonat-Lösung emulgiert und die zeitliche Beständigkeit der Emulsion verfolgt^{28, 29)}.

Ein merklicher Effekt tritt zuerst bei der Kettenlänge C_7 auf (Abb. 5). Zwischen C_8 und C_{12} ist das Emulgiervmögen am größten, und nimmt bei weiterer Verlängerung der Alkylkette wieder ab. Weitere Untersuchungen zeigten, daß das Emulgiervmögen auch mit wachsender Konzentration ansteigt, bei Temperaturerhöhung dagegen abnimmt.

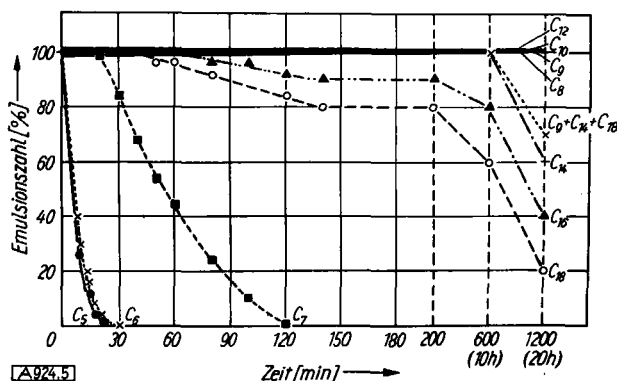


Abb. 5. Abhängigkeit der Emulsions-Beständigkeit von der Alkyl-Kettenlänge. Berechnung der Emulsionszahl: $\text{EZ} = \frac{V_E - V_{O1}}{V_E} \cdot 100$ [%]. V_E = Volumen des zur Emulgierung eingesetzten Öles; V_{O1} = Volumen des abgeschiedenen Öles. (Temp. 60 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Schmutztragevermögen und Waschvermögen

Zur Bestimmung des Schmutztragevermögens wurde weißes Testgewebe in der mit Ruß versetzten Alkyl-benzolsulfonat-Lösung gewaschen und die Schwärzung des Gewebes nach der Wäsche photoelektrisch gemessen³⁰⁻³²⁾.

²⁸⁾ K. Lindner, Fette u. Seifen 43, 253 [1936].
²⁹⁾ J. E. Bowcott u. J. H. Schulman, Z. Elektrochem. 59, 283 [1955].
³⁰⁾ J. D. Brandner, W. H. Lockwood, R. H. Nagel u. K. L. Russel, FIAT, Final Report Nr. 1141, 4.
³¹⁾ W. Fong u. H. P. Lundgren, Text. Res. J. 23, 69 [1953].
³²⁾ E. Liesegang, Fette u. Seifen 47, 458 [1940].
³³⁾ H. Stüpel, ebenda 55, 501, 583 [1953].
³⁴⁾ E. Barthelomé u. K.-F. Buschmann, Melland Textilber. 30, 249 [1949].
³⁵⁾ O. Viertel, ebenda 30, 197 [1949].
³⁶⁾ H. Stüpel u. A. v. Segesser, Soap, Perfum. Cosmet. 24, 558 [1951].

Das Schmutztragevermögen der n-Alkyl-benzolsulfonate wird mit Verlängerung der Alkylkette besser, ohne daß innerhalb der untersuchten homologen Reihe ein Extremwert auftritt (Abb. 6).

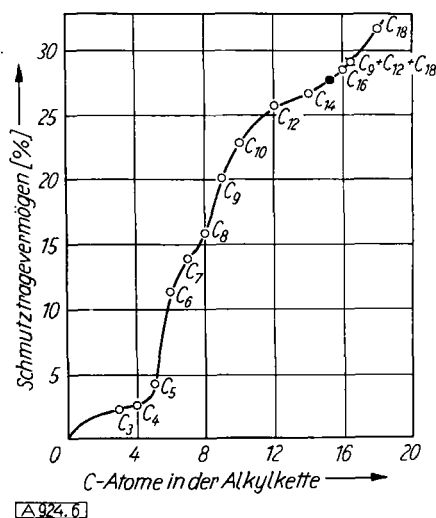


Abb. 6. Schmutztragevermögen als Funktion der Alkyl-Kettenlänge. (Temp. 95 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Entscheidend für das veränderte Verhalten der homologen Reihe ist bei diesen Messungen die Anwesenheit von Ruß. Die festen Rußteilchen bilden eine Grenzfläche zur wäßrigen Lösung, an der die Alkyl-benzolsulfonat-Ionen orientiert adsorbiert werden, indem ihre Alkylketten zum Ruß, ihre Sulfonat-Gruppen zur Lösung weisen. Durch die elektrische Abstoßung der ionisierten Sulfonat-Gruppen und durch die mechanische Bearbeitung der Flotte führt dies zur Dispergierung der Rußaggregate und verhindert ein Aufziehen des Rußes auf die Faser. Für die Anlagerung der Alkyl-benzolsulfonat-Ionen an den Ruß sind ausschließlich die *van der Waals*schen Attraktionskräfte zwischen dem Ruß und dem hydrophoben Alkylrest verantwortlich, und da diese mit der Verlängerung der Alkylkette zunehmen, kann daraus das Anwachsen des Schmutztragevermögens mit steigender Kettenlänge erklärt werden.

Mit steigender Temperatur wird das Schmutztragevermögen der p-n-Alkyl-benzolsulfonate schlechter. Dies ist erklärlich, da die Zufuhr thermischer Energie sowohl den Attraktionskräften zwischen Ruß und Waschmittel entgegenwirkt als auch zu einer Auflöserung des Mizellgefüges und zur Abspaltung von Einzelionen aus dem Mizellverband führt.

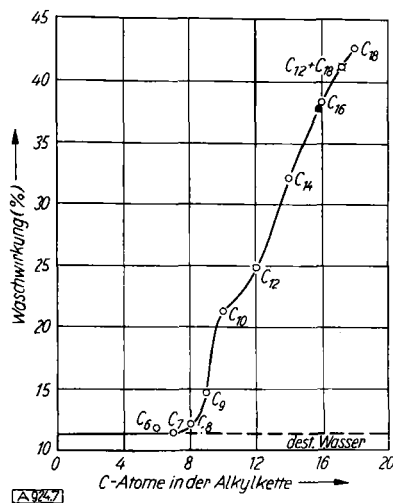


Abb. 7. Waschvermögen als Funktion der Alkyl-Kettenlänge (Temp. 95 °C; Konz. 0,005 mol/l)

Das Waschvermögen wurde durch Waschen von künstlich beschmutztem Baumwollgewebe der EMPA mit einer Stößelwaschmaschine³⁹⁾ und photoelektrische Messung der daraus resultierenden Veränderung des Textilweißgehaltes ermittelt. Das Waschvermögen der n-Alkyl-benzolsulfonate in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette zeigt Abb. 7. Es nimmt mit steigender Kettenlänge zu, ohne innerhalb der gemessenen Reihe ein Maximum oder Minimum zu bilden (Abb. 7); Wasch- und Schmutztragevermögen der n-Alkyl-benzolsulfonate zeigen also das gleiche Verhalten, ersteres wird jedoch erst ab C₉ meßbar.

Die Waschwirkung eines technischen Alkyl-benzolsulfonates mit durchschnittlich 12 C-Atomen in der verzweigten Alkylkette ist besser als die eines p-n-Alkylbenzolsulfonates gleicher C-Zahl, wird jedoch von den p-n-Alkylbenzolsulfonaten mit 16 und 18 C-Atomen noch übertroffen.

Der Waschvorgang

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt her betrachtet ist der Waschvorgang sehr komplexer Natur^{37, 38)}, und mehrere Einzeleffekte müssen zusammenwirken, damit eine gute Waschwirkung erzielt wird. Diese Einzeleffekte sind Netzvermögen, Emulgiervermögen, Schmutztragevermögen und mit einiger Einschränkung das Schaumvermögen. Sie wurden in dieser Arbeit einzeln untersucht, und es soll nun versucht werden, ihre Bedeutung für die Waschwirkung zu erläutern.

Eingeleitet wird der Waschvorgang durch die Benetzung der angeschmutzten Textilfaser. Versuche über die Temperaturabhängigkeit des Netzvermögens ergaben, daß dieses unter den Bedingungen des Kochwaschprozesses (95 °C) für alle untersuchten Alkylbenzolsulfonate ab C₈ einen ungefähr gleichen Wert hat. Es sollten also alle Alkylbenzolsulfonate oberhalb C₈ für das Netzen gleich gut geeignet sein.

Der Benetzung der Faser folgt die „Umnetzung“, d. h. die Verdrängung und Ablösung von Öl- und Pigmentschmutz von der Faser. Sie ist von der Erniedrigung der Grenzflächenspannung abhängig³⁹⁾ und sollte daher bei C₁₄ ein Maximum haben (vgl. Abb. 4), das sich, wie wir fanden, bei Temperaturerhöhung zu größeren Alkylkettenlängen verschiebt.

Nach der Ablösung des Schmutzes von der Faser muß dieser emulgiert bzw. dispergiert werden. Die Untersuchung des Emulgiervermögens ergab für alle Alkylbenzolsulfonate ab C₈ ausnahmslos eine gute Emulgierkraft (zeitunabhängiges Emulgiervermögen). Die Emulsionsbeständigkeit ist dagegen nur für Kettenlängen von C₉–C₁₂ gut (Abb. 5). Für Verbindungen mit größerer Kettenlänge wird sie schlechter und verschlechtert sich weiter bei Temperaturerhöhung. Daraus folgt, daß der Kochwaschprozeß bei Verwendung langkettiger Alkylbenzolsulfonate nicht zu sehr ausgedehnt werden darf, da sonst eine Wiederablagerung des Schmutzes auf der Faser begünstigt wird. Dieser Schluß stimmt mit den Ergebnissen der Praxis überein⁴⁰⁾.

Wie Abb. 6 zeigt, steigt das Schmutztragevermögen mit wachsender Alkyl-Kettenlänge gleichmäßig an. Der gleichsinnige Verlauf der Kurve des Waschvermögens weist darauf hin, daß unter den gegebenen Waschbedingungen das Schmutztragevermögen als einer der für das Waschvermögen wichtigsten Faktoren angesehen werden kann.

³⁷⁾ W. Kling, Z. Elektrochem. 59, 260 [1955].

³⁸⁾ W. Kling, diese Ztschr. 62, 305 [1950].

³⁹⁾ W. Kling u. H. Koppe, Melliand-Textilber. 30, 23 [1949].

⁴⁰⁾ M. Rösch, ebenda 36, 58 [1955].

Damit läßt sich der Schluß ziehen, daß für die Verwendung von Alkyl-benzolsulfonaten als Waschmittel eine lange Alkylkette vorteilhaft ist. Die Schwerlöslichkeit dieser langkettigen Verbindungen kann in gewissem Maße durch die bei der technischen Darstellung zwangsläufig mit auftretenden Isomeren behoben werden.

Für die Verwendung der Alkylbenzolsulfonate als Netzmittel oder Emulgatoren unterhalb 60 °C ergaben unsere Messungen eine optimale Alkyl-Kettenlänge von 12–14 C-Atomen.

Gemische von n-Alkyl-benzolsulfonaten zeigen keine besonderen Eigenschaften. Ihre Wirksamkeit liegt im all-

gemeinen zwischen der ihrer Einzelkomponenten. Dies stimmt mit der Beobachtung Stüpel⁴¹⁾ überein, daß neue Eigenschaften bei Gemischen nur dann auftreten, wenn die Komponenten des Gemisches in ihrer Konstitution unähnlich sind.

Dr. K. R. Durin und Dipl.-Ing. K. Hörig sei für wesentliche Mitwirkung an dieser Arbeit freundlich gedankt.

Eingegangen am 24. November 1958 [A 924]

⁴¹⁾ H. Stüpel, *Fette u. Seifen* 53, 627 [1951].

Elektrostatische Wechselwirkung zwischen gegensinnig geladenen Ionenaustauscher-Teilchen

Von Dr. N. GRUBHOFFER

Institut für Physiologie im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Gegensinnig geladene Ionenaustauscher können sich elektrostatisch anziehen, was zu Verklumpung und stark vergrößertem Volumen des Harzgemisches führt. Es wird beschrieben, unter welchen Bedingungen diese Anziehung stattfindet. Um sie zu unterdrücken, sind geringe Zusätze feinst gemahlener Ionenaustauscher besonders wirksam.

Mit Mischungen von Anionen- und Kationen-Austauschern in der OH⁻- bzw. H⁺-Form lassen sich Ionen aus Wasser und anderen Flüssigkeiten besonders wirksam entfernen. Zur Regeneration des Harzgemisches ist eine räumliche Trennung der Komponenten nötig, welche üblicherweise durch Flotation bewerkstelligt wird, da der Anionen-Austauscher spezifisch leichter ist als der Kationen-Austauscher, besonders wenn letzterer mit Metallionen beladen ist.

Gegensinnig geladene Ionen-Austauscher-Partikel haben die starke Tendenz, sich gegenseitig anzuziehen und zu verklumpen. Dadurch wird die freie gegenseitige Beweglichkeit der Harzpartikel aufgehoben, die Einstellung der räumlich dichtesten Packung verhindert und das Volumen der Harzmischung größer als das Volumen der beiden Komponenten.

Dieses Verhalten erschwert die Handhabung von Mischbettsäulen im Labor und vor allem in technischen Anlagen. Die im Harzbett entstehenden Hohlräume und Kanäle beeinträchtigen die Wirksamkeit der Säule und die Verklumpung macht es fast unmöglich, die Harze für die Regeneration ohne Hilfsmaßnahmen zu trennen und anschließend wieder zu vermischen.

Die Ausdehnung des Harzbettes

$$A = \frac{\text{Volumen nach dem Mischen}}{\text{Summe der Volumina vor dem Mischen}}$$

ist ein für die Untersuchung der Aggregation geeignetes quantitatives Maß.

Für einen Mischversuch wurden je 10 ml der Komponenten in einen 100-ml-Mischzylinder gegeben, mit entionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Jeder Mischversuch wurde dreifach ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden aus den Handelsprodukten die Korngrößen zwischen 14 und 28 US-mesh herausgesiebt, was einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 0,8 mm entspricht. Wir machten folgende Beobachtungen:

1. Einfluß der austauschenden Gruppen

Nur Harze mit sehr weitgehend dissoziierten ionischen Gruppen wie Sulfonsäure- und quaternären Ammonium-Gruppen ziehen sich gegenseitig an. Haben eine oder beide Komponenten der Harzmischung schwach dissoziierte Gruppen (Carboxyl-, Phosphinsäure-, tert. Amino-Gruppen) so bleiben die Teilchen frei gegeneinander beweglich, keine Ausdehnung des Harzbettes erfolgt. Es ist dabei gleichgültig, mit welchem Gegenion die Harze kombiniert sind.

2. Einfluß des Gegenions

Die Assoziation ist am stärksten, wenn die Harze in der H⁺- bzw. OH⁻-Form vorliegen. Die Natur des Gegenions beeinflusst den Grad der Assoziation. Sie ist am geringsten bei Ionen, die zur Ionenpaarbildung¹⁾ mit dem Austauscher neigen (Tabelle 1).

Saure Komponente	Basische Komponente	Ausdehnung
Amberlite IR-120, 0,8 mm	Amberlite IRA-400, 0,8 mm	
H ⁺ -Form	OH ⁻ -Form	2,3
H ⁺ -Form	ClO ₄ ⁻ -Form	1,6
Na ⁺ -Form	OH ⁻ -Form	1,8
Na ⁺ -Form	Cl ⁻ -Form	1,8
Dowex 50 X 8; 50–100 mesh	Dowex 1 X 10; 50–100 mesh	
H ⁺ -Form	OH ⁻ -Form	6,7
Dowex 50 X 8; 100–200 mesh	Dowex 1 X 10; 100–200 mesh	
H ⁺ -Form	OH ⁻ -Form	7,9

Tabelle 1
Ausdehnung beim Vermischen gleicher Volumina verschiedener Ionen-Austauscher

Absättigung der Austauscher durch irreversibel gebundene Farbstoffe²⁾ verhindert die Ausdehnung, dies jedoch erst bei einer so starken Belegung des Austauschers, daß dessen nutzbare Kapazität beträchtlich herabgesetzt ist. Leichte Anfärbung für Indikatorzwecke ist ohne Einfluß.

¹⁾ H. P. Gregor, J. Belle u. R. A. Marcus, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2713 [1955].

²⁾ N. Grubhofer, *Naturwissenschaften* 42, 557 [1955].