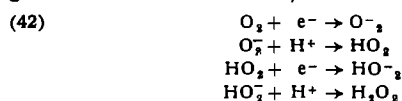
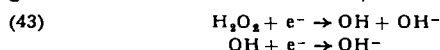


und Hg ergibt sich so für die erste Reaktionsstufe (41a) folgender Mechanismus¹⁴⁷⁻¹⁵⁰:



Dieser Mechanismus steht mit den Ergebnissen von Yeager und Hovorka¹⁵¹) in Übereinstimmung, die bei der Reduktion von ¹⁸O-markiertem O₂ zu H₂O₂ feststellten, daß die O—O-Bindung des O₂-Moleküls nicht aufgebrochen wird. Hiernach ist also eine Reduktion über ein Metalloxyd auszuscheiden. Auch anodisch wird dieser Mechanismus durch Messungen von R. und H. Gerischer¹⁵²) bestätigt.

Der zweite Teilvorgang (41b), die Reduktion des H₂O₂, geht auf Grund der elektrochemischen Reaktionsordnungen über die Teilschritte^{148-150, 152}).



Nach der Ermittlung des kathodischen Gesamtmechanismus (42) und (43) sollte eine Umkehrung als anodischer Gesamtmechanismus diskutabel erscheinen. Die Tatsache, daß bei der anodischen O₂-Entwicklung kein H₂O₂ als Zwischenprodukt gefunden

werden konnte¹⁵³), spricht noch nicht gegen eine Umkehr des kathodischen Mechanismus für die anodische O₂-Entwicklung. Zur Bildung des H₂O₂ ist thermodynamisch ein sehr viel positiveres Potential (Normalpotential E₀ = +1,77 V) als zur Weiteroxydation (E₀ = +0,68 V) notwendig. Das für die erste Stufe (41b) notwendige hohe positive Potential könnte eine so große Geschwindigkeit der H₂O₂-Weiteroxydation zu O₂ (41a) zur Folge haben, daß keine nachweisbaren Spuren an H₂O₂ in den Elektrolyten gelangen.

Die in Abb. 22 wiedergegebene pH-Abhängigkeit der anodischen O₂-Entwicklung ergibt bei Zugrundelegung der experimentell ermittelten Tafelschen Geraden $\eta = a + b \log i$ bei $b = 2,303 \cdot RT/\alpha F$ eine elektrochemische Reaktionsordnung $z_{r, \text{H}^+} = -\alpha$ bezüglich der H⁺-Ionen bzw. $z_{r, \text{OH}^-} = +\alpha$ bezüglich der OH⁻-Ionen. Die elektrochemischen Reaktionsordnungen hätten also größenordnungsmäßig den Wert $\pm 0,5$. Ein anodischer Mechanismus entsprechend Gl. (43) würde jedoch zu $z_{r, \text{OH}^-} = +1$ oder sogar +2 führen. Ein Start mit der Reaktion H₂O \rightarrow OH + H⁺ + e⁻ würde auf $z_{r, \text{OH}^-} = 0$ führen. Ein Wert $z_{r, \text{OH}^-} = \alpha \sim 0,5$ kann mit diesem Mechanismus wohl nicht erklärt werden.

Für die anodische Sauerstoffüberspannung konnten im wesentlichen nur die wichtigsten experimentellen Ergebnisse zusammengetragen werden. Eine Deutung dieser Erscheinungen und die Aufstellung eines einwandfreien Mechanismus der anodischen Sauerstoffentwicklung ist im gegenwärtigen Stadium der Forschung noch immer nicht möglich.

Eingegangen am 21. Dezember 1960 [A 121]

¹⁴⁷) A. J. Krasilshchikow, J. physik. Chem. UdSSR 26, 216 [1952].

¹⁴⁸) D. Winkelmann, Z. Elektrochem. 60, 731 [1956].

¹⁴⁹) V. S. Bagotzky u. J. E. Jablowska, J. physik. Chem. UdSSR 27, 1665 [1953].

¹⁵⁰) Vgl. auch W. Vielstich, Z. physik. Chem. N. F. 15, 409 [1958].

¹⁵¹) M. C. Davies, M. Clark, E. Yeager u. F. Hovorka, J. electrochem. Soc. 106, 56 [1959].

¹⁵²) R. Gerischer u. H. Gerischer, Z. physik. Chem. N. F. 6, 178 [1956].

¹⁵³) Nach unveröffentlichten Messungen von K. J. Vetter u. D. Berndt muß auf Grund der analytischen Nachweisempfindlichkeit sogar vor der Elektrodenoberfläche [H₂O₂] < 10⁻⁷ Mol/l sein, siehe D. Berndt, Dissert., Freie Universität Berlin 1957.

Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe

III. Einfluß der Strukturelemente auf physikalische und anwendungstechnische Phänomene*)

Von Prof. Dr. H. KÖLBEL, Priv.-Doz. Dr. D. KLAMANN und Dipl.-Ing. P. KURZENDÖRFER

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die grenzflächenaktiven Eigenschaften (Oberflächenfilmbildung, Netz-, Schaum- und Waschvermögen) sowie die Micellbildung der Alkylsulfate und Alkansulfonate und der Benzol-mono- und -di-alkylsulfonate werden untersucht. Durch Variation der Struktur grenzflächenaktiver Verbindungen (Art des hydrophoben Molekülteils, Vorhandensein eines Bindegliedes zwischen hydrophober Alkylkette und hydrophiler Gruppe, Art und Stellung der hydrophilen Gruppe) findet man Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften reiner Detergentien.

1. Einleitung

Zahlreiche und immer neue Probleme — z. B. auf dem Gebiet der Anwendungstechnik oder des mikrobiologischen Abbaues von grenzflächenaktiven Stoffen — machen einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften solcher Stoffe wünschenswert. Trotz der großen Bedeutung, die der Kenntnis dieser Zusammenhänge zukommt¹), gibt es zu diesem Thema nur wenige zusammenfassende Arbeiten²).

Der Grund dafür liegt vermutlich in den Schwierigkeiten, die sich solchen Untersuchungen entgegenstellen. Zunächst müssen die Verbindungen außerordentlich rein sein, da ge-

ringe Verunreinigungen durch isomere oder homologe Derivate oder durch Elektrolyte gerade in bezug auf die Grenzflächenaktivität die Meßwerte verfälschen. Hinzu kommt, daß viele Meßmethoden untereinander ebenso wenig vergleichbar sind wie Messungen, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Die exakten physikalischen Größen beschreiben den Gebrauchswert grenzflächenaktiver Stoffe nicht ausreichend, so daß anwendungstechnische Gebrauchswertbestimmungen, wie Netz- und Waschvermögen, für die Beurteilung der praktischen Brauchbarkeit solcher Stoffe nicht zu entbehren sind. Für wissenschaftliche Fragestellungen und Untersuchungen haben diese anwendungstechnischen Gebrauchswertbestimmungen nur einen begrenzten Wert, obwohl sie faut de mieux zur Klärung der Probleme herangezogen werden müssen.

Unsere Betrachtungen beschränken sich auf wäßrige Lösungen anionischer Detergentien, unter denen die Alkalisalze der Fettsäuren ausgeschlossen wurden. Viele Arbeiten vorwiegend anwendungstechnischer Zielsetzung mußten vernachlässigt werden, weil sie das Verhalten uneinheitlicher technischer Produkte beschreiben. Auch auf die Theorie der Grenzflächenfilme löslicher Substanzen soll nicht näher eingegangen werden.

*) Erweiterte Fassung eines anläßlich des III. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe in Köln am 13. 9. 1960 gehaltenen Plenarvortrages. — Zweite Mitteilung: Angew. Chem. 71, 691 [1959].

¹) W. Kling u. H. Lange in: Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, Butterworth, London 1957, Bd. 1, S. 295.

²) Z. B. H. Stuepel: Synthetische Wasch- u. Reinigungsmittel, Konradin Verlag, Stuttgart 1954, S. 189. — A. M. Schwartz, J. W. Perry u. J. Berch: Surface Active Agents and Detergents, Interscience Publishers, New York 1958, Bd. 2. — H. Frotscher: Chemie u. physikalische Chemie der Textilhilfsmittel, Verlag Technik, Berlin 1954, Bd. 1, S. 76.

Die folgenden grenzflächenaktiven Eigenschaften werden am Beispiel der Alkylsulfate und Alkansulfonate sowie der Benzol-mono- und -dialkylsulfonate behandelt:

1. Micellbildung
2. Oberflächenfilmbildung
3. Netzvermögen
4. Schaumvermögen
5. Waschvermögen.

Bauelemente, die einen Einfluß auf die Eigenschaften von Detergentien haben können, sind in Anlehnung an Stuepel²⁾:

1. Die Art des hydrophoben Molekülteils.
2. Das Vorliegen eines Bindegliedes zwischen hydrophober Alkylkette und hydrophiler Gruppe, das selbst wieder hydrophob oder teilweise hydrophil sein kann.
3. Art und Stellung der hydrophilen Gruppe.

Die Grenzflächenaktivität hat ihre Ursache in dem hydrophob-hydrophilen Zwittercharakter des grenzflächenaktiven Ions. Entsprechend stehen die Einzelionen mit der Aggregationsform der Micelle in der Lösung und dem Film an der Grenzfläche der Lösung im Gleichgewicht.

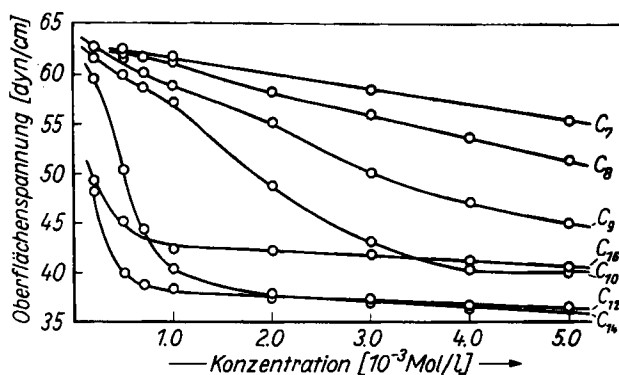
Kritische Micellbildungs-Konzentration und statische Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung können ohne Störung dieses Gleichgewichtes ermittelt werden. Bei der Bestimmung des Netz- und Waschvermögens werden die Gleichgewichte jedoch durch die Anwesenheit von adsorptionsfähigen Textilgeweben und Schmutzstoffen verändert. Damit lassen sich die Verhältnisse in der Lösung schwer übersehen.

2. Oberflächenspannung und kritische Micellbildungs-Konzentration

Stellt man die Oberflächenspannung als Funktion der Konzentration dar, so zeigen fast alle hier betrachteten Substanzen den für Lösungen reiner oberflächenaktiver Substanzen typischen Kurvenverlauf, d. h. im Bereich der kritischen Micellbildungs-Konzentration (c_k) tritt kein Minimum auf, sondern die Kurve geht mehr oder weniger allmählich in die Horizontale über. Trägt man die Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration auf, so gibt der Knickpunkt der Kurve die kritische Micellbildungs-Konzentration c_k an^{1,3,4)}. In das Diagramm müssen jedoch die statischen, d. h. die dem Adsorptionsgleichgewicht entsprechenden Oberflächenspannungswerte eingesetzt werden. Deshalb muß — besonders bei stark verdünnten Lösungen — die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung bei konstanter Konzentration bekannt sein. Auf diese Forderung wurde bisher nicht immer ausreichend geachtet.

2.1 Na-Alkylbenzolsulfonate

Vergleicht man die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven homologer Natrium-p-(n-alkyl)-benzolsulfonate^{5,6)} untereinander, so erkennt man, daß die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration umso deutlicher abnimmt und der anschließende Übergang in den horizontalen Kurvenast umso markanter wird, je länger die Alkylkette ist (Abb. 1). Bei den kurzkettigen Substanzen ist die Oberflächenfilmbildung also noch benachteiligt; die Micellbildung erstreckt sich über ein relativ weites Konzen-

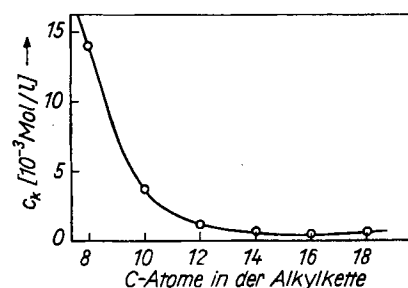


[A 120.1]

Abb. 1. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 75 °C in Abhängigkeit von der Konzentration⁵⁾. (C_x = Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette)

trationsgebiet. Mit Verlängerung der Alkylkette nimmt die Bildung des Oberflächenfilms und der Micelle zu (Abb. 2).

Das Optimum der Oberflächenspannungs-Erniedrigung wäßriger Natrium-p-(n-alkyl)-benzolsulfonat-Lösungen

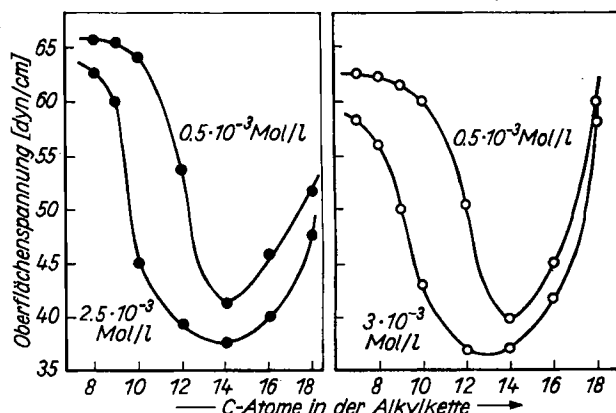


[A 120.2]

Abb. 2. Kritische Micellbildungskonzentration c_k wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 75 °C als Funktion der Alkylkettenlänge⁵⁾

liegt für alle untersuchten Konzentrationen etwa beim n-Tetradecyl-Derivat; bei weiterer Verlängerung der Alkylkette steigt die Oberflächenspannung wieder an (Abb. 3). Mehrere Bearbeiter machten mit unterschiedlichen Meßmethoden auch an anderen grenzflächenaktiven Stoffen die gleiche Beobachtung; eine befriedigende theoretische Deutung liegt bisher nicht vor. W. Griesz⁵⁾ versucht das Auftreten des Optimums durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Film- und Micellbildung zu Gunsten der Micellbildung zu erklären.

Auch ein Vergleich der Oberflächenspannung im micellaren Bereich mit c_k zeigt, daß bis zum Tetradecyl-benzolsulfonat Oberflächenfilm- und Micellbildung parallel laufen;



[A 120.3]

Abb. 3. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten als Funktion der Alkylkettenlänge bei 60 °C (●—●)⁵⁾ bzw. 75 °C (○—○)⁵⁾

³⁾ E. Goette, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 56, 583, 670 [1954].

⁴⁾ H. Lange, unveröffentl.

⁵⁾ W. Griesz, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 57, 24, 168, 236 [1955].

⁶⁾ H. Köbel u. P. Kühn, Angew. Chem. 71, 211 [1959]; P. Kühn, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1956.

mit weiterer Kettenverlängerung steigt die Oberflächenspannung bei c_k wieder an (Abb. 2 und 4, Tabelle 1). Die Ansicht von W. Griesz⁵⁾, daß die Aggregation bei genügend langen Kohlenwasserstoffresten vor allem in einer Micellbildung besteht, erscheint bei dem für alle Homologen

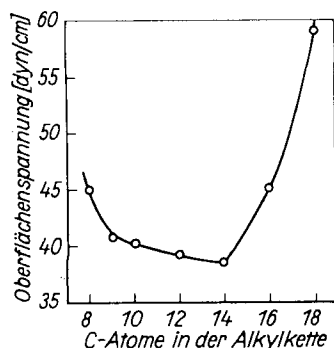


Abb. 4. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei c_k und 75°C als Funktion der Alkylkettenlänge⁵⁾

A 120.4

gleichen Zustand der Micellbildung vertretbar. Das Gleichgewicht zwischen Micelle und Einzel-Ion verschiebt sich mit steigender Kettenlänge auf die Seite der Micelle und beeinflußt dadurch die Filmbildung, weil für die Erniedrigung der Oberflächenspannung allein der monomer gelöste Anteil ausschlaggebend ist.

Alkylrest	$c_k^*)$ [10^{-3} Mol/l]	Oberflächensp. bei c_k u. 75°C [dyn/cm]
n-Butyl	keine Micellen	—
n-Amyl	keine Micellen	—
n-Hexyl	37,1 ± 0,5	40,0
n-Heptyl	20,9 ± 0,05	34,6
n-Octyl	14,0 ± 0,05	45,0
n-Nonyl	6,50 ± 0,03	40,8
n-Decyl	3,70 ± 0,03	40,3
n-Dodecyl	1,19 ± 0,01	39,3
n-Tetradecyl	0,66 ± 0,002	38,6
n-Hexadecyl	0,535 ± 0,007	45,2
n-Octadecyl	0,638 ± 0,01	59,1
2-Äthyl-hexyl-(1)	25,4 ± 0,1	30,0
2-Propyl-heptyl-(1)	8,48 ± 0,02	30,2
2-Butyl-octyl-(1)	3,20 ± 0,02	27,9
2-Amyl-nonyl-(1)	3,32 ± 0,03	31,4
n-Dodecyl-(6)	3,12 ± 0,03	43,0
1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)	3,74 ± 0,01	31,2

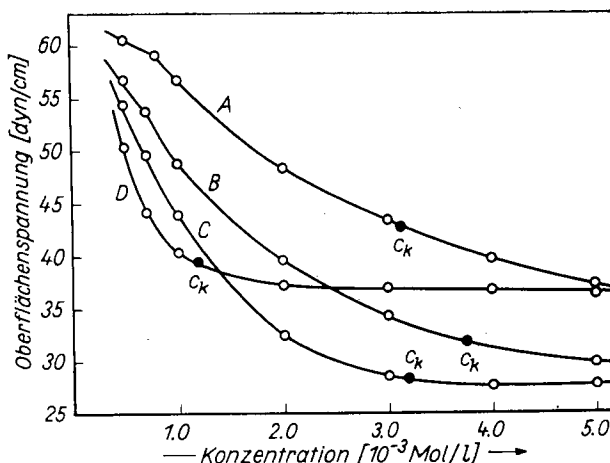
*) Titrimetrisch bestimmt (Umschlagpunkt von Rhodamin 6 G im UV-Licht). Messung der salzfreien Substanzen in dest. Wasser. Fehlerbreite bei 3 Einzelbestimmungen.

Tabelle 1. Kritische Micellbildungs-Konzentration und Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75°C⁵⁾

2.11 Verzweigung der Alkylkette

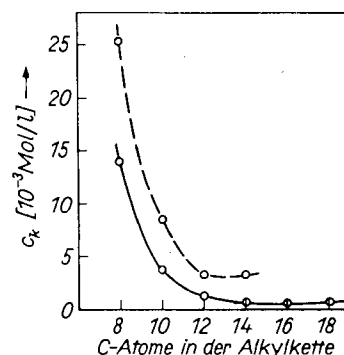
Der Einfluß einer Verzweigung in der Alkylkette auf die Oberflächenspannung geht aus einem Vergleich der Sulfonate des n-Dodecyl-(1)-, n-Dodecyl-(6)-, β -(n-Butyl)-octyl- und 1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)-benzols hervor. Bei den verzweigten Substanzen fällt die Kurve weniger steil ab und der Übergang in die Horizontale ist weniger scharf. Die Filmbildung bei niederen Konzentrationen und die Micellbildung werden somit durch eine Verzweigung der Alkylkette erschwert und erstrecken sich über ein breiteres Konzentrationsgebiet (Abb. 5, Tabelle 1). Dabei fällt besonders die hohe c_k des stark verzweigten Tetramethyloctylbenzolsulfonates auf.

Daß eine Verzweigung die Micellbildung behindert, beweisen vor allem die kritischen Konzentrationen der Derivate mit β -ständiger Verzweigung (Abb. 6, Tabelle 1): sie liegen höher als die c_k -Werte geradkettiger Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffzahl.



A 120.5

Abb. 5. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen isomerer Na-p-Dodecylbenzolsulfonate bei 75°C in Abhängigkeit von der Konzentration⁵⁾. A: Na-p-[n-Dodecyl-(6)]-benzolsulfonat, B: Na-p-[1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)]-benzolsulfonat, C: Na-p-[β -n-Butyl-octyl]-benzolsulfonat, D: Na-p-[n-Dodecyl-(1)]-benzolsulfonat

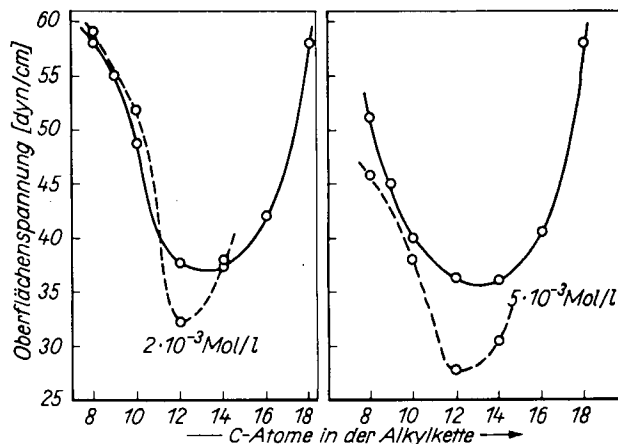


A 120.6

Abb. 6. Kritische Micellbildungskonzentration c_k wäßriger Lösungen von unverzweigten (—) und β -verzweigten (---) Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75°C als Funktion der Alkylkettenlänge⁵⁾

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung im micellaren Bereich ist infolge der höheren kritischen Micellbildungskonzentrationen bei verzweigten Substanzen im allgemeinen bedeutend größer als bei den isomeren, geradkettigen Verbindungen (Abb. 5, Tabelle 1). Die Verbesserung der Oberflächenaktivität durch Verzweigung in β -Stellung ist aber stark konzentrationsabhängig und wirkt sich häufig erst bei den höheren Homologen aus (Abb. 7).

Welchen Einfluß der Abstand zwischen Verzweigungsstelle und Benzolkern hat, läßt sich bisher nur an isomeren α - und β -verzweigten Dodecylbenzolsulfonaten studieren: Die β -verzweigten Derivate sind aktiver als die in α -Stellung verzweigten (Abb. 5).

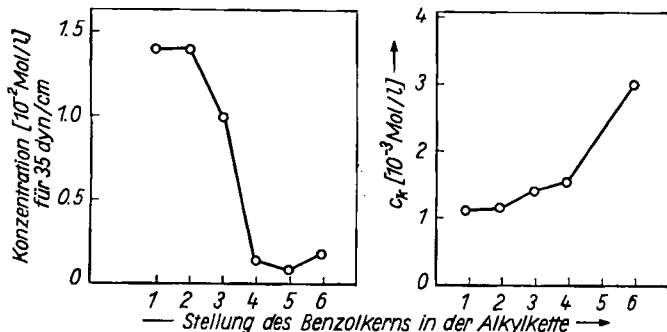


A 120.7

Abb. 7. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von unverzweigten (—) und β -verzweigten (---) Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75°C als Funktion der Alkylkettenlänge⁵⁾

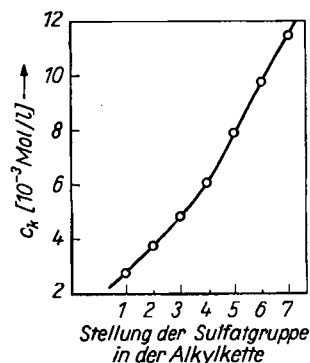
Die Oberflächenfilmbildung des α -verzweigten Na-p-[n-Dodecyl-(6)]-benzolsulfonates ist offenbar besonders erschwert, da sie bis zur c_k nicht abgeschlossen ist. Oberhalb der kritischen Konzentration wird auch der Oberflächenfilm weiter ausgebildet. Entsprechend verringert sich die Oberflächenspannung auch noch oberhalb der c_k mit steigender Konzentration.

Verschiebt man den Benzolkern in n-Dodecyl-benzolsulfonaten vom Ende zur Mitte der Alkylkette, so steigen die kritische Konzentration⁷⁾ und die Oberflächenaktivität⁸⁾ an (Abb. 8). Das gleiche gilt für die Stellung der Sulfatgruppe bei den Na-n-Tetradecylsulfaten⁹⁾ (Abb. 9).



A 120.8

Abb. 8. Oberflächenaktivität⁸⁾ und kritische Micellbildungskonzentration c_k ⁷⁾ wäßriger Lösungen von isomeren Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten als Funktion der Stellung des Benzolkerns in der Alkylkette



A 120.9

Abb. 9. Kritische Micellbildungskonzentration c_k wäßriger Lösungen von isomeren Na-n-Tetradecylsulfaten bei 60°C als Funktion der Stellung der Sulfatgruppe in der Alkylkette⁹⁾

Ähnlich wie bei Verlängerung der Alkylkette in Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten um eine Methylengruppetritt auch bei Addition einer Methylgruppe in α -Stellung des Alkylrestes sowohl eine Erniedrigung der Oberflächenspannung als auch der kritischen Micellbildungskonzentration ein¹⁰⁾, obwohl eine Verzweigung bei isomeren Verbindungen sonst eine Erhöhung der c_k mit sich bringt (Tabelle 2). Offenbar überwiegt in diesem Falle die durch Verstärkung des hydrophoben Molekülteiles hervorgerufene Erniedrigung der c_k .

Alkylrest	c_k [10^{-3} Mol/l]	Temp. [°C]
n-Decyl	3,81	50
1-Methyl-n-decyl	2,53	35
n-Dodecyl	1,20	60
1-Methyl-n-dodecyl	0,72	35
n-Tetradecyl	0,66	75
1-Methyl-n-tetradecyl ..	0,31	40
n-Hexadecyl	0,535	75
1-Methyl-n-hexadecyl ..	0,13	50

Tabelle 2. Kritische Micellbildungskonzentration c_k von wäßrigen Lösungen α -verzweigter und unverzweigter Na-p-Alkyl-benzolsulfonate bei 35–75°C^{8,10)}

⁷⁾ D. B. Ludlum, J. phys. Chem. 60, 1240 [1956].

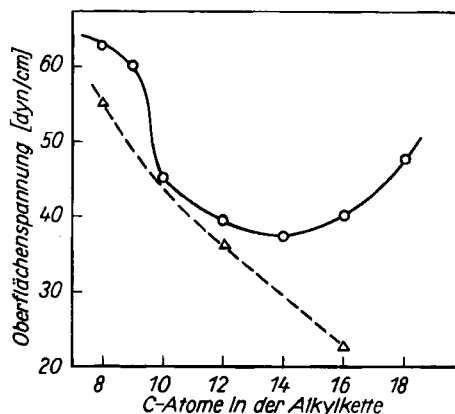
⁸⁾ F. Baumgartner, Ind. Engng. Chem. 46, 1349 [1954].

⁹⁾ P. A. Windsor: Solvent Properties of Amphiphilic Compounds; Butterworths Scientific Publications, London 1954.

¹⁰⁾ J. W. Gershman, J. phys. Chem. 61, 581 [1957].

2.2 Na-1.4-Dialkyl-benzolsulfonate

Im Hinblick auf den Einfluß der hydrophoben Gruppe schien es interessant, auch p-Dialkyl-benzolsulfonate zu untersuchen. Die Na-1.4-Bis-(n-alkyl)-benzolsulfonate haben, verglichen mit p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten gleicher Kohlenstoffzahl, eine stärkere Oberflächenaktivität und Micellbildungs-Tendenz (Abb. 10 und 11)^{11,12)}. Während

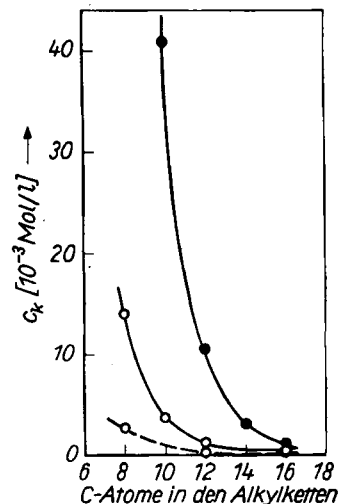


A 120.10

Abb. 10. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten (—) und Na-1.4-Dialkyl-benzolsulfonaten (---) als Funktion der Alkylkettenlängen (Temperatur: 60°C, Konzentration: $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)^{8,11)}

die Oberflächenspannung der n-Alkylbenzolsulfonate schon beim Tetradecyl-Derivat optimal erniedrigt ist, zeigen die 1.4-Dialkyl-benzolsulfonate bis zur Dioctyl-Verbindung noch keine Verringerung der Oberflächenspannungserniedrigung.

Die c_k -Werte der 1.4-Dialkyl-benzolsulfonate liegen niedriger als die der Mono-(n-alkyl)-benzolsulfonate gleicher Kohlenstoffzahl, so daß sich die 1.4-Dialkylierung des Benzolkernes unter formaler Teilung der Alkylkette in zwei gleiche Teile auf die Micellbildung nicht wie eine Verzweigung des hydrophoben Restes, sondern wie eine Verstärkung der hydrophoben Natur auswirkt. Bei den Monoalkyl-benzolsulfonaten wirkt sich der Benzolkern wie eine Kettenverlängerung um 3–4 Kohlenstoffatome aus. Bei den 1.4-Dialkylbenzolsulfonaten ist dieser Effekt noch stärker (Abb. 11). Bei den Dialkyl-benzolsulfonaten laufen also wenigstens bis zur Di-C₈-Verbindung Micell- und Ober-



A 120.11

Abb. 11. Kritische Micellbildungskonzentration c_k wäßriger Lösungen von Na-n-Alkyl-sulfonaten¹³⁾ (●—●) bei 20–60°C, Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten⁵⁾ (○—○) bei 75° und Na-1.4-Dialkyl-benzolsulfonaten¹¹⁾ (— · —) bei 60°C als Funktion der Alkylkettenlänge

¹¹⁾ H. Köbel, D. Klamann u. E. Wagner, Vortrag beim III. Internat. Kongr. f. grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960; E. Wagner, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1957.

¹²⁾ J. Stauff: Kolloidchemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960.

flächenfilmbildung parallel. Die Dialkyl-Struktur verleiht diesen Verbindungen auch hinsichtlich der Filmbildung einen stärker hydrophoben Charakter. So wird die nachteilige Wirkung, die eine zu lange unverzweigte Alkylkette auf die Oberflächenspannung besitzt, quasi durch Teilung der Hauptvalenzkette aufgehoben.

2.3 Na-Alkylsulfate

Die geradkettigen Na-Alkylsulfate haben bereits mit weniger als neun C-Atomen recht günstige oberflächenaktive Eigenschaften¹³). Das Optimum der Oberflächenaktivität scheint bei einer Konzentration von 1 g/l etwa beim Na-n-Dodecylsulfat-(1) zu liegen^{14, 15}). Mit weiter zunehmender Kohlenstoffzahl steigt die Oberflächenspannung wiederum an (Abb. 12). Die Oberflächenspannung/log Konzentration-Kurven nach Lange⁴) sowie Matuura und Mit-

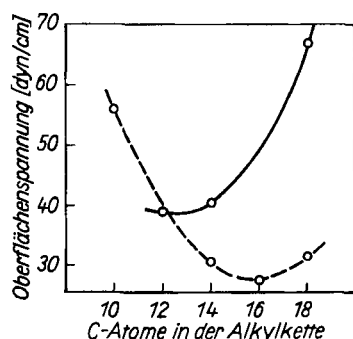


Abb. 12a. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von geradkettigen (—) und stark verzweigten (---) Na-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 20 °C, Konzentration: 1 g/l)¹⁴)

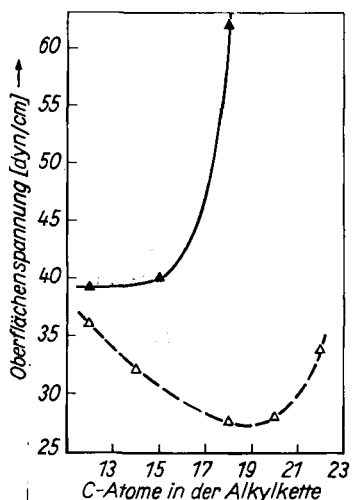


Abb. 12b. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von geradkettigen (—) und β -verzweigten (---) Na-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 20 °C, Konzentration: 1 g/l)¹⁵)

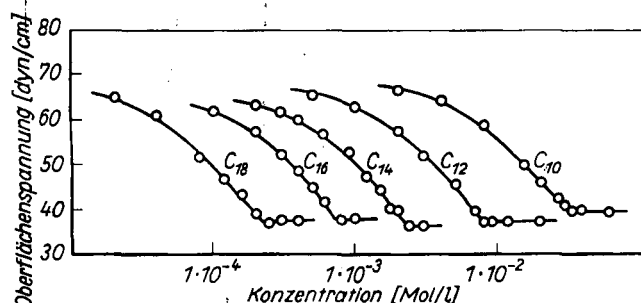


Abb. 13. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Natrium-n-Alkylsulfaten-(1) bei 50 °C in Abhängigkeit vom log der Konzentration⁴). C_x = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

¹³) K. H. Martens, Seifen-Öle-Fette-Wachse 79 (4), 49, 78 [1953].
¹⁴) J. Meerkamp van Embden, Dissertat., Univ. Freiburg/Brsg. 1957.
¹⁵) H. Machemer, Angew. Chem. 64, 213 [1952].

arbeitern¹⁶) weisen dagegen im micellaren Bereich auf ein Minimum der Oberflächenspannung beim Tetradecyl-Derivat hin (Abb. 13).

In β -Stellung zur Sulfatgruppe durch einen n-Alkyl-Substituenten verzweigte Alkylsulfate setzen die Oberflächenspannung stärker herab als die isomeren n-Alkyl- oder mehrfach verzweigten Alkylsulfate¹⁷) (Abb. 14).

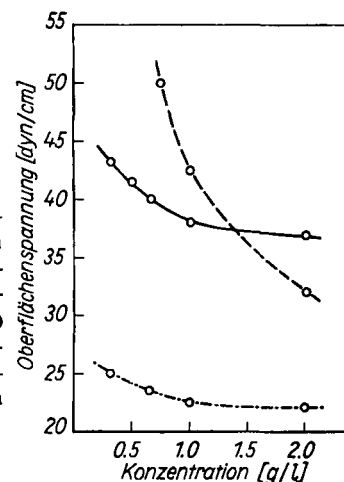


Abb. 14. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-2-(n-Hexyl)-n-decylsulfat-(1) (---), Na-2,4,6-Triäthyl-n-decylsulfat-(1) (---) und Na-n-Hexadecylsulfat-(1) (—) bei 22 °C in Abhängigkeit von der Konzentration (g/l einges. Alkohol¹⁷)

Während bei den geradkettigen Alkylsulfaten das Optimum der Aktivität bei einer Konzentration von 1 g/l etwa beim Dodecyl-Derivat liegt, ist es bei den β -monoverzweigten¹⁵) und den mehrfach verzweigten Na-Alkylsulfaten¹⁴) unter gleichen Bedingungen zu höheren Kohlenstoffzahlen verschoben (Abb. 12).

2.4 Auswertung

Der Einfluß der Konstitution auf Oberflächenaktivität und kritische Micellbildungskonzentration c_k läßt sich durch Vergleich der homologen Reihen der Na-Alkylsulfate, Na-Alkansulfonate und Na-Alkyl-benzolsulfonate zeigen. Dabei ist die Abhängigkeit der c_k von der Kettenlänge und Art des hydrophoben Molekülteils, von der Art und Stellung der ionischen hydrophilen Gruppe und von der Temperatur zu beachten. Bei der Oberflächenspannung kommt die Abhängigkeit von der Konzentration hinzu. In einigen Fällen war es nicht möglich, die für einen Vergleich notwendige Konstanz einer Größe einzuhalten, da Zahlenmaterial fehlte.

Die hydrophobe Gruppe bzw. der Alkylrest wirkt sich bekanntlich so aus, daß die Micellbildung mit steigender C-Zahl der Alkylgruppen unabhängig vom Verzweigungsgrad (Abb. 15) zunimmt. Diesen Zusammenhang hat J. Stauff¹⁸) durch die Gleichung $\log c_k = A - B \cdot N$ wiedergegeben (Abb. 16). Darin ist N die Zahl der CH_2 -Gruppen in der Alkylkette, B eine empirische Konstante (annähernd log 2) und A eine Zahl, die von der Temperatur und von der Art der homologen Reihe abhängt. Diese lineare Beziehung gilt für Seifen¹⁹), Alkansulfonate¹⁹), geradkettige und verzweigte Alkylsulfate^{1, 14}) und Alkyl-benzolsulfonate⁵), so daß die c_k im wesentlichen durch den hydrophoben Teil des Moleküls bestimmt wird (Benzolkern = 3–4 aliph. C-Atome). Wenn die c_k eines Homologen experimentell ermittelt worden ist, so läßt sich die Zahl A und damit die c_k für jedes Glied der homologen Reihe bei konstanter Temperatur berechnen.

¹⁶) R. Matuura, K. Kimizuka u. S. Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan 31, 532 [1958].

¹⁷) H. Machemer, Melland Textilber. 40, 56, 174 [1959].

¹⁸) J. Stauff, Z. physik. Chem., Abt. A 183, 55 [1939].

¹⁹) H. B. Kleven, J. Amer. Oil Chemists Soc. 30, 74 [1953].

Bei den gerad- und verzweigt-kettigen Na-Alkylsulfaten ist ebenso wie bei den Na-Alkyl-benzolsulfonaten im Bereich der niederen Homologen eine Parallelität von Oberflächenfilm- und Micellbildung zu erkennen, während die höheren Homologen eine Micellbildung auch noch bei abnehmender Oberflächenfilmbildung aufweisen (Abb. 2, 3, 4, 12 und 15).

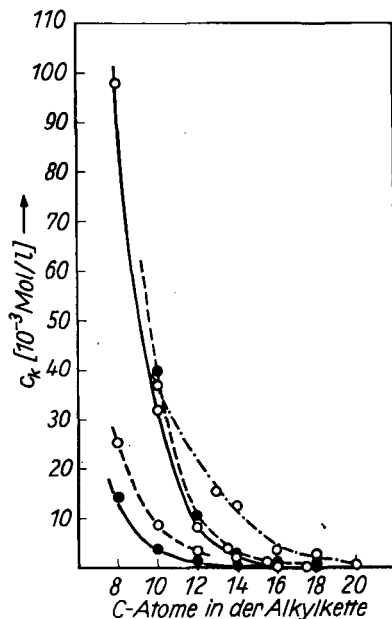


Abb. 15. c_k wässriger Lösungen von Na-n-Alkylsulfonaten (—●—●—) bei 20–60 °C¹²), Na-n-Alkylsulfaten (—○—○—) bei 50 °C¹), stark verzweigten Na-Alkylsulfaten (—○—○—) bei 20 °C¹⁴), Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten (—●—●—) bei 75 °C⁵) und β -verzweigten Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten (—○—○—) bei 75 °C⁵) als Funktion der Alkylkettenlänge

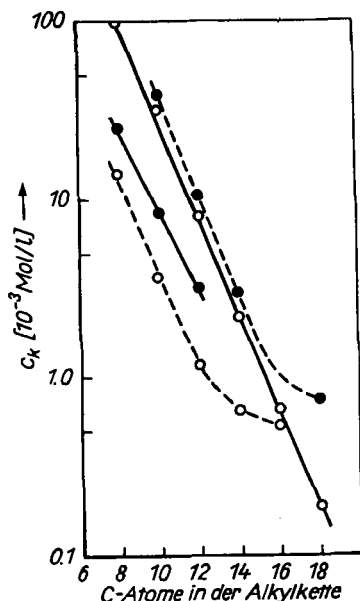


Abb. 16. Logarithmus der c_k wässriger Lösungen von Na-n-Alkylsulfonaten (—●—●—) bei 20–60 °C¹²), Na-n-Alkylsulfaten (—○—○—) bei 50 °C¹), geradkettigen (—○—○—) und β -verzweigten (—●—●—) Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten bei 75 °C⁵) als Funktion der Alkylkettenlänge

In Abb. 15 sind die c_k -Werte einiger Na-Alkylsulfonate und Na-Alkylsulfate als Funktion der C-Zahl der Alkylreste aufgetragen. Die c_k nimmt bei allen homologen Reihen mit der Zahl der C-Atome in der Alkylgruppe ab — gleichgültig, ob es sich um verzweigte oder geradkettige Alkylreste handelt. Sowohl bei Alkylsulfaten als auch Alkyl-benzolsulfonaten setzt eine Verzweigung der Alkylkette die c_k stark herauf; die Micellbildung ist erschwert.

Der Einfluß des Benzolkerns auf die Oberflächenfilmbildung ist dagegen aus dem bis heute vorliegenden Ma-

terial nicht klar zu erkennen. So liegt das Minimum der Oberflächenspannung (als Funktion der C-Zahl der Alkylgruppe) sowohl bei den n-Alkylsulfaten (entsprechende Werte der Alkylsulfonate stehen nicht zur Verfügung) als auch bei den n-Alkyl-benzolsulfonaten je nach Konzentration beim Dodecyl- oder Tetradecyl-Derivat (Abb. 3, 12 und 13). Setzt man voraus, daß beide homologen Reihen vergleichbar sind, so wirkt der Benzolkern in bezug auf die Oberflächenfilmbildung nicht im Sinne einer Kettenverlängerung. Allerdings beruhen die bisherigen Ergebnisse auf Messungen der Oberflächenspannung mit dem Stalagmometer nach Traube.

Weiter bewirkt eine Verzweigung bei den Alkylsulfaten eine Verschiebung des Oberflächenspannungs-Minimums zu höheren C-Zahlen (Abb. 12), während eine Alkylverzweigung bei den Alkyl-benzolsulfonaten dieses Minimum stärker ausprägt und etwas zu kleineren C-Zahlen verschiebt (Abb. 7), wodurch wieder der besondere Einfluß des Benzolkerns auf die Oberflächenfilmbildung erkennbar wird.

In bezug auf die Micellbildung macht sich der Benzolkern in anderer Weise bemerkbar (Abb. 17). Die n-Alkyl-benzolsulfonate zeigen nämlich gegenüber den n-Alkylsulfonaten gleicher Alkylkettenlänge eine weit niedrigere c_k . Der Benzolkern entspricht bezüglich der Micellbildung einer Alkylkette von 3–4 C-Atomen und trägt damit zur

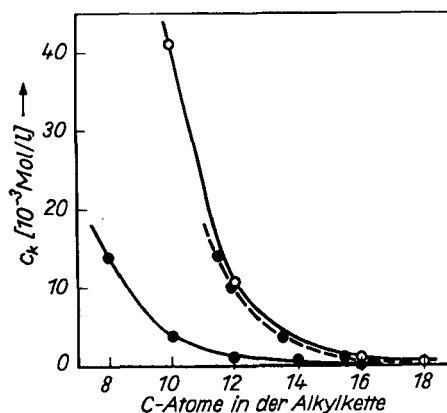


Abb. 17. c_k wässriger Lösungen von Na-n-Alkylsulfonaten (—○—○—) bei 20–60 °C¹²) und Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten (—●—●—) bei 75 °C⁵) als Funktion der Alkylkettenlänge. (—●—●—): Benzolkern als Kettenverlängerung um 3–4 C-Atome

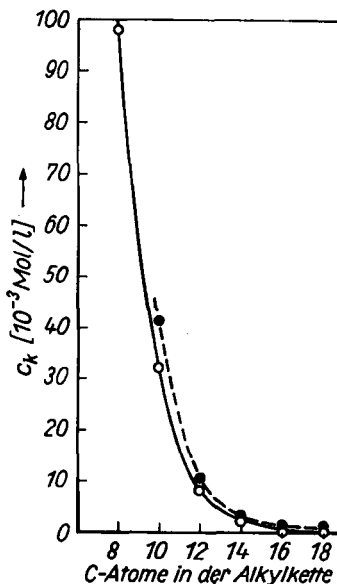


Abb. 18. c_k wässriger Lösungen von primären Na-n-Alkylsulfaten¹) bei 50 °C (—○—○—) und primären Na-n-Alkylsulfonaten¹²) bei 20–60 °C (—●—●—) als Funktion der Alkylkettenlänge

Verstärkung der hydrophoben Natur bei, worauf bereits *Paquette, Lingafelter* und *Tartar*²⁰⁾ hingewiesen haben. Die Kurven der Na-n-Alkansulfonate und Na-n-Alkyl-benzolsulfonate können zur Deckung gebracht werden, wenn man den Benzolkern mit einer Verlängerung der Alkylkette um 3–4 C Atome in Rechnung stellt (Abb. 17).

Der Einfluß der Art der hydrophilen Gruppe zeigt sich durch Vergleich der c_k -Werte der geradkettigen Na-Alkansulfonate und Na-Alkylsulfate (Abb. 18). Die c_k -Werte der Sulfate liegen etwas niedriger als die der Sulfonate mit gleicher C-Zahl. Wählt man nach *H. B. Klevens*¹⁹⁾ die Längen der grenzflächenaktiven Ionen $R-CH_2-O-SO_3^-$ und $R-CH_2-CH_2-SO_3^-$ als Bezugsgröße, so zeigt sich, daß der Brückensauerstoff der Sulfatgruppe einer Kettenverlängerung um eine CH_2 -Gruppe entspricht. Ein entscheidender Unterschied in der Hydrophilie der Sulfat- und der Sulfonatgruppe besteht offenbar nicht.

3. Netzvermögen

Im folgenden soll die Abhängigkeit einiger anwendungstechnischer Eigenschaften, nämlich der Netz-, Schaum- und Waschwirkung, von der Konstitution geprüft werden. Da die hier zur Verfügung stehenden Meßmethoden der exakten Grundlagen entbehren, werden die Ergebnisse der Untersuchungen über Micell- und Oberflächenfilmbildung zur Deutung mit herangezogen. Obwohl bezüglich des Netzvermögens schon exakte Beziehungen zur dynamischen Oberflächenspannung²¹⁾ angegeben wurden, sind bisher nur wenige Untersuchungen an homologen Reihen reiner, oberflächenaktiver Verbindungen bekannt geworden.

3.1 Na-Alkyl-benzolsulfonate

Das Netzvermögen der Na-n-Alkyl-benzolsulfonate beginnt ebenso wie die Erniedrigung der Oberflächenspannung bei einer Alkylkettenlänge von 7 C-Atomen merklich zu werden. Das Optimum liegt wiederum bei einer Kettenlänge von 12 C-Atomen (Abb. 19, Tabelle 3), was darauf

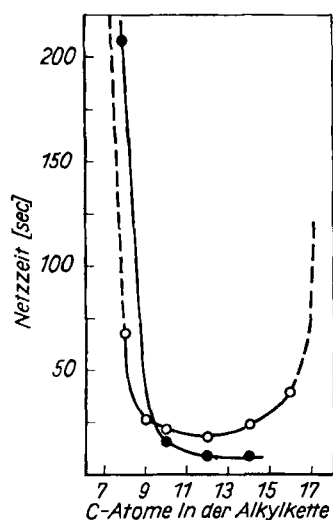


Abb. 19. Netzvermögen⁵⁾ un- und verzweigter (o-o-o-) und β-verzweigter (●-●-●) Na-p-Alkyl-benzolsulfonate als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 60°C, Konzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

[A 120, 39]

hindeutet, daß die Erniedrigung der Oberflächenspannung das Netzverhalten beherrscht. Da die Benetzung auf der Bildung eines Grenzflächenfilms beruht, ist die Parallelität verständlich. Zwar hängt das Netzvermögen auch von der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle aus dem Innern der Lösung an die Gewebeoberfläche ab, doch ist dieser Einfluß

²⁰⁾ R. G. Paquette, E. C. Lingafelter u. H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. 65, 686 [1943].

²¹⁾ E. Bartholomé u. K. Schaefer, Melland Textilb. 31, 427 [1950]; K. Schaefer, Z. Elektrochem. 59, 273 [1955].

Alkylrest	Benetzungszeit*) [sec]		
	10^{-3} Mol/l	$3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l	$5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
n-Hexyl	—	—	655 ± 96
n-Heptyl	—	—	299 ± 26
n-Octyl	—	215 ± 14	67,7 ± 3,4
n-Nonyl	149,3 ± 7,2	41,1 ± 0,8	25,7 ± 0,2
n-Decyl	93,2 ± 2,7	36,9 ± 2,2	21,2 ± 1,8
n-Dodecyl	149,8 ± 12,4	39,0 ± 1,8	17,8 ± 1,1
n-Tetradecyl	199 ± 25	40,4 ± 1,7	24,6 ± 1,6
n-Hexadecyl	—	77,7 ± 3,4	39,8 ± 1,2
n-Octadecyl	—	800	346 ± 74
2-Äthyl-hexyl-(1) ..	—	348 ± 17	208,4 ± 2,9
2-Propyl-heptyl-(1) ..	296 ± 11	40,9 ± 0,7	15,3 ± 0,6
2-Butyl-octyl-(1) ..	72,4 ± 1,7	27,0 ± 1,1	9,5 ± 0,3
2-Amyl-nonyl-(1) ..	76,3 ± 0,5	22,1 ± 0,1	8,3 ± 0,2
n-Dodecyl-(6)	222,6 ± 5,4	59,2 ± 0,6	35,5 ± 1,5
1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1) ..	63,1 ± 1,1	15,0 ± 0,6	3,9 ± 0,3

*) Untersinkzeit eines kreisrunden Baumwollgewebes von 40 mm ø. Messung bei 60°C in dest. Wasser. Werte aus vier Versuchen; mittlere Fehlerbreite nach Gauß. Meßwerte über 200 sec sind ungenau und wurden daher meist nicht angegeben.

Tabelle 3. Benetzungszeiten für wäßrige Lösungen von Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten⁵⁾

offenbar deswegen gering, weil der Diffusionskoeffizient nur der Wurzel des Molekulargewichtes proportional ist.

Bei in β-Stellung verzweigten Alkyl-benzolsulfonaten besitzen die bis zu 14 C-Atomen im Alkylrest untersuchten Homologen ein besseres Netzvermögen als die entsprechenden Derivate mit gerader Alkylkette (Abb. 19, Tabelle 3). Während die Netzzeit der Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonate bereits beim n-Dodecyl-Derivat ein Minimum aufweist und mit zunehmender Kettenlänge sehr rasch ansteigt, zeigt bei den kettenverzweigten Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten auch die Verbindung mit 14 C-Atomen im Alkylrest noch keine Verschlechterung des Netzvermögens.

Die Art der Verzweigung ist ebenfalls von Einfluß. Beim Vergleich von isomeren Na-p-Dodecyl-benzolsulfonaten (Tabelle 3) erwies sich das stark verzweigte p-(1.3.5.7-Tetramethyloctyl)-benzolsulfonat als das wirksamste Netzmittel. Bei Konzentrationen unter $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l verhält sich dagegen das β-verzweigte Na-p-[2-n-Butyl-n-octyl-(1)]-benzolsulfonat am wirksamsten. Die beiden genannten Verbindungen besitzen auch die stärksten Oberflächenaktivitäten, die höchsten kritischen Konzentrationen und die größte Unsymmetrie im Molekülbau. Danach dürfte sich eine stärkere Verzweigung in einem besseren Netzvermögen auswirken. Möglicherweise werden durch die infolge Verzweigung sperrige Form der Moleküle größere Flächenteile des Gewebes erfaßt, so daß sich mehr „Ankerpunkte“ als bei einem langgestreckten Molekül ergeben.

Bei Verschiebung des Benzolkerns in isomeren Na-p-n-Dodecyl-benzolsulfonaten vom Ende zur Mitte der Alkylkette hin steigen mit zunehmender Verzweigung die Werte für Oberflächenaktivität (Abb. 8), c_k und Netzvermögen (Abb. 20)^{7,8)}. Diese Ergebnisse bestätigen unsere Vorstellungen vom Einfluß der Kettenverzweigung.

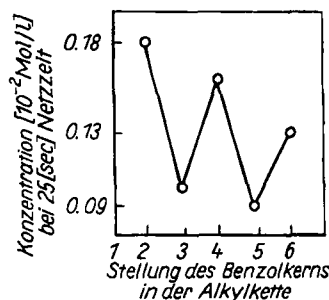


Abb. 20. Netzvermögen von wäßrigen Lösungen isomerer Na-p-Dodecyl-benzolsulfonate bei 25°C als Funktion der Stellung des Benzolkerns in der Alkylkette^{5,7,8)}

[A 120, 20]

Die Konzentrationsabhängigkeit der textilen Netzzeit gleicht dem Konzentrationsdiagramm der Oberflächenspannung: das Netzvermögen nimmt bis zu einer bestimmten Konzentration zu und erreicht dann einen Grenzwert (Abb. 21). Der Übergang in den Grenzwert ist jedoch nicht

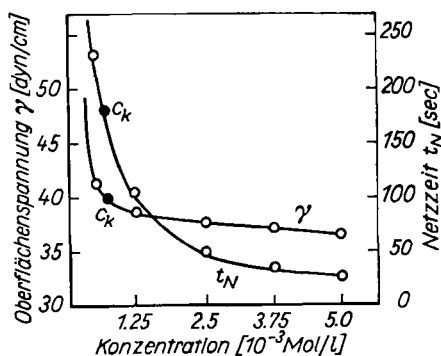


Abb. 21. Oberflächenspannung und Netzvermögen wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Tetradecyl)-benzenesulfonat bei 60°C in Abhängigkeit von der Konzentration⁶⁾

so scharf ausgeprägt wie bei der Oberflächenspannung und fällt auch nicht mit dem c_k zusammen, sondern liegt bei höheren Konzentrationen. Verantwortlich hierfür scheint die Anwesenheit des Gewebes, das durch Adsorption die Simultan-Gleichgewichte Einzelion-Micelle und Einzelion-Oberflächenfilm (d. h. die Micell- und Filmbildung) stört und eine Micellbildung erst bei höheren Konzentrationen zuläßt. Für die Praxis ist noch der Einfluß der Faserart auf Sorption und Netzung zu beachten^{3, 22)}.

Auch bei den Alkylsulfaten läßt sich der charakteristische Einfluß der Oberflächenspannung auf das Netzvermögen bestätigen. Das Minimum der Oberflächenspannung und das maximale Netzvermögen soll bei geradkettigen Alkylsulfaten etwa beim Tetradecylsulfat liegen^{14, 15)}. Die in β -Stellung einfach verzweigten Alkylsulfate sind stärker oberflächenaktiv. Dementsprechend weisen sie ein stärkeres Netzvermögen auf als die isomeren geradkettigen oder mehrfach verzweigten Alkylsulfate; es bleibt zwischen dem C_{14} - und dem C_{18} -Derivat praktisch konstant.

4. Schaumverhalten

4.1 Na-Alkyl-benzolsulfonate

Das Schaumvermögen zeigt eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie die Erniedrigung der Oberflächenspannung. In der Reihe der Na-p-(n-Alkyl)-benzenesulfonate (Abb. 22) haben die entsprechenden Konzentrationskurven

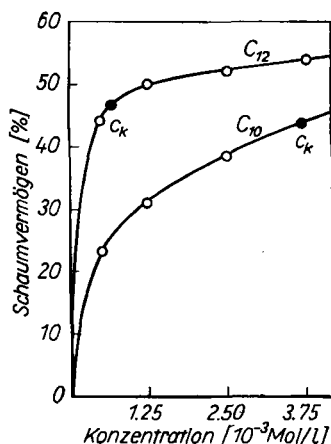


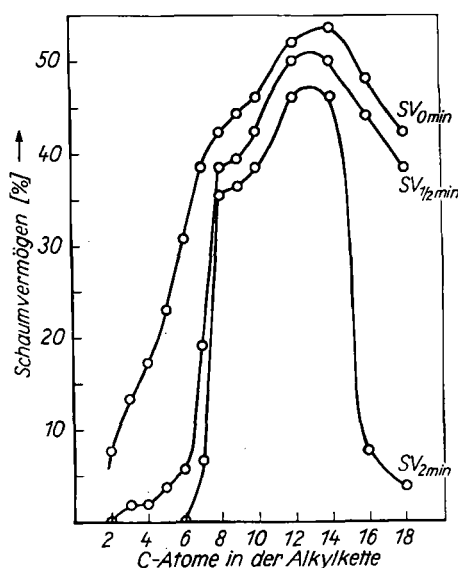
Abb. 22. Schaumvermögen wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzenesulfonaten bei 60°C in Abhängigkeit von der Konzentration⁶⁾. C_x = Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette

A 120.22)

²²⁾ H. Köbel u. K. Hörig, Angew. Chem. 71, 691 [1959]; K. Hörig, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1959.

einen gleichsinnigen Verlauf, d. h. oberhalb der c_k erhöht sich das Schaumvermögen bzw. erniedrigt sich die Oberflächenspannung nur noch wenig. Obwohl verzweigte Na-Alkyl-benzolsulfonate nahe der c_k die Oberflächenspannung stärker herabsetzen als unverzweigte Verbindungen, erreichen sie in diesem Konzentrationsbereich nur selten ein besseres Schaumvermögen⁸⁾; bei der Schaumbildung macht sich also der sterische Bau der Alkylgruppe in Alkyl-benzolsulfonaten kaum bemerkbar. Besonders deutlich ist dies bei isomeren Dodecyl-benzolsulfonaten.

Wenn Oberflächenspannung und Schaumvermögen oft nicht konform gehen, so ist dafür meist ein „mechanischer“ Faktor verantwortlich zu machen, der die beherrschende Rolle der Oberflächenspannung beim Schaumvorgang beeinflusst. So läßt sich zeigen⁸⁾, daß das Schaumvermögen der kurzkettigen Na-p-(n-Alkyl)-benzenesulfonate (Abb. 23)



A 120.23)

Abb. 23. Schaumvermögen wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzenesulfonaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 60°C, Konzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)⁶⁾

besser ist, als der Erniedrigung der Oberflächenspannung entspricht. Erst die Schaumbeständigkeit (Schaumvolumen nach der Zeit x), die keinen „mechanischen“ Einflüssen mehr ausgesetzt ist, zeigt wieder vollständige Übereinstimmung mit den Werten der Oberflächenspannung. Geradkettige und verzweigte Na-Alkyl-benzolsulfonate zeigen wie bei der Oberflächenspannung ein Optimum des Schaumvermögens bei den C_{14} -Alkyl-Derivaten.

4.2 Na-Alkylsulfate

Bei den geradkettigen Na-n-Alkylsulfaten-(1) hat die Schaumbeständigkeit ebenso wie bei den Na-p-(n-Alkyl)-benzenesulfonaten ein Maximum⁸⁾, das für alle Homologe etwa bei der c_k liegt. Dieses Ergebnis erhält man mit mehreren Meßmethoden, sofern bei der Messung des Schaumvolumens auch der Schaumzerfall erfaßt wird.

Im Gegensatz zu den Alkyl-benzolsulfonaten hat die Verzweigung der Alkylgruppe in Alkylsulfaten einen bemerkenswerten Einfluß auf das Schaumvermögen. Die Kurve der stark verzweigten Derivate ist deutlich zu höheren Kettenlängen hin verschoben¹⁴⁾. Die geradkettigen Alkylsulfate zeigen maximales Schaumvermögen zwischen 12 und 16 C-Atomen in der Kette, das schon beim Octadecyl-Derivat wieder stark abfällt (Abb. 24). Stark verzweigte Na-Alkylsulfate haben in Übereinstimmung mit der Erniedrigung der Oberflächenspannung ihr Maximum erst bei höheren C-Zahlen¹⁴⁾.

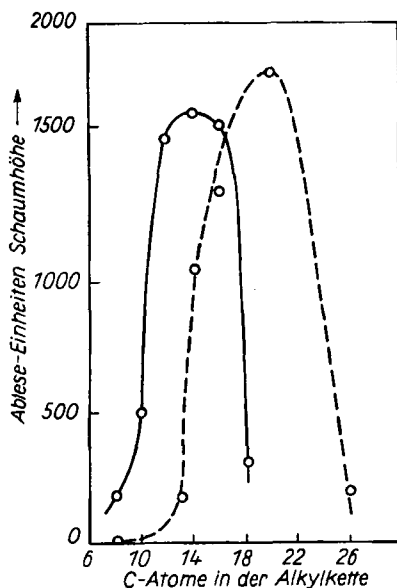


Abb. 24. Schaumvermögen wäßriger Lösungen von geradkettigen (—) und stark verzweigten (---) Na-Alkylsulfaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 40 °C, Konzentration: 1 g/l)²⁴⁾

[A 120,24]

5. Waschvermögen

Bei der Waschwirkung sind die Verhältnisse schwer zu übersehen. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen läßt sich folgendes aussagen:

Die Waschwirkung nimmt in den homologen Reihen der geradkettigen^{5,23)} und der in β -Stellung verzweigten Na-Alkyl-benzolsulfonate⁵⁾ mit steigender Alkylkettenlänge zu, ohne ein Optimum zu erreichen (Abb. 25). Dabei wird

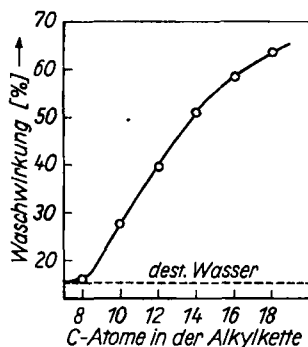


Abb. 25. Waschwirkung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 95 °C als Funktion der Alkylkettenlänge²³⁾

[A 120,25]

die Waschwirkung erst von den Nonyl-Derivaten an deutlich. Die verzweigten Verbindungen waschen allgemein schlechter als geradkettige Verbindungen gleicher C-Zahl. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß auf die Flächen-einheit der Schmutz- und Faseroberfläche infolge des sperrigen Baues weniger verzweigte als geradkettige Teilchen entfallen, d. h. es stehen bei den verzweigten Substanzen

²³⁾ H. Köbel, D. Klamann u. V. Hopp, Vortrag beim III. Internat. Congr. f. grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960; V. Hopp, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1958.

weniger hydrophile Gruppen pro Schmutzteileichen zur Verfügung, wodurch sich die schmutzablösende Wirkung verringert⁵⁾. Die geradkettigen Monoalkyl-benzolsulfonate besitzen auch gegenüber den Dialkyl-benzolsulfonaten eine bessere Waschkraft²⁴⁾. Die Waschwirkung wird also von der Konstitution des hydrophoben Restes stark beeinflusst^{5,11,24)}.

Beim Übergang von Monoalkyl-benzolsulfonaten zu Dialkyl-benzolsulfonaten nimmt die Waschkraft isomerer Verbindungen trotz verbesserter Oberflächenaktivität ab. Bei den isomeren Na-Dodecyl-benzolsulfonaten verringert sich die Waschwirkung mit stärker werdender Verzweigung, denn die für einen bestimmten Waschwirkungswert erforderliche Konzentration steigt bei der Verlagerung des Benzolkerns vom Ende zur Mitte der Alkylkette an⁸⁾. In gleicher Richtung verbessern sich Benetzungsvermögen und Oberflächenaktivität. Somit können zumindest bei den Na-Alkyl-benzolsulfonaten die Erniedrigung der Oberflächenspannung und der Vorgang des Netzens nicht allein für die Waschwirkung maßgebend sein.

6. Zusammenfassung

1. Der hydrophobe Molekülteil übt einen entscheidenden Einfluß auf Micellbildung und Oberflächenaktivität aus. Eine Verzweigung der Alkylkette erhöht die kritische Micellbildungskonzentration und verstärkt die Oberflächenaktivität im micellaren Bereich sowie das Netzvermögen. Das Schaumvermögen der Alkyl-benzolsulfonate ändert sich bei Verzweigung der Alkylkette nicht wesentlich. Das Waschvermögen wird durch Verzweigung deutlich verschlechtert. 1,4-Dialkyl-benzolsulfonate sind hinsichtlich Micellbildung und Oberflächenfilmbildung stärker hydrophob als Monoalkyl-benzolsulfonate. Das Waschvermögen wird durch die „Teilung“ der Alkylkette verschlechtert.

2. Der Benzolkern als Bindeglied zwischen hydrophobem und hydrophilem Molekülteil wirkt bezüglich der Micellbildung wie eine Verlängerung der Alkylkette um 3–4 C-Atome.

Beim Einbau des Kernes in die Alkylkette (bei den 1,4-Dialkyl-benzolsulfonaten) entspricht er einer noch größeren Zahl aliphatischer Kohlenstoffatome in normaler Kettenanordnung. Auf die Oberflächenspannung wirkt der Benzolkern nach den bisherigen Ergebnissen nicht im Sinne einer Kettenverlängerung. Seine Stellung (und damit auch die der hydrophilen Gruppe) in der Alkylkette beeinflusst die Micellbildung negativ und die Oberflächenaktivität positiv bei Wanderung des Kernes vom Ende zur Mitte der Alkylkette.

3. Sulfat- und Sulfonatgruppe unterscheiden sich im Hinblick auf die Micellbildungstendenz lediglich in der kettenverlängernden Wirkung des Brückensauerstoffatoms.

Eingegangen am 5. Oktober 1960 [A 120]

²⁴⁾ F. V. Nevolin, G. J. Nikichin u. A. D. Petrov, Parfumerie, Cosmétique Savons 2, No. 2 (Februar 1959).

Zuschriften

Fulven-eisen-carbonyl

Von Dr. ERWIN WEISS und Dr. W. HÜBEL

European Research Associates Brüssel

Fulven-eisencarbonyl entstehen durch Umsetzung substituierter Fulvene mit Eisencarbonylen, speziell mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, unter milden Reaktionsbedingungen.

Fulven-eisen-tricarbonyl werden mit ω,ω -Diphenyl-fulven ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}$) und ω,ω -Cyclopentamethylen-fulven ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}$) als dunkelbraune (Fp 93–95 °C, Zers.) bzw. gelbe (Fp 170–175 °C, Zers.) Verbindungen erhalten. Die Strukturen entsprechen I; die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe wird also allein durch die π -Elektronen des Ringes gebunden.

Darüber hinaus entstehen Komplexe mit zwei Eisencarbonyl-Gruppen am gleichen organischen Liganden: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (schwarz-violett, Fp 157–164 °C, Zers.), $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (dunkelrot, Fp 126–131 °C, Zers.) sowie $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ (rot, Fp 106 bis 108 °C, Zers.). Den beiden letzten Verbindungen werden auf Grund ihrer Dipolmomente und IR-Spektren Strukturen entsprechend II und III zugeordnet.

