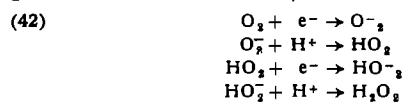
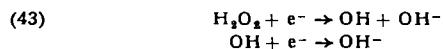


und Hg ergibt sich so für die erste Reaktionsstufe (41a) folgender Mechanismus<sup>147–150</sup>:



Dieser Mechanismus steht mit den Ergebnissen von *Yeager* und *Hovorka*<sup>151</sup>) in Übereinstimmung, die bei der Reduktion von <sup>18</sup>O-markiertem O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> feststellten, daß die O—O-Bindung des O<sub>2</sub>-Moleküls nicht aufgebrochen wird. Hiernach ist also eine Reduktion über ein Metalloxyd auszuschließen. Auch anodisch wird dieser Mechanismus durch Messungen von *R. und H. Gerischer*<sup>152</sup>) bestätigt.

Der zweite Teilvorgang (41b), die Reduktion des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, geht auf Grund der elektrochemischen Reaktionsordnungen über die Teilschritte<sup>148–150, 152</sup>).



Nach der Ermittlung des kathodischen Gesamtmechanismus (42) und (43) sollte eine Umkehrung als anodischer Gesamtmechanismus diskutabel erscheinen. Die Tatsache, daß bei der anodischen O<sub>2</sub>-Entwicklung kein H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprodukt gefunden

<sup>147)</sup> A. J. Krasilshchikow, J. physik. Chem. UdSSR 26, 216 [1952].

<sup>148)</sup> D. Winkelmann, Z. Elektrochem. 60, 731 [1956].

<sup>149)</sup> V. S. Bagotzky u. J. E. Jabłkowa, J. physik. Chem. UdSSR 27, 1665 [1953].

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

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

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

werden konnte<sup>153</sup>), spricht noch nicht gegen eine Umkehr des kathodischen Mechanismus für die anodische O<sub>2</sub>-Entwicklung. Zur Bildung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist thermodynamisch ein sehr viel positiveres Potential (Normalpotential E<sub>0</sub> = +1,77 V) als zur Weiteroxydation (E<sub>0</sub> = +0,68 V) notwendig. Das für die erste Stufe (41b) notwendige hohe positive Potential könnte eine so große Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Weiteroxydation zu O<sub>2</sub> (41a) zur Folge haben, daß keine nachweisbaren Spuren an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in den Elektrolyten gelangen.

Die in Abb. 22 wiedergegebene pH-Abhängigkeit der anodischen O<sub>2</sub>-Entwicklung ergibt bei Zugrundelegung der experimentell erwiesenen Tafelschen Geraden  $\eta = a + b \log i$  bei  $b = 2,303 \cdot RT/\alpha F$  eine elektrochemische Reaktionsordnung  $z_{r,H^+} = -\alpha$  bezüglich der H<sup>+</sup>-Ionen bzw.  $z_{r,OH^-} = +\alpha$  bezüglich der OH<sup>-</sup>-Ionen. Die elektrochemischen Reaktionsordnungen hätten also größtordnungsmäßig den Wert  $\pm 0,5$ . Ein anodischer Mechanismus entsprechend Gl. (43) würde jedoch zu  $z_{r,OH^-} = +1$  oder sogar +2 führen. Ein Start mit der Reaktion H<sub>2</sub>O → OH + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> würde auf  $z_{r,OH} = 0$  führen. Ein Wert  $z_{r,OH^-} = \alpha \sim 0,5$  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]

<sup>153)</sup> Nach unveröffentlichten Messungen von K. J. Vetter u. D. Berndt muß auf Grund der analytischen Nachweisempfindlichkeit sogar vor der Elektrodenoberfläche [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] < 10<sup>-7</sup> 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. KLAMAN 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 zukommt<sup>1)</sup>, gibt es zu diesem Thema nur wenige zusammenfassende Arbeiten<sup>2)</sup>.

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 Alkalialze 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].

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

<sup>2)</sup> 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. Froscher: 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 Stuepel<sup>2)</sup>:

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<sup>1,3,4)</sup>. 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

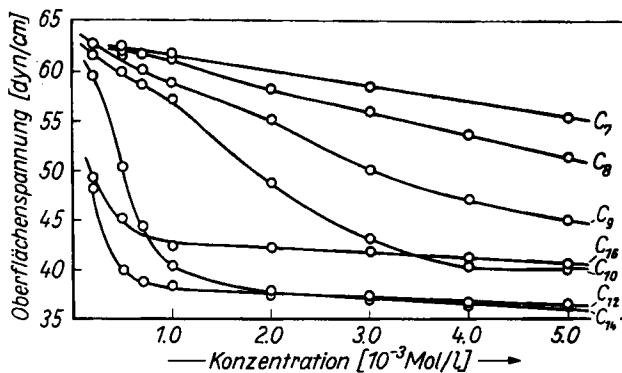
Vergleicht man die Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven homologer Natrium-p-(n-alkyl)-benzolsulfonate<sup>5,6)</sup> untereinander, so erkennt man, daß die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration umso deutlicher abnimmt und der anschließende Übergang in den horizontalen Kurvenast umso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

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

<sup>4)</sup> H. Lange, unveröffentl.

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

<sup>6)</sup> H. Kölbel u. P. Kühn, Angew. Chem. 71, 211 [1959]; P. Kühn, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1956.

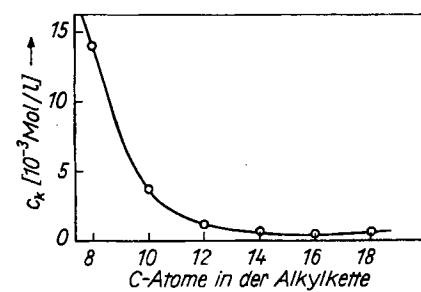


A 120.1

Abb. 1. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 75 °C in Abhängigkeit von der Konzentration<sup>6)</sup>. ( $C_x$  = 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

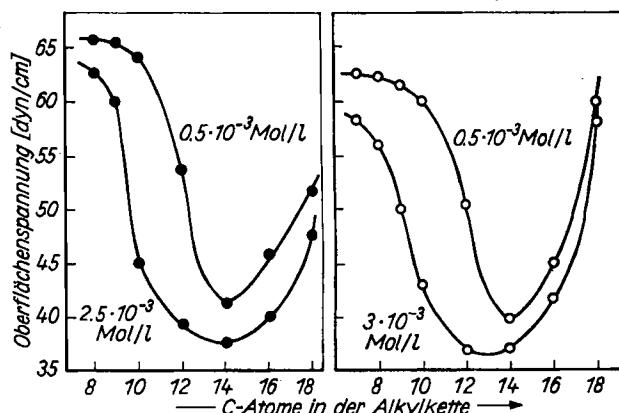


A 120.2

Abb. 2. Kritische Micellbildungskonzentration  $c_k$  wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 75 °C als Funktion der Alkylkettenlänge<sup>6)</sup>

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. Griesz<sup>5)</sup> versucht das Auftreten des Optimums durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Film- und Micellbildung zu Gunsten der Micellbildung zu erklären.

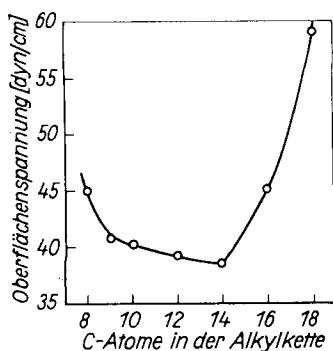
Auch ein Vergleich der Oberflächenspannung im micellaren Bereich mit  $c_k$  zeigt, daß bis zum Tetradecyl-benzolsulfonat Oberflächenfilm- und Micellbildung parallel laufen;



A 120.3

Abb. 3. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten als Funktion der Alkylkettenlänge bei 60 °C (●—●—●)<sup>6)</sup> bzw. 75 °C (○—○—○)<sup>5)</sup>

mit weiterer Kettenverlängerung steigt die Oberflächenspannung bei  $c_k$  wieder an (Abb. 2 und 4, Tabelle 1). Die Ansicht von W. Griesz<sup>5)</sup>, daß die Aggregation bei genügend langen Kohlenwasserstoffresten vor allem in einer Micellbildung besteht, erscheint bei dem für alle Homologen



[A 120.4]

Abb. 4. Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei  $c_k$  und 75 °C als Funktion der Alkylkettenlänge<sup>5)</sup>

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 <sup>-3</sup> 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 (Umschlagspunkt 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-Alkyl-benzolsulfonaten bei 75 °C<sup>5)</sup>

## 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)-,  $\beta$ -(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 Tetramethyl-octyl-benzolsulfonates auf.

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

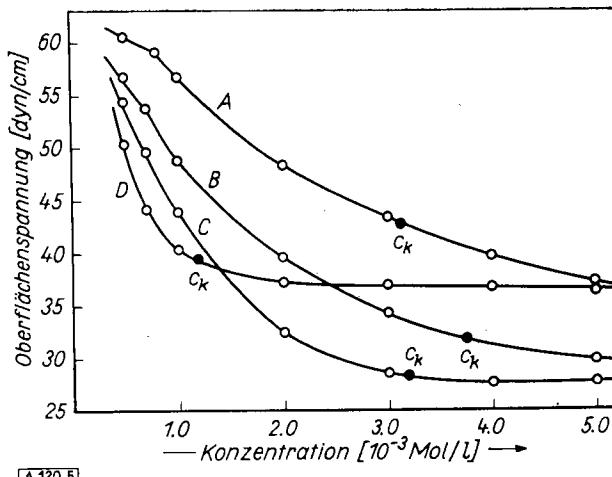
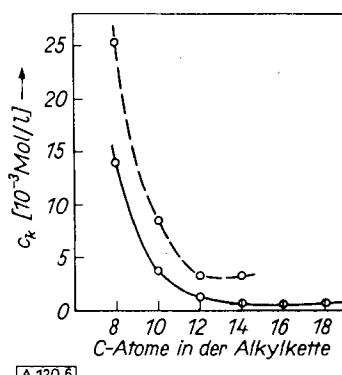


Abb. 5. Oberflächenspannung wässriger Lösungen isomerer Na-p-Dodecyl-benzolsulfonate bei 75 °C in Abhängigkeit von der Konzentration<sup>5)</sup>. A: Na-p-[n-Dodecyl-(6)]-benzolsulfonat, B: Na-p-[1.3.5.7-Tetramethyl-n-octyl-(1)]-benzolsulfonat, C: Na-p-[ $\beta$ -n-Butyl-octyl]-benzolsulfonat, D: Na-p-[n-Dodecyl-(1)]-benzolsulfonat



[A 120.6]

Abb. 6. Kritische Micellbildungskonzentration  $c_k$  wässriger Lösungen von unverzweigten (—) und  $\beta$ -verzweigten (---) Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75 °C als Funktion der Alkylkettenlänge<sup>5)</sup>

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung im micellaren Bereich ist infolge der höheren kritischen Micellbildung-Konzentrationen bei verzweigt-kettigen Substanzen im allgemeinen bedeutend größer als bei den isomeren, geradkettigen Verbindungen (Abb. 5, Tabelle 1). Die Verbesserung der Oberflächenaktivität durch Verzweigung in  $\beta$ -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  $\alpha$ - und  $\beta$ -verzweigten Dodecyl-benzolsulfonaten studieren: Die  $\beta$ -verzweigten Derivate sind aktiver als die in  $\alpha$ -Stellung verzweigten (Abb. 5).

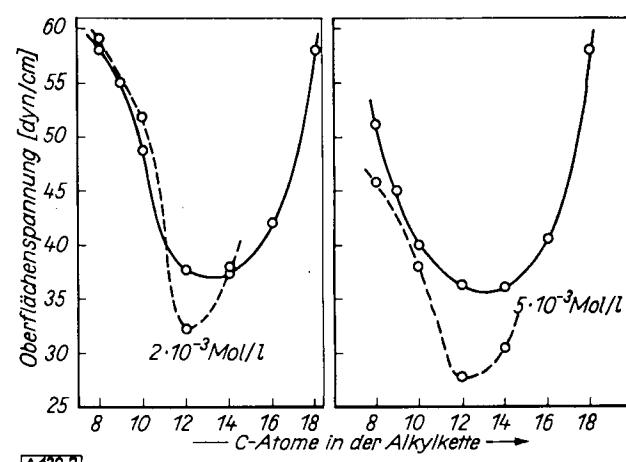
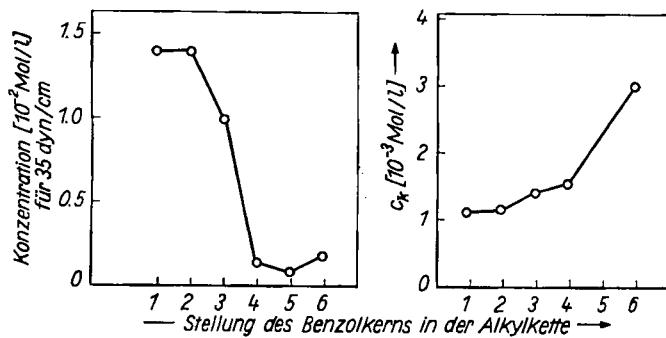


Abb. 7. Oberflächenspannung wässriger Lösungen von unverzweigten (—) und  $\beta$ -verzweigten (---) Na-p-Alkylbenzolsulfonaten bei 75 °C als Funktion der Alkylkettenlänge<sup>5)</sup>

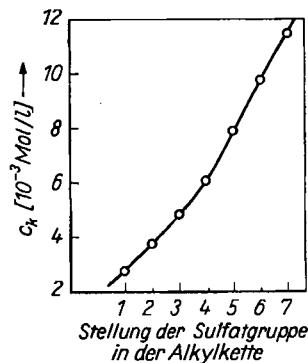
Die Oberflächenfilmbildung des  $\alpha$ -verzweigten Na-p-[n-Dodecyl-(6)]-benzolsulfonates ist offenbar besonders erschwert, da sie bis zur  $c_k$  nicht abgeschlossen ist. Oberhalb der kritischen Konzentration wird auch der Oberflächenfilm weiter ausgebildet. Entsprechend verringert sich die Oberflächenspannung 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 Konzentration<sup>7)</sup> und die Oberflächenaktivität<sup>8)</sup> an (Abb. 8). Das gleiche gilt für die Stellung der Sulfatgruppe bei den Na-n-Tetradecylsulfaten<sup>9)</sup> (Abb. 9).



[A 120.8]

Abb. 8. Oberflächenaktivität<sup>8)</sup> und kritische Micellbildungskonzentration  $c_k$ <sup>6,7)</sup> wäßriger Lösungen von isomeren Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten als Funktion der Stellung des Benzolkerns in der Alkylkette



[A 120.9]

Ähnlich wie bei Verlängerung der Alkylkette in Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten um eine Methylengruppentrifft auch bei Addition einer Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung des Alkylrestes sowohl eine Erniedrigung der Oberflächenspannung als auch der kritischen Micellbildungskonzentration ein<sup>10)</sup>, 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 <sup>-3</sup> 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  $\alpha$ -verzweigter und unverzweigter Na-p-Alkyl-benzolsulfonate bei 35–75 °C<sup>6,10)</sup>

<sup>7)</sup> D. B. Ludlum, J. physic. Chem. 60, 1240 [1956].  
<sup>8)</sup> F. Baumgartner, Ind. Engng. Chem. 46, 1349 [1954].  
<sup>9)</sup> P. A. Windsor: Solvent Properties of Amphiphilic Compounds; Butterworths Scientific Publications, London 1954.  
<sup>10)</sup> J. W. Gershman, J. physic. 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)<sup>11, 12)</sup>. Während

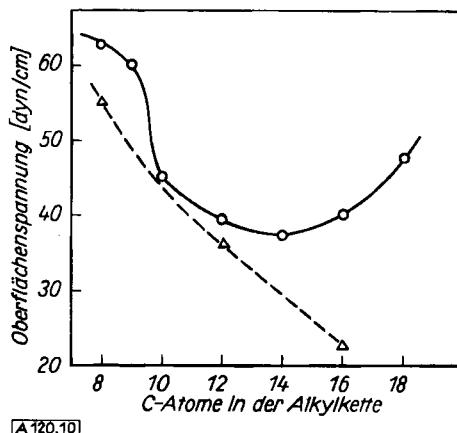


Abb. 10. Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten (—) und Na-1,4-Dialkyl-benzolsulfonaten (- - -) als Funktion der Alkylkettenlängen (Temperatur: 60 °C, Konzentration: 2,5 · 10<sup>-3</sup> Mol/l)<sup>6,11)</sup>

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 Oberflächenspannungerniedrigung.

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-C<sub>8</sub>-Verbindung Micell- und Ober-

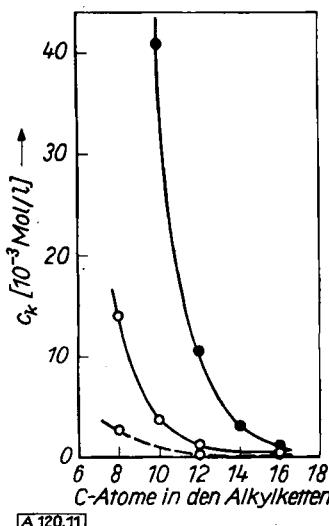


Abb. 11. Kritische Micellbildungskonzentration  $c_k$  wäßriger Lösungen von Na-n-Alkan-sulfonaten<sup>13)</sup> (●-●-●) bei 20–60 °C, Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten<sup>14)</sup> (○-○-○) bei 75 ° und Na-1,4-Dialkyl-benzolsulfonaten<sup>15)</sup> (---) bei 60 °C als Funktion der Alkylkettenlänge

[A 120.11]

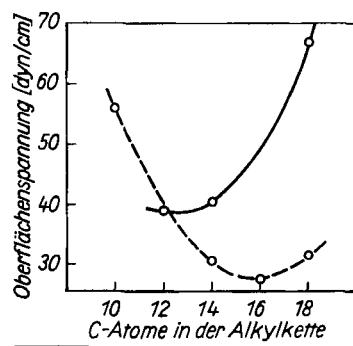
<sup>11)</sup> H. Köbel, D. Klamann u. E. Wagner, Vortrag beim III. Internat. Kongr. f. grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960; E. Wagner, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1957.

<sup>12)</sup> 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.

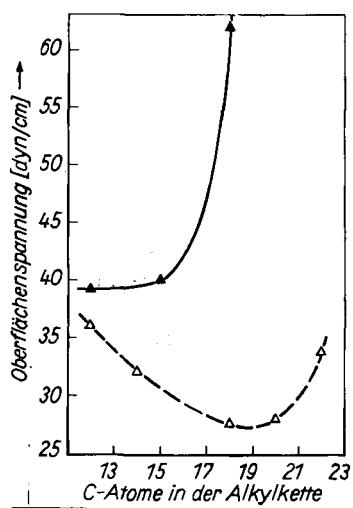
### 2.3 Na-Alkylsulfate

Die geradkettigen Na-Alkylsulfate haben bereits mit weniger als neun C-Atomen recht günstige oberflächenaktive Eigenschaften<sup>13)</sup>. Das Optimum der Oberflächenaktivität scheint bei einer Konzentration von 1 g/l etwa beim Na-n-Dodecylsulfat-(1) zu liegen<sup>14, 15)</sup>. Mit weiter zunehmender Kohlenstoffzahl steigt die Oberflächenspannung wiederum an (Abb. 12). Die Oberflächenspannung/log Konzentrations-Kurven nach Lange<sup>4)</sup> sowie Matuura und Mit-



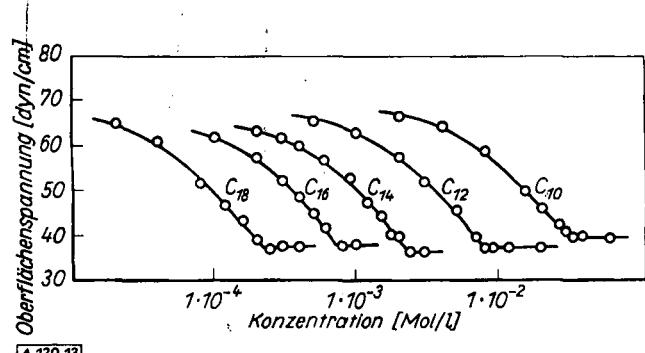
[A 120.12a]

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



[A 120.12b]

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



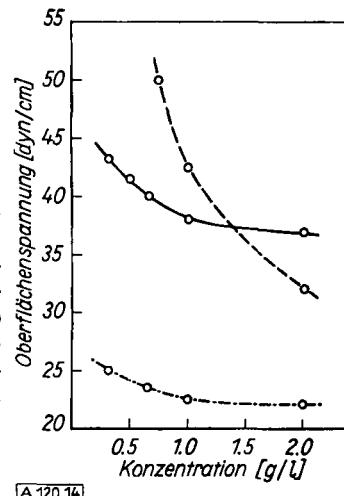
[A 120.13]

Abb. 13. Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Natrimum-n-Alkylsulfaten-(1) bei 50°C in Abhängigkeit vom log der Konzentration<sup>4)</sup>. C<sub>x</sub> = Zahl der C-Atome in der Alkylkette

<sup>13)</sup> K. H. Martens, Seifen-Ole-Fette-Wachse 70 (4), 49, 78 [1953].  
<sup>14)</sup> J. Meerkamp van Embden, Dissertat., Univ. Freiburg/Brsq. 1957.  
<sup>15)</sup> H. Machemer, Angew. Chem. 64, 213 [1952].

arbeitern<sup>16)</sup> 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 Alkylsulfate<sup>17)</sup> (Abb. 14).



[A 120.14]

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-monoverzweigten<sup>15)</sup> und den mehrfach verzweigten Na-Alkylsulfaten<sup>14)</sup> unter gleichen Bedingungen zu höheren Kohlenstoffzahlen verschoben (Abb. 12).

### 2.4 Auswertung

Der Einfluß der Konstitution auf Oberflächenaktivität und kritische Micellbildungskonzentration c<sub>k</sub> läßt sich durch Vergleich der homologen Reihen der Na-Alkylsulfate, Na-Alkansulfonate und Na-Alkyl-benzolsulfonate zeigen. Dabei ist die Abhängigkeit der c<sub>k</sub> von der Kettenlänge und Art des hydrophoben Molekülteils, von der Art und Stellung der ionischen hydrophilien 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 Alkyrest wirkt sich bekanntlich so aus, daß die Micellbildung mit steigender C-Zahl der Alkylgruppen unabhängig vom Verzweigungsgrad (Abb. 15) zunimmt. Diesen Zusammenhang hat J. Stauff<sup>18)</sup> durch die Gleichung  $\log c_k = A - B \cdot N$  wiedergegeben (Abb. 16). Darin ist N die Zahl der CH<sub>2</sub>-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 Seifen<sup>19)</sup>, Alkansulfonate<sup>19)</sup>, geradkettige und verzweigtkettige Alkylsulfate<sup>1, 14)</sup> und Alkyl-benzolsulfonate<sup>5)</sup>, so daß die c<sub>k</sub> im wesentlichen durch den hydrophoben Teil des Moleküls bestimmt wird (Benzolkern = 3–4 aliphat. C-Atome). Wenn die c<sub>k</sub> eines Homogenen experimentell ermittelt worden ist, so läßt sich die Zahl A und damit die c<sub>k</sub> für jedes Glied der homologen Reihe bei konstanter Temperatur berechnen.

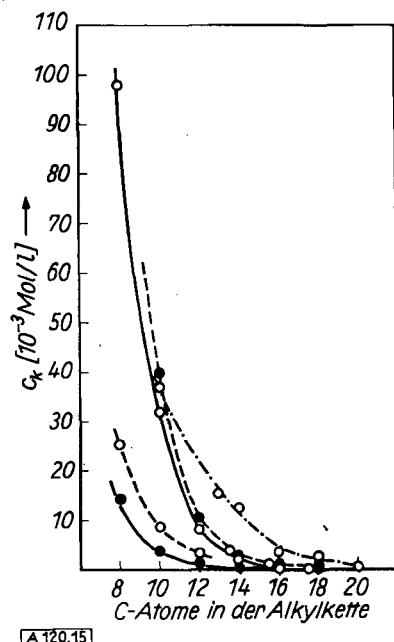
<sup>16)</sup> R. Matuura, K. Kimizuka u. S. Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan 31, 532 [1958].

<sup>17)</sup> H. Machemer, Melland Textilber. 40, 56, 174 [1959].

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

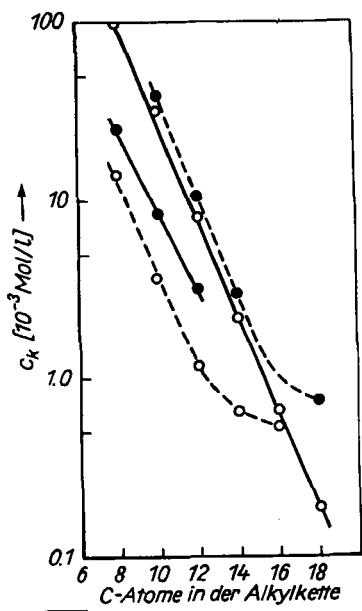
<sup>19)</sup> H. B. Klevens, J. Amer. Oil Chemists Soc. 30, 74 [1953].

Bei den gerad- und verzweigtkettigen 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).



[A 120.15]

Abb. 15.  $c_k$  wäßriger Lösungen von Na-n-Alkansulfonaten ( $\bullet-\bullet$ ) bei  $20-60^{\circ}\text{C}^{11}$ ), Na-n-Alkylsulfaten ( $\circ-\circ$ ) bei  $50^{\circ}\text{C}^{12}$ ), stark verzweigten Na-Alkylsulfaten ( $\circ-\cdots-\circ$ ) bei  $20^{\circ}\text{C}^{14}$ ), Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten ( $\bullet-\bullet$ ) bei  $75^{\circ}\text{C}^5$  und  $\beta$ -verzweigten Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten ( $\circ-\cdots-\circ$ ) bei  $75^{\circ}\text{C}^6$ ) als Funktion der Alkylkettenlänge



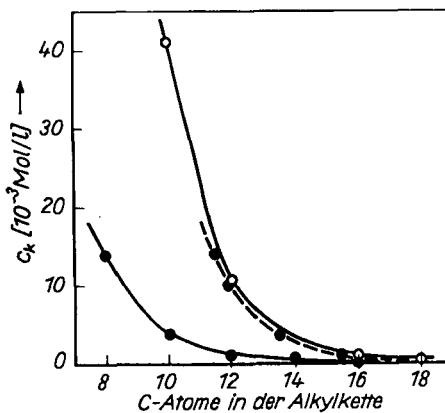
[A 120.16]

Abb. 16. Logarithmus der  $c_k$  wäßriger Lösungen von Na-n-Alkansulfonaten ( $\bullet-\bullet$ ) bei  $20-60^{\circ}\text{C}^{11}$ ), Na-n-Alkylsulfaten ( $\circ-\circ$ ) bei  $50^{\circ}\text{C}^{12}$ ), geradkettigen ( $\circ-\cdots-\circ$ ) und  $\beta$ -verzweigten ( $\bullet-\bullet$ ) Na-p-Alkyl-benzolsulfonaten bei  $75^{\circ}\text{C}^6$ ) als Funktion der Alkylkettenlänge

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 Alkansulfonate 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.

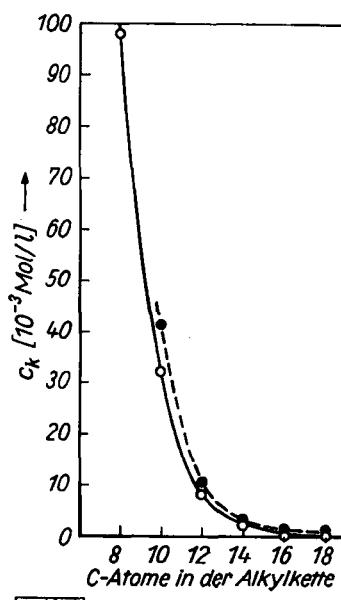
Weiter bewirkt eine Verzweigung bei den Alkylsulfaten eine Verschiebung des Oberflächenspannungs-Minimums zu höheren C-Zahlen (Abb. 12), während eine Alkylverzweigung bei den Alkyl-benzolsulfonaten dieses Minimum stärker ausprägt und etwas zu kleineren C-Zahlen verschiebt (Abb. 7), wodurch wieder der 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-Alkan-sulfonaten gleicher Alkylkettenlänge eine weit niedrigere  $c_k$ . Der Benzolkern entspricht bezüglich der Micellbildung einer Alkylkette von 3–4 C-Atomen und trägt damit zur



[A 120.17]

Abb. 17.  $c_k$  wäßriger Lösungen von Na-n-Alkansulfonaten ( $\circ-\circ$ ) bei  $20-60^{\circ}\text{C}^{12}$ ) und Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten ( $\bullet-\bullet$ ) bei  $75^{\circ}\text{C}^5$ ) als Funktion der Alkylkettenlänge. ( $\bullet-\cdots-\bullet$ ): Benzolkern als Kettenverlängerung um 3–4 C-Atome



[A 120.18]

Abb. 18.  $c_k$  wäßriger Lösungen von primären Na-n-Alkylsulfaten<sup>11</sup>) bei  $50^{\circ}\text{C}$  ( $\circ-\circ$ ) und primären Na-n-Alkan-sulfaten<sup>12</sup>) bei  $20-60^{\circ}\text{C}$  ( $\bullet-\cdots-\bullet$ ) als Funktion der Alkylkettenlänge

In Abb. 15 sind die  $c_k$ -Werte einiger Na-Alkansulfonate 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-

Verstärkung der hydrophoben Natur bei, worauf bereits Paquette, Lingafelter und Tartar<sup>20)</sup> 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. Klevenz<sup>19)</sup> die Längen der grenzflächenaktiven Ionen  $R-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^-$  und  $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$  als Bezugsgröße, so zeigt sich, daß der Brückensauerstoff der Sulfatgruppe einer Kettenverlängerung um eine  $\text{CH}_2$ -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 Oberflächenspannung<sup>21)</sup> 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

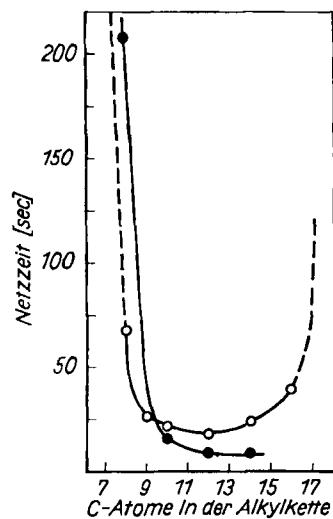


Abb. 19. Netzvermögen<sup>8)</sup> unverzweigter (-o-o-o-) und  $\beta$ -verzweigter (-●---●-) Na-p-Alkyl-benzolsulfonate als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur: 60 °C, Konzentration: 5·10⁻³ Mol/l)

[A 120.19]

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

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

<sup>21)</sup> E. Bartholomé u. K. Schaefer, Melland Textilber. 31, 427 [1950]; K. Schaefer, Z. Elektrochem. 59, 273 [1955].

Alkylrest	Benetzungszeit*) [sec]		
	10⁻³ Mol/l	3·10⁻³ Mol/l	5·10⁻³ 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-Tetrame-thyl-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-benzolsulfonaten<sup>8)</sup>

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

Bei in  $\beta$ -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  $\beta$ -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)<sup>7,8)</sup>. Diese Ergebnisse bestätigen unsere Vorstellungen vom Einfluß der Kettenverzweigung.

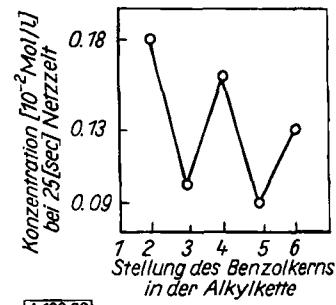
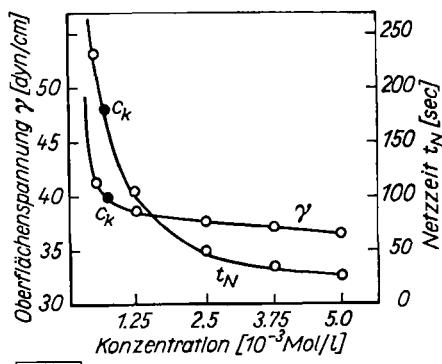


Abb. 20. Netzvermögen von wässrigen Lösungen isomerer Na-p-Dodecyl-benzolsulfonate bei 25 °C als Funktion der Stellung des Benzolkerns in der Alkylkette<sup>7,8)</sup>

[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



[A 120.21]

Abb. 21. Oberflächenspannung und Netzvermögen wässriger Lösungen von Na-p-(n-Tetradecyl)-benzolsulfonat bei  $60^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Konzentration<sup>6)</sup>

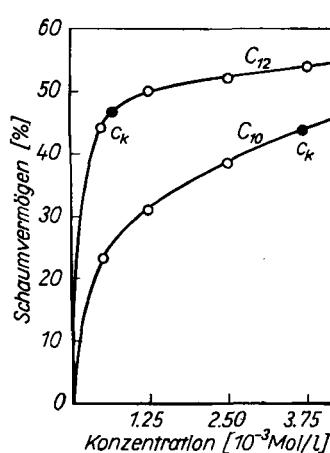
so scharf ausgeprägt wie bei der Oberflächenspannung und fällt auch nicht mit dem der  $c_k$  zusammen, sondern liegt bei höheren Konzentrationen. Verantwortlich hierfür scheint die Anwesenheit des Gewebes, das durch Adsorption die Simultan-Gleichgewichte Einzelion-Micelle und Einzelion-Oberflächenfilm (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<sup>3, 22)</sup>.

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<sup>14, 15)</sup>. Die in  $\beta$ -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)-benzolsulfonate (Abb. 22) haben die entsprechenden Konzentrationskurven



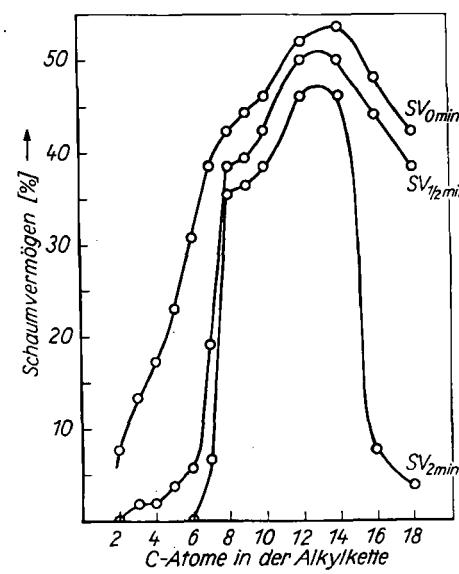
[A 120.22]

Abb. 22. Schaumvermögen wässriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei  $60^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Konzentration<sup>6)</sup>.  $C_k$  = Zahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette

<sup>22)</sup> 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 Schaumvermögen<sup>5)</sup>; 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 zeigen<sup>6)</sup>, daß das Schaumvermögen der kurzkettenen Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonate (Abb. 23)



[A 120.23]

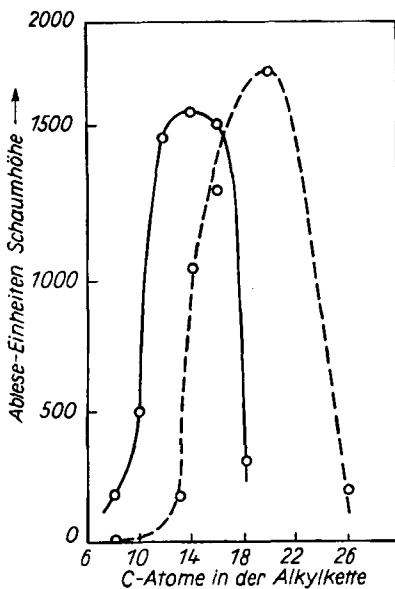
Abb. 23. Schaumvermögen wässriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten als Funktion der Alkylkettenlänge (Temperatur:  $60^\circ\text{C}$ , Konzentration:  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ )<sup>6)</sup>

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)-benzolsulfonaten ein Maximum<sup>9</sup>), 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 Schaumerfall 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 verschoben<sup>14)</sup>. 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-Zahlen<sup>14)</sup>.



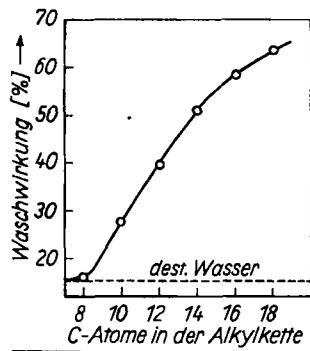
A 120.24

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

## 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<sup>5, 23)</sup> und der in β-Stellung verzweigten Na-Alkyl-benzolsulfonate<sup>5)</sup> mit steigender Alkylkettenlänge zu, ohne ein Optimum zu erreichen (Abb. 25). Dabei wird



A 120.25

Abb. 25. Waschwirkung wässriger Lösungen von Na-p-(n-Alkyl)-benzolsulfonaten bei 95 °C als Funktion der Alkylkettenlänge<sup>23)</sup>

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 sphenigen Baues weniger verzweigte als geradkettige Teilchen entfallen, d. h. es stehen bei den verzweigten Substanzen

<sup>23)</sup> H. Kölbel, D. Klamann u. V. Hopp, Vortrag beim III. Internat. Kongr. f. grenzflächenaktive Stoffe, Köln 1960; V. Hopp, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1958.

weniger hydrophile Gruppen pro Schmutzteilchen zur Verfügung, wodurch sich die schmutzablösende Wirkung verringert<sup>5).</sup> Die geradkettigen Monoalkyl-benzolsulfonate besitzen auch gegenüber den Dialkyl-benzolsulfonaten eine bessere Waschkraft<sup>24).</sup> Die Waschwirkung wird also von der Konstitution des hydrophoben Restes stark beeinflußt<sup>5, 11, 24).</sup>

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 starker werdender Verzweigung, denn die für einen bestimmten Waschwirkungswert erforderliche Konzentration steigt bei der Verlagerung des Benzolkerns vom Ende zur Mitte der Alkylkette an<sup>8).</sup> In gleicher Richtung verbessern sich Benetzungsvermögen und Oberflächenaktivität. Somit können zumindest bei den Na-Alkyl-benzolsulfonaten die Erniedrigung der Oberflächen-spannung 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]

<sup>24)</sup> F. V. Nevolin, G. J. Nikitchin u. A. D. Petrov, Parfumerie, Cosmetique Savons 2, No. 2 (Februar 1959).

## Zuschriften

### Fulven-eisen-carbonyle

Von Dr. ERWIN WEISS und Dr. W. HÜBEL

European Research Associates Brüssel

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

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

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

