

## SUMMARY

The acid NH-dissociation of Pthalocyanintetrasulfonate has been investigated. We found, that the monomer  $H_2PTS$  behaves as a moderately weak acid. The  $pK_a$ -value has been determined to 9,6. Due to steric and electrostatic hindrance of attack by hydroxide ion the reaction is surprisingly slow. The bimolecular rate constant is of the order of  $3 \cdot 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

---

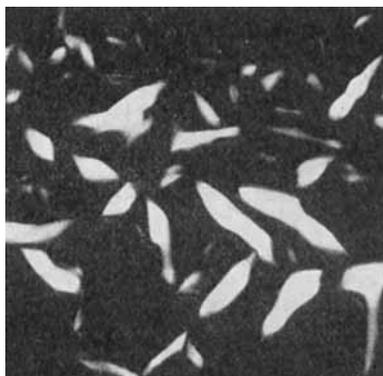
### 283. Phasenumwandlung in wässrigen Systemen der niedrigeren Polyäthylenoxid-Kondensate der Alkylphenole

Kurze Mitteilung

von **B. Miličević**

(3. X. 62)

Wie bekannt, bilden die als Emulgatoren oft verwendeten Kondensationsprodukte der Nonylphenole mit fünf bis sechs Äthylenoxideinheiten pro Tensidmolekel in wässrigen Systemen bei Zimmertemperatur relativ sehr beständige Emulsionen. Als Trübungspunkt solcher Systeme wird eine Temperatur unter  $0^\circ$  angegeben<sup>1)</sup>. Beim Erwärmen koaleszieren die Emulsionstropfen zu einem optisch anisotropen Koazervat, wie das auch von WESTON<sup>2)</sup> beim Lissapol N beobachtet wurde. Unter dem Polarisationsmikroskop lassen sich spindelförmige doppelbrechende Teilchen erkennen, welche als sog. Taktoide identifiziert werden können (s. Bild). Beim Abkühlen wird das Koazervat metastabil und kann wieder leicht in der Gleichgewichtsflüssigkeit emulgiert werden, wobei die Emulsionstropfen optisch isotrop sind.



*Taktoide aus 4-proz. wässriger Lösung von einem Kondensationsprodukt von Nonylphenol mit 5 Äthylenoxideinheiten. Maßstab 240:1*

<sup>1)</sup> R. L. MAYHEW & R. C. HYATT, J. Amer. Oil Chemist Soc. 29, 357 (1952).

<sup>2)</sup> C. D. WESTON, Hexagon Digest 1953, No. 13, S. 3.

Die Umwandlungs- bzw. Koaleszenz-Temperatur ist von der Mol-Verhältnis-Verteilung des Nonylphenol-Äthylenoxid-Kondensates abhängig und betrug bei dem von uns untersuchten Produkt mit einem stöchiometrischen Verhältnis von fünf Äthylenoxideinheiten pro Nonylphenol 40,9°. Bei der kalorimetrischen Verfolgung dieses Phänomens konnte zur Zeit die Ordnung der Umwandlung noch nicht sicher gestellt werden, aber es sollte sich nach der EHRENFEST'schen Klassifizierung<sup>3)</sup> um eine Umwandlung höherer als erster Ordnung handeln.

Das an sich thermodynamisch unerwartete Verhalten der Polyäthylenoxid-Kondensate gibt uns unter Einbezug anderer experimenteller Daten Anlass, im Sinne einer von ONSAGER<sup>4)</sup> aufgestellten Theorie zur folgenden Deutung des Verhaltens solcher Systeme zu gelangen. Die entsprechende Erklärung auf Grund der Potential-Kurven von VERWEY & OVERBECK<sup>5)</sup> wird bei dieser Gelegenheit nicht in Betracht gezogen.

In wässrigen Systemen mit niedrigeren Polyäthylenoxid-Kondensaten der Alkylphenole bilden sich, nach dem Überschreiten der kritischen Konzentration der Mizellenbildung<sup>6)</sup>, relativ grosse Mizellen<sup>7)</sup>, welche stark hydratisiert sind<sup>8)</sup> und mit der Temperaturerhöhung schnell wachsen<sup>9)</sup>, wobei je nach Bedingungen auch eine anisometrische Gestalt zu erwarten ist<sup>10)11)</sup>. Die Phasentrennung, die beim Trübungspunkt entsteht, kann nach der erwähnten ONSAGER'schen Theorie so verstanden werden, dass es mit dem durch Temperaturerhöhung verursachten Anwachsen der anisometrischen Mizellen zu einer gegenseitigen Behinderung in der Bewegungsfreiheit kommt, wobei sich das System aus Entropiegründen in zwei Phasen trennt: das emulgierte Koazervat reich an hydratisierten grossen Mizellen, und die Gleichgewichtsflüssigkeit mit wenig zurückgebliebenen Mizellen, deren wiedergewonnene Bewegungsfreiheit aber den notwendigen Entropiezuwachs für das ganze System liefert.

Die hohe Stabilität solcher Emulsionen unterhalb der Umwandlungstemperatur kann analog erklärt werden – die sonst thermodynamisch zu erwartende Koaleszenz der Emulsionstropfen<sup>12)</sup> bringt im betrachteten Fall eine Orientierung der Molekeln im Koazervat mit sich (Taktoide), und sie kann eben nur dann stattfinden, wenn die damit verbundene Entropieabnahme durch den wegen erhöhter Temperatur entstandenen Entropiezuwachs im ganzen System kompensiert werden kann.

Es ist zu vermuten, dass bei allen nichtionogenen Polyäthylenoxid-Tensiden ähnliches Verhalten zu erwarten ist, nur bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, entsprechend der vom Verhältnis des hydrophoben zum hydrophilen Teil der Tensidmolekel abhängigen Mizellengrösse<sup>11)</sup>.

CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, Zentrale für Applikationstechnik

<sup>3)</sup> P. EHRENFEST, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, 1933 Suppl. 75b.

<sup>4)</sup> L. ONSAGER, Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 627 (1949).

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. TH. G. OVERBECK in H. R. KRUYT's Colloid Science, Vol. I, S. 324–328, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1952.

<sup>6)</sup> L. HSIAO, H. N. DUNNING & P. B. LORENZ, J. physic. Chemistry 60, 657 (1956).

<sup>7)</sup> P. BECKER, J. Colloid Sci. 16, 49 (1961).

<sup>8)</sup> P. H. ELWORTHY & C. B. MACFARLANE, J. chem. Soc. 1962, 537.

<sup>9)</sup> C. W. DWIGGINS, JR. & R. J. BOLEN, J. physic. Chemistry 65, 1787 (1961).

<sup>10)</sup> C. A. J. HOEVE & G. C. BENSON, J. physic. Chemistry 67, 1149 (1957).

<sup>11)</sup> M. J. SCHICK, S. M. ATLAS & F. R. EIRICH, J. physic. Chemistry 66, 1326 (1962).

<sup>12)</sup> E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. 36, 397 (1940).