

## 17. Mizellenbildung in wässrigen Lösungen der sulfatierten Polyäthylenoxid-Kondensaten des Nonylphenols

von B. Miličević

(28. XI. 62)

*Einleitung.* Obwohl seit einiger Zeit als ionogene Tenside auch sulfatierte Polyäthylenoxid-Kondensate<sup>1)</sup> immer häufiger gebraucht werden, sind unseres Wissens bis jetzt nur die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Produkte eingehender untersucht worden<sup>2)</sup>. Die kolloidchemischen Eigenschaften solcher Systeme sind jedoch theoretisch von grossem Interesse, nicht zuletzt zum Vergleich mit den ziemlich gut bekannten Eigenschaften ihrer nicht-ionogenen Analoga<sup>3)</sup>.

Im folgenden ist die Bestimmung der kritischen Konzentration der Mizellenbildung (CMC) bei drei sulfatierten Nonylphenol-Polyäthylenoxid-Kondensaten (NP-R-S) beschrieben. Es handelt sich um Verbindungen mit zwei, fünf bzw. neun Äthylenoxid-Einheiten pro Tensid-Molekel (NP-2-S, NP-5-S und NP-9-S)<sup>4)</sup>, wobei die Sulfate als Ammoniumsalze vorlagen. Die untersuchten Substanzen wurden nicht fraktioniert, so dass sich alle gewonnenen Werte auf die entsprechenden Molverhältnis-Verteilungen<sup>5)</sup> beziehen.

Die CMC-Werte wurden ähnlich wie bei Nonylphenol-Polyäthylenoxid-Kondensaten (NP-R)<sup>6)</sup> 7) aus Oberflächenspannungsmessungen bestimmt. Als Kontrolle für die Phasentrennung bzw. das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze wurden Messungen der Impedanz angewendet.

*Untersuchungsmethodik.* Wie aus dem Verhalten anderer ionogener Tenside<sup>8)</sup> zu erwarten war, zeigen auch die wässrigen Lösungen der NP-R-S eine starke Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Alter der Flüssigkeitsoberfläche.

Um die Verfolgung dieser diffusionsabhängigen<sup>9)</sup> Erscheinung zu erleichtern, wurde ein übliches Interfacial-Tensiometer nach LECOMTE DU NOÛY<sup>10)</sup> in einen halbautomatischen Tensiographen umgebaut. Zu diesem Zweck wurde ein an das Tensiometer mechanisch gekoppeltes und durch stabilisierte Gleichspannung gespiesenes «Helipot»-Potentiometer an einen Kompensa-

1) Vgl. z. B.: N. SCHÖNFELDT, Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxides, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, GmbH, Stuttgart 1959.

2) R. G. BISTLINE JR., A. J. STIRTON, J. K. WEIL & E. W. MAURER, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *34*, 516 (1957); J. K. WEIL, A. J. STIRTON, R. G. BISTLINE JR. & E. W. MAURER, *ibid.* *36*, 241 (1959); W. C. SCHAR, M. H. PAULSON JR., F. N. BAUMGARTNER & E. J. WICKSON, *ibid.* *37*, 427 (1960).

3) B. MILIČEVIĆ, *Helv.* *45*, 2494 (1962).

4) Wir danken Herrn Dr. A. BERGER für die Zuverfügungstellung der von uns untersuchten Substanzen.

5) R. L. MAYHEW & R. C. HYATT, J. Amer. Oil Chemists' Soc. *29*, 357 (1952).

6) L. HSIAO, H. N. DUNNING & P. B. LORENZ, J. phys. Chemistry *60*, 657 (1956).

7) M. J. SCHICK, S. M. ATLAS & F. R. EIRICH, J. phys. Chemistry *66*, 1326 (1962).

8) R. M. REED & H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. *58*, 322 (1936); H. V. TARTAR, V. SIVERTZ & R. E. REITMEIER, *ibid.* *62*, 2375 (1940); G. C. NUTTING & F. A. LONG, *ibid.* *63*, 84 (1941).

9) A. F. H. WARD & L. TORDAI, J. chem. Physics *14*, 453 (1946).

10) A. KRÜSS, Optisch-Mechanische Werkstätten, Hamburg 1939.

tions-Schreiber angeschlossen<sup>11)</sup>. Auf diese Weise konnte jede am Nonius des Tensiometers abgelesene Gleichgewichtslage auch vom entsprechend eingestellten Schreiber registriert werden. Der durch einen Synchronmotor gewährleisteteste Papiervorschub des Schreibers ergab dann die Zeitachse. Die Messungen wurden auf die übliche Weise sukzessiv hintereinander durchgeführt, wobei, wie aus Fig. 1 zu entnehmen ist, die oberen Spitzen der gewonnenen Zickzackkurve jeweils den Wert der Oberflächenspannung zum entsprechenden Alter der Flüssigkeitsoberfläche angeben.

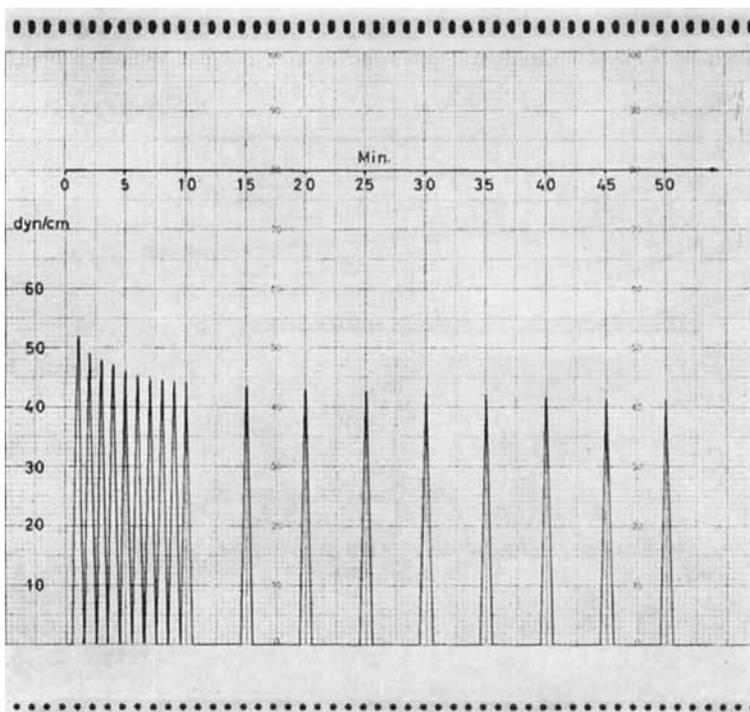


Fig. 1. *Abhängigkeit der Oberflächenspannung von dem Alter der Flüssigkeitsoberfläche bei wässriger Lösung eines sulfatierten Nonylphenol-Polyäthylenoxid-Kondensates*

Das Gefäß mit der zu messenden Flüssigkeit war wegen des ziemlich grossen, von der Verdunstung des Lösungsmittels stammenden Fehlers<sup>12)</sup> mit einer durchschnittlichen Kristallierschale zugedeckt und mit einem Wasserthermostat auf  $20,0^\circ \pm 0,1^\circ$  gehalten.

Da das Überschreiten der Löslichkeit bei den untersuchten Verbindungen visuell schwer festzustellen war, wurde zu diesem Zweck die Änderung der Impedanz in einem hochfrequenten Feld ausgenutzt<sup>13)</sup>. Als Messgerät wurde ein Hochfrequenztitrator mit einer Arbeitsfrequenz von 30 MHz<sup>14)</sup> angewendet. Gemessen wurde in einer Kapazitätzelle nach der sog. Wirkkomponenten-Methode<sup>13)</sup>, wobei die Temperatur von  $20,0^\circ \pm 0,5^\circ$  mittels einer in der Lösung befindlichen und mit Tetrachlorkohlenstoff durchspülten Glasspirale konstant gehalten wurde.

<sup>11)</sup> BECKMAN Helipot Multi Turn (25) Potentiometer von 100  $\Omega$ . Gleichspannung von 6 V aus dem PHILIPS Gleichspannungs-Stabilisator PE 4804. Schreiber: VARICORD 43, Photovolt Servo-Recorder.

<sup>12)</sup> J. R. HOMMELN, J. Colloid Sci. 14, 385 (1959).

<sup>13)</sup> Vgl. z. B.: K. CRUSE & R. HUBER, Hochfrequenztitration, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1957.

<sup>14)</sup> Type HFT 30C, WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTE GmbH, Weilheim/Obb.

*Versuchsergebnisse und Diskussion.* Als charakteristisches Beispiel für die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bei wässrigen Lösungen der NP-R-S können die in Fig. 2 gegebenen Kurven dienen. An den Kurven ist auch deutlich zu erkennen, dass die Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung nach dem Überschreiten des CMC-Wertes vollkommen verschwindet, wie das erstmalig bei der Untersuchung von Natriumdodecylsulfat oder Cetyltrimethylammoniumbromid bemerkt worden ist<sup>15)</sup>.

Obwohl der Endwert der Oberflächenspannung erst nach einer relativ langen Zeit (in gewissen Fällen nach über 10 Stunden) erreicht wird, wodurch messtechnische

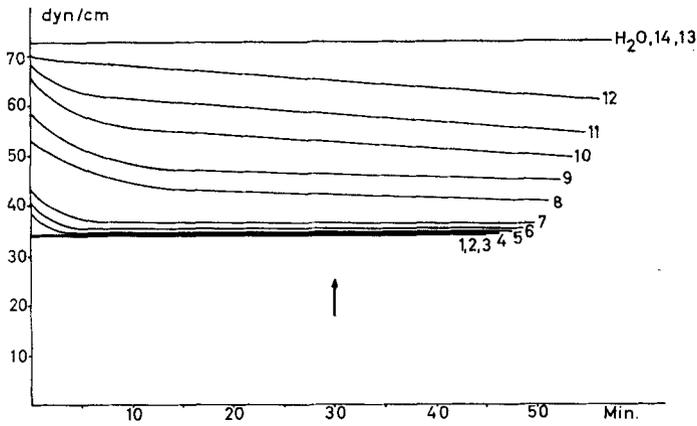


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bei NP-5-S-Lösungen bei folgenden Konzentrationen:

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\mu\text{Mol/l}$	896	717	538	358	179	89,6	71,7	53,8	35,8	17,9	8,96	4,48	0,90	0,45

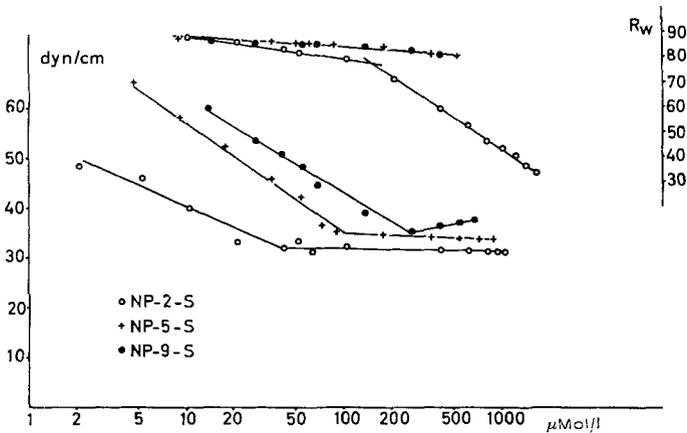


Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung und der Wirkkomponente der Impedanz (in relativen Einheiten) bei wässrigen Lösungen von NP-2-S, NP-5-S und NP-9-S

<sup>15)</sup> N. K. ADAM & H. L. SHUTE, Trans. Faraday Soc. 34, 758 (1938).

Probleme entstehen, sind in Fig. 3 die Werte der Oberflächenspannung für ein Oberflächenalter von 30 Minuten als Funktion der Konzentration aufgetragen. Dies bedingt keinen erheblichen Fehler in der Bestimmung des CMC-Wertes, da im Konzentrationsgebiet der CMC-Werte die Endwerte der Oberflächenspannung nach 30 Minuten praktisch schon erreicht sind.

Es kann noch bemerkt werden, dass, obwohl die Verbindungen nicht fraktioniert waren, die Neigungswinkeländerungen beim CMC-Wert ziemlich scharf sind. Bei Mischungen ist das sonst nicht der Fall<sup>7)</sup>, so dass auf eine verhältnismässig enge Molverhältnis-Verteilung<sup>16)</sup> bei den untersuchten Substanzen geschlossen werden kann, wie das übrigens durch molekulare Destillation der NP-R<sup>5)</sup> schon gezeigt worden ist.

Die Werte der Wirkkomponente der Impedanz ( $R_w$ ) sind ebenfalls in Fig. 3 aufgetragen. Für die beiden Verbindungen NP-5-S und NP-9-S fallen diese Werte auf eine Gerade. Bei Lösungen von NP-2-S liegen die Werte auf zwei sich schneidenden Geraden. Dieser Schnittpunkt kann zur Anzeigung des «Trübungspunktes» verwendet werden, denn die Lösungen der erstgenannten zwei Verbindungen, welche keinen Schnittpunkt aufweisen, sind in diesem Konzentrationsbereich vollkommen klar. Bei Lösungen der dritten Verbindung, von Konzentrationen über 200  $\mu$  Mol/l an, wurde dagegen eine zunehmende Trübung, nachher auch eine Ausfällung, beobachtet.

Im Gegensatz zu den NP-R-Lösungen ist der Trübungspunkt bei NP-R-S-Lösungen aber ganz anderer Natur. Bei Erhöhung der Temperatur klären sich nämlich bis dahin trübe Lösungen der NP-R-S wieder auf. Somit kann nicht mehr von einem Trübungspunkt der selben Art wie bei den NP-R die Rede sein. Beim Trübungspunkt der NP-R-S handelt es sich um eine Phasentrennung, die nicht wie bei nicht-ionogenen Tensiden durch das Anwachsen der Mizellen<sup>3)</sup>, sondern ähnlich wie bei anderen ionogenen Tensiden<sup>17)</sup> als Folge der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zustande kommt.

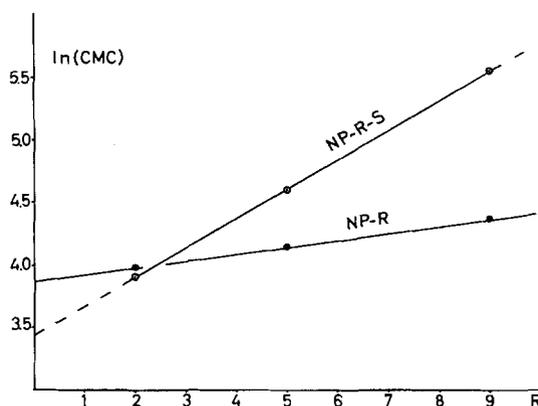


Fig. Abhängigkeit der CMC-Werte von der Anzahl ( $R$ ) der Äthylenoxid-Einheiten pro Tensid-Molekel bei Lösungen der NP-R-S (experimentell) und der NP-R (berechnet aus der Beziehung  $\ln(\text{CMC}) = 0,056 + 3, R87^6)$

<sup>16)</sup> P. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 62, 1561 (1940).

<sup>17)</sup> Vgl. z. B.: J. STAUFF, Kolloidchemie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960.

Wenn die aus Fig. 3 entnommenen CMC-Werte als Funktion der Zahl der Äthylenoxid-Einheiten pro Tensid-Molekel ( $R$ ) aufgetragen werden (Fig. 4), kann ebenfalls, wie bei den NP-R<sup>6)</sup>, eine Gleichung vom Typ  $\ln(\text{CMC}) = A R + B$  befriedigt werden, allerdings mit anderen Werten der Konstanten. Damit scheint die Ähnlichkeit der beiden Molekelarten sich auch auf den Mizellenaufbau auszuwirken. Andererseits müssen aber, wie das schon ausdrücklich betont wurde<sup>18)</sup>, die starken elektrostatischen Wechselwirkungen bei ionogenen Tensiden zu einer anderen Art von Mizellen führen, als es bei einer NP-R-Mizelle der Fall ist. Die Verschiedenheit der Natur der Trübungspunkte bei NP-R- und NP-R-S-Lösungen lässt das deutlich erkennen.

Es sei noch bemerkt, dass die Verschiebung des Trübungspunktes bzw. die Änderung der Grösse der nicht-ionogenen Mizellen durch Zugabe von ionogenen Tensiden<sup>19)</sup> eine weitgehende Analogie mit dem eben Diskutierten vermuten lässt: es bilden sich anstatt Mischmizellen<sup>20)</sup> zwar einheitliche Mizellen, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit ihren nicht-ionogenen Analoga beibehalten haben, aber deren wesentliche Natur doch vorwiegend von ihrem ionogenen Charakter abhängt.

#### SUMMARY

The critical micelle concentration of detergents composed of ethoxylated nonylphenyl sulfates has been determined by the surface tension method. Although the effect of ethylene oxide chain length on the critical micelle concentration follows a linear expression similar to that of non-ionic detergents, the influence of temperature on the cloud point suggests a basic difference between the micelles of ethoxylated nonylphenols and those of their sulfates.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,  
Zentrale für Applikationstechnik

<sup>18)</sup> I. REICH, *J. phys. Chemistry* **60**, 257 (1956); C. A. J. HOEVE & G. C. BENSON, *ibid.* **61**, 1149 (1957).

<sup>19)</sup> K. KURIYAMA, H. INOUE & T. NAKAGAWA, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **183**, 68 (1962).

<sup>20)</sup> T. NAKAGAWA & H. INOUE, *Nippon Kagaku Zasshi* **78**, 636 (1957).

## 18. Potentiometrische, polarographische und Elektronenspinresonanz Untersuchungen alkalischer Lösungen von Natriumdithionit

von B. Miličević und G. Eigenmann

(28. XI. 62)

**1. Einleitung.** – Wie es Arbeiten über die Geschwindigkeit des Austausches von <sup>33</sup>S zwischen SO<sub>2</sub> und Dithionit-Ionen<sup>1)</sup>, RAMAN-<sup>2)</sup> und RÖNTGEN-Untersuchungen<sup>3)</sup> sowie die Kinetik der Luftoxydation von Dithionit-Lösungen<sup>4)</sup> erwarten liessen, existiert in wässrigen Dithionit-Lösungen das Radikal-Ion SO<sub>2</sub><sup>•-</sup>:

<sup>1)</sup> H. B. VAN DER HEIJDE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 95 (1953).

<sup>2)</sup> A. SIMON & H. KÜCHLER, *Z. anorg. allg. Chem.* **260**, 161 (1949).

<sup>3)</sup> J. D. DUNITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 878 (1956).

<sup>4)</sup> R. G. RINGER, T. P. GORDON, D. M. MASON, R. R. SAKAIDA & W. H. CORCORAN, *J. phys. Chemistry* **64**, 573 (1960).