

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung
von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe
im ultravioletten Licht, VII¹⁾

**Über die Abhängigkeit der oberflächenaktiven
und waschtechnischen Eigenschaften
von über die Sulfochlorierung
erhältlichen Paraffinsulfonaten
von der Länge des hydrophoben Restes²⁾**

VON FRIEDRICH ASINGER und GERD RICHTER

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Paraffinsulfonaten, wie sie mit Hilfe der Sulfochlorierungsreaktion zugänglich sind, sind stark von der Länge des mit der hydrophilen Gruppe verbundenen hydrophoben Restes abhängig, eine Erscheinung, die auch Seifen, denen Fettsäuren verschiedener Kettenlänge zugrunde liegen, zeigen.

Die Oberflächenaktivität, gemessen an Hand der Netz Wirkung, steigt mit zunehmender Kettenlänge bis etwa zum Pentadekan an und fällt dann mit länger werdender Alkylgruppe wieder ab. Ganz analoge Erscheinungen stellen sich bei der Prüfung der Schaumwirkung der gleichen Sulfonate ein.

Auch die entfettende Wirkung für Wolle ist bei Paraffinsulfonaten von der Länge des hydrophoben Restes abhängig. In dem von uns untersuchten C-Zahlen-Bereich zeigen Sulfonate mit 15–18 Kohlenstoffatomen die beste Wirkung. Wie zu erwarten, verhalten sich in der Weißwäsche ebenfalls die Sulfonate aus den höhersiedenden Fraktionen am besten.

In den vorangegangenen Mitteilungen wurde der Einfluß des Sulfochlorierungsgrades auf das jeweilige Verhältnis von Mono- zu Disulfochloriden im Sulfochlorierungsprodukt bzw. die Beeinflussung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten durch Disulfonate gleicher Kettenlänge näher untersucht¹⁾. Es wurde dabei festgestellt, daß mit steigendem Umsetzungsgrad bei der Sulfochlorierung die Bildung von Di- und Polysulfochloriden immer mehr in

¹⁾ Vgl. VI. Mitt. dieses Journal; V. Mitt. dieses Journal.

²⁾ Diese Arbeit wurde in den Jahren 1939–1940 ausgeführt.

Erscheinung tritt, und daß ferner die zwei hydrophile Gruppen tragenden Disulfonate die oberflächenaktiven und waschtechnischen Wirkungen der Monosulfonate eindeutig nur dann verschlechtern, wenn die mittlere C-Zahl des hydrophoben Restes unterhalb einer gewissen noch nicht genau bestimmten Grenze liegt.

So ist die schlechte Beeinflussung der Netz-, Schaum- und Waschwirkung von Monosulfonaten, wie sie in den Mersolaten³⁾ vorliegen, die eine mittlere C-Zahl von etwa 14,5 aufweisen, durch Disulfonate gleicher mittlerer C-Zahl, falls diese in bestimmten Konzentrationen vorliegen, eindeutig feststellbar⁴⁾. Am Beispiel der Oktadekanmolekel liegen die Verhältnisse nicht mehr so klar. Hier kann man den Monosulfonaten sehr beträchtliche Mengen an für sich allein schlecht wirkenden Disulfonaten zusetzen, ohne daß in der oberflächenaktiven Wirkung und auch in der Weißwaschwirkung ein merklicher Abfall eintritt.

Technisch hat man es fast nie mit reinen individuellen Paraffinkohlenwasserstoffen, wie z. B. n-Oktadekan zu tun, sondern muß praktisch immer Gemische von solchen verarbeiten. So weist das aus dem Kogasin II der FISCHER-TROPSCH-Synthese mit Kobaltkatalysatoren stammende Kohlenwasserstoffgemisch einen Siedebereich von 230–320° auf und umfaßt die Paraffinkohlenwasserstoffe mit etwa 12–18 C-Atomen. Die aus solchen Kohlenwasserstoffgemischen nach Aufsättigung durch Hydrierung (Mepasin) durch Halbsulfochlorierung entstehenden Monosulfochloridgemische (Mersol H) liefern bei der Verseifung Sulfonatgemische (Mersolat H) mit verschiedener Kettenlänge des hydrophoben Restes, und es kann angenommen werden, daß die Wirkung von Sulfonaten aus einzelnen schmalen Fraktionen mit verschiedenen C-Zahlen unterschiedlich ist, und daß für die verschiedenen Sulfonate Verwendungsmöglichkeiten bestehen, für die sie jeweils das Beste darstellen, was mit Hilfe der Sulfochlorierungsreaktion aus Paraffinkohlenwasserstoffgemischen hergestellt werden kann.

³⁾ Unter Mersolate versteht man die Verseifungsprodukte von durch Halbsulfochlorierung (50proz. Umsatz bei der Sulfochlorierung) von Mepasin (durch katalytische Hydrierung von Kogasin II aufgesättigtes Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen vom Siedebereich 230–320°) hergestellten Sulfochloridgemischen mit Natronlauge nach Abtrennung von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen.

⁴⁾ Man geht deshalb bei der technischen Herstellung der Mersolate so vor, daß man die Bildung von Di- und Polysulfonaten in den Verseifungsprodukten von Mersolen (Sulfochlorierungsprodukte von Mepasin) weitgehend dadurch vermeidet, daß man sich bei der Sulfochlorierung des Mepasins mit einem Teilumsatz des Kohlenwasserstoffgemisches begnügt. (Halbsulfochlorierung-Mersol H.) Vgl. DRP. 715 747 (1942), F. P. 853 686 (1940) F. ASINGER.

Es ist deshalb auch aus praktischen Gründen von Interesse, die im Mepasin vorliegenden Paraffinkohlenwasserstoff-Gemische durch Destillation in verschiedene Schnitte mit steigendem Molgewicht zu zerlegen und dann die Eigenschaften der aus solchen Fraktionen über die Sulfochlorierungsreaktion herstellbaren Sulfonate zu untersuchen.

Es ist schon lange bekannt, daß die Wirkung von Seifen, denen Fettsäuren verschiedener Kettenlängen zugrunde liegen, sehr verschieden ist.

Eine starke Abhängigkeit der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften besteht auch bei Sulfonaten aus Kohlenwasserstoff-Fractionen verschiedener Siedebereiche. Zerlegt man z. B. ein von

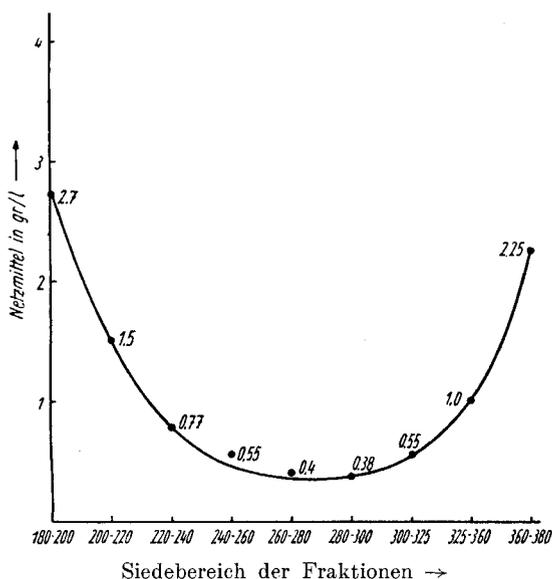


Abb. 1. Abhängigkeit der Netzwirkung von Mersolaten vom Siedebereich des Ausgangsmepasins

200–320° siedendes Mepasin in 20°-Fraktionen, stellt aus den einzelnen Kohlenwasserstoffgemischen jeweils über die „Halbsulfochloridstufe“ das betreffende Sulfonat dar und prüft die Sulfonate vergleichend miteinander in bezug auf ihre Netz-, Schaum- und Waschwirkung, dann findet man eine starke Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Kettenlänge des hydrophoben Restes gegeben durch den Siedebereich der einzelnen Fraktionen.

In der Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Netzwirkung von Mersolaten vom Siedebereich des Ausgangsmepasins dargestellt⁵⁾. Auf der Abszisse ist der Siedebereich der jeweiligen Kohlenwasserstoff-Fraktion aus Mepasin angegeben, die als Ausgangsprodukt für die Sulfochlorierung verwendet wurde. Auf der Ordinate sind die g Netzmittel angegeben, die im Liter destilliertem Wasser aufgelöst werden müssen, damit ein auf

⁵⁾ Über die Definition und Messung der Netzwirkung von kapillaraktiven Substanzen, wie sie von uns durchgeführt wurde, vgl. VI. Mitt. dieses Journal, siehe auch dort Fußnote ⁶⁾.

die Netzmittellösung aufgelegtes und durch Überstülpen mit einem Trichter in die Lösung eingetauchtes Scheibchen aus Baumwollstoff besonderer Art (3 cm ø) in 120 sec. zu Boden sinkt.

Man erkennt daraus, daß immer weniger Netzmittel nötig ist, um die gleiche Wirkung hervorzubringen, in dem Maße wie die C-Zahl des hydrophoben Restes ansteigt, bis bei einem Siedebereich der Fraktion von 260–300°, entsprechend einer mittleren C-Zahl von etwa 16, die am besten netzenden Sulfonate erhalten werden. Die Sulfonate wurden jeweils in kochsalzfreier Form verwendet. Die Befreiung vom Kochsalz wurde durch Extraktion mit Methanol erreicht.

Die Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Schaumwirkung von Mersolaten vom Siedebereich des Ausgangsmepasins. Auf der Abszisse ist wieder der Siedebereich der Fraktionen aufgetragen, während auf der Ordinate die Schaummengung in cm³ angegeben ist, die 0,5, 2 bzw. 5 Minuten nach der Schaumerzeugung abgelesen werden kann. Die Schaumerzeugung erfolgte bei einer Temperatur von 70° mit einem normierten Schaumschläger in einem graduierten Glaszylinder⁶⁾.

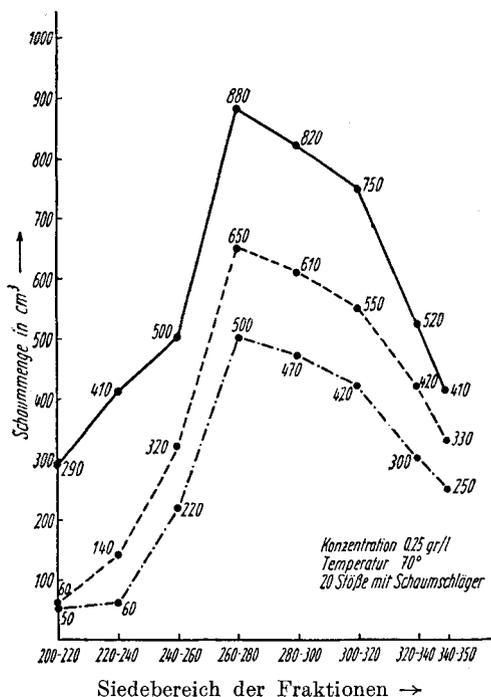


Abb. 2. Abhängigkeit der Schaumwirkung von Mersolaten vom Siedebereich des Ausgangsmepasins.
 — Schaumhöhe 0,5 Min. nach Schaumerz.
 - - - Schaumhöhe 2 Min. nach Schaumerz.
 - · - Schaumhöhe 5 Min. nach Schaumerz.

Die beste Schaumwirkung tritt bei der Fraktion von 260–280° entsprechend einer mittleren C-Zahl von 15 auf.

Die Prüfung des Entfettungsvermögens der einzelnen Sulfonate bei Wolle, gemessen in % Entfettung unter Verwendung von künstlich mit

⁶⁾ Über die Prüfung des Schaumvermögens von Sulfonaten vgl. VI. Mitt. dieses Journal, siehe auch dort Fußnote ⁹⁾ und ¹⁰⁾.

Olivensöl und einem Sudanfarbstoff geschmälzter Wolle als Testmaterial⁷⁾, ergab die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte⁸⁾.

Siedebereich der Kohlenwasserstoff-Fraktion, die dem Sulfonat zugrunde lag	% entfettende Wirkung bei Wolle
200—220	18
220—240	24
240—260	43
260—280	74
280—300	74
300—320	74

Daraus ergibt sich, daß die Sulfonate mit 15—18 C-Atomen etwa gleiche und in dem von uns untersuchten C-Zahlen-Bereich die besten Wirkungen zeigen.

Die Resultate, die wir bei der Prüfung des Weißwaschvermögens der Sulfonate aus den einzelnen Fraktionen erhielten, sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt⁹⁾.

Die Aufhellungsgrade sind ein Maß für die Reinigungswirkung der einzelnen Sulfonate.

Wie zu erwarten, verhalten sich in der Weißwäsche die Sulfonate aus den höhersiedenden Fraktionen am besten.

Durchführung der Wäsche	Fraktionen, die den Sulfonaten zugrunde lagen					
	200—220	220—240	240—260	260—280	280—300	300—320
Dest. Wasser rein						
Aufhellungsgrade bei 1 g/l	11,5	26,2	32,7	36,0	65,2	66,7
Aufhellungsgrade bei 2 g/l	30,8	34,4	60,0	58,4	59,0	60,5
Dest. Wasser mit 2 g Soda/l						
Aufhellungsgrade bei 0,5 g/l	40,7	51,7	66,8	78,2	84,1	68,1
Dest. Wasser mit 1 g Soda/l						
Aufhellungsgrade bei 1 g/l	47,5	63,5	65,3	69,2	71,2	64,8
Wasser von 15° DH mit 2 g Soda/l und 0,5 g Substanz/l	28,0	42,9	50,6	54,4	55,9	62,3
und 1 g Substanz/l	37,8	54,0	60,8	69,1	74,4	66,2

⁷⁾ Über die Prüfung des Entfettungsvermögens von Sulfonaten vgl. VI. Mitt. dieses Journal, vgl. dort auch Fußnote ¹⁵⁾.

⁸⁾ Eingehenderes Versuchsmaterial ist uns durch die Kriegseinwirkung verlorengegangen.

⁹⁾ Über die Ausführung der Prüfmethode unter Verwendung von künstlich mit Straßenschmutz, Talg und Mineralöl angeschnittener Baumwolle und die Messung des Aufhellungsgrades vgl. VI. Mitt. dieses Journal, siehe dort auch Fußnote ¹⁰⁾.

Leuna, Hauptlaboratorium der Leuna-Werke.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1955.