

Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften wässriger Systeme

Natrium Alkylsulfat/p-Toluidinhydrochlorid

Von WŁODZIMIERZ ZWIERZYKOWSKI

Mit 6 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Im Zusammenhang mit der früher bearbeiteten konduktometrischen Titration oberflächenaktiver Substanzen mit p-Toluidinhydrochlorid¹⁾ wurde die physikalisch-chemische Analyse des Systems Alkylsulfat/p-Toluidinhydrochlorid durch Bestimmung der Leitfähigkeit, Viskosität und deren Abweichungen von der Addierbarkeit durchgeführt. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die untersuchten Systeme als „irrationelle“ angenommen, was bedeutet, daß die charakteristischen Punkte, also die Extrema auf den Kurven der physikalisch-chemischen Eigenschaften — Zusammensetzung des Systems, einer stöchiometrischen Zusammensetzung der in der Lösung sich bildenden Verbindungen nicht entsprechen.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Arbeiten aus dem Gebiet der Synthese und Analyse grenzflächenaktiver Substanzen veröffentlicht. Es gibt auch viele Mitteilungen betreffs physikalisch-chemischer Eigenschaften des Systems grenzflächenaktive Substanz/Wasser. Weniger untersucht wurden diese Eigenschaften in Systemen, in welchen solche Substanzen mit anderen Verbindungen im wässrigen Medium reagieren können. Die physikalisch-chemische Analyse der zuletzt erwähnten Systeme könnte aber zur Bearbeitung einer quantitativen Analysenmethode grenzflächenaktiver Substanzen sehr nützlich sein. Diese Möglichkeit haben wir während der Verfolgung von elektrischer Leitfähigkeit wässriger Systeme grenzflächenaktive Substanz/p-Toluidinhydrochlorid festgestellt¹⁾. Die Wahl dieses Systems war dadurch bedingt, daß T. U. MARRON und J. SCHIFFERLI²⁾ p-Toluidinhydrochlorid schon im Jahre 1946 zur Bestimmung von Alkylarylsulfonaten angewandt

¹⁾ H. NIEWIADOMSKI, W. ZWIERZYKOWSKI u. M. PŁOSZYŃSKI, *Chemia Analit.* **4**, 995 (1959).

²⁾ T. U. MARRON u. J. SCHIFFERLI, *Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed.* **18**, 49 (1946).

haben. Später haben H. STÜPEL und A. v. SEGESSER³⁾ wie auch R. WICKBOLD⁴⁾ festgestellt, daß mit Hilfe dieses Reagenzes auch andere anionaktive Substanzen quantitativ untersucht werden können.

Grundlage eines jeden physikalisch-chemischen Analysenverfahrens ist die Untersuchung der funktionellen Beziehung zwischen den Zahlenwerten der physikalischen Eigenschaften des Systems und seinen Zustandsgrößen. Wenn man sich auf eine beliebige Eigenschaft ε beschränkt, und von allen möglichen Zustandsgrößen nur die Zusammensetzung x , Temperatur t und den Druck p wählt, dann kann die gesuchte Beziehung für ein aus k Komponenten bestehendes System, in dem es also $k-1$ unabhängige Konzentrationen gibt, mit der folgenden Gleichung gegeben werden:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, t, p, \varepsilon) = 0. \quad (1)$$

Im hier besprochenen Fall besteht das System aus zwei Komponenten: grenzflächenaktive Substanz p-Toluidinhydrochlorid. Bei der Annahme, daß Temperatur und Druck konstant bleiben, kann die Beziehung zwischen der physikalischen Größe ε des Zweikomponentensystems und der Zusammensetzung wie folgt formuliert werden:

$$f(x, \varepsilon) = 0. \quad (2)$$

Wenn nun die Zahlenwerte der gewählten physikalischen Eigenschaft bei einer Reihe von Systemen mit variabler Zusammensetzung gemessen werden, kann man experimentelle Daten erhalten, welche die Änderung der untersuchten Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vorstellen:

$$\varepsilon = f(x). \quad (3)$$

Von den elektrischen Eigenschaften eines flüssigen Systems wird oft der elektrische Widerstand als eine Funktion der Zusammensetzung untersucht. Sein reziproker Wert, d. h. die Leitfähigkeit weist eine bedeutende Empfindlichkeit auf die im System stattfindenden chemischen Veränderungen auf. Als Beispiel der Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen zu analytischen Zwecken dient die bekannte konduktometrische Titration von Säuren und Basen.

Die Analyse des Verlaufes von konduktometrischen Titrationskurven anorganischer Substanzen führte, bei Annahme, daß p-Toluidinhydrochlorid und grenzflächenaktive Substanz sich wie Elektrolyte ver-

³⁾ H. STÜPEL u. A. v. SEGESSER, *Helv. Chim. Acta* **34**, 1362 (1951).

⁴⁾ R. WICKBOLD, *Fette u. Seifen* **57**, 164 (1955).

halten, zur Folgerung, daß keine sichtbaren Effekte auf den mit der Gleichung

$$\kappa = f(x) \quad (4)$$

gegebenen Kurven zu erwarten sind. Jedoch die Berücksichtigung, daß grenzflächenaktive Substanzen kolloide Elektrolyte sind, ließ mit einem anderen Verlauf dieser Kurve rechnen. In Rücksicht auf den Literaturangabenmangel betreffs analoger Untersuchungen, konnten nur Versuche dieses Problem beantworten.

Während der Leitfähigkeitsmessungen des Systems grenzflächenaktive Substanz p-Toluidinhydrochlorid ermittelte Kurven $\kappa = f(x)$ sind auf den Abb. 1, 2, 3 gegeben. Diese Kurven weisen ein Leitfähigkeitsminimum auf, dessen Größe nur im Sinne der Deutlichkeit wichtig ist. Als Widerstandsmaximum betrachtet, beträgt es mindestens einige oder Zehner-Einheiten Ω . Die Menge vom p-Toluidinhydrochlorid bestimmt das Quantum der in der Probe anwesenden aktiven Substanz.

Es wurden grenzflächenaktive Verbindungen wie Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate und Alkylsulfonate untersucht. Einwaagen von 0,5–3 g aktiver Substanz wurden in 50 ml destilliertem Wasser aufgelöst und mit frisch zubereitetem 1 N p-Toluidinhydrochlorid titriert. Als Titrationsendpunkt hat man das Leitfähigkeitsminimum der Lösungen angenommen. Es wurden blanke Platineintauchelektroden angewandt. Platinelektroden mit Platinschwarz verursachten Genauigkeitserniedrigung der Bestimmungen, was auf die größere Adsorptionsfähigkeit grenzflächenaktiver Substanzen auf diesen Elektroden zurückzuführen ist. Bei den Messungen bediente man sich eines Konduktometers tschechoslowakischer Firma „Chirana“.

Die Messungen bewiesen, daß die Menge von verbrauchtem p-Toluidinhydrochlorid im Leitfähigkeitsminimum der Quantität der reinen grenzflächenaktiven Substanz in der Probe proportional ist, d. h.

$$v = K \cdot A$$

v = Volumen 1 N p-Toluidinhydrochlorid in ml, K = Konstante, A = aktive Substanz in Gramm.

Das Leitfähigkeitsminimum entspricht nicht einer äquivalenten Ab-sättigung der beiden Komponente. In einem weiten Konzentrationsbereich der untersuchten Substanzen (0,5–3 g/50 ml H_2O) läßt sich eine Abweichung von der linearen Beziehung $v = f(A)$ beobachten.

Der Gebrauch dieser Methode wie auch einer jeden physikalisch-chemischen Methode, die man indirekt anwendet, kann in sich die Quelle beträchtlicher Fehler verbergen. Deshalb sollte man die beschrie-

bene konduktometrische Methode am besten als eine Vergleichsmethode, also durch Anfertigen von Kalibrationskurven anwenden. Bei solchem Verfahren werden die Resultate durch Abweichungen vom linearen Verlauf der Funktion $v = f(A)$ nicht beeinflusst.

Die vorgeschlagene Methode scheint bei Serienanalysen, bei welchen die qualitative Zusammensetzung bekannt und der quantitative Anteil einzelner Komponente ähnlich sind, sehr nützlich zu sein.

Es sollte noch betont werden, daß die beschriebene physikalisch-chemische Methode nicht nur die analytische Ermittlung der Zusammen-

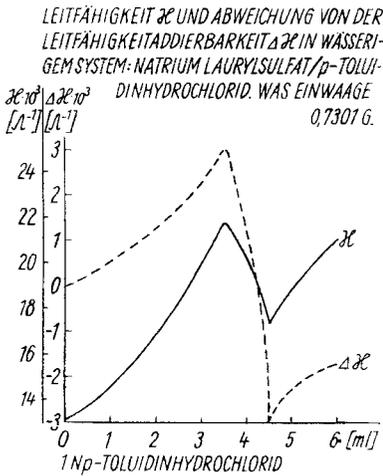


Abb. 1

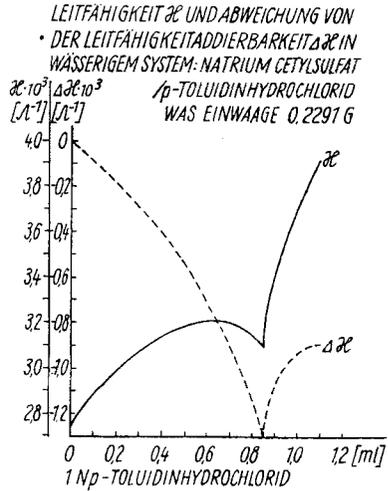


Abb. 2

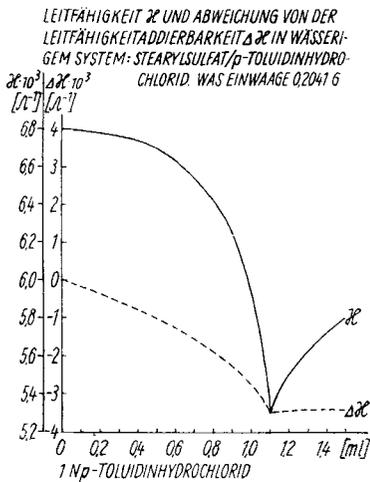


Abb. 3

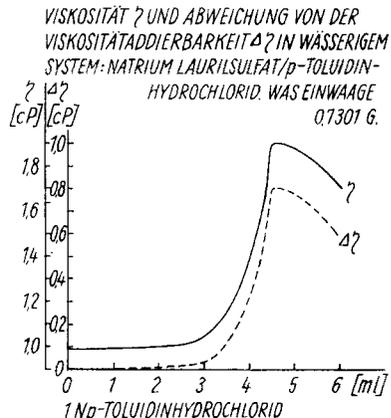


Abb. 4

setzung verschiedener Systeme ermöglicht. Sie ist auch eine wertvolle Methode bei der Untersuchung der Prozesse, welche in diesem System stattfinden, was von großer Bedeutung für theoretische Erwägungen ist. Hierzu müssen jedoch noch andere physikalische Größen bestimmt werden. Aus diesem Anlaß wurden die Dichte- und Viskositätsänderungen wässriger Systeme: anionaktive Substanz p-Toluidinhydrochlorid untersucht. Es ließen sich keine merkbaren Änderungen der Dichte beobachten. Die Kurven Viskosität–Quantität der zugegebenen p-Toluidinhydrochloridlösung verlaufen dagegen mit einem Maximum, welches mit dem Leitfähigkeitsminimum übereinstimmt. Abb. 1–6.

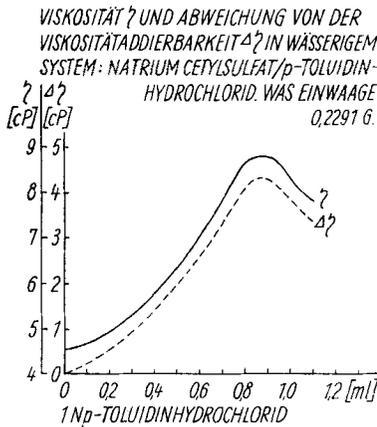


Abb. 5

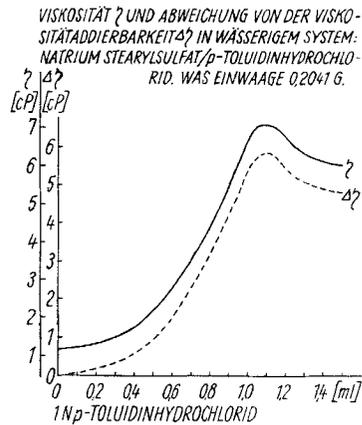


Abb. 6

Aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die Bildung gewisser Komplexe, welche eine Viskositätssteigerung verursachen, gleichzeitig die Ionenbeweglichkeit herabsetzt und so das Leitfähigkeitsminimum hervorruft.

Zur Kennzeichnung der Zusammenwirkung grenzflächenaktiver Substanzen mit p-Toluidinhydrochlorid in wässrigen Lösungen wurden die Addierbarkeitsabweichungen der gemessenen physikalischen Größen, wie elektrische Leitfähigkeit und Viskosität, errechnet. Diese Abweichungen sollen, der Meinung einiger Autoren⁵⁾ nach, die Zusammenwirkung der Komponente in Lösungen besser wiedergeben, als die Funktion $\epsilon = f(x)$.

Die Abweichung der physikalischen Größen von der Addierbarkeit wurde mittels folgender Gleichung, bei Annahme der Addierbarkeit

⁵⁾ A. E. LUCKIJ u. E. M. OBUCHOWA, Ж. Ф. X. **33**, 2397 (1959).

gegenüber den Volumenprozenten der Ausgangslösungen, berechnet

$$\Delta \varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2} - \sum_1^2 x_i \varepsilon_i \quad (5)$$

$\Delta \varepsilon_{1,2}$ = Addierbarkeitsabweichung,

$\varepsilon_{1,2}$ = Wert der gemessenen physikalischen Größe des Systems,

x_i = Konzentration ausgedrückt in Volumenprozenten der Ausgangslösungen,

ε_i = Wert der physikalischen Größe der Ausgangslösungen.

Die Funktionen der Addierbarkeitsabweichungen der Leitfähigkeit $\Delta \kappa = f(x)$ und Viskosität $\Delta \eta = f(x)$ sind in den Abb. 1–6 zu ersehen. Die Betrachtung dieser Kurven führt zur Folgerung, daß die Systeme grenzflächenaktive Substanz/p-Toluidinhydrochlorid den sogenannten „irrationellen Systemen“ angehören, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die charakteristischen Punkte (Extrema) auf den Kurven als Resultat der Zusammenwirkung der Komponente in der Lösung angenommen werden, jedoch die Lage dieser Punkte kann keineswegs zur Kennzeichnung der Zusammensetzung dieser entstehenden Verbindungen herangezogen werden. Anders gesagt, die Gestalt dieser Kurven ist im hier besprochenen Falle das Ergebnis der Interferenz von physikalischen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen und der Substanzen, aus welchen sie gebildet werden. Die beträchtliche Verschiebung der Extrema auf den Leitfähigkeits- und Viskositätskurven gegenüber der Zusammensetzung der wahrscheinlichsten Verbindung von einem Molverhältnis 1:1, wie es die Autoren der klassischen p-Toluidinmethode²⁾³⁾⁴⁾ annehmen, ist ein Beweis für die Zusammenwirkung des entstehenden Komplexes mit den ursprünglichen Bestandteilen der Lösung.

Die Lage des Viskositätsextremums ist von der Art der Mitwirkung der gelösten Substanzen, wie auch von der Viskosität der an der Reaktion beteiligten Substanzen und ihrer Assoziationsprodukte abhängig. In diesem Falle wird wahrscheinlich die Assoziation des Komplexes, d. h. des p-Toluidinalkylsulfates mit p-Toluidinhydrochlorid ausschlaggebend sein, wofür die Verschiebung des Molverhältnisses zugunsten des letzteren zeugt.

Die Tatsache, daß die Leitfähigkeit meistens kleinere Werte als die Addierbarkeitsfunktion aufweist, deutet auf die Verminderung der Konzentration von freien Ionen in der Lösung, oder auf die Bildung von Komplexionen.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß die Kurven physikalische Eigenschaft – Zusammensetzung eine große Zusammenwirkung der Bestandteile in der Lösung beweisen. Der Kurvenverlauf bietet aber keine Möglichkeit die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen

festzustellen. Zur Erklärung der Art der Kräfte, welche in diesen Systemen auftreten, ist die Untersuchung von Temperatureinflüssen auf den Verlauf der Funktionen κ , η , $\Delta\kappa$, $\Delta\eta$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung unbedingt. Die Änderung der Lage der Maximen durch Temperatureinfluß kann Hinweise über die Art der Verbindungen geben, welche in der Lösung auftreten, wie auch über energetische Größen, welche die Zusammenwirkung der Bestandteile des Systems kennzeichnen.

Gdańsk (Polen), Institut für Fett-Technologie an der Technischen Hochschule Gdańsk.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1961.