

Tetralinsulfonsäuren und ihre Salze. II

**Die Oberflächenspannung von Sulfonsäuren  
und ihren Salzen**

VON JAN KLOUBEK UND PETR KONDELÍK

Mit 6 Abbildungen

**Inhaltsübersicht**

Es wurde der Einfluß von verschiedenen Kationen auf die Oberflächenspannung in Lösungen von Salzen der 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure ermittelt und die Resultate mit Rücksicht auf die Struktur der Oberflächenschicht der Lösungen gewertet. Ihrer Wirkung nach wurden die Kationen in drei Klassen eingereiht. Um den Einfluß der Struktur des hydrophoben Teiles des Moleküls der aktiven Komponente der Lösung auf die Oberflächenspannung klarzulegen, wurden einige Derivate der Naphthalinsulfonsäure untersucht und die Resultate mit der Wirkung von Alkylsulfaten verglichen.

---

Die Oberflächenspannung spielt eine bedeutende Rolle in einer Reihe von technischen Prozessen, wie z. B. in der Flotation. Im Flotationsschlamm können neben oberflächenaktiven Stoffen (OAS) verschiedene anorganische Ionen anwesend sein, wobei einige von diesen bedeutenden Mengen zwecks Aktivierung oder Depression von Mineralien zugegeben werden können. Aus diesem Grunde befaßten wir uns mit der Frage, in welchem Ausmaße verschiedene Kationen in den Salzen derselben anionaktiven Verbindung die Oberflächenspannung der Lösungen beeinflussen. Zu dieser Untersuchung wählten wir als Modelverbindung die 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure.

In der Literatur findet sich eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Einfluß von Ionen mit entgegengesetzter Ladung auf die wirksame Komponente des OAS befassen. Meistens wurde die Änderung der kritischen Konzentration der OAS-Mizellenbildung nach Zugabe verschiedener anorganischer Salze verfolgt. In diesen Fällen aber war in dem untersuchten System eine Ionenmischung enthalten, die die Bewertung der Wirkung des untersuchten Ions erschwerte. Lösungen von reinen Salzen von oberflächenaktiven Stoffen wurden in wenigen Arbeiten untersucht. Die größte Auf-

merksamkeit wurde bisher den Alkylsulfaten gewidmet. Es wurde z. B. gefunden, daß Salze zweiwertiger Kationen bei der Dodecylschwefelsäure bei gleicher Konzentration verschiedene Werte der Oberflächenspannung der Lösung ( $\gamma$ ) aufweisen, insgesamt niedriger als das Natriumsalz<sup>1)</sup>. Bei verschiedenen Ammoniumsalzen der Dodecylschwefelsäure ist die Herabsetzung des  $\gamma$ -Wertes von der Größe des Kations abhängig<sup>2)</sup>.

Die Beziehung zwischen der Konstitution des OAS und der Oberflächenspannung seiner Lösungen wurde mit Rücksicht auf die Größe oder Verzweigung der Alkylgruppe oder auf die Lage des hydrophilen Teiles des Moleküls untersucht<sup>3)4)</sup>. Um die bisherigen Kenntnisse zu erweitern, haben wir die  $\gamma$ -Werte der Lösungen von Natriumsalzen der folgenden Säuren sowie der freien Säuren selbst gemessen: Naphthalin-1-sulfonsäure (NS-1), Naphthalin-2-sulfonsäure (NS-2), 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure (TS-1), 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure (TS-2), 7-Nitro-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure (NTS-1) und 8-Nitro-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure (NTS-2). Zum Vergleich der Oberflächenaktivität dieser Stoffe mit den geläufigen Reagenzien wählten wir die einfachsten oberflächenaktiven Stoffe mit ungefähr derselben Wirksamkeit, und zwar die Natriumsalze der Butylschwefelsäure (BS), Amylschwefelsäure (AS) und der Hexylschwefelsäure (HS). Am Beispiel dieser Verbindungen verglichen wir die aliphatischen und die aromatischen Stoffe. Wir untersuchten ferner die Frage, wie der  $\gamma$ -Wert durch die Lage der Sulfogruppe und die Anwesenheit der Nitrogruppe beeinflusst wird. Schließlich haben wir uns auch mit der Frage befaßt, wie sich die Änderung des Ions mit entgegengesetzter Ladung der oberflächenaktiven Komponente des Moleküls bei Lösungen verschiedener Stoffe auswirkt. Diese Tatsache bestätigten wir durch einen Vergleich der  $\gamma$ -Werte der Säuren und ihrer Natriumsalze.

Die Wirkung von Kationen untersuchten wir von zwei Gesichtspunkten, einmal untersuchten wir ihren Einfluß auf den Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung, zum anderen auf die Geschwindigkeit der Bildung des Oberflächengleichgewichtes. Die zur Bildung des Gleichgewichtes in der Oberflächenschicht nötige Zeit ist von der Zusammensetzung des Systems abhängig. Bei Lösungen von heteropolaren Stoffen erreicht die Oberfläche in einigen Fällen selbst nach 10 Stunden die Gleichgewichtseigenschaften nicht<sup>5)6)</sup>. Diese Erscheinung wird durch langsame Diffusion des gelösten

<sup>1)</sup> S. MIYAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 375 (1960).

<sup>2)</sup> T. KONDO, K. MEGURO u. S. SUKIGARA, Yukagaku **9**, 63 (1960); Chem. Abstr. **54**, 21797 (1960).

<sup>3)</sup> H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. P. KURZENDÖRFER, Angew. Chem. **73**, 290 (1961).

<sup>4)</sup> F. ASINGER u. D. BOCHNIA, J. prakt. Chem. **4**, **13**, 1 (1961).

<sup>5)</sup> R. DEFAY u. J. ROBA-THILLY, J. Coll. Sci. Suppl. **1**, 36 (1954).

<sup>6)</sup> R. DEFAY u. J. R. HOMMELEN, J. Coll. Sci. **13**, 553 (1958).

Stoffes zur Oberfläche erklärt<sup>7) 8) 9)</sup>, eine andere Erklärung ist die Existenz einer energetischen Barriere in der Nähe der Oberfläche<sup>10)</sup>.

Selbst bei reinen Flüssigkeiten muß die zur Gleichgewichtsbildung nötige Zeit<sup>11) 12)</sup> in Betracht gezogen werden. Bei einigen Methoden der Oberflächenspannungsmessung, die früher als statisch betrachtet wurden, ist gezeigt worden, daß der Stand der Oberfläche bei der Messung kein Gleichgewichtszustand ist und daß die Abweichungen der Meßwerte vom statischen  $\gamma$  in einigen Fällen 10 und mehr Dyn/cm sind. Dies betrifft besonders DU NOUY's Methode<sup>13) 14)</sup> und die Methode des Tropfenwägens<sup>12) 15) 16)</sup>.

Die Werte der Oberflächenspannung einer Lösung, deren Oberfläche keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, werden als dynamische Werte bezeichnet. Für die Messung der zeitlichen Abhängigkeit des  $\gamma$ -Wertes vom Alter der Oberflächenschicht hat ADDISON eine spezielle Methode ausgearbeitet

Eine ähnliche Abhängigkeit kann auch durch Modifikationen der geläufigen Methoden erreicht werden. Kurven des dynamischen  $\gamma$ -Wertes wurden durch Wägen von Tropfen bei verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten am Stalagmometer gemessen<sup>12) 15) 16)</sup>. In ähnlicher Weise wurde auch die Methode des maximalen Druckes einer Gasblase angewandt<sup>18)</sup>.

### Beschreibung der Experimente

Bei allen untersuchten Lösungen wurden  $\gamma$ -Werte mittels des Stalagmometers nach TRUBBE in der Weise gemessen, daß die Anzahl von Tropfen aus einem gegebenen Volumen der Flüssigkeit ermittelt wurde. Das Stalagmometer wurde mittels eines Wassermantels auf 20° temperiert. Die Fläche, von der der Tropfen abgerissen wird, hatte einen Durchmesser von 0,85 cm. Die Tropfgeschwindigkeit wurde reguliert, indem die Eintrittsöffnung des Stalagmometers mittels eines Schlauches mit Klemme abgeschlossen wurde. Die  $\gamma$ -Werte stellen den Mittelwert von 10 Messungen dar, wobei die Abweichungen der einzelnen Messungen den Wert von  $\pm 0,25$  Tropfen vom Mittelwert nicht überschritten. Als Grundlage der Bestimmung wurde die Tropfenanzahl für redestilliertes Wasser genommen. Bei

7) A. F. H. WARD u. L. TORDAI, J. chem. Phys. **14**, 453 (1946).

8) S. ROSS, J. Amer. chem. Soc. **67**, 990 (1945).

9) R. DEFAY u. J. R. HOMMELEN, J. Coll. Sci. **14**, 411 (1959).

10) C. M. BLAIR, J. chem. Phys. **16**, 113 (1948).

11) W. GÖRING, Z. Elektrochemie **63**, 1069 (1959).

12) T. NAKASHIMA, Y. YAMAMOTO u. A. YAMACKA, Repts. Himaji Inst. Technol. No. 5, **41** (1955).

13) A. VERAÏN, J. Phys. Radium **19**, No. 7, Suppl. 91A (1958).

14) J. F. PADDAY u. D. R. RUSSEL, J. Coll. Sci. **15**, 503 (1960).

15) M. QUINTIN u. P. BIRO, Compt. Rend. **238**, 1016 (1954).

16) M. QUINTIN, Compt. Rend. **238**, 471 (1954).

17) C. C. ADDISON, J. chem. Soc. 535 (1943).

18) R. J. KUFFNER, J. Coll. Sci. **16**, 497 (1961).

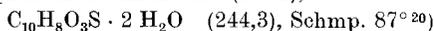
einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 6 Sekunden war die Tropfenzahl für Wasser 89,2. Bei Verlangsamung des Abtropfens bis zu einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 40 Sekunden stieg die Tropfenzahl auf 90,15 und änderte sich weiter nicht mehr. Diesen Wert verwendeten wir zur Berechnung der Abhängigkeit der  $\gamma$ -Werte von der Zeit (Abb. 1). Die übrigen Messungen wurden bei einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 6 Sekunden durchgeführt und wurden auf die Anzahl von Wassertropfen bei derselben Tropfgeschwindigkeit, d. h. 89,2 bezogen.

$\gamma$ -Werte, bestimmt mittels der Methode des maximalen Druckes einer Gasblase (Abb. 2), wurden mit einem Gerät von üblicher Konstruktion bestimmt<sup>19)</sup>. Die Resultate wurden auf Grund von Werten berechnet, die für reine Standardflüssigkeiten bestimmt wurden (redestilliertes Wasser, Benzen, Aceton, Anilin).

In beiden Fällen wurden keine Korrekturen in der Berechnung der  $\gamma$ -Werte verwendet.

Die gemessenen Lösungen wurden aus redestilliertem Wasser und folgenden Stoffen hergestellt:

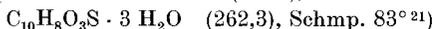
Naphthalin-1-sulfonsäure (NS-1),



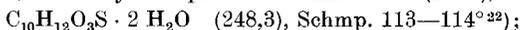
Natriumnaphthalin-1-sulfonat,



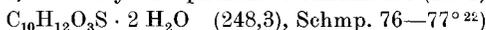
Naphthalin-2-sulfonsäure (NS-2),



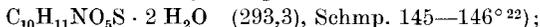
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure (TS-1),



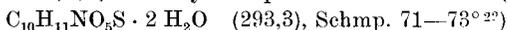
1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure (TS-2)



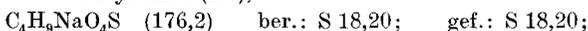
7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure (NTS-1),



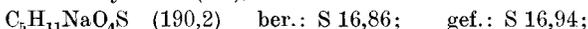
8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure (NTS-2),



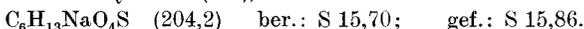
Natrium-n-butylsulfat (BS),



Natrium-n-amylsulfat (AS),



Natrium-n-hexylsulfat (HS),



Die hier nicht angeführten Natriumsalze wurden mittels Neutralisieren der Säurelösung mit einer äquivalenten Menge an Natriumhydroxyd bereitet. Alle in dieser Arbeit untersuchten TS-2-Salze sind in Tabelle 1 angeführt.

## Resultate und Diskussion

In Abb. 1 haben wir die stalagmometrisch ermittelten  $\gamma$ -Werte der Lösungen von einigen TS-2-Salzen eingezeichnet, wobei die Zeit die **mittlere**,

<sup>19)</sup> A. W. ADAMSON, Physical Chemistry of Surfaces, Intersc. Publ., Inc., **Kap. I**, New York 1960.

<sup>20)</sup> M. EUWES, Rec. Trav. chim. **28**, 304 (1909).

<sup>21)</sup> O. N. WITT, Ber. **48**, 756 (1915).

<sup>22)</sup> J. KLOUBEK, J. ŠÍP u. V. ETTTEL, J. prakt. Chem. **21**, 73.

Tabelle 1  
Übersicht der untersuchten Salze der TS-2-Säure

Kation	Anzahl von Kristallwassermolekülen <sup>a)</sup>	Molekulargewicht	Analyse % S		Löslichkeit bei 20° Gew.-%
			ber.	gef.	
NH <sub>4</sub>	0	229,3	13,99	13,74 <sup>c)</sup>	5,6
Na	0	234,3	13,69	13,66 <sup>c)</sup>	18,2
K	1	268,4	11,95	11,97 <sup>c)</sup>	16,8
Ca	4	534,7	11,99	11,95 <sup>c)</sup>	31,4
Ba	0	559,9	24,53 <sup>e)</sup>	24,70 <sup>e)</sup> <sup>c)</sup>	2,8
Mg	7	573,0	11,19	11,06 <sup>d)</sup>	2,0
Zn	7	614,0	10,45	10,50 <sup>d)</sup>	3,7
Cu	7 <sup>f)</sup>	612,2	10,38 <sup>g)</sup>	10,42 <sup>g)</sup> <sup>d)</sup>	6,6
Al	5 <sup>1)</sup> <sup>1)</sup>	750,9	12,81	12,70 <sup>d)</sup>	— <sup>h)</sup>
Cr	4 <sup>1)</sup>	757,9	12,69	12,65 <sup>c)</sup>	— <sup>h)</sup>

a) Die Anzahl von Kristallwassermolekülen wurde aus den Analysendaten berechnet.

b) Die Löslichkeit wurde durch Wägen des Abdampfrückstandes einer bei 20° gesättigten Lösung bestimmt.

c) Das Salz wurde aus der Lösung der freien Säure und einer äquivalenten Menge des entsprechenden Hydroxyds, bzw. Oxyds bereitet, und nach Abdampfen der Lösung wurde das Salz aus Wasser umkristallisiert.

d) Das Salz wurde mittels Zerlegen des Bariumsulfates mit dem entsprechenden Sulfat bereitet.

e) % Ba gravimetrisch als BaSO<sub>4</sub> bestimmt.

f) Das Salz ist blau, das wasserfreie Salz ist gelb.

g) % Cu jodometrisch bestimmt.

h) der Stoff ist bereits in einer minimalen Wassermenge löslich.

1) Die Analyse wurde aus Abdampfrückständen vorgenommen, die längere Zeit an der Luft standen. Die Stoffe kristallisierten aus Wasser nicht.

2) Das Salz hat keine konstante Anzahl von Kristallwassermolekülen. In einem anderen Fall, wo der Abdampfrückstand an der Luft stand, wurden 11 Kristallwassermoleküle gefunden, Molekulargewicht 858,9,

ber.: C 41,95; S 11,20;

gef.: C 42,27; S 11,24.

zum Abreißen von einem Tropfen nötige Zeit darstellt. In Abb. 2 haben wir die  $\gamma$ -Werte eingezeichnet, die mit der Methode des maximalen Blasendruckes ermittelt wurden, in diesem Falle bedeutet die Zeit diejenige Zeit, die nötig ist, um eine Blase zu bilden. Die mittels dieser zwei Methoden für die gleichen Lösungen ermittelten Kurven sind sehr verschieden. Dies ist dadurch verursacht, daß die angeführte Zeit keinesfalls das wirkliche Alter der Oberfläche der untersuchten Lösung darstellt, denn die Oberflächengröße ändert sich bei der Bildung des Tropfens sowie auch der Blase. Aus den graphischen Darstellungen in Abb. 1 und 2 geht hervor, daß bei der

Methode des maximalen Blasendruckes der Gleichgewichtszustand viel eher erreicht wird als bei der stalagmometrischen Methode. Wir haben eine Änderung des  $\gamma$ -Wertes mit der Zeit selbst bei dem stalagmometrischen Messen von redestilliertem Wasser beobachtet, wie bereits in dem experimentellen Teil angeführt wurde. Dagegen haben wir mit der Methode des maximalen Blasendruckes, die zur Bestimmung der Gleichgewichts-Oberflächenspannung geeignet ist, selbst bei schneller Blasenbildung eine Änderung des

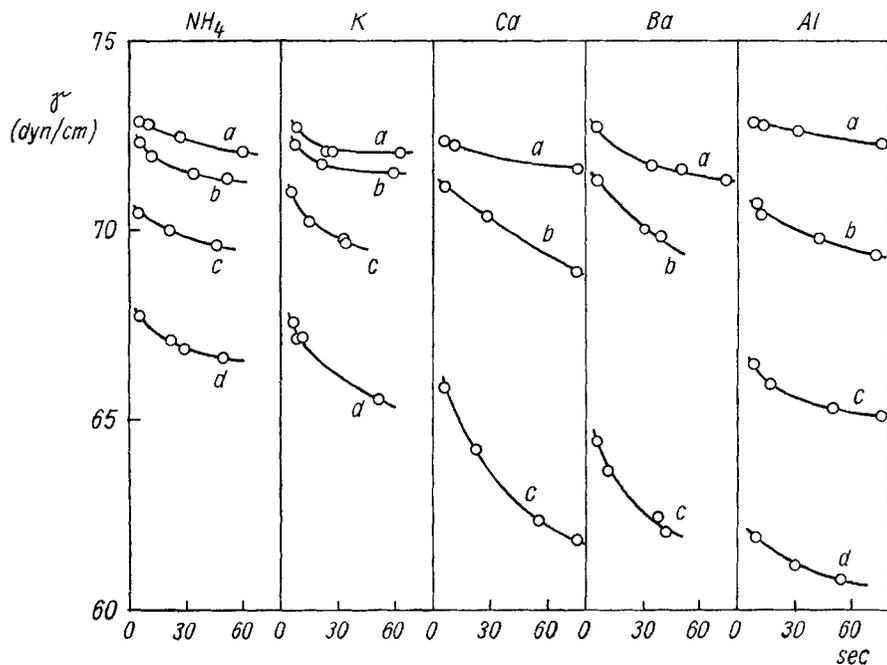


Abb. 1.  $\gamma$ -Werte der TS-2 Salze. Stalagmometrisch in Abhängigkeit von der Tropfgeschwindigkeit bestimmt. Konzentration (Normalität): a) 0,01; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10

$\gamma$ -Wertes nur bei einigen Lösungen beobachtet. Am Stalagmometer haben wir Endwerte gefunden, die meistens niedriger lagen als die Werte, die mit der Methode des maximalen Blasendruckes ermittelt wurden, obwohl der Verlauf der Kurve zeigt, daß meistens kein Gleichgewicht erreicht wurde. Die Ursache liegt darin, daß wir keine Korrekturen zum Entfernen der systematischen Fehler beider Methoden vornahmen. Diese Tatsache ist aber für diese Arbeit unwichtig.

Die unterschiedliche Geschwindigkeit der Gleichgewichtsbildung (Abb. 1 und 2) hängt von den Eigenschaften der Kationen in der Weise ab, daß die zur Bildung einer Gleichgewichts-Oberflächenschicht nötige Zeit mit der

Valenz und der Basizität ansteigt, denn mehrwertige und basischere Ionen bilden eine wirksamere elektrische Doppelschicht, die die Diffusion von Molekülen des oberflächenaktiven Stoffes zur Oberfläche verlangsamen.

Aus dem Verlaufe der Kurven in Abb. 1 und 2 ist klar ersichtlich, daß nicht nur die Geschwindigkeit der Bildung des Oberflächengleichgewichtes, sondern auch des Gleichgewichtswertes von  $\gamma$  für verschiedene Salze bedeutend verschieden ist. Dies ist besonders bei höheren Konzentrationen auf-

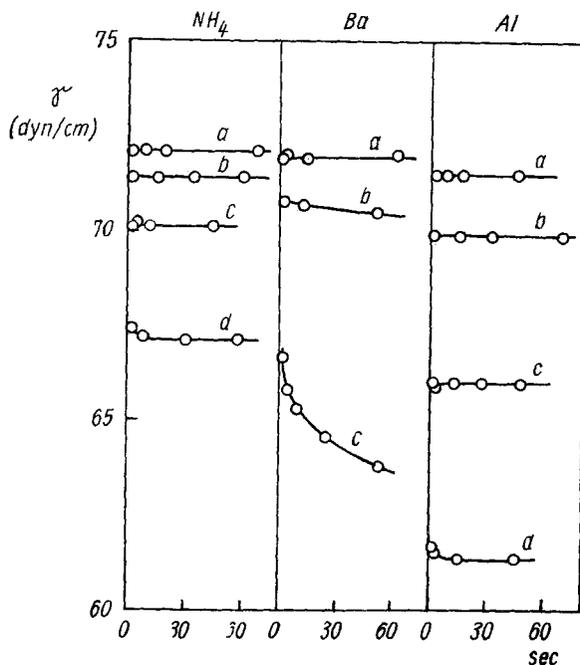


Abb. 2.  $\gamma$ -Werte der TS-2 Salze bestimmt nach dem maximalen Blasendruck in Abhängigkeit von der Blasenbildungsgeschwindigkeit. Konzentration (Normalität): a) 0,01; b) 0,02; c) 0,05; d) 0,10

fallend. Wenn wir voraussetzen, daß zwei Salze derselben oberflächenaktiven Molekülkomponente in der Lösung vollkommen dissoziiert sind, sollten sie, den üblichen vereinfachten Vorstellungen über die Struktur des Oberflächenfilms<sup>23)</sup> (Abb. 3) entsprechend, den  $\gamma$ -Wert bei gleicher Konzentration in gleichem Maße herabsetzen. Der Einfluß des Kations sollte sich nur in der Geschwindigkeit der Oberflächengleichgewichtsbildung kenntlich machen.

<sup>23)</sup> K. EDELMANN, Lehrbuch der Kolloidchemie, Bd. I, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.

Aus unseren Messungen geht aber hervor, daß Salze zweiwertiger Kationen den  $\gamma$ -Wert mehr herabsetzen, als Salze einwertiger Kationen. Ein ähnliches Resultat wurde bereits früher bei einem anderen oberflächenaktiven Stoff verzeichnet<sup>1)</sup>. Diesem Falle würde ein Schema der Oberflächenstruktur laut Abb. 4a und 4b besser entsprechen. Dagegen zeugt aber andererseits, außer der bereits bewiesenen Existenz der elektrischen Doppelschicht<sup>24)</sup> z. B.

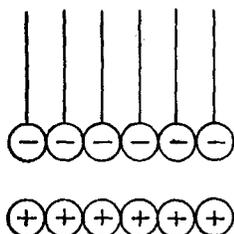


Abb. 3. Schema der Anordnung von Molekülen des oberflächenaktiven Stoffes an der Lösungsoberfläche

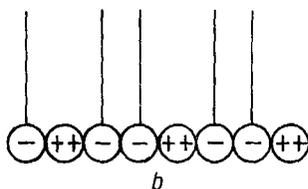
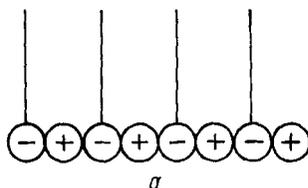


Abb. 4. Schema der Anordnung von Molekülen des oberflächenaktiven Stoffes an der Lösungsoberfläche

auch die größere Herabsetzung des  $\gamma$ -wertes bei dem Ca-Salz als bei dem Al-Salz (Abb. 1). Es ist also wahrscheinlich, daß die wirkliche Oberflächenstruktur im Gleichgewicht zwischen diesen zwei Extremfällen liegt. Der  $\gamma$ -Wert von Lösungen von Salzen mit Kationen derselben Valenz wird unterschiedlich sein je nachdem, welchem Schema die Oberflächenstruktur näher ist, und zwar infolge der Verdünnung der oberflächenaktiven Komponente an der Oberfläche durch das Kation, oder infolge der direkten Wirkung des Kations in der Oberflächenschicht.

Der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes entsprechend sind an der Oberfläche Wassermoleküle in verschiedener Menge vertreten. Deshalb machen sich Unterschiede in den  $\gamma$ -Werten, durch verschiedene Kationen verursacht, bei höheren Konzentrationen mehr kenntlich. Bei niedrigen Konzentrationen sind die Werte der Gleichgewichts-Oberflächenspannung nur wenig unterschiedlich, und es scheint, daß sie hauptsächlich von der

<sup>24)</sup> A. W. ADAMSON, Physical Chemistry of Surfaces, Intersc. Publ., Inc., Kap. IV, New York 1960.

Valenz des Kations abhängig sind. Bei höheren Konzentrationen beginnt dann auch die Basizität des Kations neben der Valenz wirksam zu werden. Dies zeigt sich auch bei den dynamischen  $\gamma$ -Werten, z. B. beim Vergleich der TS-2 Salze (Tab. 2), wo eine Änderung in der Reihenfolge der Wirksamkeit vorkommt.

Wir werten in unserer Arbeit den Einfluß des Kations nicht auf Grund seiner Größe, denn die kann durch eine Änderung des Hydrationsgrades in der Oberflächenschicht beeinflusst sein und muß deshalb nicht immer den bekannten Werten entsprechen.

Die Wirkung der oberflächenaktiven Stoffe wird meistens unter dynamischen Bedingungen, z. B. beim Schäumen, ausgenutzt. Es sind deshalb die dynamischen  $\gamma$ -Werte von Interesse, die bei den untersuchten Lösungen andere gegenseitige Verhältnisse der Werte aufzeigen können als die Verhältnisse der Gleichgewichtswerte. Obwohl die dynamischen Werte nur relative Angaben liefern, bringen sie doch wertvolle Informationen für den Vergleich von verschiedenen Lösungen. Wir haben  $\gamma$ -Werte von Lösungen einer Reihe von TS-2-Salzen, sowie einiger Isomeren und Derivaten dieser Säure bei einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen in 6 Sekunden gemessen. Für die Salze führen wir nur  $\gamma$ -Werte für die Konzentration 0,05 N an (Tab. 3), denn bei höheren Konzentrationen waren einige der Salze nicht mehr löslich (s. Tab. 1) und bei niedrigeren Konzentrationen waren die Unterschiede in den  $\gamma$ -Werten weniger ausgeprägt.

Tabelle 2

Einige  $\gamma$ -Werte von Lösungen der TS-2-Salze, bestimmt stalagmometrisch bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 6 Sekunden

Salz	Konzentration	
	0,02 N	0,10 N
Ca	70,4	58,4
Al	70,0	61,6
Cr	68,8	59,3

Tabelle 3

$\gamma$ -Werte von 0,05 N Lösungen von TS-2 Salzen, bestimmt stalagmometrisch bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 6 Sekunden

Salz	NH <sub>4</sub>	Na	K	Cu	Zn	Mg	Ca	Ba	Al	Cr
$\gamma$ Dyn/cm	69,8	70,2	69,8	67,3	67,6	67,6	65,1	63,7	65,8	63,5

Dem Einfluß auf den  $\gamma$ -Wert entsprechend teilen sich die Kationen in drei Klassen ein: 1. einwertige, 2. zweiwertige, schwach basische, 3. zweiwertige, stark basische und dreiwertige. In der letzten Gruppe unterscheidet sich die Wirkung der Kationen noch nach dem Atomgewicht. Schwerere Kationen setzen den  $\gamma$ -Wert mehr herab.

Eine quantitative Vorstellung darüber, inwiefern die Art des Kations die Änderung des  $\gamma$ -Wertes beeinflusst, erhalten wir am besten aus der gra-

phischen Darstellung. Abb. 5 zeigt den Verlauf des  $\gamma$ -Wertes des TS-2 Na- und Ca-Salzes, im Vergleich mit drei Homologen des Natriumalkylsulfates. Der durch das Kation verursachte Unterschied überhöht den Unterschied, der durch den Zuwachs der Methylengruppe in der homologen Reihe verursacht ist.

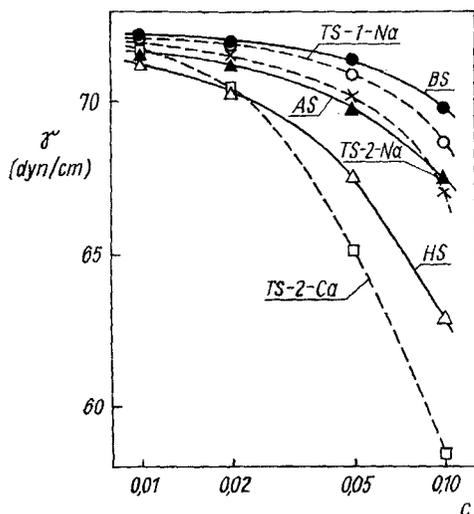


Abb. 5.  $\gamma$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes, Stalagmometrisch bei einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/6 Sekunden bestimmt

sen wir zuerst die bekannte Tatsache in Betracht ziehen, daß die Wirksamkeit der Alkylsulfate analog der Wirksamkeit von Alkylsulfonaten mit um eine Methylengruppe längeren Kohlenstoffketten<sup>25)</sup> ist. In dem Falle

Um herauszufinden, wie weit die Wirkung der Kationen mit der Struktur der oberflächenaktiven Stoffe zusammenhängt, werteten wir drei Paare von isomeren Säuren und ihrer Natriumsalze. In allen Fällen sind bei den Säuren die 2-Isomere wirksamer, bei den Natriumsalzen zeigte sich aber ein ähnliches Resultat nur bei den TS Isomeren (Tab. 4). Daraus folgt, daß die Kationen auf verschiedene Verbindungen verschiedenen Einfluß ausüben.

Bei der Bewertung des Einflusses der Struktur des Reagens auf den  $\gamma$ -Wert der Lösung müssen wir zuerst die bekannte Tatsache in Betracht ziehen, daß die Wirksamkeit der Alkylsulfate analog der Wirksamkeit von Alkylsulfonaten mit um eine Methylengruppe längeren Kohlenstoffketten<sup>25)</sup> ist. In dem Falle

Tabelle 4

$\gamma$ -Werte von Sulfonsäuren und ihren Natriumsalzen stalagmometrisch bestimmt

Verbindung	Säure				Natriumsalz			
	Konzentration g eq./l							
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,10	0,05	0,02	0,01
NS-1	70,2	71,6	72,2	72,4	69,5	71,2	71,9	72,2
NS-2	67,9	70,6	72,0	72,2	69,5	71,5	72,2	72,4
TS-1	67,4	70,1	71,9	72,2	68,6	70,9	71,8	72,1
TS-2	65,1	68,6	71,3	72,0	67,0	70,2	71,5	72,2
NTS-1	66,7	69,2	70,9	71,3	—	69,8	71,2	71,3
NTS-2	65,8	68,7	70,5	70,9	—	69,8	71,3	71,3

<sup>25)</sup> H. B. KLEWENS, J. Am. Oil Chemists' Soc. 30, 74 (1953).

stellt das Amylsulfat einen Stoff mit sechsgliedriger hydrophober Kette dar. Wenn wir das TS-2 Molekül mit diesem Stoff vergleichen, sehen wir, daß die Länge seines hydrophoben Teiles ebenfalls einer sechsgliedrigen Kette entspricht (Abb. 6). Die Herabsetzung des  $\gamma$ -Wertes ist im untersuchten Gebiet annähernd gleich, aber der Verlauf der Kurven dieser Stoffe ist etwas verschieden (Abb. 5). TS-1 hat ein kürzeres Molekül, und dement-

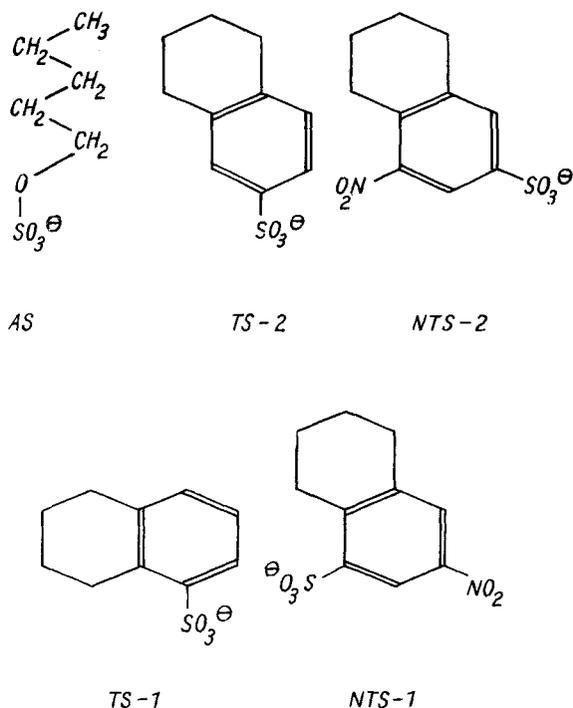


Abb. 6. Orientierung der einzelnen Moleküle an der Lösungsoberfläche. Die Lösungsoberfläche ist in der Abbildung als Horizontale gedacht. Polare Gruppen sind zur Lösung gerichtet

sprechend setzt es den  $\gamma$ -Wert weniger herab als TS-2. Die Herabsetzung der Wirkung entspricht aber nicht der entsprechenden Verkürzung der Kette, so wie bei den aliphatischen Verbindungen. Das bedeutet, daß außer der Länge des Moleküls noch weitere Faktoren hier wirksam werden, so z. B. das Molekulargewicht.

Lösungen von Säuren und Natriumsalzen beider TS-Isomere haben niedrigere  $\gamma$ -Werte als im Falle von NS. Die Unterschiede zeugen für eine etwas niedrigere Wirksamkeit des aromatischen Kernes gegenüber einer gleichen gesättigten Kette.

Interessante Resultate erzielten wir im Falle der NTS-Isomere. Der Zuwachs der Nitrogruppe im TS-Molekül beeinflußt günstig die Wirksamkeit des 1-Isomeren, während bei dem 2-Isomeren sich die durch die Nitrogruppe verursachte Änderung bei dem Natriumsalz weniger, bei der Säure sogar negativ auswirkt. Wir erklären diese Tatsache derart, daß infolge der Wirkung der polaren Nitrogruppe die Orientierung des Moleküls an der Oberfläche der Lösung so abgeändert wird, wie es in Abb. 6 dargestellt ist, wodurch die wirksame Länge des Moleküls einer Änderung unterliegt.

Praha (ČSSR), Institut für Geochemie und mineralische Rohstoffe, Abteilung für organische oberflächenaktive Reagenzien.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1963.