

Tetralinsulfonsäuren und ihre Salze. III

**Studium der Schaumbildung
bei Tetralinsulfonsäuren und ihren Salzen**

VON JAN KLOUBEK und PETR KONDELÍK

Inhaltsübersicht

Es wurde der Einfluß verschiedener Kationen auf die Schaumbildung von Lösungen von Salzen der 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure untersucht, und es wurde gefunden, daß die Schaumbildung von der Valenz, Basizität und Beweglichkeit des Kationen abhängt. Diese Eigenschaften bestimmen die Geschwindigkeit des Ausgleichens von Abweichungen vom Gleichgewichtszustand. Je höher diese Geschwindigkeit ist, desto größer die schaumbildende Fähigkeit der Lösung. Es wurde weiter die Schaumbildung einiger verwandter Sulfonsäuren und ihrer Natriumsalze verglichen.

In der Literatur finden wir eine große Anzahl von Arbeiten, die Werte für die Schaumbildung oder die Schaumbeständigkeit von Lösungen verschiedener oberflächenaktiver Stoffe angeben. Die Erklärung der Grundlage dieser Eigenschaften war der Gegenstand einer Reihe von Studien, deren Übersicht vor einiger Zeit veröffentlicht wurde¹⁾. Die Eigenschaften des Schaumes hängen von den mechanischen Eigenschaften der Lösungsoberfläche ab, wovon die wichtigste die Oberflächenelastizität ist. Diese wird durch die Wirkung von Molekülen der gelösten oberflächenaktiven Stoffe hervorgerufen, deren Konzentration in der Oberflächenschicht größer ist als in der Lösung. Reine Lösungen schäumen nicht²⁾.

Nach BURČIK³⁾ haben Lösungen eine um so größere schaumbildende Fähigkeit, je schneller sich bei ihnen das Oberflächengleichgewicht einstellt, während es bei der Schaumbeständigkeit umgekehrt ist. Nach NAKAGAKI⁴⁾ steigen die Schaumbildungsfähigkeit und die Schaumbeständigkeit von verdünnten Lösungen mit relativ niedriger Viskosität mit der zur Übertragung

¹⁾ J. A. KITCHENER u. C. F. COOPER, *Quarterly Reviews* **13**, 71 (1959).

²⁾ A. W. ADAMSON, *Physical Chemistry of Surfaces*, Intersc. Publ., Inc., Kap. IX, New York 1960.

³⁾ E. J. BURČIK, *J. Colloid Sci.* **5**, 421 (1950).

⁴⁾ M. NAKAGAKI, *J. Phys. Chem.* **61**, 1266 (1957).

des gelösten Stoffes von der Oberfläche in das innere der Lösung nötigen Energie. Der Schaum ist ohne die Oberflächenschicht nicht existenzfähig. Wenn die Oberflächenschicht entfernt wird und nicht genügend schnell von neuem durch die Bewegung der Moleküle aus der Umgebung gebildet werden kann, schwindet der Schaum. Die Geschwindigkeit, mit der der gelöste Stoff die Oberfläche erreicht, hängt nach SUTHERLAND⁵⁾ von der Geschwindigkeit der Diffusion zur Oberfläche ab, vom konvektiven Transport, vom elektrischen Widerstand im Falle eines oberflächenaktiven Elektrolyten und von der sterischen Hinderung des Eintrittes größerer Moleküle in eine fast ausgefüllte Oberflächen-Monoschicht.

Der Zweck unserer Arbeit war, die Unterschiede in der Schaumbildung von Lösungen verschiedener Salze der Sulfonsäuren aufzuklären. Beim Messen der Schaumbildung ist es schwierig, die Wirkung des Faktors der Schaumbeständigkeit zu unterscheiden. Die in der Literatur veröffentlichten Resultate wurden mit verschiedenen Methoden an verschiedenen Stoffen erzielt und sind deshalb schwer zu vergleichen. Um beim Studium der Schaumbildung den Beständigkeitsfaktor einzuschränken, wählten wir für unsere Untersuchung solche Stoffe, die unbeständigen Schaum bilden, und zwar die 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure und ihre Salze. Außerdem untersuchten wir die Schaumbildung einiger verwandter Sulfonsäuren und ihrer Natriumsalze. Zur Wahl dieser Verbindungen führten uns praktische Gründe, und zwar die Suche nach geeigneten Flotations-Schaumbildnern. Welche Bedeutung zu diesem Zwecke dem Studium des Einflusses von Ionen mit entgegengesetzter Ladung zukommt, haben wir in unserer vorgehenden Arbeit gezeigt⁶⁾.

Der Einfluß von verschiedenen Ionen mit entgegengesetzter Ladung auf die Schaumbildungsfähigkeit bzw. die Schaumbeständigkeit von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe wurde von einer Reihe von Autoren untersucht. Es wurde gefunden, daß durch die Zugabe von Salzen zu einer Natriummyristat-Lösung die Schaumbildung in der Kationen-Reihenfolge $Rb < K < Na < Li$ ⁷⁾ ansteigt. Die Beständigkeit des Schaumes an Lösungen von Natriumlaurat wurde dagegen in der Reihenfolge $Li < Na < K < Cs$ erhöht⁸⁾. Der Einfluß des Kations kann sich mit der Temperatur ändern. Bei einer Mischung von Alkylsulfaten, die überwiegend Dodecylsulfat enthielt, hatte z. B. das Kaliumsalz bei 20° eine höhere Schaumbildungsfähigkeit als das Natriumsalz, aber bei 40° war es umgekehrt⁹⁾. Beim Dodecylsulfat mit

⁵⁾ K. L. SUTHERLAND, Austral. J. Sci. Res. A **5**, 683 (1952).

⁶⁾ J. KLOUBEK u. P. KONDELÍK, J. prakt. Chem. **21**, 77.

⁷⁾ M. KASHIWAGI, Bull. chem. Soc. Japan **30**, 572 (1957).

⁸⁾ M. CAMP u. K. DURHAM, J. phys. Chem. **59**, 993 (1955).

⁹⁾ S. GIERS u. D. BOLDI, Soap Chem. Specialties **30**, Nr. 8, 38 (1954).

verschiedenen substituierten Ammoniumkationen wurde gefunden, daß eine höhere Schaumbildung und Schaumbeständigkeit durch Salze mit kleinerem Kation hervorgerufen wird¹⁰⁾. In einem anderen Falle ist gefunden worden, daß die Schaumbildungsfähigkeit des Dodecylsulfats vom Kation praktisch unabhängig ist¹¹⁾. Der Einfluß von entgegengesetzten Ionen kann sich unterschiedlich bei verschiedenen Konzentrationen auswirken¹²⁾ und ist ebenfalls von der Struktur der oberflächenaktiven Komponente der Lösung abhängig¹³⁾.

Beschreibung der Experimente

Die Schaumbildungsfähigkeit wurde derart gemessen, daß in die Lösung in einer Röhre von angegebenem Durchmesser durch eine Glasritze Stickstoff eingeführt wurde. Die angewandte Einrichtung haben wir an anderer Stelle beschrieben¹⁴⁾. Es wurde das Volumen des Schaumes V (ml) bei 22—24° Temperatur gemessen, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, d. h. nachdem sich bei gegebener Durchflußgeschwindigkeit des Gases das Volumen des Schaumes nicht mehr änderte. Das Gleichgewicht war in den meisten Fällen nach 40 Minuten eingestellt. Die angeführten Werte bilden den Mittelwert von drei Messungen, wobei die einzelnen Meßwerte im Bereich von $\pm 7,5\%$ um den Mittelwert lagen. Außer V wird in den Resultaten noch der Wert von $\Sigma = V/V_g$ angeführt, wobei V_g die Durchflußgeschwindigkeit des Gases in ml/s ist. Der Wert Σ ermöglicht den Vergleich von Resultaten, die bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten erzielt wurden.

Ferner wurde die Schaumbildung mittels Schütteln von 20 ml der Lösung in konstanter Weise während 15 Sekunden in einem kalibrierten Zylinder von 40 ml Volumen, mit geschliffenem Stöpsel, bestimmt. Das Volumen des Schaumes V wurde 10 Sekunden nach Beenden des Schüttelns abgelesen. Die angeführten Werte sind Mittelwerte aus 10 Bestimmungen. Mit Rücksicht darauf, daß wir bei verschiedenen Lösungen große Unterschiede in der Dichte des Schaumes fanden, führen wir in den Resultaten einen weiteren Wert V_1 an, der das Volumen von Flüssigkeit im Schaum angibt. Diese Werte wurden aus dem Herabsetzen des Niveaus der Lösung in derselben Zeit, in der das Schaumvolumen gemessen wurde, bestimmt.

Die Lösungen wurden aus destilliertem Wasser und Verbindungen bereitet, die bereits in der vorigen Arbeit⁶⁾ charakterisiert wurden.

Resultate und Diskussion

Die untersuchten Lösungen bildeten insgesamt unbeständige Schäume. Bei beiden Bestimmungsmethoden, d. h. Schütteln und Durchblasen der Lösung, begann der Schaum sofort nach Beenden der Experimente abzu-

¹⁰⁾ T. KONDO, K. MEGURO u. S. SUKIGARA, *Yukagaku* **9**, 63 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 21797 (1960).

¹¹⁾ M. KASHIWAGI u. H. EZAKI, *Bull. chem. Soc. Japan* **32**, 624 (1959).

¹²⁾ W. W. NIVEN, *Fundamentals of Detergency*, Reinhold Publ. Corp. New York 1950.

¹³⁾ A. J. STIRTON, R. G. BISTLINE, J. K. WEIL u. W. C. AULT, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **39**, 55 (1962).

¹⁴⁾ P. KONDELÍK u. J. KLOUBEK, *Chemické listy* **56**, 382 (1962).

fallen. Wir betrachten deshalb die ermittelten Werte als Maß der Schaumbildungsfähigkeit.

Die einzelnen Filme der Blasen unterliegen bei unbeständigem Schäumen stetigen Änderungen. Durch den Einfluß verschiedener Einwirkungen, z. B. des Drainageflusses, ändert sich ihre Dicke, Fläche und Krümmung. Durch Vergrößerung des Oberflächenfilmes wird die Oberflächenkonzentration des aktiven Stoffes herabgesetzt, so daß sie der Konzentration in der Lösung nahekommt oder ihr sogar gleich wird. Damit die Lösung schäumen kann, müssen die Moleküle der oberflächenaktiven Stoffe aus der Lösung die Oberflächenkonzentration genügend schnell nachfüllen. Diese Bedingung stimmt mit den Ansichten von BURCIK³⁾ und NAKAGAKI⁴⁾ überein. Je schneller die Moleküle des oberflächenaktiven Stoffes die Oberfläche erreichen können, d. h. je schneller sich die Oberflächenkonzentration dem Gleichgewichtszustand nähert, um so schaumbildender ist die Lösung. Wir setzen voraus, daß diese Bedingung Gültigkeit hat, wenn der Oberflächenfilm von derselben oberflächenaktiven Komponente der Lösung gebildet wird. Um diese Voraussetzung zu bestätigen, untersuchten wir den Schaum von verschiedenen Salzen der 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure.

Wenn das Gleichgewicht zwischen der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes an der Oberfläche und innerhalb der Lösung gestört wird, wird die Konzentration bei feuchten unbeständigen Schäumen hauptsächlich durch den Transport von Molekülen von der Lösung zur Oberfläche aufrechtgehalten. Wir sind der Meinung, daß die Transportgeschwindigkeit um so größer, je höher die Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes in der Lösung bis zur kritischen Konzentration der Mizellenbildung ist; je kleiner der energetische Widerstand der elektrischen Doppelschicht, den die Moleküle des aktiven Stoffes überwinden müssen, und schließlich je beweglicher sie sind.

Der Anstieg der Schaumbildung mit steigender Konzentration bis in den Bereich der kritischen Konzentration der Mizellenbildung ist in einer Reihe von Fällen bewiesen worden, so z. B. bei den Alkylbenzensulfonaten¹⁵⁾. Bei den Salzen der 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure haben wir mittels Messen der Oberflächenspannung gefunden⁶⁾, daß in Konzentrationen bis 0,1 N keine Mizellen gebildet werden. Die Schaumbildungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration haben wir bei drei Salzen untersucht, einmal mittels Durchblasen von Stickstoff (Tab. 1), einmal mittels Schütteln der Lösung (Tab. 2). Bei beiden Bestimmungsmethoden steigt die Schaumbildung mit der Konzentration. Eine Ausnahme bildet in beiden Fällen die niedrigere Schaumbildung zwischen der niederen und mittleren

¹⁵⁾ H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. P. KURZENDÖRFER, *Angew. Chem.* **73**, 290 (1961).

Tabelle 1

Abhängigkeit der Schaumbildung von der Konzentration, bestimmt mittels Durchblasen der Lösung

Kation	c = 0,01 N ^{a)}		c = 0,03 N ^{b)}		c = 0,05 N ^{b)}	
	V	Σ	V	Σ	V	Σ
NH ₄	106,0	22,8	119,7	39,1	∞	∞
Ba	17,0	3,7	8,0	2,6	17,5	5,7
Al	34,1	7,3	25,7	8,4	8,0	2,6

Gemessen in einer Röhre von 34,2 mm Durchmesser

a) Stickstoffdurchflußgeschwindigkeit 4,65 ml/s

b) Stickstoffdurchflußgeschwindigkeit 3,06 ml/s

Tabelle 2

Abhängigkeit der Schaumbildung von der Konzentration, bestimmt durch Schütteln

Kation	c = 0,01 N		c = 0,03 N		c = 0,05 N	
	V	V _k	V	V _k	V	V _k
NH ₄	2,1	0,42	11,2	2,24	12,2	2,54
Ba	5,8	1,57	5,0	1,30	10,5	1,47
Al	2,3	0,25	7,3	1,39	8,3	1,99

V = Volumen des Schaumes in ml

V_k = Volumen der Flüssigkeit im Schaum in ml

Konzentration des Ba-Salzes und die Herabsetzung der Schaumbildung beim Durchblasen zwischen der höheren und mittleren Konzentration des Al-Salzes. Diese Ausnahmen können dadurch erklärt werden, daß neben der Konzentration noch weitere Faktoren mitwirken, die mit der Konzentrationsänderung nicht stetig veränderlich sind.

Außer den angeführten Ausnahmen steigt bei den untersuchten Salzen die Schaumbildung in der Reihenfolge Ba < Al < NH₄. Der Widerstand der elektrischen Doppelschicht steigt mit der Basizität und der Valenz des Kationen⁶⁾. Die ermittelte Reihenfolge der Schaumbildungsfähigkeit steht im Einklang mit der oben angeführten Voraussetzung über die Geschwindigkeit des Erreichens des Gleichgewichtes, denn der Widerstand der elektrischen Doppelschicht sinkt in der Reihenfolge Ba > Al > NH₄, wie wir bei dem stalagmometrischen Messen der Oberflächenspannung fanden⁶⁾.

Wir haben ferner die Schaumbildung einer Reihe von Salzen bei gleicher Konzentration verglichen. Aus den Resultaten (Tab. 3) ist ersichtlich, daß sich die Valenz des Kations bedeutend auswirkt. Die höchste Schaumbildung finden wir bei den Salzen einwertiger Katione, dann folgen die dreiwertigen, und die niedrigste Schaumbildung haben die zweiwertigen Kat-

Tabelle 3

Schaumbildung der Salze der 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure, bestimmt mittels Durchblasen

Kation	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	Ba	Cu	Zn	Al	Cr
Volumen des Schaumes V	7,9	5,1	7,7	1,4	1,3	1,6	1,4	1,4	2,0	5,7

Gemessen in einer Röhre von 10,3 Durchmesser bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,64 ml/s. Die Konzentration der gemessenen Lösungen $3 \cdot 10^{-2}$ N.

Tabelle 4

Einige Eigenschaften der Ionen*

Kation	$u \cdot 10^4$ **	Standard-Elektrodenpotenzial (V)
H	32,6	0,00
NH ₄	6,58	—
Na	4,42	- 2,71
K	6,6	- 2,92
Mg	4,62	- 2,38
Ca	5,23	- 2,84
Ba	5,64	- 2,92
Cu	4,70	+ 0,34
Zn	4,66	- 0,76
Al	4,15	- 1,66
Cr	4,66	- 0,71

* Die Werte sind entnommen aus G. KORTÜM, J. O. M. BOCKRIS, Textbook of Elektrochemistry, Elsevier Publ. Co., New York 1951.

** u = die absolute Geschwindigkeit der Ionen in cm/s bei unendlicher Verdünnung in einem elektrischen Feld mit Potenzialgradient 1 V/cm. Die angeführten Werte wurden aus den Ionen-Leitfähigkeitswerten berechnet.

ionen. Im Einklang mit der Ansicht über den Einfluß des Widerstandes der elektrischen Doppelschicht bei Kationen gleicher Valenz hat das NH₄-Salz eine höhere Schaumbildung als das Natriumsalz, und das Cr-Salz hat eine höhere Schaumbildung als das Aluminiumsalz. In dieser Hinsicht aber gibt es eine Reihe von Ausnahmen. Eine Abweichung der Schaumbildungsfähigkeit beim Vergleich verschiedener Salze in Abhängigkeit von dem Widerstand der elektrischen Doppelschicht sehen wir z. B. zwischen den Cr-

und Zn-Salzen. Obwohl beide Kationen ungefähr gleich basisch sind (Tab. 4), weist doch das Salz des höherwertigen Cr einen höheren Schaumbildungswert auf.

Einen weiteren, die Schaumbildung der Lösungen beeinflussenden Faktor sehen wir in der Beweglichkeit der aktiven Moleküle. Die Beweglichkeit der anionaktiven Stoffe wird durch die Beweglichkeit des Kations, multipliziert durch seine Valenz, beeinflusst. So ist z. B. das Cr-Ion beweglicher als das basischere Al-Ion (Tab. 4). Weiter ist das Cr-Salz beweglicher als das Zn-Salz, obwohl beide Ionen gleich basisch sind. Im Einklang damit hat das Cr-Salz eine höhere Schaumbildung. Das K-Ion ist basischer als das Na-Ion und verursacht deshalb einen höheren Widerstand der elektrischen Doppelschicht. Seine Beweglichkeit aber ist höher, und deshalb hat das K-Salz eine höhere Schaumbildung. Das schnellste der Ionen mit entgegengesetzter Ladung ist das Hydroxoniumion. Die Schaumbildung der freien Säure ist deshalb höher als die des Salzes.

Die angeführten Beispiele begründen die genannten Voraussetzungen über die Eigenschaften der Moleküle, die die Schaumbildung der Lösung bestimmen und erlauben in gewissem Maße die Schaumbildung verschiedener Salze relativ einzuschätzen. Bei Lösung verschiedener oberflächenaktiver Substanzen oder unter bestimmten anderen Bedingungen kommen weitere, die Schaumbildung bestimmenden Faktoren zur Geltung. Nach unserer Meinung sind es die Struktur der Oberflächenschicht, der bessere Fähigkeit der Orientierung der Moleküle an der Oberfläche und die Konzentrationsunterschied zwischen Oberfläche und Lösung. Der Unterschied zwischen der Konzentration an der Oberfläche und innerhalb der Lösung sinkt mit steigender Temperatur¹⁶⁾, was die Ursache zu einer Herabsetzung der Schaumbildung ist (Tab. 5).

Tabelle 5
Abhängigkeit der Schaumbildung von der Temperatur

Kation	20°C		25°C		30°C	
	V	V _k	V	V _k	V	V _k
NH ₄	11,2	2,24	9,9	1,98	7,7	1,62
Al	7,3	1,38	6,0	0,96	5,0	0,80

Die Struktur der Oberflächenschicht ist besonders von der aktiven Komponente der Lösung abhängig. Wenn wir die Schaumbildung von Lösungen einiger Derivate und Isomere der Sulfonsäuren vergleichen (Tab. 6), sehen wir, daß ihre Schaumbildung stark verschieden ist. Bei allen untersuchten

¹⁶⁾ J. W. GIBBS, The Collected Works of J. W. GIBBS, Longmans, Grens and Co., Teil I, New York 1931.

Tabelle 6

Schaumbildung der Sulfonsäuren und ihrer Natriumsalze, bestimmt mittels Durchblasen

Lage der Sulfon- gruppe	Säure	c = 0,03 N	c = 0,01 N	Natriumsalz c = 0,03 N
α	Naphthalin-1-sulfonsäure	3,2	1,0	8,4
β	Naphthalin-2-sulfonsäure	*	5,8	0,9
α	1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure	1,3	1,4	5,5
β	1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure	*	1,6	5,1
α	7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure	—	1,4	1,4
β	8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure	24,0	5,7	1,1

* Es wurde hohe Schaumbildung gefunden, das Volumen der Röhre ist für die Messung ungenügend

Isomerpaaren zeigen die Natriumsalze der α -Isomere die höhere Schaumbildung, während bei den freien Säuren die β -Isomere die höhere Schaumbildung aufweisen.

Mit Hinsicht auf das Studium des Einflusses von Ionen entgegengesetzter Ladung ist der Vergleich des Einflusses von Na- und H-Ionen auf die Schaumbildung der einzelnen Stoffe von Interesse. Mit unserer Voraussetzung, daß die Schaumbildung von einem beweglicheren entgegengesetzten Ion erhöht wird, steht das Verhalten der folgenden Säuren im Einklang: Naphthalin-2-sulfonsäure, 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure, 8-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-6-sulfonsäure und 7-Nitro-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure, wenn auch der Grad der Erhöhung der Schaumbildung in jedem Falle anders ist. Dagegen aber bei der Naphthalin-1-sulfonsäure und der 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalin-5-sulfonsäure hat das H-Ion einen negativen Einfluß auf die Schaumbildung. Im Zusammenhang mit dieser Tatsache möchten wir auf die Resultate des Studiums der Oberflächenspannung aus der vorigen Arbeit⁶⁾ hinweisen. Wir folgerten, daß die letztgenannten zwei Verbindungen zum Unterschied von den anderen Verbindungen eine andere Orientierung an der Lösungsoberfläche einnehmen, der hydrophobe Teil ihres Moleküls ist mit seiner längeren Seite an der Oberfläche gelagert. In diesen zwei Fällen können Abweichungen durch die schwierigere Orientierung der Moleküle an der Oberfläche verursacht werden, was zur Folge hat, daß die Geschwindigkeit der Orientierung größere Bedeutung für Schaumbildung erlangt als bei den anderen Verbindungen.

In einem solchen Fall kann erwartet werden, daß Ionen mit entgegengesetzter Ladung in anderer Weise zur Wirkung gelangen als in dem Falle der Geschwindigkeit des Transportes zur Oberfläche.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1963.