

Zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und oberflächenaktiven Eigenschaften von Alkylarylsulfonaten. IV¹⁾

VON FRIEDRICH ASINGER, WERNER BERGER²⁾, EGON FANGHÄNEL²⁾ und
KLAUS R. MÜLLER²⁾

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften (Oberflächen-
spannung, Mizellbildungskonzentration) der wäßrigen Lösungen von (1-7)-Phenyl-n-
tetradecan-p-sulfonaten, von (2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonaten und von p-Di-n-alkyl-
benzolsulfonaten mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten und der Struktur dieser
Verbindungen werden aufgezeigt und die Resultate mit Literaturangaben verglichen.

Die Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und
den Eigenschaften oberflächenaktiver Alkylbenzolsulfonate sind bisher
relativ unbefriedigend. Lediglich an p-n-Alkylbenzolsulfonaten³⁻¹²⁾ und

¹⁾ III. Mitteilung: F. ASINGER, W. BERGER, E. FANGHÄNEL u. K. R. MÜLLER, J. prakt. Chem. **23**, 89 (1964).

²⁾ Teile der Dissertation von W. BERGER ((1-7)-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonate), E. FANGHÄNEL (p-Di-n-alkylbenzolsulfonate) u. K. R. MÜLLER ((2-7)-Benzyl-n-tridecan-p-sulfonate), TU Dresden 1962.

³⁾ M. OGAWA, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **54**, 779-781 (1951); vgl. Chem. Abstr. **1954**, 3918; ebenda **55**, 464-465 (1952); vgl. Chem. Abstr. **1954**, 13650; ebenda **55**, 527-529 (1952); vgl. Chem. Abstr. **1954**, 4291; ebenda **56**, 191-193 (1953); vgl. Chem. Abstr. **1954**, 9723; Technol. Rep. Osaka Univ. **3**, 183-189 (1953); vgl. Chem. Zbl. **1954**, 6855.

⁴⁾ H. AMATSU, M. SHIMOYAMADA u. M. MOTOSE, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **57**, 379-382 (1954); vgl. Chem. Abstr. **1955**, 5006-5007.

⁵⁾ R. G. PAQUETTE, E. C. LINGAFELTER u. H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **65**, 686-692 (1943).

⁶⁾ F. W. GRAY, J. F. GERECHT u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **20**, 611-624 (1955).

⁷⁾ F. W. GRAY u. I. J. KREMS, J. org. Chemistry **26**, 209-212 (1961).

⁸⁾ J. W. GERSHMAN, J. physic. Chem. **61**, 581-584 (1957).

⁹⁻¹²⁾ s. S. 83.

symmetrischen p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten¹³⁻¹⁴) wurde der Einfluß der Alkylkettenlänge auf die Grenzflächenaktivität dieser Verbindungen systematisch untersucht. F. W. GRAY und Mitarb.⁶⁻⁷) beschrieben darüber hinaus die Eigenschaften von stellungsisomeren o-, m- und p-n-Alkylbenzolsulfonaten, während von W. E. TRUCE und J. F. LYON¹⁵) nur die Darstellung der o-, m- und p-n-Dodecylbenzolsulfonate mitgeteilt wurde. Weit weniger systematisch bearbeitet ist der strukturelle Einfluß der Alkylkette (n) bei gleicher Kohlenstoffzahl im Molekül. Zwar haben einige Autoren⁴⁾¹⁶⁻¹⁸) bestimmte Eigenschaften einzelner langkettiger α -verzweigter Monoalkylbenzolsulfonate gleicher C-Zahl ermittelt, andersartige, z. B. β -verzweigte Alkylbenzolsulfonate oder p-Di-n-alkylbenzolsulfonate der gleichen Molekülgröße sind noch nicht verglichen worden.

Eine Reihe von Bearbeitern³⁾⁴⁾⁶⁻¹⁰⁾¹⁹⁻²²) haben bei ihren Untersuchungen an Alkylbenzolsulfonaten auch unterschiedlich verzweigt-kettige Vertreter aufgenommen. Ihre Auswahl ist jedoch recht unsystematisch, so daß auch die zusammenfassende Diskussion von H. KÖLBEL und Mitarb.²³) über Kon-

⁹) H. A. LUDEMAN, J. A. BALOG u. J. C. SHERILL, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 5-8 (1958).

¹⁰) W. GRIESS, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel **57**, 24-32, 168-172, 236-240 (1955).

¹¹) H. KÖLBEL u. P. KÜHN, Angew. Chem. **71**, 211-215 (1959); P. KÜHN, Dissertation TU Berlin 1956.

¹²) P. A. DEMCHENKO, Маслобойно-Жировая Промышленность [Öl- und Fettindustrie] **25**, 36-39 (1959); vgl. Chem. Abstr. 1959 20848c.

¹³) F. W. NEWOLIN, G. A. KRAL-OSSIKINA, A. D. PETROW, G. I. NIKISCHINA u. W. D. WOROBJEV, Маслобойно-Жировая Промышленность [Öl- und Fettindustrie] **25**, 32-36 (1959); vgl. Chem. Zbl. **1961**, 6720-6721.

¹⁴) H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. E. WAGNER, III. Internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Vol. I, S. 27 (1960).

¹⁵) W. E. TRUCE u. J. F. LYONS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 126-128 (1951).

¹⁶) F. N. BAUMGARTNER, Ind. Engng. Chem. **46**, 1349-1352 (1954).

¹⁷) J. J. ТЪЕРКЕМА, B. PAULIS u. H. W. HUIYSER, 5. Welterdölkongreß, New York 1959, Sect. IV, Paper 21.

¹⁸) D. B. LUDLUM, J. physic. Chem. **60**, 1240-1243 (1956).

¹⁹) A. D. PETROW, G. I. NIKISCHINA, F. W. NEWOLIN, G. A. KRAL-OSSIKINA, M. W. ORECHOWA u. A. W. JUSCHKEWITSCH, Маслобойно-Жировая Промышленность [Öl- und Fettindustrie] **24**, 23-29 (1958); vgl. Chem. Zbl. **1959**, 7663.

²⁰) F. W. NEWOLIN, G. A. KRAL-OSSIKINA u. A. W. JUSCHKEWITSCH, Маслобойно-Жировая Промышленность [Öl- und Fettindustrie] **23**, 33-34 (1957); vgl. Chem. Zbl. **1958**, 5834.

²¹) L. I. ANTOSUS, F. W. NEWOLIN, G. I. NIKISCHINA u. A. D. PETROW, Parfumerie, Cosmét., Savons **1**, 29-31 (1958); vgl. Chem. Zbl. **1960**, 2382.

²²) E. Q. LAWS u. W. HANCOCK, Nature (London) **183**, 1473-1474 (1959); vgl. Chem. Abstr. **1959**, 20848.

²³) H. KÖLBEL, D. KLAMANN u. P. KURZENDÖRFER, Angew. Chem. **73**, 290-298 (1961).

stitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe kein klares Bild in der von uns gewünschten Richtung — Variation des Alkylteils bei konstanter C-Zahl — ergeben konnte. Deshalb wurden von uns jeweils die vollständigen Isomerenreihen der α - und β -verzweigten Alkylbenzolsulfonate sowie der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten dargestellt, um systematisch die Eigenschaften von Alkylbenzolsulfonaten gleicher Molekülgröße zu ermitteln. Die Ausprüfung der synthetisierten Verbindungen führten wir unter gleichen experimentellen Bedingungen durch, so daß die an den verschiedenen isomeren Reihen gewonnenen Ergebnisse untereinander vergleichbar sind.

1. Die kritische Mizellbildungskonzentration

Der strukturelle Aufbau des Alkylteils eines Alkylbenzolsulfonates hat einen bestimmenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts zwischen Einzelionen und Mizelle. So nimmt die kritische Mizellbildungskonzentration (C_k) von n-Alkylbenzolsulfonaten mit steigender Alkylkettenlänge ab¹⁰⁻¹²), was auch bei anderen grenzflächenaktiven Verbindungen wie z. B. den n-Alkylsulfaten²⁴), n-Alkylsulfonaten²⁵⁾²⁶) und den n-Alkylammoniumsalzen²⁷) zu beobachten ist. Die Ursache hierfür ist die Vergrößerung des hydrophoben Charakters des Moleküls, wodurch ganz allgemein die Assoziation der Einzelionen bereits bei immer niedrigeren Konzentrationen erzwungen wird.

Betrachtet man an Stelle von Alkylbenzolsulfonaten steigender Kettenlänge solche gleicher Molekülgröße, aber verschiedenen strukturellen Aufbaus, so sind entsprechend folgende Einflüsse zu erwarten:

a) Der hydrophobe Charakter isomerer Phenyl-n-alkan-p-sulfonate sollte in dem Maße abnehmen, wie der Phenylrest zusammen mit der hydrophilen Sulfogruppe vom Ende der Alkylkette zur Mitte wandert, also z. B. vom 1- zum 7-Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonat. Sinngemäß müßte die gleiche Abhängigkeit für β -verzweigte Alkylbenzolsulfonate gelten. Überträgt man diese Vorstellungen auf die p-Di-n-alkylbenzolsulfonate, so ergibt sich eine Abnahme des hydrophoben Charakters z. B. vom p-n-Tridecylmethyl- zum p-Di-n-heptylbenzolsulfonat.

Die Abnahme der Hydrophobie und damit die Zunahme der kritischen Mizellbildungskonzentration mit steigendem Verzweigungsgrad erklärt sich aus einer Verkürzung der „effektiv wirksamen Kettenlänge“ des Alkylrestes

²⁴) A. LOTTERMOSE u. F. PÜSCHEL, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).

²⁵) H. HARTFIELD, J. physic. Chem. **56**, 953, 959 (1962).

²⁶) K. A. WRIGHT, H. V. TARTAR, V. SIVERTZ u. A. D. ABBOT, J. Amer. chem. Soc. **61**, 549 (1939).

²⁷) H. B. KLEVEN, J. physic. Chem. **52**, 130 (1948).

in der angegebenen Richtung. Diese „wirksame Kettenlänge“ kann man anschaulich als Länge des — in der wäßrigen Lösung allerdings geknäulten — Kohlenwasserstoffrestes darstellen (vgl. Abb. 1). Darüber hinaus spielen sicher auch andere Effekte eine Rolle, wie z. B. die zunehmende sterische Hinderung der Mizellbildung mit steigender Verzweigung des Alkylrestes.

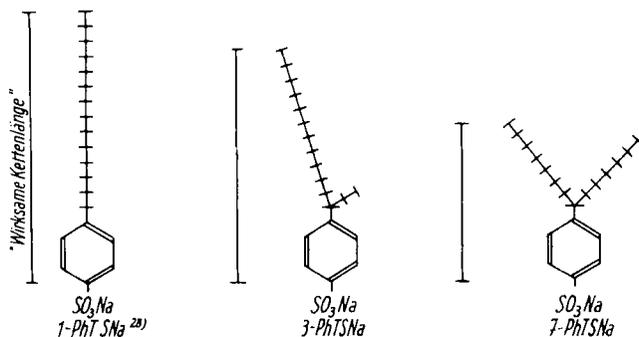


Abb. 1. Schematische Darstellung der „wirksamen Kettenlänge“ von Phenyltetradecan-p-sulfonaten in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad des Alkylrestes

b) Vergleicht man die Isomerenreihen miteinander, so ist zu erwarten, daß die α -verzweigten Verbindungen weniger hydrophob sind und deshalb ihre kritische Mizellbildungskonzentrationen größer sind als die der entsprechenden β -verzweigten Vertreter. Dieser Analogieschluß ergibt sich zwangsweise aus den unter a) dargelegten Zusammenhängen. Bei den p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten setzt die Verzweigung gewissermaßen direkt am Benzolkern ein, so daß der hydrophobe Charakter noch geringer bzw. die Mizellbildungskonzentration höher ist als bei den entsprechenden α - und β -verzweigten Alkylbenzolsulfonaten (vgl. Abb. 2 und Tab. 1).

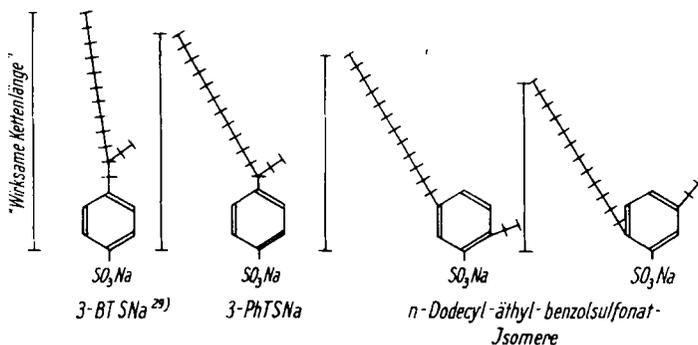


Abb. 2. Schematische Darstellung der „wirksamen Kettenlänge“ von Benzyl-n-tridecan-p-sulfonaten, Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonaten und p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten in Abhängigkeit von der Struktur

Tabelle 1

Abhängigkeit der kritischen Mizellbildungskonzentration (C_k) und der Oberflächenspannung (σ) wäßriger Lösungen der (1-7)-BTSNa, (1-7)-PhTNSa und der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit insgesamt 14 C-Atomen in den Seitenketten von der Struktur des Alkylteils bei 75°C (vgl. (1); s. Abb. 2)

Verzweigungsart der Alkylkette	β -Verzweigung (1-7-BTSNa)		α -Verzweigung (1-7-PhTNSa)		„p-Di-n-alkyl“-Verzweigung	
	C_k (10^{-3} Mol · l $^{-1}$)	σ (dyn · cm $^{-1}$) ²⁹	C_k (10^{-3} Mol · l $^{-1}$)	σ (dyn · cm $^{-1}$) ²⁹	C_k (10^{-3} Mol · l $^{-1}$)	σ (dyn · cm $^{-1}$) ²⁹
unverzweigt	0,67	36,3	0,67	36,3	—	—
Methyl-Verzweigung	0,68	36,0	0,72	35,6	0,86 ²⁹	36,2 ²⁹ 35,5 ³⁰
Äthyl-Verzweigung	0,80	35,3	0,77	34,5	1,27 ²⁹	36,0 ²⁹ 34,4 ³⁰
Propyl-Verzweigung	0,93	34,0	0,83	33,8	1,68 ²⁹	35,6 ²⁹ 32,9 ³⁰
Butyl-Verzweigung	1,07	32,4	0,93	31,7	2,37 ³¹	32,7 ³¹
Pentyl-Verzweigung	1,24	31,6	1,30	30,9	3,68 ³¹	31,0 ³¹
Hexyl-Verzweigung	1,36	31,0	1,73	30,4	4,55 ³¹	29,6 ³¹
Heptyl-Verzweigung	—	—	—	—	4,75	29,1

²⁹) Oberflächenspannungswerte für $c = 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

²⁹) Meßwerte für p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit der Sulfo-Gruppe in o-Stellung zur kurzen Alkylkette.

³⁰) Meßwerte für p-Di-n-alkylbenzolsulfonate mit der Sulfo-Gruppe in o-Stellung zur langen Alkylkette.

³¹) Gemische aus den unter ³¹) und ³²) charakterisierten Isomeren.

Die in Tab. 1 angegebenen Meßwerte stimmen mit den abgeleiteten Vorstellungen überein. Sowohl in der Reihe der α - und β -verzweigten Alkylbenzolsulfonate als auch der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate steigt die kritische Mizellbildungskonzentration mit dem Verzweigungsgrad an.

D. B. LUDLUM und Mitarb.¹⁸⁾ fanden an α -verzweigten Dodecylbenzolsulfonaten die gleiche Abhängigkeit, die an isomeren Tetradecan-(1-7)-sulfonaten auch von P. A. WINSOR³²⁾ beobachtet wurde.

Vergleicht man die 3 untersuchten Isomerenreihen untereinander, so zeigt sich zunächst, daß das n-Tetradecylbenzolsulfonat die niedrigste kritische Mizellbildungskonzentration von allen ausgeprüften Verbindungen hat. Die C_k -Werte steigen danach von den β - über die entsprechenden α -verzweigten Verbindungen zu den p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten an. Lediglich beim Vergleich der 3-, 4- und 5-BTSNa³³⁾ mit den 3-, 4- und 5-PhTSNa³⁴⁾ ergeben sich geringfügige Abweichungen. Da indessen die Differenz der kritischen Mizellbildungskonzentrationen dieser Vertreter relativ klein sind, sollte man dieses Resultat nicht überbewerten.

Während sich die C_k -Werte der einander entsprechenden α - und β -verzweigten Alkylbenzolsulfonate wenig unterscheiden, ist eine große Differenz zu den C_k -Werten der analogen p-Di-n-alkylbenzolsulfonate zu beobachten. Wir führen dies auf eine besonders starke sterische Hinderung der Mizellbildung der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate zurück. Die Tatsache, daß schon bei den p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten die Isomere mit gleicher Kohlenstoffverteilung in den Seitenketten aber unterschiedlicher Stellung der Sulfonatgruppe verhältnismäßig große Unterschiede in den C_k -Werten aufweisen, stützen diese Annahme (s. Tab. 1).

Für zwei unserer Sulfonate sind in der Literatur C_k -Werte angegeben, und zwar für das 1-PhTSNa und das 6-BTSNa. Während der erste Wert gut mit dem von uns gefundenen übereinstimmt, liegt der C_k -Wert des 6-BTSNa mit $3,32 \cdot 10^{-3}$ Mol/l wesentlich höher als der von uns gefundene Wert ($1,24 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Die Ursache für diese Abweichung ist in der mangelnden Reinheit des von W. GRIESS¹⁰⁾ verwendeten 6-BTSNa zu suchen³⁵⁾.

³²⁾ P. A. WINSOR, Trans. Faraday Soc. **44**, 463 (1948); vgl. Chem. Abstr. **1949**, 466g.

³³⁾ BTSNa: Benzyl-n-tridecan-p-sulfonat-(Na).

³⁴⁾ PhTSNa: Phenyl-n-tetradecan-p-sulfonat-(Na).

³⁵⁾ Es ist anzunehmen, daß auf dem Wege über die Kondensation zweier Moleküle Alkohol nach GUERBET und anschließende Oxydation zu den Dialkylessigsäuren mit Kaliumpermanganat bereits diese weniger rein sind als unsere nach der Malonestersynthese erhaltenen Produkte. Verunreinigungen durch niedermolekulare Verbindungen, die z. B. durch partiellen Seitenkettenabbau bei der Permanganatoxydation entstanden sein könnten, würden durchaus einen höheren C_k -Wert bewirken. Darüber hinaus sind Verunreinigungen auch bei der Reduktion der Ketone nach CLEMMENSEN zu erwarten.

Für symmetrische p-Di-n-alkylbenzolsulfonate sind von H. KÖLBEL und Mitarb.¹⁴⁾ einige C_K -Werte angegeben (s. Tab. 2).

Tabelle 2
Kritische Mizellbildungskonzentrationen für p-Di-n-alkylbenzolsulfonate-(Na) in destilliertem Wasser

Sulfonat	C_K -Wert (10^{-3} Mol/l)	Temperatur (°C)	Literaturzitat
p-Di-n-butylbenzolsulfonat-(Na)	2,65	60	¹⁴⁾
p-Di-n-hexylbenzolsulfonat-(Na)	0,28	60	¹⁴⁾
p-Di-n-octylbenzolsulfonat-(Na)	0,24	60	¹⁴⁾
p-n-Di-heptylbenzolsulfonat-(Na)	0,26	60	nach ¹⁴⁾ (intra- polierter Wert)
	4,75	75	¹⁾

Intrapoliert man aus den in Tab. 2 zitierten Werten die kritische Mizellbildungskonzentration für das p-Di-n-heptylbenzolsulfonat, so ist ein deutlicher Unterschied zu dem von uns gefundenen Wert festzustellen.

Aus ihren experimentellen Ergebnissen schlußfolgern H. KÖLBEL und Mitarb.²³⁾, daß bei gleicher Molekülgröße die Mizellbildungstendenz der p-Di-n-alkylbenzolsulfonate größer ist als die der entsprechenden n-Alkylbenzolsulfonate. Das widerspricht sowohl den unter a) allgemein abgeleiteten Anschauungen als auch unseren experimentellen Ergebnissen. Die Teilung der Alkylkette in zwei gleiche Reste wirkt sich wie eine starke Verzweigung des hydrophoben Restes und nicht wie eine Verstärkung seiner hydrophoben Natur aus.

2. Oberflächenspannung

Aus dem gleichen Grunde wie die Verminderung des hydrophoben Charakters die Mizellbildung hemmt, erschwert sie auch die Ausbildung eines Oberflächenfilms. Daraus folgt, daß die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven bei Verbindungen gleicher C-Zahl mit steigender Verzweigung des Alkylrests immer weniger steil abfallen (vgl. Abb. 3).

Da gleichlaufend mit der Zunahme des Verzweigungsgrades die kritische Mizellbildungskonzentration ansteigt, stehen die Einzelionen noch bis zu hoher Konzentrationen für den weiteren Aufbau des Oberflächenfilms zur Verfügung, so daß sich trotz der an sich verringerten Tendenz zu dessen Ausbildung Minimalwerte der Oberflächenspannung ergeben können, die jeweils tiefer liegen als die der weniger verzweigten Sulfonate.

Die Ergebnisse der Ausprüfung an den von uns untersuchten α - und β -verzweigten Alkylbenzolsulfonaten und den p-Di-n-alkylbenzolsulfonaten zeigen in der Tat (vgl. Tab. 1 und Abb. 3), daß die maximale Erniedri-

gung der Oberflächenspannung bei $c > C_k$ mit dem Verzweigungsgrad in den isomeren Reihen zunimmt, während bei den niedrigsten der von uns gemessenen Konzentrationen sich die oben begründete umgekehrte Reihenfolge ergibt. Daraus folgt weiterhin, daß sich die Oberflächenspannungskurven der Glieder einer Isomerenreihe stets schneiden müssen.

Vergleicht man die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers bei hohen Konzentrationen an Aktivsubstanz ($c > C_k$), so ergibt sich, daß die entsprechenden α -verzweigten Verbindungen grenzflächenaktiver als die jeweiligen β -verzweigten Vertreter sind. Die geringste Grenzflächenaktivität zeigt das unverzweigte *n*-Tetradecylbenzolsulfonat.

Es ergibt sich also eine analoge Reihenfolge wie bei der kritischen Mizellbildungskonzentration.

Der Vergleich der *p*-Di-*n*-alkylbenzolsulfonate mit den α - und β -verzweigten Verbindungen ist nicht sehr instruktiv. Aus Tab. 1 ist dennoch zu erkennen, daß die *p*-Di-*n*-alkylbenzolsulfonate mit der Sulfo-Gruppe in *o*-Stellung zur kurzen Alkylkette weniger grenzflächenaktiv, die mit der Sulfo-Gruppe in *o*-Stellung zur langen Alkylkette grenzflächenaktiver als die entsprechenden α - und β -verzweigten Vertreter sind.

In der Literatur findet man zu unseren Ergebnissen widersprüchliche Angaben über den Einfluß von Kettenverzweigungen auf die Grenzflächenaktivität. Das liegt u. a. daran, daß die Oberflächenaktivität nicht über einen großen Konzentrationsbereich gemessen und verglichen wurde. So ist eine allgemein gültige Aussage über die Abhängigkeit der Grenzflächenaktivität vom Verzweigungsgrad der isomeren α -verzweigten Phenyl-dodecansulfonate aus den von F. N. BAUMGARTNER¹⁶⁾ gemachten Angaben nicht ohne weiteres möglich. W. GRIESS¹⁰⁾ konnte durch Vergleich der Oberflächen-

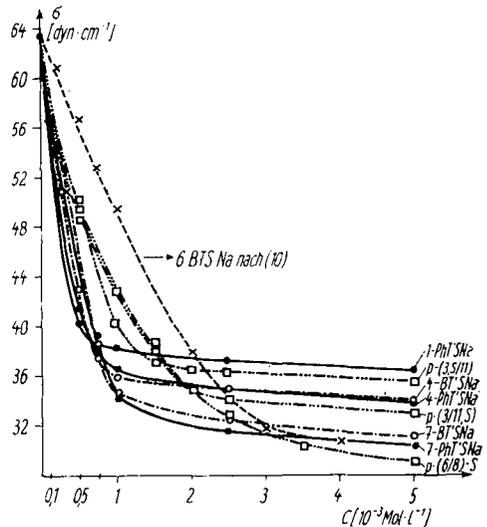


Abb. 3. Abhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von Phenyl-*n*-tetradecan-*p*-sulfonaten, Benzyl-*n*-tridecan-*p*-sulfonaten und *p*-Di-*n*-alkylbenzolsulfonaten mit 14 C-Atomen in den Seitenketten in Abhängigkeit von der Konzentration bei 75°C (vgl. 1)).

p-(3,S/11): 2-*n*-Propyl-5-*n*-undecylbenzolsulfonat. *p*-(3/11,S): 2-*n*-Undecyl-5-*n*-propylbenzolsulfonat. *p*-(6/8)-S: 1-*n*-Hexyl-4-*n*-octylbenzolsulfonat-Isomerengemisch

spannungskurven von 1-Phenyl-n-dodecan-, 6-Phenyl-n-dodecan- und 5-Benzyl-n-undecan-p-sulfonat qualitativ feststellen, daß sich eine Kettenverzweigung so auswirkt, daß die Kurven weniger steil abfallen und der Übergang in den horizontalen Teil weniger ausgeprägt ist und erst bei viel höheren Konzentrationen erfolgt. Nach seinen Angaben erniedrigt von den 3 genannten Sulfonaten das β -verzweigte 5-Benzyl-n-undecan-p-sulfonat die Oberflächenspannung bei höheren Konzentrationen am meisten. Aus diesem einzigen Meßergebnis ziehen H. KÖLBEL und Mitarb.²³⁾ den allgemeinen Schluß, daß β -verzweigte Alkylbenzolsulfonate grenzflächenaktiver sind, als die entsprechenden α -verzweigten. Zumindestens bei den α - und β -verzweigten Tetradecylbenzolsulfonaten beweisen unsere Ergebnisse das Gegenteil.

Die Oberflächenspannung des von uns untersuchten 6-BTSNa ist von GRIESS ebenfalls gemessen worden. Die entsprechenden Werte wurden in Abb. 3 mit aufgenommen. Es zeigen sich erhebliche Abweichungen im Kurvenverlauf. Wir führen dies, wie bereits weiter oben begründet, auf die ungenügende Reinheit des Präparates zurück. Diese Tatsache läßt uns auch an der Richtigkeit der für die Dodecylbenzolsulfonate angegebenen Meßwerte und den daraus gezogenen Schlußfolgerungen zweifeln.

Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Universität,
Aachen, Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1964.