

*Aus dem Laboratoire de Chimie Physique, Institut Pasteur, Paris*

## Löslichkeitsbeeinflussung und Ordnungs-Unordnungs-Zustände in Waschlösungen \*)

Von *H. B. Klevens\*\*)*

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Mai 1952)

In Lösungen von anionisch oberflächenaktiven Agentien wie z. B. Kaliumdodekankarbonat ( $KC_{12}$ ) und kationisch oberflächenaktiven Stoffen wie z. B. Dodezylammoniumchlorid (DDA), beide mit 12 Kohlenstoffatomen in ihren Paraffinketten, wurden ausgeprägte Verschiedenheiten hinsichtlich einzelner Eigenschaften beobachtet. Diese Unterschiede wurden durch die Annahme gedeutet, daß der Ordnungsgrad in den Mizellen dieser zwei Waschmittel nicht der gleiche ist (1). Die kritischen Mizellenkonzentrationen (CMC) betragen 0,025 M für  $KC_{12}$  und 0,013 M für DDA; diese verschiedenen Werte lassen sich erklären, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das DDA-Molekül ungefähr um 1 Kohlenstoffatom länger ist als das  $KC_{12}$ -Molekül. Dieser Längenunterschied ist hinreichend für die Erklärung der Tatsache, daß die Werte für die kritischen Mizellenkonzentrationen sich ungefähr um den Faktor 2 unterscheiden.

Die Tatsache, daß das Paraffinkettenion im DDA ungefähr 1,2 Å länger ist als im  $KC_{12}$ , ist allerdings nicht hinreichend, um die ausgeprägten Unterschiede zu erklären, die bei anderen Eigenschaften beobachtet wurden, z. B. gelegentlich der Untersuchung mit Röntgenstrahlen, der Leitfähigkeit und der Mizellengewichte. Wenn man nämlich die spezifische Leitfähigkeit als eine Funktion der Konzentration aufträgt — diese Daten kann man aus veröffentlichten Werten für die Äquivalentleitfähigkeit ableiten (2, 3) —, so ergeben sich 2 Gruppen von geraden Linien für jede Reihe, die sich bei der kritischen Mizellenkonzentration schneiden. Der anfängliche Verlauf ist sowohl für DDA als auch für  $KC_{12}$  annähernd gleich, aber oberhalb der CMC läßt sich ein stärkerer Abfall für das

DDA als für das  $KC_{12}$  feststellen. Dies würde darauf hindeuten, daß in der Oberfläche der Mizelle von DDA ein niedriger Dissoziationsgrad vorliegt als in der von  $KC_{12}$  und daher die Mizelle von DDA weniger gut leitet als die von  $KC_{12}$ . Ferner konnte man feststellen, daß bei äquivalenten Konzentrationen der intermizellare Abstand, wie er sich aus Röntgenuntersuchungen ergibt, im Falle des DDA viel größer ist als bei  $KC_{12}$  (4) und daß bei Verdünnung dieser Abstand für das kationische Waschmittel viel stärker ansteigt. Diese ausgeprägte Verschiedenheit in den intermizellaren Interferenzen kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Mizellen von DDA einen viel geringeren inneren Ordnungszustand aufweisen als die Mizellen von  $KC_{12}$  oder daß die Mizellen von  $KC_{12}$  in ihrer gegenseitigen Anordnung viel weitgehender geordnet sind als die des DDA. Es ist wahrscheinlich, daß diese zwei Faktoren notwendig sind, um die beobachteten Unterschiede in den durch Röntgenstrahlen aufgezeigten Eigenschaften zu erklären.

Diese Annahme von Ordnungs-Unordnungs-Zuständen ist ganz schematisch in Abb. 1 dargestellt, die einen Querschnitt durch die aus zwei Schichten aufgebauten

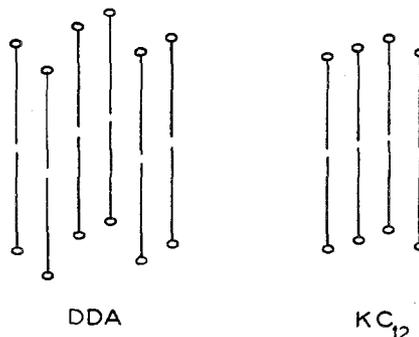


Abb. 1 Schematischer Querschnitt durch Mizellen von Dodezylammoniumchlorid und Kaliumdodekankarbonat, der den verschiedenen Ordnungsgrad der Mizellen veranschaulicht.

\*) Übersetzt von Dr. L. Sieg, Darmstadt.

\*\*\*) Exchange Advanced Research Scholar under the Fulbright Act, USA. 1951/52, Paris, France.

Mizellen darstellt. In diesem Modell liegt eine in höherem Grad reguläre Packung der Paraffinketten in der Mizelle bei dem anionischen Agens vor. Auch die Verteilung der polaren Gruppen in der Oberfläche der Mizelle ist im Falle des kationischen Stoffes viel weniger gleichförmig. Dies würde außerdem auf einen Unterschied in der Zugänglichkeit und Verteilung der Ionen an der Oberfläche der Mizelle hindeuten, welche sich aus den Unterschieden in der Leitfähigkeit oberhalb des CMC klar ergäbe. Da ferner nicht ionisierte oder nicht ionisierbare Zusätze die Tendenz haben, die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in diesen Waschmitteln zu steigern, kann man erwarten, daß sich dies auch in Verschiedenheiten hinsichtlich dieser Eigenschaften in diesen zwei Systemen ausdrückt. Unveröffentlichte Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften von langkettigen Kationen, die in dem Laboratorium von Eric Rideal ausgeführt wurden, deuten auch darauf hin, daß ein großer Unterschied hinsichtlich des Eindringungsvermögens von Ionen in monomolekulare Schichten besteht und daß diese beobachteten Verschiedenheiten auf einen vergleichsweise höheren Grad der Unordnung in der Packung von kationischen Molekülen gegenüber der von langkettigen anionischen Molekülen in der monomolekularen Schicht zurückgeführt werden können (5).

Von P. Debye konnte gezeigt werden, daß die Mizellengewichte bei Zusatz von NaCl bis zu einer Konzentration von 0,05 NaCl linear anwachsen und daß oberhalb dieser Konzentration ein unvermitteltes Anwachsen der Mizellengröße stattfindet (6). Im Gegensatz dazu gibt es bei Konzentrationen von  $KC_{12}$  unterhalb 0,15 N einen Bereich, in dem das Mizellengewicht tatsächlich unabhängig vom Elektrolytzusatz ist (7). Bei höheren Elektrolytkonzentrationen tritt dann ein ausgeprägter Anstieg im Mizellengewicht auf. Die bis jetzt vorhandenen Daten genügen noch nicht, um die Konzentration zu definieren, bei welcher dieser Anstieg im Molekulargewicht der Mizellen auftritt, aber es scheint eine Konstante zu sein, die sowohl von den Konzentrationen der Seife als auch des Elektrolyten abhängt.

Bisher gibt es nur wenige veröffentlichte Daten (1, 8, 9), welche unmittelbar die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Lösungen von anionischen und kationischen Waschmitteln vergleichen. Es scheint

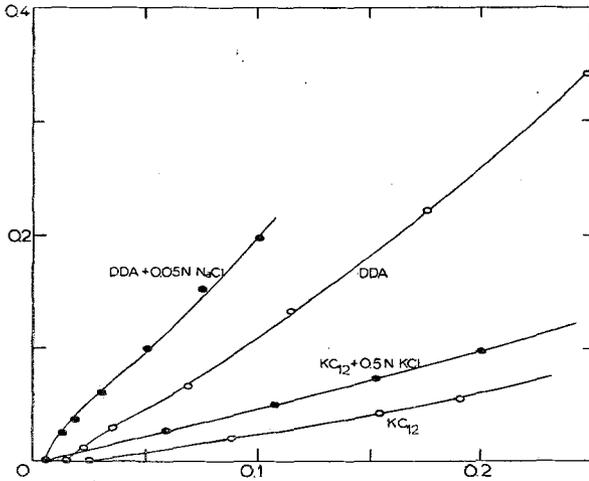
daher von Interesse zu sein, die Löslichkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe in Lösungen dieser zwei Waschmittel ohne Zusatz von Elektrolyten zu bestimmen und zu prüfen, inwieweit die Auffassung eines Vorliegens von Ordnungs-Unordnungs-Zuständen sich auf diese Ergebnisse anwenden läßt. Wenn sich ausgeprägte Unterschiede in den anderen Eigenschaften von DDA und  $KC_{12}$  ergeben, wie wir gesehen haben, so ist zu erwarten, daß sich ähnliche Resultate hinsichtlich der löslichkeitsbeeinflussenden Eigenschaften dieser zwei Waschmittel ergeben werden. Die bisher verfügbaren Daten deuten darauf hin, daß keine widerspruchsfreie Beziehung zwischen Mizellenbildung und Löslichkeit des Waschmittels besteht und auch nicht zwischen Mizellenbildung und Löslichkeitsbeeinflussung der Kohlenwasserstoffe in den Waschmittellösungen. Nur ein Beispiel sei hier erwähnt: Sowohl Kalium- als auch Natriumdodekylcarbonat besitzen den gleichen Wert für die CMC, aber das Natriumsalz ist viel weniger löslich als das Kaliumsalz, und die Löslichkeitsbeeinflussung (ein Maß dafür sind die je Mol Seife aufgelösten Mole Kohlenwasserstoff) ist im Falle des Natriumsalzes viel höher als im Falle des  $KC_{12}$ .

Das Dodezylammoniumchlorid wurde erhalten durch Durchleiten von HCl durch eine äthanolische Lösung von Dodezylamin. Das Amin lag als hochgereinigtes Präparat\*) vor und besaß einen scharfen Gefrierpunkt von 28,26° C. Das DDA wurde darauf dreimal aus Äthanol umkristallisiert und vor dem Gebrauch im Vakuum getrocknet. Das  $KC_{12}$  wurde erhalten durch Verseifung eines sorgfältig fraktionierten Präparates von Äthyl-dodekylcarbonat und darauf folgende Umkristallisation und Trocknung im Vakuum. Die Grenzen der Löslichkeit oder Sättigung wurden mit Hilfe von Trübungsmessungen (sie verwerfen die Bildung von Emulsionströpfchen oberhalb des Sättigungspunktes) oder durch Analyse der Lösungen auf Kohlenwasserstoff festgestellt; im letzteren Falle wurde die Absorption dieser Verbindungen im Ultraviolett in der Gegend von 2500–2600 Å herangezogen.

#### *Löslichkeitsbeeinflussung von Äthylbenzol*

Abb. 2 stellt einen Vergleich der Löslichkeit von Äthylbenzol in Lösungen des kationischen DDA mit der in Lösungen des anionischen  $KC_{12}$  dar. Für äquimolekulare Konzentrationen ergibt sich, daß die Löslichkeit von Äthylbenzol in DDA viel größer ist als in  $KC_{12}$  und daß bei Elektrolytzusatz die Löslichkeit in DDA-Lösungen

\*) Bezogen von den Research Laboratories of Armour & Company.



Ordinate: Mole Äthylbenzol in 1000 g Lösung gelöst.  
Abszisse: Mole Waschmittel in 1000 g Lösung.

Abb. 2 Löslichkeit von Äthylbenzol in Kaliumdodekankarbonat- und Dodezylammoniumchlorid-Lösungen.

außerordentlich erhöht ist, dagegen nicht ausgeprägt in  $KC_{12}$ -Lösungen. Diese Resultate stützen weiter die Auffassung, in der kationischen Mizelle liege eine größere Unordnung vor als in der anionischen, und eine weitergehende Analyse dieser Daten stützt diese Hypothese ebenfalls (s. weiter unten).

Man kann sehen, daß ein ausgeprägter Anstieg in der Kohlenwasserstofflöslichkeit bei niederen Konzentrationen von DDA stattfindet. Wenn die Daten der Löslichkeit als „löslichkeitssteigernde Kraft“ gegen die Konzentrationen aufgetragen werden, kann man sehen, daß ein Wendepunkt oder ein Maximum in der Kurve in diesem Bereich niederer Konzentrationen auftritt. Eine Anzahl von Autoren (9) hat diesen Umstand benutzt, um die Existenz von Mizellen verschiedener Größe und Gestalt in diesem Bereich als wahrscheinlich anzunehmen. Experimentelle Methoden, die einen unmittelbaren Beweis liefern würden, wie Lichtstreuung (6) oder Ultrazentrifugierung (1, 7), deuten dagegen nicht auf die Anwesenheit eines hohen Grades von Polydispersität in diesen Systemen hin. Der anfängliche Anstieg kann weiter durch einen hohen Grad von Unordnung in den DDA-Mizellen erklärt werden, und dies stimmt auch besser mit vielen anderen Messungen an diesen Systemen überein.

Wenn man annimmt, daß keine Veränderung im Mizellengewicht mit der Konzentration auftritt, kann man unmittelbar

die Zahl der Äthylbenzolmoleküle, die je Mizelle in DDA- und  $KC_{12}$ -Lösungen aufgelöst sind, miteinander vergleichen. Diese Konstanz des Mizellengewichtes mit der Konzentration stimmt mit den Befunden bei der Lichtstreuung (6) und bei der Ultrazentrifugierung (7) überein. Dabei ergeben sich Daten, die den in Tab. 1 dargestellten ähnlich sind. Man kann beobachten, daß die Löslichkeiten von Äthylbenzol in diesen beiden Lösungen sich meist um den Faktor 9 unterscheiden.

Tabelle I

Zahl der je Mizelle gelösten Moleküle Äthylbenzol

Konzentration des Waschmittels (Mole/l)	Konzentration der mizellaren Seife (Mole/l)	Zahl der der Mizellen $N_m$	Zahl der gelösten Moleküle Äthylbenzol $N_e$	$\frac{N_e}{N_m}$
Dodezylammoniumchlorid (DDA)				
0,1	0,086	$0,93 \times 10^{21}$	$64,9 \times 10^{21}$	69,5
0,2	0,186	$2,02 \times 10^{21}$	$162,0 \times 10^{21}$	80,3
0,3	0,286	$3,09 \times 10^{21}$	$290,0 \times 10^{21}$	93,5
Kaliumdodekankarbonat ( $KC_{12}$ )				
0,1	0,075	$1,56 \times 10^{21}$	$13,9 \times 10^{21}$	8,85
0,2	0,175	$3,65 \times 10^{21}$	$35,6 \times 10^{21}$	9,75
0,3	0,275	$5,75 \times 10^{21}$	$63,0 \times 10^{21}$	10,9
0,4	0,375	$7,80 \times 10^{21}$	$93,0 \times 10^{21}$	11,9

Daß diese Resultate nicht allein auf der Grundlage der beobachteten Differenzen in den Mizellargewichten erklärt werden können, kann man auch auf Grund der folgenden einfachen Berechnungen sehen. Wenn man annimmt, daß der Grad des Eindringens von Äthylbenzol in die Außenschicht der Mizelle vernachlässigbar ist, wie man im Falle von  $KC_{12}$  beobachtet hat (10), und wenn man weiter annimmt, daß die Zahl der Waschmittelmoleküle je Mizelle bei der Zugabe von Kohlenwasserstoff nicht zunimmt, wie es die Versuche mit Lichtstreuung beweisen (11), so ist es möglich, den berechneten, in diesen Mizellen für die Lösung von Kohlenwasserstoff verfügbaren Raum zu vergleichen mit dem Volumen, das tatsächlich nötig ist, um die experimentellen Resultate zu ergeben. Für eine zylindrische Mizelle (eine kugelförmige Mizelle gibt ähnliche Resultate) kann man mit 5 Å als Gleichgewichtsabstand zwischen den Paraffinketten berechnen, daß der Querschnitt einer Mizelle  $225-255 \text{ Å}^2$  für  $KC_{12}$  und 500 bis  $530 \text{ Å}^2$  für DDA beträgt. Das Verhältnis dieser Werte ist ungefähr 2,2 und dies muß

man vergleichen mit dem Wert von ungefähr 7,8 bis 8,6, der sich notwendig ergibt, wenn man in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsdaten bleiben will. Ein höherer Grad von Unordnung in der DDA-Mizelle ergibt sich ungezwungen als Erklärung für diese ausgeprägten Verschiedenheiten.

#### Wirkung von Elektrolytzusatz

Die Unterschiede, die man bei der Löslichkeitsbeeinflussung in  $KC_{12}$ - und in DDA-Lösungen beobachten konnte, treten noch mehr hervor, wenn Elektrolyten zu diesen Lösungen zugesetzt werden. Wie man aus Abb. 2 ersehen kann, ist eine relativ hohe Konzentration des zugesetzten Elektrolyten (0,5 N KCl) nötig, um die Löslichkeit des Äthylbenzols in  $KC_{12}$ -Lösungen auf ungefähr das Doppelte zu steigern, während nur 0,05 N NaCl nötig ist, um denselben relativen Effekt in DDA-Lösungen hervorzurufen. Dies stimmt überein mit der Wirkung von Elektrolytzusatz auf

die Mizellengewichte, die eben diskutiert wurden.

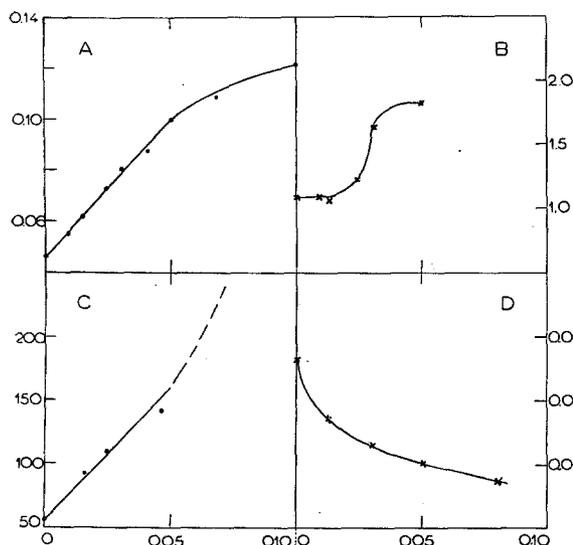
Der Zusatz von KCl zu  $KC_{12}$ -Lösungen bewirkt bis zu 1 M KCl einen linearen Anstieg in der Löslichkeit des Äthylbenzols. Auf der anderen Seite macht sich ein auffälliger linearer Anstieg in der Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs bei anfänglicher Zugabe von NaCl zu DDA-Lösungen bis zu 0,05 N NaCl bemerkbar; bei weiterer Zugabe von NaCl schließt sich ein Abfall an. Diese letzteren Ergebnisse sind zum Teil in Tab. 2 und in Abb. 3 wiedergegeben.

In Abb. 3 sind auch einige andere Veränderungen dargestellt, die in DDA-Lösungen bei Zugabe von Elektrolyten auftreten. Die CMC-Werte fallen, wie man sieht, auffällig mit der anfänglichen Salzkonzentration und erreichen dann einen Grenzwert. Sowohl in der Kohlenwasserstofflöslichkeit als auch in der Zahl der Moleküle des Paraffinkettenions je Mizelle,  $N$ , tritt ein linearer Anstieg bis zu 0,05 N NaCl ein.

Tabelle 2

Wirkung von Elektrolytzusatz auf die Auflösung von Äthylbenzol in Lösungen von Dodezylammoniumchlorid

(30° C, Löslichkeit von Äthylbenzol in Wasser berücksichtigt)						
DDA-Konzentration (Mole/l)	Mizellare Seife (Mole/l)	Mole Äthylbenzol je l DDA-Lösung gelöst	Zahl der Moleküle Äthylbenzol $N_e \times 10^{-21}$	Zahl der DDA-Moleküle je Mizelle	Zahl der Mizellen $N_m \times 10^{-21}$	$\frac{N_e}{N_m}$
0 M NaCl						
0,25	0,237	0,345	209	56	2,56	82
0,175	0,162	0,221	134	56	1,725	78
0,114	0,101	0,132	80	56	1,09	73
0,0683	0,055	0,066	40	56	0,595	68
0,0342	0,021	0,029	17,5	56	0,227	77
0,0222	0,0092	0,013	7,9	56	0,100	79
0,0125 M NaCl						
0,0725	0,0639	0,0765	46,5	80	0,485	96
0,0544	0,0458	0,0555	33,7	80	0,347	97
0,0408	0,0322	0,0405	24,4	80	0,244	100
0,0245	0,0159	0,0255	15,4	80	0,120	128
0,0147	0,0061	0,0134	8,1	80	0,046	176
0,0110	0,0024	0,0081	4,9	80	0,0182	268
0,030 M NaCl						
0,10	0,0935	0,171	104	114	0,497	209
0,065	0,0585	0,106	67	114	0,310	216
0,049	0,0425	0,078	47,1	114	0,220	213
0,0294	0,0229	0,047	28,5	114	0,122	234
0,0176	0,0111	0,032	19,4	114	0,059	330
0,0119	0,0054	0,018	10,9	114	0,0287	380
0,050 M NaCl						
0,10	0,095	0,196	118	155	0,371	318
0,075	0,070	0,152	93	155	0,276	338
0,050	0,045	0,100	60	155	0,176	345
0,030	0,025	0,0605	37	155	0,0975	375
0,018	0,013	0,036	22	155	0,051	430
0,0129	0,0079	0,0242	14,5	155	0,032	450



Ordinaten: A) Mole Äthylbenzol in 0,05 M DDA gelöst, B) Mole Äthylbenzol je Mol DDA bei 0,05 M DDA, C) N D) CMC Mole/l Abszissen stets: Mole NaCl/l  
 Abb. 3 Wirkung von NaCl-Zusatz auf A) Zahl der gelösten Mole Äthylbenzol in 0,05 M DDA, B) Löslichkeitsbeeinflussung, C) Zahl (N) der Waschmittelmoleküle je Mizelle und D) Kritische Mizellenkonzentration

Oberhalb dieser Salzkonzentration wächst N steil an und die Löslichkeit fällt in entsprechendem Maße ab. Diese zwei letzteren Veränderungen oberhalb einer Konzentration von 0,05 N Salz kann man auf ein Aussalzen der Waschmittelmoleküle zurückführen; es konnte nämlich beobachtet werden, daß die DDA-NaCl-Lösungen (zwischen 0,5–0,10 N DDA und über 0,05 N NaCl), die gelösten Kohlenwasserstoff enthielten, mit der Zeit trübe wurden, wenn diese Lösungen in verschlossenen Röhren aufbewahrt wurden. Mikroskopische Prüfung ergab, daß diese Trübung mit der Bildung von Agglomeraten des Waschmittels zusammenhing. Wegen der Trübung dieser Lösungen erwies es sich als notwendig, die Löslichkeit des Äthylbenzols mit Hilfe der Absorption des aromatischen Körpers in der Gegend von 2600 Å analytisch festzustellen. Kolthoff und Stricks (8) beobachteten eine ähnliche Trübung in DDA-Lösungen bei der Zugabe von Elektrolyt in hohen Konzentrationen (gewöhnlich über 0,5 M), der eine rasche Trennung in 2 oder 3 Schichten folgte. Eine vollständige phasentheoretische Untersuchung dieser verschiedenen Schichten und eine Bestimmung ihrer Eigenschaften, soweit sie sich auf Löslichkeitsbeeinflussung beziehen, wäre sehr interessant und könnte viel zu einem bes-

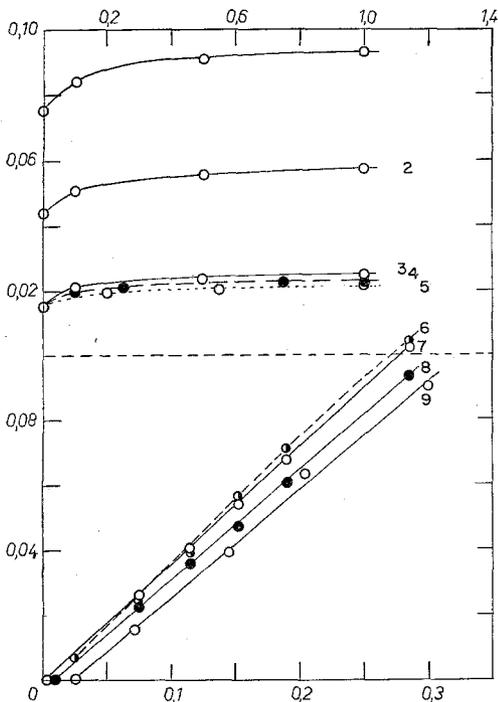
seren Verständnis dieser kationischen Waschmittel beitragen.

McBain und Mitarbeiter (9) tragen für gewöhnlich ihre Löslichkeitsdaten als „Löslichkeitssteigernde Kraft“ (Mole Kohlenwasserstoff/Mol Seife) auf; diese Darstellungsart verwischt die Veränderungen, und dieser Umstand führte diese Autoren dazu, ihn als Hinweis auf die Gegenwart von verschieden großen und verschieden gestalteten Mizellen zu nehmen. Kurven, die denen von Abb. 3 ähnlich sehen und die sich aus dem Verlauf der Löslichkeitsdaten zwischen 0,04 M und 0,06 M DDA ergaben, wurden als Hinweis auf Mischungen von Mizellen verschiedener Größe und Gestalt oder auf Übergänge einer Form in die andere von diesen Autoren interpretiert. Aber direkte Beobachtungen (1, 5, 6) können diese Hypothesen der Polydispersität nicht stützen, vor allem nicht bei niedrigen Konzentrationen des Waschmittels.

#### Löslichkeitsbeeinflussung des Anthracens

In dem Maße, wie das gelöste Kohlenwasserstoffmolekül größer wird, ergibt sich ein auffälliger Abfall seiner Löslichkeit in den Waschmittellösungen (12). Die Daten in den Abb. 4 und 5 lassen einen Vergleich der Löslichkeit des Anthracens in den Lösungen sowohl von dem anionischen  $KC_{12}$ , als auch von dem kationischen DDA zu, und zwar in Abwesenheit und in Gegenwart von Elektrolyten. Es kann festgestellt werden, daß hinsichtlich der Wirkung auf die Löslichkeit des Anthracens die Reihenfolge besteht:  $KCl > K_2SO_4 > K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , während es sich vorher zeigte, daß die Abnahme der CMC allein von den Äquivalentkonzentrationen in dieser Reihe von Elektrolytzusätzen (13) abhängt. Diese besonderen Daten wurden erhalten, indem die intensive Absorptionsbande des Anthracens bei 2518 Å benutzt wurde.

Aus diesen Kurven geht hervor, daß die Löslichkeitsbeeinflussung des Anthracens in DDA ganz verschieden ist von der in  $KC_{12}$ . Die Konstanz der Löslichkeitsbeeinflussung, die man beobachtet, wenn  $KC_{12}$  wirksames Agens ist, wird nicht im Falle des DDA gefunden. Nicht allein, daß  $\partial c_h / \partial c_a$  ( $c_h$  = Konzentration des gelösten Öls,  $c_a$  = Konzentration der Seife) mit der DDA-Konzentration wächst, es wächst auch mit dem NaCl-Zusatz. Die charakteristischen Umstände der Löslichkeitsbeeinflussung bei diesen DDA-Lösungen zwischen der CMC und etwa 0,1 N sind unge-

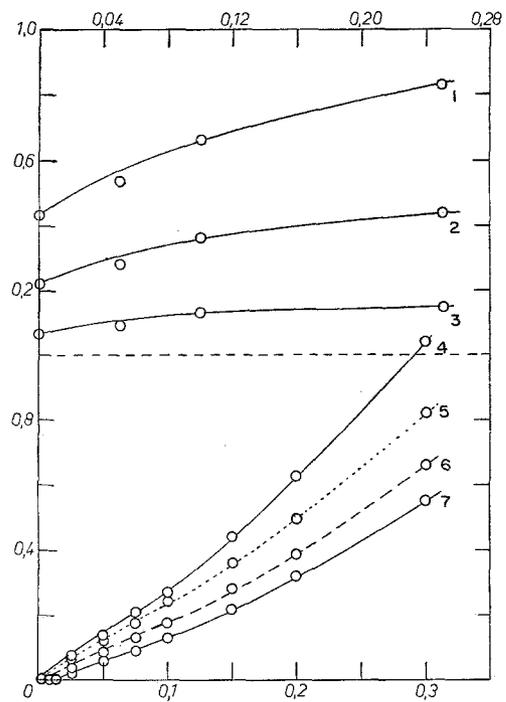


Ordinaten g Anthracen/l Seifenlösung gelöst,  
Abszissen, oben: Äquivalentkonzentration des zugesetzten Elektrolyten unten: Mole  $KC_{12}$ /l

1. 0,286 M  $KC_{12}$  + KCl
2. 0,190  $KC_{12}$  + KCl,
- 3, 4, 5. 0,1 M  $KC_{12}$  + KCl,  $K_2SO_4$  und  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ,
6. Molverhältnis  $KC_{12}$ :KCl konstant,
- 7, 8, 9. KCl-Konzentration konstant (1,0 bzw. 0,1 bzw. 0 N), Seifenkonzentration variiert.

Abb. 4 Wirkung verschiedener Elektrolytzusätze auf die Löslichkeit von Anthracen in  $KC_{12}$ -Lösungen bei 25° C. Seifenkonzentration konstant:

wöhnlich, wie man aus den ausgeprägten Änderungen in  $\partial c_h / \partial c_d$  bei diesen niedrigen Waschmittelkonzentrationen ersehen kann, und diese Resultate ähneln durchaus den oben mitgeteilten für Äthylbenzol und denen, die man im Falle des trans-Azobenzols gewonnen hat (7). Diese Effekte konnten beobachtet werden, wenn eine geringe Menge unneutralisiertes Dodezylamin anwesend war, und zeigten sich bei Konzentrationen eben über der CMC. Daraufhin wurden Extraktionen des bei diesen Untersuchungen verwendeten DDA mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln angesetzt, die etwa vorhandene Reste von Amin entfernen sollten, aber es konnten keine Änderungen der Löslichkeitsbeeinflussung in diesem Konzentrationsbereich beobachtet werden, wenn man die so behandelten Waschmittelpräparate dann verwendete.



Ordinaten: g Anthracen/l DDA-Lösung gelöst  
Abszissen, oben: Mole NaCl zugesetzt  
unten: Mole DDA/l

1. 0,25 M DDA,
2. 0,15 M DDA,
3. 0,05 M DDA; Na Cl-Konzentration konstant,
4. 0,25 N,
5. 0,10 N,
6. 0,05 N,
7. 0,0 N.

Abb. 5 Wirkung von NaCl auf die Löslichkeit von Anthracen in DDA-Lösungen bei 25° C. Waschmittelkonzentration konstant:

### Diskussion

Der Vergleich der Löslichkeitsbeeinflussung durch das kationische DDA und das anionische  $KC_{12}$ , vor allem bei niedrigen Waschmittelkonzentrationen, stützt die Auffassung, daß ausgeprägte Unterschiede im Ordnungszustand der Mizellen dieser zwei charakteristischen Systeme vorliegen. Die Daten deuten darauf hin, daß man für ein ganz bestimmtes System eine ziemlich gute Beziehung zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und Mizellengewicht aufstellen kann, daß aber zwischen so verschiedenen Waschmitteln wie  $KC_{12}$  und DDA eine solche Korrelation nicht aufgestellt werden kann. Aus den oben mitgeteilten Daten und Tatsachen könnte folgen, daß bei niedrigen Waschmittel- und Elektrolytkonzentrationen nur eine Art von Assoziation in diesen Lösungen vorliegt, nämlich eine Mizelle mit zwei Schichten und gleichmäßiger Größe.

Es ließ sich zeigen, daß die Zugabe von langen polaren (nicht ionisierbaren) Kettenmolekülen zu Seifenlösungen das Lösungsvermögen außerordentlich erhöht (14) und auch das Mizellengewicht dieser gemischten Aggregate wachsen läßt (11). Der stärkere Abfall in der Leitfähigkeit von DDA-Lösungen oberhalb der CMC deutet darauf hin, daß dort bei dem kationischen Waschmittel ein größerer Prozentsatz von unionisierten langen Kettenmolekülen vorliegt als beim anionischen  $KC_{12}$ . Gestützt auf diese experimentellen Ergebnisse kann man sagen, daß das DDA ein besseres Lösungsvermögen besitzt als das  $KC_{12}$ . Immerhin kann aber gezeigt werden, daß noch ein anderer Faktor für die lösende Kraft bei diesen zwei Arten von Waschmitteln von Bedeutung sein muß, da die Fähigkeit von DDA-Lösungen, Kohlenwasserstoffe zu lösen, viel größer ist, als sie sein dürfte, wenn nur die oben mitgeteilten Betrachtungen hinsichtlich der nicht ionisierten Zusätze gelten würden. Die Auffassung, daß ein größerer Grad von Unordnung, verbunden mit einem größeren Volumen, im Mizelleninnern der DDA-Mizelle vorliegt, nicht jedoch in der  $KC_{12}$ -Mizelle, kann in hinreichender Weise diese starken Differenzen im Lösungsvermögen erklären. Die Resultate, die das Lösungsvermögen betreffen, sind so in Übereinstimmung mit anderen Daten, die z. B. aus Röntgenstrahluntersuchungen und Bestimmungen des Mizellengewichtes gewonnen wurden und die auch erklärt werden können, wenn man von einem Zustand Ordnung-Unordnung ausgeht.

Es ist interessant, daß für eine Reihe von Verbindungen mit gleicher Ladung, welche angenähert die gleichen CMC-Werte aufweisen, eine unmittelbare Beziehung zwischen dem Abfall der spezifischen Leitfähigkeit, gegen die Konzentration des Waschmittels aufgetragen\*), und dem Lösungsvermögen dieser Waschmittel besteht. Ebenso haben bei einer Reihe von anionischen Waschmitteln, Kaliumdodekankarbonat (CMC = 0,025 M), Kaliumdezylsulfonat (CMC = 0,021 M) und Ka-

liumdezylsulfat (CMC = 0,026 M), die Lösungen des Sulfats und Sulfonats niedrigere Leitfähigkeit als das Karboxylat oberhalb der CMC, und die beiden ersteren sind bessere Lösungsmittel als das letztere. Es konnte auch beobachtet werden, daß oberflächenaktive Verbindungen mit verzweigten Ketten bessere Lösungsmittel sind als die entsprechenden Waschmittel mit geraden Ketten. Auch dies kann ungezwungen auf der Grundlage eines größeren Grades von Unordnung in den Mizellen der verzweigten Verbindungen erklärt werden.

#### Zusammenfassung

Lösungen von kationischen Waschmitteln wie Dozylammoniumchlorid und solche von anionischen Waschmitteln wie Kaliumdodekankarbonat zeigen ausgeprägte Unterschiede hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe zu lösen; diese Verschiedenheit ist auf einen höheren Grad von Unordnung in den kationischen Mizellen gegenüber den anionischen Mizellen zurückzuführen. Dieser Faktor ist auch wichtig zur Erklärung der bei der Leitfähigkeit und den Mizellengewichten dieser beiden typischen oberflächenaktiven Stoffe beobachteten Differenzen. Die Tatsache, daß das kationische Waschmittel acht- bis neunmal so viel Kohlenwasserstoff lösen kann wie das anionische, kann nicht allein auf Grund des Vorliegens größerer Mizellen in den Lösungen des kationischen Stoffes gedeutet werden, sondern erfordert noch die Auffassung, daß die Ordnungszustände in diesen Lösungen verschieden sind.

#### Literatur

- 1) Klevens, H. B., *J. Chim. Physique* (im Druck).
- 2) Ralston, A. W. und D. N. Eggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 436 (1948).
- 3) Brady, A. P. und H. Huff, *J. Colloid Sci.* **3**, 511 (1948).
- 4) Harkins, W. D., R. W. Matton und M. L. Corrin, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 220 (1946).
- 5) Phillips, Private Mitteilung.
- 6) Debye, P., *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 1 (1949).
- 7) Philippoff, W. und H. B. Klevens, unveröffentlichte Daten; W. Philippoff, *Diskussionen Faraday Society* (1951).
- 8) Kolthoff, I. M. und W. Stricks, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 424 (1949).
- 9) McBain, J. W. und K. J. Lissaut, *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 655 (1951).
- J. W. McBain und O. A. Hoffman, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 39 (1949).
- 10) Hughes, E. W., W. M. Sawyer und J. R. Vinograd, *J. Chem. Phys.* **13**, 131 (1945).
- 11) Debye, P. und Hagen, Private Mitteilung.
- 12) Klevens, H. B., *J. Phys. Colloid Chem.* **54**, 283 (1950).
- 13) Klevens, H. B., *J. Phys. Colloid Chem.* **52**, 130 (1948).
- 14) Klevens, H. B., *Chem. Rev.* **47**, 1 (1950).

\*) Bei der CMC beginnt der Abfall der Kurve.