

# Indirekter Nachweis von Assoziaten solubilisierter, polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoffe in wäßrigen Seifenlösungen durch Lichtabsorption und Fluoreszenz\*

Indirect Evidence for Molecular Association of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Soap Solutions from Light Absorption and Fluorescence

G. RESKE, W. LUDERSCHMIDT und W. HAMMER

Institut für Physikalische Biochemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt

(Z. Naturforsch. **30b**, 112-118 [1975]; eingegangen am 28. September 1974)

Polycyclic Hydrocarbons, Association, Soap Solutions

Aqueous solutions of alkyl sulphates containing small amounts of the free alkanol differ in their dissolving properties for polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions of the pure soap in concentrations near the CMC. The differences are observed only near the CMC of the pure soap, where the soap solutions containing free alkanol have a minimum of the surface tension. The observed alterations are deviations from the Lambert-Beer law, energy transfer, and changes of the fluorescence quantum efficiencies, when the soap concentration is varied. The different results are consistent with the assumption that microcrystalline molecular van der Waals associations are brought into solution by the soap solutions which were studied.

## Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften von Lösungen reiner Ionenseifen in Wasser zeigen, soweit sie vom Assoziationszustand der Seifen abhängen, bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung (CMC), mehr oder weniger scharfe Änderungen ihres Verlaufs mit der Konzentration der Seife. Der für eine dieser Eigenschaften, die Oberflächenspannung, bei reinen Seifen relativ gut ausgeprägte Knickpunkt wird schon durch kleine Mengen von Verunreinigungen stark modifiziert. Statt des Knickpunktes (s. Abb. 1a) tritt z. B. bei Alkylsulfaten mit geringen Beimengungen oberflächenaktiver Verunreinigungen, wie z. B. des freien Alkanols in der Nähe der CMC der Reinseife ein ausgeprägtes Minimum auf (MUKERJEE<sup>2</sup>, BRADY<sup>3</sup>, MILES *et al.*<sup>4</sup>), das in Abb. 1b für Na-*n*-Dodecylsulfat (DS) mit 1,5%

(bezogen auf die Seifenmenge) *n*-Dodecanol (DA) dargestellt ist. In Konzentrationsbereichen in einigem Abstand von der CMC verhalten sich die Lösungen ähnlich wie die Lösungen der Reinseife. Die Oberflächenspannung der Lösungen mit höheren Seifenkonzentrationen ist wie die Oberflächenspannung der reinen Seifenlösungen näherungsweise unabhängig von der Seifenkonzentration. Über die Struktur der alkanoldotierten Seifenlösungen bei der CMC der Reinseife gibt es nur wenig Untersuchungsmaterial. PHILLIPS und MYSELS<sup>5</sup> und PRINCEN und MYSELS<sup>6</sup> haben bei wäßrigen DS-Lösungen in Anwesenheit von DA unterhalb der CMC einen intensiven Lichtstreuungspeak beobachtet. Es wurde vermutet, daß an der Struktur der Lösungen intermolekulare Komplexverbindungen von DS mit DA im Molverhältnis DS:DA = 2:1 und 1:1 beteiligt sind, die von verschiedenen Autoren gefunden wurden (EPSTEIN *et al.*<sup>7</sup>, KUNG und GODDARD<sup>8</sup>, MOROI *et al.*<sup>9</sup> und HARVA<sup>10</sup>).

In dieser Arbeit wird untersucht, wie sich die Solubilisierungseigenschaften dieser wäßrigen Seifenlösungen für polycyclische Kohlenwasserstoffe,

\* Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden zum Teil in einem Diskussionsvortrag auf der Bunsentagung 1974 in Kassel mitgeteilt.

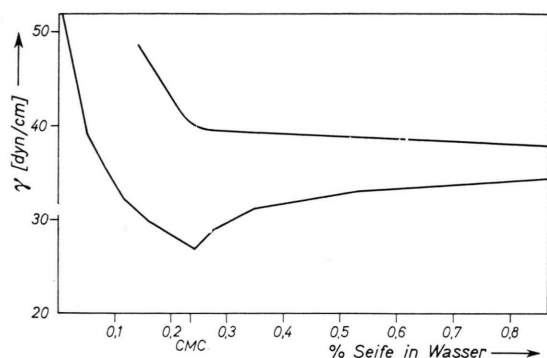


Abb. 1. Kurve a: Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von hochgereinigtem Na-*n*-Dodecylsulfat (DS) nach Messungen von ELWORTHY und MYSELS<sup>1</sup>; Toleranz: 0,15 dyn/cm. Kurve b: Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von DS mit 1,5% DA, bezogen auf die DS-Menge, bei Zimmer-temperatur (22 °C); Toleranz: 1 dyn/cm.

insbesondere 3,4-Benzpyren, bei der CMC von ihren entsprechenden Eigenschaften unterscheiden, die bei höheren Seifenkonzentrationen beobachtet werden, wo die physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen den Eigenschaften der Lösungen der reinen Seife ähnlich sind (z.B. Oberflächenspannungsverlauf mit der Konzentration (s. Abb. 1 b)).

#### Experimentelle Einzelheiten

Für alle Versuche wurden wäßrige Lösungen von Na-*n*-Dodecylsulfat (DS) verwendet, die 1,5% freies *n*-Dodecanol (DA), bezogen auf die Seifenmenge, enthielten. Die Ergebnisse ändern sich nicht wesentlich bei Variationen der Menge des beigemischten freien Alkohols zwischen 1 und ca. 3,5%. Größere Konzentrationen konnten unter den Versuchsbedingungen (22 °C) nicht eingestellt werden.

Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, 3,4-Benzpyren, Pyren, Anthracen, Chrysen, 20-Methylcholanthren, 2-Methylnaphthalin und Perylen, stammten aus kommerziellen Quellen. Pyren und 3,4-Benzpyren wurden durch Zonenschmelzen gereinigt. Bei den übrigen Kohlenwasserstoffen wurde auf weitere Reinigung der handelsüblichen Reinstpräparate verzichtet.

Zur Herstellung der Lösungen wurden Suspensionen der Kohlenwasserstoffe in den jeweiligen Seifenlösungen über Nacht geschüttelt und die Lösungen anschließend durch dreifaches Zentrifugieren (15 min, 15000 U/min) und Dekantieren vollständig vom überschüssigen Feststoff befreit. Die Suspensionen der Kohlenwasserstoffe wurden durch Eingießen acetonischer Lösungen der Kohlenwasserstoffe in Wasser und anschließendes vollständiges Entfernen des Lösungsmittels im Oberflächenverdampfer hergestellt.

Zur Messung der Oberflächenspannung diente ein Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy (Typ K 8600 E der Firma Krüss, Hamburg).

Die Absorptionsspektren wurden in einem Beckman DK 2a- und in einem Cary 15-Absorptionsspektrographen aufgenommen. Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde ein Farrand Spektrofluorimeter MK-1 und das Zeiss-Fluoreszenzspektrometer PMQII-ZFM4 mit einer Xenonlampe XBO 450 und zwei Monochromatoren verwendet. Zur automatischen Registrierung diente Metra-wattschreiber.

Zum Reinigen der Präparate durch Zonenschmelzen wurde ein Gerät nach H. Schildknecht der Firma Desaga, Heidelberg, benutzt.

Die Fluoreszenzspektren wurden nicht korrigiert. Durch die Korrektur der Spektren werden die nicht korrigierten Spektren nur wenig verändert und die entsprechenden Folgerungen nicht beeinflusst.

Die Intensitäten in den Abbn. sind Relativwerte in willkürlichen Einheiten.

#### Ergebnisse und Diskussion

##### 1. Lösungen von 3,4-Benzpyren

Ähnlich wie bei Reinseifenlösungen (EKWALL *et al.*<sup>11</sup>, BÖHM-GÖSSL und KRÜGER<sup>12</sup>) beobachtet man bei Seifenkonzentrationen oberhalb der CMC der Reinseife auch bei Lösungen mit *n*-Dodecanol, die mit 3,4-Benzpyren gesättigt sind, im hier untersuchten Konzentrationsbereich eine ungefähr lineare Abhängigkeit der Extinktion und der Fluoreszenzintensität des Kohlenwasserstoffs mit der Seifenkonzentration, die einer linearen Abhängigkeit der Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs von der Micellkonzentration entspricht. Mit steigender Konzentration wird die Intensität der Fluoreszenz durch Reabsorption vermindert. Im hier beschriebenen Konzentrationsbereich wurde der Einfluß der Reabsorption vernachlässigt. Abweichend von den Lösungen der Reinseifen, die den Kohlenwasserstoff unterhalb der CMC, wo keine solubilisierenden Micellen mehr vorhanden sind, nur in der Größenordnung der Sättigungskonzentration in reinem Wasser solubilisieren ( $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Mol/L), ergeben die Absorptionsbestimmungen, daß von den DA-dotierten Seifenlösungen in der Nähe der CMC wesentlich größere Mengen ( $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Mol/L) solubilisiert werden. Die Konzentrationsbestimmung aus den Intensitäten der molekularen Fluoreszenz liefert dagegen mit der gleichen Fluoreszenzquantenausbeute (0,29) wie bei den höheren Seifenkonzentrationen und der Reinseife kleinere Sättigungskonzentrationen des

Kohlenwasserstoffs, die mit einem Knick bei der CMC in ihrem Verlauf mit der Konzentration mit Reinseifenlösungen übereinstimmen (s. Abb. 2). Die molekulare Fluoreszenz des nach der Absorption zusätzlich gelösten Anteils ist gelöscht. Bei Lösungen von 80-fach zonengeschmolzenem 3.4-Benz-

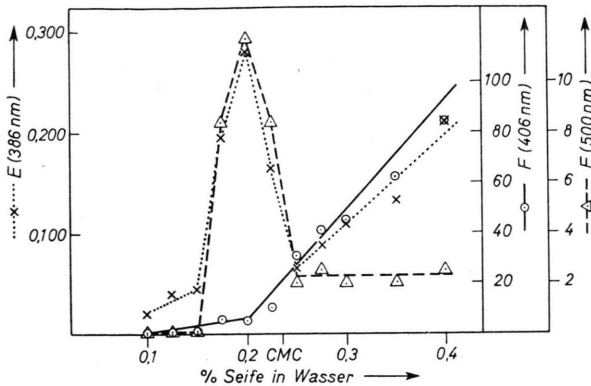


Abb. 2. Fluoreszenz und Absorption von solubilisiertem 3.4-Benzpyren in wässrigen Lösungen von DS mit 1,5% DA, bezogen auf die DS-Menge;

E(386 nm) – Extinktion bei der Wellenlänge 386 nm, F(406 nm) – Intensität im Maximum der Molekülfluoreszenzbande bei der Wellenlänge 406 nm,

F(500 nm) – Intensität der Eximerenfluoreszenz bei der Wellenlänge 500 nm.

Wellenlänge des Anregungslichts der Fluoreszenz: 366 nm

Gerät: Zeiss Fluoreszenzspektrometer PMQII-ZFM4.

pyren beträgt diese Löschung 60 bis 90%. Bei diesen Präparaten ist die Löslichkeit im CMC-Bereich stark vom Zerteilungsgrad der Suspensionen abhängig, die zur Solubilisierung benutzt wurden, und man erhält durch Verdünnen konzentrierter Seifenlösungen mit solubilisiertem Kohlenwasserstoff in der Regel höhere Konzentrationen des Kohlenwasserstoffs bei der CMC als beim direkten Solubilisieren aus der Suspension. Umgekehrt wird die direkte Solubilisierung des Kohlenwasserstoffs bei der CMC durch Beimengungen anderer Kohlenwasserstoffe oder Verunreinigungen in kommerziellen Präparaten stark erleichtert, und man erhält um den Faktor 3 bis 5 höhere Sättigungskonzentrationen als mit dem reinen Präparat. Die Sättigungskonzentrationen oberhalb der CMC, wo Proportionalität zur Intensität der molekularen Fluoreszenz besteht, werden durch die Verunreinigungen des Kohlenwasserstoffs nicht merklich beeinflusst. In den Fluoreszenzspektren der Lösungen

bei der CMC tritt außer der molekularen Fluoreszenz die Excimerenfluoreszenz des Kohlenwasserstoffs auf (s. Abb. 3), deren Intensität bei den Lösungen, die mit hochgereinigtem, zonengeschmolzenem 3.4-Benzpyren hergestellt wurden, nur sehr schwach ist. Wenn der beigemengte Kohlenwasserstoff im Spektralbereich der Fluoreszenz von 3.4-Benzpyren absorbiert, wird die molekulare Fluoreszenz der Dotierung beobachtet (s. Abb. 4). Bei allen Lösungen verschwinden Excimeren- und Dotierungs-

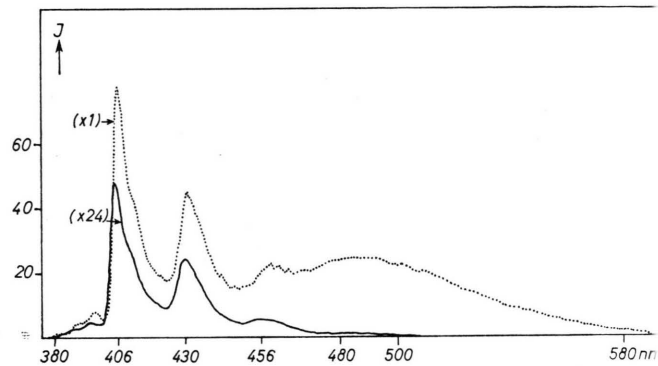


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von 3.4-Benzpyren mit Anthrazendotierung (ca. 10%). Molekülfluoreszenzbanden von 3.4-Benzpyren bei 395, 406, 430, 456 und (sehr schwach) 485 nm;

..... in wässriger Lösung von DS 0,175% mit 1,5% DA, bezogen auf die DS-Menge;

— nach Zusatz fester Seife zur Erhöhung der Seifenkonzentration auf 0,5%.

Wellenlänge des Anregungslichts: 366 nm,

Gerät: Farrand Spektrofluorimeter MK-1.

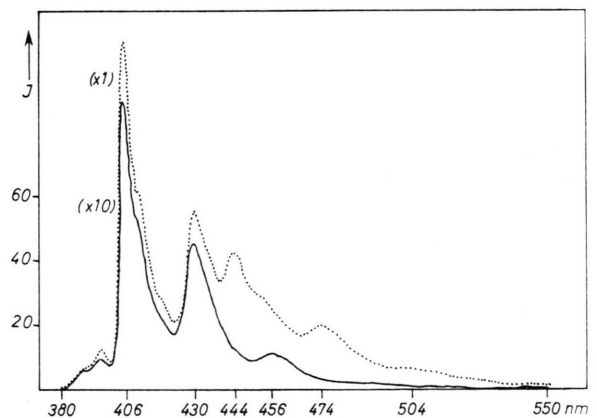


Abb. 4. Fluoreszenzspektren von 3.4-Benzpyren mit Perylendotierung (ca. 10%);

....., —, Anregung und Gerät s. Legende zu Abb. 3, Molekülfluoreszenzbanden von Perylen bei 444, 474 und 504 nm.

banden und die Löschung der molekularen Fluoreszenz wird aufgehoben, wenn durch Zusatz fester Seife, mit vernachlässigbar kleiner Volumenänderung der Lösung, die Seifenkonzentration erhöht wird. Gleichzeitig nimmt die Extinktion des Kohlenwasserstoffs um 20 bis 30% (je nach Präparat und Dotierung) zu. Die gleiche Größe haben die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, wenn Kohlenwasserstofflösungen bei höheren Seifenkonzentrationen mit Wasser auf Konzentrationen bei der CMC verdünnt werden. Bei Verdünnung mit Seifenlösung von höherer Konzentration (als der CMC) gilt das Lambert-Beersche Gesetz exakt im Rahmen der Meßgenauigkeit (s. Abb. 5a und b).

In einer früheren Arbeit (RESKE<sup>13a</sup>, s. auch RESKE u. LUDERSCHMIDT<sup>13b</sup>) wurde aus einer Abschätzung der micellaren Konzentration von 3,4-Benzpyren, die bei Annahme der gleichen Micellgröße wie bei Reinseifen im Mittel 1/10 Mol Kohlenwasserstoff auf 1 Mol Micellen ergab, gefolgert, daß die Excimerenfluoreszenz nicht von Einzelmolekülen in Lösung über den bimolekularen Kollisionsmechanismus, sondern von mikrokristallinen Assoziaten herrühren sollte.

Als Seife wurde dort ein als Laurylsulfonat bezeichnetes Produkt benutzt. Diese Seife bestand überwiegend aus Na-*n*-Dodecylsulfat mit einer oberflächenaktiven Verunreinigung von 1,5% *n*-Dodecanol. Die angenommene CMC der Reinseife war deshalb sicher sehr ungenau. Außerdem zeigen die Bestimmungen der Löslichkeiten in der vorliegenden Arbeit, daß auch bei Seifenkonzentrationen

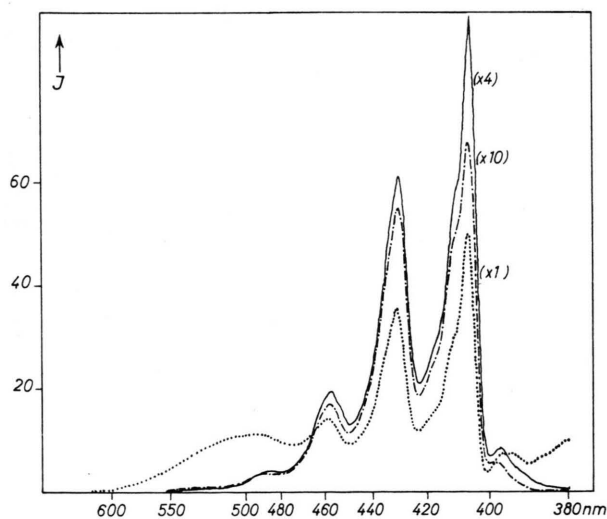


Abb. 5a. Fluoreszenz von solubiliertem 3,4-Benzpyren in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration. Anregung: 366 nm, Gerät: Zeiss Fluoreszenzspektrometer PMQII-ZFM4.

nen unter der CMC der Reinseife Kohlenwasserstoff solubilisiert wird. In diesem Bereich kann keine Aussage über Zahl und Größe der solubilisierenden Partikel gemacht werden. Konzentrationsbetrachtungen sind deshalb nicht schlüssig für die Entscheidung, durch welche der beiden möglichen Mechanismen die Excimerenfluoreszenz in diesen Lösungen zustande kommt.

Die Fluoreszenzspektren der dotierten Seifenlösungen bei der CMC zeigen, daß abweichend von den Lösungen bei höheren Seifenkonzentrationen, solubilisierende Partikel mit mehr als einem solubilierten Molekül Kohlenwasserstoff existieren müssen. Die einzige mögliche Alternative, nämlich die Energieübertragung zwischen zwei solubilisierenden Partikeln, ist ausgeschlossen, weil wegen ihres großen Abstandes voneinander in diesen verdünnten Lösungen die notwendigen Diffusionszeiten zwischen den Partikeln viel größer sind als die Lebensdauern der beteiligten angeregten Zustände.

Excimerenbildung durch gelöste Einzelmoleküle nach dem Kollisionsmechanismus erzeugt keine Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz. Die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz und die Fluoreszenzlöschung ohne Excimerenfluoreszenz bei Lösungen des hochgereinigten 3,4-

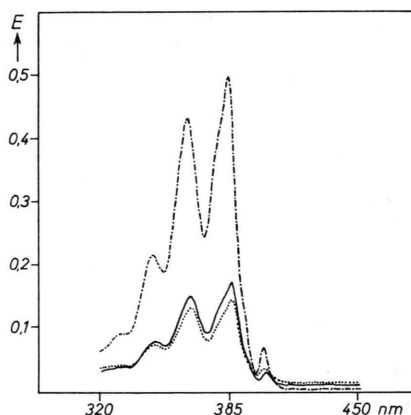


Abb. 5b. Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz bei der Absorption von solubiliertem 3,4-Benzpyren in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration. Gerät: Beckman DK2a.

I - - - - - 0,54% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser + 3,4-Benzpyren, gesättigt.

II ——— 1) 0,54% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser + 3,4-Benzpyren,  $\frac{1}{3}$  der Sättigungskonz. 2) III + 0,5% DS.

III ..... 0,18% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser + 3,4-Benzpyren,  $\frac{1}{3}$  der Sättigungskonz. bei 0,54% DS.

Benzopyrens zeigen an, daß Wechselwirkung der Moleküle im Grundzustand stattfindet. Dazu müssen Moleküle im Wechselwirkungsabstand vorliegen, d.h. Assoziate bilden; über ihre Größe kann auf Grund des vorliegenden Materials noch nichts ausgesagt werden. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die gleichzeitig mit den Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz beobachtete Excimeren- bzw. Dotierungsfluoreszenz ebenfalls (mikrokristallinen?) Assoziaten zuzuschreiben ist. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß gleichzeitig mit dem Auftreten der Assoziate die örtliche Konzentration gelöster Einzelmoleküle so groß wird, daß der bimolekulare Kollisionsmechanismus der Excimerenbildung und die Mechanismen der Energieübertragung zwischen Molekülen in Lösung zur Erzeugung der Dotierungsfluoreszenzen ablaufen können. Ob diese Emissionen von Assoziaten oder von Einzelmolekülen herrühren, kann durch Bestimmung ihrer Anklingkinetik entschieden werden, die für diese Arbeit noch nicht gemacht werden konnte.

Die Wirkung der Dotierung auf die Solubilisierung und die Intensität der Excimerenfluoreszenz von 3.4-Benzopyren ist durch seine Kristallstruktur zu erklären. Die Struktur des festen 3.4-Benzopyrens ist in Abb. 6 nach STEVENS<sup>14</sup> schematisch dargestellt. Substanzen des Typs B<sub>1</sub> (z.B. Pyren) und B<sub>2</sub> (z.B. 3.4-Benzopyren) emittieren im festen Zustand bei Anregung Excimerenfluoreszenz.

Das 3.4-Benzopyren bildet im reinen Kristall regel-

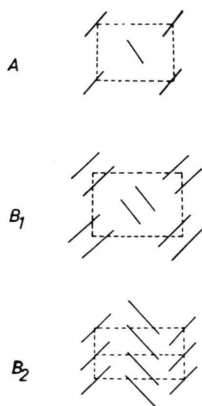


Abb. 6. Kristallgittertypen aromatischer Kohlenwasserstoffe, schematische Darstellung nach B. STEVENS, *Spectrochim. Acta* 18, 439 [1962].

Beispiele: Typ A: Anthrazen;  
 Typ B<sub>1</sub>: Pyren;  
 Typ B<sub>2</sub>: 3.4-Benzopyren (monoklin).

mäßige Stapel. Wie bei der paarweisen Anordnung im Pyren stehen die Moleküle im Wechselwirkungsabstand zueinander, aber nicht nur mit einem Nachbarn. Es ist naheliegend, die Begünstigung der Excimerenemission durch Dotierung dadurch zu erklären, daß durch Gitterstörungen oder Einlagerung von Fremdmolekülen die Energiewanderung bis zur strahlungslosen Desaktivierung unterbrochen wird und die Excimerenfluoreszenz daneben mehr oder weniger stark zum Vorschein kommt. Ebenso plausibel ist von der Kristallgitterstruktur her, daß Dotierungen die Solubilisierung kinetisch und thermodynamisch erleichtern können.

## II. Pyren und andere Kohlenwasserstoffe

Pyren löst sich mit einer um zwei Zehnerpotenzen größeren Sättigungskonzentration als 3.4-Benzopyren in wäßrigen Lösungen von Dodecylsulfat. Wegen der größeren Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in Seifenlösungen existieren in diesen Lösungen Micellen, in denen mehr als ein Molekül Pyren solubilisiert ist. Die dadurch verursachte Excimerenfluoreszenz nach dem Kollisionsmechanismus wurde von FÖRSTER und SELINGER<sup>15</sup>, HAUSER und KLEIN<sup>16</sup> und DORRANCE und HUNTER<sup>17</sup> nach verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Micellgrößen benutzt. Um die Pyrenemission in den DA-dotierten Seifenlösungen bei der CMC untersuchen zu können, müssen die Lösungen auf Konzentrationen des Kohlenwasserstoffs verdünnt werden, bei denen der Konzentrationsumschlag der molekularen Fluoreszenz des Pyrens in den Lösungen bei höherer Seifenkonzentration nicht mehr stattfindet, und die dadurch verursachte störende Excimerenfluoreszenz ausgeschlossen ist. In Abb. 7a und b sind die Spektren dargestellt, die mit einer Lösung mit geeigneter Pyrenkonzentration nach dem oben für 3.4-Benzopyren beschriebenen Verfahren erhalten werden. Wie bei 3.4-Benzopyren ist das Lambert-Beersche Gesetz für die Pyrenabsorption bei Verdünnung der Seifenlösung auf eine Konzentration in der Nähe der CMC nicht erfüllt. Abweichend vom 3.4-Benzopyren wird auch beim hochgereinigten Pyren in den Lösungen bei der CMC eine starke Excimerenfluoreszenz beobachtet. Ein weiterer Unterschied zeigt sich beim Stehenlassen der Lösungen. Während die Eigenschaften der Lösungen von 3.4-Benzopyren mindestens über mehrere Tage innerhalb der Toleranz unverändert bleiben, nimmt im gleichen Beobachtungszeitraum die Pyrenabsorption in der

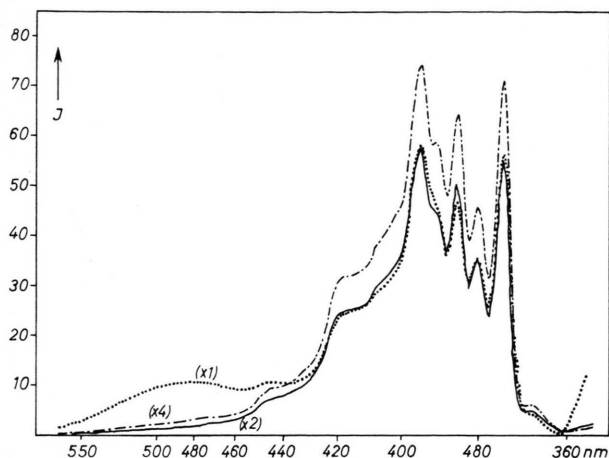


Abb. 7a. Fluoreszenz von solubilisiertem Pyren in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration.

Anregung: 335 nm,

Gerät: Zeiss Fluoreszenzspektrometer PMQII-ZFM4.

Lösung bei der CMC zu, d. h. die Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz verringert sich. Gleichzeitig nimmt die Excimerenfluoreszenz zu. Wahrscheinlich kommen beide Veränderungen durch Wiederauflösen der zuerst beim Verdünnen mit Wasser entstandenen Assoziate zustande. Weil von einer Ausgangslösung mit einem Pyrengehalt weit unterhalb der Sättigungskonzentration ausgegangen wurde, ist sicher auch in den mit Wasser verdünnten Lösungen die Monomeren-sättigungskonzentration unterschritten. Die Zunahme der Excimerenfluoreszenz zeigt jedoch, daß die Konzentration pro solubilisierendes Partikel schon oberhalb der Konzentration liegt, bei der der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz einsetzt. Ob die Assoziate, die bei der Verdünnung entstehen, selbst Excimerenfluoreszenz emittieren oder ob nur Excimerenfluoreszenz aus dem Konzentrationsumschlag der Molekülfluoreszenz beobachtet wird, kann allein an Hand der hier vorliegenden Ergebnisse noch nicht entschieden werden. Wie beim 3.4-Benzpyren wird auch mit Pyren bei einer Dotierung mit einem im Spektralbereich der Pyrenemission absorbierenden Kohlenwasserstoff nach dem Verdünnen der DA-Seifenlösung auf die CMC die Fluoreszenz der Dotierung beobachtet.

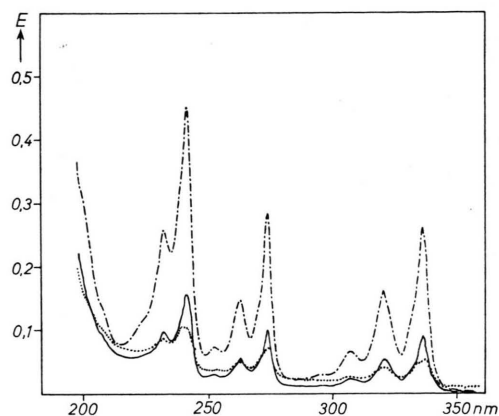


Abb. 7b. Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz bei der Absorption von Pyren in Abhängigkeit von der Seifenkonzentration.

Gerät: Beckman DK2a.

I - - - - - 0,54% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser 4,68% der Pyren-Sättigungskonzentration.

II ——— 1) 0,54% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser 1,56% der Pyren-Sättigungskonzentration;  
2) III + 0,5% DS.

III ······ 0,18% DS (+ DA, 1,5% der DS-Menge) in Wasser 1,56% der Pyren-Sättigungskonzentration bei 0,54% DS.

Außer 3.4-Benzpyren und Pyren wurden Perylen, Chrysen, 20-Methylcholanthren und 2-Methylnaphthalin untersucht.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei 3.4-Benzpyren und Pyren wurden bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen in der entsprechenden Größenordnung Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, Fluoreszenzlöschung und bei 20-Methylcholanthren, 2-Methylnaphthalin und Chrysen Energieübertragung auf das längerwellig absorbierende Perylen beobachtet.

Für eine Seifenanalyse und die großzügige Bereitstellung von Seifenpräparaten danken wir der Firma Henkel und ihren Mitarbeitern. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Für technische Assistenz und die sorgfältige Durchführung größerer Meßreihen danken wir Frau URSULA DIETZEL und Frau UTE BERGMANN.

<sup>1</sup> P. H. ELWORTHY und K. J. MYSELS, *J. Coll. Interface Sci.* **21**, 331–347 [1966].

<sup>2</sup> P. MUKERJEE, *Adv. Colloid Sci.* **1**, 241 [1967].

<sup>3</sup> A. P. BRADY, *J. Phys. Chem.* **53**, 56 [1949].

<sup>4</sup> G. D. MILES, J. ROSS und L. SCHEDLOWSKY, *J. Phys. Chem.* **49**, 93 [1945].

- <sup>5</sup> J. N. PHILLIPS und K. J. MYSELS, *J. Phys. Chem.* **59**, 325 [1955].
- <sup>6</sup> L. H. PRINCEN und K. J. MYSELS, *J. Phys. Chem.* **63**, 1781 [1959].
- <sup>7</sup> M. B. EPSTEIN, A. WILSON, C. W. JAKOB, L. E. CONROY und J. ROSS, *J. Phys. Chem.* **58**, 860 [1954]; M. B. EPSTEIN, A. WILSON, J. GERSHMAN und J. ROSS, *J. Phys. Chem.* **60**, 1051 [1956].
- <sup>8</sup> H. C. KUNG und G. E. GODDARD, *J. Phys. Chem.* **67**, 1965 [1963]; H. C. KUNG und G. E. GODDARD, *J. Phys. Chem.* **68**, 3456 [1964].
- <sup>9</sup> Y. MOROI, K. MOTOMURA und R. MATUURA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 2078 [1971].
- <sup>10</sup> O. HARVA, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 101 [1956].
- <sup>11</sup> P. EKWALL, K. SETÄLÄ und L. SJÖBLÖM, *Acta Chem. Scand.* **5**, 175 [1971].
- <sup>12</sup> TH. BÖHM-GÖSSL und R. KRÜGER, *Kolloid-Z.* **206**, 25 [1965].
- <sup>13a</sup> G. RESKE, *Z. Naturforsch.* **24a**, 17 [1969].
- <sup>13b</sup> G. RESKE und W. LUDERSCHMIDT, *Fortschr. Kolloide u. Polymere* **55**, 149–153 [1971].
- <sup>14</sup> B. STEVENS, *Spektrochimia Acta* **18**, 439 [1962].
- <sup>15</sup> TH. FÖRSTER und P. SELINGER, *Z. Naturforsch.* **19a**, 38 [1964].
- <sup>16</sup> M. HAUSER und U. KLEIN, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **78**, 32 [1972].
- <sup>17</sup> R. C. DORRANCE und T. F. HUNTER, *J. Chem. Soc., Far. Trans. I*, **68**, 1312 [1972].