

Fortschritte und Probleme auf dem Gebiet der Waschmittelchemie

Von Dr. H. STÜPEL

Seifenfabrik Hochdorf AG, Hochdorf LU

Inhalt

- I. Theorie der Kolloidelektrolyte
 1. Konstitution und Eigenschaften
Oberflächenaktivität
Waschaktivität
 2. Micellenbildung und kritische Konzentration
 3. Grundlagen des Waschvorganges
- II. Synthesen und Sulfonierungsverfahren
- III. Analytik und Gebrauchswertbestimmung
 1. Identifizierung waschaktiver Substanzen
 2. Quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen
 3. Gebrauchswertbestimmungen
Waschkraft
Schaumkraft
Reinigung glatter Oberflächen (Abwaschvermögen)
Aviviervermögen
Bleichkraft
Schmutztragevermögen
Reaktion mit dem Textil
- IV. Probleme und Lösungen
 1. Schmutztragevermögen
 2. Wirkung von Carboxymethylcellulose
 3. Hautwirksamkeit
 4. Korrosion
 5. Bleichwirkung und Faserangriff
 6. Das Waschen von synthetischen Fasern
 7. Seife mit Synthetika
 8. Radioaktive Isotope

Seit der letzten hier publizierten, zusammenfassenden Darstellung über Neuerungen auf dem Gebiet der Fette, Seifen und synthetischen Waschmittel durch SCHWEIZER und JAAG¹ sind einige Monographien erschienen, die sich speziell mit den synthetischen Produkten befassen: MC CUTCHEON² behandelt vorwiegend die amerikanischen Modalitäten vom wirtschaftlichen und praktischen Standpunkt aus, LINDNER und Mitarbeiter legen das Schwergewicht auf Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe³, SISLEY⁴ bringt auch im zweiten Band seines Werkes vor allem eine Aufzählung von Trivialnamen mit Angaben der Konstitution und Hersteller, während MOILLIET und COLLIE⁵ die Grundlagen wissenschaftlich-theoretischen Wissens zusammenfassen und der Ver-

fasser in seinem Buch über synthetische Wasch- und Reinigungsmittel⁶ versucht hat, einen möglichst umfassenden Bericht über das Gesamtgebiet zu geben. Die Bearbeitung dieses weiten und mit vielen naturwissenschaftlichen Disziplinen verhafteten Gebietes befindet sich noch in vollem Fluß – wesentliche Erkenntnisse sind bereits realisiert worden, bedeutende Probleme der Theorie und Praxis sind erkannt und werden einer Lösung zugeführt, wie es der Verfasser wiederholt darzustellen versucht hat^{7–14}. Nach außen hin wird diese neue Entwicklung vielfach als Auseinandersetzung zwischen Seife und Syndets erkannt und bezeichnet.

I. Theorie der Kolloidelektrolyte

Die Grundlage von Wasch- und Reinigungsmitteln ist nach wie vor der Charakter der Kolloidelektrolyte, deren physiko-chemischer Wirkungsmechanismus als amphipathische Moleküle sich auf den Gegensatz von hydrophob und hydrophil in einem Molekül zurückführen läßt. Bekanntlich bedingt die Zwitternatur solcher Verbindungen die grenzflächenaktiven Phänomene, die sich unter anderem als Schaum-, Netz-, Dispergier-, Emulgier- und Waschwirkung zu erkennen geben.

1. Konstitution und Eigenschaften

Auf Grund der klassischen Arbeiten von TRAURE¹⁵, LOTTERMOSER und seiner Schule^{16–20}, EVANS²¹, SCHRAUTH²², NISHIZAWA und TOMITSUKA²³, ADAM²⁴, manchen ande-

¹ STÜPEL, *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel*, Konradin-Verlag, Stuttgart 1954.

² STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77 (1951) 23, 43, 63.

³ STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet.* 24 (1951) 52.

⁴ STÜPEL, *Mitt. Chem. Forsch. Inst. Ind. Österreichs* 5 (1951) 53, 63.

⁵ STÜPEL, *Chem.-Ztg.* 75 (1951) 473, 500.

⁶ STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet.* 25 (1952) 162.

⁷ STÜPEL, *Chem. Ind. Deutschlands* 4 (1952) 395.

⁸ STÜPEL, *Fachorg. Textilveredlung* 7 (1952) 154, 219.

⁹ STÜPEL, *Melliand Textilber.* 33 (1952) 1025, 1101.

¹⁰ TRAUBE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 20 (1887) 2644; *Liebigs Ann. Chem.* 265 (1891) 27.

¹¹ LOTTERMOSER und SCHADLITZ, *Koll.-Z.* 63 (1937) 295.

¹² LOTTERMOSER und BAUMGÜTTLER, *Koll.-Beih.* 41 (1935) 73.

¹³ LOTTERMOSER und TESCH, *Koll.-Beih.* 34 (1931) 339.

¹⁴ LOTTERMOSER und GIESE, *Koll.-Z.* 73 (1935) 155, 276.

¹⁵ LOTTERMOSER und STOLL, *Koll.-Z.* 63 (1933) 49.

¹⁶ EVANS, *J. Soc. Dyers & Colourists* 51 (1935) 233.

¹⁷ SCHRAUTH, *Chem.-Ztg.* 55 (1931) 3, 16; *Seifensieder-Ztg.* 58 (1931) 61.

¹⁸ NISHIZAWA und TOMITSUKA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* (Suppl.) 35 (1932) 548 B.

¹⁹ ADAM, *J. Soc. Dyers & Colourists* 58 (1931) 121.

¹ SCHWEIZER und JAAG, *Chimia* 4 (1950) 252.

² MC CUTCHEON, *Synthetic Detergents*, Mac Nair-Dorland Co., New York 1950.

³ LINDNER und Mitarbeiter, *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart 1954.

⁴ SISLEY, *Index des Huiles Sulfonées et Détergents Modernes*, Vol. II, Editions Teintex, Paris 1954.

⁵ MOILLIET und COLLIE, *Surface Activity*, Spon. Ltd., London 1951.

ren älteren Autoren, den neueren Arbeiten von CARYL²⁶,²⁸ und zahlreichen eigenen Versuchen hat der Verfasser eine systematische, verallgemeinernde Darstellung über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften waschaktiver Substanzen versucht²⁷. Grundsätzlich und praktisch, aber nicht streng physiko-chemisch, sind zwei Haupteigenschaften zu unterscheiden:

Oberflächenaktivität, was gute Netz-, Emulgier-, Dispergier- und Schaumwirkung in kalten Flotten mit relativ geringen Syndetkonzentrationen bedingt. Solche Produkte oder ihre Kombinationen führen zu den Abwaschmitteln des Haushaltes.

Waschaktivität im Sinne der Carboxylalkaliseife, gekennzeichnet durch hohe Adsorptionskraft, hohes Ablöse- und Tragevermögen für Pigmentschmutz sowie stabile Schaumbildung bei höheren Flottentemperaturen. Dagegen sind Netz-, Emulgier- und Dispergierkraft, namentlich für fettige und ölige Verunreinigungen, weniger stark ausgeprägt.

Nach dieser Regel steigen die «waschaktiven» Eigenschaften mit der Hauptvalenzkettenlänge, fallen aber mit deren Verzweigungsgrad; steigen ebenfalls vom Standpunkt der hydrophilisierenden Gruppe von Sulfonat über Sulfat zu Carboxyl und nehmen damit zu, je extremer der Sitz der solvatationsfähigen Gruppe ist. Im umgekehrten Sinn gilt das für die «oberflächenaktiven Eigenschaften».

Die Äthylenoxydgruppe nimmt unter den hydrophilen Resten als nichtionischer, bzw. pseudokationaktiver Molekülrest eine Ausnahmestellung ein. Die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Zahl an Äthoxygruppen im amphipathischen Molekül ist gut untersucht¹⁴,²⁷. Dieses System hat auch für feinere Konstitutionsmerkmale Platz, so ist z. B. die Eigenschaft von Intermediärgliedern zwischen der hydrophoben Gruppe und dem solvatationsfähigen Rest, die Art der Verzweigung der Hauptvalenzkette und ihr Wasserstoffsättigungsgrad von bekanntem und erheblichem Einfluß auf die Eigenschaften. Versuche an Sulfosuccinaten²⁸, kolloidchemische Betrachtungen von ROEBUCK²⁹ und die jüngsten ausführlichen Arbeiten von GRIESS über Alkylbenzolsulfonate³⁰ sowie die Resultate von BAUMGARTNER³¹ über Molekularstruktur und Reinigungswirkung stützen das System in theoretischer und praktischer Hinsicht.

2. Micellenbildung und kritische Konzentration

Die Kolloidelektrolyte zeichnen sich bei ihren praktisch wirksamen Konzentrationen in wäßrigen Dispersionen durch Aggregation, sogenannte Micellenbildung, aus, die seit langem durch die Leitfähigkeitsmessungen

von MCBAIN und TAYLOR³², MCBAIN, CORNISH und BOWDEN³³ und anderen bekannt ist. Diese Micellenbildung wurde seinerzeit für den Reinigungsvorgang bewertet, bis sie dem umfassenderen Begriff der kritischen Konzentration (C_k) Platz machen mußte, der zwar auch die Micellenbildung umfaßt, aber das Schwergewicht auf jene Konzentration und die damit zusammenhängenden Bedingungen verlegt, bei dem maximale Grenzflächenaktivität auftrat. Das bekannte Diagramm von PRESTON³⁴ zeigt die physikalischen Eigenschaften von Dodecylsulfat in Konzentrationsabhängigkeit, und zwar vor, in und nach dem Gebiet der kritischen Konzentration. KLING hat diese Begriffe in einer seiner fortgesetzten Arbeiten zur Kenntnis des Waschvorganges herausgearbeitet³⁵. Wenn vor einigen Jahren der wissenschaftliche Kampf um die Frage nach Struktur und Größe der Micelle aktuell war und mehrere Modelle, wie z. B. die sphärische Form nach MCBAIN und HARTLEY und die Walzen- bzw. Stäbchenform nach z. B. DEBYE und ANACKER³⁶ oder HESS, im Vordergrund des theoretischen Interesses standen, weichen diese Fragen allmählich der begründeten Auffassung, daß mehrere Micellenstrukturen möglich sind und daß diese sowie ihr Aggregationsgrad von der Struktur der oberflächenaktiven Substanz, den anwesenden Elektrolyten und physikalischen Rahmenbedingungen des Systems abhängen. Vorstellungen, daß Micellen Schmutzpartikelchen beim Waschvorgang in sich einbauen oder festhalten und diese dadurch an der Resorption auf der Faser hindern, sind unzutreffend. KOZO SHINODA³⁷ stellt eine Gleichung über C_k und Micellenbildung an Kaliseifen auf; die physikalische Chemie der Micellen beleuchtet GRANATH³⁸; ROSS³⁹ teilt neue Ergebnisse über die kritische Micellenkonzentration von alkyl-aromatischen quaternären Ammonverbindungen mit, wonach die C_k mit der Polarität des Surfactant, des Siedepunktes, Schmelzpunktes, der dielektrischen Konstante und des Dipolmomentes der aromatischen Komponente in Beziehung gesetzt werden kann. FLOCHART und GRAHAM⁴⁰ finden durch Leitfähigkeitsmessungen für Natriumoleat bei 25°C die C_k bei 0,0015 M und HARVA⁴¹ für Harzseife bei 40°C bei 0,011 M. KLEVENS⁴² entwickelt einige zusätzliche Konstanten, die zeigen, daß die kritische Micellenkonzentration von der Hauptvalenzkettenlänge der gesättigten, unverzweigten Surfactants abhängt und durch Substitution in der Nähe der hydrophilen Gruppe (bis zu drei anderen Resten in

³² MCBAIN und TAYLOR, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 43 (1909) 321; *Z. physik. Chem., Abt. A.* 76 (1911) 1–79.

³³ MCBAIN, CORNISH und BOWDEN, *J. Chem. Soc.* 101 (1912) 2042, 105 (1914) 417, 957.

³⁴ PRESTON, *J. Physic. Coll. Chem.* 52 (1948) 84.

³⁵ KLING, *Melliand Textilber.* 30 (1949) 412.

³⁶ DEBYE und ANACKER, *J. Physic. Coll. Chem.* 55 (1951) 644.

³⁷ KOZO SHINODA, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 541.

³⁸ GRANATH, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 297.

³⁹ ROSS et al., *J. Coll. Sci.* 8 (1953) 385.

⁴⁰ FLOCHART und GRAHAM, *J. Coll. Sci.* 8 (1952) 105.

⁴¹ HARVA, *Koll.-Z.* 127, 132.

⁴² KLEVENS, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 30 (1953) 74.

²⁵ CARYL und ERICKS, *Ind. Eng. Chem.* 31 (1939) 44.

²⁶ CARYL, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1951) 731.

²⁷ STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77 (1951) 182, 233, 256.

²⁸ STÜPEL und v. SEGESSER, *Textil-Rdsch.* 6 (1951) 255.

²⁹ ROEBUCK, *Colloid Chem.* 7 (1940) 529.

³⁰ GRIESS, *Fette u. Seifen* 57 (1955) 24, 168, 236.

³¹ BAUMGARTNER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1349.

Form von Hydroxäthyl statt eines Aminostickstoffes) kaum beeinflusst wird. KLEVENS⁴³ untersucht auch die Assoziation verschiedener oberflächenaktiver Verbindungen mit zwölf Kohlenstoffatomen und findet, daß der Assoziationsgrad bei kationaktiven Verbindungen weniger von Elektrolyten beeinflusst wird als bei anionaktiven Kolloidelektrolyten. Außer EKWALL⁴⁴ untersucht MANKOWICH⁴⁵ auf Grund vorhergehender Arbeiten⁴⁶ den Einfluß von Elektrolyten auf die C_k von Dodecylbenzolsulfonat. Dabei zeigt der osmotische Koeffizient im Verhältnis zur theoretischen Dampfdruckerniedrigung den Grad der Aggregation der Lösungsbestandteile. Der reziproke Wert gibt nach HUFF, Mc BAIN und BRADY⁴⁷ die Zahl der aggregierten Moleküle an. In geringeren Konzentrationen zugesetzt, wirken Natriumsulfat und Natriumtripolyphosphat nicht so stark aggregierend als Trinatriumorthophosphat mit einem Kristallwasser. Als beeinflussende Faktoren erkennt MANKOWICH die verschiedene Bindungsart der Gegenionen, sei es durch polare Moleküle (Elektrolyte), ionisierte Surfactants oder deren Micellen; ferner die Konzentration der Gegenionen und die der Mischmicellen in der Flotte.

KUSHNER, DUNCAN und HOFFMAN⁴⁸ fanden bei Viskositätsstudien an Natriumdodecylsulfat sphärische Struktur der Micellen (8 g/l AM und 0,12-n NaCl-Lösung), wobei sie einräumen, daß in anderen Fällen von Surfactants aus energetischen oder sterischen Gründen die sphärische Konstitution wahrscheinlich nicht festgestellt werden kann und daß, je nach den Bedingungen, mehrere Micellenformen und Größen möglich zu sein scheinen. Mittels der von BROWN und Mitarbeitern⁴⁹ zur Micellenmessung entwickelten Blasendruckmethode bestimmt KUSHNER und HUBBARD⁵⁰ die kritische Micellenkonzentration an reinem Na-Dodecylsulfat, das nach SHEDLOVSKY⁵¹ synthetisiert wurde, wobei sie den großen Einfluß von Verunreinigungen durch Vergleich mit einem technischen Präparat feststellen. Der Einfluß von Kationen auf die C_k von Dodecylsulfat ist nach GODDARD, HARVA und JONES⁵², die dabei den Arbeiten von HOWELL⁵³, HARTLEY⁵⁴, TARTAR⁵⁵ und WRIGHT⁵⁶ folgen, vom Radius und der Hydratisierung der Kationen besonders abhängig. Es ist wahrscheinlich, daß der Effekt

verschiedener monovalenter Kationen nicht nur von der Konzentration der Gegenionen abhängt, sondern auch von der Struktur dieser Ionen und der Ladung des Surfactant-Anions. Je kleiner der mögliche erreichbare Abstand zwischen Kation und micellenbildendem Surfactant ist, um so mehr wird die C_k herabgesetzt. Organische Kationen wurden in Abhängigkeit ihres Durchmessers nach PAULING⁵⁷ untersucht, und gefunden, daß sie denselben Gesetzen wie andere Kationen bezüglich der C_k -Beeinflussung gehorchen, wenn Bedingungen gewählt werden, die eine Reaktion mit den anionaktiven Kolloidelektrolyten ausschließen. FERRONI und GIOVAGNOLI⁵⁸, HOBBS⁵⁹, DOUGLAS⁶⁰, HARTLEY⁶¹, LAWRENCE und MILLS⁶² berichten über die Micellenbildung, Einfluß von Elektrolyten usw. Sphärische Form stellt BRADY⁶³ durch Röntgenstrahlen an Dodecylsulfat fest, während NAKAGAKI⁶⁴ bei ähnlichen Resultaten weder auf eine scheibenförmige noch sphärische Anordnung der Micellen schließt. THIELE⁶⁵ studiert die Doppelbrechung von Micellen und PHILIPPOFF⁶⁶ findet 50 bis 100 Moleküle in der Micelle bei Anwesenheit von Elektrolyten, wobei die Micellen teilweise ionisiert und teilweise hydratisiert und so angeordnet sind, daß eine Doppelschicht von Molekülen vorhanden ist, die Röntgenbeugung verursachen. WINSOR⁶⁷ hat damit begonnen, durch systematische Röntgenstudien an verschiedenen Objekten die Micellenstrukturen zu studieren. Das Massenwirkungsgesetz gilt nicht nur für einzelne Micellenarten, sondern auch für ihre Verteilung⁶⁸, es gilt das Gesetz, daß der Logarithmus der C_k -Konzentration für Micellenbildung linear mit dem Logarithmus der Gesamtkonzentration an geladenen Ionen abnimmt⁶⁹. YANG und FOSTER⁷⁰ untersuchten das Mengenverhältnis von Micellen und Einzelionen an Dodecylbenzolsulfonat (Santomerse Nr. 3) durch Ultraviolett-spektrographie in Phosphat/Kochsalz-Pufferlösung, sowie n-Dodecyl-dimethylbenzylammoniumchlorid und leiten eine Formel über die Verteilung in Konzentrationsabhängigkeit ab. Salz- und Temperatureinflüsse auf C_k zeigen, daß bei 1–3°C die C_k niedriger als bei Raumtemperatur und die C_k herabgesetzt ist.

LANGE⁷¹ zeigt, daß bei Natrium- und Calciumdodecylsulfat die experimentellen Ergebnisse der C_k -Feststellung von Art und Menge der anwesenden Elektrolyte

⁴³ KLEVENS, *J. Chim. Physique* 49, 615.

⁴⁴ EKWALL, *J. Coll. Sci.* 9, Suppl. 1 (1954) 66.

⁴⁵ MANKOWICH, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1027.

⁴⁶ MANKOWICH, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1151; 45 (1953) 2759.

⁴⁷ HUFF, Mc BAIN und BRADY, *J. Physic. Chem.* 55 (1951) 311.

⁴⁸ KUSHNER, DUNCAN und HOFFMAN, *Res. Nat. Bur. Stand.* 49 (1952) No. 2, 85; *Res. Paper* No. 2346.

⁴⁹ BROWN, ROBINSON, SIROIS, THIBAUT, McNEILL und TOFIAS, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 701.

⁵⁰ KUSHNER und HUBBARD, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 898.

⁵¹ SHEDLOVSKY, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 46 (1946) 427.

⁵² GODDARD, HARVA und JONES, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 980 (No. 368).

⁵³ HOWELL und ROBINSON, *Proc. Roy. Soc.* 155 (1936) 386.

⁵⁴ HARTLEY, *J. Chem. Soc.* 1938, 1968.

⁵⁵ TARTAR und CADLE, *J. Physic. Chem.* 43 (1939) 1173.

⁵⁶ WRIGHT, ABBOTT, SIVERTZ und TARTAR, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 549.

⁵⁷ PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1944, S. 160.

⁵⁸ FERRONI und GIOVAGNOLI, *Ann. Chim.* 43 (1953) 259.

⁵⁹ HOBBS, *J. Physic. Coll. Chem.* 55 (1951) 675.

⁶⁰ DOUGLAS, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 47 (1950) 82.

⁶¹ HARTLEY, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 45 (1948) 33.

⁶² LAWRENCE und MILLS, *Ann. Rep. Progr. Chem.* 48 (1951) 80.

⁶³ BRADY, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 1547.

⁶⁴ NAKAGAKI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 72 (1951) 113, 115, 801.

⁶⁵ THIELE, *Koll.-Z.* 125 (1952) 31.

⁶⁶ PHILIPPOFF, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951 96, 147 No. 11.

⁶⁷ WINSOR, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 391.

⁶⁸ VOLD, *J. Coll. Sci.* 5 (1950) 506.

⁶⁹ VOLD, *Koll.-Z.* 117 (1950) 48.

⁷⁰ JENTSJ YANG und FOSTER, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 628.

⁷¹ LANGE, *Koll.-Z.* 121 (1951) 66.

abhängen und mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang stehen und daß man in Hinblick auf das Gleichgewicht zwischen Einzelionen und Micellen so rechnen kann, wie wenn die Micellen eine gesonderte Phase darstellten. Seit STAUFF⁷² weiß man, theoretisch abgeleitet und experimentell bestätigt, daß innerhalb homologer Reihen von Paraffinsalzen (z. B. Na-Salze gesättigter Fettsäuren) der Logarithmus der kritischen Konzentration für die Micellenbildung C_k mit zunehmender Anzahl n_C der C-Atome in der Fettkette linear abnimmt. LANGE⁷³ untersuchte die Mischungsverhältnisse nach der Beziehung

$$\log C_K = -k_1 n_C + k_2$$

mit der CORRIN- und HARKINSSchen Farbstoffmethode mit Pinacyanobromid⁷⁴ für anionaktive und mit Eosin für kationaktive Verbindungen. Die gefundenen C_k -Werte waren:

C_{12}	8,1 · 10 ⁻³ mol/l
C_{14}	2,1 · 10 ⁻³ mol/l
C_{16}	0,54 · 10 ⁻³ mol/l
C_{18}	0,17 · 10 ⁻³ mol/l

Bei Mischungen von Homologen wird die C_k um so mehr herabgesetzt, je mehr die Hauptvalenzketten beider Komponenten variieren; bei $\bar{n}_C = 14$, das aus C_{12} und C_{16} besteht, beträgt C_k die Hälfte des Wertes von reinem C_{14} , bei $\bar{n}_C = 14$ aus $n_C C_{12}$ und $n_C C_{18}$ tritt ein Fünftel des Wertes von C_{14} auf. Daraus läßt sich auf thermodynamischer Grundlage eine Gleichung ableiten, deren Werte mit der Theorie übereinstimmen, wenn man den verschiedenen Dissoziationsgrad der Micellen berücksichtigt. Die länger-kettige Komponente befindet sich angereichert in der Micelle, was die scheinbare C_k -Anomalie der C_k -Werte von Mischungen erklärt.

3. Grundlagen des Waschvorganges

An den bekannten, bereits von CHWALA⁷⁵ dargestellten Grundlagen des Wasch- und Reinigungsvorganges sind keine grundsätzlichen Änderungen eingetreten, obwohl das Wissen um die daran beteiligten Einzeleffekte eine bedeutende Vertiefung erfahren hat. Unter den vielen zusammenfassenden Arbeiten seien lediglich die von KLING⁷⁶ – die zu den aufschlußreichsten gehört –, ferner von PANKHURST⁷⁷, KUSHNER⁷⁸ und LINDNER⁷⁹ genannt. Einen besonderen Platz nimmt die Monographie von REUMUTH⁸⁰ ein, da sie in anschaulicher Form mit den entsprechenden theoretischen Hinweisen den Wasch-

vorgang mikrophotographisch darstellt. KLING⁸¹ geht von der Ionogenität grenzflächenaktiver Moleküle aus, wenn er das elektrokinetische Potential (Zetapotential) anhand der Elektroosmose und Elektrophorese behandelt. Seit den ersten elektroosmotischen Messungen an Fasern in Wasser⁸² und unter Einbeziehung von Surfactants⁸³⁻⁸⁶ ist es erst vor kurzem gelungen, den Einfluß verschiedener Klassen von grenzflächenaktiven Verbindungen auf das Zetapotential verschiedener Fasern zu klären⁸⁷. Danach verläuft die Stärke der Aufladung proportional mit dem hydrophoben Charakter der Faser und parallel mit der Adsorption der Surfactants. Die Aufladung von Schmutz wurde bereits früher vereinzelt behandelt⁸⁸⁻⁹⁰. Neuere systematische Untersuchungen⁹¹ mit Ölen und verschiedenen Pigmenten⁹² zeigen, daß anionaktive Kolloidelektrolyte die negative Ladung verstärken, nichtionogene die Ladung nicht wesentlich ändern und durch kationaktive Verbindungen eine Umkehr der Ladung des Modellschmutzes eintritt. Also ergibt sich für Fasern und Schmutz ein analoges Verhalten. Das stimmt mit den frühen Mitteilungen von GÖTTE⁹³ überein, der zeigen konnte, daß kationaktive Produkte den Schmutz auf der Faser fixieren. Daß die elektrischen Verhältnisse beim Waschvorgang eine große, aber nicht allein entscheidende Rolle spielen, beweisen die nicht-ionogenen Produkte, die in der Praxis eine erhebliche Waschwirkung ausüben, obwohl sie die Aufladung von Schmutz und Fasern nicht wesentlich beeinflussen. Über VAN DER WAALSsche und elektrostatische Kräfte teilt OVERBEEK⁹⁴ mit, daß beide distanzwirksam sind und sich die Aktionsradien definieren lassen. Zwischen makromolekularen Objekten lassen sich VAN DER WAALSsche Kräfte messen.

Über die Adsorption amphipathischer Moleküle an Grenzflächen berichten WEATHERBURN und BAILEY⁹⁵, daß die kationaktiven Produkte vor den nichtionogenen bevorzugt festgehalten werden, während bei den anionischen die Carboxylalkaliseifen⁹⁶ stärker als die synthetischen grenzflächenaktiven Verbindungen an Textilien adsorbiert werden. Primäre Alkylsulfate, deren kolloidechemische Eigenschaften GÖTTE⁹⁷ detailliert beschreibt, werden mit steigender Kohlenstoffatomzahl in

⁷² STAUFF, *Z. physik. Chem., Abt. A*, 103 (1939) 55.

⁷³ LANGE, *Koll.-Z.* 131 (1953) 96.

⁷⁴ CORRIN und HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 679.

⁷⁵ CHWALA, *Textilhilfsmittel*, Springer-Verlag, Wien 1939.

⁷⁶ KLING, *Angew. Chem.* 62 (1950) 305.

⁷⁷ PANKHURST, *Roy. Inst. Chem. Lectures, Monographs and Rep.* 1953, No. 5, 21.

⁷⁸ KUSHNER, *Soap Chem. Spec.* 30 (1954) No. 5, 50.

⁷⁹ LINDNER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 80 (1954) 73, 99, 125.

⁸⁰ REUMUTH, *Vom Schmutz und vom Waschen*, Econ-Verlag, Düsseldorf 1953.

⁸¹ KLING, *Melliand Textilber.* 36 (1955) 166.

⁸² KARRER und SCHUBERT, *Helv. Chim. Acta* 11 (1928) 221.

⁸³ HARRISON, *J. Soc. Dyers & Colourists* 27 (1911) 279.

⁸⁴ BULL und GORTNER, *Physics* 2 (1932) 21.

⁸⁵ NEALE und PETERS, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 478.

⁸⁶ DOSCHER, *J. Coll. Sci.* 5 (1950) 100.

⁸⁷ STACKELBERG, KLING, BENZEL und WILKE, *Koll.-Z.* 135 (1954) 67.

⁸⁸ URBAIN und JENSEN, *J. Physic. Chem.* 40 (1936) 821.

⁸⁹ POWNEY und WOOD, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 420.

⁹⁰ POWNEY und ALEXANDER, *Canad. J. Chem.* 30 (1950) 19.

⁹¹ HEINDZE, Dissertation, Bonn 1950.

⁹² KLING und LANGE, *Koll.-Z.* 127 (1952) 19.

⁹³ GÖTTE, *Koll.-Z.* 64 (1933) 222, 227, 331.

⁹⁴ OVERBEEK, *Ind. Chim. Beligues* 18 (1953) 239.

⁹⁵ WEATHERBURN und BAILEY, *Textile Res. J.* 22 (1952) 797.

⁹⁶ WEATHERBURN, ROSE und BAILEY, *Canad. J. Res. Sect. F* 27 (1949) 179.

⁹⁷ GÖTTE, *Fette u. Seifen* 56 (1954) 583, 670.

der Hauptvalenzkette bevorzugt von den Textilfasern in der Reihenfolge steigender Aufnahmefähigkeit adsorbiert: Baumwolle, Viscose, Nylon, Acetatrayon und Wolle. Durch Salzzusätze werden die Adsorptionskonzentrationen erwartungsgemäß erniedrigt. Mit der Kontaktzeit nimmt die Adsorption an Proteinfasern mehr zu als an Baumwolle⁹⁸. Ältere Arbeiten⁹⁹⁻¹⁰¹ zeigen bereits, daß die Adsorption temperatur- und konzentrationsabhängig ist, wobei das Ausmaß auch von den basischen Gruppen in der Faser abhängig ist¹⁰². HARRIS¹⁰³ zeigt, daß Cellulosefasern anionaktive und nichtionische Verbindungen nicht bevorzugt adsorbieren und die adsorbierten Mengen weniger betragen, als zur Ausbildung einer molekularen Doppelschicht notwendig wäre, daß Wolle ganz andere Adsorptionsverhältnisse (stärkere) aufweist und Rückschlüsse auf den durch die Proteinfaser bedingten Adsorptionsmechanismus möglich sind, wobei er sich auf 24 Arbeiten bezieht. Die Ölsäurescife-Adsorption wird von GARDINER und SMITH¹⁰⁴ studiert, während HOFF und BURMEISTER¹⁰⁵ das Haftvermögen von Waschrohstoffen in Textilien durch Autoradiographien von mit radioaktiven Isotopen versehenen grenzflächenaktiven Molekülen messen. Diese sind jedoch nicht einfach interpretierbar, da das Kation (Na⁺) als Isotop eingebaut wurde, obwohl die Reihenfolge der Adsorptionsstärke jener mit klassischen Methoden festgestellten entspricht.

Waschkraft und oberflächenaktive Eigenschaften¹⁰⁶, thermodynamische Grundlagen und ihre Anwendung für das Waschen¹⁰⁷ sowie die Kinetik der Grenzflächenaktivität¹⁰⁸ wurden neuerdings behandelt. STEVENSON¹⁰⁹⁻¹¹¹ zeigt in Fortsetzung der klassischen Arbeiten von ADAM mikroskopische Studien mit dreihundertfacher Vergrößerung durch photographische Methodik, den Mechanismus der Bildung von ablösbaren flüssigen Schmutzteilen, den Eintritt von Wasser in die Faserhohlräume, die Bildung sekundärer Tropfenformationen auf der Faser und die Bildung von Komplexen zwischen semipolaren Schmutzsorten und grenzflächenaktiven Molekülen.

Kolloidale und grenzflächenaktive Phänomene mit über 700 neueren Literaturstellen behandelt BROUGHTON¹¹², die theoretischen Aspekte des Waschprozesses CURPHEY¹¹³, GÖTTE¹¹⁴ mit 94 Schrifttumshinweisen,

VALLEE¹¹⁵ und SARIBAN¹¹⁶. Zu diesem Schrifttum sind auch Monographien zu zählen¹¹⁷⁻¹²², die sich mit der Grenzflächenaktivität im allgemeinen und ihrer Theorie im besonderen befassen.

II. Synthesen und Sulfonierungsverfahren

Nach der Patentliteratur wurden tausende grenzflächenaktive Verbindungen hergestellt, doch sind diese Angaben großteils nur von geringem Wert, so daß auf ihre Darstellung hier verzichtet wird. In der Praxis kommen, außer den kationaktiven Verbindungen wegen ihrer biologischen Wirksamkeit, nur die sechs wiederholt genannten Hauptgruppen zur Anwendung. Neue Synthesen beziehen sich vor allem auf Modifikationen an sich bekannter Gruppen, die entweder anwendungstechnisch oder im Herstellungsverfahren Vorteile bieten sollen.

Feste Nonionics erhält man durch gemeinsame Kondensation von Äthylen- und Propylenoxyd mit aktiven hydrophoben Trägersubstanzen, wie bei den Pluronics¹²³ der Wyandotte Chemical Company, die von VAUGHN und Mitarbeitern¹²⁴⁻¹²⁷ beschrieben wurden. Theoretisches Interesse bieten die Synthesen von sulfatierten N-Alkyl-D-Gluconamiden¹²⁸, amphipathische Phosphorverbindungen^{129, 130}, Alkylarylsulfopropionate¹³¹ und die biologisch wirksamen Ampholytseifen der Tego-Typen¹³². Grenzflächenaktive Verbindungen unbestimmter Konstitution erhält man durch Sulfonieren von Olivenöl¹³³, auf Basis verschiedener Fettsäuren¹³⁴, aus Ricinusöl¹³⁵;

¹¹⁵ VALLEE, *Efficiency Textile* 5 (1950) 11.

¹¹⁶ SARIBAN, *Meded. Vlaamse Chem. Veren.* 13 (1951) 49.

¹¹⁷ ALEXANDER und JOHNSON, *Colloid Science*, Vol. II, Oxford University Press, London 1949.

¹¹⁸ SCHWARTZ und PERRY, *Surface Active Agents*, Interscience Publishers, Inc., New York 1949.

¹¹⁹ MCBAIN, in *Colloid Chemistry*, Band V, herausgegeben von ALEXANDER, Reinhold Publishing Corp., New York 1944.

¹²⁰ HARTLEY, *Solutions of Paraffin-Chain Salts*, Herman & Cie, Paris 1936.

¹²¹ HARKINS, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold Publishing Corp., New York 1952.

¹²² KOPACZEWSKI, *Les Détersifs*, Masson & Cie, Paris 1952.

¹²³ Anon. in *Chem. Rdsch.* 7 (1954) No. 24.

¹²⁴ SUTER und KRAMER, *Soap Sanit. Chemicals* 27 (1951) No. 8.

¹²⁵ VAUGHN, SUTER, LUNSTED und KRAMER, *Properties of Some Newly Developed Nonionic Detergents*, Vortrag in San Francisco vor der American Oil Chemists Society, 1950.

¹²⁶ PACIFICO, LUNSTED und VAUGHN, *Soap Sanit. Chemicals* 26 (1950) No. 10.

¹²⁷ VAUGHN, JACKSON und LUNSTED, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 29 (1952) 240.

¹²⁸ MEHREZTER, FURRY, MELLIES und RANKIN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 29 (1952) 202.

¹²⁹ YUTAKA TSUNODA, *J. Soc. Org. Synthet. Chem. Japan* 11 (1953) 105.

¹³⁰ Anon. in *Melliand Textilber.* 32 (1951) 713.

¹³¹ LINFIELD und EATON, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 314.

¹³² BENK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 79 (1953) 228.

¹³³ GOMEZ, HERRERA und GUZMAN, *An. Real. Soc. Españ. Física Quím.*, Ser. B. 50 (1954) 111.

¹³⁴ FORD, *Leather Manufacturer* 71 (1954) No. 3, 18.

¹³⁵ KOMORI, SAKAKIBARA und TAKAHASHI, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 57 (1954) 83.

⁹⁸ FESSLER, Vortrag vor dem D-12-Komitee der A.S.T.M. 1951.

⁹⁹ LEHNER, *Amer. Dyestuff. Rep.* 22 (1933) 13, 21.

¹⁰⁰ NEVILLE und JEANSON, *J. Physic. Chem.* 37 (1933) 1001.

¹⁰¹ SELCK, *Melliand Textilber.* 15 (1934) 21.

¹⁰² AICKIN, Dissertation, Dresden 1935.

¹⁰³ HARRIS, *Textile Res. J.* 18 (1948) 669.

¹⁰⁴ GARDINER und SMITH, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 26 (1949) 194.

¹⁰⁵ HOFF und BURMEISTER, *Fette u. Seifen* 55 (1953) 178.

¹⁰⁶ BURICK, *J. Coll. Sci.* 8 (1953) 520.

¹⁰⁷ BARUËL, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 813.

¹⁰⁸ LANGE, *Koll.-Z.* 136 (1954) 136.

¹⁰⁹ STEVENSON, *J. Textile Inst.* 42 (1951) 194.

¹¹⁰ STEVENSON, *J. Textile Inst.* 43 (1952) 112.

¹¹¹ STEVENSON, *J. Textile Inst.* 44 (1953) 12.

¹¹² BROUGHTON, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 922.

¹¹³ CURPHEY, *Chem. Products Chem. News* 15 (1952) 291.

¹¹⁴ GÖTTE, *J. Coll. Sci.* 4 (1949) 459.

Propanololeat¹³⁶, verschiedene Fettderivate¹³⁷, sulfonierte Fettamide¹³⁸, Dinatrium- α -Sulfopalmitat¹³⁹, Monopolöle¹⁴⁰, Natriumfettsäure-N-methyl-sulfonate¹⁴¹ und Reaktionsprodukte aus Talg¹⁴² werden auch neuerdings hergestellt und als Surfactants vorgeschlagen.

Fettalkohole oder ihre Sulfate wurden aus Baumwollsaamenöl¹⁴³, Talg^{144, 145}, Fetten¹⁴⁶, durch Hydrierung von Triglyceriden¹⁴⁷, aus 9,10-Dichlorooctadecylsulfaten¹⁴⁸, Fettsäuren¹⁴⁹, aus Pottwaltran¹⁵⁰ hergestellt, und durch BOUYEAULTSche Reduktion werden höhere Homologe erhalten¹⁵¹. Moderne Darstellungsmethoden beschreiben MARTENS¹⁵² und TIRTSOO¹⁵³, die Produktionsmethoden GRILLITSCH¹⁵⁴; Fettalkohole können mit Natriumcyanid gemeinsam erzeugt werden¹⁵⁵. Die Sulfonation höherer Fettalkohole wird neuerdings in Japan studiert¹⁵⁶, die Kennzahlen reiner Fettalkohole ermittelt¹⁵⁷. Über die Hochdruckhydrierung zur Fettalkoholsynthese berichtet HAEFEL¹⁵⁸ und über ihre Herstellung, Qualität und Entwicklung SCHON¹⁵⁹, KULKARNI¹⁶⁰ und BOIDO¹⁶¹. Die Literatur über die Darstellung von grenzflächenaktiven Verbindungen aus Erdölderivaten, besonders jener auf Basis von Alkylarylsulfonaten, ist sehr groß. Wichtige Arbeiten stammen von MARTENS¹⁶², MELLIER¹⁶³, MANNECK¹⁶⁴, SHARRAH und FEIGNER¹⁶⁵.

Die Synthese waschaktiver Substanzen wird ferner nach folgenden Gesichtspunkten behandelt: französische

synthetische Synthesen aus Petrol¹⁶⁶, Petrochemie für Waschmittelsynthesen¹⁶⁷, Produktionsverfahren¹⁶⁸, Rohmaterialien¹⁶⁹, Syntheseverfahren bei der Herstellung waschaktiver Stoffe¹⁷⁰, Synthese im Dienst der Waschmittelindustrie¹⁷¹, Waschmittel aus Petroleum¹⁷²⁻¹⁷⁴. Kontinuierliche Verfahren bei der Herstellung synthetischer Waschgrundstoffe beschreibt der Verfasser¹⁷⁵ sowie den Zusammenhang zwischen Erdölchemie und synthetischen Waschmitteln¹⁷⁶. Die Sulfonierungs- bzw. Sulfatierungsverfahren werden vielfach separat behandelt, so z. B. die gemeinsame von Alkylbenzol und Fettalkohol durch japanische Forscher¹⁷⁷, die kontinuierliche Sulfonierung durch den Verfasser¹⁷⁸, die mit Schwefeltrioxyd von GERHART und POPOVAC¹⁷⁹. Über Sulfonieren und Sulfatieren unterrichten ferner GILBERT und JONES¹⁸⁰, mit flüssigem Schwefeltrioxyd eine anonyme Stelle¹⁸¹, über Syndets-Pilot-Plants die Firma Pfaudler & Co.¹⁸². Einen Beweis für die α -Sulfonierung bei der Behandlung von Palmitinsäure mit SO_3 bringen WEIL und Mitarbeiter¹⁸³. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Schwefelsäureeinwirkung auf Ricinusöl¹⁸⁴, mit der Veresterung von Fettalkoholen mittels Sulfaminsäure¹⁸⁵, der Sulfonierung von Fettsäuren¹⁸⁶, den allgemeinen Verfahrensgrundlagen¹⁸⁷ und Oleylsulfaten verschiedener Konstitution¹⁸⁸.

III. Analytik und Gebrauchswertbestimmung

In dieser Beziehung befindet sich die Waschmittelchemie in ungleich schwierigeren Verhältnissen als andere chemische Industriezweige, da die Erarbeitung von Normmethoden, soweit sie nicht gewisse Zweige der Carboxylalkaliseifen betrifft, erst seit kurzem intensiv eingesetzt hat und sich das Gebiet anwendungstechnisch so in Fluß befindet, daß die Aufstellung verbindlicher Analysenvorschriften noch geraume Zeit dauern

¹³⁶ MASUMI SAITO und MINORU IMOTO, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 22.

¹³⁷ SPADA und GAVIOLI, *Farmaco (Pavia)* 7 (1952) 441.

¹³⁸ PAQUET, *J. Rech. Centre Nat. Rech. Sci. Labs. Bellevue (Paris)* 1950, 169.

¹³⁹ STIRTON, WEIL, STAWITZKE und JAMES, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 31 (1954) 579.

¹⁴⁰ GRIFFITHS, *Dyer Textile Printer, Bleacher, Finisher* 106 (1951) 875.

¹⁴¹ TOKUZÔ YOSHIZAKI, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 296, 352, 54 (1951) 415.

¹⁴² Anon. in *Chem. Week* 7 (1954) No. 2, 70, 73, 75.

¹⁴³ BAH EL DIN ALY GERHIL, *Oil & Soap (Egypt)* 2 (1954) 44.

¹⁴⁴ OSIPON, MARHA, SNEEL und SNEEL, *Ind. Eng. Chem.* 1955, 492.

¹⁴⁵ WEIL, STIRTON und BISTLINE, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 31 (1954) 444.

¹⁴⁶ WILSON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 31 (1954) 564.

¹⁴⁷ SWICKLIK, HOLLINGSWORTH und DAUBERT, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 69.

¹⁴⁸ WEIL, STIRTON und MAURER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 148.

¹⁴⁹ ADAR, *Riv. Ital. Essenze, Profumi Pianta Officin.* 35 (1953) 204.

¹⁵⁰ RABINOWITSCH und SKRIPTSCHENKO, *Маслободно-Промышленность (Öl- u. Fett-Ind.)* 18 (1953) No. 7, 18.

¹⁵¹ SHINROKU MASUYAMA, *J. Agr. Chem. Soc. Japan* 26 (1952) 524.

¹⁵² MARTENS, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 78 (1952) 601, 629, 79 (1953) 49, 78.

¹⁵³ TIRTSOO, *Petroleum Refiner* 31 (1952) No. 3, 142.

¹⁵⁴ GRILLITSCH, *Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs* 5 (1951) 91.

¹⁵⁵ BARRETT, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1114.

¹⁵⁶ SADURÔ KOMORI, SEIZABURÔ SAVAKIBARA und KAZUO NAMBU, *J. Oil Chem. Soc. Japan* 1 (1952) 73.

¹⁵⁷ SCHON, *Soap, Perfum. Cosmet.* 25 (1952) 65.

¹⁵⁸ HAEFEL, *Chimia* 7 (1953) 255.

¹⁵⁹ SCHON, *Soap, Perfum. Cosmet.* 26 (1953) 676.

¹⁶⁰ KULKARNI, *Bombay Technologist* 2 (1952) 37.

¹⁶¹ BOIDO, *Int. Perfumer* 3 (1953) 51.

¹⁶² MARTENS, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 80 (1954) 517.

¹⁶³ MELLIER, *Oligagineux* 9 (1954) 167.

¹⁶⁴ MANNECK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 80 (1954) 937, 469.

¹⁶⁵ SHARRAH und FEIGNER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 248.

¹⁶⁶ INSKEER und MUSSARD, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 2.

¹⁶⁷ SNEEL und SNEEL, *Petroleum Eng.* 26 (13) (1954) C-7 bis C-10.

¹⁶⁸ FLETT, *Soap Sanit. Chemicals* 28 (1952) No. 3, 36.

¹⁶⁹ BRAMSTON-COOK, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 29 (1952) 554.

¹⁷⁰ HAGGE, *Fette u. Seifen* 52 (1950) 165.

¹⁷¹ SCHWEN, *Angew. Chem.* 19 (1947) 72.

¹⁷² WEIL, *Petroleum Refiner* 27 (1948) 261.

¹⁷³ STÜPEL, *Chem. Pharm. Technik* 6 (1951) 263.

¹⁷⁴ SHERWOOD, *Erdöl u. Kohle* 6 (1953) 551.

¹⁷⁵ STÜPEL, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 455.

¹⁷⁶ STÜPEL, *Erdöl u. Kohle* 4 (1951) 687.

¹⁷⁷ KAZUO FUKUZUMI, MASATERU MIZUTA und YOSHIYUKI YOHAMA, *Res. Rep. Nagoya, Ind. Sci. Res. Inst.* 7 (1954) 36.

¹⁷⁸ STÜPEL, *Angew. Chem.* 63 (1951) 461.

¹⁷⁹ GERHART und POPOVAC, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 31 (1954) 200.

¹⁸⁰ GILBERT und JONES, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1895.

¹⁸¹ Anon. in *Chem. Eng.* 61 (1954) 8.

¹⁸² Pfaudler & Co., *Soap Sanit. Chemicals* 30 (1954) No. 8, 97.

¹⁸³ WEIL, WITNAUER und STIRTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2526.

¹⁸⁴ BURTON und BYRNE, *J. Soc. Leather Trades' Chemists* 37 (1953) 321, 343.

¹⁸⁵ KOMORI, *J. Oil Chem. Soc. Japan* 1 (1951) 73.

¹⁸⁶ MEHTA, RAO und RAO, *J. Indian Chem. Soc., Ind. News Edit.* 15 (1952) 111.

¹⁸⁷ PAULSON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 29 (1952) 556.

¹⁸⁸ MASAO NINO, HIKARU KONISHI, SUSUMA FUJITA und HIROSHI WATANABE, *J. Oil Chem. Soc. Japan* 2 (1953) 11.

wird¹⁸⁹. Bekannte Methodensammlungen stammen von der American Society Testing Materials, der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft¹⁹⁰ und sind in der wichtigen Monographie von HARRIS¹⁹¹ enthalten.

1. Identifizierung waschaktiver Substanzen

Diese geschieht grundsätzlich durch Abtrennen der Begleitstoffe und Anwendung eines Analysenganges, wie es WURZSCHMITT in seinem Buch beschreibt¹⁹². Analysengänge, wie der von VAN DER HOEVE¹⁹³, KORTLAND und DAMMERS¹⁹⁴, GILBY und HODGSON¹⁹⁵, NEVISON¹⁹⁶ und MARCONI¹⁹⁷ zeigen die Möglichkeiten, die prinzipiell auf der einfachen Untersuchungsmethodik von LINSENMEYER¹⁹⁸ beruhen. HINTERMAIER¹⁹⁹ verwendet in einem gut ausgearbeiteten Arbeitsgang die Trennung nach dem ionischen Verhalten, die Beurteilung bei der Verkohlungs- und bekannte Farb- und Lösungsproben für die gruppenweise Unterteilung, wobei die Verseifbarkeit der anionaktiven Verbindungen und deren Fällbarkeit in verschiedenem pH-Bereich sowie das Schaumverhalten zur engeren Trennung dienen. Aus der Elementaranalyse und der Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Alkalibilanz lassen sich zusammen mit qualitativen Einzeluntersuchungen Schlüsse auf die Konstitution ziehen²⁰⁰. Durch Farb- und Fällungsreaktionen werden die Ionentypen unterschieden, wobei Methylenblau²⁰¹, Thymolblau²⁰² und Dichlorfluorescein²⁰³ als Reagenzien auf anionaktive Produkte dienen. Neben zahlreichen chemischen Einzelreaktionen werden physikalische Methoden zur Identifizierung herangezogen, wie Infrarotspektroskopie²⁰⁴ und Chromatographie²⁰⁵.

2. Quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen

In zusammenfassender Form zitiert STÜPEL²⁰⁶ 61 Arbeiten darüber. Die bekannten auf Säurespaltung und Bestimmung des wasserunlöslichen Restes beruhenden

Methoden versagen bei vielen grenzflächenaktiven Substanzen. Immer zum Ziel führen die Modifikationen der gravimetrischen Bestimmung durch Extraktion, doch sind diese manchmal sehr zeitraubend. Anionaktive Substanzen werden neuerdings mit bestem Erfolg durch Titration mit einer kationaktiven Substanz und entsprechenden Farbindikatoren bestimmt. Mit Benzidin arbeiten bereits KLING und PUESCHEL²⁰⁷, die sogenannte Methylenblau- (nach dem Indikator) oder Cetavlon- (nach der kationaktiven Substanz) Methode wurde vielfach variiert²⁰⁸⁻²¹⁰. Die von STÜPEL und v. SEGESSER ausgearbeitete *p*-Toluidinmethode beruht auf der Löslichkeit des Komplexes von *p*-Toluidin mit anionaktiven Kolloidelektrolyten in organischen Medien und der Zerstörung des Komplexes mit Natronlauge, deren Überschuß durch *o*-Kresolsulfophtalein als Indikator angezeigt wird^{211, 212}. Diese Titrationmethode wurde von MANNECK²¹³ und WICKBOLD²¹⁴ angewandt und modifiziert und in Japan zur Halbmikromethode ausgebaut²¹⁵. Unter den zahlreichen Vorschlägen, die verschiedene Anwendungsbedeutung gewonnen haben, sind als Beispiele zu nennen: Fällung mit Trypaflavin²¹⁶, Basenaustauschverfahren²¹⁷, Polarographie²¹⁸, Phosphorsäuremolybdattitration²¹⁹ und Reaktion mit Kaliumferrocyanwasserstoffsäure²²⁰ für Nonionics, Fluoreszenzbestimmung²²¹ und andere. TSCHOEGL²²² zitiert allein für Untersuchungsmethoden der Syndets 141 Arbeiten, worunter allerdings außer der qualitativen und quantitativen Analytik grenzflächenaktiver Verbindungen auch manche jener Untersuchungen Aufnahme finden, die sich mit produktions- und anwendungstechnischen Fragen beschäftigen. Dadurch wird die Aufgabe der Analytik vervielfacht, wiewohl bereits die Gegenwart mehrerer amphipathischer Substanzen in einer Probe die Analytik vor schwierige Probleme stellt, deren Lösung nur durch Anwendung verschiedener Methoden und Hilfsmittel sowie durch große praktische Erfahrung einige Aussichten auf Erfolg bietet.

¹⁸⁹ STÜPEL, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 79 (1952) 1.

¹⁹⁰ DGF, *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950.

¹⁹¹ HARRIS, *Detergency Evaluation and Testing*, Interscience Publishers, Inc., New York 1954.

¹⁹² WURZSCHMITT, *Systematik und qualitative Untersuchung capillarkativer Substanzen*, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Bergmann, München 1950.

¹⁹³ VAN DER HOEVE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 67 (1948) 649.

¹⁹⁴ KORTLAND und DAMMERS, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 58; *Chem. Weekbl.* 49 (1953) 341.

¹⁹⁵ GILBY und HODGSON, *Fibre e Colori* 2 (1952) 175; *Manufact. Chemist* 21 (1950) 371.

¹⁹⁶ NEVISON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 29 (1952) 576.

¹⁹⁷ MARCONI, *Chimica (Milano)* 6 (1951) 251.

¹⁹⁸ LINSSENMEYER, *Melliand Textilber.* 21 (1940) 468.

¹⁹⁹ HINTERMAIER, *Die qualitative Ermittlung des organischen Gehaltes in Waschmitteln*, vorgetragen am I. Weltkongreß für Waschmittelchemie am 31. August 1954 in Paris.

²⁰⁰ WURZSCHMITT, *Chem.-Ztg.* 74 (1950) 16.

²⁰¹ WEATHERBURN, *Canad. Textile J.* 71 (1954) No. 16, 45.

²⁰² PETER, *Fette u. Seifen* 56 (1954) 997.

²⁰³ IWASENKO, *J. Ass. Off. Agric. Chemists* 35 (1953) 1165.

²⁰⁴ SADTLER, *ASTM-Bulletin* 190 (1953) 51.

²⁰⁵ BLANDIN und DESALME, *Bull. Mens. Inf. ITCR* 8 (1954) 69.

²⁰⁶ STÜPEL, *Chem.-Ztg.* 76 (1952) 252.

²⁰⁷ KLING und PUESCHEL, *Melliand Textilber.* 15 (1934) 21.

²⁰⁸ EPTON, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 226; *Nature (London)* 160 (1949) 795.

²⁰⁹ BARR, OLIVER und STUBBINGS, *J. Soc. Chem. Ind.* 67 (1948) 45.

²¹⁰ WEATHERBURN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 28 (1951) 233.

²¹¹ STÜPEL und v. SEGESSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1362; *Fette u. Seifen* 53 (1951) 260, 327.

²¹² STÜPEL, *Seifen-Industrie-Kalender* 1952, 61; *Fette u. Seifen* 55 (1953) 297; 57 (1955) 344.

²¹³ MANNECK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 78 (1952) 143.

²¹⁴ WICKBOLD, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 394, 57 (1955) 164.

²¹⁵ KIMURA und YANO, *Über die Halbmikro-titrimetrische Bestimmung anionaktiver Stoffe mittels der p-Toluidinmethode*, Vortrag an der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft am 28. Oktober 1954 in Hannover.

²¹⁶ HINTERMAIER, *Fette u. Seifen* 52 (1950) 689.

²¹⁷ NEU, *Fette u. Seifen* 52 (1950) 349.

²¹⁸ SCHUETZ, Vortrag im chemisch-technischen Arbeitsausschuß der deutschen Waschmittel- und Seifenindustrie, 1944.

²¹⁹ OLIVER und PRESTON, *Nature (London)* 164 (1949) 242.

²²⁰ SCHÖNFELDT, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 32 (1955) 77.

²²¹ KLEVENS, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1141.

²²² TSCHOEGL, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)* 4 (1954) 171.

3. Gebrauchswertbestimmungen

Durch die Imponderabilitäten, die den Gebrauchswert von Massenartikeln, wie Wasch- und Reinigungsmitteln, beeinflussen, verwischen sich die Grenzen naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden. In jedem Einzelfall müssen zuerst die praktischen Anforderungen eruiert und diesen entsprechend Laboratoriumsmethoden ausgearbeitet werden. Es herrschen daher Methoden vor, die in einer verkleinerten Nachbildung der Praxis unter determinierten Bedingungen bestehen.

Die *Waschkraft* wird an künstlich beschmutztem Testtextil in Laboratoriumswaschmaschinen durch Ermittlung des Weißgrades vor und nach der Behandlung bestimmt. Schon die Auswahl der Schmutzsorten bietet Schwierigkeiten²²³. Die Kontroverse, ob aus vielen Komponenten zusammengesetzte, schwer herstell- und standardisierbare Schmutzsorten oder einfache, meist eine fettige und pigmentartige Komponente enthaltende künstliche Beschmutzungen angewandt werden sollten, wurde zugunsten der einfacheren, reproduzierbaren Schmutzsorten entschieden. Dabei erscheint es wünschenswert, daß mehrere der wichtigsten Standard-Schmutz-Testgewebe mit dem zu prüfenden Substrat gewaschen und die Ergebnisse, statistisch ausgewertet, in Kurvenform dargestellt werden²²⁴⁻²²⁸. Als Laborwaschmaschinen werden Apparate verschiedener mechanischer Wirkungsweise vorgeschlagen und vom Becherglas bis zur elektronisch gesteuerten Vielfachwaschmaschine beschrieben^{226, 228-236}, worüber MANNECK²³⁷ ausführlich referiert.

Die Feststellung des Wascheffektes erfolgt fast ausschließlich durch Reflexionsmessung am Testtextil, wobei die angewandten Instrumente und Methoden einen gewissen, aber nicht entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis haben^{229, 238-244}. Die Angabe der Waschkraft, die

nach den Schweizer Analysenvorschriften²⁴⁵ als Differenz des Weißgrades vor und nach dem Waschen noch immer gebräuchlich ist, wird in allen neueren Arbeiten vorteilhaft durch den Waschkraftquotienten ersetzt^{228, 236, 244, 246-251}.

Schaumkraft wird durch Messung des entstandenen Schaumvolumens, seiner Beständigkeit mit der Zeit und unter Belastung durch Beschmutzung gemessen. Die Aufschäummethoden studiert MACHEMER²⁵², da sie von den Apparaten sehr abhängig sind. Eine Arbeit von KAUFMANN²⁵³ beschreibt einen Vibrationszerschäumer und zeigt eine Systematik der Schaumbestimmungsmethoden²⁵⁴⁻²⁶⁰.

Reinigung glatter Oberflächen (Abwaschvermögen). Die Reinigung glatter Oberflächen stellt besonders große Anforderungen an die Gebrauchswertbestimmung, da sowohl die Beschmutzungsarten als auch die Trägermedien noch größere Varietät aufweisen, als sie bei den beschmutzten Textilien bekannt ist. Vom praktischen Standpunkt unterscheidet man nach STÜPEL und v. SECESSER²⁶¹ die industrielle Reinigung, die von HARRIS¹⁹¹ eingehend beschrieben wurde und wofür dieser Autor allein für die Aluminiumreinigung 209 Arbeiten zitiert²⁶² und die Methoden, die den Abwascheffekt (Geschirrspülen im Haushalt) erfassen sollen. BAUMGARTNER²⁶³, beschreibt ein Verfahren, bei dem fettbeschmutzte Glasplatten in die zu untersuchende Flotte getaucht werden und der Entfettungseffekt gravimetrisch bestimmt wird. Für mechanische Abwaschmaschinen wurden ebenfalls Tests ausgearbeitet^{264, 265}. In der Praxis weit verbreitet und vom Verfasser eingehend beschrieben²⁶¹ ist der sogenannte Tellertest. Dabei werden Teller, die mit be-

²¹⁶ Seifen und Waschmittel; Definitionen, Untersuchungsmethoden und Anforderungen, herausgegeben von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Verlag Huber, Bern 1944, S. 63. Befindet sich in Neubearbeitung.

²¹⁸ THOMSON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 26 (1949) 509.

²¹⁷ SNELL, SNELL und REICH, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 62.

²¹⁸ FURRY und O'BRIEN, *Amer. Dyestuff Rep.* 41 (1952) 763, 861.

²¹⁹ FURRY, LONDON und ALER, *Amer. Dyestuff Rep.* 39 (1950) 209, 37 (1948) 751.

²²⁰ BARKER und KERN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 113.

²²¹ WOODHEAD, VITALE und FRANTZ, *Oil & Soap* 21 (1944) 333.

²²² MACHEMER, GRIESS und MUGEL, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 769.

²²³ KAUFMANN, BATES und DUDEK, *Fette u. Seifen* 56 (1954) 596.

²²⁴ NOLL, *Seifensieder-Ztg.* 73 (1947) 41.

²²⁵ SCHLACHTER und DIERKES, *Fette u. Seifen* 53 (1951) 207.

²²⁶ SINNER, Vortrag anlässlich der Sitzung des chemisch-technischen Arbeitsausschusses des Verbandes der Deutschen Seifenfabrikanten und der Fachgruppen VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft in Rothenburg ob der Tauber am 24./25. November 1949.

²²⁷ GÖTTE, *Melliand Textilber.* 32 (1951) 210.

²²⁸ MERRILL und MOFFETT, *Oil & Soap* 21 (1944) 170.

²²⁹ CLARK und ROSS, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 1594.

²³⁰ GÖTTE, *Melliand Textilber.* 29 (1948) 65, 105.

²³¹ STÜPEL und v. SECESSER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 80 (1954) 686.

²³² HARRIS, *Metal Cleaning Bibliographical Abstracts*, Special Technical Publication No. 90, A, ASTM, 1950.

²³³ BAUMGARTNER, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 79 (1953) 124, 488, 514, 540, 568, 597, 622, 645.

²³⁴ TYLOR, *Soap Sanit. Chemicals* 26 (1950) No. 12, 37, 90.

²³⁵ FINEMAN, *Soap Sanit. Chemicals* 29 (1950) No. 2, 46, No. 3, 50; *ASTM-Bulletin* 192 (1953) 49.

²²³ GÖTTE, *Melliand Textilber.* 24 (1953) 754; 25 (1954) 534.

²²⁴ HARRIS und BROWN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 564.

²²⁵ VAUGHN und SMITH, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 25 (1940) 44.

²²⁶ LAMBERT und SANDERS, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 1388.

²²⁷ VAUGHN und SUTER, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 249.

²²⁸ MACHEMER, *Fette u. Seifen* 53 (1951) 35.

²²⁹ MENDRYK und RIEPE, *Wäscherei-Technik u. Chem.* 1954, 257, 312, 378, 529, 642.

²³⁰ CARRIÈRE, *Fette u. Seifen* 55 (1953) 448.

²³¹ FREDERKING, Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit, RKW-Veröffentlichung Nr. 96: *Leistungsprüfung von Waschmaschinen, Waschverfahren, Waschmitteln*, Berlin NW 7, Vertrieb VDI-Verlag 1934.

²³² STÜPEL und v. SECESSER, *Soap, Perfum. Cosmet.* 24 (1951) 558.

²³³ PEUKERT, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 453.

²³⁴ BACON und SMITH, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 2361.

²³⁵ NUTTING, *Amer. Dyestuff Rep.* 39 (1950) 260.

²³⁶ WOLLNER und FREEMAN, *Amer. Dyestuff Rep.* 40 (1951) 693.

²³⁷ MANNECK, *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 79 (1953) 594, 80 (1954) 583, 81 (1955) Nr. 10 u. 11 vom Mai.

²³⁸ MACHEMER, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 324.

²³⁹ HUNTER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 25 (1940) 581.

²⁴⁰ SINNER, *Wäscherei-Technik u. Chem.* 8 (1951) 9.

²⁴¹ SINNER, *Fette u. Seifen* 51 (1944) 369.

²⁴² WALTER, *Fette u. Seifen* 53 (1951) 322.

²⁴³ MEMMENDINGER und LAMBERT, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 30 (1953) 163.

²⁴⁴ NEU, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 636.

stimmten Mengen Fett beschmutzt wurden, unter weitgehend determinierten Bedingungen in einer zu prüfenden Flotte, die maximal aufgeschäumt ist, abgewaschen. Die Zahl der Teller, die das Zusammenbrechen des Schaumes bewirkt, ist das Maß für den Abwascheffekt.

Aviervermögen. Durch das Waschen wird der «Griff» der Faser beeinflusst. Er soll nicht rau und strohig sein, wie man es besonders bei stark entfetteter Schafwolle kennt. Die Untersuchungen beruhen, außer auf der subjektiven Feststellung, auf verschiedenen physikalischen Prüfmethoden²⁶⁶⁻²⁶⁸ aus denen MACHEMER²⁶⁹ die Gleitwinkelmethode entwickelt hat. Diese beruht darauf, daß ein Holzklotz bei um so weniger geneigtem Winkel von dem zu prüfenden Textil abgleitet, je besser dieses avierviert ist.

Bleichkraft. Im allgemeinen geht man analog der Waschkraftbestimmung vor und verwendet ein mit bleichbarem Farbstoff (z. B. Immedialschwarz) gefärbtes Textil²⁷⁰, wie es die EMPA liefert. GOTTSCHALDT²⁷¹ verwendet Tecanschmutzung, GRUEL²⁷² natürlich beflecktes Textil, wobei die statistische Auswertung angewandt wird. Wichtig ist, daß die künstliche Befleckung ein Redoxpotential aufweist, das dem Durchschnitt der praktisch vorkommenden Befleckungen entspricht.

Schmutztragevermögen. Dieses wurde früher mit Schutzkolloidwirkung verglichen und verwechselt, später mit Dispergier- und Suspendiervermögen identisch gesetzt²⁷³⁻²⁷⁶. Durch gemeinsames Waschen von beschmutztem und unbeschmutztem Textil glaubt man durch optische Differenzmessung zum Ziel zu gelangen^{277, 278}, was durch STÜPEL und v. SEGESSER^{279, 280} widerlegt werden konnte, da nach diesem Prinzip ein sehr schwach waschendes Produkt die beste Aussicht auf gute Wertung der Schmutztrageeigenschaften hätte. Auch das Maß der Flottentrübung sagt darüber nichts aus. Nur das Waschen vom Weißtextil zusammen mit Schmutz gibt ein praxi-nahes Bild des Schmutztrage-

vermögens. Dieses Prinzip wurde von VIERTTEL²⁸¹, BARTHOLOMÉ²⁸² und nach alliierten Berichten²⁸³ auch von der IG benützt, ehe es vom Verfasser im Detail zu einer reproduzierbaren Methode ausgebaut wurde²⁸⁴.

Reaktion mit dem Textil. Die Feststellung von Textilschäden ist Aufgabe der Textilforschung. Für die Waschmittelprüfung werden Mehrfachwäschen (10- bis 100 mal) herangezogen und an dem entsprechend behandelten Textil die Reißfestigkeit, der Polymerisationsgrad (bzw. Depolymerisationsgrad) der Cellulosekette durch Viskositätsmessung mittels der Cuproxammethode nach JAAG²⁸⁵, die Falzzahl und aus verschiedenen Größen der Schädigungsfaktor bestimmt. Zu den Reaktionen mit dem Textil ist im physikalischen Sinn auch der Aschgehalt bzw. die Inkrustierung der Fasern zu zählen, der durch Versachen von wiederholt gewaschenem Textil ermittelt wird.

IV. Probleme und Lösungen

Die Entwicklung des Waschens in mehr technischer Hinsicht und die dabei auftretende Probleme zeigt UHL²⁸⁶. In bezug auf Syndets handelt eine Reihe von Beiträgen in einer amerikanischen Zeitschrift²⁸⁷⁻²⁹⁵ über die neuesten Probleme und Entwicklungen. Wir betrachten diese ohne eindeutige Gliederung nach einem bestimmten Gesichtspunkt:

1. **Schmutztragevermögen** wurde den Synthetika abgesprochen. Das stimmt nicht, und viele andere Autoren außer dem Verfasser^{284, 286} konnten zeigen, daß z. B. manche nichtionische Synthetika, aber auch langkettige primäre Alkylsulfate bessere Resorptionsverhinderung für Schmutz verleihen als Seife.

2. **Wirkung von Carboxymethylcellulose.** Diese ist als Schmutzträger seit längerem bekannt und wird aus diesem Grund in Syndets, deren waschaktive Substanz, z. B. Alkylbenzolsulfonat, über kein gutes Schmutztragevermögen verfügt, inkorporiert. Der Wirkungsmechanismus wurde bisher im allgemeinen durch Adsorption auf der Faser und erhöhte elektrische Aufladung derselben aufgefaßt, wodurch Schmutz, der von Kolloidelektrolyten und Micellkolloiden umgeben und dadurch selber elek-

²⁶⁶ ABBOT, *Textile Manuf.* 12 (1951) 618; *Textil-Praxis* 7 (1952) 472.

²⁶⁷ MÖNCH, *Textil-Praxis* 4 (1949) 178.

²⁶⁸ SCHIEFER, *Textil-Rdsch.* 6 (1951) 454.

²⁶⁹ MACHEMER, GRIESS und MUGEL, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 766.

²⁷⁰ STÜPEL, *Seifen-Industrie-Kalender* 57 (1954).

²⁷¹ GOTTSCHALDT, *Über Sauerstoffbilanzen bei Waschversuchen mit selbsttätigen Waschmitteln*, Vortrag anlässlich der 25. Tagung des chemisch-technischen Arbeitsausschusses des Verbandes der Deutschen Seifenfabrikanten und der 10. Sitzung der Ausschüsse VI und VII der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft am 24./25. April 1952 in Rothenburg ob der Tauber.

²⁷² GRUEL, *Bulletin Mens. Inf. I'ITERG* 7 (1953) 186.

²⁷³ LINDNER, *Fette u. Seifen* 43 (1936) 214, 253, 44 (1937) 47; *Seifensieder-Ztg.* 72 (1946) 175; *Melliand Textilber.* 31 (1950) 58; *Fette u. Seifen* 53 (1951) 213.

²⁷⁴ SNELL, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 26 (1949) 68, 98, 338; *Chem. Ind.* 1949, 539.

²⁷⁵ GREINER und VOLD, *J. Physic. Coll. Chem.* 53 (1949) 67.

²⁷⁶ MERRILL und GETTY, *J. Physic. Coll. Chem.* 54 (1950) 489; *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 856.

²⁷⁷ VOSS, *Melliand Textilber.* 30 (1949) 197.

²⁷⁸ GRIESINGER und NEVISON, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 27 (1950) 96.

²⁷⁹ v. SEGESSER und STÜPEL, *Textil-Rdsch.* 7 (1952) 93.

²⁸⁰ STÜPEL, *Fette u. Seifen* 54 (1952) 143.

²⁸¹ VIERTTEL, *Melliand Textilber.* 28 (1947) 345.

²⁸² BARTHOLOMÉ und BUSCHMANN, *Melliand Textilber.* 30 (1949) 249.

²⁸³ BRANDNER, LOCKWOOD, NAGEL und RUSSELL, *Synthetic Detergents and Related Surface Active Agents in Germany*, F.I.A.T. Final Report No. 1141, Seite 4.

²⁸⁴ STÜPEL, *Textil-Praxis* 9 (1954) 264, 364.

²⁸⁵ JAAG, *Schweiz. Chem.-Ztg.* 29 (1946) 307.

²⁸⁶ UHL, *Wäscherei-Technik u. Chem.* 1953, 764; *Seifen-Öle-Fette-Wachse* 77 (1951) 375.

²⁸⁷ SNELL, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1914.

²⁸⁸ FIETT, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1915.

²⁸⁹ HILL, WILSON und STEINLE, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1917.

²⁹⁰ BRAMSTON-COOK und EIWELL, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1922.

²⁹¹ KIRCHER, MILLER und GEISER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1925.

²⁹² JELINK und MAYHEW, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1930.

²⁹³ VAUGHN, SUTER und KRAMER, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1934.

²⁹⁴ HAFORD, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1938.

²⁹⁵ HARRIS, SULLIVAN und WEEKS, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1942.

²⁹⁶ STÜPEL, *Fette u. Seifen* 55 (1953) 501, 583.

trisch negativ aufgeladen wurde, am Wiederabsetzen verhindert werden sollte. STÜPEL und ROHRER²⁹⁷ haben durch eine neue fluoreszenzmikroskopische Methode den Nachweis erbracht, daß die resorptionsverhindernde Wirkung von Carboxymethylcellulose nur auf der Umhüllung des abgelösten Schmutzes in der Flotte beruhen kann. STACKELBERG und Mitarbeiter⁸⁷ stellen bei elektrophoretischen Messungen fest, daß Fasern durch Natriumglykolatlösungen durch Adsorption stark aufgeladen werden, was ohne quantitative Adsorptionsfeststellung gelten mag, wohingegen KRAEMER und HOEPFNER²⁹⁸ durch Verwendung strahlender Isotopen keine CMC-Adsorption bzw. Verdrängung adsorbierter grenzflächenaktiver Substanzen von Cellulosefasern finden können und damit die neuen Ergebnisse des Verfassers stützen.

3. *Hautwirksamkeit* wird den Seifen wegen ihrer Alkalität und den Syndets wegen ihres Entfettungsvermögens nachgesagt. Daß eine Reihe von hautwirksamen Funktionen unterschieden werden müssen, daß Quellung, Irritation, Schädigung des Pufferschutzes, Beeinträchtigung des Lipoidregenerationsvermögens auseinanderzuhalten sind, hat der Verfasser gezeigt²⁹⁹. Bei all diesen Wirkungen und den vorliegenden dermatologischen Ergebnissen ist die Unsicherheit der histochemischen und hautphysiologischen Grundlagen sowie die der Untersuchungsmethoden in Betracht zu ziehen. Allmählich beginnt in der Hautphysiologie die dynamische Betrachtungsweise von SZAKALL vorzudringen, wonach das Hautorgan auch in seiner biologisch-zeitlichen Resistenz und Reaktionsfähigkeit ins Kalkül gezogen werden muß. STÜPEL³⁰⁰ kommt in einer zusammenfassenden Arbeit zur Schlußfolgerung, daß ein allgemeines Urteil, ob Seifen oder Syndets für die Haut schädlicher sind, nicht gefällt werden kann. Damit werden vom theoretischen Gesichtspunkt die statistischen Versuche des englischen Untersuchungsausschusses über die Schädlichkeit von Syndets³⁰¹ und die statistischen Untersuchungen an 5000 Hausfrauen von JOHNSON³⁰² bestätigt, die beide zum selben Urteil kommen: Syndets sind für die Haut nicht schädlicher als Seifenwaschmittel.

4. *Korrosion*. Den Syndets wird auch nachgesagt, daß sie korrodierend wirken. Der Großteil dieser Aussagen stammt von der richtigen Beobachtung, daß Syndets durch ihr hohes Kalk- und Kalkseifenlösevermögen, die durch Seifenwaschmittel verursachten Schmutz-, Kalk- und Fettkrusten von den Waschmaschinenwandungen ablösen, so daß diese ihrer unwillkommenen, aber natür-

lichen Schutzschichten beraubt werden und dauernd mit Wasser in Berührung kommen. Daneben ist den polymeren Phosphaten, die in allen Syndets enthalten sind, eine spezifisch metalllösende Wirkung eigen, wodurch Korrosionen auftreten können³⁰³. Andere Faktoren, wie Alkalität³⁰⁴, alkalische Waschmittel³⁰⁵⁻³⁰⁷ und vor allem die Wirkung der einzelnen grenzflächenaktiven Substanzen, wurden von PIATTI³⁰⁸, HOLNESS und ROSS³⁰⁹ studiert, ohne zu Ergebnissen zu kommen, die für die Waschmittelindustrie von unmittelbarem Interesse wären. Jedenfalls kann gesagt werden, daß geringe Wasserhärte, starke Komplexbildung durch polymere Phosphate und sauerstoffaktive Bleichmittel die Korrosion vieler Metalle fördern, wiewohl durch Silikate und andere Zusätze die Korrosionswirkung zurückgedrängt werden kann.

5. *Bleichwirkung und Faserangriff*. Daß bei der chemischen Bleiche auch die Faser mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen wird, ist klar. Die Einflüsse von Wasch- und Bleichprozessen auf Weiß- und Feinwäsche hat SCHNYDER in der ersten dieses Gebiet umfassenden Monographie behandelt³¹⁰. Die Schwierigkeit dieses Gebietes beginnt bereits mit der Beurteilung, die auf Grund der bekannten konventionellen Prüfmethoden nur große Differenzen nach mehrfacher Behandlung mit dem zu prüfenden Produkt zuläßt, und setzt sich in den vielen noch nicht bekannten Imponderabilitäten, welche die Einwirkung von aktivem Sauerstoff auf die Faser beeinflussen, fort und endet schließlich in der Verschiedenartigkeit sowie verschiedener mechanischer Beanspruchung des Fasermaterials. Es ist bekannt, daß die meisten Synthetika auf den Sauerstoffzerfall stabilisierend wirken, was auch der Verfasser in letzter Zeit bestätigen konnte²⁷⁰. UHL³¹¹ zeigt, daß mit Alkylarylsulfonaten durch entsprechenden Aufbau, trotz großen Mengen Natriumcarbonat, mit Silikaten, Magnesiumsalzen, Pyrophosphat und einem organischen Komplexbildner gute Resultate bezüglich Faserschädigung erreicht werden können. Über die Wirkung polymerer Phosphate gehen die Meinungen noch auseinander, doch legt UHL³¹² beachtenswerte Richtlinien fest. JAAG³¹³ zeigt, wie Seife durch fortschreitende, den Bleicheffekt verbessernde Zusätze einem Optimum an Textilschonung zugeführt werden kann. Außer Magnesiumsalzen und besonders Magnesiumsilikaten sind viele andere faserschonende Zu-

³⁰³ ROBINSON, *Soap Sanit. Chemicals* 28 (1952) No. 1, 34.

³⁰⁴ CLEMENTS und KENNEDY, *Ind. Chemist* (London) 1952, April, Juli.

³⁰⁵ BAKER, *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 1358.

³⁰⁶ THOMAS, *Canad. J. Res.* 19 (1941) No. 7, 153.

³⁰⁷ HUNZIKER, CORDES und NISSEN, *J. Dairy Sci.* 12 (1929) 252.

³⁰⁸ PIATTI, *Chimia* 5 (1951) 8; *Werkstoffe u. Korrosion* 2 (1951) 441, 3 (1952) 186.

³⁰⁹ HOLNESS und ROSS, *J. Appl. Chem.* (London) 1 (1951) 158.

³¹⁰ SCHNYDER, *Einflüsse von Wasch- und Bleichprozessen auf Weiß- und Feinwäsche*, Mitteilungen aus dem Institut für Textilmaschinenbau und Textilindustrie an der ETH, Nr. 5, Verlag Leemann, Zürich 1952.

³¹¹ UHL, *Fette u. Seifen* 53 (1951) 84.

³¹² UHL, *Fette u. Seifen* 55 (1953) 109.

³¹³ JAAG, *Schweiz. Wäscherei- u. Färberei-Ztg.* 50 (1955) 130.

²⁹⁷ STÜPEL und ROHRER, *Fette u. Seifen* 56 (1954) 588; *Melliand Textilber.* 36 (1955) 355.

²⁹⁸ KRAEMER und HOEPFNER, *Fette u. Seifen* 57 (1955) 340.

²⁹⁹ STÜPEL, *Chem.-Ztg.* 77 (1953) 714, 755, 782; *Parfümerie u. Kosmet.* 35 (1954) 168, 219, 262.

³⁰⁰ STÜPEL, *Soap, Perfum. Cosmet.* 28 (1955) 58, 300.

³⁰¹ *Interim Report of the Committee on Synthetic Detergents*, Her Majesty's Stationary Office, London 1954.

³⁰² JOHNSON, KILE, KOOYMAN, WHITEHOUSE und BROD, *Arch. Dermatol. Syphilology* 68 (1953) 643.

sätze für Syndets und Seifenwaschmittel vorgeschlagen worden, worüber ein umfangreiches Patentschrifttum unterrichtet.

6. *Das Waschen von synthetischen Fasern* spielt eine immer größere Rolle. Aus den Bearbeitungen^{279, 314-317} kann man bis jetzt als Fazit ziehen, daß niedrige Temperatur und deutliche Alkalität den Pigmentschmutz entfernen helfen, wobei die waschaktive Substanz nicht diese entscheidende Rolle spielt wie bei den Cellulosefasern. Andererseits ist es vielfach kaum möglich, in die Faser eingedrungenes Fett daraus zu entfernen. Öfteres Waschen mit einfachen Mitteln ist angezeigt.

7. *Seife mit Synthetika* bildet ein besonderes Kapitel, das die Praxis im allgemeinen negativ beantwortet hat,

worauf weiter oben hingewiesen wurde. Wenn die Verwendung von Weichwasser feststeht, dann können sich solche Kombinationen gut bewähren. Ebenso als Toiletteseifenstücke, wo örtlich hohe Konzentrationen vorherrschen^{318, 319}.

8. *Radioaktive Isotope* werden auch in der Waschmittelchemie in steigendem Maß für analytische Untersuchungen herangezogen, so z. B. bei textilen Wasch- und Färbeprozessen³²⁰. Reinigungsmittel für radioaktiv «beschmutzte» Oberflächen wurden entwickelt³²¹, strahlende Isotope werden als Testbeschmutzung für Waschversuche³²² angewandt. HARRIS¹⁹² gibt in seinem Buch eine Reihe von Verwendungen der «Tracer-Technik» zur Untersuchung von Wasch- und Reinigungsmitteln an.

³¹⁴ MÖNCH, *Textil- u. Faserstofftechnik* 3 (1953) 221.

³¹⁵ Anon. in *Amer. Dyestuff Rep.* 40 (1951) 312.

³¹⁶ KEE und ROSEBERRY, *Rayon & Synthetic Textiles* 32 (1951) No. 5, 62, No. 6, 54.

³¹⁷ BRENNCKE, *Melliand Textilber.* 33 (1952) 946.

³¹⁸ Anon. in *Amer. Dyestuff Rep.* 39 (1950) 780.

³¹⁹ SMITH, *Amer. Perfumer Essent. Oil Rev.* 58 (1951) 201.

³²⁰ JIENWERTZ, *Textil och Konfektion* 2 (1954) No. 2, 30.

³²¹ SNELL, SEGURA, TIGMAN und SNELL, *Soap Sanit. Chemicals* 29 (1953) No. 10, 42; *Chem. Ind.* 1953, 1270.

³²² LAMBERT und ROECKNER, *Nucleonics* 12 (1954) No. 2, 40.