ETH zürich

ETH Library

Ueber die Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen und ihren Einfluss auf das Waschvermögen

Doctoral Thesis

Author(s):
Schuler, Max

Publication date:
1943

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095869

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Ueber die Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen und ihren Einfluss auf das Waschvermögen

---

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

MAX SCHULER

AUS GOTTLIEBEN (Thg.)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

1943

BUCHDRUCKEREI DR. J. WEISS, AFFOLTERN a. A.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für seine wertvolle Unterstützung und Förderung zu danken.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einführung 9

Theoretischer Teil:

I. Das System Seife — Wasser 11

II. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen 20
1. Die Grenzflächenaktivität 20
2. Die Oberflächenaktivität 21
3. Das Netzvermögen 22
4. Das Schaumvermögen 22
5. Das Dispergiervermögen 25
Das Emulgiervermögen 27
6. Das Waschvermögen 28

III. Die Messung der physikalisch-chemischen Eigenschaften . . 31
1. Bestimmung der Oberflächenspannung 31
2. Bestimmung des Netzvermögens 33
2. Bestimmung des Schaumvermögens 34
4. Bestimmung des Emulgiervermögens 36
5. Bestimmung des Waschvermögens 37

IV. Darstellung der ätherfettsauren Natriumsalze 45

Experimenteller Teil:

I. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe 46
1. Bestimmung der Oberflächenspannung 46
2. Bestimmung des Netzvermögens 51
3. Bestimmung des Schaumvermögens 55
4. Bestimmung des Emulgiervermögens 67
5. Zusammenfassung 72

II. Die Bestimmung des Waschvermögens wässeriger Seifenlösungen 75
1. Waschversuche mit der Trommelwaschmaschine 75
2. Versuche mit dem Rollenwaschapparat 78

3. Einfluß der mechanischen Beanspruchung des Gewebes auf den Wascheffekt 81
4. Waschversuche unter Ausschaltung der mechanischen Bearbeitung des Gewebes während des Waschprozesses . . . 84
a) Becherwaschverfahren 84
b) Tauchverfahren 85
5. Die Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens . . 93
6. Der Einfluß des Alters einer Seifenlösung auf deren Waschvermögen 98
7. Waschversuche in destilliertem und in Hartwasser . . . 98
8. Das Waschvermögen und die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen 101
9. Zusammenfassung 104

III. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen der durch Einschalten von Sauerstoffbrücken entstehenden Abwandlungsprodukte von Seifen 107
Vorbemerkungen 107

A. Darstellung der ätherfettsauren Natriumsalze 108

B. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen von ätherfettsauren Natriumsalzen 121
1. Die Eigenschaften wässeriger Lösungen von ätherfettsauren Natriumsalzen auf der Basis Natriumpalmitat 121
2. Die Eigenschaften wässeriger Lösungen von ätherfettsauren Natriumsalzen auf der Basis Natriumlaurat 130
3. Zusammenfassung 132

IV. Gesamtübersicht 133

Einführung

Es ist bekannt, daß verdünnten wässerigen Seifenlösungen eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften zukommt, welche einerseits für die Praxis sehr wertvoll sind: auf ihnen beruht das Wasch- und Netzvermögen dieser Lösungen. Andererseits sind diese Eigenschaften auch von theoretischem Interesse, indem sie in engem Zusammenhang mit dem unter den betreffenden Bedingungen herrschenden Lösungszustand der Seife stehen. Dieser Lösungszustand, eine bestimmte Konzentration und Temperatur vorausgesetzt, hängt von der Länge der Kohlenstoffkette der gelösten Seife ab.

Die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, ein Bild über den Zusammenhang zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung bestimmter Konzentration und der Kohlenstoffkettenlänge der gelösten Seife zu vermitteln.

Es ist ferner bekannt, daß höhere aliphatische Alkohole (Fettalkohole) durch Einschalten von mehreren ätherartig gebundenen Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette zu wasserlöslichen Stoffen umgebildet werden können. Diese als „Aetheralkohole“ bezeichneten Verbindungen besitzen gegenüber den gewöhnlichen, gleich viele Kohlenstoffatome in der Kette enthaltenden Alkoholen bemerkenswerte Eigenschaften: Ihre wässerigen Lösungen besitzen Netz- und Schaumvermögen, zum Teil auch Waschwirkung. Diese Tatsachen führten zur Ueberlegung, daß durch Einschalten der oben erwähnten Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette einer Fettsäure der Lösungszustand ihrer Seifen in Wasser ebenfalls eine Veränderung erfahren muß (vorausgesetzt, daß man Lösungen von festgesetzter Konzentration bei bestimmter Temperatur betrachtet). Das wird auch eine Auswirkung auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Lösungen zur Folge haben.

Die zweite Aufgabe bestand somit darin, die Gesetzmäßigkeiten zu finden, welche für die Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen Eigenschaften und Anzahl der Sauerstoffbrücken gelten.

Es sollten ferner Untersuchungen über das Waschvermögen von wässerigen Seifenlösungen, besonders über dessen Abhängigkeit von der Kohlenstoffkettenlänge der betreffenden Seife, vorgenommen werden. Sie sollten zeigen, ob die Möglichkeit besteht, auf Grund der Kenntnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung einerseits und deren Waschvermögen andererseits zu ermitteln, in welchem Maße die einzelnen Faktoren für das Waschvermögen verantwortlich sind.

Theoretischer Teil

I. Das System Seife-Wasser[1]

Unter Seifen versteht man Stoffe, welche aus einem höhermolekularen Kohlenwasserstoffrest — dem hydrophoben Alkyl- oder Fettrest — und einer endständigen, löslichmachenden Gruppe — dem hydrophilen Metallrest — zusammengesetzt sind. Der Kohlenwasserstoffrest ist meist geradlinig und kann gesättigt oder ungesättigt sein; die endständige ionogene Gruppe kann aus einem Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetall bestehen. Für die vorliegenden Untersuchungen kommen hingegen nur Alkalimetalle in Betracht. Erdalkaliseifen sind hier nur insofern von Wichtigkeit, als sie, bei Verwendung von Hartwasser als Lösungsmittel, aus den Alkaliseifen gebildet werden, den Waschprozeß in gewissem Maße hemmen und gewebeverkrustend wirken.

Neben diesen eigentlichen Seifen sind in neuerer Zeit zahlreiche Abwandlungsprodukte geschaffen worden[2-5]), welche einen seifenähnlichen Aufbau zum Teil noch erkennen lassen (z. B. R. X. R_1. COOMe Medialan-Typ), zum Teil aber eine grundlegende Aenderung ihres Gerüstes erfahren haben (R. O. SO_3Me Fettalkoholsulfonate, R. X. R_1. SO_3Me Fettsäurekondensationsprodukte, wobei X ein Bindeglied, z. B. -CONH, -CO, N. CH_3-, -COO-, -O- usw. darstellt), die in der Hauptsache darauf hinzielt, eine Bildung von Kalkseife bei Verwendung von Hart-

[1]) Hefter-Schönfeld, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. IV, Seifen und seifenartige Stoffe (J. Springer, Wien 1939).

[2]) A. Chwala, Z. Fette und Seifen **48**, 435 (1941).

[3]) J. Stauff, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941).

[4]) J. Hetzer, Seifensieder-Z. **69**, 83 (1942).

[5]) l. c. (1), 545.

wasser auszuschließen, mithin also die Ausgiebigkeit zu fördern und dennoch die für die Seifen so wertvollen Eigenschaften beizubehalten. Ferner haben die wässerigen Lösungen dieser Stoffe gegenüber der gewöhnlichen Seife den Vorteil, daß sie kein hydrolytisch abgespaltenes, freies Alkali enthalten, für die Behandlung tierischer Fasern also geeigneter sind.

Ob dieses Ziel im Wesentlichen als erreicht betrachtet werden darf, soll hier nicht entschieden werden. Es sei lediglich auf Zusammenstellungen über die heute gebräuchlichen synthetischen Netz-, Wasch-, Dispergier- usw. -mittel in der Originalliteratur verwiesen[1][2][4]).

Aus der für die Seifen gegebenen Definition folgt, daß es sich bei denselben um Stoffe polaren Aufbaus handelt, welche in wässeriger Lösung zum Teil in zwei entgegengesetzt geladene Bestandteile dissoziiert sind. Daneben enthalten die wässerigen Lösungen dieser Stoffe auch andere, später zu besprechende Gebilde, deren Entstehung ebenfalls auf Grund des polaren Aufbaus zu erklären ist.

Im Laufe der Entwicklung hat es sich gezeigt, daß Stoffe, deren wässerige Lösungen Seifencharakter besitzen, nicht unbedingt polar aufgebaut sein müssen. Es wurden neuerdings auch Körper gefunden, welche als „nicht ionogenaktiv", also als nicht „aktiv vermöge des polaren Aufbaus" bezeichnet werden und z. B. aus Alkoholen durch Anlagerung von Aethylenoxyd erhalten werden [6-10]).

Seifen im oben definierten Sinne werden als Anionseifen bezeichnet: In verdünnter wässeriger Lösung dissoziieren sie stark in ein niedermolekulares, einwertiges Kation und in ein hochmolekulares einwertiges Anion, welches den Träger aller kapillar- und kolloidchemischen Eigenschaften darstellt; dasselbe ist zwar nicht nur als solches, sondern auch in Form anderer noch zu beschreibender Systeme in der wässerigen Lö-

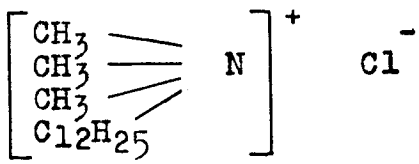
---

[6]) J. Hetzer, Textilhilfsmitteltabellen (Springer, Berlin 1938).
[7]) l. c. (1), 58.
[8]) D. R. P. 605 973 (1934), I. G. Farbenindustrie.
[9]) l. c. (3).
[10]) J. Hetzer, Seifensieder-Z. 69, 295 (1942).

sung vorhanden. Wesentlich ist dabei aber, daß das Anion aus diesen Systemen ständig wieder ausgeschieden wird, sobald die Lösung zu wenig Anteile von demselben enthält.

Es ist weiter von Wichtigkeit, daß dieser besondere Lösungszustand der Seife nur für die wässerige, nicht aber z. B. für eine alkoholische Lösung gilt, welche die charakteristischen Merkmale wässeriger Seifenlösungen nicht zeigt, und aus welcher sich die Seife leicht wieder in kristallinem Zustand abscheidet.

Bei den Kationseifen stellt, im Gegensatz zu den Anionseifen, das Kation den hydrophoben, kapillaraktiven Bestandteil dar, wie z. B. bei



Trimethyl-lauryl-ammoniumchlorid

Wässerige Seifenlösungen zeigen die Eigenschaften kolloider Lösungen:

Siede- und Gefrierpunkt sind gegenüber reinem Wasser kaum erhöht bzw. erniedrigt. Nur ein geringer Anteil ist ionogen gelöst, abhängig allerdings von der angewandten Konzentration. Ferner zeigen die Seifenlösungen den Tyndalleffekt.

Die für kolloide Lösungen charakteristische Erscheinung der Adsorption konnte auch bei wässerigen Seifenlösungen nachgewiesen werden[11-14]): Die Grenzfläche eines Kolloidteilchens hat die Eigenschaft, Stoffe, welche die Grenzflächenspannung erniedrigen, an sich anzureichern (Gibbs-Thomson). Diese Anreicherung wird als Adsorption bezeichnet und hat, bei der großen Grenzfläche kolloider Lösungen, hier eine besondere Bedeutung.

---

[11]) J. Geppert, Z. angew. Ch. 30, 85 (1917).
[12]) l.c. (1), 147.
[13]) R. Brill und F. Rieder, Z. angew. C. 53, 100 (1940).
[14]) J. Mikumo, Z. Fette und Seifen 48, 386 (1941).

Im Zusammenhang mit der Erniedrigung der Grenzflächenspannung steht auch diejenige der Oberflächenspannung [15-16]; diese Eigenschaften werden auch mit dem Begriff „Kapillaraktivität" bezeichnet. Die Moleküle lagern sich dabei so, daß die lyophile (vom Lösungsmittel angezogene) Gruppe der Lösungsphase zugekehrt ist (Langmuir). Es erscheint naheliegend, daß hierbei die elektrolytische Dissoziation an der Grenzfläche zurückgedrängt wird.

Die Kapillaraktivität homologer organischer Verbindungen ist nach der Traube'schen Regel einer gewissen Gesetzmäßigkeit unterworfen; Homologe organische Verbindungen werden mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen immer mehr kapillaraktiv, ihre Adsorbierbarkeit steigt in der entsprechenden Reihenfolge. Dies bezieht sich allerdings auf ein polares Lösungsmittel, wie z. B. Wasser; bei einem apolaren Lösungsmittel muß sich dieser Vorgang umkehren.

Es wurde nun gefunden, daß diese Regel für wässerige Seifenlösungen insofern nicht zutrifft, als die Oberflächenspannungskurve bei festgesetzter Temperatur und Konzentration bei einer bestimmten Kettenlänge ein Minimum durchläuft, um hernach wieder anzusteigen[17]. Dies hängt aber weitgehend mit dem von der Kettenlänge abhängigen Lösungsverhältnis zusammen, sodaß die Traube'sche Regel nur bedingt als nicht erfüllt betrachtet werden darf.

Seifenlösungen lassen sich, wie andere kolloide Lösungen durch Elektrolyte koagulieren. Auf diesem Vorgang beruht das Aussalzen der Seife aus dem Seifenleim bei der Seifenherstellung[18]. Diese Koagulation ist insofern umkehrbar, als die ausgesalzene Seife sich wieder in Wasser zu lösen vermag.

Man unterscheidet mithin einen kristalloid gelösten Anteil, welcher in Fettsäureanion und Alkalikation dissoziert ist, und einen kolloid gelösten Anteil, welcher

---

[15]) l. c. (1), 128.

[16]) l. c. (2).

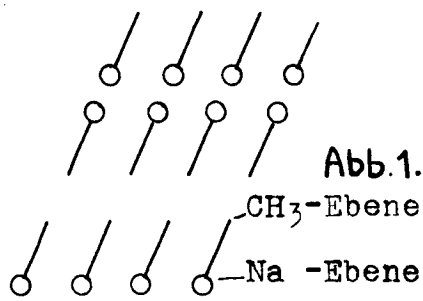
[17]) l. c. (15).

[18]) J. Leimdörfer, Seifensieder-Z. **67**, 431, 491, 503 (1940); **68**, 437 (1941).

aus negativ geladenen Kolloidteilchen besteht[19]), deren negative Ladung von einer Abdissoziation der Metallionen herrührt. Somit befinden sich an der Oberfläche der Teilchen ionisierte Carboxylgruppen (COO^-).

Außerdem geht eine partielle Hydrolyse vor sich, deren Produkte, Fettsäure und Alkalihydroxyd, in geringen Anteilen in der Lösung vorhanden sind. Das hierbei entstehende Alkalihydroxyd ist auch verantwortlich dafür, daß Seifenlösungen niemals neutral sind und deshalb nur unter milden Bedingungen zur Behandlung tierischen Fasermaterials verwendet werden können.

In festem Zustand besitzt die Seife Kristallgitterstruktur (Abb. 1): Die langen, parallel gelagerten Paraffinketten stehen etwas geneigt zur Grundfläche, wobei je zwei polare Gruppen in der Längsrichtung gegeneinanderstoßen, desgleichen je zwei CH_3-Gruppen.

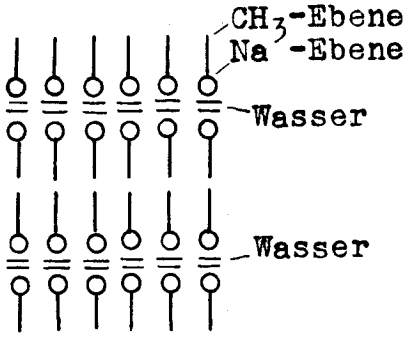


Dieses Gitter gleicht demjenigen einer Fettsäure; es muß dabei nur das Vorhandensein eines Alkaliatoms berücksichtigt werden. Somit unterliegt der Gitteraufbau einer Wechselwirkung: Während ein Teil des Gitters ein reines Paraffinkettengitter vorstellt, besteht der andere Teil aus einem schichtartig aufgebauten Ionengitter. Der Zusammenhalt des Paraffinkettenteils beruht auf denselben Kräften, welche den Zusammenhalt des reinen Paraffingitters bewirken, während andererseits das Bestehen der Ionengitterschicht an elektrostatische Wechselwirkungen gebunden ist. Polare Lösungsmittel, wie Wasser, bringen einen Eingriff an der Ionengitterschicht mit sich, und apolare Lösungsmittel, wie Benzol, einen solchen an den hydrophoben Stellen der Moleküle.

---

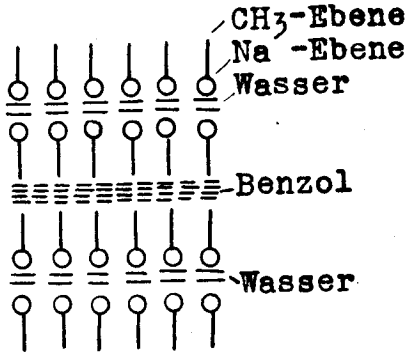
[19]) l. c. (1), 7 ff.

Die Abb. (2) und (3) veranschaulichen diese Vorgänge:



Der mizellargelöste Zustand in Wasser

Abb. 2.

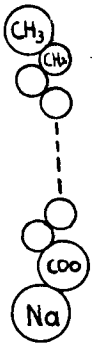


Der mizellargelöste Zustand in Wasser bei Gegenwart von Benzol

Abb. 3.

Die hier kurz umschriebenen Tatsachen konnten durch röntgenographische Untersuchungen bewiesen werden[20-25]).

Das Gitter ist aus Molekülen aufgebaut, deren Paraffinkettenteile in den Abb. (1) bis (3) als Striche gekennzeichnet sind, welche am Ende die ionogene Gruppe tragen. Die Molekülgestalt ist, ebenfalls durch röntgenographische Untersuchungen, als zickzackförmige Kohlenwasserstoffkette erkannt worden, deren eines Ende die polare Gruppe trägt[26]). Vgl. Abb. 4.



Molekülbau eines fettsauren Na-salzes

Abb. 4.

Von diesem gitterartigen Aufbau im festen Zustand muß derjenige in wässeriger Lösung prinzipiell unterschieden werden.

Das Gebiet der wässerigen Seifenlösungen verdankt seine Eigentümlichkeit — von bestimmten Konzentrationen an — der Existenz von Mizellen. Diese stellen Zusam-

---

20) K. Heß und J. Gundermann, B. **70**, 1800 (1937).
21) K. Heß, W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).
22) J. Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939).
23) H. Kiessig, Naturwissenschaft **27**, 593 (1939).
24) K. Heß, Z. Fette und Seifen **46**, 572 (1939).
25) K. Heß, H. Kiessig und W. Philippoff, Z. Fette und Seifen **48**, 377 (1941).
26) J. Stauff, Kolloid-Z. **96**, 244 (1941).

menlagerungen von Molekülen (Primärteilchen) zu Aggregaten (Sekundärteilchen) begrenzter Größe dar, wobei ein Gleichgewichtszustand zwischen der aggregierenden Tendenz der Kohlenwasserstoffketten und der lösenden Tendenz der polaren bzw. ionischen Gruppen besteht[26]).

Die ionale Löslichkeit in Wasser ist sehr gering und variiert mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest. Im Allgemeinen kennt man nur etwa 0,1 bis 0,01%ige ionogen — (molekular —) disperse wässerige Lösungen[27]). Eine ionogen — (molekular —) disperse Lösung ist eine solche, welche durch Dissoziation in die beiden Lösungsanteile entstanden ist.

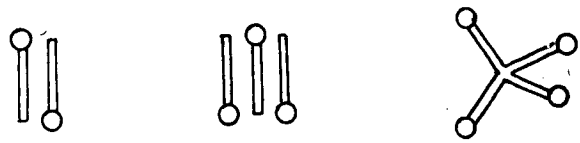
Bei einer „kritischen Konzentration", welche von der Länge der Kohlenwasserstoffkette abhängig ist, wird der ionogen-disperse Sättigungspunkt erreicht: Die im Konzentrationsband ionogen-disperser Verteilungen vollkommen in einfache, nicht assoziierte Fettkettenionen zerfallenen Seifen treten beim Uebergang in höhere Konzentrationsgebiete zu einer neuen, amikroskopischen Phase mit gegenüber Wasser neuen Grenzflächen zusammen, sie aggregieren[28]). Man erkennt somit im Gebiet der „kritischen Konzentration" einen Uebergang vom ionogen-dispersen in einen gemischt ionogen-mizellar-dispersen Zustand, wobei dieser letztere Zustand für ein Konzentrationsband von etwa 1,5 bis 5%igen wässerigen Lösungen gilt. Die unter diesen Bedingungen in der Lösung vorhandenen Aggregate werden als „ionische Mizellen" oder Kleinmizellen bezeichnet. Sie stehen im thermodynamischen Gleichgewicht mit nicht assoziierten Einzelfettkettenionen und zerfallen in diese, sobald dieselben in nicht mehr genügender Menge in der Lösung vorhanden sind. Die innere Orientierung der ionischen Mizelle ist nur schwach. Oberhalb einer bestimmten Konzentration lassen sich röntgenographisch größere Aggregate feststellen, welche durch Zusammenlagerung von Kleinmizellen entstanden sind, nach mindestens zwei Dimensionen kristallinen Aufbau

---

[27]) l. c. (2).

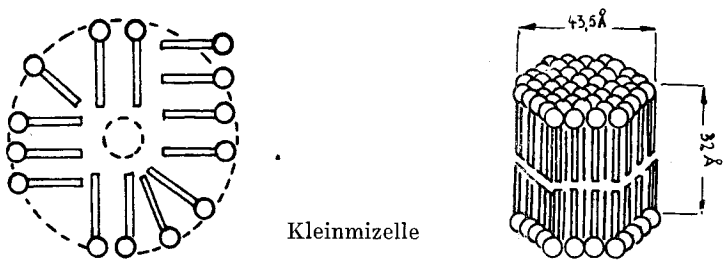
[28]) l. c. (1), 7 ff.; l. c. (26); l. c. (2).

besitzen und als Großmizellen bezeichnet werden. Die entsprechende Konzentration beträgt 20 bis 75 g/l (vgl. Abb. 5 bis 7).



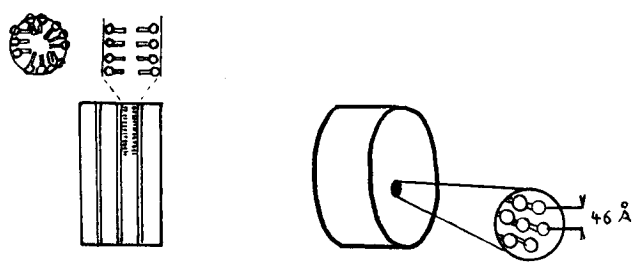
Einzelfettkettenionen[26]). Struktur der Seifenlösungen im Gebiet unterhalb der „kritischen Konzentration": Betätigung der carbophilen und hydrophoben Kräfte der Paraffinkettenionen

Abb. 5.



nach Stauff — Kleinmizelle — nach Philippoff[29])

Abb. 6.



Großmizelle nach Stauff[26])

Abb. 7.

Neben diesen verschiedenen Aggregaten liegt in wässerigen Seifenlösungen noch die Existenz eines weiteren Assoziates, der sauren Seifen, vor.

---

[29]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **100**, 325 (1942).

Die sauren Seifen stellen Zusammenlagerungen zwischen Fettsäure und nicht hydrolysierter Seife dar. Solche Doppelmoleküle sind verschiedentlich künstlich hergestellt worden[30-32] [34]).

Zusammenfassend kann man, unter Berücksichtigung der vorherrschenden Konzentration, bei wässerigen Seifenlösungen also die folgenden Lösungszustände unterscheiden:

1. Der ionogen-disperse Zustand;
2. der Zustand der ionischen Mizelle (Kleinmizelle);
3. der Zustand der Großmizelle;
3. Hydrolyseprodukte (Fettsäure und Alkalihydroxyd[30]) [32-34]);
5. Saure Seifen.

---

[30]) W. W. Myddleton und T. H. Barry: Fats, Natural and Synthetics, 118 (Benn, London 1924).

[31]) R. Brill und F. Rieder, Z. angew. Ch. 53, 100 (1940).

[32]) J. Stauff, Z. phys. Ch., Abt. A, 183, 55 (1939).

[33]) J. Leimdörfer, l. c. (18).

[34]) l. c. (1), 7ff.

II. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen.

Verdünnte wässerige Seifenlösungen zeichnen sich durch die folgenden charakteristischen physikalisch-chemischen Eigenschaften aus:

1. Grenzflächenaktivität = Erniedrigung der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Wasser—Faser bzw. Wasser—Schmutz;
2. Oberflächenaktivität = Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers;
3. Erhöhung des Netzvermögens des Wassers;
4. Schaumvermögen;
5. Dispergiervermögen; Schutzkolloidwirkung, stabilisierende und peptisierende Wirkung;
   Emulgiervermögen;
6. Waschvermögen, aus dem Zusammenwirken der oben bezeichneten Eigenschaften zustandegekommen.

1. Die Grenzflächenaktivität[35]) [36])

Ueber die Grenzflächenaktivität (= Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Wassers gegenüber Faser bzw. Schmutz — Fette, Oele usw. —, beruhend auf der Adsorption und Anreicherung gelöster Anteile an der Phasengrenzfläche) sind folgende für wässerige Seifenlösungen geltende Beziehungen bekannt:

Die wässerigen Seifenlösungen sind bei höheren Temperaturen grenzflächenaktiver als bei tieferen. Hierbei ist die Aktivität von der Länge der Kohlenwasserstoffkette abhängig: Bei 80° und niedrigen Seifenkonzentrationen zeigt z. B. das Stearat die höchste Kapillaraktivität, während bei höheren Konzentrationen das Optimum bei Laurat liegt. Ferner sind die wässerigen

[35]) A. Lottermoser und H. Winter, Kolloid-Z. 66, 276 (1934).
[36]) l. c. (1), 141.

Lösungen der Kaliumseifen etwas weniger grenzflächenaktiv als die gleichkonzentrierten Lösungen der entsprechenden Natriumseifen. Die Seifen der Oelsäure sind hinsichtlich der Grenzflächenspannung ihrer Lösungen bei tieferen sowie bei höheren Temperaturen von jenen der normalen gesättigten Fettsäure nur unwesentlich verschieden.

2. Die Oberflächenaktivität[37-40])

Wie in Kap. I bereits ausgeführt wurde, beruht die Oberflächenaktivität wässeriger Seifenlösungen auf der Anreicherung gelöster Seifenbestandteile an der Grenzfläche Wasser—Luft. Echte Lösungen können diesen Effekt nicht zeigen; denn dort sendet der gelöste Stoff Ionen in die Flüssigkeit hinein und bewirkt damit eine Erscheinung, welche sich als osmotischer Druck äußert.

Ueber die Oberflächenspannung wässeriger Seifenlösungen sind folgende Gesetzmäßigkeiten bekannt:

Die Oberflächenspannung gleich konzentrierter wässeriger Lösungen von Natriumseifen der Säuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Kette weist, bei gegebener Temperatur, einen ganz bestimmten Verlauf auf. Sie ist abhängig von der Länge der Kohlenstoffkette. Bei 70° konnte z. B., begonnen bei einer Lösung der Natriumseife C_{10}, mit zunehmender Kettenlänge eine Abnahme der Oberflächenspannung festgestellt werden bis zum Erreichen eines Minimums bei Natriumpalmitat (C_{16}). Mit weiter wachsender Kettenlänge stieg die Oberflächenspannung der untersuchten Seifenlösungen wieder an[38]) [39]) [41]).

Andererseits wurde die Beobachtung gemacht, daß allgemein Seifen von niedrigen Fettsäuren bei tieferen und solche von höheren Fettsäuren bei entsprechend höheren Temperaturen am oberflächenaktivsten sind.

---

[37]) W. W. Myddleton und T. H. Barry, l. c. (30), 122.
[38]) A. Lottermoser u. E. Schladitz, Kolloid-Z. 63, 295 (1933).
[39]) l. c. (1), 128.
[40]) H. Henk, Z. Fette und Seifen, 44, 262 (1937).
[41]) A. Lottermoser und B. Baumgürtel, Kollch. Beih. 41, 73 (1935).

Die Seifen höher molekularer ungesättigter Fettsäuren (z. B. Natriumoleat) wirken ebenfalls schon bei tieferen Temperaturen stark oberflächenaktiv und sind bei gleicher Temperatur und Konzentration aktiver als die Seifen der korrespondierenden gesättigten Fettsäuren (z. B. Natriumstearat).

3. Das Netzvermögen[42-44])

Wegen ihrer Grenz- und Oberflächenaktivität vermögen wässerige Seifenlösungen das Gewebe rascher zu benetzen als Wasser allein. Ebenso erfolgt diese Benetzung gründlicher, indem die Lösung in die kleinsten Kapillarräume einzudringen vermag. Ueber die Grenz- und Oberflächenaktivität wässeriger Seifenlösungen wurde bereits erwähnt, daß im allgemeinen die Seifen niedrig molekularer Fettsäuren bei tieferen, diejenigen höher molekularer Fettsäuren bei entsprechend höheren Temperaturen am aktivsten sind. Mithin muß dieses Ergebnis auch auf das Netzvermögen, welches ja auf der Kapillaraktivität beruht, übertragen werden können. Systematische Untersuchungen über das Netzvermögen von einheitlichen Seifenlösungen sind noch nicht bekannt.

4. Das Schaumvermögen[45-53])

Aus der sehr reichhaltigen Literatur über Seifenschaum, dessen Entstehung und Charakterisierung sei unten das Wesentlichste zusammengestellt.

---

[42]) Diss. R. Geering, E. T. H. **1936**.
[43]) l. c. (1), 147.
[44]) Diss. A. Schnyder, E. T. H. **1941**, 29.
[45]) A. Leimdörfer, Kolloid-Z. **27**, 45 (1920).
[46]) E. Lederer, Z. angew. Ch. **47**, 119 (1934).
[47]) E. Lederer, Fettchem. Umschau **40**, 69 (1933).
[48]) K. Lederer, Seifensieder-Z. **63**, 331 (1936).
[49]) K. N. Arbusow, Kolloid-Z. **84**, 109 (1938).
[50]) l. c. (1), 136.
[51]) H. Schmalfuß, Z. Fette und Seifen **47**, 526 (1940) (Lit. Zusammenstellung).
[52]) H. Schmalfuß, Z. angew. Ch. **53**, 526 (1940).
[53]) K. Hoffmann und H. Peter, Kolloid-Z. **97**, 161 (1941).

Die folgende kurze Betrachtung gibt einen Ueberblick über die bis heute gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse:

Der Seifenschaum besteht aus einer Vielzahl von größeren oder kleineren Luftblasen, welche durch ein Oberflächenhäutchen umhüllt sind. Dieses Häutchen erhält seine Festigkeit durch ein zähes Gerüst aus fädigen Halbkolloiden[54]), welche sich durch Verfilzung zu einem Netz zusammenfügen. Bei der Erzeugung einer Luftblase im Innern der wässerigen Seifenlösung bildet sich um dieselbe sogleich ein Oberflächenhäutchen, und beim Aufsteigen in der Lösung stößt die Blase auf ein zweites, bereits vorgebildetes Häutchen an der Flüssigkeitsoberfläche, welches ebenfalls mit emporgehoben wird. Auf diese Weise entsteht eine dünne, beiderseits durch Oberflächenhäutchen begrenzte und innen mit Seifenlösung gefüllte Lamelle, die auch als Seifenfilm bezeichnet wird und die Luftblase einhüllt. Die beiden Häutchen machen die Seifenlamelle auf Grund ihrer Zähigkeit widerstandsfähig. Ferner ist ja die Oberflächenspannung, die den Film zu zerreißen droht, bei der Seifenlösung auf ein kleines Maß herabgesetzt. Die Beständigkeit der Lamelle und folglich des Schaumes ist um so größer, je dünner die Lamelle beschaffen ist; denn damit wird das Herausfließen der Seifenlösung erschwert.

Die einzelne Blase besitzt wohl sphärische, in Anwesenheit anderer sie umgebender Blasen aber polyedrische Form, bedingt durch den Einfluß der zwar geringen Oberflächenspannung, welche die Oberfläche auf ein kleinstes Maß herabzusetzen bestrebt ist. Infolge dieser Volumenverkleinerung kommt aber der Druck im Innern der Blase zur Auswirkung, so daß der Schaum einen Gleichgewichtszustand zwischen der Oberflächenspannung einerseits und dem Druck im Innern der Blase andererseits darstellt. Hierbei spielt allerdings die Widerstandsfähigkeit der Seifenlamelle mit.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß es nicht zulässig ist, aus der Oberflächenaktivität einer Seifenlösung auf ein entsprechendes Schaumvermögen schließen zu wollen. Denn eine ganze

---

[54]) K. Lindner, Melliands Textilber. 18, 830 (1937).

Reihe von Faktoren ist am Zustandekommen des Seifenschaumes beteiligt.

Die Beurteilung des Schaumvermögens einer wässerigen Seifenlösung kann folgende Punkte umfassen:

1. Die Leichtigkeit der Schaumbildung:
   a) Volumen des innerhalb einer bestimmten Zeitspanne gebildeten Schaumes (Schaumvolumen)
   b) Volumen der in dieser Zeit in Schaum übergeführten Seifenlösung (Schaumzahl)
2. Die Beständigkeit des Schaumes:
   a) Zeitlicher Verlauf des Schaumzerfalls (Schaumvolumenbeständigkeit)
   b) Zeitlicher Verlauf der Rückbildung von Seifenlösung (Schaumzahlbeständigkeit)
3. Standfestigkeit des Schaumes (steif oder formbar), Schaumfeuchtigkeit, Blasengröße usw.

Ueber das Schaumvermögen der Natriumseifen der Fettsäurereihe ist bekannt[55]), daß die niedrigsten Seifen mit Wasser bloße Lösungen bilden und somit nicht schäumen. Natriumcaprylat (C_8) gibt als erstes Glied dieser Reihe bei tieferen Temperaturen einen schwachen Schaum; bei Erhöhung der Temperatur bildet es jedoch wieder eine echte Lösung und schäumt daher nicht mehr. Umgekehrt zeigen höhere Glieder erst bei entsprechend erhöhter Temperatur ein gutes Schaumvermögen. So wurde beobachtet, daß eine 0,6%ige Lösung von Natriumcaprinat bei 30° eine Schaumzahl von 0,0, eine gleich konzentrierte Lösung von Natriumlaurat hingegen eine solche von 16,9 ergab. Bei Natriummyristat war das Optimum mit 48,9 erreicht, während die Temperatur noch zu niedrig war, um für Natriumpalmitat ein gutes Schaumvermögen zu ergeben. Im Allgemeinen war, nach denselben Untersuchungen[56]), das Schaumvermögen der Kaliumseifen bei 30° besser, als dasjenige der entsprechenden Natriumseifen.

---

[55]) M. H. Fischer, Seifen und Eiweißstoffe, Steinkopff, Leipzig 1922.

[56]) l. c. (1), 139.

5. Dispergiervermögen; Schutzkolloidwirkung, stabilisierende und peptisierende Wirkung[57])

Wegen ihrer verhältnismäßig großen Oberfläche entwikkeln die Textilfasern starke Restvalenz- und Kapillarkräfte, welche die Schmutz-, Staub-, Fett- usw. Teilchen in den Faserkanälen festhalten. Die Seifenteilchen werden an der Schmutzoberfläche adsorbiert und bilden dort eine mehr oder weniger fest haftende Hülle. Dabei sind die hydrophoben Fettreste der Oberfläche der Schmutzteilchen, die hydrophilen, polaren Gruppen (COO^-) hingegen den Wassermolekülen zugekehrt. Letztere werden hierbei polarisiert (polare Ausrichtung). Auf diese Weise entsteht ein nach außen hin negatives Schmutzteilchen. Der gleiche Ladungssinn der Schmutzteilchen und der Faseroberfläche bedingt eine gegenseitige Abstoßung (auch die Faseroberfläche wird ja durch eine Seifenschicht bedeckt) und Aufhebung der starken Restvalenz- und Kapillarkräfte des Fasermaterials.

Im Falle der reinen Faser werden die Seifenteilchen in einer ersten Schicht so adsorbiert, daß ein nach außen hin hydrophobes Gebilde entsteht, und in einer darübergelagerten zweiten Schicht schließlich so, daß die hydrophilen Gruppen dieser zweiten Schicht in die wässerige Lösung ragen[58]). Durch mechanische Maßnahmen wird der Schmutz endgültig von den Textilien entfernt.

Diese Dispergierung des auf der Faser haftenden Schmutzes führt zu einer feinen Verteilung desselben in der Lösung. Der hier geschilderte Vorgang wird unterstützt durch die peptisierende Wirkung wässeriger Seifenlösungen: Der suspendierte Schmutz würde, befände er sich in reinem Wasser, infolge des Bestrebens der Grenzflächenspannung fest — flüssig, die Benetzungsfläche der beiden Medien auf ein Minimum zu reduzieren, aggregieren und ausflocken. Durch den Seifenzusatz wird eine Verminderung der Grenzflächenspannung hervorgerufen, und die bindende Kraft der einzelnen Teilchen wird geschwächt. Mithin zerteilen sich die Flöckchen und wer-

---

[57]) l. c. (1), 38.
[58]) l. c. (2).

den, durch Umgeben mit einer Schutzhülle, dauernd getrennt (stabilisierende Wirkung). Durch die peptisierende Wirkung wird also das Ausflocken vermieden, während die stabilisierende Wirkung die dauernde Trennung bewirkt. Die Orientierung der Seifenmoleküle und ihre dichte Packung an der Grenzfläche führt zur Bildung solcher widerstandsfähiger Seifenmembranen, die auch als Schutzkolloide bezeichnet werden. Die feine Verteilung des Schmutzes bewirkt ferner, daß derselbe schwebend in der Flotte bleibt und nicht an den Gefäßboden oder auf das Fasermaterial zurücksinkt. (Schmutztragevermögen der Seifenlösungen)[59]).

Eine Schutzkolloidwirkung wurde, bei Betrachtung der Seifen der Fettsäurereihe, zuerst bei den Lauraten gefunden. Je nach der Temperatur konnte zwischen Myristat und Stearat ein Optimum festgestellt werden. Kaliumseifen zeigen im allgemeinen, wegen geringerer Hydratation des Kaliumions, eine geringere Schutzwirkung als die entsprechenden Natriumseifen. Mit steigender Konzentration konnte auch eine Zunahme der Schutzwirkung, ohne Auftreten eines Maximums, beobachtet werden. Die peptisierende Wirkung steigt hingegen mit zunehmender Seifenkonzentration bis zu einem Maximalwert an, welcher etwa bei derselben Konzentration liegt, wie das Maximum der emulgierenden Wirkung.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Vorgänge findet sich bei Hefter-Schönfeld[60]).

Zu den groben Dispersionen gehören die Emulsionen und die Suspensionen. Bei den ersteren handelt es sich um die Dispergierung einer flüssigen in einer andern flüssigen, bei den letzteren um die einer festen in einer flüssigen Phase. Das Emulgiervermögen der Seifenlösungen sei im Folgenden einer kurzen Betrachtung unterzogen:

---

[59]) M. Liesegang, Z. Fette und Seifen 47, 458 (1940).

[60]) l.c. (1), 147. Ferner: M. Singer, Seifensieder-Z. 65, 861 (1938).

Das Emulgiervermögen[61-67])

Liegt eine flüssige Phase in einer anderen flüssigen Phase in feinverteiltem Zustand vor (Teilchengrößen von mikroskopischen bis kolloidalen Dimensionen), dann spricht man von einer Emulsion. So kann z. B. Oel in Wasser durch kräftiges Rühren fein zerteilt werden. Nach Unterbrechung des Rührens steigt aber innert kurzer Zeit das Oel wieder an die Oberfläche und bildet dort eine scharf abgetrennte Schicht. Es ist Entmischung (Demulgierung) erfolgt. Wird jedoch vor der Emulgierung etwas Seife im Wasser gelöst, so erscheint nach dem Unterbrechen des Rührens die Emulsion mehr oder weniger haltbar. Das Oel ist im Wasser emulgiert.

Der sich abspielende Vorgang ist mit demjenigen der Dispergierung identisch: Das Oel wird zu feinsten Tröpfchen zerteilt, wobei dieselben von einer Schutzhülle umgeben sind und somit an einer Aggregierung verhindert werden. Gleichzeitig wird durch diese Schutzhüllen bewirkt, daß die Teilchen nach außen dieselbe Ladung aufweisen, wie die Faser, womit eine gegenseitige Abstoßung erreicht ist.

Wenn, wie hier die Seife, ein dritter Stoff als Emulgator wirken soll, muß seine Orientierung bei der Adsorption eine derartige sein, daß der schroffe Uebergang von der einen zur anderen Phase abgeschwächt wird. Bei entsprechender Orientierung wirkt dann der Emulgator ähnlich einer Brücke zwischen den beiden Phasen (z. B. Wasser und Oel) und die Dispersion der inneren Phase wird erleichtert.

Die Bildung von Grenzflächenhäutchen, welche die Emulsionströpfchen umhüllen und ihre Wiedervereinigung verhindern, wurde bereits bei der Besprechung von Schaum- und Dispergiervermögen erörtert. Am Aufbau dieser Häutchen sind hauptsächlich einfache, nicht aggregierte Seifenanionen beteiligt.

---

61) l. c. (1), Bd. II, 745; Bd. IV, 143.
62) l. c. (30), 117.
63) Bancroft, J. phys. Ch. **17**, 514 (1913).
64) S. U. Pickering, Soc. **91**, 2001 (1907).
65) E. Lederer, Kolloid-Z. **71**, 61, 67 (1935).
66) E. Lederer, l. c. (46).
67) I. Langmuir, Z. angew. Ch. **46**, 719 (1933).

Allgemein wird die zerteilte, innere Phase als disperse Phase bezeichnet und die äußere, umhüllende Phase als Dispersionsmittel.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Oel-in-Wasser-Emulsionen (Oel-in-Wasser-Typ) sind auch solche bekannt, bei welchen das Wasser die innere Phase bildet (Wasser-in-Oel-Typ). Hydrophile Emulgatoren, wie die Alkaliseifen, geben mit Vorliebe Oel-in-Wasser-Emulsionen, während hydrophobe Emulgatoren (z. B. Erdalkali- und Metallseifen) Wasser-in-Oel-Emulsionen begünstigen.

Für das Emulgiervermögen wässeriger Seifenlösungen sind drei wichtige Kennzeichen zu unterscheiden:

1. Leichtigkeit der Emulsionsbildung,
2. Beständigkeit der Emulsion,
3. Dispersitätsgrad der die Emulsion bildenden Tröpfchen.

6. Das Waschvermögen[68-78])

Das Zusammenwirken der den wässerigen Seifenlösungen zukommenden spezifischen Eigenschaften bestimmt deren reinigende Wirkung. Frühere Ansichten, welche das bei der Hydrolyse abgespaltene Alkali für das Waschvermögen verantwortlich machen wollten, sind bald widerlegt worden. So hat z. B. eine wässerige Sodalösung ein nur geringes Waschvermögen, und der Vorgang mußte dementsprechend anders gedeutet werden. Es sei dennoch darauf hingewiesen, daß ein Alkalizusatz zu einer teilweisen Verseifung fettiger Schmutzbestandteile führen kann

---

68) F. G. Donnan und H. E. Potts, Kolloid-Z. **7**, 208 (1910).
69) l. c. (30), 117 ff.
70) J. Geppert, l. c. (11).
71) Mc. Bain, Z. Dtsch. Oel-Fettindustrie **44**, 376, 389 (1924).
72) F. Rhodes, Kolloid-Z. **57**, 367 (1931).
73) D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 866 (Springer, Berlin 1933).
74) P. Rehbinder, C **1937**, I, 2702.
75) K. Lindner, Z. Fette und Seifen **44**, 47 (1937).
76) H. Henk, Seifensieder-Z. **66**, 2 (1939).
77) l. c. (1), 153.
78) I. T., Melliands Textilber. **21**, 249 (1940).

und somit an deren Entfernung beteiligt ist. Das Waschvermögen einer Seife wird z. B. durch einen geringen Sodazusatz verbessert.

Die heutegeltende Auffassung von den Vorgängen, welche sich beim Waschprozeß abspielen, wurde bei der Schilderung der Dispergier- und Emulgiervorgänge bereits erwähnt. Sie wird unterstützt durch Leitfähigkeitsmessungen und röntgenographische Untersuchungen an wässerigen Seifenlösungen, welche vor allem Klarheit über die in diesen Lösungen bei festgesetzter Konzentration und Temperatur vorhandenen Systeme (Einzelfettkettenionen, Mizellen usw.) verschafften. Auf Grund dieser Ergebnisse war es dann möglich, ein Bild von den beim Waschprozeß sich vollziehenden Vorgängen zu entwerfen. Eine ausführliche Entwicklung dieser Vorstellungen findet sich bei Hefter-Schönfeld[77]) und A. Chwala (l. c. (2)), weshalb hier nur ein kleiner Umriß gegeben werden soll. Der Ablauf vollzieht sich nach folgendem Schema:

a) Eindringen der Waschflotte dank ihrer Kapillaraktivität in die Kanäle des Fasermaterials und zwischen die Schmutzbestandteile,
b) Dispergierung und Emulgierung des Schmutzes,
c) Entfernung des Schmutzes durch mechanische Einflüsse, wie z. B. Rühren, Reiben, Auspressen usw.

Außerdem gibt es noch eine Reihe weiterer Faktoren, welche die Waschwirkung beeinflussen:

Das pH der Waschlauge, durch welches die Hydrolyse der Seifenmoleküle Veränderungen erfährt[79-80]) (die maximale Waschwirkung zeigen Seifenlösungen in alkalischem Medium bei einem pH = 10,7);
Das Maß der mechanischen Beeinflussung;
Die Temperatur und Konzentration der Waschlauge;
Das Flottenverhältnis;
Die Beschaffenheit des Schmutzes und dessen Menge;
Die Dauer des Waschprozesses.

---

[79]) M. Münch, Seifensieder-Z. 59, 733 (1932).
[80]) A. Foulon, Seifensieder-Z. 68, 366 (1941).

Ueber den waschtechnischen Wert des Seifenschaums[81-86]) herrscht zum Teil noch Unklarheit. Nach neueren Veröffentlichungen zu schließen, ist der Schaum am mechanischen Abtransport des Schmutzes beteiligt. Ferner zeigt er an, daß die Waschlauge noch genügend waschaktive Substanz enthält.

Andererseits darf man die Wirkung des Seifenschaums nicht überschätzen. Auf keinen Fall ist es zulässig, auf Grund eines hohen Schaumvermögens auf ein entsprechend hohes Waschvermögen schließen zu wollen. Daß dies falsch wäre, zeigt z. B. ein Waschversuch mit Natriumarachidat: Eine 0,2%ige wässerige Lösung dieser Seife besitzt bei höheren Temperaturen ein recht gutes Waschvermögen bei sehr geringer Schaumentwicklung. Umgekehrt haben die vorzüglich schäumenden Saponinlösungen sozusagen keine Waschwirkung.

Ueber das Waschvermögen von Natriumseifen der Fettsäurereihe wurden Messungen veröffentlicht[77]), zufolge welchen von den vier Seifen Natriumlaurat, Natriummyristat, Natriumpalmitat und Natriumstearat, angewendet in 0,2%iger wässeriger Lösung bei 100°, das Stearat die beste, das Laurat hingegen die schlechteste Waschwirkung zeigte. Myristat und Palmitat konnten in ihrer Wirkung nicht unterschieden werden, während Natriumoleat das beste Waschvermögen unter den untersuchten Seifen besaß.

Mit derselben Reihe von Natriumseifen wurden nach der gleichen Methode die Konzentrationsoptima ermittelt: Natriumlaurat zeigte optimale Wirkung bei 5 g/l, Natriumstearat bereits bei 0,5 g/l, Natriumoleat bei 1 g/l[77]) (Th. Madsen).

J. Shukoff und E. Schestakoff[77]) haben Konzentrationsoptima zwischen 2 und 4 g/l festgestellt.

---

81) H. Reumuth, Melliands Textilber. 13, 599 (1932).
82) I. G. Farbenindustrie, Melliands Textilber. 18, 812 (1937).
83) H. Bergmann, Z. Fette und Seifen 46, 306 (1939).
84) l. c. (78).
85) W. Kind, Z. Fette und Seifen 48, 391 (1941).
86) E. Walter, Z. Fette und Seifen 48, 623 (1941).

III. Die Messung der physikalisch-chemischen Eigenschaften

Es ist eine ganze Reihe von Methoden bekannt, welche dazu dienen, die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen einer Messung zugänglich zu machen. Aus dieser Reihe seien im Folgenden die wichtigsten erwähnt und kurz beschrieben:

1. Die Bestimmung der Oberflächenspannung wässeriger Seifenlösungen

Sie kann im Prinzip auf zwei Arten erfolgen: Entweder durch Messung der dynamischen Oberflächenspannung nach der stalagmometrischen Methode von Traube[87]), oder durch Messung der statischen Oberflächenspannung mit der Torsionswaage[88-91]).

Die Verschiedenheit dieser beiden Messungsarten beruht darauf, daß sich die Anreicherung bzw. Verarmung eines oberflächenaktiven Stoffes durch Diffusion vollzieht und somit der Endpunkt zur Einstellung eine gewisse Zeit benötigt. Als dynamische Oberflächenspannung wird also diejenige bezeichnet, welche bis zur Einstellung des Endpunktes gilt, während der endgültig sich einstellende Wert die statische Oberflächenspannung genannt wird.

Obschon sich dieser Endwert sehr rasch einstellt, kann bei einer Messung nach der stalagmometrischen Methode die statische Oberflächenspannung, welche für die Seifenlösungen und deren reinigende Wirkung als maßgebend angesehen wird, nicht mit Sicherheit erfaßt werden[91]).

---

[87]) Diss. R. Geering, l. c. (42).
[88]) l. c. (38).
[89]) l. c. (41).
[90]) A. Lottermoser und E. Giese, Kolloid-Z. **73**, 155, 276 (1935).
[91]) A. Lottermoser, Z. angew. Ch. **52**, 61 (1939).

Es muß ferner noch hinzugefügt werden, daß das Alter der Seifenlösung für das Maß der statischen Oberflächenspannung, wie auch für die übrigen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wichtigkeit ist.

Die stalagmometrische Methode

Eine geeichte, senkrecht aufgestellte Tropfpipette, deren unteres Ende in eine geschliffene Abreißfläche ausläuft, wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zur obersten Marke angefüllt. Sodann läßt man die Flüssigkeit abfließen und zählt die Anzahl Tropfen, welche während des Durchlaufens der Skala bis zur untersten Marke an der Abreißfläche gebildet werden. Es kann auch die Flüssigkeitsmenge (Anzahl Skalenteile) gemessen werden, welche zur Bildung eines Tropfens benötigt wird.

Die Oberflächenspannung der untersuchten Lösung ist nun umso geringer, je größer die Tropfenzahl pro Skala oder je geringer die zur Bildung eines Tropfens gebrauchte Flüssigkeitsmenge ist.

Die für diese Messungen gebräuchlichen Apparate haben den Nachteil, daß Untersuchungen oberhalb etwa 40° ausgeschlossen sind.

Die Ringabreißmethode

Die Torsionswaage erlaubt die Messung der statischen Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, sowie auch die Messung von Grenzflächenspannungen (z. B. Wasser-Oel). Hierbei ist es möglich, Messungen im ganzen Temperaturbereich von 20 bis 90° vorzunehmen. Es ist nur dafür zu sorgen, daß keine Kondensation von Wasserdampf am Waagebalken erfolgt, weil darunter die Genauigkeit der Messung wesentlich leiden würde. Die Ringabreißmethode beruht auf folgendem Prinzip: Es wird die Kraft gemessen, die zum Abreißen eines Platinringes bestimmter Dimension von der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit benötigt wird.

Eine genaue Beschreibung des Apparates und der wichtigsten Fehlerquellen ist bei A. Lottermoser zu finden[90]).

2. Die Bestimmung des Netzvermögens wässeriger Seifenlösungen

Nach den meisten Methoden wird die Zeit gemessen, die zur vollständigen Benetzung eines Wollschnitzels oder -Fadens benötigt wird[92-96]). Hierbei wird entweder ein Wollschnitzel bestimmter Dimensionen auf die Oberfläche der Lösung aufgelegt und die Netzzeit in Sekunden bis zum Augenblick des Untersinkens bestimmt (Auflegemethode), oder das Wollstück wird an einer Seite beschwert, sodaß es nach dem Eintauchen ballonartig in der Lösung schwebt, und die Netzzeit wird vom Augenblick des Eintauchens an bestimmt (Eintauchmethode).

Die Eintauchmethode besitzt den Vorteil, daß die Gewebeprobe allseitig benetzt wird, was dem natürlichen Vorgang eher entspricht. Statt eines Wollschnitzels kann hier auch ein Wollfaden bestimmter Dicke verwendet werden, welcher z. B. mit dem einen Ende an einem Glaßstab befestigt ist, der in die Lösung eingetaucht wird (R. Geering)[93]).

Die Netzzeiten sind allgemein, nach der Auflegemethode gemessen, länger, wie die nach der Tauchmethode gemessenen, sodaß Lösungen von den für Waschprozesse interessierenden Konzentrationen (0,1—0,5 g/l) besonders bei höheren Temperaturen derart kurze Netzzeiten aufweisen, daß eine Unterscheidung zweier Lösungen verschiedener Seifen u. U. recht schwer fällt, wenn die Messung nach der Eintauchmethode mittels eines Wollschnitzels durchgeführt wird.

Das Netzvermögen einer Seifenlösung wird entweder durch Vergleich ihrer Netzzeit mit derjenigen von Wasser bei der-

---

92) A. Landolt, Melliands Textilber. 9, 759 (1928).
93) l. c. (42).
94) J. Hetzer, Melliands Textilber. 17, 822 (1936).
95) J. Hetzer, Fettchem. Umschau 43, 4 (1936).
96) l. c. (44).

selben Temperatur oder durch die „Netzzahl“ (J. Hetzer) charakterisiert. Die Netzzahl gibt die Netzmittelkonzentration an, welche notwendig ist, um unter bestimmten Bedingungen „augenblickliche“ Benetzung herbeizuführen.

3. Die Bestimmung des Schaumvermögens wässeriger Seifenlösungen

Je nach der angewandten Methode erstreckt sich die Untersuchung auf die Messung von Schaumzahl und Schaumvolumen bzw. deren Beständigkeit, oder auf einen dieser Faktoren allein.

a) Nach Stiepel[97]) wird ein mit abgeplattetem Stöpsel versehener Meßkolben bis zur Marke mit der zu untersuchenden Seifenlösung bestimmter Konzentration angefüllt und hierauf während einer bestimmten Zeit geschüttelt, der Kolben dann umgekehrt abgestellt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit wird sodann abgelesen, wieviel Seifenlösung in Schaum umgewandelt worden ist (Bestimmung der Schaumzahl. Sie gibt in diesem Fall auch Auskunft über die Schaumzahlbeständigkeit, indem nicht direkt nach der Zerschäumung abgelesen wird).

b) Nach Kraus[98]) wird die zu prüfende Lösung im Meßzylinder mittels einer Siebplatte ruckweise durchstoßen und Volumen bzw. Stabilität des gebildeten Schaumes bestimmt.

c) Nach Schwarz[99]) wird die zu prüfende Lösung durch Rühren während 1 Minute zerschäumt und nach einigem Stehenlassen während bestimmter Zeit die Schaumzahl gemessen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind von einer Reihe von Einflüssen mechanischer Natur abhängig, wie z. B. Umdrehungszahl des Rührers, dessen Größe und Form, von der Größe des Gefäßes und dessen Form usw.

---

[97]) C. Stiepel, Seifensieder-Z. 41, 347 (1914).
[98]) E. Kraus, Z. Fette und Seifen 45, 159 (1938); ferner l. c. (82).
[99]) P. Schwarz, Seifensieder-Z. 64, 69 (1937).

Untersuchungen bei mittleren und höheren Temperaturen stoßen, wenn sie nach einer dieser drei Methoden durchgeführt werden, auf Schwierigkeiten.

Die Stiepel'sche Methode ist in der Praxis ziemlich verbreitet und gestattet, innert kurzer Frist einen Ueberblick über das Schaumvermögen einiger Lösungen zu gewinnen, obschon das Bild, welches man sich dabei macht, nur für die bei Zimmertemperatur vorliegenden Verhältnisse gilt. Ob, in die Praxis übertragen, die Messung der Schaumzahl oder diejenige des Schaumvolumens wertvoller ist, hängt von der Verwendungsart des untersuchten Präparates ab. Von Wichtigkeit ist es sicher, die Beständigkeit des Schaumes zu beobachten, und man verfährt am besten so, daß man sowohl die Schaumzahl- als auch die Schaumvolumenbeständigkeit berücksichtigt.

Daneben spielt auch die Feuchtigkeit des gebildeten Schaumes eine Rolle. Es ist denkbar, daß ein gewisser Flüssigkeitsanteil vom Schaum mitgerissen wird und, nach beendigter Zerschäumung, wieder zurückfließt. Dieser Anteil wäre dann gar nicht in Schaum übergeführt worden und würde eine anfänglich sehr rasche Abnahme der Schaumzahl verursachen, während sich das Schaumvolumen vorerst kaum ändern würde (vgl. Exp. Teil dieser Arbeit).

d) Ueber die Zerschäumung durch Einblasen von Luft mittels eines Siebbodens oder einer Fritte ist eine ganze Reihe von Untersuchungen bekannt[100-106]). Es scheint, daß nach dieser Zerschäumungsmethode die zuverlässigsten Werte erhalten worden sind.

E. Lederer[104]) hat auf Grund dieser Methode eingehende Beobachtungen über den Zerfall des Seifenschaumes angestellt und Beziehungen erhalten, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit

---

[100]) W. Ostwald, M. Meißner, Kollch. Beih. **26**, 1 (1928).
[101]) W. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).
[102]) W. Ostwald und A. Siehr, Z. Fette und Seifen **44**, 355 (1937); **43**, 171 (1936).
[103]) W. Ostwald und A. Siehr, Chemiker-Ztg. **1937**, 651.
[104]) E. Lederer, Seifensieder-Z. **63**, 331 (1936).
[105]) P. Rehbinder, C **1933**, II, 1320; C **1937**, II, 2967.
[106]) K. Hoffmann und H. Peter, l.c. (53).

den beim radioaktiven Zerfall geltenden Gesetzmäßigkeiten aufwiesen. Sie führten zur Aufstellung einer Halbwertszeit τ des Schaumzerfalls, welche als Charakteristikum für die Schaumbeständigkeit einer Seifenlösung eingeführt wurde.

Der hierbei verwendete Apparat wird, mit einigen Abänderungen, im exp. Teil dieser Arbeit näher beschrieben werden. Deshalb sei hier nur das Prinzip vorweggenommen:

Das zylindrische Zerschäumungsrohr, dessen unterer verjüngter Teil mit einer Skalenteilung versehen ist, dient zur Aufnahme einer bestimmten Menge der zu zerschäumenden Flüssigkeit. Am unteren Ende des verjüngten Teiles befindet sich eine Glasfritte, durch welche während einer festgesetzten Zeitspanne Luft eingeblasen wird. Nach beendigter Durchströmung beginnt der Zerfall des Schaumes, welcher durch Schaumzahl und Schaumvolumen, in Abhängigkeit von der Zeit, charakterisiert wird. Um auch Messungen bei mittleren und höheren Temperaturen zu ermöglichen, kann das Zerschäumungsrohr mit einem Wassermantel umgeben werden.

Nach anderen Messungen (Hoffmann und Peter)[106]) ist die Durchströmungszeit durch die dynamische Schaumhöhe gegeben, d. h. durch einen Wert, welchen das Schaumvolumen auch bei weiter fortgesetzter Durchströmung nicht mehr überschreitet. Die Zerschäumung erfolgt in diesem Fall mittels einer Kapillare.

4. Die Bestimmung des Emulgiervermögens wässeriger Seifenlösungen

Das Emulgiervermögen einer wässerigen Seifenlösung wurde bestimmt

a) Durch Ermittlung der maximalen Oelmenge, welche in einer festgesetzten Anzahl cm^3 Seifenlösung bestimmter Konzentration emulgiert werden kann[107]);

---

[107]) l. c. (1), 143.

b) durch Ermittlung der Seifenmenge in g, welche eben ausreicht, um eine bestimmte Menge Oel in einer bestimmten Menge Wasser haltbar zu emulgieren[108]);

c) durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Demulgierung, ähnlich dem Zerfall des Seifenschaumes, wobei hier ebenfalls Halbwertszeiten auftreten[109]).

H. E. Potts[110]) hat Konzentrationsoptima gefunden, welche für die Emulsionierung von Kohlenwasserstoffölen bei 0,003 n und von pflanzlichen Oelen etwas tiefer liegen.

Ueber systematische Untersuchungen an den Seifen der Fettsäurereihe (Emulgiervermögen in Abhängigkeit von der Kettenlänge) ist lediglich bekannt, daß Natriumpalmitat bei 80° unter bestimmten Bedingungen ein etwas besseres Emulgiervermögen als Natriumstearat besitzt[108]).

5. Die Bestimmung des Waschvermögens wässeriger Seifenlösungen

Das Problem, die Waschwirkung von Seifenlösungen einer direkten oder indirekten Messung zugänglich zu machen, hat seit etwa 1910 den Anstoß zu einer großen Zahl von Arbeiten gegeben. Eine kleine Zusammenstellung dieser Veröffentlichungen findet sich bei Hefter-Schönfeld[111]) und D. Holde[112]). Im weiteren sei auf die nachstehend zitierte Originalliteratur verwiesen.

Indirekte Messungen, welche dazu dienen sollen, ausgehend von der Oberflächenaktivität, dem Schaum- oder dem Emulgiervermögen (also ausgehend von einer einzigen spezifischen Eigenschaft einer Seifenlösung) einer Seifenlösung auf deren Waschwirkung zu schließen, müssen als aussichtslos betrachtet werden. Es ist wesentlich, daß man diese oder jene der

---

108) N. A. Jainik, Kolloid-Z. 37, 139 (1925).
109) E. Lederer, Kolloid-Z. 71, 61 (1935).
110) H. E. Potts, Kolloid-Z. 7, 208 (1910).
111) l. c. (1), 153.
112) l. c. (73).

Einzelerscheinungen wohl als mitwirkend, nicht aber als für das Waschvermögen bestimmend anzusehen hat. Dies ist einerseits leicht experimentell zu beweisen, während andererseits bekannt ist, daß die Gesamtheit der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer wässerigen Seifenlösung im charakteristischen Lösungszustand der Seife begründet liegt, der also auch für das Waschvermögen derselben verantwortlich gemacht werden muß.

Verschiedene Untersuchungen über „Schaumvermögen und Waschwirkung“[113-119]), „Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung und Waschwirkung“[120-123]), „Emulgiervermögen und Waschwirkung“[124-126]) lassen ebenfalls erkennen, daß man durch Messung einer dieser Einzelerscheinungen allein das Waschvermögen der betreffenden Seifenlösung nicht erfassen kann, ja mitunter zu ganz falschen Schlüssen geführt wird.

Geppert[124]) hat den Versuch unternommen, die Adsorptionsverdrängung (Verdrängung der Schmutzbestandteile durch Adsorption von Seifenteilchen) und das Emulgiervermögen zu koordinieren und damit eine Beurteilung des Waschvermögens zu erzielen. Mc. Bain[127]) ermittelte als Maßstab für die reinigende Wirkung einer Seifenlösung die Menge fein verteilten Kohlenstoffs, den diese durch ein Filterpapier hindurchführt („Kohlenstoffzahl“).

Auch diese Versuche sind nicht befriedigend ausgefallen, weil sie den tatsächlichen Verhältnissen nicht genügend Rechnung tragen.

---

113) H. Reumuth, Melliands Textilber. **13**, 599 (1932).
114) P. Rehbinder, C **1937**, I, 2702.
115) l. c. (81).
116) l. c. (78).
117) l. c. (80).
118) l. c. (86).
119) l. c. (85).
120) l. c. (68).
121) l. c. (75).
122) l. c. (112).
123) l. c. (76).
124) I. Geppert, Z. angew. Ch. **30**, 85 (1917).
125) l. c. (81).
126) l. c. (112).
127) Mc. Bain, l. c. (71).

Man ist dann dazu übergegangen, im Laboratoriumsversuch den Waschprozeß nachzuahmen, und stieß dabei auf eine Reihe von Schwierigkeiten, deren Beseitigung nicht ohne weiteres möglich war. Dies betraf vor allem:

a) Das Problem der Anschmutzung,
b) Die Konstruktion der Apparatur, sowie die Art der mechanischen Bearbeitung des Gewebes,
c) Das Flottenverhältnis.

a) Die Anschmutzung

Die künstliche Anschmutzung soll im Prinzip dem in der Praxis vorkommenden Wäscheschmutz möglichst nahekommen, sie soll egal sein und nicht durch die Gegenwart von Bleichmitteln beeinflußt werden, welche in den meisten technischen Waschmitteln vorhanden sind. (Es handelt sich ja hier um die Bestimmung der Waschwirkung. Soll die Wirkung eventuell beigemischter Bleichmittel mit erfaßt werden, so wird eine auf dieselben ansprechende Beschmutzung separat gewaschen werden müssen. Hierfür eignet sich Immedialschwarz NNG der IG. Farbenindustrie AG. in 6%iger Ausfärbung.) Es ist ausgeschlossen, alle in der Praxis auftauchenden Schmutzarten zu berücksichtigen, und man ist gezwungen, eine enge Auswahl zu treffen.

Es wurde z. B. versucht, ein Wollgebe mit Eisenoxyd zu beschmutzen, dieses auf einen rührerartig geformten Glasrahmen zu spannen und die nach bestimmter Behandlungsdauer in einer Waschlauge auf dem Stoff zurückgebliebene Schmutzmenge analytisch zu bestimmen (H. Sturm[128]). Da diese Art der Anschmutzung nur sehr beschränkt als mit dem in der Praxis vorkommenden Wäscheschmutz identisch betrachtet werden konnte, wurde versucht, die Wäschestücke mit einer Suspension, bestehend aus Ruß, Tusche und eventuell Oelen einerseits und flüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzin, andererseits zu präparieren. Damit erreichte man eine Beschmut-

---

[128]) Diss. H. Sturm, ETH. 1925.

zung auf Schwarz-Weiß-Basis, welche photometrisch erfaßt werden konnte. Vor und nach der Behandlung in der Waschlauge wird die Helligkeit (Weißgehalt) des Gewebes bestimmt, und aus der Aufhellung auf das Waschvermögen der betreffenden Waschlauge geschlossen[129-136]).

Diese Art der Anschmutzung, welche noch heute benutzt wird, kommt den natürlichen Verhältnissen bereits wesentlich näher. Es ist damit auch möglich, eine Unterscheidung zwischen staubartigem und fetthaltigem Schmutz zu treffen, indem einmal z. B. nur Ruß (Tusche)-Benzin, das andere Mal z. B. Tusche-Oel-Benzin als Beschmutzung verwendet wird. Dabei ist es wichtig, daß dieselbe nicht in solchen Mengen aufgetragen wird, die in keinem Verhältnis zu natürlich beschmutztem Gewebe stehen, und daß die Auftragung des Schmutzes eine sehr regelmäßige ist.

Weiter wurde versucht, Naturprodukte als Anschmutzung zu verwenden, wie z. B. Eiweiß, Milch, Kakao, Stärke, Zucker usw.[135]); Resultate sind aber nicht veröffentlicht worden, und es ist uns lediglich bekannt, daß es Fälle gibt, wo durch den Waschprozeß eher eine Nachdunkelung auftrat, womit die Resultate entwertet waren. Ebenso müssen diese Präparate in ziemlich großer Menge aufgetragen werden, was wiederum den natürlichen Verhältnissen nicht mehr entspricht, und eine einigermaßen egale Anschmutzung bereitet Schwierigkeiten.

Auch Farbstoffe, wie Ultramarinsuspensionen (Th. Madsen[137]), Indigokolloidpaste usw. sind verwendet worden. Im Ganzen gesehen scheint es also unumgänglich zu sein, auf eine völlige Identität der künstlichen Beschmutzung mit der natürlichen zu verzichten.

---

129) E. Götte, Seifensieder-Z. **61**, 434 (1934).
130) E. Götte, Kolloid-Z. **64**, 222 (1933).
131) K. Schwertassek, Melliands Textilber. **12**, 181 (1931).
132) l. c. (72).
133) B. Tjutjunnkow, Seifensieder-Z. **60**, 787, 808 (1933).
134) L. Szegö u. G. Beretta, Gior. Ch. ind. Appl. **1934**, 281.
135) G. Gehm, Seifensieder-Z. **68**, 159 (1941).
136) A. Schnyder, l. c. (44).
137) l. c. (1), 158.

Die Schweizerische Seifenkonvention hat 1942 Einheitsbeschmutzungen festgelegt, mit welchen große Gewebeposten präpariert werden. Damit ist eine weitgehende Reproduzierbarkeit gewährleistet, vorausgesetzt, daß für die Untersuchungen die vorgeschriebenen apparativen Einrichtungen verwendet werden.

b) Die Apparatur

Einen weiteren, wesentlichen Faktor stellt die Apparatur dar, mittels welcher der Waschprozeß durchgeführt wird. Einerseits kann der Großwaschprozeß angewendet werden: Ein großer Posten natürlich beschmutzter Weißwäsche (z. B. Militärwäsche) wird in einer Waschmaschine gewaschen, und der Erfolg durch Untersuchung mit dem unbewaffneten Auge beurteilt. Dies hat den Nachteil, daß keine scharfen Grenzen gezogen werden können, daß das Ergebnis auf die Begriffe gut-mittel-schlecht eingeschränkt ist, und daß die Beurteilung ferner von Fall zu Fall verschieden ausfällt, weil sie eine individuelle ist. Zudem ist sehr viel Gewebematerial notwendig, welches doch einigermaßen ähnlich beschmutzt sein sollte, um Reihenversuche unternehmen zu können.

Man hat sich damit geholfen, daß man einem großen Posten unbeschmutzter Wäsche ein kleines beschmutztes Gewebestück beigab, um das Flottenverhältnis zu wahren. Dieses kleine Gewebestück wurde dann mit einer künstlichen Anschmutzung versehen. Die Wahrung des Flottenverhältnisses wurde damit aber illusorisch, weil ja die Flotte durch die unbeschmutzten Textilien kaum beansprucht wird. Außerdem ist die Auswaschung zumeist keine regelmäßige, da die Gewebestreifen im Laufe des Waschprozesses zusammengefaltet werden.

Es stehen nicht immer solche Mengen eines Präparates zur Verfügung, daß damit eine Reihe von Großwaschversuchen ausgeführt werden könnte, und dies ist der Grund, weshalb der Laboratoriumswaschversuch eine ständige Verbesserung erfahren hat.

Im Laufe der Zeit wurden alle möglichen Kleinwaschapparate konstruiert[128-137]), deren Ausführung in mancher Hinsicht unbefriedigend ist. Das Prinzip der verschiedenen Konstruktionen sei hier kurz hervorgehoben:

1. Das Gewebe wird auf einen rührerartigen Glasrahmen gespannt (H. Sturm[128]));
2. Das Gewebe wird zwischen Rollen hindurchgeführt, welche sich teils außerhalb, teils innerhalb der Waschlauge befinden (G. Gehm[135]), Th. Hesse[138]), Ed. Jaag[139]));
3. Das Gewebe wird auf eine Trommel gespannt, welche entweder in horizontaler oder in vertikaler Lage angebracht ist und in der Flotte rotiert (C. Stiepel[140]), L. Szegö und G. Beretta[134]), B. Tjutjunnikow[133]));
4. Das Gewebe wird, in kleinere Stücke zerschnitten, in die in einer Flasche befindliche Flotte eingetragen und das verschlossene Gefäß im Wasserbad rotieren gelassen E. Götte[129]), K. Schwertassek[131])).

Th. Hesse beschreibt eine Apparatur[138]), mittels welcher das Problem der mechanischen Beanspruchung als durchbehandelt betrachtet wird. Die Versuchsanordnung ist aber in eine Bastelei ausgeartet und durch das Fehlen jeglichen experimentellen Belegmaterials entwertet, zumal es ausgeschlossen ist, Streifen von den angegebenen Dimensionen photometrisch auszuwerten. Aus den Betrachtungen über die mechanische Beanspruchung des Gewebes (s. unten) ergibt sich eine Beurteilung dieser Methode von selbst.

Die nach den hier aufgeführten Methoden angestellten Waschversuche verstehen sich für Temperaturen zwischen 80 und 100°, wie sie also für das Waschen von Weißwäsche üblich sind. Die vorliegende Arbeit soll sich hingegen weniger mit Erzeugnissen der Technik, als mit genau definierten, einfachen fettsauren Salzen und deren Charakterisierung befassen.

---

[138]) Th. Hesse, Z. Fette und Seifen 49, 436 (1942).
[139]) Ed. Jaag, Veska-Zeitschrift 7, 47 (1943).
[140]) C. Stiepel, Seifensieder-Z. 43, 754 (1916).

Es war deshalb notwendig, den ganzen Temperaturbereich von 20 bis 90° zu berücksichtigen.

Die Ausführung von Waschversuchen im Laboratorium, so viele Vorteile sie auch bringen mag, schließt in mancher Hinsicht einen Kompromiß in sich. Dies betrifft nicht nur das Problem der Anschmutzung des Fasermaterials, sondern auch dasjenige der apparativen Einrichtung. Das Wesentliche scheint jedoch zu sein, eine zuverlässige Methode zu finden, welche überall reproduzierbare Resultate liefert und einfach in der Anwendung ist.

Was die mechanische Beanspruchung des Gewebes betrifft, so ist dieselbe ja überall wieder anders; selbst in der Praxis besteht eine solche Vielzahl von Waschmethoden, daß von einer wohldefinierten einheitlichen Gewebebearbeitung nicht die Rede sein kann. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß die mechanische Beanspruchung die reinigende Wirkung einer Waschlauge wohl unterstützt, aber diese Verbesserung des Wascheffektes ist ja nicht auf die spezifischen Eigenschaften des Waschmittels zurückzuführen und kann deshalb zu einer falschen Beurteilung Anlaß geben, besonders dann, wenn die Beschmutzung noch so geartet ist, daß sie durch mechanische Eingriffe, wie Reiben usw. leicht entfernt werden kann. Ferner haben Untersuchungen erwiesen (vgl. exp. Teil dieser Arbeit), daß selbst kleine Aenderungen der mechanischen Einflüsse sich deutlich bemerkbar machen.

Es scheint somit notwendig zu sein, bei Laboratoriumswaschversuchen diese mechanischen Einflüsse praktisch ganz auszuschalten und lediglich für eine leichte Bewegung der Waschlauge oder der Gewebeprobe zu sorgen, damit keine lokale Verarmung an waschaktiver Substanz eintreten kann.

Es ist also ausgeschlossen, einen Apparat zu schaffen, welcher alle in der Praxis auftauchenden Möglichkeiten in sich vereinigen soll, wie z. B. das Modell nach Th. Hesse.

c) Das Flottenverhältnis

Das Flottenverhältnis, welches angibt, wieviel kg Wäsche z. B. in 100 kg Waschlauge gewaschen werden sollen, wird mit 1:10 bis 1:20 festgesetzt (A. Schnyder[141]). Wird dieses Verhältnis wesentlich überschritten, dann ist die Waschlauge überlastet, d. h. das Schmutztragevermögen der Flotte reicht nicht mehr aus, um die ganze Schmutzmenge zu bewältigen. Es ist jedoch nicht genau bekannt, wie hoch das Schmutztragevermögen einer Flotte liegt; denn dieses hängt auch ganz von der Qualität der angewendeten Seife ab. Eine Schmutzmenge von 50 bis 100 mg pro Liter scheint normal zu sein (E. Jaag[139]). Künstliche Beschmutzungen bedeuten an sich schon eine größere Belastung der Waschlauge, und der Versuch, dieses vorgeschriebene Flottenverhältnis einzuhalten (vgl. oben), kann leicht infolge Ueberlastung zu ganz falschen Resultaten führen. Es wurde deshalb bei unseren Untersuchungen darauf verzichtet, ein vorgeschriebenes Flottenverhältnis einzuhalten, um sicher zu gehen, daß die Seifenlösung ihre Eigenschaften voll entfalten könne. In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß Seifenlösungen eine gewisse Waschreserve besitzen, d. h. daß der waschaktive Anteil (Einzelfettkettenionen) entsprechend seinem Verbrauch aus höheren Aggregaten ständig wieder nachgebildet wird (vgl. Kap. I). Die Erfahrung hat gezeigt, daß, so lange die obere Grenze des Schmutztragevermögens nicht erreicht ist, das Waschvermögen kaum irgendwelchen Schwankungen unterliegt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß auch in der Praxis das Urteil über ein und dasselbe Waschmittel nicht immer einheitlich lautet: Es hängt ganz vom Ausführenden ab und davon, mittels welcher apparativen Einrichtung gewaschen wurde.

---

[141]) l. c. (44).

IV. Die Darstellung der aetherfettsauren Natriumsalze

Natriumsalze von Aetherfettsäuren, wie sie für die vorliegende Arbeit verwendet wurden, fanden in der Literatur noch keine Erwähnung. Dies hängt wohl weitgehend damit zusammen, daß solche Körper für die Verwendung in der Praxis als Wasch- und Textilhilfsmittel kaum geeignet sind; denn einerseits bilden sie in hartem Wasser Kalkseifen (die Carboxylgruppe ist ebensowenig geschützt, wie bei einer gewöhnlichen Seife), und andererseits gestaltet sich die Herstellung umständlich und kostspielig.

Als Grundlage mehr prinzipieller Natur für die im exp. Teil dieser Arbeit beschriebenen präparativen Arbeiten dienten die an verschiedenen Literaturstellen erwähnten Methoden zur Darstellung von Aethoxyessigsäure ($C_2H_5.O.CH_2COOH$), Aethylglykolsäureäthylester ($C_2H_5.O.CH_2COOC_2H_5$), und allgemeine Darstellungsmethoden für Aether und Aetheralkohole. Auf die jeweils benützten Literaturgrundlagen wurde an den betreffenden Stellen (exp. Teil [III A]) verwiesen.

Experimenteller Teil

I. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäure-Reihe ($C_{12}-C_{20}$)

Verdünnte wässerige Seifenlösungen sind, wie den Ausführungen des theoretischen Teils entnommen werden kann, schon verschiedentlich auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht worden. Es fehlt jedoch ein einheitliches Bild, welches eine Uebersicht über diese verschiedenen Eigenschaften bei z. B. festgesetzter Konzentration und Temperatur vermittelt.

Um nun den Einfluß der Temperatur einerseits und der Kettenlänge andererseits auf Oberflächenaktivität, Netz-, Schaum-, Emulgier- und Waschvermögen zu finden, wurden die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen durchgeführt. An Hand der Ergebnisse sollte es dann möglich sein,

a) Rückschlüsse auf den unter bestimmten Bedingungen herrschenden Lösungszustand zu ziehen, und
b) eine Grundlage für die später folgenden Untersuchungen über den Einfluß der in die Kohlenstoffkette dieser Seifen eingeschalteten Sauerstoffbrücken zu schaffen.

Die Konzentration der zu untersuchenden wässerigen Seifenlösungen wurde so gewählt, daß sie innerhalb des für Waschprozesse gebräuchlichen Bereiches lag. In den meisten Fällen wurden 0,2%ige wässerige Seifenlösungen angewendet.

1. Die Bestimmung der Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe

Zunächst wurde die Oberflächenspannung verschiedener Seifenlösungen nach der stalagmometrischen Methode von Traube gemessen. Nachdem sich aber die bereits im theo-

retischen Teil dieser Arbeit erwähnten Mängel herausgestellt hatten (Messungen sind nur bei maximal 40° möglich; ferner wird nicht mit Sicherheit die statische Oberflächenspannung erfaßt), wurde zur Ringabreißmethode übergegangen.

Für die Untersuchungen stand ein Instrument nach Lecomte-du-Nouy zur Verfügung, welches im Prinzip der von Lottermoser beschriebenen Anordnung entspricht[142]). Es war mithin möglich, Messungen im Bereich von 20 bis 90° durchzuführen. Dabei mußte aber vermieden werden, daß Wasserdampf am Waagebalken kondensierte, was durch sorgfältiges Absaugen erreicht wurde.

Um möglichst genaue Messungen zu erhalten, wurde eine größere Menge der zu untersuchenden 0,2%igen wässerigen Lösung hergestellt, damit, hauptsächlich bei höheren Temperaturen, der Gefäßinhalt nach einer Messung jeweils ausgewechselt werden konnte.

Die Durchführung der Messungen ist bei A. Lottermoser genau beschrieben, ebenso die möglichen Fehlerquellen.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte (Durchschnittswerte aus 3 bis 4 Messungen).

Tabelle 1

Oberflächenspannung

von 0,2%igen wässerigen Seifenlösungen in Dyn/cm. Ringabreißmethode

Seife	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei:			
	20°	50°	70°	85°
Na-Laurat	26,0	27,5	29,4	29,9
Na-Myristat	29,6	25,5	24,7	23,2
Na-Palmitat	36,8	27,2	24,4	23,5
Na-Stearat	38,5	31,0	26,8	23,6
Na-Arachidat	48,5	38,0	32,1	29,1
K-Palmitat	32,9	26,4	25,2	24,2
K-Stearat	35,0	29,4	25,6	23,8
Na-Oleat	29,5	26,8	26,6	25,4
Na-Linoleat	32,4	29,4	28,1	26,7
Wasser dest.	73 0	68,0	64,4	61,6

[142]) l. c. (38), (90).

Die Oberflächenspannung des Wassers ist, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ebenfalls temperaturabhängig. Es erscheint deshalb zweckmäßiger, die Erniedrigung der Oberflächenspannung zu betrachten, welche das Wasser durch Auflösen einer bestimmten Seifenmenge bei bestimmter Temperatur erfährt. Diese Erniedrigung der Oberflächenspannung wird im Folgenden als Oberflächenaktivität bezeichnet.

Tabelle 2

Oberflächenaktivität
von 0,2%igen wässerigen Seifenlösungen in Dyn/cm

Seife	Oberflächenaktivität in Dyn/cm			
	20°	50°	70°	85°
Na-Laurat	47,0	40,5	35,0	31,7
Na-Myristat	43,4	42,5	39,7	38,4
Na-Palmitat	36,2	40,8	40,0	38,1
Na-Stearat	34,5	37,0	37,6	38,0
Na-Arachidat	24,5	30,0	32,3	32,5
K-Palmitat	40,1	41,6	39,2	37,4
K-Stearat	38,0	38,6	38,8	37,8
Na-Oleat	43,5	41,2	37,8	36,2
Na-Linoleat	40,6	38,6	36,3	34,9

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Messungen sind durch die Kurven in Abb. 8 veranschaulicht.

Es ist bekannt, daß die kapillarchemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen in engem Zusammenhang mit dem bei der betreffenden Temperatur und Konzentration herrschenden Lösungszustand stehen. Bei der Oberflächenaktivität-Temperaturkurve fällt z. B. das Maximum der Oberflächenaktivität beinahe mit dem Punkt der „kritischen Konzentration" zusammen, jener Konzentration also, bei welcher eine meßbare Aggregierung der Einzelfettkettenionen zu Mizellen einsetzt. So lange nur ionische Mizellen vorhanden sind, welche ständig in Einzelfettkettenionen zerfallen, können auch die kapillar-

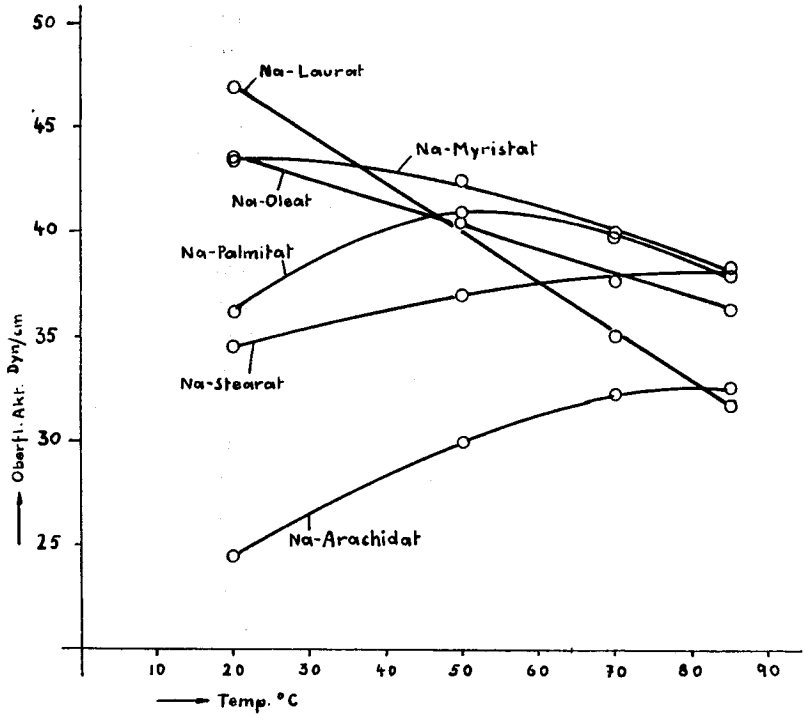


Abb. 8.

Oberflächenaktivität
von einigen 0,2%igen wässerigen Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

chemischen Eigenschaften zur Auswirkung gelangen. Setzt hingegen die Bildung stärker orientierter Aggregate ein, welche kapillarchemisch nicht mehr wirksam sind, so muß ein Verschwinden eben dieser Eigenschaften festzustellen sein. Auf unsere Untersuchungen übertragen heißt das:

1. Die wässerige Lösung einer niedrig molekularen Seife in einer Konzentration von 0,2 % enthält bei höheren Temperaturen ziemlich viele echt gelöste Anteile, während mit sinkender Temperatur die Anzahl der kolloid gelösten Anteile zunimmt, und damit auch der kolloidchemische Charakter der Lösung. Mithin ist die Oberflächenaktivität der 0,2%igen wässerigen

Lösungen niedrig molekularer Seifen bei tieferen Temperaturen ausgeprägter, als bei höheren. Umgekehrt muß in einer gleich konzentrierten Lösung einer höher molekularen Seife die Bildung von Mizellen bereits schon bei höheren Temperaturen einsetzen, sodaß sich die für eine optimale Oberflächenaktivität günstigsten Bedingungen ebenfalls nach höheren Temperaturen hin verschieben.

Dies wird durch unsere Messungen bestätigt, indem die Oberflächenaktivität von Natriumlaurat mit zunehmender Temperatur linear abfällt. Höher molekulare Seifen, wie z. B. Natriumstearat, enthalten in ihren 0,2%igen wässerigen Lösungen erst bei höherer Temperatur genügend Einzelfettkettenionen, um optimale kapillarchemische Eigenschaften zu besitzen, während, wie erwähnt, nach tieferen Temperaturen hin eine zunehmende Aggregierung zu Mizellen stattfindet.

Die „kritische Konzentration" liegt bei Körpern mit kurzer Kohlenwasserstoffkette höher, als bei solchen mit langer Kette, oder: Bei Lösungen gleicher Konzentration wird der Zustand der „kritischen Konzentration" von Körpern mit kurzer Kette bei tieferer, von solchen mit langer Kette bei höherer Temperatur erreicht. Natriumarachidat bildet gegenüber Natriumlaurat das andere Extrem innerhalb der untersuchten Reihe: Erst in der Nähe der Siedetemperatur sind die Lösungsverhältnisse erreicht, die zu einer merklichen Kapillaraktivität führen.

Zwischen diesen beiden Extremen liegen Seifen, deren 0,2%ige wässerige Lösungen bei mittleren oder höheren Temperaturen optimale Oberflächenaktivität besitzen; bei Temperaturen unterhalb der dem Optimum entsprechenden erfolgt fortschreitende Aggregierung der Einzelfettkettenionen, und bei oberhalb den dem Optimum entsprechenden Temperaturen Zunahme der echt gelösten Anteile (vgl. Messungen an den Lösungen von Natriummyristat, Natriumpalmitat und Natriumstearat).

2. Die allgemein bessere Löslichkeit der Kaliumseifen gegenüber den entsprechenden Natriumseifen kommt auch darin zum Ausdruck, daß das Optimum der Oberflächenaktivität von

Lösungen der Kaliumseifen bei tieferen Temperaturen liegt, als dasjenige von gleichkonzentrierten Lösungen der entsprechenden Natriumseifen. Die Oberflächenaktivität-Temperatur-Kurve von Natriumoleat verläuft vollkommen anders, als jene von Natriumstearat, welches die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome in der Kette enthält: Die Oberflächenaktivität der 0,2%igen Lösung von Natriumoleat fällt mit zunehmender Temperatur linear ab, weil die Löslichkeit dieser Seife gegenüber Natriumstearat wegen der Doppelbindung bedeutend größer geworden ist. Dasselbe gilt für Natriumlinoleat.

Sehr ähnliche Beziehungen ergeben sich auch aus dem bei Hefter-Schönfeld gegebenen Diagramm[143]), welches für Lösungen von etwas niedrigeren Konzentrationen gilt.

2. Die Bestimmung des Netzvermögens wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe

Die im theoretischen Teil dieser Arbeit (II, 3) ausgesprochene Vermutung, daß verdünnte wässerige Lösungen von Seifen niedrig molekularer Fettsäuren bei tieferen, solche von höher molekularen bei entsprechend höheren Temperaturen ein gutes Netzvermögen besitzen, wurde durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen bestätigt.

Zur Bestimmung des Netzvermögens von Seifenlösungen wurde die Netzzeit (Benetzungsdauer bis zum Augenblick des Untersinkens) gemessen. Dies geschah

a) Durch Auflegen eines quadratischen Wollschnitzels von 2 cm Seitenlänge auf die Flüssigkeitsoberfläche (Auflegemethode), und
b) durch Eintauchen eines an einem mittels Bleigewichts beschwerten Faden befestigten Wollschnitzels gleicher Dimensionen (Eintauchmethode).

Beide Methoden ermöglichten die Durchführung von Messungen im Temperaturbereich von 20 bis 90°, hatten jedoch den Nach-

---

143) l. c. (1), 128.

teil, daß 0,2%ige Seifenlösungen bereits zu konzentriert waren, um eine scharfe Unterscheidung der verschiedenen Netzzeiten zu ermöglichen. Die Untersuchungen nach der Eintauchmethode wurden deshalb an 0,05%igen, jene nach der Auflegemethode an 0,1%igen wässerigen Seifenlösungen vorgenommen.

Die Tabellen 3 und 4 geben eine Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Der jener Seife, welche unter den Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{20}) bei einer bestimmten Temperatur das beste Netzvermögen besaß, zugehörende Wert wurde in den Tabellen besonders hervorgehoben.

Die Messungen lieferten zum Teil stark streuende Werte, besonders, wenn die Temperatur weniger als 50° betrug. Es war deshalb notwendig, jeweils etwa 5 Messungen vorzunehmen und daraus einen Durchschnittswert zu bestimmen.

Die Kurven in Abb. 9 und 10 veranschaulichen die in den Tabellen wiedergegebenen Resultate:

Das Netzvermögen einer Seifenlösung steigt mit zunehmender Temperatur, ohne Bildung eines Maximums.

Die Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{20}): Wässerige Lösungen niedrig molekularer Seifen besitzen bei tieferen, Lösungen höhermolekularer Seifen bei entsprechend höheren Temperaturen das beste Netzvermögen innerhalb dieser Reihe.

Während bei Zimmertemperatur die Lösungen von Natriumlaurat und Natriummyristat die kürzeste Netzzeit aufweisen, ist es bei 70 und 90° Natriumpalmitat. Die Lösung von Natriumstearat erreicht erst bei 90° das Netzvermögen des palmitinsauren Natriums. In vermehrtem Maße gilt dies für die Lösung des Natriumarachidats, welches auch noch bei 90° infolge seiner Schwerlöslichkeit ein ziemlich schwaches Netzvermögen besitzt. Die wässerigen Lösungen der Kaliumseifen wirken bei Temperaturen bis 60—70° besser netzend, als die der entsprechenden Natriumseifen, während sie von den letzteren bei Temperaturen oberhalb 70° übertroffen werden.

Tabelle 3

Netzvermögen 0,1 %iger wässeriger Lösungen v. Seifen d. Fettsäurereihe, gemessen durch Bestimmung d. Netzzeit in Sek. (Auflegem.)

Seife	Netzzeit in Sek. bei:			
	20°	45°	70°	90°
Na-Laurat	90,0	16,0	4,2	3,2
Na-Myristat	420	7,0	2,0	1,2
Na-Palmitat	-	240	1,6	1,0
Na-Stearat	-	420	2,4	1,0
Na-Arachidat	-	2500	140	16,0
K -Palmitat	-	35,0	1,6	1,0
K -Stearat	-	104	2,2	1,2
Na-Oleat	9,0	4,0	1,2	augenbl.
Na-Linoleat	61	12,0	3,2	2,2
Na-Ricinoleat	840	40,0	7,0	3,2

Tabelle 4

Netzvermögen der 0,05 %igen Lösungen (Eintauchmethode)

Seife	Netzzeit in Sek. bei:			
	20°	45°	70°	90°
Na-Laurat	41,0	9,0	2,4	2,0
Na-Myristat	25,0	4,8	1,6	1,4
Na-Palmitat	-	16,0	1,6	augenbl.
Na-Stearat	-	35,0	2,2	1,0
Na-Arachidat	-	180	35,0	8,4
K -Palmitat	65	5,0	2,0	1,4
K -Stearat	420	19,0	2,2	1,4
Na-Oleat	6,2	3,2	1,2	augenbl.
Na-Linoleat	44,0	13,2	2,8	2,0
Na-Ricinoleat	75	8,0	2,4	1,6

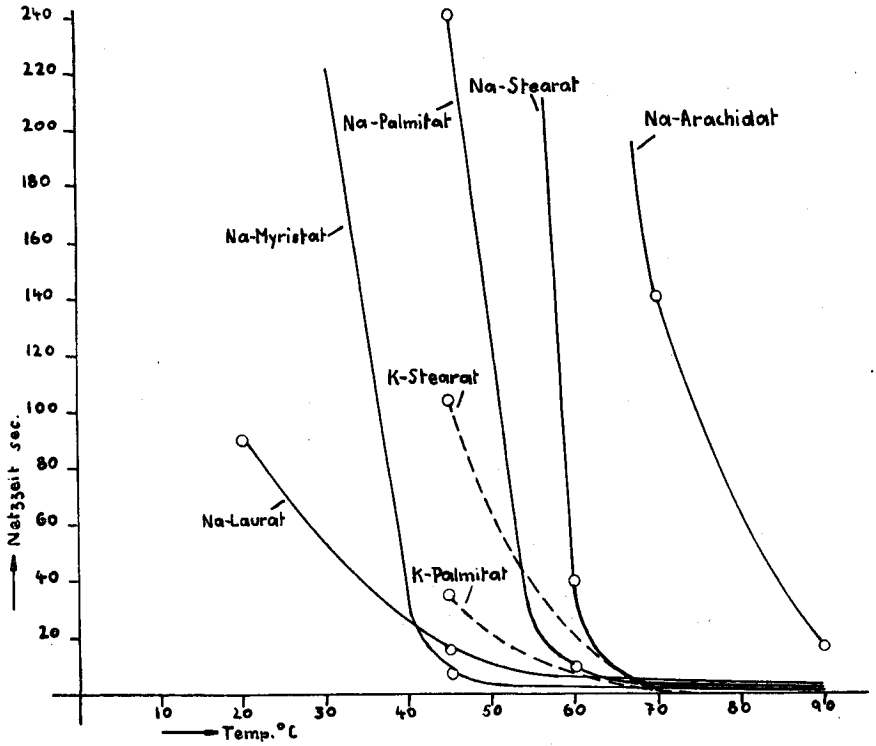


Abb. 9.

Netzzeit in Abhängigkeit von der Temperatur für 0,1%ige wässerige Seifenlösungen (Auflegemethode)

Natriumoleat besitzt im ganzen Temperaturbereich (20—90°) ein gutes Netzvermögen.

Wegen ihres stark veränderten chemischen Baus ist das Netzvermögen von Natriumlinoleat und -Ricinoleat nicht mehr so ausgesprochen, wie dasjenige von Natriumoleat.

Die nach den beiden Methoden gefundenen Werte sind, auch in ihrem Verhältnis untereinander, zum Teil ziemlich verschieden. Das hängt wohl einerseits damit zusammen, daß die angewandten Konzentrationen nicht dieselben waren, andererseits aber mit den unterschiedlichen Benetzungsbedingungen. Dies zeigt das Beispiel des Natriumricinoleats: Nach Messungen

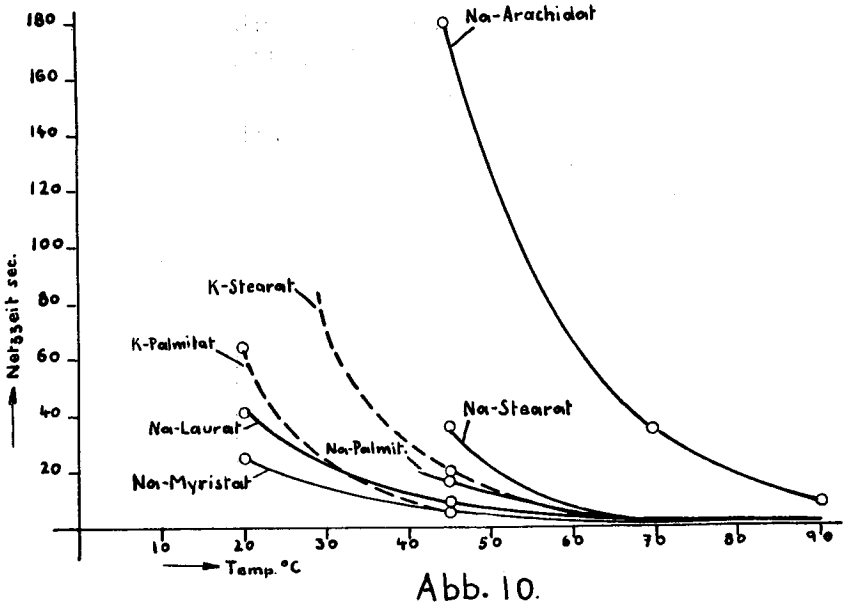


Abb. 10.

Netzzeit in Abhängigkeit von der Temperatur für 0,05%ige wässerige Seifenlösungen (Eintauchmethode)

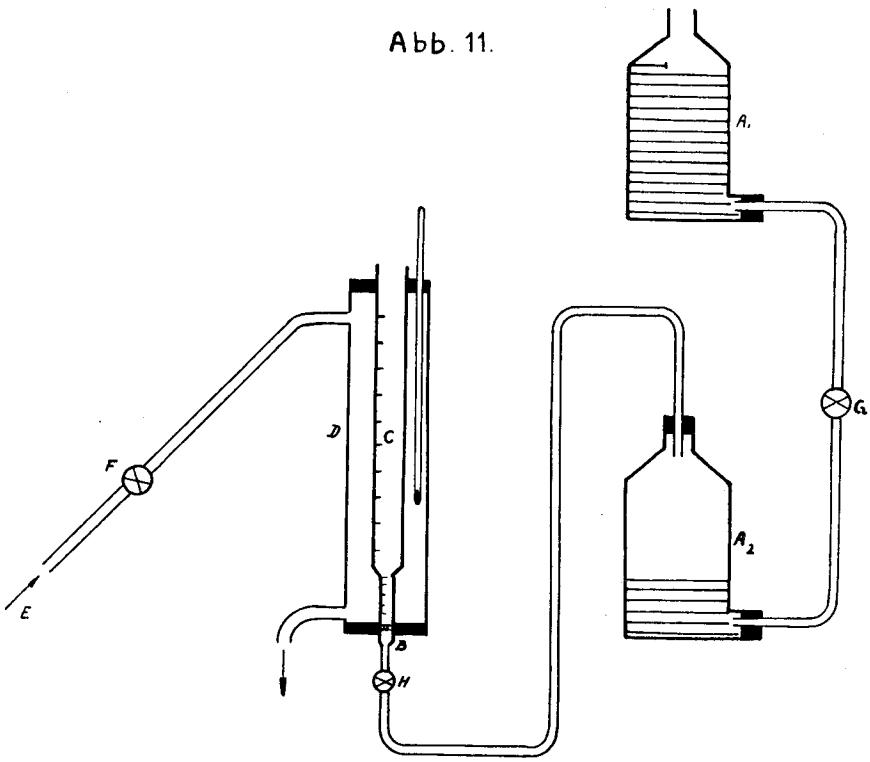
unter Benützung der Auflegemethode besitzt dasselbe, auch in 0,05%iger Lösung, bei 45° ein schlechteres Netzvermögen, als eine Lösung von Natriumlinoleat gleicher Konzentration, während Messungen nach der Tauchmethode das umgekehrte Ergebnis liefern.

3. Die Bestimmung des Schaumvermögens wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe

Obschon man sich über den waschtechnischen Wert des Seifenschaums noch nicht ganz im Klaren ist, wurde versucht, an Hand einiger Untersuchungsreihen ein übersichtliches Bild über das Schaumvermögen einiger Seifenlösungen bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnen.

Weil es notwendig war, den Temperaturbereich von 20 bis 80° zu berücksichtigen, fiel die Stiepel'sche Methode der Schaumzahlbestimmung[144]) außer Betracht.

Versuche, die Zerschäumung nach Schwarz[145]) durch Rühren herbeizuführen, fielen unbefriedigend aus. Es wurde deshalb im Prinzip die von E. Lederer[146]) verwendete Anordnung rekonstruiert (Abb. 11):



Apparat zur Messung von Schaumzahl- und Schaumvolumenbeständigkeit wässeriger Seifenlösungen.

Die Zerschäumung wird durch Einblasen von Luft mittels eines Systems zweier Rezipienten (A_1) und (A_2) und eines

144) l. c. (97).
145) l. c. (99).
146) l. c. (104).

kleinen Gasfilters (B) vollzogen, wobei vor jeder Zerschäumung darauf zu achten ist, daß der obere Rezipient (A_1) jeweils bis zur Marke wieder aufgefüllt wird. Als Füllflüssigkeit dient Wasser. Durch das Auffüllen vor jedem Versuch wird erreicht, daß die Luft immer unter demselben Druck einströmt. Ein um das Zerschäumungsrohr (C) angebrachter Glasmantel (D), der zum Durchblasen von Wasserdampf eingerichtet ist, dient zur Erwärmung der zu zerschäumenden Lösung auf die gewünschte Temperatur. Der Zylinder ist mit einem Dampferzeugungsapparat verbunden (E), wobei die Dampfzufuhr mittels eines Hahns (F) auf das notwendige Maß eingestellt werden kann.

Das Zerschäumungsrohr (C) besteht aus einem Glasrohr von 2 cm Durchmesser und 25 cm Höhe, welches an seinem unteren Ende mit einem verjüngten Rohr von 1,2 cm Durchmesser und 4,5 cm Länge versehen ist. Das verjüngte Rohr trägt eine Skalenteilung von 0,5 zu 0,5 cm^3, das große Rohr eine solche von 2 zu 2 cm^3. Am unteren Ende des verjüngten Rohres ist das Gasfilter angebracht.

Die Durchführung der Messung

Durch Einleiten von Dampf aus dem Verdampfungsapparat und Einregulierung des Hahns (F) wird die zur Erwärmung auf Untersuchungstemperatur notwendige Dampfmenge eingeleitet. Hernach werden 5 cm^3 der 0,2%igen Seifenlösung in das Zerschäumungsrohr abpipettiert und nach Oeffnen des Verbindungshahns (G) zwischen den beiden Rezipienten ist der Apparat zur Zerschäumung bereit. Der unter dem Gasfilter befindliche Hahn (H) wird nun während genau 30 Sek. geöffnet, und hernach

a) Die zeitliche Abnahme des Schaumvolumens (Schaumvolumenbeständigkeit), und

b) die zeitliche Rückbildung von Flüssigkeit aus dem Schaum (Schaumzahlbeständigkeit) verfolgt.

Stets erfolgte die Rückbildung von Flüssigkeit zuerst rasch, um dann immer langsamer dem Endwert zuzustreben. Bei einer

Reihe von Fällen zeigte das abgelesene Schaumvolumen am Ende des Versuchs kaum eine Verkleinerung gegenüber dem Anfangsvolumen. Dennoch war die Schaumzahl auf Null gesunken, was nur dadurch erklärt werden konnte, daß die zurückgeflossene Seifenlösung zum Teil gar nicht zerschäumt, sondern nur als Ballast vom Schaum mitgeführt worden war. Andererseits deutete ein feiner, dünnblasiger Schaum am Versuchsende darauf hin, daß ein großer Teil der in den Lamellen enthaltenen Flüssigkeit aus denselben abgeflossen war.

An einigen Beispielen seien die für die Schaumzahl- und Schaumvolumenbeständigkeit bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte zusammengestellt:

Tabelle 5

Temperaturabhängigkeit des Schaumvermögens von Na-Laurat Konz. 0,2 % 30 Sek. Durchstr.

Temp. °C	Zeit Min.	Schaumzahl cm³	Schaumvol. cm³
90 bis 70	Schaumbildung sehr schwach; Zerfall in wenigen Sekunden beendigt		
60	0,25	0,2	8,2
	0,5	0,1	5,1
	1	**0,0*)**	3,0
	3	—	0,0
50	0,25	0,7	20,7
	0,5	0,5	—
	1	**0,3**	18,3
	2	0,2	15,2
	5	0,0	11,0
45	0,25	1,1	26,1
	0,5	0,6	—
	1	**0,4**	23,4
	2	0,2	20,2
	5	0,1	—
	7	0,0	17,0
40	0,25	2,7	39,7
	0,5	2,2	—
	1	**1,7**	38,7
	2	1,4	—
	5	0,8	36,8
	10	0,4	35,9
20	0,25	3,3	62,3
	0,5	2,9	61,9
	1	**2,2**	61,2
	2	1,5	60,5
	5	0,7	59,7
	10	0,4	59,4

Zu Tabelle 5 vgl. die in Abb. 12 wiedergegebenen Kurven.

*) Die jeweils nach 1 Min. erreichte Schaumzahl ist in den Tabellen besonders hervorgehoben.

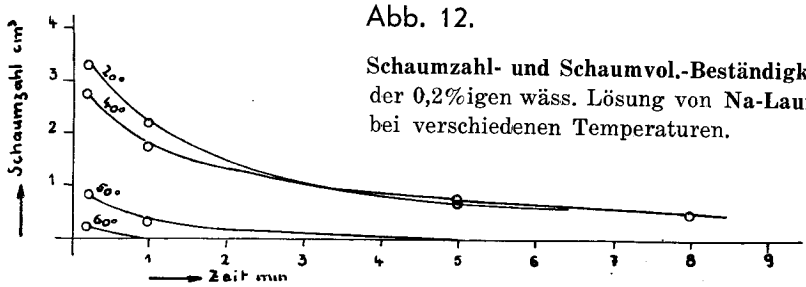
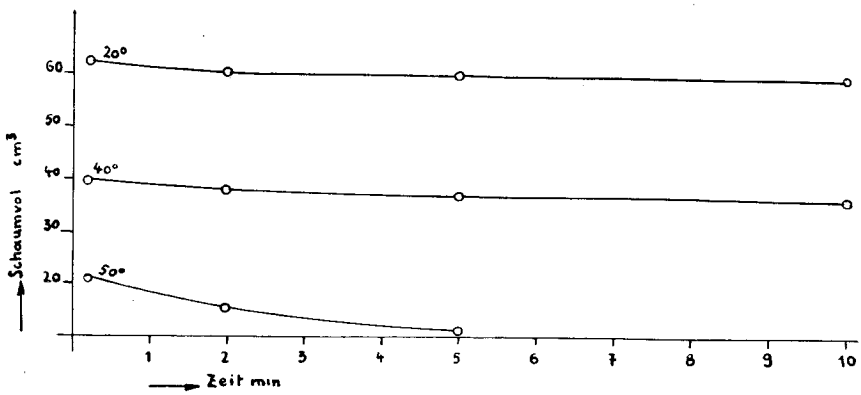


Abb. 12.

Schaumzahl- und Schaumvol.-Beständigkeit der 0,2%igen wäss. Lösung von **Na-Laurat** bei verschiedenen Temperaturen.



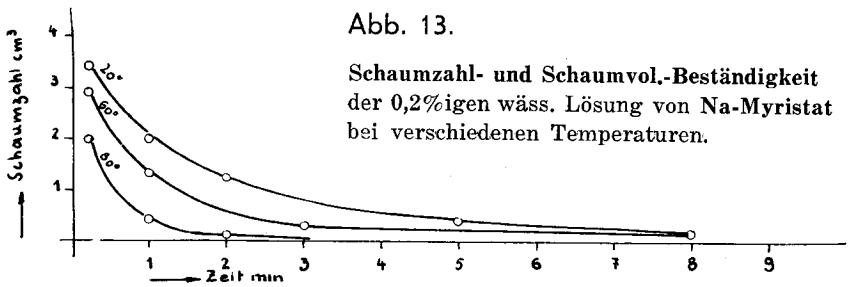


Abb. 13.

Schaumzahl- und Schaumvol.-Beständigkeit der 0,2%igen wäss. Lösung von **Na-Myristat** bei verschiedenen Temperaturen.

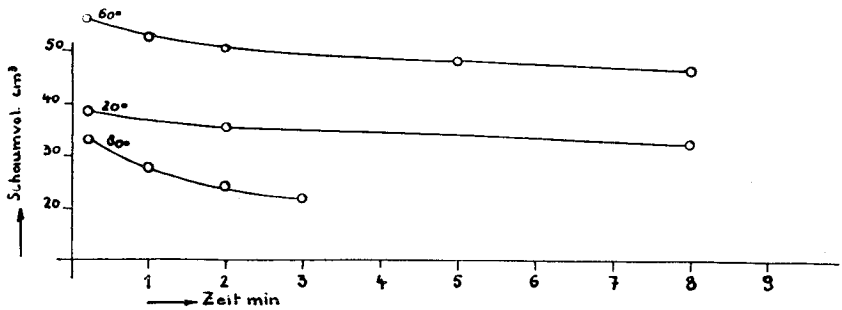


Tabelle 6

Temperaturabhängigkeit des Schaumvermögens von Na-Myristat Konz. 0,2 % 30 Sek. Durchstr.

Temp. °C	Zeit Min.	Schaumzahl cm³	Schaumvol. cm³
80	0,25	2,0	33,0
	0,5	1,0	30,0
	1	**0,4**	27,4
	1,5	0,2	25,2
	2	0,1	24,1
	3	0,0	22,0
70	0,25	3,0	32,0
	0,5	2,1	—
	1	**0,9**	27,9
	1,5	0,4	—
	2	0,2	26,2
	3	0,0	25,0
60	0,25	2,9	55,9
	0,5	2,2	54,2
	1	**1,3**	52,3
	2	0,6	50,6
	3	0,3	49,3
	5	0,2	48,2
	8	0,1	46,1
40	0,25	3,6	29,6
	0,5	3,0	—
	1	**2,2**	28,2
	2	1,3	—
	5	0,4	—
	8	0,2	24,2
	10	0,1	—
20	0,25	3,4	38,4
	0,5	2,8	—
	1	**2,0**	—
	2	1,3	35,3
	5	0,4	—
	8	0,2	—
	10	0,1	32,1

Zu Tabelle 6 vgl. die in Abb. 13 wiedergegebenen Kurven.

Tabelle 7

Temperaturabhängigkeit des Schaumvermögens von Na-Stearat Konz. 0,2 % 30 Sek. Durchstr.

Temp. °C	Zeit Min.	Schaumzahl cm³	Schaumvol. cm³
85	0,25	1,7	45,7
	0,5	1,0	40,0
	1	**0,5**	35,5
	1,5	0,3	32,3
	2	0,2	30,2
	3	0,1	25,1
	5	0,1	18,1
	8	0,0	9,0
75	0,25	2,7	23,7
	0,5	1,9	—
	1	**1,0**	—
	2	0,3	20,3
	3	0,2	—
	5	0,1	19,1
	8	0,0	18,0
60	0,25	1,0	21,0
	0,5	0,7	—
	1	**0,5**	—
	2	0,3	19,3
	3	0,2	—
	6	0,0	18,0
40	0,25	0,2	16,2
	0,5	0,0	16,0
	1	—	—
	3	—	15,0
	10	—	13,0

Zu Tabelle 7 vgl. die in Abb. 14 wiedergebenen Kurven.

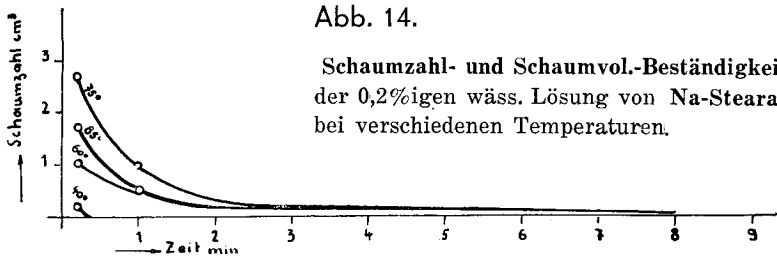
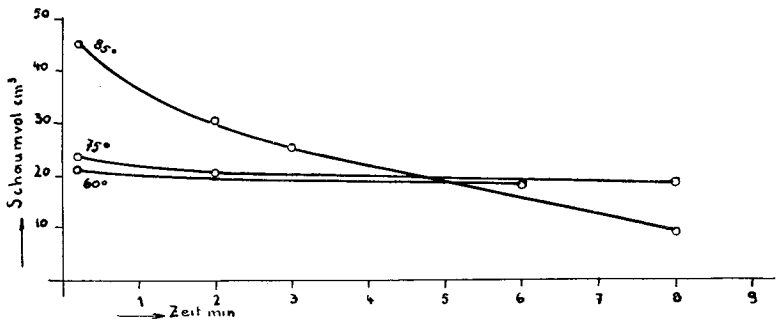


Abb. 14.

Schaumzahl- und Schaumvol.-Beständigkeit der 0,2%igen wäss. Lösung von **Na-Stearat** bei verschiedenen Temperaturen.



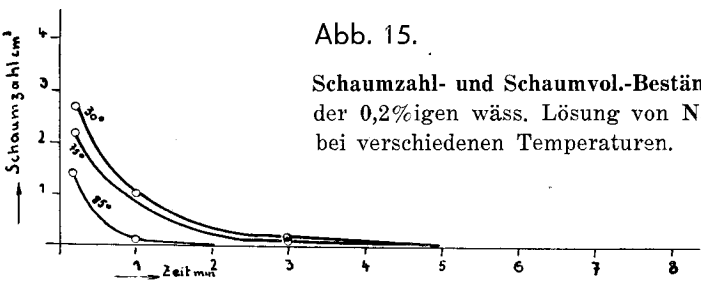


Abb. 15.

Schaumzahl- und Schaumvol.-Beständigkeit der 0,2%igen wäss. Lösung von **Na-Oleat** bei verschiedenen Temperaturen.

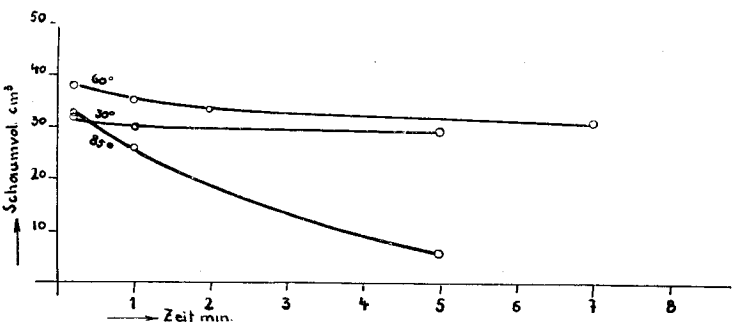


Tabelle 8

Temperaturabhängigkeit des Schaumvermögens von Na-Oleat Konz. 0,2 % 30 Sek. Durchstr.

Temp. °C	Zeit Min.	Schaumzahl cm³	Schaumvol. cm³
85	0,25	1,4	32,4
	0,5	0,5	29,5
	1	**0,1**	26,1
	2	0,0	19,0
	5	—	6,0
75	0,25	2,2	62,2
	0,5	1,5	—
	1	**1,0**	—
	2	0,2	55,2
	4	0,0	47,0
60	0,25	2,7	37,6
	0,5	2,0	37,0
	1	**1,0**	35,0
	2	0,3	33,3
	3	0,0	33,0
	7	—	31,0
50	0,25	2,4	23,4
	0,5	1,7	—
	1	**1,1**	22,1
	2	0,7	20,7
	5	0,4	19,4
	10	0,1	18,1
30	0,25	2,7	31,7
	0,5	1,8	—
	1	**1,0**	30,0
	2	0,3	—
	3	0,1	29,1
	5	0,0	29,0
20	0,25	2,9	65,9
	0,5	2,1	65,1
	1	**1,4**	—
	2	0,7	62,7
	3	0,3	—
	5	0,1	61,0

Zu Tabelle 8 vgl. die in Abb. 15 wiedergegebenen Kurven.

Die Messungen haben somit folgendes ergeben:

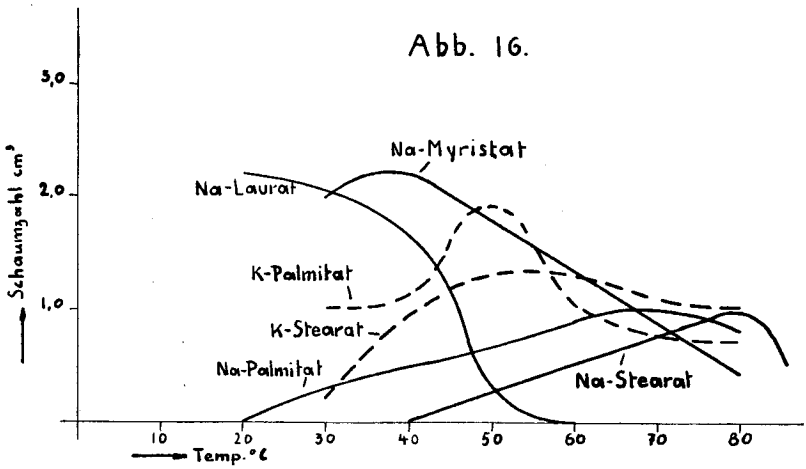
Das Schaumvermögen der 0,2%igen wässerigen Lösungen von Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{18}) zeigt dieselben charakteristischen Regelmäßigkeiten, wie sie schon bei den Untersuchungen über die Oberflächenaktivität auftraten: Die Schaumzahlbeständigkeit von Natriumlaurat ist bei tieferen, diejenige von Natriummyristat bei mittleren und die von Natriumstearat bei höheren Temperaturen ausgeprägt. Mit Verlängerung der Kohlenstoffkette verschiebt sich also das optimale Schaumvermögen nach höheren Temperaturen hin. Einer guten Schaumzahlbeständigkeit entspricht auch meistens eine gute Schaumvolumenbeständigkeit, was sich darin äußert, daß die Schaumvolumen-Zeit-Kurve fast horizontal verläuft. Natriumoleat weist im Temperaturbereich von 20 bis 75° ein gleichmäßig gutes Schaumvermögen auf.

Einen etwas besseren Ueberblick gestattet eine Zusammenstellung (Tabelle 9), welche für jede Seifenlösung die jeweils nach 1 Minute gemessene Schaumzahl wiedergibt. Damit hat man insofern auch der Schaumzahlbeständigkeit Rechnung getragen, als die Schaumzahl bei Lösungen mit schlechter Schaumzahlbeständigkeit nach 1 Minute bereits sehr klein geworden ist. Zu Tabelle 9 vgl. die in Abb. 16 wiedergegebenen Kurven.

Tabelle 9

Schaumzahlen wässeriger Lösungen von Seiten der Fettsäurereihe Konz. 0,2 %

Seife	Nach einer Minute erreichte Schaumzahl bei						
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Na-Laurat	2,2	2,0	1,7	0,3	0,0	0,0	0,0
Na-Myristat	—	2,0	2,2	1,8	1,3	0,9	0,4
Na-Palmitat	0,0	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0	0,8
Na-Stearat	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5	—	1,0
Na-Arachidat	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K-Palmitat	—	1,0	1,1	1,9	1,0	0,9	0,7
K-Stearat	—	0,2	0,9	1,3	—	1,1	1,0
Na-Oleat	1,4	1,0	—	1,1	1,0	—	0,8
Na-Linoleat	0,2	1,1	1,1	1,1	1,0	—	1,1



Schaumzahlen 0,2%iger Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 9 zeigt weiter, daß die wässerigen Lösungen der Kaliumseifen gegenüber gleich konzentrierten Lösungen der entsprechenden Natriumseifen ihr optimales Schaumvermögen bei etwas tieferer Temperatur besitzen.

Bei Untersuchungen über den Einfluß von Fremdstoffen, wie Oel, Ruß usw., auf das Schaumvermögen konnte festgestellt werden, daß in einigen Fällen (z. B. bei Natriumlaurat, -Palmitat, -Linoleat) eine merkliche Verminderung der Schaumzahlbeständigkeit eintrat. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß ein Teil der Seifenlösung zur Emulgierung bzw. Dispergierung des zugesetzten Stoffes verbraucht wurde, sodaß für die Zerschäumung nicht mehr die gesamte Menge der in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Seife zur Verfügung stand. Eine auf rein mechanischen Gründen beruhende Hemmung der Zerschäumung war wegen der kleinen Mengen der Zusätze ausgeschlossen.

4. Die Bestimmung des Emulgiervermögens wässeriger Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe

a) Vorversuche

Als Grundlage dienten die Angaben von N. A. Jainik[147]). Die Messungen beruhten auf folgendem Prinzip:

Es wird die Seifenmenge in g ermittelt, welche eben ausreicht, um eine bestimmte Menge Oel in einer bestimmten Menge Wasser haltbar zu emulgieren.

Der Ansatz war folgendermaßen gewählt:

50 cm^3 Wasser
0,5 cm^3 Oelzusatz (Rüböl)

Ein Rohr von 4 cm Durchmesser und 12 cm Länge diente als Emulgiergefäß, welches sich in einem Oelbad zur Einregulierung der Temperatur der zu untersuchenden Lösung befand. Ein aus Messing hergestellter, blattförmiger, durchlochter Rührer diente zur Bewegung der Lösung. Es wurden jeweils Ansätze von 50 cm^3 Gesamtvolumen hergestellt, dermaßen, daß sukzessive stark konzentrierte Seifenlösungen auf 50 cm^3 verdünnt wurden, bis die Lösung den gestellten Anforderungen entsprach.

Die Durchführung der Messung

Die Seifenlösung (z. B. 8 cm^3 2%ige Seifenlösung + 42 cm^3 dest. Wasser = 0,16 g Seife) wurde in das Rührgefäß eingetragen und auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Alsdann wurden 0,5 cm^3 Rüböl zugegeben und hierauf während 2 Minuten mit einer Umdrehungszahl von 800/Min. gerührt. Nachher wurde der Rührer aus der Lösung herausgehoben und nach weiteren 2 Minuten festgestellt, ob sich ein Teil des Oels bereits wieder an der Oberfläche ausgeschieden hatte. War dies der Fall, dann mußte eine etwas konzentriertere Seifenlösung herge-

---

147) l. c. (108).

stellt werden, bis sich aus derselben unter den beschriebenen Bedingungen kein Oel mehr abschied.

Um die Ablesung zu erleichtern, wurde das Oel mit Sudanrot angefärbt. Die Lösung war dann bei vollständiger Emulgierung gleichmäßig rötlich gefärbt, während bei teilweiser Demulgierung eine rote Schicht obenauf schwamm.

Das Emulgiervermögen einer Seife verhält sich, nach dieser Methode gemessen, reziprok zur Anzahl Gramm, die von derselben in 50 cm^3 Wasser gelöst werden müssen, um unter den gegebenen Bedingungen vollständige Emulgierung zu erreichen.

Die Meßergebnisse

Von den untersuchten Natriumseifen der Fettsäurereihe wies Natriumpalmitat das beste Emulgiervermögen auf.

Das Emulgiervermögen der Kaliumseifen war etwas weniger gut, wie dasjenige der entsprechenden Natriumseifen.

Die emulgierende Wirkung des Natriumoleats war derjenigen der übrigen untersuchten Seifen überlegen.

Diese Ergebnisse waren mit einer Reihe technischer Bedingungen verknüpft, welche die Reproduzierbarkeit sehr erschwerten: Form und Größe von Gefäß und Rührer, sowie die Umdrehungszahl des letzteren mußten genau festgelegt sein. Ferner waren zur Emulgierung unter den genannten Bedingungen Seifenlösungen in einer Konzentration notwendig, welche weit über das bei Waschprozessen übliche Maß hinausging. Durch diese hohen Konzentrationen war auch eine Gelatinierung der meisten Lösungen bei Temperaturen unterhalb 60° bedingt und somit eine Messung in diesen Temperaturbereichen verunmöglicht. Mithin konnte an Hand der Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die bei 0,2%igen Seifenlösungen gültigen Verhältnisse geschlossen werden. Es lag deshalb nahe, eine Methode zu suchen, welche einerseits frei von einer Vielzahl technischer Bedingungen ist und andererseits die Beobachtung an 0,2%igen Lösungen gestattet.

b) Untersuchungsreihe

Die Messungen beruhten auf folgendem Prinzip:

Es ist diejenige Anzahl cm^3 einer wässerigen 0,2%igen Seifenlösung zu ermitteln, welche eben ausreicht, um unter den gegebenen Bedingungen 0,5 cm^3 Rüböl haltbar zu emulgieren. Als Emulgiergefäß diente ein Meßkolben von 300 cm^3 Blaseninhalt, dessen Hals bei einem Durchmesser von 2 cm eine Länge von 15 cm besaß. Durch Hineinhängen in ein entsprechend warmes Wasserbad konnte der Kolbeninhalt auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

Die Durchführung der Messung

Eine Anzahl cm^3 der zu untersuchenden 0,2%igen wässerigen Seifenlösung wurde in den Kolben abpipettiert, hierauf im Wasserbad auf Untersuchungstemperatur erwärmt und 0,5 cm^3 mit Sudanrot angefärbten Rüböls beigefügt. Nach kräftigem Schütteln während 30 Sek. wurde der Kolben für die Dauer einer Minute ins Wasserbad gehängt, dann herausgenommen und umgekehrt, Stopfen nach unten, hingehalten. Selbst sehr geringe Mengen des im Falle einer Demulgierung wieder ausgeschiedenen Oels konnten noch sehr gut beobachtet werden; denn wegen des großen Fassungsvermögens des Kolbenhalses befand sich der Meniskus der Flüssigkeit meistens innerhalb desselben.

Bei der Ausführung von Messungen stellte es sich heraus, daß dieselben auch bei Zimmertemperatur keine Schwierigkeiten bereiteten, und daß die Reproduzierbarkeit der Resultate befriedigend war. Außerdem hatte man nun Verhältnisse vor sich, wie sie auch in den Waschlaugen der Praxis vorliegen. Die Tabelle 10 gibt die für 0,2%ige Seifenlösungen unter den oben beschriebenen Bedingungen erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 10

Emulgiervermögen einiger Seifen in 0,2%iger wässeriger Lösung

Seife	Zur Emulgierung notwendige Seifenlösung in cm³ bei				
	30°	40°	50°	75°	90°
Na-Laurat	—	—	170	200	—
Na-Myristat	12	—	8	11	19
Na-Palmitat	30	18	8	6	8
Na-Stearat	52	29	11	7	8
Na-Arachidat	—	30*)	42	21	18
K-Palmitat	32	—	9	8	17
K-Stearat	65	—	12	9	10
Na-Oleat	12	—	8	5	6
Na-Linoleat	75	—	27	18	—

Zu Tabelle 10 vgl. die in Abb. 17 wiedergegebenen Kurven.

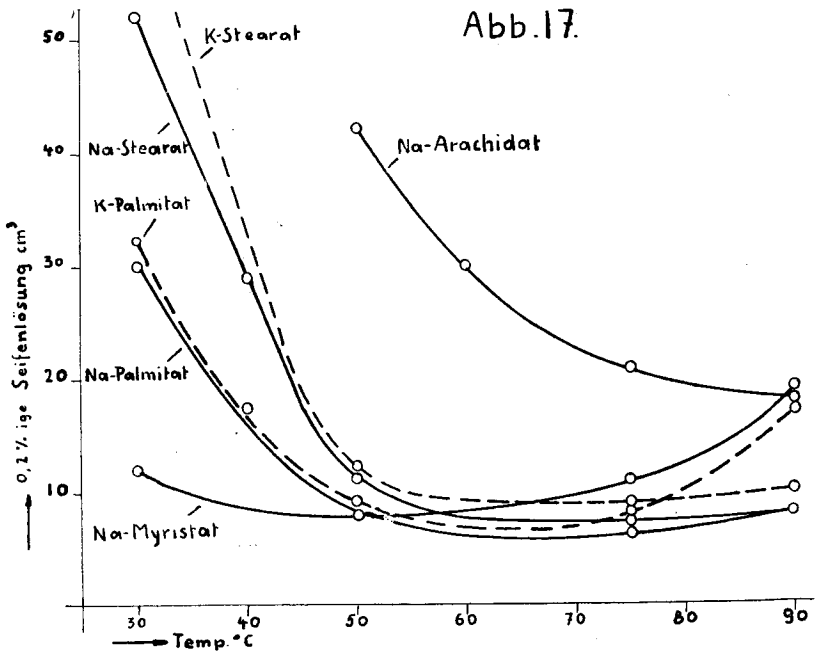
Die Meßergebnisse

Betrachtung der Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{20}): Innerhalb dieser Reihe besaß bei 30° Natriummyristat das beste Emulgiervermögen, während bei 50° die Lösung des Natriumpalmitats etwa gleichwertig war. Bei 75° zeigten Natriumpalmitat und -Stearat die beste emulgierende Wirkung, während Natriumarachidat auch noch bei 90° erheblich zurückblieb. Die Lösung des Natriumoleats besaß das beste Emulgiervermögen von den untersuchten Seifenlösungen.

Die Lösungen der Kaliumseifen emulgieren im ganzen Temperaturbereich von 30 bis 90° etwas weniger gut, wie diejenigen der entsprechenden Natriumseifen. Bemerkenswert ist ferner die starke Abnahme des Emulgiervermögens dieser Lösungen nach höheren Temperaturen hin.

Das Optimum des Emulgiervermögens 0,2%iger wässeriger Lösungen von Kaliumseifen liegt bei tieferen Temperaturen, wie dasjenige der entsprechenden Natriumseifen.

*) bei 60°



Rez. **Emulgiervermögen** 0,2%iger Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Anzahl cm³ der zur Emulgierung von 0,5 cm³ Rüboel notwendigen Menge 0,2%iger Seifenlösung).

Während das Emulgiervermögen von Natriummyristat in der Nähe der Siedetemperatur wieder beträchtlich abnimmt, gilt dies für Natriumpalmitat bereits weniger ausgesprochen. Natriumarachidat wirkt in der Nähe der Siedetemperatur noch etwas besser emulgierend, als bei 75°.

Die gemessenen Werte (Anzahl der zur Emulgierung notwendigen cm³ 0,2%iger Seifenlösung) verhalten sich auch hier, wie bei den Vorversuchen, r e z i p r o k zum Emulgiervermögen der betreffenden Seifenlösung.

5. Zusammenfassung

1) Die Oberflächenaktivität 0,2 %iger wässeriger Seifenlösungen

a) Die Oberflächenaktivität einer wässerigen Seifenlösung bei einer bestimmten Temperatur ist abhängig von der Kohlenstoffkettenlänge der gelösten Seife. Während bei 20° die Lösung von Natriumlaurat (C_{12}) besonders oberflächenaktiv ist, erfolgt bei 50° eine Verschiebung nach Natriummyristat (C_{14}), bei 70 bis 90° eine solche nach Natriumpalmitat (C_{16}) bzw. -Stearat (C_{18}). Die Lösungen von Natriumarachidat sind auch bei 90° noch merklich weniger oberflächenaktiv, als die oben genannten.

b) Die optimale Oberflächenaktivität der Lösungen von Kaliumseifen liegt, infolge ihrer besseren Löslichkeit, bei etwas tieferen Temperaturen, als diejenige der Lösungen von entsprechenden Natriumseifen.

c) Die Oberflächenaktivität der Lösungen von Natriumoleat (C_{18}) bzw. -Linoleat (C_{18}) ist bei Zimmertemperatur besonders ausgeprägt; denn die Löslichkeit dieser Seifen ist gegenüber derjenigen von Natriumstearat infolge der Doppelbindungen stark erhöht.

2) Das Netzvermögen 0,1 %iger bzw. 0,05 %iger wässeriger Seifenlösungen

a) Das Netzvermögen einer Seifenlösung nimmt mit steigender Temperatur, ohne Bildung eines Maximums, zu und ist bei einer bestimmten Temperatur wiederum abhängig von der Kettenlänge der gelösten Seife.

b) Bei 20° zeigen die Lösungen von Natriumlaurat bzw. -Myristat, bei 45° die Lösung von Natriumnyristat und bei 70 bis 90° die Lösungen von Natriumpalmitat bzw. -Stearat das beste Netzvermögen unter den untersuchten Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{20}). Die Lösungen von Natriumarachidat wirken auch bei 90° noch bedeutend weniger gut netzend, als diejenigen der oben genannten Seifen.

c) Lösungen von Kaliumseifen netzen bei 20—60° besser, als solche von entsprechenden Natriumseifen.

d) Die Lösungen von Natriumoleat besitzen im ganzen Bereich von 20—90° ein ausgesprochen gutes Netzvermögen, während solchen von Natriumlinoleat und -Ricinoleat eine bedeutend geringere Netzwirkung zukommt.

3) Das Schaumvermögen 0,2%iger wässeriger Seifenlösungen

a) Durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette einer Seife (C_{12}—C_{20}) verschiebt sich das optimale Schaumvermögen ihrer wässerigen Lösung nach höheren Temperaturen hin: Die Schaumzahlbeständigkeit der Lösung von Natriumlaurat ist bei 20—30°, diejenige einer Lösung von Natriummyristat bei 40° und diejenige einer Lösung von Natriumpalmitat bzw. -Stearat bei 70—80° besonders ausgeprägt. Eine 0,2%ige Lösung von Natriumarachidat zeigt im ganzen Temperaturbereich von 20 bis 80° ein nur ganz schwaches Schaumvermögen.

b) Diese Feststellungen wurden in ähnlichem Sinne bei der Messung der Oberflächenaktivität dieser Lösungen gemacht.

c) Das optimale Schaumvermögen der Lösungen von Kaliumseifen liegt bei etwas tieferer Temperatur, als dasjenige der Lösungen von entsprechenden Natriumseifen.

d) Die Lösung von Natriumoleat besitzt im ganzen Bereich von 20 bis 60° ein gleichmäßig gutes Schaumvermögen.

4) Das Emulgiervermögen 0,2%iger wässeriger Seifenlösungen

a) Das Emulgiervermögen einer Seifenlösung nimmt mit steigender Temperatur zu, um nach Erreichen eines Maximalwertes wieder abzufallen.

b) Lösungen von Seifen mit kürzerer Kohlenstoffkette emulgieren bei tieferen, solche von Seifen mit längerer Kette bei höheren Temperaturen am besten (Natriummyristat bei 50°,

Natriumpalmitat bzw. -Stearat bei 70—80°, Natriumarachidat bei 90°). Natriumarachidat zeigt auch bei 90° ein gegenüber Natriumstearat wesentlich geringeres Emulgiervermögen.

c) Die Lösungen von Kaliumseifen emulgieren etwas weniger gut, als die der entsprechenden Natriumseifen. Ferner fällt ihr Emulgiervermögen zwischen 80 und 90° wieder merklich ab.

d) Die Lösung von Natriumoleat wirkt im ganzen Bereich von 30—90° gleichmäßig gut emulgierend und übertrifft somit die übrigen untersuchten Seifenlösungen.

5) Betrachtung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Gesamtheit

Werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Seifenlösungen in ihrer Gesamtheit betrachtet, dann ergibt sich, daß ihre optimale Entfaltung mit einem besonders günstigen Lösungszustand der Seife verbunden ist, welcher, eine bestimmte Konzentration vorausgesetzt, für niedrig molekulare Seifen (C_{12} bis C_{14}) bei tieferen, für höher molekulare Seifen (C_{16}—C_{20}) bei entsprechend höheren Temperaturen gegeben ist.

Bei den Kaliumseifen ist dieser Lösungszustand bei etwas tieferen Temperaturen erreicht, als bei den entsprechenden Natriumseifen, wie auch bei Seifen ungesättigter Fettsäuren die Löslichkeitsverhältnisse gegenüber jenen der gesättigten Fettsäuren eine Veränderung erfahren haben.

II. Die Bestimmung des Waschvermögens wässeriger Seifenlösungen

Es wurde versucht, das Waschvermögen der wässerigen Lösungen einiger Seifen der Fettsäurereihe zu bestimmen, nämlich von Natriumlaurat, Natriummyristat, Natriumpalmitat, Natriumstearat, Natriumarachidat; Natriumoleat, Natriumlinoleat; Kaliumpalmitat, Kaliumstearat.

Die Konzentration der Lösungen wurde so gewählt, daß sie in das für Waschprozesse interessierende Gebiet fielen. Mit Lösungen der ganzen Reihe der bezeichneten Seifen sollten Waschversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, sodaß die Verschiebung des optimalen Wascheffektes mit der Temperatur beobachtet werden konnte.

Die sich auf die nachfolgenden Untersuchungen beziehenden Ausführungen des theoretischen Teils (III, 5) lassen erkennen, daß für die Bestimmung des Waschvermögens von Seifenlösungen eine große Auswahl apparativer Möglichkeiten besteht. Vorversuche hatten deshalb erst zu zeigen, welches Verfahren sich als für unsere Untersuchungen geeignet erwies.

1. Waschversuche mit der Trommelwaschmaschine

Es wurde eine Trommelwaschmaschine, ähnlich dem von L. Szegö und G. Beretta[148]) benützten Modell konstruiert. Der Apparat sollte den zum Teil in der Praxis angewendeten Modellen einigermaßen angepaßt sein und bestand im Wesentlichen aus einem Messingrohr, welches auf beiden Seiten durch einen Boden abgeschlossen war. Im Innern dieses Rohres war ein Korb, bestehend aus zwei kreisförmigen Scheiben, welche durch Stäbe miteinander verbunden waren, horizontal drehbar angebracht. Um diesen Korb konnte die zu waschende Gewebeprobe gewickelt und festgeheftet werden. Ein im Korb befindliches, mit Raschigringen gefülltes Säckchen diente zur mechani-

---

[148]) l. c. (133).

schen Belastung des Gewebestreifens. Zum Oeffnen und Schließen des Apparates konnte der eine der beiden seitlichen Böden losgeschraubt werden. Der Waschprozeß zerfiel in die folgenden Einzeloperationen:

a) Die Vorbereitung des Gewebes zur Beschmutzung
b) Die Beschmutzung des Gewebes
c) Das Waschen des Gewebes und die Nachbehandlung.

Hierbei mußte zweimal der Weißgehalt der Gewebeprobe bestimmt werden:

Weißgehalt **A** = Weißgehalt des beschmutzten Gewebestreifens
Weißgehalt **B** = Weißgehalt des gewaschenen Gewebestreifens.

Aus der Differenz der Weißgehalte*) (B—A) ergibt sich die beim Waschprozeß erfolgte Aufhellung des Streifens in % Weißegraden und somit der Waschefffekt. Als Gewebeprobe diente ein gebleichter, schlichtefreier Baumwollstoff.

a) Die Vorbereitung des Gewebes zur Beschmutzung:
Sie dient zur Entfernung der Appretur und wurde nach B. Tjutunnikow[149]) vorgenommen.

b) Die Beschmutzung des Gewebes:
Von den drei Beschmutzungsarten (Suspension von Ruß in Benzin = Typ Staub; Aufschlämmung von Ruß + Mineralöl in Benzin und Aufschlämmung von Ruß + Pflanzl. Oel in Benzin = Typ Oel-Fett) gelangte vorerst nur die erste zur Anwendung. 0,5 g Kienruß wurden in 500 cm^3 Benzin aufgeschlämmt, in der Maschine geschüttelt und die Suspension in eine flache Wanne gegossen. Hierauf wurden die Gewebestreifen (22×35 cm) während je 30 Sek. durch das

*) Der Weißgehalt gibt an, wieviel % des auffallenden Lichtes von der Probe reflektiert werden. Als Vergleich dient eine Barytweißplatte, deren Weißgehalt auf 100 % festgesetzt ist.
Zur Messung des Weißgehaltes diente ein Reflexionsmesser nach Dr. Lange.

[149]) l. c. (134).

Bad hindurchgezogen, horizontal aufgehängt und bei Raumtemperatur getrocknet. Dieser Anschmutzungsprozeß wurde wiederholt.

c) Das Waschen des Gewebes und die Nachbehandlung:
Der Gewebstreifen wurde um den Korb gewickelt und festgeheftet. Hierauf wurde der Apparat geschlossen und die bereits vorgewärmte Waschlauge (750 cm^3 0,2%ige Seifenlösung) eingefüllt. Bei einer Innentemperatur von 75° (30°) wurde der Korb während 10 Min. bei einer Umdrehungszahl von 80/Min. rotieren gelassen. Alsdann wurde die Waschlauge abgelassen und das Gewebe im selben Apparat während 5 Min. in destilliertem Wasser gespült, worauf es der Trocknung bei Raumtemperatur überlassen wurde.

Die Tabelle 11 gibt eine Aufstellung der nach dieser Methode erhaltenen Werte für das Waschvermögen einiger 0,2%iger wässeriger Seifenlösungen (die Zahlen sind Durchschnittswerte aus je etwa 15 Weißgehaltsbestimmungen an verschiedenen Stellen des Streifens).

Auffallend ist das erheblich größere Waschvermögen von Natriumpalmitat, -Stearat und -Oleat gegenüber Natriumlaurat bei 30° sowie bei 75°.

Tabelle 11

Waschvermögen einiger 0,2%iger Seifenlösungen in % Aufhellung (B—A)

Seife	% Weißgehalt bei 30°			% Weißgehalt bei 75°		
	A	B	(B—A)	A	B	(B—A)
Na-Laurat	20,1	41,4	21,3	23,9	42,4	18,5
Na-Palmitat	—	—	—	22,5	58,7	36,2
Na-Stearat	19,2	51,9	32,7	21,2	70,4	49,2
Na-Oleat	20,7	57,0	36,3	19,7	60,5	40,8
dest. Wasser	21,5	31,5	10,0	27,7	38,5	10,8

Die hier beschriebene Methode brachte einige Mängel mit sich, welche es als notwendig erscheinen ließen, eine andere Konstruktion zu wählen. Die Gewebestreifen waren ziemlich groß, so daß sich die Bestimmung der Weißgehalte ziemlich umständ-

lich gestaltete und bei größeren Versuchsreihen viel Gewebematerial notwendig wäre. Mit den großen Dimensionen war ferner die Verwendung einer verhältnismäßig großen Laugenmenge verbunden, was im Hinblick auf später zu untersuchende Derivate, welche nur in kleineren Mengen zur Verfügung standen, ungünstig war. Eine Verkleinerung des Apparates unter Beibehaltung der Konstruktion war außerdem nicht empfehlenswert, da sich die Messungen umständlich und zeitraubend gestalteten und zudem stark streuende Werte lieferten.

2. Versuche mit dem Rollenwaschapparat

Für die folgenden Versuche wurde ein Apparat benützt, welcher es gestattete, den Waschprozeß zu vereinfachen sowie die Menge der Waschlauge und die Größe der Versuchsstreifen bedeutend herabzusetzen. Gleichzeitig sollte ermöglicht werden, die drei Beschmutzungsarten im selben Arbeitsgang dem Waschprozeß zu unterziehen. Der nachfolgend beschriebene Apparat war für eine Laugenmenge von 200 cm^3 gebaut. Die Gewebestreifen wurden zu einem endlosen Band, bestehend aus drei Streifen der verschiedenen Beschmutzungsarten und einem weißen, unbeschmutzten Streifen, zusammengenäht. Sie waren so dimensioniert, daß eine Bestimmung ihrer Weißgehalte noch leicht durchgeführt werden konnte.

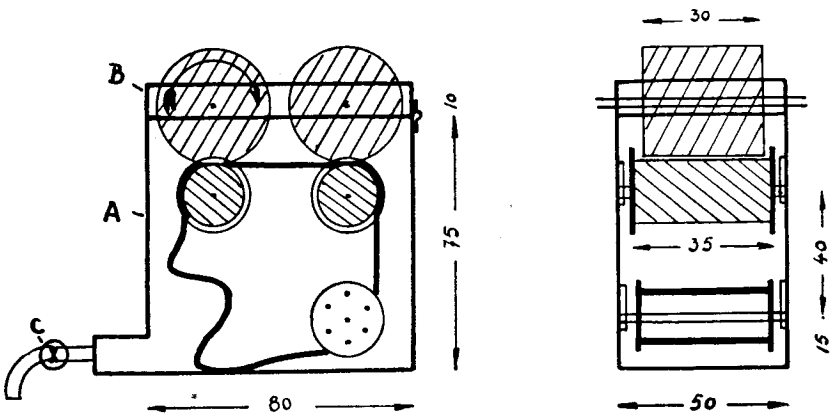
Der Apparat (vgl. Abb. 18)

Der Kasten (A) enthält zwei Rollen, welche aus Messing angefertigt und mit Gummiüberzügen versehen sind. Die Achsen dieser Rollen liegen in gabelförmigen Lagern. Die beiden Rollen sind seitlich mit Messingscheibchen versehen, um ein Abgleiten der Gewebestreifen zu verhindern. Im unteren Teil des Kastens befindet sich eine Leitrolle, bestehend aus zwei durch Messingstäbe verbundenen Scheiben. Der Hahn (C) dient zum Ablassen der Lauge nach beendigtem Waschversuch.

Der Deckel (B), ein aus Messing gefertigter rechteckiger Rahmen, enthält ebenfalls zwei Rollen etwas größeren

Durchmessers, von welchen die eine als Antriebsrolle dient (vgl. Abb.). Zur Erwärmung der Waschlauge dient ein Mikrobrenner, wobei die Kontrolle der Temperatur durch Eintauchen eines Thermometers während des Waschprozesses erfolgt. Die Bewegungsrichtung des Versuchsstreifens ist aus der Abb. ersichtlich.

Abb. 18.



Rollen-Waschapparat

Die Methode

Der Waschprozeß zerfiel wiederum in die drei Einzeloperationen

a) Vorbereitung des Gewebes zur Beschmutzung (wie unter II, 1 beschrieben);
b) Beschmutzung des Gewebes;
c) Waschen des Gewebes und Nachbehandlung.

b) Beschmutzung des Gewebes:

aa) Typ Staub: Ein Streifen von der Größe 12 × 130 cm, nach a) vorbehandelt, wurde zu einem endlosen Band zusammengenäht und mittels eines Systems dreier Walzen durch ein Bad hindurchgezogen, welches aus einem Gemisch

von 200 cm^3 Wasser und 5 cm^3 Pelikan-Tusche bestand. (Dauer: 30 Min.) Hierauf wurde der Streifen zum Trocknen bei Zimmertemperatur verhängt und dann mittels derselben Anordnung noch durch eine Suspension von 0,1 g Kienruß in 100 cm^3 Benzin während 1 Min. hindurchgezogen, worauf er wieder zum Trocknen aufgehängt wurde.

bb) Typ Mineralöl: Der nach aa) beschmutzte Streifen wurde in Stücke von der Größe 4 × 130 cm zerschnitten und jedes dieser Stücke, als endloses Band zusammengenäht, während 2 Min. durch ein Bad, enthaltend 50 cm^3 Benzin, 5 cm^3 Paraffinöl und eine Spatelspitze Kienruß, hindurchgezogen. Anschließend wurde der Streifen getrocknet.

cc) Typ pflanzliches Oel: Ein Streifen gleicher Größe, ebenfalls nach aa) beschmutzt, wurde derselben Behandlung, wie unter bb) beschrieben, unterzogen. An Stelle des Paraffinöls trat hingegen Arachidöl.

Die beschmutzten Streifen wurden in Bänder von 3 × 6,5 cm geschnitten und drei solcher Bänder je einer Beschmutzungsart der Länge nach zu einem endlosen Band zusammengenäht unter Beifügung eines weißen unbeschmutzten Streifens gleicher Dimension. Um Verwechslungen zu vermeiden, wurden die Streifen mit einer Anschrift (Wäschetinte) versehen.

Die Versuche

Im Hinblick auf weiter unten aufgeführte Ergebnisse erübrigt sich die Aufstellung einer Tabelle. Das Waschvermögen wässeriger Seifenlösungen wächst, in der angewandten Konzentration, mit zunehmender Kettenlänge, um einen Maximalwert zu erreichen und hernach wieder abzunehmen. Dieses Abfallen konnte bei Natriumarachidat gegenüber Natriumstearat festgestellt werden. Der Maximalwert lag bei Natriumpalmitat bzw. -Stearat. (Dies bezieht sich auf eine Untersuchungstemperatur von 75° und eine Umdrehungszahl der Antriebsachse von 60/Min. bei einer Rotationszahl von ca. 30/Min.).

Die Nachdunkelung des weißen Streifens ließ im allgemeinen auf das Schmutztragevermögen der Waschlauge schließen, indem bei gutem Schmutztragevermögen kaum eine Nachdunkelung festzustellen war; es konnte ein Steigen des Schmutztragevermögens mit zunehmender Kettenlänge festgestellt werden.

Die Reproduzierbarkeit der nach dieser Methode ermittelten Werte war zufriedenstellend. Hingegen ließ der ziemlich hohe Wasserwert (Waschvermögen von reinem Wasser) auf eine ziemlich hohe mechanische Gewebebeanspruchung schließen: Ein wesentlicher Teil des Schmutzes wurde also auf rein mechanischem Wege entfernt, was eine Erhöhung des Waschеffektes hervorrief. Diese mechanischen Einflüsse sollen im Folgenden einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

3. Der Einfluß der mechanischen Beanspruchung des Gewebes auf den Waschеffekt

Der oben beschriebene Rollenwaschapparat war für Untersuchungen über den Einfluß der mechanischen Bearbeitung des Gewebes während des Waschprozesses geeignet. Dabei mußte man sich darüber klar sein, daß nur einige wenige Beanspruchungsmöglichkeiten erfaßt werden konnten, nämlich die Reibung und das Auspressen beim Passieren des Streifens zwischen zwei Rollen. Für diese Untersuchungen wurde nur die Antriebsrolle im Deckel des Apparates belassen. Somit beschrieb der Gewebestreifen denselben Weg, mit der Abänderung, daß er nur an einer Stelle einem Gegendruck ausgesetzt war. Um den Streifen an dieser Stelle mit bekannten Gewichten zu belasten, wurde

aa) das Gewicht gemessen, mit welchem der Deckel allein auf dem Streifen lastete;

bb) eine Vorrichtung angebracht, welche es ermöglichte, die Belastung gerade so einzustellen, daß der Streifen eben noch mitgenommen wurde und diese Belastung = „Null“ eingesetzt (vgl. Abb. 19);

cc) am vorderen Ende des Deckels ein Arm befestigt, dessen umgebogenes, zum Tragen der Gewichte bestimmtes Ende

von der Achse der Antriebswalze denselben Abstand hatte, wie diese vom Scharnier am hinteren Ende des Deckels. Wurde nun der Arm an der bezeichneten Stelle mit z. B. 100 g beschwert, so erfuhr der Streifen unter der Antriebsrolle eine Belastung von 200 g + 180 g (= Leergewicht des Deckels an dieser Stelle), also von zusammen 380 g. Die Zugabe eines 10-g-Gewichtes erhöhte somit die Belastung auf die runde Zahl 400 g.

Es wurden Gewichte angehängt, welche eine Belastung von 200 g bzw. 400 g ergaben (vgl. Abb. 20, 21).

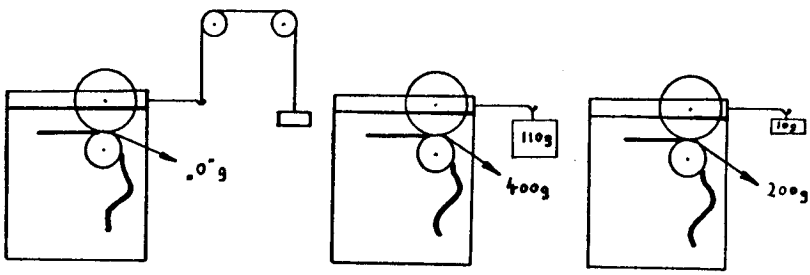


Abb. 19. Abb. 20. Abb. 21.

Die Umdrehungszahl der Antriebsachse wurde auf 30/Min. festgelegt, was 15 Umgängen des Gewebestreifens pro Min. entsprach. Die Waschdauer betrug 15 Min., die Spüldauer 3 Min.

Die in der folgenden Tabelle 12 eingesetzten Werte bedeuten Mittelwerte aus den bei den drei verschiedenen Beschmutzungsarten erhaltenen Aufhellungen, gültig für eine Waschtemperatur von 75°.

Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Zunahme des auf dem Streifen lastenden Gewichtes um 200 g eine entsprechende Zunahme des Wascheffektes zur Folge hat. Beim Waschen mit dest. Wasser kommt dies ebenfalls zum Ausdruck.

Es wurde ferner, was aus der Tabelle zwar nicht ersichtlich ist, die Erfahrung gemacht, daß fettfreie Beschmutzungen durch die Reibung viel leichter entfernt werden. Dies hängt mit der Haftfestigkeit der Anschmutzung zusammen, und es ist deshalb leicht erklärlich, weshalb z. B. die „Ciba"-Anschmutzung (Zu-

sammensetzung vgl. unten), welche gut in die Textilien eingearbeitet ist, durch solche mechanische Maßnahmen kaum beeinflußt wird. Natürlich beschmutzte Wäsche ist aber zu einem großen Teil oberflächlich angeschmutzt (Fett- und Oelbestandteile dringen zwar tiefer ins Gewebe ein, wie auch fleckige Anschmutzungen, welche hier jedoch nicht berücksichtigt werden sollen), und eine dieser natürlichen Anschmutzung angepaßte künstliche Beschmutzung wird somit durch mechanische Maßnahmen zu einem gewissen Teil entfernt.

Tabelle 12

Waschvermögen 0,2%iger Seifenlösungen in Abhängigkeit von der mechanischen Gewebebelastung, bei 75°

Seife	Belastung g	% Weißgehalte A	B	(B—A)
Na-Palmitat	0	8,0	35,2	27,2
	200	8,5	37,0	28,5
	400	7,5	38,5	31,0
Na-Stearat	0	8,0	34,5	36,5
	200	7,5	36,6	29,0
	400	8,0	38,5	30,5
K-Palmitat	0	8,5	37,2	28,7
	200	9,0	39,0	30,0
	400	8,0	39,5	31,5
K-Stearat	0	9,0	37,0	28,0
	200	8,0	37,0	29,0
	400	8,0	43,0	35,0
Na-Oleat	0	7,5	32,5	25,0
	200	8,0	34,0	26,0
	400	8,5	36,5	27,0
dest. Wasser	0	8,0	12,0	4,0
	200	8,0	15,0	7,0
	400	7,5	16,0	8,5

4. Waschversuche unter Ausschaltung der mechanischen Bearbeitung des Gewebes während des Waschprozesses

Aus den beschriebenen Versuchen geht deutlich hervor, daß eine mechanische Bearbeitung des Gewebes während des Waschens eine für unsere Zwecke unerwünschte Verbesserung des Wascheffektes hervorruft, welche sich allerdings mit der Art der Beschmutzung und deren Haftfestigkeit ändern kann. Zumeist nicht scharf definierte mechanische Einflüsse können somit das Bild stören, zumal es sich im Weiteren darum handelte, Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften einerseits und dem Waschvermögen andererseits zu finden. Hierfür war es von keinerlei Interesse, das letztere durch äußere Einflüsse zu verbessern.

Für die nachstehend beschriebenen Versuchsreihen wurden dementsprechend Verfahren gewählt, welche durch eine praktische Ausschaltung der mechanischen Einflüsse gekennzeichnet waren. Durch eine leichte Bewegung der Flotte oder des Waschgutes sollte lediglich dafür gesorgt werden, daß der Schmutz abtransportiert und damit eine lokale Verarmung an waschaktiver Substanz vermieden wurde.

a) Das Becherwaschverfahren

Eine erste Untersuchungsreihe wurde nach einer Methode durchgeführt, welche dem Handwaschverfahren „Ciba" nach Dr. Geigy entspricht, unter Anpassung gewisser Bedingungen, wie Temperatur, Konzentration, Beschmutzung und Waschdauer an die hier vorliegenden Verhältnisse.

Die Methode

Der beschmutzte Streifen wird in die in einem Becherglas befindliche Seifenlösung eingelegt. Das Becherglas befindet sich in einem Wasserbad. Während des Waschganges wird nach jeder Minute mit dem Thermometer umgerührt, wobei darauf zu achten ist, daß sich die Gewebeprobe nicht zusammenballt und damit eine unegale Auswaschung hervorruft.

Nach Beendigung des Waschganges wird der Streifen kurz mit dest. Wasser gespült und hierauf bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Beschmutzung: Es wurden nur zwei Beschmutzungsarten gewählt, nämlich die Tusche-Ruß- (Typ Staub) und eine gemischte Tusche-Oel-Beschmutzung (Typ Oel). Zwei Streifen von je 4×6 cm Größe beider Beschmutzungsarten wurden zusammengenäht, sodaß ein Gewebestück von 8×6 cm Größe erhalten wurde. Ein am Rand befestigter kleiner weißer Streifen diente zum Anbringen einer Aufschrift.

Versuchsbedingungen

Temperatur	75°
Waschdauer	15 Min.
Spüldauer	3 Min.
Flottenlänge	200 cm^3
Konzentration	0,2 %

Die Auswaschungen fielen zumeist unegal aus, was einerseits mit der Art der Anschmutzung (Die „Ciba"-Beschmutzungen ergaben später bedeutend egalere Auswaschungen), andererseits aber mit dem Zusammenballen der Streifen zusammenhing. Ein weiterer Nachteil dieser Methode lag darin, daß die Flotte durch den Ausführenden selbst bewegt werden mußte. Dies bedeutete eine neue Fehlerquelle und gestaltete andererseits die Durchführung der Waschversuche ziemlich umständlich.

Was das Waschvermögen der einzelnen Seifenlösungen anbelangt, so mögen die hier gemachten Beobachtungen als Beiträge zu späteren vollständigen Untersuchungen dienen, und auf das Aufführen der Meßergebnisse sei hier verzichtet.

b) Das Tauchverfahren

Eine weitere Versuchsreihe wurde mittels eines neuen Apparates aufgenommen. Dabei wurde der wesentliche Vorteil des Becherwaschverfahrens, nämlich die praktisch vollkommene

Ausschaltung mechanischer Einflüsse, weiter verwertet und die Bewegung der Gewebeprobe in der Waschlauge auf mechanischem Wege vollzogen. Diese Methode hat gegenüber dem Becherwaschverfahren den Vorteil, daß sie vom Ausführenden selbst unabhängig ist und die Durchführung der Versuche bequemer gestaltet. Außerdem ist ein Zusammenballen der Gewebeproben ausgeschlossen.

Die Methode

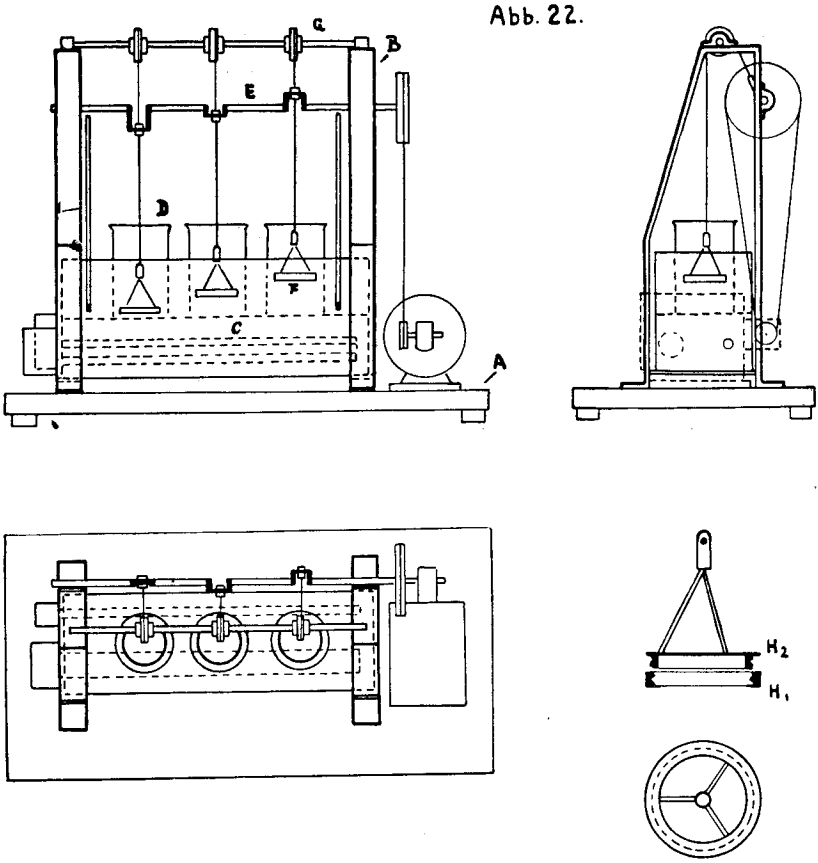
Der beschmutzte Streifen wird in kreisförmige Stücke von 4 cm Durchmesser zerschnitten, und ein solches Stück ohne Spannung zwischen zwei Ringen eingeklemmt, welche an einem sich durch Motorantrieb auf und nieder bewegenden Bügel bebefestigt sind. Somit kommt das Gewebestück mit allen Teilen der Waschlauge in Berührung, und eine lokale Verarmung an waschaktiver Substanz kann nicht eintreten. Nach Abschluß des Waschversuchs wird die Gewebeprobe aus den Ringen herausgenommen, gespült und zum Trocknen bei Zimmertemperatur verhängt.

Der Apparat (vgl. Abb. 22)

In dem auf der Grundplatte (A) befestigten Gestell (B) befindet sich das Wasserbad (C), worin die Bechergläser (D) stehen. Das Wasserbad wird elektrisch aufgeheizt, ein Thermostat dient zur Einregulierung der Temperatur. Am oberen Teil des Gestells ist eine Kurbelwelle (E) angebracht, an welcher dünne Messingdrähte befestigt sind, an deren Enden die Gewebeträger (F) hängen. Die Drahtsaiten laufen über die auf der Welle (G) sitzenden Rollen. Die durch den Motor getriebene Kurbelwelle (E) hat eine Umdrehungszahl von 30/Min., was eine Tauchzahl von ebenfalls 30/Min. ergibt.

Die Gewebeträger (F) bestehen aus zwei Teilen (vgl. Nebenskizze), welche durch kurze Drehung ineinander verschraubt werden können: Eine untere Hülse (H_1) ist mit dem Schraubenmuttergewinde versehen, während eine ebenfalls mit Schraubengewinde versehene obere Hülse (H_2) an einem Bügel befestigt ist. Durch das Ineinanderverschrauben der beiden Hülsen wird die Gewebeprobe festgeklemmt.

Abb. 22.



Die Beschmutzung

Es wurden nur zwei Beschmutzungsarten gewählt:

aa) Eine Tusche-Ruß-Beschmutzung (Typ Staub),

bb) eine Tusche-Ruß-Oel-Beschmutzung (Gemisch von pflanzlichem und Mineralöl).

Die Ausführung der Anschmutzung erfolgte nach dem früher beschriebenen Verfahren (II, 2).

Aus den beschmutzten Streifen wurden Scheiben von 4 cm Durchmesser geschnitten.

Die Versuchsbedingungen

Temperatur	vgl. Tabellen
Waschdauer	15 Min.
Spüldauer	3 Min.
Flottenlänge	100 cm^3
Konzentration	0,2 %
Tauchzahl	30/Min.

Das Waschen des Gewebes

Die Seifenlösung wird in die Bechergläser eingeführt, auf die gewünschte Temperatur erwärmt und hierauf werden die Träger mit den Gewebeproben eingetaucht und der Motor in Gang gesetzt. Nach 15 Min. wird der Motor abgestellt, die Träger werden herausgehoben, die Gewebeproben entfernt und in einem Becherglas mit destilliertem Wasser gespült. Jede Beschmutzung wird also separat gewaschen. Dabei ist es wichtig, daß jene Seite des Gewebestückes besonders bezeichnet wird, auf welcher die Weißgehaltsbestimmung erfolgen soll. Um stets gleiche Bedingungen einzuhalten, werden z. B. die bezeichneten Seiten bei jedem Versuch nach unten gekehrt. Das Trocknen des Gewebestückes bei Zimmertemperatur geschieht am einfachsten durch Aufhängen an einer Bureauklammer. Nach dem Trocknen werden die Proben mit einer Etikette versehen, da eine Aufschrift wegen der ohnehin kleinen Fläche die Weißgehaltsbestimmung beeinträchtigen könnte.

Das nach dieser Methode bestimmte Waschvermögen wässeriger Seifenlösungen, sowie dessen Abhängigkeit von der Temperatur ist aus den folgenden Tabellen ersichtlich. Sie enthalten die Durchschnittswerte aus den für die beiden Beschmutzungsarten erhaltenen Zahlenwerten, und geben nur die Aufhellung (B—A) = Wascheffekt wieder.

Tabelle 13

Waschvermögen 0,2%iger Seifenlösungen bei verschiedenen Temperaturen nach der Tauchmethode

(Durchschnittswerte aus beiden Beschmutzungsarten)

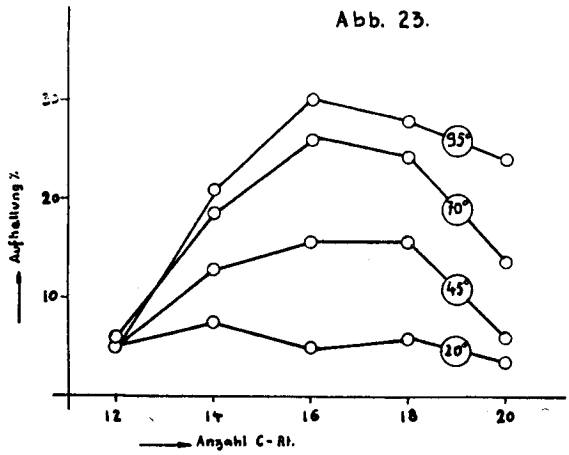
Seife	% Weißgehalte (Aufhellung B—A) bei:			
	20°	45°	70°	95°
Na-Laurat	5,0	5.0	6,0	5,0
Na-Myristat	7,6	12,7	18,6	20,6
Na-Palmitat	5,0	15,6	25,9	29,8
Na-Stearat	5,8	15,7	24,4	27,9
Na-Arachidat	3,5	6,0	13,8	24,0
K-Palmitat	9,5	16,1	27,8	26,3
K-Stearat	10,2	16,0	26,9	29,0
Na-Oleat	17,9	18,9	28,6	28,8
Na-Linoleat	7,5	8,5	19,8	12,7

Tabelle 14

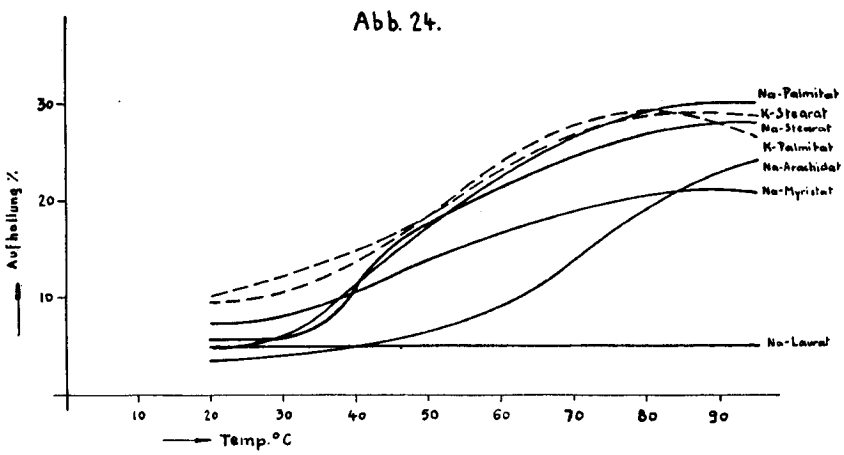
Ergänzungstabelle zu Tabelle 13

Seife	% Weißgehalte (Aufhellung B—A) bei:			
	35°	55°	60°	80°
Na-Laurat	—	5,0	—	5,0
Na-Myristat	9,0	—	17,0	—
Na-Palmitat	8,0	—	—	29,0
Na-Stearat	7,0	—	—	27,0
Na-Arachidat	—	7,8	—	18,0
K-Palmitat	12,0	—	—	29,0
K-Stearat	—	21,0	—	29,0
Na-Oleat	—	21,8	—	29,0
Na-Linoleat	—	12,5	—	16,0

Zu diesen Tabellen vgl. die Abb. 23 und 24.



Waschvermögen 0,2%iger Lösungen von Na-Seifen der Fettsäurereihe in Abhängigkeit von der Kohlenstoff-Kettenlänge



Waschvermögen 0,2%iger Seifenlösungen in Abhängigkeit v. d. Temperatur

Die Abb. 23 gibt die Abhängigkeit des Waschvermögens einer Seife in 0,2%iger Lösung von der Kohlenstoffkettenlänge in Form einer graphischen Darstellung wieder.

Abb. 24 zeigt die Abhängigkeit des Waschvermögens 0,2-%iger Seifenlösungen von der Temperatur. Die auf der Ordinate aufgetragenen Werte entsprechen den in den Tabellen unter „Aufhellung" figurierenden Zahlen.

Parallel zu dieser Versuchsreihe wurde eine weitere Reihe unter Verwendung der „Ciba"-Beschmutzung aufgenommen, wobei die Gewebeproben unter genau denselben Bedingungen gewaschen wurden. Vgl. die Tabellen 15 und 16, sowie die dazu gehörenden Abb. 25 und 26.

Tabelle 15

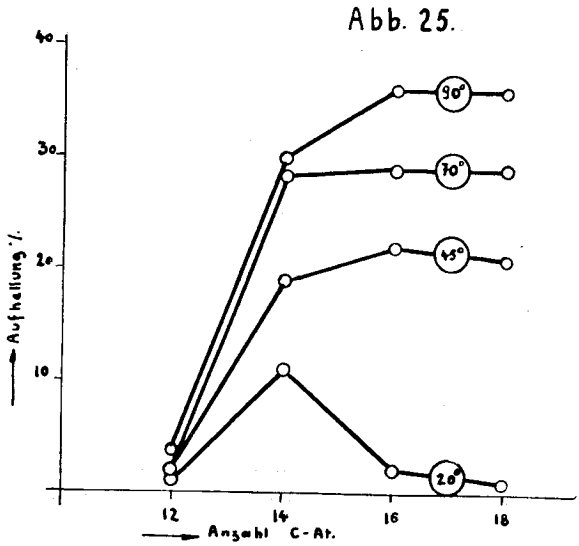
Waschvermögen 0,2%iger Seifenlösungen bei verschiedenen Temperaturen nach der Tauchmethode („Ciba"-Beschmutzung)

Seife	% Weißgehalte (Aufhellung B—A) bei:			
	20°	45°	70°	90°
Na-Laurat	1,0	2,0	2,0	4,0
Na-Myristat	11,0	19,0	28,5	30,0
Na-Palmitat	2,0	22,0	29,0	36,0
Na-Stearat	1,0	21,0	29,0	36,0
K-Palmitat	1,0	23,0	30,0	34,0
K-Stearat	2,0	21,0	34,0	35,0
Na-Oleat	3,0	19,0	29,0	36,0

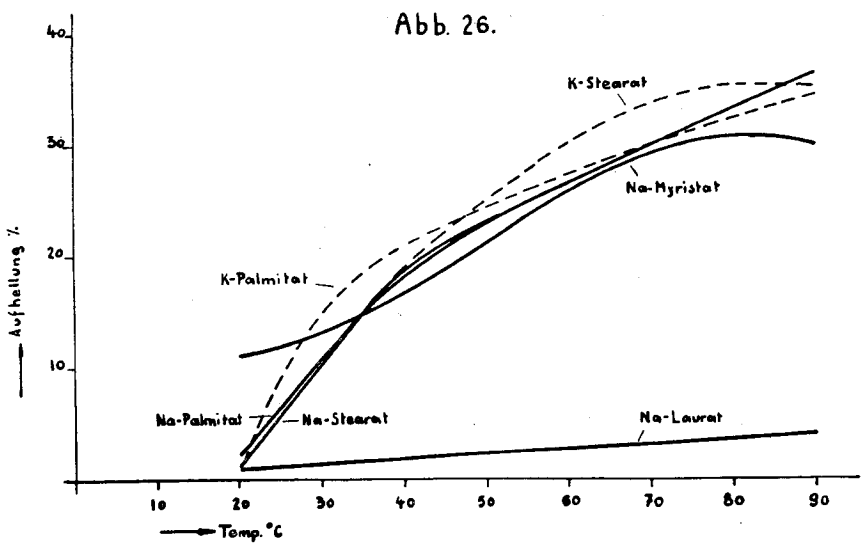
Tabelle 16

Ergänzungstabelle zu Tabelle 15

Seife	% Weißgehalte (Aufhellung B—A) bei:		
	35°	60°	80°
Na-Myristat	—	26,0	31,0
Na-Palmitat	15,0	26,0	33,0
Na-Stearat	15,0	27,0	33,0
K-Palmitat	19,0	—	32,5
K-Stearat	15,0	30,0	—
Na-Oleat	9,0	27,0	—



Waschvermögen 0,2%iger Lösungen von Na-Seifen in Abhängigkeit von der Kohlenstoff-Kettenlänge



Waschvermögen 0,2%iger Seifenlösungen in Abhängigkeit v. d. Temperatur

Die Meßergebnisse zeigen folgendes Bild

Von den untersuchten 0,2%igen Lösungen der Seifen der Fettsäurereihe zeigt Natriummyristat bei Zimmertemperatur das beste Waschvermögen, während bei 45° bereits Natriumpalmitat und -Stearat das beste Waschvermögen besitzen. Diese beiden Seifen überwiegen die übrigen mit steigender Temperatur. Natriumarachidat zeigt auch in der Nähe des Siedepunktes ein geringeres Waschvermögen, als Natriumstearat.

Das Waschvermögen des Natriumlaurats ist durchwegs sehr gering. Die Kaliumseifen waschen im allgemeinen etwas besser, als die entsprechenden Natriumseifen in gleicher Konzentration. Erst in der Gegend von 80° werden sie von den letzteren übertroffen. Natriumoleat besitzt ein durchaus auffallend gutes Waschvermögen. Seine 0,2%ige Lösung wäscht bei tieferen Temperaturen etwas besser, als die Lösungen von Natriumpalmitat und -Stearat, während bei höheren Temperaturen die Waschwirkung der 0,2%igen Lösungen dieser drei Seifen etwa gleich groß ist.

Der Vergleich der mit den verschiedenen Beschmutzungen erzielten Meßergebnisse zeigt, daß in großen Umrissen dieselben Resultate erhalten werden. Bei genauer Betrachtung der Kurven und Meßreihen fallen jedoch gewisse Abweichungen auf, welche insbesondere mit der Haftfestigkeit der Anschmutzung zusammenhängen müssen, sowie auch mit deren Zusammensetzung an sich.

5. Die Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens

Es wurde wiederholt festgestellt, daß das Waschvermögen einer Seifenlösung mit steigender Konzentration derselben zunimmt, um schließlich einen Wert zu erreichen, welcher bei noch weiter erhöhter Konzentration nicht mehr überschritten wird[150]. Die diesem Wert entsprechende Konzentration liegt zwischen 2

[150]) l. c. (1), 158 (Th. Madsen, J. Shukoff, E. Schestakoff).

und 4 g Seife/L. Es stellte sich nun die Frage, ob nicht mit weiter zunehmender Konzentration infolge vermehrter Bildung stärker orientierter Aggregate eine derartige Verarmung an Fettkettenanionen — an waschaktiver Substanz also — einsetzt, daß das Waschvermögen der Seifenlösung wieder geringer wird. Zur Lösung dieser Frage wurden Waschversuche mit Seifenlösungen angestellt, deren Konzentration fortlaufend von 0,5 bis 50 g/L erhöht wurde. Die Versuchsstreifen wurden, versehen mit der Einheitsbeschmutzung „Ciba" der Schweiz. Seifenkonvention (nach Dr. Geigy), fertig bezogen.

Diese Einheitsbeschmutzung war folgendermaßen aufgetragen:

Gebleichter, schlichtefreier Baumwollstoff wird im Foulard bei 50° passiert, im Bad enthaltend:

50 cm³	Pelikantusche	pro Liter
100 cm³	Olivenölmulsion	
10 g	Traganthverdickung	

Anschließend wird der so beschmutzte Streifen heiß getrocknet und verhängt.

Der Waschprozeß wurde für diese Untersuchungen folgendermaßen gestaltet:

Die beschmutzten Streifen gelangen in die auf 40° erwärmte Waschlauge. Während 30 Min. wird auf 90° aufgeheizt und für die Dauer von 15 Min. auf dieser Temperatur belassen. Nach Beendigung des Waschganges werden die Streifen zuerst mit destilliertem, dann mit Leitungswasser gespült und hierauf zum Trocknen aufgehängt. Die Messungen wurden an zwei verschiedenartigen Seifenlösungen durchgeführt:

a) eine wässerige Kernseifenlösung
b) eine wässerige Schmierseifenlösung

a) Die Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens einer wässerigen Kernseifenlösung

Es wurde eine „Normalseife" der Schweiz. Seifenkonvention verwendet, welche eine 89%ige Kernseife darstellt, deren Fettansatz zu je einem Drittel aus Talg, Cocos- und Erdnußöl bestand.

Die Tabelle 17 gibt eine Zusammenstellung der mit Lösungen dieser Seife durchgeführten Waschversuche.

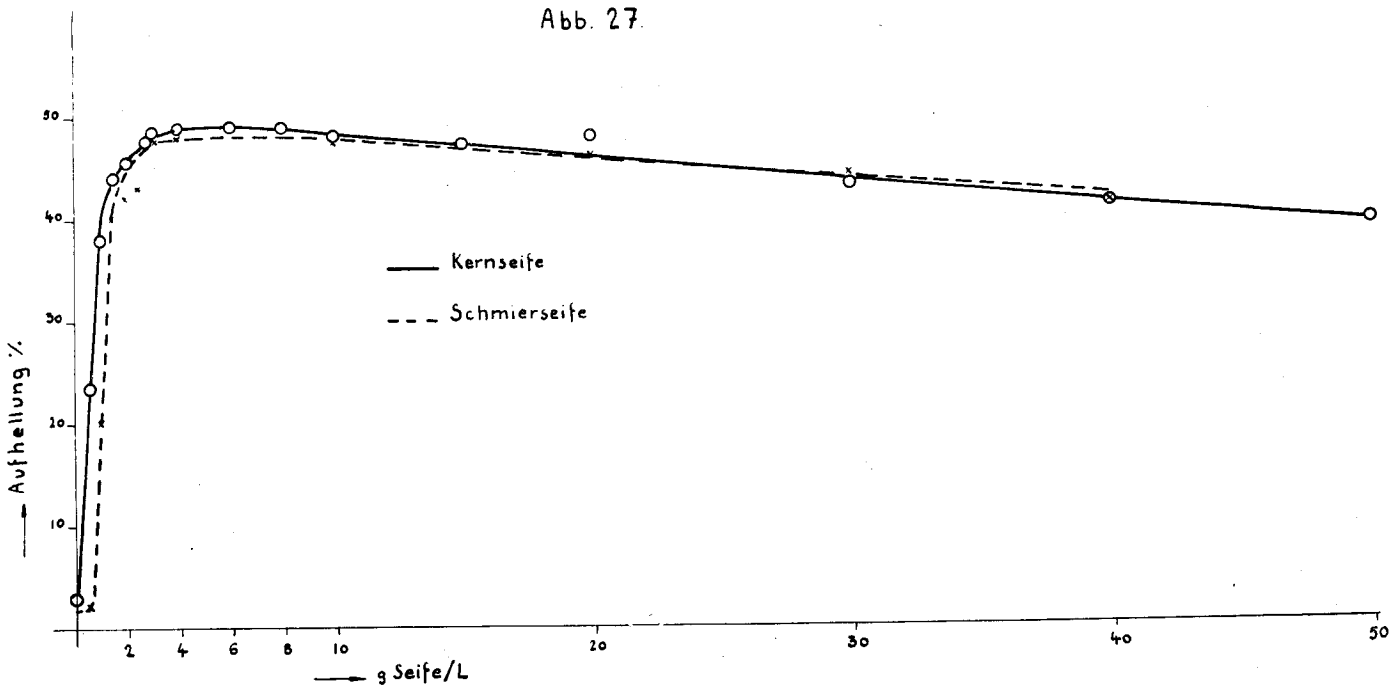
Tabelle 17

Waschvermögen einer wässerigen Kernseifenlösung in Abhängigkeit von der Konzentration

g Seife/L	Aufhellung (B—A)	g Seife/L	Aufhellung (B—A)
0	3,0	4,0	49,0
0,5	23,5	6,0	49,0
1,0	38,0	8,0	49,0
1,5	44,0	10,0	48,0
2,0	45,5	15,0	47,0
2,25	45,0	20,0	48,0
2,5	46,5	30,0	43,0
2,75	48,0	40,0	41,0
3,0	48,5	50,0	39,0

Zu Tab. 17 vgl. Abb. 27.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Waschvermögen einer Seifenlösung mit zunehmender Konzentration bis zu 3 g/L rasch ansteigt, um den erreichten Wert nicht mehr zu überschreiten; von 20 g/L an nimmt hingegen das Waschvermögen dieser Seifenlösung wieder merklich ab, was auf die Vorstellung zurückzuführen ist, daß von hier an eine vermehrte Bildung von Großmizellen einsetzt, von Aggregaten also, deren Entstehung mit einer Verarmung an Fettkettenanionen und mithin an waschaktiver Substanz verknüpft ist.



Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens einer Kernseifen- und einer Schmierseifenlösung

b) Die Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens einer wässerigen Schmierseifenlösung

Zur Anwendung gelangte eine Schmierseife erster Qualität, mit einem Fettsäuregehalt von 40 %.

Die Tabelle 18 gibt eine Zusammenstellung der mit Lösungen dieser Seife durchgeführten Waschversuche.

Tabelle 18

Waschvermögen einer wässerigen Schmierseifenlösung in Abhängigkeit von der Konzentration

g Seife/L	Aufhellung (B—A)	g Seife/L	Aufhellung (B—A)
0	2,5	2,9	48,0
0,5	2,0	3,0	48,0
1,0	20,0	4.0	47,0
1,5	40,0	5,0	47,0
2,0	42,0	10,0	47,5
2,5	43,0	15,0	47,5
2,7	48,0	20,0	46,0
2,8	48,0	30,0	44,0
		40,0	41,0

Zu Tabelle 18 vgl. Abb. 27.

Das Verhalten einer wässerigen Schmierseifenlösung ist demjenigen einer Kernseifenlösung sehr ähnlich, und das oben ausgeführte gilt sinngemäß auch für die hier vorliegenden Verhältnisse.

6. Der Einfluß des Alters einer Seifenlösung auf deren Waschvermögen

Während eine wässerige Kernseifenlösung, enthaltend 3 g Seife/L, eine Aufhellung (B—A) von 48,5 % bewirkte, betrug die Aufhellung beim Waschen mit derselben Lösung, nachdem diese während 8 Tagen im verschlossenen Gefäß aufbewahrt war, nur noch 41,5 %. Das Waschvermögen einer gealterten Seifenlösung ist also bedeutend geringer, als dasjenige einer frisch hergestellten Seifenlösung derselben Konzentration.

7. Waschversuche in destilliertem und in Hartwasser

Dieselben Versuche, welche zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens dienten, wurden unter Verwendung von Hartwasser (9° d. H.) wiederholt.

a) Der Einfluß der Wasserhärte auf das Waschvermögen einer Kernseifenlösung

Tabelle 19

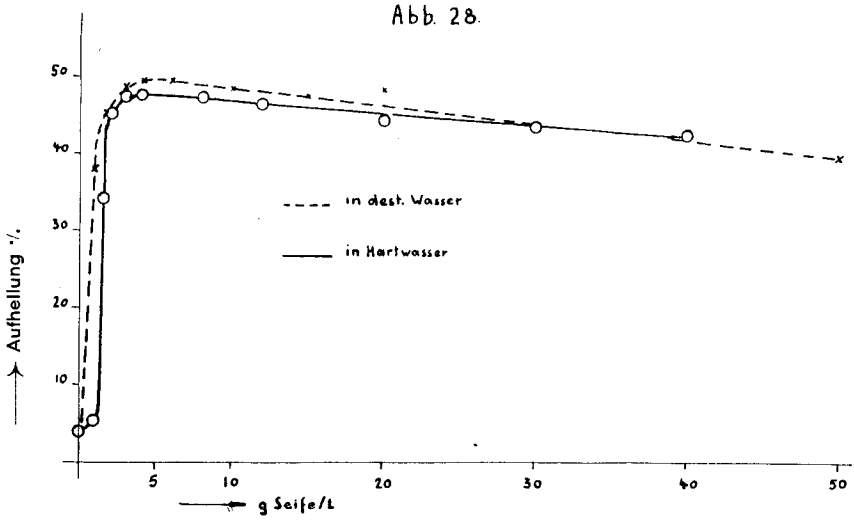
Waschvermögen einer Kernseifenlösung verschiedener Konzentration

(Hartwasser)

g Seife/L	Aufhellung (B—A)	g Seife/L	Aufhellung (B—A)
0	3,0	4,0	47,0
1,0	4,0	8,0	47,0
1,5	34,5	12,0	46,0
2,0	45,0	20,0	44,5
2,5	46,0	40,0	42,0
3,0	47,0		

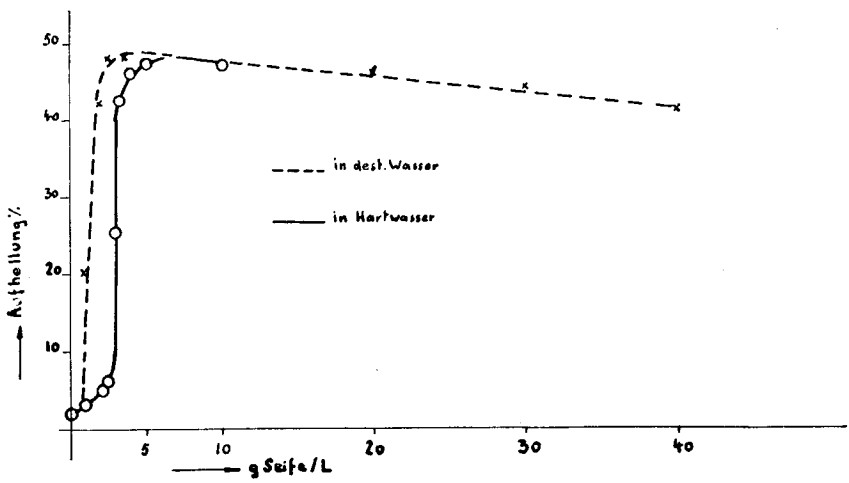
Zu Tabelle 19 vgl. Abb. 28.

Abb. 28.



Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens einer **Kernseife** in Hart- und in Weichwasser

Abb. 29.



Konzentrationsabhängigkeit des Waschvermögens einer **Schmierseife** in Hart- und in Weichwasser

Bei einer Konzentration von 1 g Seife/L scheint sich sozusagen der ganze Ansatz in Kalkseife umzuwandeln, was eine Waschwirkung bedingt, welche nicht über derjenigen von reinem Wasser liegt. Dies ließ sich auch von Auge daran erkennen, daß die ausgeflockte Kalkseife die Waschlauge trübte. Bei höheren Konzentrationen (z. B. 3 g/L) behielt die Lauge ihr homogenes Aussehen, und das Waschvermögen stand auch kaum zurück gegenüber demjenigen einer Lösung gleicher Konzentration, zu deren Herstellung destilliertes Wasser verwendet wurde: Die Kalkseife schien emulgiert worden zu sein. Nach einem raschen Ansteigen des Waschvermögens mit zunehmender Konzentration konnte auch hier bei etwa 3 g Seife/L das Erreichen eines Maximums festgestellt werden, während bei Konzentrationen oberhalb 20 g/L wiederum ein Absinken beobachtet wurde.

b) Der Einfluß der Wasserhärte auf das Waschvermögen einer Schmierseifenlösung

Tabelle 20

Waschvermögen einer Schmierseifenlösung verschiedener Konzentration
(Hartwasser)

g Seife/L	Aufhellung (B—A)	g Seife/L	Aufhellung (B—A)
0	2,5	3,5	42,5
1,0	3,0	4,0	46,0
2,0	5,0	5,0	47,5
2,5	6,0	10,0	47,0
3,0	25,5		

Zu Tabelle 20 vgl. Abb. 29.

Um die Waschwirkung zu erzielen, welche sich mit einer Lösung von 2,7 g Schmierseife/L dest. Wasser ergibt, werden bei Verwendung von Hartwasser der angegebenen Härte 5 g Schmierseife/L benötigt. Dies bedeutet einen Unterschied gegen-

über der bei der Kernseife gemachten Beobachtung, welcher darin begründet liegt, daß die Schmierseife einen kleineren Fettansatz enthält. Demnach würde zur Emulgierung der gebildeten Kalkseife mehr Schmierseife notwendig, und die Kalkseifenbildung macht sich infolgedessen bis zu bedeutend höheren Konzentrationen hinauf bemerkbar.

c) Der Einfluß von Kalkseife auf das Waschvermögen einer Seifenlösung

Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob und in welchem Maße das Waschvermögen einer Lösung von Seife in destilliertem Wasser durch den Zusatz von Kalkseife beeinträchtigt wird. Sie standen somit in engem Zusammenhang mit den unter a) und b) angestellten Betrachtungen.

Die Versuche ergaben, daß das Waschvermögen von einer in dest. Wasser gelösten Seife (Konzentration 1,5 g/L) durch den Zusatz von Kalkseife mehr oder weniger stark beeinflußt wird. Ein Zusatz von Kalkseife in einer Konzentration von 5 g/L bewirkte nur eine leichte Herabsetzung des Wascheffektes, während eine Erhöhung des Zusatzes auf 10 g/L das Waschvermögen so stark herabsetzt, als ob in Hartwasser gelöste Seife zur Anwendung gelangt wäre. Die Seifenkonzentration mußte, um die Waschwirkung einer Lösung von 1,5 g Seife/L dest. Wasser zu erzielen, auf 4 bis 5 g Seife/L erhöht werden. Bei diesem Verhältnis zeigte die Lösung auch erst wieder ein homogenes Aussehen, d. h. die vorhandene Seifenmenge genügte nun, um die zugesetzte Kalkseife in Emulsion zu halten.

8. Das Waschvermögen und die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Seifenlösungen

Wenn schon aus den Darstellungen des theoretischen Teils (II, 5, 6, 7) hervorgeht, daß der Waschvorgang sehr komplexer Natur ist, und einer Aufklärung der sich abspielenden Teilvorgänge große Schwierigkeiten im Wege gestanden sind (und zum

Teil noch stehen), so gewinnt man, will man die hier nun vorliegenden Meßergebnisse über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von wässerigen Seifenlösungen einerseits und deren Waschvermögen andererseits miteinander in Beziehung bringen, von neuem den Eindruck, daß es ausgeschlossen ist, quantitative Zusammenhänge aufzustellen.

Wohl aber besteht die Möglichkeit, auf Grund der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung das Waschvermögen derselben qualitativ zu beurteilen, wobei sich dieses auf eine Lösung von ganz bestimmter Konzentration bei festgesetzter Temperatur bezieht.

Hierbei kann in folgendem Sinne vorgegangen werden: Der Reinigungsprozeß geht, wie eingangs erwähnt (theoretischer Teil, II, 7), infolge des charakteristischen Lösungszustandes der Seife in Wasser einerseits und elektrischer Aufladung andererseits, nach dem Schema vor sich:

a) Eindringen der Waschlauge dank ihrer Kapillaraktivität in die Kanäle des Fasermaterials und zwischen die Schmutzbestandteile
b) Dispergierung und Emulgierung des Schmutzes
c) Entfernung des Schmutzes durch mechanische Bewegung der Waschlauge.

Somit wären die Vorgänge a) und b) z. B. durch die Messung der Grenz- und Oberflächenspannung, sowie des Netz- und Emulgiervermögens der betreffenden Seifenlösung erfaßbar. Im Weiteren können zwei charakteristische Fälle unterschieden werden:

1. Eine gute Kapillaraktivität und geringes Emulgiervermögen.

   Der primäre Vorgang, das Eindringen der Flüssigkeit in die Kanäle des Fasermaterials und zwischen die Schmutzbestandteile, kann stattfinden. Der sekundäre Vorgang hingegen, die Dispergierung und Emulgierung des Schmutzes, spielt sich nur in sehr beschränktem Umfange ab. Folglich wird das Waschvermögen dieser Seifenlösung gering sein. (Vgl. z. B. die Lösungen von Natriumlaurat).

2. Eine gute Kapillaraktivität und gutes Emulgiervermögen.

   Der primäre, wie auch der sekundäre Vorgang spielen sich ohne Hemmung ab. Mithin wird diese Seifenlösung durch ein gutes Waschvermögen ausgezeichnet sein. (Natriumpalmitat und -Stearat bei Temperaturen oberhalb 60°; Natriumoleat, Kaliumpalmitat und -Stearat).

Ein dritter Fall, gekennzeichnet durch eine geringe Kapillaraktivität und gutes Emulgiervermögen der betreffenden Seifenlösung ist nicht denkbar; denn schon die Emulgierung an sich bedingt eine niedrige Grenzflächenspannung. Außerdem wurden physikalisch-chemische Eigenschaften in dieser Kombination an keiner der untersuchten Seifenlösungen beobachtet.

Es ist naheliegend, daß die beschriebenen 2 Fälle Grenzmöglichkeiten darstellen, zwischen welchen eine große Anzahl von Zwischenstufen bestehen kann. Immerhin ist es möglich, an Hand dieser Aufstellung aus den gemessenen Werten für Oberflächenspannung, Netz- und Emulgiervermögen der Lösungen von Natriumlaurat und -Ricinoleat auf ein geringes, von Kaliumpalmitat und -Stearat bei 20—40° auf ein mittelmäßiges, von Natriumlinoleat und -Arachidat bei 70° ebenfalls auf ein mittelmäßiges, und der Lösungen von Natriumpalmitat und -Stearat, Kaliumpalmitat und -Stearat oberhalb 60° sowie von Natriumoleat auf ein gutes Waschvermögen zu schließen. Ferner weisen auch die Emulgiervermögen-Temperatur-Kurven (Abb. 17) 0,2%iger wässeriger Seifenlösungen einerseits und die für diese geltenden Waschvermögen - Temperaturkurven (Abb. 24) andererseits einen in gewissem Sinne ähnlichen Verlauf auf: Emulgier- und Waschvermögen von Natriumpalmitat und -Stearat nehmen z. B. mit steigender Temperatur stark zu, während diese Eigenschaften bei Natriumlaurat nur sehr schwach ausgeprägt sind. Dem verhältnismäßig sehr guten Emulgiervermögen von Natriumoleat entspricht ein gutes Waschvermögen, was auch schon bei Zimmertemperatur festgestellt werden kann.

Es ist jedoch nicht zulässig, aus der Kenntnis einer einzigen physikalisch-chemischen Eigenschaft einer Seifenlösung auf deren Waschvermögen schließen zu wollen: Es wäre dies ja auf Grund der Emulgiervermögen-Temperatur-Kurve auch gar nicht möglich. Mithin können nur qualitative Zusammenhänge zwischen Kapillaraktivität und Emulgiervermögen auf der einen und dem Waschvermögen auf der anderen Seite gegeben werden.

Um das Problem des Waschvermögens einer Seifenlösung zu erfassen und zahlenmäßig einzuordnen, bleibt somit nur die Möglichkeit der Ausführung eines Waschversuchs, wobei man neben dem Verzicht auf völlige Uebereinstimmung mit der Praxis den großen Vorteil der Zeitersparnis gewinnt und Resultate erhält, welche einen recht guten Ueberblick über die waschtechnischen Eigenschaften eines Präparates gewähren.

9. Zusammenfassung

1. Versuche, das Waschvermögen von Seifenlösungen mittels eines Laboratoriums-Waschapparates zu bestimmen, haben gezeigt, daß je nach Beschaffenheit der künstlichen Anschmutzung eine mechanische Bearbeitung des Gewebes während des Waschprozesses unzulässig ist; denn der Wascheffekt erfährt hierdurch eine Verbesserung, welche im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen unerwünscht ist. Die mechanischen Einflüsse mußten deshalb praktisch ausgeschaltet werden und waren auf eine leichte Bewegung der Gewebeprobe in der Waschlauge zu beschränken. Um eine vollkommen regelmäßige Bewegung des Gewebestreifens zu erreichen und individuelle Einflüsse auszuschalten, wurde dieselbe mechanisiert und ein hierfür geeigneter Apparat konstruiert (Tauchverfahren).

2. Das Waschvermögen verschiedener Seifenlösungen:

   Die Lösung des Natriumlaurats besitzt ein durchgehend schlechtes Waschvermögen, während Lösungen von Na-

triummyristat bei 45° bereits ein gutes, Lösungen von Natriumpalmitat und -Stearat namentlich bei Temperaturen oberhalb 70° ein besonders gutes Waschvermögen zeigen. Das Waschvermögen der Lösungen von Kaliumseifen ist bei mittleren Temperaturen besser als dasjenige gleich konzentrierter Lösungen der entsprechenden Natriumseifen. Bei Temperaturen oberhalb 80° liegt das Verhältnis umgekehrt.

Die Lösungen von Natriumoleat besitzen ein durchwegs sehr gutes Waschvermögen, was jedoch bei Anwendung der „Ciba"-Beschmutzung weniger deutlich zum Ausdruck kommt.

3. Sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung bekannt, so kann rein qualitativ auf deren Waschvermögen geschlossen werden. Es ist hingegen noch nicht möglich, die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung mit ihrem Waschvermögen in einen quantitativen Zusammenhang zu bringen.

4. Um die Eignung eines Waschmittels für die Praxis zu beurteilen (Waschpulver usw.), darf dessen Untersuchung nicht nur auf die Bestimmung des Waschvermögens beschränkt bleiben. Der in der Praxis gefundene Wascheffekt setzt sich aus dem Waschvermögen an sich und der Bleichwirkung der betreffenden Waschlauge zusammen. Die Bleichwirkung einer Waschlauge kann entweder auf chemischem Weg oder durch einen Waschversuch ermittelt werden, indem für den letzteren eine gegen Bleichmittel empfindliche Anschmutzung (z. B. Immedialschwarz NNG der I. G. Farbenindustrie AG.)[151]) verwendet wird.

   Ferner sind für die Praxis die durch den Waschprozeß auf das Fasermaterial ausgeübten Wirkungen (z. B. Faserschädigung durch Bleichmittel, Kalkseife usw.) von Bedeutung (A. Schnyder)[151]).

5. Es wurde festgestellt, daß eine Seifenlösung bei einer bestimmten Konzentration ein optimales Waschvermögen ent-

---

[151]) l. c. (44).

wickelt. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration tritt wieder eine Abnahme des Waschvermögens ein.

Wird Hartwasser an Stelle von destilliertem Wasser als Lösungsmittel verwendet, so erscheint das Waschvermögen bei Konzentrationen unterhalb 3 g/L stark beeinträchtigt, während bei höheren Konzentrationen kaum ein Unterschied festgestellt werden kann. Durch Zusatz von Kalkseife zur Lösung einer Seife in destilliertem Wasser wird deren Waschvermögen stark herabgesetzt (Zusatz von z. B. 10 g/L Kalkseife zu einer 1,5%igen Lösung). Seifenlösungen in einer Konzentration von 4 g/L und mehr werden durch denselben Zusatz nur noch wenig in ihrer Wirkung beeinträchtigt. Der Alterungsprozeß einer Seifenlösung beeinträchtigt deren Waschvermögen ebenfalls wesentlich.

III. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen der durch Einschalten von Sauerstoffbrücken entstehenden Abwandlungsprodukte von Seifen

Vorbemerkung

Wie bereits in der Einführung zur vorliegenden Arbeit erwähnt, können wasserunlösliche Alkohole durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in ihre Kohlenstoffkette in wasserlösliche Stoffe übergeführt werden. Dieselben werden als Aetheralkohole bezeichnet, sind aber für technische Zwecke stets in Form von Gemischen hergestellt worden.

So ist es z. B. möglich, aus Octylalkohol durch Anlagerung von 3 Molen Aethylenoxyd einen Alkohol darzustellen, welcher, wie Tetradecylalkohol, aus einer 14 Kohlenstoffatome zählenden Kette besteht. Im Gegensatz zu diesem läßt sich der neue Alkohol jedoch in Wasser lösen:

(I)	(II)
$CH_3\ (CH_2)_{13}\ OH$	$CH_3\ (CH_2)_7\ (C_2H_4O)_3\ OH$
Tetradecylalkohol	**Octyloxy-(aethoxy)$_2$-aethanol-(1)**
fest	flüssig
nicht löslich in Wasser	löslich in Wasser

Man hat diese in Erscheinung tretenden veränderten Löslichkeitsverhältnisse, welche an technischen Präparaten erkannt wurden, einer löslichmachenden Wirkung der Aethylenoxydgruppen (C_2H_4O) zugeschrieben[152]). In der Praxis werden diese Aetheralkohole, aus hydroxylhaltigen organischen Verbindungen und Aethylenoxyd hergestellt[153]), als Textilhilfsmittel verwendet. Ihre wässerigen Lösungen zeigen ein gutes Netz- und Schaumvermögen, zum Teil auch Waschwirkung[154]).

---

[152]) J. Stauff, l. c. (3); J. Hetzer, l. c. (4).
[153]) l. c. (8).
[154]) J. Hetzer, l. c. (4), 295

Auch der oben erwähnte Alkohol (II) zeigte, in wässeriger Lösung, ein bemerkenswertes Netz- und Schaumvermögen, während das Waschvermögen, wie erwartet, sehr gering war, da die in der Praxis verwendeten Präparate einerseits aus höher molekularen Alkoholen und andererseits durch Anlagerung einer bedeutend größeren Aethylenoxydgruppen-Zahl hergestellt sind.

Wenn die Wasserlöslichkeit eines Alkohols durch den geschilderten chemischen Eingriff (Aetheralkohole, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome in der Kette enthalten sollen, wie der mit ihnen verglichene Grundkörper, können allerdings nur durch Aufbau aus entsprechend niedriger molekularen Alkoholen dargestellt werden) auf eine solch bemerkenswerte Weise verändert wird, so erscheint auch die Vermutung berechtigt, daß eine einfache Seife, wie z. B. Natriumpalmitat, durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette einer ähnlichen Veränderung unterworfen sein wird: Die Löslichkeit in Wasser muß, bei festgesetzter Konzentration und Temperatur, zunehmen. Mithin wird die Mizellbildung erst bei höherer Konzentration, oder, falls diese als gleichbleibend angenommen wird, bei tieferer Temperatur einsetzen. Diese Tatsache wirkt sich auch auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der wässerigen Lösungen aus.

Um die Gesetzmäßigkeit dieser Aenderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften einer Seifenlösung, hervorgerufen durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette der Seife, zu betrachten, mußten Derivate, enthaltend 1, 2, 3 und 4 Brücken, dargestellt werden.

A. Die Darstellung der aetherfettsauren Natriumsalze

Die aetherfettsauren Natriumsalze, enthaltend 1 bis 4 Sauerstoffbrücken in der Kohlenstoffkette, mußten, je nach der Brükkenzahl, aus entsprechend niedriger molekularen Körpern durch Aufbau dargestellt werden. Ueber allgemeine Methoden, nach welchen dieser Aufbau erfolgen könnte, gibt die Literatur nur wenig Auskunft. Die jeweils als Grundlage benützten Literaturstellen sind bei den Einzelbeschreibungen erwähnt.

Uebersicht über die dargestellten aetherfettsauren Natriumsalze:

Ausgangsprodukt	Endprodukt
1. $CH_3\ (CH_2)_9\ OH$ Decylalkohol	$CH_3\ (CH_2)_9\ -O-\ CH_2COONa$ **Decyl-oxyessigsaures Na**
2. $CH_3\ (CH_2)_7\ OH$ Octylalkohol	$CH_3\ (CH_2)_7\ -O-\ CH_2CH_2\ -O-\ CH_2COONa$ **Octyloxy-aethoxyessigsaures Na**
3. $CH_3\ (CH_2)_{13}\ OH$ Tetradecylalkohol (Myristylalkohol)	$CH_3\ (CH_2)_{13}\ -O-\ CH_2COONa$ **Tetradecyl-oxyessigsaures Na**
4. $CH_3\ (CH_2)_{11}\ OH$ Dodecylalkohol (Laurylalkohol)	$CH_3\ (CH_2)_{11}\ -O-\ CH_2CH_2\ -O-\ CH_2COONa$ **Dodecyloxy-aethoxyessigsaures Na**
5. $CH_3\ (CH_2)_9\ OH$ Decylalkohol	$CH_3\ (CH_2)_9\ -O-\ CH_2CH_2\ -O-\ CH_2$ $\vert$ $NaOOCCH_2\ -O-\ CH_2$ **Decyloxy-aethoxy-aethoxy-essigsaures Na**
6. $CH_3\ (CH_2)_7\ OH$ Octylalkohol	$CH_3\ (CH_2)_7\ -O-\ CH_2CH_2\ -O-\ CH_2$ $\vert$ $NaOOCCH_2\ -O-\ CH_2CH_2\ -O-\ CH_2$ **Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethoxy-essigsaures Na**

Darstellung der aetherfettsauren Natriumsalze:

1. Natriumsalz der Decyloxyessigsäure

Reaktionsweg:[155-158])

$$CH_3\,(CH_2)_9\,ONa + Cl\,CH_2\,COOC_2H_5 \xrightarrow{(a)} CH_3\,(CH_2)_9\text{-}O\text{-}CH_2\,COOC_2H_5$$

Chloressigsäure-aethylester — Decyloxyessigsäure-aethylester

$$\downarrow (b)$$

$$CH_3\,(CH_2)_9\text{-}O\text{-}CH_2\,COONa$$

a) Decyloxyessigsäure-aethylester:

In einem mit Kühler, Tropftrichter und Rührvorrichtung versehenen Dreihals-Rundkolben wurde eine Lösung von 23 g Decylalkohol in 100 cm³ abs. Benzol mit 2,7 g Natrium in Form kleiner Stückchen unter Erwärmen portionenweise versetzt. Nach etwa 2 Stunden war alles Natrium gelöst und die Flüssigkeit erschien weiß getrübt. Unter Erwärmen des Kolbeninhalts zum Sieden wurden 17 g Chloressigsäure-aethylester während einer halben Stunde zugetropft. Dabei verlor das Gemisch die Trübung und färbte sich gelb. Nach 3 Stunden fortgesetzten Siedens wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsprodukt der Abkühlung überlassen. Hierauf wurde es in Eiswasser gegossen, in Aether aufgenommen und nach der üblichen Reinigungsoperation im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Sdp.$_{11}$ 145 bis 150°. Der Ester wurde mit methylalkoholischer KOH verseift, die Säure isoliert und im Vakuum fraktioniert destilliert. Sdp.$_{11}$ 162—166°. Ausbeute 15,1 g entspr. 48% d. Th.

Säure $C_{10}H_{21}$ -O- CH_2COOH

20,12 mg Subst. gaben 49,08 mg CO_2 und 29,83 mg H_2O

gef.	C	66,52%	H	11,03%	
ber.	C	66,69%	H	11,10%	$C_{12}H_{24}O_3$

---

155) Houben, Meth. d. org. Ch., 3. Aufl., III, 140.

156) Richter-Anschütz, Ch. d. Kohlenstoffverb., 12. Aufl. (Dialkylester der α-Oxysäuren).

157) W. Heintz, Ann. d. Physik **109**, 331 (1860); **111**, 155 (1860) (Aethoxyessigsäure).

158) A. Fölsing, B **17**, 484 (1884) (Aetherester der Glykolsäure).

b) Natriumsalz der Decyloxyessigsäure:

Die Säure wurde in das Natriumsalz übergeführt, welches in dünnen, farblosen Blättchen kristallisierte. Zur Analyse gelangte das Bariumsalz

$$\begin{matrix} C_{10}H_{21}\text{-O-}CH_2COO \diagdown \\ C_{10}H_{21}\text{-O-}CH_2COO \diagup \end{matrix} Ba$$

200,3 mg Subst. gaben
81,4 mg $BaSO_4$

gef. Ba 23,91%
ber. Ba 24,18% $C_{24}H_{46}O_6Ba$

2. Natriumsalz der Octyloxy-aethoxyessigsäure

Reaktionsweg:

$$CH_3\,(CH_2)_7\,OH \xrightarrow{(a)} \underset{\text{Octylbromid}}{CH_3\,(CH_2)_7\,Br} + \underset{\text{Mono - natrium - glykolat}}{NaO\,CH_2CH_2\,OH}$$

$$\downarrow (b)\ ^{159)}$$

$$\underset{\text{Octyloxy - aethanol -(1)}}{CH_3\,(CH_2)_7\text{-O-}CH_2CH_2\,OH}$$

$$CH_3\,(CH_2)_7\text{-O-}CH_2CH_2\,ONa + ClCH_2\,COOC_2H_5$$

$$\downarrow (c)$$

$$\underset{\text{Aethylester der Octyloxy-aethoxyessigsäure}}{CH_3\,(CH_2)_7\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2\,COOC_2H_5}$$

$$\downarrow (d)$$

$$C_8H_{17}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2\,COONa$$

---

159) M. H. Palomaa, B 35, 3299 (1902); B 42, 3876 (1909).

Vorbemerkung:

Es wurde zuerst versucht, den Aethylester der Octyloxyessigsäure durch Reduktion nach Bouveault-Blanc in den Octyloxyaethylalkohol überzuführen. Der Körper wurde dabei aber an der Stelle der Sauerstoffbrücke gespalten. Als Reaktionsprodukt wurde somit in der Hauptsache Octylalkohol erhalten.

a) Octylbromid:

6,0 g Phosphortribromid wurden in einem mit Kühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben unter oftmaligem Umschütteln mit 10 g Octylalkohol innert einer halben Stunde tropfenweise versetzt. Anschließend wurde das Gemenge während einer Stunde auf dem kochenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen. Nach Aufnehmen in Aether und erfolgter Reinigung wurde das Bromid der fraktionierten Destillation im Wasserstrahlvakuum unterworfen. Sdp.$_{12}$ 85°. Ausbeute 34,8 g entspr. 78,5% d. Th.

b) Octyloxy-aethylalkohol:

1,4 g Natrium wurden mit 16 g Aethylenglykol unter leichtem Erwärmen zur Reaktion gebracht. (Das Glykol muß, um die Bildung eines Mono-Natriumderivates zu ermöglichen, in großem Ueberschuß vorhanden sein.) Nach dem Erwärmen zum Siedepunkt des Glykols (Babotrichter) wurden in 2 Portionen 12 g Octylbromid eingetragen und die Reaktion während weiterer 3 Stunden in Gang gelassen. Nach Abkühlen des Gemisches und Abtrennen des Glykols wurde das Reaktionsprodukt wiederholt im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Sdp.$_{12}$ 119—122°. Ausbeute 4,1 g entspr. 38% d. Th.

20,53 mg Subst. gaben 51,79 mg CO_2 und 23,4 mg H_2O

gef.	C	68,84%	H	12,75%	
ber.	C	68,91%	H	12,73%	$C_{10}H_{22}O_2$

c) Aethylester der Octyloxy-aethoxyessigsäure:

10 g Octyloxy-aethylalkohol wurden in 40 cm^3 abs. Toluol gelöst und unter Erwärmen auf 130° allmählich mit 1,3 g Natrium versetzt. Hierauf wurden unter Rühren und lebhaftem Sieden des Gemisches 7 g Chloressigsäure-aethylester zugetropft und während 4 Stunden weiter auf dieser Temperatur gehalten. Das braunrote Reaktionsgemisch wurde, nach erfolgter Abkühlung, in Eiswasser gegossen, in Aether aufgenommen, gereinigt und destilliert. $Sdp._{11}$ 165—171°. Ausbeute 5,7 g entsprechend 38,1 % d. Th.

20,83 mg Subst. gaben 49,05 mg CO_2 und 19,90 mg H_2O

gef.	C	64,26 %	H	10,69 %	
ber.	C	64,60 %	H	10,78 %	$C_{14}H_{28}O_4$

d) Natriumsalz der Octyloxy-aethoxyessigsäure:

Es wurde auf dem Weg über das Kaliumsalz und die freie Säure erhalten, wobei die letztere nicht durch Destillation gereinigt werden konnte, da Zersetzung eintrat.

Zur Analyse gelangte das Bariumsalz

$$\left.\begin{array}{l} C_8H_{17}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2COO \\ C_8H_{17}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2COO \end{array}\right\rangle Ba$$

152.2 mg Subst. gaben 59,8 mg $BaSO_4$

gef. Ba 23,12 %
ber. Ba 22,89 % $C_{24}H_{46}O_8Ba$

3. Natriumsalz der Tetradecyloxyessigsäure

Reaktionsweg: vgl. (1)

$$CH_3\ (CH_2)_{13}\ ONa \xrightarrow{(a)} \underset{\text{Aethylester der Tetradecyloxyessigsäure}}{CH_3\ (CH_2)_{13}\text{-O-}\ CH_2\ COOC_2H_5}$$

$$\downarrow (b)$$

$$CH_3\ (CH_2)_{13}\text{-O-}\ CH_2\ COONa$$

a) Aethylester der Tetradecyloxyessigsäure:

Es wurde prinzipiell gleich verfahren, wie unter (1) beschrieben. 20 g in 100 cm³ abs. Toluols gelösten Tetradecylalkohols wurden durch Zugabe von 1,2 g Natrium in das Natriumalkoholat übergeführt und diesem bei 130° 12 g Chloressigsäure-aethylester zugetropft. Anschließend wurde die Reaktion noch während 5 Stunden fortgesetzt.

b) Natriumsalz der Tetradecyloxyessigsäure:

Der Ester wurde, ohne ihn durch Destillation zu reinigen, nach seiner Isolierung zuerst in das Kaliumsalz der Tetradecyloxyessigsäure, dieses in die freie Säure und letztere nach erfolgter Reinigung durch Behandlung mit wässerig-alkoholischer NaOH in das Natriumsalz übergeführt. Ausbeute 3,45 g entsprechend 12,6 % d. Th.

Zur Analyse gelangte das Bariumsalz.

$$\left.\begin{array}{l} C_{14}H_{29}\text{-O-}\ CH_2\ COO \\ C_{14}H_{29}\text{-O-}\ CH_2\ COO \end{array}\right\rangle Ba \quad 62{,}3 \text{ mg Subst.gaben} 21{,}7 \text{mg } BaSO_4$$

gef. Ba 20,50 %
ber. Ba 20,19 % $C_{32}H_{62}O_6Ba$

4. Natriumsalz der Dodecyloxy-aethoxessigsäure

Reaktionsweg: vgl. (2)

$$CH_3\ (CH_2)_{11}\ OH \xrightarrow{(a)} \underset{\text{Dodecylbromid}}{CH_3\ (CH_2)_{11}Br} + NaO\ CH_2CH_2OH$$

$$\downarrow (b)$$

$$\underset{\text{Dodecyloxy-aethanol-(1)}}{CH_3\ (CH_2)_{11}\ \text{-O-}\ CH_2CH_2\ OH}$$

$$CH_3\ (CH_2)_{11}\ \text{-O-}\ CH_2CH_2\ ONa + ClCH_2\ COOC_2H_5$$

$$\downarrow (c)$$

$$\underset{\text{Aethylester der Dodecyloxy-aethoxyessigsäure}}{C_{12}H_{25}\ \text{-O-}\ CH_2CH_2\ \text{-O-}\ CH_2\ COOC_2H_5}$$

$$\downarrow (d)$$

$$C_{12}H_{25}\ \text{-O-}\ CH_2CH_2\ \text{-O-}\ CH_2\ COONa$$

a) Dodecylbromid:

In einem mit Kühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden, unter Erwärmen auf dem Wasserbad und oftmaligem Umschütteln, 24,3 g Phosphortribromid innert einer halben Stunde mit 50 g Dodecylalkohol tropfenweise versetzt. Die Reaktion verlief bedeutend träger als beim Octylalkohol. Nach beendigter Alkoholzugabe wurde noch während 1½ Stunden auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, hierauf abgekühlt und das Reaktionsgemisch in 300 cm^3 Eiswasser gegossen. Nach Aufnehmen in Aether und erfolgter Reinigung wurde das Bromid im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. $Sdp._{16}$ 151—152°. Ausbeute 51,8 g entspr. 67% d. Th.

b) Dodecyloxy-aethanol-(1):

Es wurde nach 2 b) verfahren: 4,6 g Natrium wurden unter leichtem Erwärmen zu 55 g Aethylenglykol gegeben und nach beendigter Reaktion zum Siedepunkt des Glykols erwärmt. Hierauf wurden 50 g Dodecylbromid innert 3 Stunden portionenweise zugesetzt und nach Ablauf von weiteren 3 Stunden die Reaktion abgebrochen. Nach Abtrennen des Glykols wurde der Alkohol im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Sdp.$_{12}$ 171—178°. Ausbeute 13,6 g entspr. 29,6 % d. Th.

c) Natriumsalz der Dodecyloxy-aethoxy-
d) essigsäure:

9,0 g des Dodecyloxy-aethylalkohols, gelöst in 60 cm³ abs. Toluol, wurden durch Zugabe von 0,8 g Natrium in das Natriumalkoholat übergeführt und dasselbe in der bekannten Weise bei 130° mit 4,9 g Chloressigsäure-aethylester kondensiert. Nach Isolierung des Esters wurde dieser in das Kaliumsalz, hierauf in die freie Säure und diese nach Reinigung in das Natriumsalz übergeführt. Ausbeute an freier Säure 4,65 g entspr. 41,2 % d. Th.

Zur Analyse gelangte das Bariumsalz

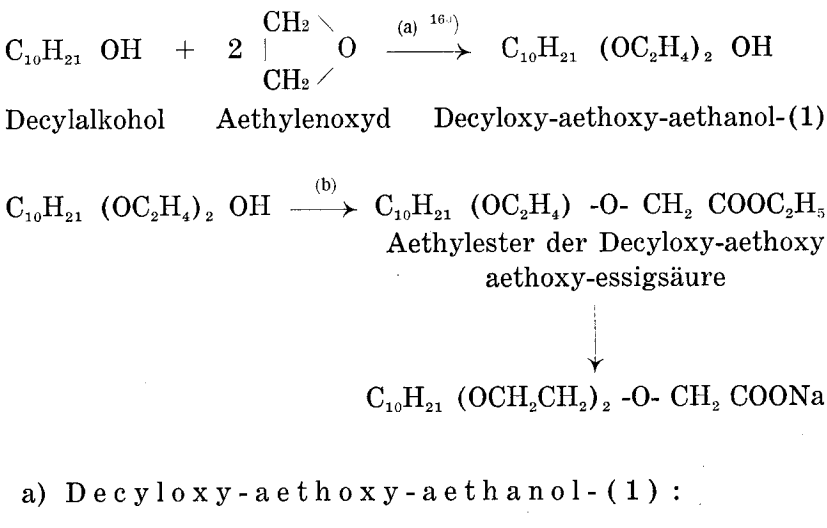
$$\left.\begin{array}{l} C_{12}H_{25}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2COO \\ C_{12}H_{25}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-}CH_2COO \end{array}\right\rangle Ba$$

141,4 mg Subst. gaben 47,2 mg $BaSO_4$

gef. Ba 19,64%
ber. Ba 19,29% $C_{32}H_{62}O_8Ba$

5. Natriumsalz der Decyloxy-aethoxy-aethoxy-essigsäure

Reaktionsweg:



a) Decyloxy-aethoxy-aethanol-(1):

An Stelle des stufenweisen Aufbaus über Decylbromid, Decyloxy-aethanol-(1), und Wiederholung über das Decyloxy-aethylbromid wurde versucht, den gewünschten Alkohol auf direktem Weg durch Anlagerung von 2 Molen Aethylenoxyd an Decylalkohol darzustellen. Diese Methode, zu Aetheralkoholen zu gelangen, findet sich, abgesehen von der erwähnten Patentschrift[160]), an verschiedenen Literaturstellen[161-164]).

Versuche, die Reaktion im offenen Gefäß entweder durch Einleiten der entsprechenden Menge gasförmigen Aethylenoxyds bei Zimmertemperatur und nachfolgendes vorsichtiges Erwärmen auf 120° unter kräftigem Rühren oder durch Zugabe des Aethylenoxyds in flüssiger Form und langsames Erwärmen herbeizuführen, wobei der Alkohol

---

160) D. R. P. 605 973 (1934) I. G. Farbenindustrie A. G.

161) D. R. P. 580 075 (1933) I. G. Farbenindustrie.

162) L. Palfray, S. Sabetay und A. Halasz, c. r. **208**, 289 (1939).

163) F. P. 850 702 (1939); C **1940**, II, 843 Böhme Fettchemie.

164) l. c. (155), 224.

nicht in einem Lösungsmittel zerteilt vorlag, blieben ohne nennenswerten Erfolg.

Es wurde daher dazu übergegangen, das Gemisch im Drehautoklaven zu behandeln:

Ein gekühltes Gemenge von 50 g Decylalkohol, 35 g Aethylenoxyd (ca. 2½ Mol) und 0,5 g NaOH 40° Bé, welches zur Beschleunigung der Reaktion dient (es kann an dessen Stelle auch Schwefelsäure verwendet werden), gelangte in den vorgekühlten Autoklaven. Beim Erwärmen auf 130° stieg der Druck alsbald auf ca. 20 At. an, um im Verlauf von ca. 1 Stunde, unter Steigerung der Temperatur auf 145°, auf Atmosphärendruck abzusinken. Das zähflüssige, braungrüne Reaktionsprodukt wurde alsdann der wiederholten Destillation im Wasserstrahlvakuum unterworfen. Die erste Fraktionierung lieferte vier deutlich unterscheidbare Anteile:

a_1:	Sdp.$_{11}$ 125—140°	Decylalkohol
a_2:	Sdp.$_{11}$ 143—155°	Mono-additionsprodukt von Decylalkohol - Aethylenoxyd (vorwiegend)
a_3:	Sdp.$_{11}$ 162—178°	Di-additionsprodukt von Decylalkohol - Aethylenoxyd (vorwiegend)
a_4:	Rückstand, enthaltend höher siedende Bestandteile.	

Die Fraktion a_3 wurde einer wiederholten Destillation unterworfen, und ein bei 170—175°$_{11\ mm\ Hg}$ übergehender Anteil gelangte zur Analyse:

4,049 mg Subst. gaben 10,079 mg CO_2 und 4,376 mg H_2O

gef.	C	67,89%	H	12,09%	
ber.	C	68,24%	H	12,27%	$C_{14}H_{30}O_3$

Eine aus dem Rückstand (a_4) bei 215—220°$_{11\ mm}$ herausdestillierte Fraktion enthielt 58,83% C und 10,97% H, war also so sauerstoffreich, daß sie nicht durch Anlagerung einer entsprechend großen Anzahl Aethylenoxydgruppen entstanden sein konnte. Ueber die mutmaßliche Zusam-

mensetzung dieser Fraktion und damit auch der im Rückstand enthaltenen Anteile überhaupt (letzterer erstarrte in den meisten Fällen nach der Abkühlung), welche beide wasserlöslich waren und ein erhebliches Schaum- und Netzvermögen aufwiesen, konnte nichts ausgesagt werden. Es war lediglich die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß eine teilweise Dehydrierung in der Aethylenoxydgruppen-Kette, vielleicht unter der katalytischen Wirkung der Gefäßwand, stattgefunden hatte, wobei unter Umständen eine weitere Bildung peroxydartig gebundener Sauerstoffbrükken erfolgt war. Oder es war eine Polymerisation des Aethylenoxyds an sich erfolgt, wofür der relativ große Anteil unzersetzten Alkohols im Reaktionsgemisch sprechen würde. Das dem Autoklaven entnommene Reaktionsgemisch hatte durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

9—10% nicht umgesetzter Alkohol
11—12% Mono - additionsprodukt
11% Di - additionsprodukt
ca. 70% Rückstand

b) Natriumsalz der Decyloxy-aethoxy-aethoxyessigsäure:

15 g des Decyloxy-aethoxy-aethanols, gelöst in 75 cm³ abs. Toluol, wurden mit 1,4 g Natrium in das Natriumalkoholat übergeführt und bei 130° in der bekannten Weise mit 7,5 g Chloressigsäure-aethylester kondensiert. Die Reaktionszeit betrug 7 Stunden. Der Ester wurde nach seiner Isolierung über das Kaliumsalz in die freie Säure umgesetzt ($C_{10}H_{21}$ -O- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -O- CH_2COOH). Ausbeute 3,55 g entsprechend 18 % d. Th. Dieselbe wurde nach erfolgter Reinigung in das Natriumsalz übergeführt. Zur Analyse gelangte das Bariumsalz

$$\begin{matrix} C_{10}H_{21} - (OC_2H_4)_2 - O - CH_2COO \diagdown \\ C_{10}H_{21} - (OC_2H_4)_2 - O - CH_2COO \diagup \end{matrix} Ba$$

93,4 mg Subst. gaben 29,8 mg $BaSO_4$

gef. Ba 18,77 %
ber. Ba 18,45 % $C_{32}H_{62}O_{10}Ba$

6. Natriumsalz der Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethoxyessigsäure

Reaktionsweg:

$$\underset{\text{Octyl-alkohol}}{C_8H_{17}\,OH} \xrightarrow{(a)} \underset{\text{Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethanol-(1)}}{C_8H_{17}\text{-}(OCH_2CH_2)_3\,OH} \xrightarrow{(b)}$$

$$C_8H_{17}\text{-}(OCH_2CH_2)_3\text{-}O\text{-}CH_2\,COOC_2H_5 \longrightarrow C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_3\text{-}O\text{-}CH_2COONa$$

a) Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethanol-(1):

Der Aetheralkohol wurde nach der unter (5a) beschriebenen Methode dargestellt:

50 g Octylalkohol, 55 g Aethylenoxyd (etwas über 3 Mol) und 0,5 g NaOH 40° Bé wurden im Drehautoklaven auf 150° erwärmt. Der Druck, welcher rasch auf ca. 20 At. gestiegen war, sank innert einer Stunde auf Atmosphärendruck. Nach wiederholter Fraktionierung des ursprünglich dunkelgrünen Reaktionsgemisches im Wasserstrahlvakuum konnte eine Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 148—152° isoliert werden, deren Zusammensetzung dem gewünschten Alkohol ziemlich gut entsprach:

3,399 mg Subst. gaben 8,05 mg CO_2 und 3,41 mg H_2O

gef.	C	64,60 %	H	11,56 %	
ber.	C	64,08 %	H	11,53 %	$C_{14}H_{30}O_4$

Oberhalb 160°$_{12\,mm}$ übergehende Fraktionen enthielten, ähnlich, wie dies bei der Anlagerung von Aethylenoxyd an Decylalkohol beobachtet wurde, sehr viel Sauerstoff, während tiefer siedende Fraktionen als Mono- und Di-Additionsprodukte des Aethylenoxyds an Octyalkohol oder als deren Gemische angesehen werden mußten.

Ausbeute 8,5 g entsprechend 10,2 % d. Th.

b) Natriumsalz der Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethoxyessigsäure:

6,0 g des Alkohols, gelöst in 40 cm³ abs. Toluol, wurden durch Zugabe von 0,5 g Natrium in das Natriumalkoholat

übergeführt und bei 130° in der üblichen Weise mit 2,8 g Chloressigsäure - aethylester kondensiert. Nach erfolgter Reinigung wurde der erhaltene Ester über das Kaliumsalz in die freie Säure (C_8H_{17}-$(OC_2H_4)_3$-O-CH_2COOH) und dieselbe nach Isolierung in das Natriumsalz umgewandelt.

Ausbeute an freier Säure 1,9 g entsprechend 23,2 % d. Th.

Zur Analyse gelangte das Bariumsalz

C_8H_{17} -$(OC_2H_4)_3$ -O- CH_2COO ⟍
Ba
C_8H_{17} -$(OC_2H_4)_3$ -O- CH_2COO ⟋

131,3 mg Subst. gaben 38,7 mg $BaSO_4$

gef. Ba 17,34 %
ber. Ba 17,69% $C_{32}H_{62}O_{12}Ba$

B. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wässeriger Lösungen von aetherfettsauren Natriumsalzen

Vorerst wurde versucht, die für Natriumlaurat und dessen Abwandlungsprodukte geltenden Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, was aber wegen des an sich schon geringen Emulgiervermögens von Natriumlaurat zu einer unvollständigen Betrachtungsweise führte. Die in diesem Rahmen gemachten Beobachtungen seien deshalb am Schluß dieses Kapitels aufgeführt.

Alsdann wurden die Untersuchungen auf Natriumpalmitat und dessen Derivate übertragen, worüber nachfolgend eine Zusammenstellung gegeben werden soll.

1. Die Eigenschaften wässeriger Lösungen von aetherfettsauren Natriumsalzen auf der Basis Natriumpalmitat (C_{16}).

Es wurden die folgenden, vom Natriumpalmitat sich ableitenden Seifen untersucht:

I.	CH_3 $(CH_2)_{14}$ COONa		**Na - Palmitat**
II.	CH_3 $(CH_2)_{13}$ -O- CH_2COONa	1 O-	**Tetradecyloxyessigsaures Na**

III. $CH_3(CH_2)_{11}$-O-CH_2	2 O-	**Dodecyloxy-aethoxy essigsaures Na**
$NaOOCCH_2$-O-CH_2		
IV. $CH_3(CH_2)_9$-O-CH_2CH_2-O-CH_2	3 O-	**Decyloxy-aethoxy aethoxy essigsaures Na**
$NaOOCCH_2$-O-CH_2		
V. $CH_3(CH_2)_7$-O-CH_2CH_2-O-CH_2	4 O-	**Octyloxy-aethoxy-aethoxy-aethoxy-essigsaures Na**
$NaOOCCH_2$-O-CH_2CH_2-O-CH_2		

a) Die Oberflächenspannung:

Die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde nach der Ringabreißmethode mit dem Tensiometer von Lecomte-du-Nouy vorgenommen (vgl. exp. Teil I, 1).

Tabelle 21

Oberflächenspannung der 0,2%igen wässerigen Lösungen in Dyn/cm. Ringabreißmethode

Seife		Oberflächenspannung in Dyn/cm bei:			
Anzahl C-At.	O-Brücken	20°	50°	70°	90°
16	0	36,8	27,2	24,4	23,5
16	1	42,6	25,8	24,4	26,4
16	2	33,4	31,4	31,0	29,9
16	3	27,5	28,2	29,0	30,6
16	4	37,0	37,0	37,5	39,5
dest. Wasser		73,0	68,0	64,4	61,6

Die Werte wurden, wie oben, in Oberflächenaktivitäten umgerechnet:

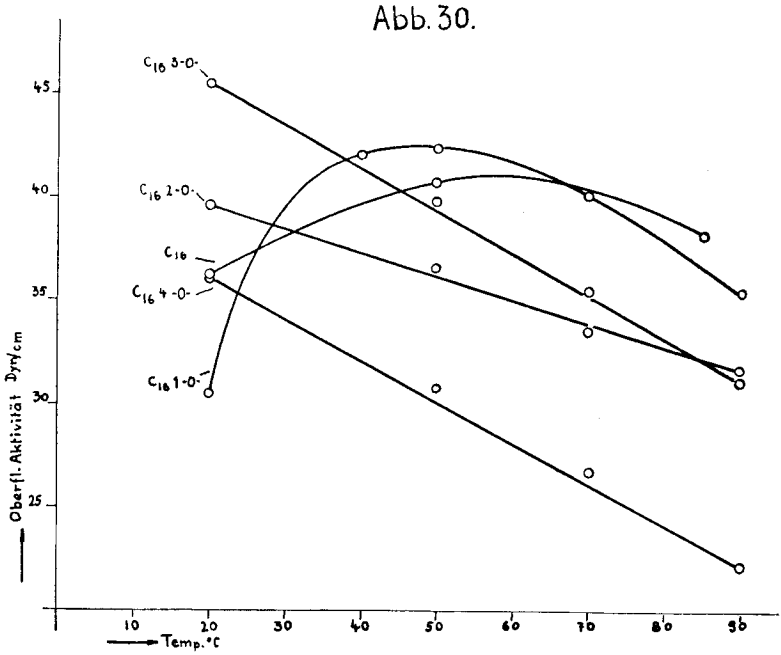
Tabelle 22

Oberflächenaktivität der 0,2%igen wässerigen Lösungen in Dyn/cm

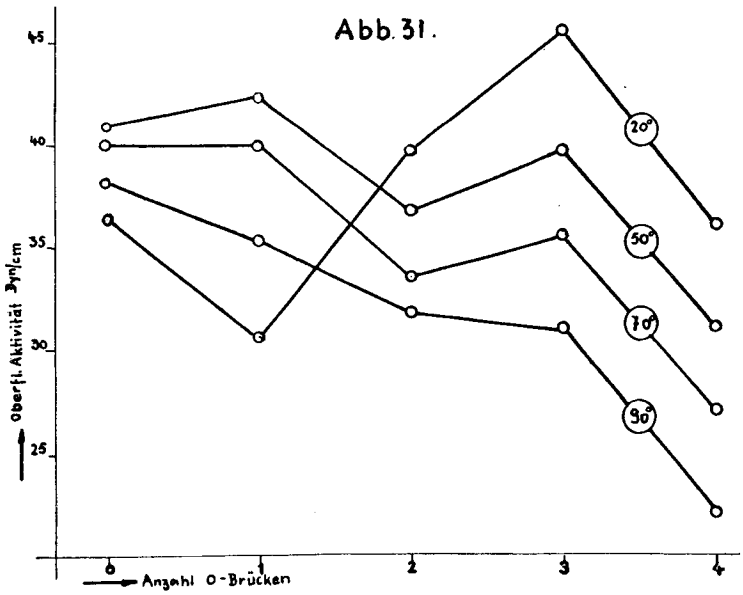
Seife		Oberflächenaktivität in Dyn/cm bei:			
Anzahl C-At.	O-Brücken	20°	50°	70°	90°
16	0	36,2	40,8	40,0	38,1
16	1	30,4*	42,2	40,0	35,2
16	2	39,6	36,6	33,4	31,7
16	3	45,5	39,8	35,4	31,0
16	4	36,0	31,0	26,9	22,1

* bei 40° = 42,0 Dyn/cm

Zu Tabelle 22 vgl. Abb. 30 und 31.



Oberflächenaktivität 0,2%iger Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der Temperatur



Oberflächenaktivität 0,2%iger Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der O-Brückenzahl

Durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette des Natriumpalmitats verschiebt sich die maximale Oberflächenaktivität, mit zunehmender Brückenzahl, nach tieferen Temperaturen hin.

b) Das Netzvermögen:

Das Netzvermögen wurde durch Messung der Netzzeit an 0,05%igen wässerigen Lösungen nach der Eintauchmethode bestimmt (vgl. exp. Teil I, 2).

Tabelle 23

Netzzeit bei 0,05%igen wässerigen Lösungen in Sek.

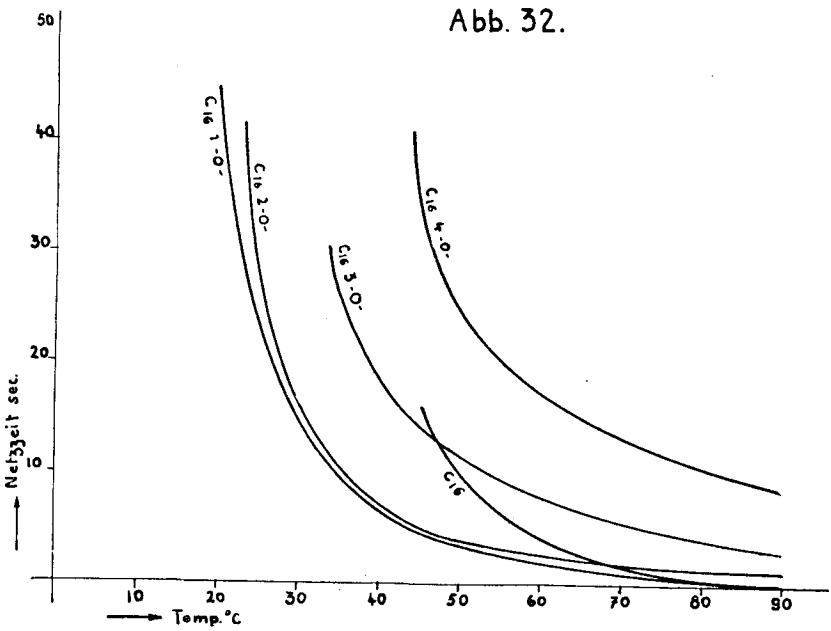
Seife		Netzzeit in Sekunden bei				
Anzahl C-At.	O-Brücken	20°	45°	60°	70°	90°
16	0	—	16,0	—	1,6	aug.
16	1	45	4,6	3,4	1,2	„
16	2	140	4,6	3,4	2,0	1,2
16	3	—	13,9	8,6	5,4	2,9
16	4	660	34,0	17,0	13,0	8,5

Zu Tabelle 23 vgl. Abb. 32 und 33.

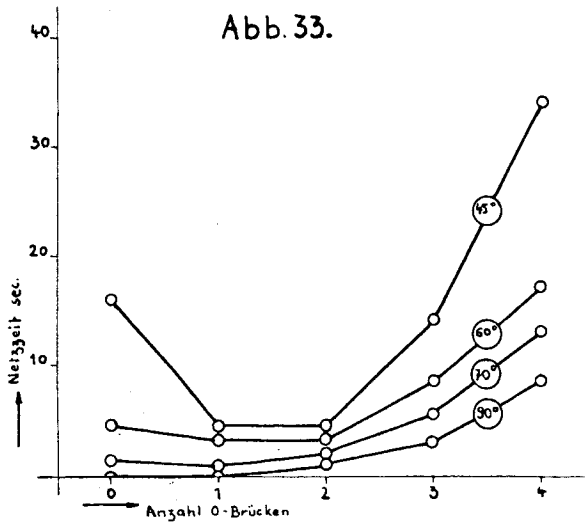
Durch Einschalten von 1 und 2 Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette des Natriumpalmitats wird die Netzzeit der 0,05%igen Lösung, besonders bei 45° und 60° herabgesetzt. Mit Zunahme der Brückenzahl auf 3 und 4 steigt auch die Netzzeit wieder an und ist schließlich auch bei 45 bis 70° wesentlich größer als diejenige einer 0,05%igen Palmitatlösung.

c) Das Schaumvermögen:

Zur Charakterisierung des Schaumvermögens der wässerigen Lösungen wurden die jeweils nach 1 Min. gemessenen Schaumzahlen verglichen. Die Bestimmung der



Netzvermögen 0,05% Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der Temperatur



Netzvermögen 0,05% Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der O-Brückenzahl

Schaumzahl wurde mittels der früher beschriebenen Anordnung durchgeführt. (Vgl. exp. Teil I, 3.)

Tabelle 24

Schaumzahlen der 0,2%igen wässerigen Lösungen von aetherfetten Natriumsalzen (C_{16})

Seife		nach 1 Min. gemessene Schaumzahl bei			
Anzahl C-At.	O-Brücken	30°	50°	60°	80°
16	0	0,4	0,7	0,8 **)	0,8
16	1	0,5	1,3	1,3	1,5
16	2	1,7	1,8	1,6	0,9
16	3	0,5	1,5	1,3	0,7
16	4	0,1 *)	0,2	0,0	0,0

*) bei 20° = 0,0; bei 40° = 0,5. **) bei 70° = 1,0.

Während bei Einschalten von nur einer Sauerstoffbrücke in die Kohlenstoffkette des Natriumpalmitats das Schaumvermögen der wässerigen Lösung auch bei 50 und 60° verbessert erscheint, wird mit zunehmender Brückenzahl einerseits die optimale Schaumzahlbeständigkeit nach tieferen Temperaturen hin verschoben und andererseits eine fortschreitende Abnahme derselben bewirkt.

d) Das Emulgiervermögen:

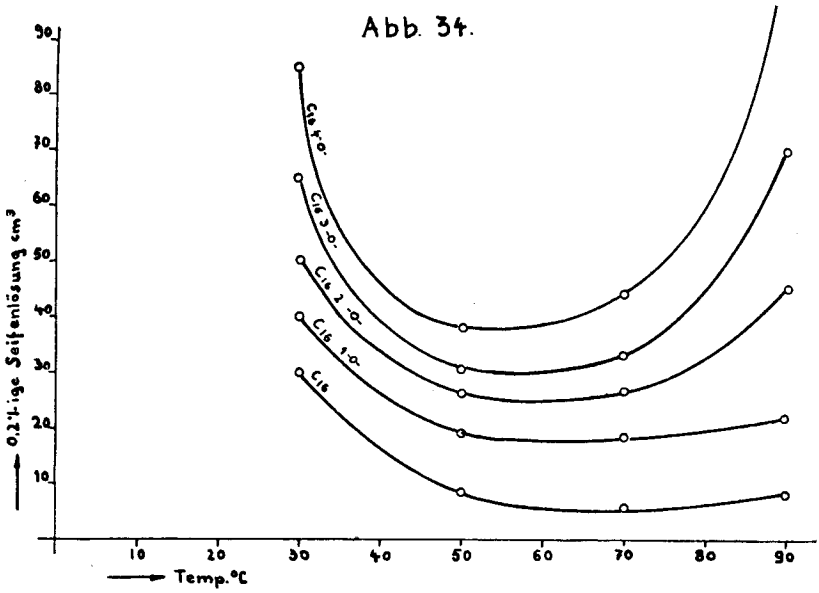
Die Messungen wurden nach der oben angewandten neuen Methode durchgeführt. (Vgl. exp. Teil I, 4 b.)

Tabelle 25

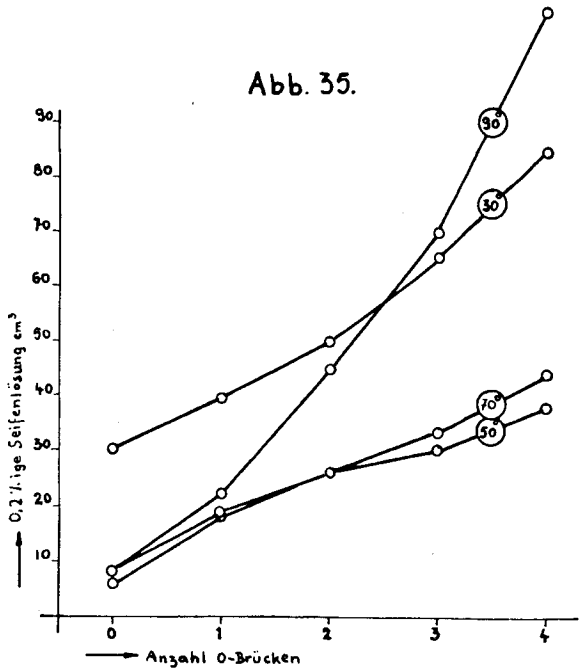
Emulgiervermögen der 0,2%igen Lösungen aetherfettsaurer Natriumsalze (C_{16})

Seife		Zur Emulgierung notw. Seifenmenge cm³			
Anzahl C-At.	O-Brücken	30°	50°	70°	90°
16	0	30	8	6	8
16	1	40	19	18	22
16	2	50	26	26	45
16	3	65	30	33	70
16	4	85	38	44	110

Zu Tabelle 25 vgl. Abb. 34 und 35.



Emulgiervermögen 0,2%iger Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der Temperatur
(zur Emulgierung notwendige Lösungsmenge)



Emulgiervermögen 0,2%iger Lösungen v. ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der O-Brückenzahl

(zur Emulgierung notwendige Lösungsmenge)

Durch Einführen von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette des Natriumpalmitats nimmt das Emulgiervermögen der 0,2%igen wässerigen Lösung im ganzen Temperaturbereich von 30 bis 90° ab.

Das Optimum des Emulgiervermögens der wässerigen Lösungen verschiebt sich mit steigender Sauerstoffbrücken-Zahl nach tieferen Temperaturen hin.

e) Das Waschvermögen:

Die Waschversuche wurden nach dem Tauchverfahren (exp. Teil II, 4 b) unter Anwendung der „Ciba"-Beschmutzung durchgeführt. Die Bedingungen wurden gleich gewählt, wie sie unter II, 4 b angegeben waren:

Temperatur	50°, 75°
Waschdauer	15 Min.
Spüldauer	3 Min.
Flottenlänge	100 cm³
Konzentration	0,2 %
Tauchzahl	30/Min.

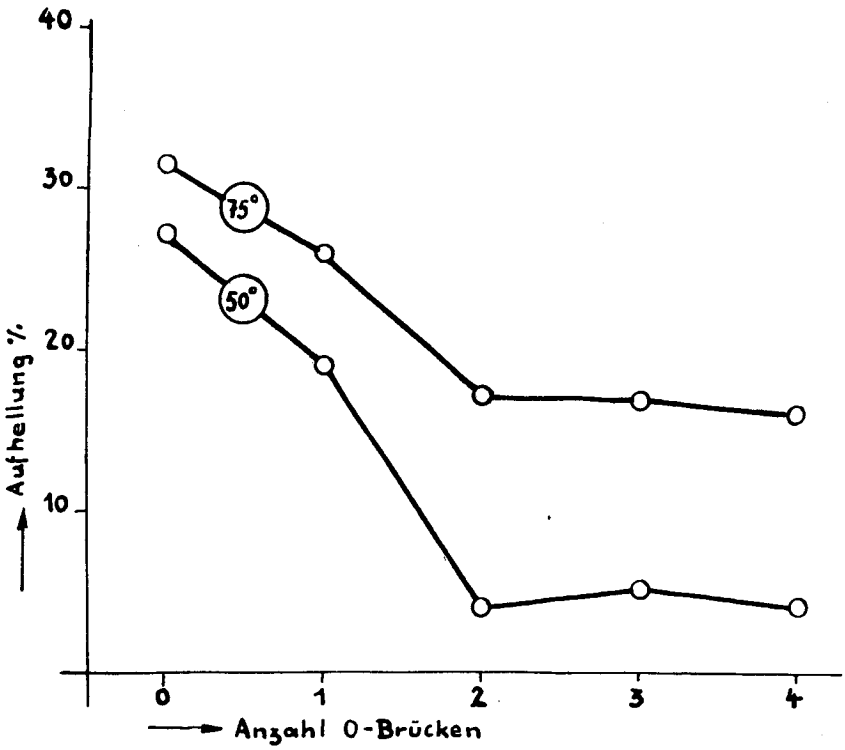
Tabelle 26

Waschvermögen aetherfettsaurer Natriumsalze in 0,2%iger wässeriger Lösung

Seife		Temperatur	Aufhellung
Anzahl C-At.	O-Brücken	° C	(B—A)
16	0	50	27,0
16	0	75	31,5
16	1	50	19,0
16	1	75	26,0
16	2	50	4,0
16	2	75	17,0
16	3	50	5,0
16	3	75	17,0
16	4	50	4,0
16	4	75	16,0

Zu Tabelle 26 vgl. Abb 36.

Abb. 36.



Waschvermögen 0,2%iger Lösungen von ätherfettsauren Na-Salzen C_{16} in Abhängigkeit von der O-Brückenzahl

Das Waschvermögen der 0,2%igen Lösungen sinkt mit steigender Brückenzahl sowohl bei 50 als auch bei 75° ziemlich rasch bis zu einem Wert, welcher sich nicht mehr meßbar ändert.

2. Die Eigenschaften wässeriger Lösungen von aetherfettsauren Natriumsalzen auf der Basis Natriumlaurat (C_{12})

Es wurden die folgenden, vom Natriumlaurat sich ableitenden Seifen untersucht:

I. $CH_3\,(CH_2)_{10}\,COONa$ — **Laurinsaures Natrium**

II. $CH_3\,(CH_2)_9\text{-O-}CH_2COONa$ — 1 O- **Decyloxyessigsaures Na**

III. $CH_3\,(CH_2)_7\text{-O-}CH_2$ / $NaOOC\text{-}CH_2\text{-O-}CH_2$ — 2 O- **Ocxyloxy-aethoxy-essigsaures Na**

a) Die Oberflächenspannung:

Die Messungen wurden ebenfalls nach der Ringabreißmethode durchgeführt.

Tabelle 27

Oberflächenaktivität der 0,2%igen wässerigen Lösungen in Dyn/cm

Seife		Oberflächenaktivität in Dyn/cm bei		
Anzahl C-At.	O-Brücken	20°	50°	85°
12	0	47,0	40,5	31,7
12	1	39,0	30,0	28,6
12	2	34,0	27,5	17,8

Durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette des Natriumlaurats wird die Oberflächenaktivität der 0,2%igen wässerigen Lösungen stark herabgesetzt.

b) Das Netzvermögen:

Das Netzvermögen wurde durch Messung der Netzzeit nach der Eintauchmethode bestimmt. Konz. der Lösungen 0,05 Prozent.

Tabelle 28

Seife		Netzzeit in Sekunden bei		
Anzahl C-At.	O-Brücken	20°	45°	90°
12	0	41,0	9,0	2,0
12	1	110	10,0	4,2
12	2	720	110	75

Durch Einschalten von Sauerstoffbrücken wird das Netzvermögen des Natriumlaurats stark herabgesetzt.

c) Das Schaumvermögen:

Die Schaumzahlbeständigkeit der 0,2%igen wässerigen Lösungen wurde durch Messung der jeweils nach 1 Min. erreichten Schaumzahl ermittelt. (Vgl. exp. Teil, I, 3.)

Tabelle 29

Schaumzahlen der 0,2%igen Lösungen

Seife		nach 1 Minute gem. Schaumzahl bei		
Anzahl C-At.	O-Brücken	30°	50°	80°
12	0	2,0	0,3	0,0
12	1	1,8	1,1	0,1
12	2	0,6	0,0	0,0

Durch Einschalten von einer Sauerstoffbrücke wird das Schaumvermögen bei 50° verbessert, eine Tatsache, die in ähnlichem Sinn bei den Abwandlungsprodukten des Natriumpalmitats beobachtet werden konnte. Die zweite Brücke ruft hingegen eine starke Herabsetzung des Schaumvermögens auch bei 30° hervor.

Das Waschvermögen des Natriumlaurats wird durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in dessen Kohlenstoffkette, wie an Hand orientierender Versuche festgestellt werden konnte, noch weiter herabgesetzt.

3. Zusammenfassung

1) Beim Einführen von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette des Natriumpalmitats beobachtet man allgemein eine Verschiebung der optimalen Kapillaraktivität der 0,2%igen wässerigen Lösungen nach tieferen Temperaturen hin, mit steigender Anzahl der Sauerstoffbrücken.

   Desgleichen verschiebt sich auch das Optimum des Emulgiervermögens dieser Lösungen nach tieferen Temperaturen hin.

   Das Waschvermögen sinkt mit zunehmender Brükkenzahl bis zu einem Wert, welcher sich nicht mehr merklich ändert.

   Die Wasserlöslichkeit dieser Körper wird mit steigender Brückenzahl erhöht.

2) Dasselbe folgt, wenn auch nicht so deutlich, aus den Untersuchungen an den Derivaten des Natriumlaurats.

3) Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Eigenschaften wässeriger Lösungen von Natriumseifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{16}), wenn man dieselben, begonnen bei Natriumpalmitat, in der Richtung nach Natriumlaurat hin verfolgt. (Vgl. exp. Teil I; II, 4b.) Auch hier nimmt die Wasserlöslichkeit mit dem Kürzerwerden der Kohlenstoffkette zu.

4) Aus dem oben Ausgeführten ergibt sich, daß durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette einer Seife ein der Verkürzung dieser Kette ähnlicher Effekt erzielt wird, was eng mit der Zunahme der Wasserlöslichkeit der betreffenden Körper zusammenhängt.

   Es wird damit also auch jene Konzentration, welche mit der Erscheinung der kolloid- und kapillarchemischen Eigenschaften verbunden ist, nach tieferen Temperaturen hin verschoben.

IV. Gesamtübersicht

1. Die wässerigen Lösungen von Seifen der Fettsäurereihe (C_{12}—C_{20}) wurden auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften (Oberflächenaktivität, Netz-, Schaum- und Emulgiervermögen) im Temperaturbereich von 20 bis 90° untersucht und Beziehungen zwischen der Kohlenstoffkettenlänge der gelösten Seife und ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften aufgestellt.

2. Es wurde ein Apparat zur Messung des Waschvermögens von Seifenlösungen und anderen Flüssigkeiten konstruiert, welcher gestattet, während des Waschprozesses alle mechanischen Einflüsse auszuschalten.

3. Das Waschvermögen verschiedener Seifenlösungen wurde im Bereich von 20 bis 90° gemessen und es wurde versucht, Beziehungen zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Lösungen und deren Waschvermögen aufzustellen.

4. Es wurden Untersuchungen über den Einfluß von Seifenkonzentration, Hartwasser, Kalkseife und Alter der Seifenlösung auf das Waschvermögen ausgeführt.

5. Es wurde gezeigt, daß durch Einschalten von Sauerstoffbrücken in die Kohlenstoffkette einer Seife die Eigenschaften ihrer wässerigen Lösung in einer bestimmten Richtung verändert werden, wobei ein der Verkürzung der Kohlenstoffkette ähnlicher Effekt festzustellen ist.

Curriculum vitae

Ich, Max Werner Schuler, wurde am 9. Oktober 1917 als Sohn des Max Schuler und der Hilda geborene Funck in Kreuzlingen (Thurgau) geboren. Daselbst besuchte ich die Primar- und Sekundarschule, um im Frühjahr 1933 in die Gymnasialabteilung der Kantonsschule Trogen einzutreten. Im Herbst 1936 legte ich die Maturitätsprüfung ab und begann hierauf mit meinem Studium an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Im Januar 1941 erhielt ich das Diplom und begann im Herbst 1941 mit der vorliegenden Arbeit.