

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

408

bearbeitet von RÜDIGER STAFFEL

Gliederung des Vortrages:

- I. Eigenschaften der Tenside
- II. Wirkungsweisen der Tenside
- III. Tensidklassen
- IV. Herstellung der Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die durch das Vorhandensein eines hydrophilen als auch eines hydrophoben Molekülteils gekennzeichnet sind. Es werden unter diesem Begriff Stoffe, unabhängig von ihrer chemischen Struktur, zusammengefaßt. Die Tenside sind keine exakt definierte Stoffklasse. Der hydrophile Molekülbereich enthält polare Gruppen, die eine hohe Affinität zu Wasser besitzen, wohingegen der lipophile, und damit hydrophobe, Teil i.d.R. aus Kohlenwasserstoffverbindungen besteht. Dieser Bereich besitzt eine hohe Affinität zu Fetten und Ölen. Der amphiphile Molekülaufbau ermöglicht diesen grenzflächenaktiven Substanzen als Vermittler zwischen Fett- und Wasserphase zu fungieren.

Aus dieser Vermittlerrolle und der Grenzflächenaktivität der Tenside resultiert ein breit gefächertes Anwendungsspektrum. Elementare biologische Prozesse sind auf die Existenz von Grenzflächen und die kontrollierte Herabsetzung der Grenzflächenspannung angewiesen. Als Beispiele seien hier nur die Abgrenzung der Zellen gegenüber dem Medium bzw. der selektive Transport durch die Zellmembran und die Vorbereitung der Nahrungsfette für den metabolischen Abbau im Verdauungstrakt der tierischen Organismen zu nennen.

Im Haushalt und in der Technik werden sowohl natürliche als auch synthetische Tenside verwendet. Sie sind Bestandteile von Waschmitteln, Kosmetika, Haushalts- und Industriereinigern. Bei der Bearbeitung von Textilien und Leder, in der Papierindustrie, bei der Erdölförderung, bei der Metallverarbeitung sowie bei der Farb- und Kunststoffherstellung und in der Lebensmittelindustrie macht man sich ihre Eigenschaften zunutze.

Die Begriffe Waschmittel und Tenside werden im allgemeinen Sprachgebrauch häufig als Synonyma betrachtet; aber Tenside sind keine

Waschmittel. Sie stellen lediglich einen Hauptbestandteil der Waschmittel dar, der für die Emulgier-, Dispergier- und Netzwerkung verantwortlich ist.

Tenside sind keine rein anthropogene Erfindung. Obwohl die Weltproduktion an synthetischen Tensiden ein immenses Ausmaß erreicht hat, übersteigt allein die natürliche Gallensäureproduktion (Gallensäuren dienen als Emulgatoren für Nahrungsfette bei der Verdauung) von ca. 100.000 t pro Tag - durch eine Weltbevölkerung von 5 Milliarden Menschen - die industrielle Tensidsynthese.

I. EIGENSCHAFTEN DER TENSIDE :

Im obigen Abschnitt wurde das Phänomen der Grenzflächenaktivität angesprochen. Um diese Eigenschaft der Tenside zu erläutern, soll zunächst das Phänomen der Grenzfläche näher betrachtet werden.

Phasengrenzflächen sind Berührungszonen zwischen nicht mischbaren Systemen gleicher oder verschiedener Aggregatzustände. Es entstehen Grenzflächen zwischen zwei festen Phasen (z.B. zwei verschiedene Metalle), zwischen festen und gasförmigen Stoffen (z.B. Rußpartikel und Luft), zwischen fester und flüssiger Phase (z.B. Schmutzteilchen und Wasser), zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (z.B. Öl und Wasser) und zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas (z.B. Wasser und Luft).

Die Beziehungen der beiden Stoffe und die dort wirkenden Kräfte sollen am Spezialfall der Grenzfläche Wasser/Luft, der Wasseroberfläche, erläutert werden.

Bei den Wassermolekülen, die im Inneren der Flüssigkeit liegen, werden die anziehenden bzw. die abstoßenden Kräfte, aufgrund der allseitigen, gleichartigen und gleichmäßigen Einwirkung, der umgebenden Moleküle kompensiert. Die, auf das betrachtete Wassermolekül wirkende, resultierende Kraft ist null.

Die, an der Oberfläche befindlichen, Wassermoleküle erfahren dagegen ungleichmäßige Einwirkung durch die umgebenden Teilchen.

Die Wechselwirkungen innerhalb der Flüssigkeitsgrenzfläche sind bei reinem Wasser symmetrisch; sie heben sich auf. Die entgegengesetzt wirkenden Kräfte der Gas- und Volumenphase sind nicht identisch. Die herrschenden Kräfte werden nicht vollständig kompensiert. Die resultierende Kraft ist zum Flüssigkeitsinneren gerichtet, da in diese Richtung die Anziehung - aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung gegenüber der Luft-Dipol-Wechselwirkung - dominiert. Ein Oberflächenmolekül hat deshalb das Bestreben tiefer in die Volumenphase einzutauchen. Es liegt ein energiereicher Zustand vor. Obwohl ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Grenzflächen- und Zentralmolekülen besteht, versucht die Flüssigkeit diesen ungünstigen Zustand durch Minimierung ihrer Grenzflächen zu reduzieren. Ein Flüssigkeitstropfen wird - unter Ausschluß störender Kräfte - immer Kugelform annehmen.

Die Moleküle in der Berührungszone werden - aufgrund dieser un-symmetrischen Krafteinwirkung der Nachbarmoleküle - stärker zusammengezogen. Es resultiert eine Grenzflächenspannung (hier speziell die Oberflächenspannung). Man kann sich dieses Phänomen als Wasserhäutchen bildlich vorstellen. Dieses Häutchen vermindert die Benetzbarkeit von - auf dem Wasser schwimmenden - Objekten oder Substanzen.

Der Zusatz von Tensiden vermindert die Oberflächenspannung. Sie werden sich zunächst im Bereich der Grenzfläche ansammeln. Der hydrophile Molekülteil taucht in das Wasser; der hydrophobe Bereich ragt in die Luft.

Die Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekül und Wasserdipol sind geringer als die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Bei homogener Umgebung in der Grenzschicht - entweder durch weitere Tensidmoleküle oder durch beidseitig angelagerte Wasserteilchen - werden sich diese Kräfte aufheben. Die Beeinflussung des Tensidmolekels durch die Moleküle der Gasphase ist geringer als die der Wassermoleküle. Es resultiert ebenfalls eine nach innen gerichtete Kraft, die aber - aufgrund der betragsmäßig geringeren Einwirkungen der beiden heterogenen Moleküle aufeinander - geringer ist als die herrschenden Kräfte bei reinem Wasser. Die nach innen gerichtete Kraft wird durch den Tensidzusatz vermindert. Damit einher geht eine Herabsetzung der Oberflächenspannung. Die Grenzflächenspannung wird nicht vollständig aufgehoben, sondern lediglich reduziert. Wasser hat eine Oberflächenspannung von ca. 73 mN/m. Durch Detergentienzugabe kann sie, je nach Art und Konzentration, bis auf ca. 25 mN/m vermindert werden.

Objekte oder Substanzen, die bei voller Grenzflächenspannung vom Wasser getragen werden, können durch diese Reduktion benetzt und zum Absinken gebracht werden.

Diese theoretische Betrachtung soll mit dem folgenden Versuch manifestiert werden.

1. Versuch: Reduktion der Oberflächenspannung durch Tenside

Chemikalien: 2,5 g Schwefelpulver; 5 l Leitungswasser; 0,1 ml Tensid; 0,1 ml destilliertes Wasser;

Geräte: 5 l Becherglas; Spiegelkonstruktion; Spatel; Abdampfschale; Sieb; 2 Einwegspritzen (1 ml);

Durchführung: 5 l Leitungswasser befinden sich im Becherglas. Die Oberfläche wird während des Vortrages mit einer abgewogenen Menge Schwefelpulver bestreut. Das Pulver wird dabei mittels Küchensieb aufgetragen. Zunächst wird - aus einer Einwegspritze heraus - Wasser auf die Oberfläche aufgetropft, um den Effekt der Erschütterung zu demonstrieren. Anschließend wird die letzte Handlung mit der gleichen Menge eines Tensids wiederholt.

Ergebnis: Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich ein Schwefelpulverfilm. Das auftropfende Wasser erschüttert die Oberfläche und reißt an der Eintropfstelle partiell Pulver mit in die Tiefe. Der Film bleibt erhalten. Diese Handlung soll die Erschütterung als Ursache des Schwefelabsinkens ausschließen. Erst nach Tensidzugabe wird die Spannung herabgesetzt, so daß, für alle sichtbar, der Schwefel sinkt.

Die Oberfläche wird durch geeignete Spiegeleinstellung für den Zuschauer beobachtbar. Nach der Durchführung jedes Einzelschrittes wird der Beobachter gebeten zunächst die Oberfläche zu betrachten. Durch die Demonstration der Veränderungen an der Oberfläche, wird das Phänomen der Tensidanlagerung an der Grenzfläche deutlich, denn beim Aufbringen der 0,1 ml Tensid wird ein monomolekularer Film gebildet, der das Pulver nach außen weichen läßt. Das Detergenz verteilt sich - das soll diese Demonstration zeigen - zunächst auf der Oberfläche, bevor es in die Wasserphase eindringt. Erst nach der Verdrängung des Pulvers an den Rand des Gefäßes beginnt das Absinken des Schwefels aufgrund der verminderten Oberflächenspannung.

Die Grenzflächenaktivität eines Tensides beschränkt sich nicht auf die Oberflächenspannung. Daß diese Eigenschaft auch bei anderen Phasengrenzen gilt, soll im nächsten Versuch gezeigt werden.

Ich lasse in diesem Versuch zunächst gefärbte Paraffinölblasen vom Boden eines - mit Wasser gefüllten - Gefäßes aufsteigen. Anschließend gebe ich Detergenz zum Wasser hinzu. Die hier betrachteten, nicht mischbaren Substanzen sind zwei Flüssigkeiten. Es handelt sich um die Grenzfläche flüssig/flüssig.

2. Versuch: Verminderung der Grenzflächenspannung

Chemikalien: 100 ml Paraffinöl-Sudanrot-Mischung; 500 ml Leitungswasser; 5 ml Tensid;

Geräte: 100 ml Tropftrichter; 500 ml Standzylinder; gebogenes Glasrohr; Plattenstativ; Stativstange; Doppelmuffe; Klemme; Einwegspritze (20ml) für die Tensidzugabe; Filterpapier als Hintergrundkontrast;

Durchführung: Zunächst wird die Paraffinöl-Sudanrot-Mischung über das gebogene Glasrohr - vom Boden des Standzylinders - als Öltropfen aufsteigen. Nach dieser Demonstration wird über ein Glasrohr mittels Einwegspritze 5 ml Tensid zugefügt. Die Lösung wird mittels Glasrohr durchmischt. Anschließend wird das Rohr aus der Lösung herausgenommen.

Ergebnis: Vor der Tensidzugabe bildet sich eine Grenzfläche zwischen den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten aus. Gemäß dem Bestreben diese Grenzfläche zu minimieren, nimmt der Öltropfen Kugelform an. Durch hinzugefügtes Detergenz wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt, so daß sich kein Tropfen mehr ablöst. Das Paraffin steigt in Form eines Fadens zur Oberfläche.

Erläuterung: Es bildet sich ein kugelförmiger Tropfen, da aufgrund der Nichtmischbarkeit von hydrophober Flüssigkeit und Wasser eine Grenzfläche entsteht und das System aus energetischen Gründen versucht diese Grenzfläche zu minimieren. Der ungünstige Zustand resultiert aus der Abstoßung von Wasser- und Paraffinölmolekül. Bei der Kugel liegt das günstigste Volumen-Oberflächenverhältnis vor. Die Tenside nehmen eine Vermittlerfunktion zwischen beiden Phasen ein. Der hydrophobe, d.h. lipophile, Teil wechselwirkt mit der Ölphase, wohingegen der hydrophile Teil ins Wasser ragt. Das Detergenz bildet eine Brücke zwischen beiden Phasen. Der ungünstige Zustand - durch die Abstoßungseffekte - entfällt. Damit erübrigt sich die Tropfenbildung zur Minimierung der Grenzfläche. Das Öl kann als Faden zur Oberfläche steigen.

Im ersten Versuch wurde gezeigt, daß die Tensidmoleküle zunächst - aus energetischen Gründen - die Grenzflächen besetzen. Wird nach der Sättigung aller Grenzflächen weiterhin Detergenz zugegeben, so muß das überschüssige Tensid in die Wasserphase eindringen. Dabei wird die Wechselwirkung des hydrophilen Molekülbereichs mit dem polaren Medium erwünscht sein. Der hydrophobe Bereich versucht sich dieser Wechselwirkung zu entziehen. Die gelösten Tensidmoleküle werden sich deshalb so anordnen, daß sie sich mit ihren lipophilen Enden aneinanderlagern. Es bildet sich im Idealfall ein kugeliges Gebilde, deren Zentrum die lipophilen und deren Oberfläche die hydrophilen Gruppen trägt. Das lipophile Zentrum, deren Einzelteile durch van der Waals'sche Kräfte verbunden sind, stellt - für sich betrachtet - eine ölige Phase dar, die durch hydrophile Bereiche umgeben ist. Ein solches Gebilde wird Micelle genannt. Diese Assoziationskolloide entstehen oberhalb der Volumenkonzentration, bei der die Grenzflächen vollständig mit Tensidmolekülen belegt sind. Eine Erhöhung der Tensidkonzentration über die vollständige Besetzung der Grenzflächen hinaus, verändert die Grenzflächenspannung nicht mehr. Die Messung dieser Spannung in Abhängigkeit von der Tensidmenge liefert die Konzentration, bei der die Micellenbildung beginnt. Dieser Punkt wird als kritische Micellenbildungskonzentration bezeichnet, deren Dimension $g \text{ pro } l$ ist.

Während der Zugabe von Detergentien zu reinem Wasser wird zunächst die Oberfläche belegt, anschließend lösen sich Einzelmoleküle in der Wasserphase, die dann zu Assoziationskolloiden zusammentreten. Zwischen den einzelnen Gruppen besteht ein dynamisches Gleichgewicht.

Je nach Tensidkonzentration bilden sich unterschiedliche Micellenformen. Nach Überschreitung der kritischen Micellenbildungskonzentration liegen zunächst Kugelmicellen vor, die sich nach weiterer Zugabe zu Stabmicellen formieren. Weitere Erhöhung führt zur Bildung einer viskosen Phase hexagonal angeordneter Stabmicellen.

Die Bildung von Micellen soll im folgenden Versuch demonstriert werden. Voraussetzung für das Verständnis dieses Versuches ist die Kenntnis, daß die Größenordnung der Assoziationskolloide im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-7} m liegt, wohingegen freie Moleküle oder Ionen eine Größe von 10^{-10} m haben. Das unbewaffnete Auge kann nicht zwischen echter und kolloidaler Lösung unterscheiden, denn die Kolloide sind nicht direkt sichtbar. Der Unterschied zwischen beiden läßt sich durch den Tyndall-Effekt zeigen. Dabei kann ein, durch eine Lösung hindurchtretender Lichtstrahl an seiner leuchtenden Spur erkannt werden. Die Lichtspur resultiert aus der Streuung des Lichtes an den Kolloiden.

3. Versuch: Nachweis der Micellenbildung durch den Tyndall-Effekt

Chemikalien: 1 l destilliertes Wasser; 20 ml Tensid;

Geräte: Reagenzglasprojektor; große Glasküvette (mit Hintergrundkontrast); kleines Becherglas (40 ml); Glasstab; 2 Hebebühnen; Blende;

Justierung: Die Glasküvette steht unmittelbar hinter einer Blende. Die Linse wird vollständig herausgedreht.

Durchführung: In der Küvette befindet sich ca. 1 l reines Wasser. Die Küvette wird durchleuchtet. Anschließend werden 20 ml Tensid in das Wasser eingerührt. Man kann - vor einem schwarzen Hintergrund - den Strahlengang des Lichtes deutlich sehen.

Ergebnis: Vor der Tensidzugabe liegt eine homogene Lösung vor. Durch die Detergentienzugabe wird eine kolloidale Lösung erzeugt, deren Teilchen eine Größenordnung einnehmen, in der das einfallende Licht teilweise gestreut werden kann. Dadurch wird der Strahlengang des Lichtes durch die Lösung hindurch sichtbar. Es handelt sich nicht mehr um eine echte Lösung.

II. Wirkungsweise der Tenside:

Die Emulgier- und Dispergierwirkung der Tenside resultiert aus dem Phänomen der Assotiationskolloidbildung. Wasserunlösliche und organische Substanzen können in micellaren Lösungen teilweise gelöst werden. Dabei werden diese lipophilen Stoffe unter Vergrößerung der Micelle in dessen Inneres eingebaut. Diesen Vorgang bezeichnet man als Solubilisierung.

Auf dem gleichen Effekt beruht die Stabilisierung von Suspensionen und Emulsionen. Suspensionen sind Lösungen, in denen ein Feststoff in feiner Form dispergiert ist. Bei den Emulsionen handelt es sich um eine feine Verteilung zweier oder mehrerer nicht mischbarer Flüssigkeiten ineinander.

Sowohl Suspensionen als auch Emulsionen sind instabil, so daß es nach einiger Zeit zur Trennung der dispergierten Substanzen und dem Medium kommt.

Tenside haben die Aufgabe durch Einschluß der zu verteilenden Substanz in das Innere eines Aggregationsverbandes Suspensionen als auch Emulsionen zu stabilisieren. Zwar ist die Existenz dieser Verteilungszustände ebenfalls zeitlich begrenzt, doch sind Tenside in der Lage diese über einen sehr langen Zeitraum zu stabilisieren.

Durch den Einbau eines Teilchens oder Flüssigkeitstropfens in das Innere einer Micelle, wird die Aggregation dieser Substanzen verzögert. Diese Aggregation ist die Voraussetzung für die Sedimentation von Substanzen höherer Dichte bzw. für das Aufschwimmen von Stoffen niederer Dichte.

Die Stabilisierung von Emulsionen durch Detergentien wird im 4. Versuch demonstriert.

Die nicht mischbaren Flüssigkeiten sind Wasser und Öl. Es soll eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W), Verteilung einzelner Öltröpfchen im Wasser, demonstriert werden. Die zu verteilende Phase wird angefärbt, wohingegen das Medium farblos bleibt. Das Paraffinöl wird mit Sudanrot, einem lipophilen Farbstoff, gefärbt.

4. Versuch: Emulgierwirkung Stabilisierung einer Öl-in-Wasser-Emulsion

Chemikalien: 10 ml Paraffin-Sudanrot-Mischung; 130 ml destilliertes Wasser; 5 ml Emulgatortensid (Natriumalkylpolyglykolethersulfat)

Geräte: 2 Reagenzgläser (100 ml); 2 Gummistopfen; Einwegspritze (5ml); Demonstrationsständer;

Durchführung: Es werden zwei Parallelansätze gefahren. In beiden Reagenzgläsern befinden sich je 65 ml destilliertes Wasser und 5 ml gefärbtes Paraffinöl. Zum 2. Ansatz werden 5 ml Emulgatortensid gegeben; anschließend werden beide Ansätze gleichmäßig geschüttelt.

Ergebnis: Durch das Schütteln bilden sich Emulsionen, wobei die lipophile Phase in der wässrigen Phase fein verteilt wird. Wohingegen beim 1. Ansatz - durch sofort einsetzende Aggregation mit anschließendem Aufnahmeprozess - die Koaleszenz der Öltröpfchen stattfindet und die wässrige Phase farblos wird, bleibt die Emulsion nach Tensidzugabe über den Zeitraum des Vortrages stabil. Die micellare Lösung bleibt durch die feine Verteilung des Öles gefärbt.

Werden umgekehrt Wassertröpfchen in einer lipophilen Phase verteilt, so handelt es sich um eine Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O). Eine solche Emulsion kann ebenfalls durch Tensidzusatz stabilisiert werden.

Die Ursache der Stabilisierung beider Emulsionen ist die gleiche. Wird die Ölphase im Wasser verteilt, so bilden sich Micellen, deren Zentrum lipophil und deren Oberfläche hydrophil reagiert. Bei der Wasser-in-Öl-Emulsion liegt eine inverse Micellenstruktur vor.

Abtrennung von Feststoffschmutz

Pigmentanschmutzungen haften im wesentlichen an der freien Faser-oberfläche, mechanische Fixierung zwischen den Fäden des Textil-materials oder in den Klüften der Fasern spielen eine unterge-ordnete Rolle. Der Feststoffschmutz wird durch van der Waals'sche Anziehungskräfte festgehalten. Die Aufgabe des Tensides besteht in der Ablösung des Schmutzes durch Überwindung der Adsorptions-kräfte.

(siehe Folie: Verschiedene Phasen der Ablösung von Schmutz)

Im ersten Schritt erfolgt die Anlagerung des Tensidmoleküls an die Oberfläche des Schmutzes und an die freien Stellen des Substrates. Durch diese Adsorption wird die Schmutzschicht in mehrere Teile aufgebrochen. Anschließend erfolgt die Ablösung der Schmutz-partikel vom Material. Aufgrund der vollständigen Umhüllung der Feststoffteilchen mit Tensidmolekülen, wird der Schmutz in der Waschflotte dispergiert. Diese Dispersion des Schmutzes ist not-wendig, um ein Wiederaufziehen auf das Substrat zu verhindern. Am Ende ist die Substratoberfläche durch eine geschlossene Tensid-schicht belegt.

Im 5. Versuch wird die Abtrennung von Feststoffschmutz anhand eines mit Braunstein beschickten Filters verdeutlicht.

Das Papierfilter stellt das zu waschende Material dar. Die Braun-steinschicht symbolisiert den Schmutz.

5. Versuch: Abtrennung von Feststoffschmutz als Beispiel der Waschwirkung

Chemikalien: 2 mit Braunstein beschickte Filterpapiere; 155 ml Wasser; 5 ml Tensid;

Geräte: 2 Schnellauftrichter; 2 Reagenzgläser (100 ml); 2 Platten-stative; 2 Stativstangen; 2 Klemmen; 4 Doppelmuffen; 2 Filtrier-ringe; 2 Bechergläser (100 ml);

Vorbereitung 4 g Braunstein werden in 400 ml Wasser gelöst und zu je 200 ml auf einen Filter aufgebracht. Das Filtrat wird in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen und verworfen. Die Reagenzgläser wurden mit weißem Hintergrund beklebt.

Durchführung: Je 80 ml Lösung wird auf ein Filter gegossen. Der 1. Ansatz enthält reines Wasser; der 2. Ansatz eine Tensidlösung. Das Filtrat wird in Reagenzgläsern aufgefangen.

Ergebnis: Der Wasseransatz liefert ein farbloses Filtrat, während aus dem Tensidansatz - aufgrund der Wechselwirkung von Tensid mit dem Feststoffteilchen - ein dunkel gefärbtes Filtrat resultiert.

Erläuterung: Der Braunsteinniederschlag besteht aus relativ großen Teilchen. Diese Teilchen bleiben in den Poren des Filters haften. Das MnO_2 ist an die Papieroberfläche adsorbiert. Auf das 2. Filter wurde eine Tensidlösung aufgebracht. Das Detergenz löst den Schmutz, wie oben beschrieben, und bewirkt eine Zerteilung des Schmutzes in kleinere Bruchstücke. Zerteilung und Aufhebung der Schmutzadsorption führen zum Herauswaschen des Niederschlages aus dem Filter, so daß infolge des Schmutzdurchflusses das Filtrat schwarz erscheint.

III. TENSIDKLASSEN :

Die Eigenschaften der Tenside werden im wesentlichen durch den hydrophilen Molekülbereich bestimmt, deshalb erfolgt ihre Einteilung gemäß der Ladung des polaren Teils nach der Dissoziation des Tensidmoleküls in einer wässrigen Lösung.

Kationtenside = hydrophile Gruppe ist positiv geladen

Aniontenside = hydrophile Gruppe ist negativ geladen

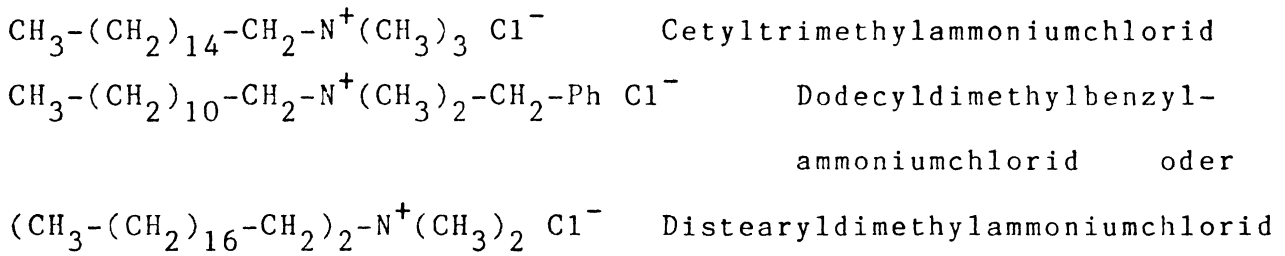
Amphotenside = hydrophiler Bereich trägt negative als auch positive Gruppen

nichtionische Tenside = Das Molekül dissoziiert in einer wässrigen Lösung nicht. Der hydrophile Molekülteil besitzt nichtionische polare Gruppen.

Kationtenside:

Der hydrophobe Molekülteil ist an eine basische Gruppe, in der Regel ein tertiäres oder quartäres Ammoniumsalz, gebunden. Bei der Dissoziation in Wasser geht das, die Tensideigenschaften tragende, Teilchen als Kation in Lösung.

Die Kationtenside werden i.d.R. für Spezialzwecke eingesetzt. Ihre Hauptverwendung finden sie als Wäscheweichmacher, als Haarbehandlungsmittel, als Färbereihilfsmittel und im Bereich der Textil- und Lederverarbeitung. Die quartären Ammoniumverbindungen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffresten besitzen bakterizide Eigenschaften. Sie werden deshalb als Desinfektionsmittel in Reinigern benutzt. Als Beispiele sollen einige quartäre Ammoniumverbindungen dienen.



Assoziationskolloide, die in polaren Lösungen entstehen, sind an ihrer Oberfläche positiv geladen.

Die gelösten Gegenionen, i.d.R. Chlorionen, lagern sich in hydratisierter Form - in einer ständig wechselnden lockeren Schicht - um die Micelle. Die Wechselwirkung mit anderen polaren Substanzen oder Oberflächen von Substanzen wird von der Oberflächenladung dieser Stoffe bestimmt. Bei positiv oder ungeladenen Oberflächen findet die Adsorption mit dem lipophilen Molekülteil statt. Die Oberfläche wird dadurch hydrophiliert. Negativ geladene Oberflächen wechselwirken mit dem polaren Molekülbereich, so daß der hydrophobe Tensidrest nach außen gerichtet wird. Solche Oberflächen werden hydrophobiert. Dieses Verhalten macht man sich in der Technik zunutze, denn Textilfasern wie auch Metalle besitzen i.d.R. negative Oberflächen. Durch Tensidbehandlung werden die Grenzflächeneigenschaften dieser Festkörper verändert. Sie dienen hier als Weichmacher von textilem Gewebe oder zur Hydrophobierung von Metalloberflächen.

Oberflächlich negativ geladene Substanzen, die in einer polaren Lösung dispergiert sind, wechselwirken ebenfalls mit dem hydrophilen Teil des Kationtensides. Da hieraus ein hydrophobiertes Teilchen resultieren würde, wäre ein solcher Zustand aufgrund der schlechten Mischbarkeit von unpolaren Teilchen in polaren Lösungsmitteln ungünstig. Daher ist hier die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht wahrscheinlich. Die zum Medium bzw. zum Substrat

gerichteten Molekülteile sind positiv geladen. Der hydrophobe Bereich befindet sich im Zentrum dieser Doppelschicht.

Das Resultat ist eine Umladung der Teilchenoberfläche, die zuvor positiv, nach Tensidbehandlung negativ geladen ist.

Im folgenden Versuch möchte ich diese Umladung zeigen. Hierzu habe ich Bromkresolgrün in einem Ethanol-Wasser-Gemisch und im Parallelansatz in einem Ethanol-Wasser-Tensid-Gemisch gelöst. Beide Lösungen wurden getrennt auf ein Chromatographiepapier aufgetragen. Durch Elektrophorese soll demonstriert werden, daß beide Lösungen zu unterschiedlichen Polen wandern.

6. Versuch: Elektrophorese

Chemikalien: Chromatographiepapier (3cm*20cm); 800 ml Pufferlösung pH 11; Bromkresolgrünlösung; Bromkresolgrün-Tensidlösung;

Geräte: 2 Bechergläser (400 ml); 2 Graphitelektroden; Hochspannungstrafo mit Kabel; Styroporkonstruktion; 2 durchbohrte Gummistopfen; 2 Glaskapillaren; Bleistift; Klebeschild mit Aufschrift "Anode";

Vorbereitung:

Puffer: 500 ml 0,1 molare NaOH werden mit einer Lösung von 6,2g Borsäure in 500 ml 0,1 molarer NaOH gemischt.

Bromkresolgrünlösungen: 0,1g Bromkresolgrün in 95%igem Ethanol

1. Ansatz: 1:1 mit Wasser

2. Ansatz: 1:1 mit der Lösung eines kationischen Tensides

Papierstreifen: Beide Lösungen werden aufgetragen, getrocknet und die Farbflecke werden mit einer Bleistiftumrandung markiert.

Durchführung: In den beiden Bechergläsern befindet sich die Pufferlösung. Der Papierstreifen wird in der Pufferlösung getränkt. Auf dem Papier sind mit N (für normal) und K (für Kationensid) die beiden Punkte gekennzeichnet. Der Papierstreifen wird über den Glasbügel gespannt und in die Lösung hineingetaucht. Es wird ein Strom mit einer Spannung von 40,0 V bei ca. 10 mA angelegt.

Ergebnis: Da Bromkresolgrün ein Farbstoff ist, dessen Chromatophor eine negative Ladung trägt, wandert der Farbstoff zur Anode. Die mit dem Kationensid versetzte Lösung läuft nur minimal in Richtung Kathode.

Erläuterung: Die negative Ladung des Farbstoffs bewirkt, daß es zu keiner Anheftung an das Chromatographiepapier kommt. Bromkresolgrün wandert deshalb in Richtung Anode. Der mit der Tensiddoppelschicht

maskierte Chromatophor ist an seiner Oberfläche, gemäß der obigen Vorhersage, positiv geladen. Dieses Teilchen wird elektrostatisch an die negative Papieroberfläche gebunden, so daß es im elektrischen Feld nur minimal in Richtung Kathode wandert.

Aniontenside:

Sie dissoziieren in wäßriger Lösung in ein amphiphiles Anion, das die Tensideigenschaften besitzt, und in ein positiv geladenes Gegenion, das keinen direkten Einfluß auf die Tensidstruktur hat.

Lediglich das Anion trägt die Eigenschaften der Grenzflächenaktivität, der Emulgier-, der Dispergier- und der Netz Wirkung. Aniontenside zeichnen sich durch hohe Wasserlöslichkeit und Temperaturstabilität aus. Zu ihnen gehören natürliche Tenside, wie die Gallensäuren, die Seifen, sowie eine Großzahl synthetischer Produkte.

Gallensäuren: Zu den Gallensäuren gehören die Taurocholsäure und die Glykocholsäure. Es handelt sich um Bioemulgatoren, die das mit der Nahrung aufgenommene Fett für die Verdauung vorbereiten. Der lipophile Molekülteil besteht aus cyclischen Kohlenwasserstoffen mit diversen Resten. Der hydrophile Bereich der Taurocholsäure enthält eine Sulfonsäure-, der der Glykocholsäure eine Carboxylgruppe.

Seifen: Seife ist das erste, durch eine chemische Umsetzung hergestellte, Tensid. Bei der Darstellung geht man entweder von tierischen bzw. pflanzlichen Fetten oder von den freien Fettsäuren aus, die mit Alkalilaugen umgesetzt werden. Seifen sind die Alkalisalze der höheren Fettsäuren. Mit Natrium als Gegenion

entstehen feste Kernseifen, wohingegen die Kaliumseifen Schmierseifen darstellen. ($\text{R-COO}^- \text{Na}^+ (\text{K}^+)$)

Synthetische Produkte: Die Hauptvertreter sind die Alkylsulfate ($\text{R-O-SO}_3^- \text{Na}^+$), auch Fettalkoholsulfate genannt, die Alkylsulfonate ($\text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$) und die Alkylbenzolsulfonate ($\text{R-Ph-SO}_3^- \text{Na}^+$). Der Kohlenwasserstoffrest enthält 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

Diese Detergentien finden ihre Hauptanwendung in Waschmitteln verschiedenster Art. Das Spektrum reicht von Handwaschmittel über Geschirrspül- und Feinwaschmittel bis hin zu Haushaltsreinigern. Zu diesen anionischen, synthetischen Produkten gehören neben diesen klassischen Tensiden noch eine Reihe anderer, für Spezialzwecke verwendete Detergentien z.B. Fettalkoholpolyglykolphosphate ($\text{R-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-PO}_3\text{H}^- \text{Na}^+$) und Sulfate ($\text{R-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$), die als kosmetische Emulgatoren Verwendung finden. Ligninsulfonat dient zur Entsorgung von Abfallprodukten und als Flotationsmittel. Diese synthetischen Produkte haben gegenüber den Seifen den Vorteil, daß ihre Eigenschaften auch im sauren Bereich und selbst bei hartem Wasser erhalten bleiben. Traurige Berühmtheit erlangte das TPS (Terapropylenbenzolsulfonat) durch die mit Schaum überzogenen Flüsse Ende der 50iger Jahre. Die Ursache dieses Phänomens lag in der Beständigkeit der stark verzweigten Seitenketten des Benzolkernes gegenüber dem biologischen Abbau durch Mikroorganismen. Diese Produkte mußten vom Markt verschwinden und durch biologisch abbaubare lineare Alkylbenzolsulfonate ersetzt werden.

Die, sich in wäßrigen Lösungen bildenden, Micellen sind nach außen hin negativ geladen. Die Gegenionen werden sich mit einer Hydrathülle umgeben und im Bereich dieser Micellen ansammeln. Die Wechselwirkung der anionischen Tenside mit anderen Stoffen hängt von der Oberflächenladung dieser Stoffe ab. An negativen Ober-

flächen lagert sich der hydrophobe Teil an, so daß diese Substanz nach außen hin hydrophiliert wird. Die Adsorptionskräfte an die Oberfläche dieser Substanzen sind unpolarer Natur. Inverses Verhalten tritt bei positiv geladenen Substanzen auf. Hier ziehen sich die gegensinnig geladenen Teilchen an; es besteht elektrostatische Anziehung. Der lipophile Molekülbereich ist nach außen gerichtet. Die Oberfläche wird hydrophobiert. Befinden sich solche Stoffe in einem wäßrigen Milieu, so muß das Tensid eine Doppelschicht ausbilden. Die lipophilen Teile liegen im Zentrum, so daß sowohl in Richtung Substrat, als auch in Richtung Wasser die polaren Gruppen zu liegen kommen.

Diese These möchte ich mit dem nächsten Versuch beweisen. Als positiv geladene Substanz verwende ich den Phenothiazinfarbstoff Methylblau.

7. Versuch: Wechselwirkung eines Farbstoffes mit einer Papieroberfläche

Chemikalien: Methylblaulösung; Methylblau-Aniontensidlösung;

Geräte: 6 Polyethylenflaschen (pro Reihe 2); 6 Uhrgläser; 6 Filterpapiere;

Vorbemerkung: Dieser Versuch soll, da er schlecht von vorn zu demonstrieren ist, z.T. von den Zuhörern selbst durchgeführt werden. In jeder Tischreihe befindet sich die Ausrüstung für diesen Versuch. In der vorderen Reihe führe ich selbst den Versuch vor.

Durchführung: Je vier Tropfen der beiden Lösungen werden auf zwei getrennte Filterpapiere getropft. Die Filterpapiere liegen auf Uhrgläsern.

Ergebnis: Reine Methylblaulösung zieht einen Fransenrand. Es bildet sich ein Wasserhof um die Farbstoffflecke. Bei der zweiten Lösung läuft der Farbstoff mit der Wasserfront. Der Rand der Flecke ist glatt.

Erläuterung: Methylblau ist ein Farbstoff, dessen Chromatophor positiv geladen ist. Durch die Wechselwirkung mit der negativen Papieroberfläche, deren Ladung durch die OH-Gruppen der Cellulose

zustande kommt, wird der Farbstoff festgehalten. Das Wasser, in dem der Farbstoff gelöst wurde läuft weiter. Deshalb bildet sich ein Wasserhof um einen ausgefransten Farbfleck.

Wird der Farbstoff mit Aniontensid versetzt, so bildet sich eine Micelle, die im Falle einer Einfachschicht nach außen hin unpolar, im Falle einer Doppelschicht negativ geladen ist. Da hier zwei gleiche Ladungen aufeinandertreffen, wechselwirkt der umhüllte Farbstoff nicht mit der Papieroberfläche, so daß der Farbstoff mit der Wasserfront fließt.

Amphotenside:

Diese Tensidklasse vereinigt sowohl positiv als auch negativ geladene Gruppen im hydrophilen Molekülbereich. In polaren Lösungen liegen sie in Form von Zwitterionen vor. Im stark sauren Bereich nehmen sie kationischen, im basischen Bereich eher anionischen Charakter an. Die basischen Gruppen sind meistens quartäre Amine; die sauren Carbonsäure- oder Phosphorsäuregruppen. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Aminosäure mit langem Kohlenwasserstoffrest.

Beispiel: $R-N^+(CH_3)_2-CH_2-COO^-$ Alkylbetain

Die Amphotenside zeichnen sich durch geringe Härteempfindlichkeit, gutes Dispergiervermögen für Kalkseifen, gute Haut- und Schleimhautverträglichkeit und durch antimikrobielle Eigenschaften aus.

Nichtionische Tenside:

Die hydrophilen Eigenschaften dieser Tenside beruht auf dem Vorhandensein polarer Molekülteile. Dabei handelt es sich i.d.R. um Polyglykolethersubstituenten.

Die wichtigsten Detergentien dieser Art sind:

Fettalkoholpolyethylenglykoether ($R-O-(CH_2-CH_2-O)_n H$)

Alkylphenolpolyethylenglykoether ($R-Ph-O-(CH_2-CH_2-O)_n H$)

Fettsäurepolyethylenglykolester ($R-COO-(CH_2-CH_2-O)_n H$)

In wäßrigen Lösungen werden diese polaren Gruppen von einer Hydrathülle umgeben. Dieser Molekülbereich wird dadurch wasserähnlich. Die Hydrophilie und damit die Wasserlöslichkeit ist von der Ausbildung dieser Hydrathülle abhängig. Durch Temperaturerhöhung kann diese Wasserhülle abgespalten werden. Das Resultat ist eine verminderte Wasserlöslichkeit, indem sich die Tensidmoleküle zu großen Aggregaten zusammenlagern. Diese Aggregation äußert sich makroskopisch in einer Trübung. Aufgrund dieses Trübungsverhaltens können Tenside durch die Messung der Trübungstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration charakterisiert werden. Diese besondere Eigenschaft nichtionischer Tenside wird im 8. Versuch demonstriert.

8. Versuch: Reversible Trübung einer Nichtionensidllösung

Chemikalien: 60 ml Nichtionensidllösung (1 ml Triton 114 in 200 ml Lösung) ; 60 ml Anionensidllösung; kochendes Wasser; Eisbad;

Geräte: Magnetrührer; 2 Reagenzgläser (100 ml); 2 Bechergläser (800 ml); Siedesteine; Reagenzglasdemonstrationsständer;

Vorbereitung: Zu Beginn des Vortrages wird die Heizplatte angeschlossen, damit zum Zeitpunkt des Versuches das Wasser kocht. Neben diesem Aufbau befindet sich eine Eis-Viehsalzmischung.

Durchführung: Die beiden, in Reagenzgläsern befindlichen, Tensidlösungen werden in kochendes Wasser gestellt. Sobald die Trübung eingetreten ist, werden beide Reagenzgläser demonstriert.

Anschließend wird die getrübe Lösung gekühlt. Das Aniontensid wird in den Ständer gestellt. Nach ca. 2 Minuten ist die Trübung verschwunden. Nach anschließender Demonstration wird das Reagenzglas ebenfalls in den Ständer zurückgestellt.

Ergebnis: Nur die Lösung des nichtionischen Tensides zeigt, aufgrund der Herabsetzung der Hydrophilie, die Trübung, die beim Abkühlen wieder verschwindet.

Erläuterung: Die Hydrophilie der nichtionischen Tenside kommt durch die Anlagerung von Wassermolekülen an die polaren Gruppen zustande. Wird dieses Wasser durch Erhitzen entfernt, so verlieren die Tensidmoleküle einen Großteil ihrer Hydrophilie. Dieses hat eine Zusammenballung der Tensidmoleküle zur Folge, welche die Ursache für die Trübungserscheinung darstellt. Infolge der Abkühlung können die Wassermoleküle - durch Anlagerung - die Hydrophilie des Detergenzes erhöhen. Die Trübung verschwindet.

IV. HERSTELLUNG DER TENSIDE :

Aniontenside

Wie bereits oben erwähnt wird Seife durch die Spaltung der Estergruppe eines Fettes oder durch die Reaktion von Fettsäuren mit Alkalilauge erhalten.

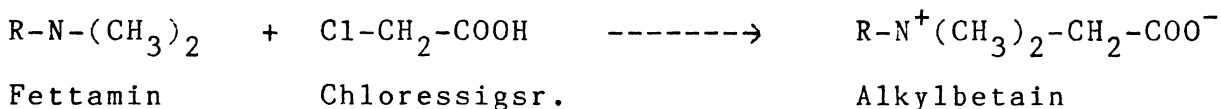
Alkylsulfate sind die Produkte einer Sulfatierung eines Fettalkohols mit Oleum oder Chlorsulfonsäure. Eine Darstellungsmöglichkeit für Alkansulfonate ist die Sulfoxidation eines Alkans. Die Umsetzung von Benzol mit einem Olefin liefert Alkylbenzol, das ebenfalls einer Sulfonierung mit SO_3 und einer Neutralisation mit konzentrierter Natronlauge unterworfen wird. Das entstehende Produkt ist ein Alkylbenzolsulfonat.

Kationtenside

Fettsäuren (R-COOH) werden mit überschüssigem Ammoniak und unter reduzierenden Bedingungen einer reduktiven Aminierung unterworfen. Es entsteht ein Fettamin ($\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$) , das mit einem Alkylierungsmittel (z.B. CH_3Cl) ein quartäres Ammoniumsalz ($\text{R-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$) liefert.

Amphotenside

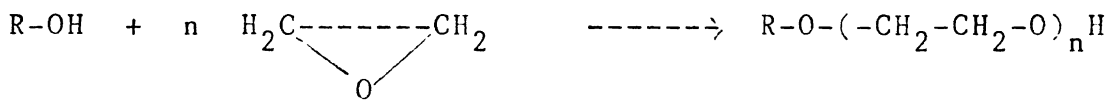
Ausgangsstoffe sind z.B. tertiäre Fettamine, die mit Chloressigsäure umgesetzt werden. Es bilden sich quartäre Ammoniumsalze.



Nichtionische Tenside

Bei der Synthese nichtionischer Tenside geht man von einem Fettalkohol, einem Alkylphenol oder einer Fettsäure aus, die in

Gegenwart von Katalysatoren mit Epoxiden (i.d.R. Ethylenoxid) umgesetzt werden.



Stellvertretend für die Fülle der Tensidsynthesen wird im Vortrag ein - im Haushalt verwendetes - Fett, sogenanntes Palmin, verseift. Der Hauptbestandteil von Palmin ist Cocosfett. Dieses ist ein pflanzliches Fett bestehend aus Triglyceridgemischen. Die vorkommenden Fettsäurereste sind in erster Linie Palmitin-, Stearin- und Ölsäure.

9. Versuch: Verseifung eines Fettes

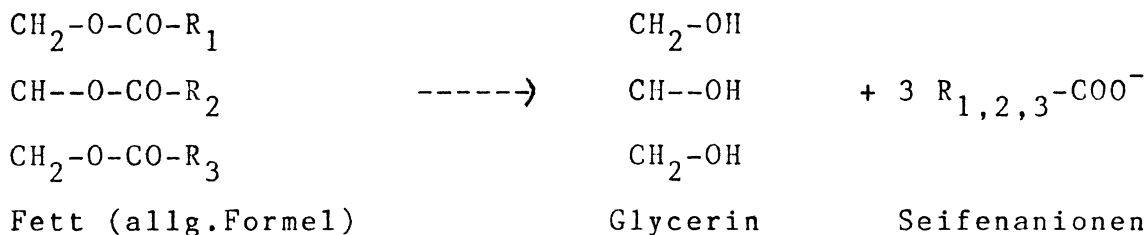
Chemikalien: 8 g Palmin; 100 ml Ethanol; 200 ml 20%ige NaOH; 50 ml destilliertes Wasser;

Geräte: 500 ml 2-Hals-Rundkolben; Rückflußkühler; Stativmaterial (Platte, Stange, 2 Klammern, 2 Doppelmuffen); Quickfitthülse; Thermometer; Glastrichter; Rührfisch; Magnetrührer; Kristallisationsschale; Schliffflasche (100 ml, hell) für Ethanol; Schliffflasche (250 ml, hell) für NaOH; Pipette (10 ml); Reagenzglas (100 ml); 1 Gummistopfen;

Vorbereitung: Die Apparatur ist so aufgebaut, daß der Kolben oberhalb des Wasserpegels sitzt, so daß der Zuschauer das Einfüllen der Chemikalien beobachten kann. Das Wasser in der Kristallisationsschale sollte leicht kochen.

Durchführung: 8 g Palmin werden kleingehackt und als Bruchstücke in den Kolben gegeben. Sobald das Fett geschmolzen ist, werden 100 ml Ethanol über einen Trichter zugeführt. Die Bedeutung des Ethanols wird erklärt, bevor die Natronlauge hinzugegeben wird. Anschließend wird der Kolben mit Quickfitthülse und Thermometer bestückt. Der Magnetrührer ist eingeschaltet. Das Gemisch wird solange gekocht, bis keine Fettaugen mehr sichtbar sind. Der Kolben wird dann angehoben, so daß keine weitere Wärme zugeführt wird. Anschließend wird mittels 10 ml Pipette eine Probe entnommen; in ein Reagenzglas gegeben und geschüttelt.

Ergebnis: Ethanol dient als Lösungsvermittler zwischen Fett und Wasserphase; die Verseifung wird beschleunigt. Bei der Verseifungsreaktion werden, durch Erhitzen der Fette mit Alkalilauge - unter Wasseraufnahme -, die Esterbindungen des Fettes gespalten. Als Produkte erhält man Glycerin und Seifenanionen.



Wird diese Seifenlösung verdünnt und anschließend geschüttelt, so bildet sich Schaum als Indikator für die entstandene Seife. Schaum ist eine Dispersion von Luft in Wasser, die durch das Aniontensid stabilisiert wird.

Aus einer solchen Seifenlösung wird die Seife gewonnen, indem durch Zugabe von z.B. Natriumchlorid die Seife ausgesalzen wird. Dieses Phänomen des Aussalzens möchte ich im letzten Versuch demonstrieren.

10. Versuch: Aussalzen einer Kernseife

Chemikalien: 15 ml der hergestellten Seifenlösung; 65 ml 20%ige Kochsalzlösung;

Geräte: Reagenzglas (100 ml); Enghalsflasche (100 ml); Entwickler-schale; Enghalsflasche (250ml);

Durchführung: 15 ml Seifenlösung werden in ein leeres Reagenzglas gegeben. Anschließend schüttet man die Kochsalzlösung schnell hinzu und läßt kurze Zeit stehen. Der Inhalt wird in eine Ent-wicklerschale gegossen.

Ergebnis: Durch Zugabe von Natriumionen werden die Seifenanionen ausgesalzen. Es bildet sich ein Seifenkern, der bei entsprechender Verdünnung vollständig gelöst wird.

Erläuterung: Bei der, von mir hergestellten, Seifenlösung handelt es sich um eine kolloidale Lösung. Die Seifenanionen haben sich zu Micellen formiert. Das Teilchenwachstum der Micelle wird durch die gleichartige Ladung, der am Aufbau beteiligten, Anionen gesteuert. Das Teilchenwachstum bleibt dadurch auf einer bestimmten Stufe stehen. Die einzelnen Micellen stoßen sich gegenseitig ab. Bringt

man zu einer solchen Seifenlösung Elektrolyte in hoher Konzentration, so werden entgegengesetzt geladene Ionen stark adsorbiert. Die gegenseitige Abstoßung der Assoziationskolloide wird aufgehoben. Die einzelnen Micellen ballen sich zu größeren Aggregaten zusammen, bis sie schließlich ausflocken. Der ausgeschiedene Stoff ist chemisch unveränderte Seife. Speziell in diesem Fall Natrium- oder Kernseife, die durch Verdünnung wieder vollständig gelöst werden kann.

In der Technik dient das Aussalzen zur Abtrennung der Natriumseife aus dem Seifenleim. Der Seifenleim trennt sich dabei in den Seifenkern, das ist die obere Phase, die neben der Natriumseife noch Wasserspuren enthält, und in die Unterlauge. Der halbflüssige Seifenkern wird in Kühlpressen zum Erstarren gebracht. Das Produkt ist im Falle der Kochsalzaussalzung die Kernseife.

Literatur- und Abbildungsnachweise:

Hans Beyer
Lehrbuch der organischen Chemie
Hirzel
Stuttgart 1976
18. Auflage

Stapf/Rossa
Chemische Schulversuche Teil 4
VEV Berlin
Berlin 1962
5. Auflage

Holleman/Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter
Berlin/New York 1985

Römpf/Raaf
Organische Chemie im Probierglas
Franckh
Stuttgart 1972

Hans Ludwig Kotter
Tenside
aus: Praxis der Naturwissenschaften 1971

Dieter Balzer
Kationische Tenside, eine interessante
Substanzklasse grenzflächenaktiver
Verbindungen
aus: Praxis der Naturwissenschaften
Heft 12 1974

Waschmittel
Praxis der Naturwissenschaften
Heft 2 1988

Hans-Jürgen Lehmann
Moderne Waschmittel
aus: Chemie in unserer Zeit Heft 7 1973
VCH
Weinheim 1973