

Die kolloidchemischen Grundlagen der Waschmittel und des Waschens.

Von Dr. W. PROSCH, Witten-Ruhr.

Nach einem Vortrag anlässlich einer Gemeinschaftsveranstaltung der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E. V. (Wizöff), des Bezirksvereins Groß-Berlin und Mark des V. d. Ch. und der Fachgruppe für Fettchemie des V. d. Ch. am 28. Januar 1935 in Berlin*).

Der Begriff des Waschmittels und die Natur des Waschvorganges sind mit der Kolloidität eng verbunden. Gewiß gibt es Stoffe, die keine Kolloide sind und trotzdem in begrenztem Maße eine Reinigungswirkung entfalten. So hat Alkohol ein gutes Netzvermögen für Fette, Ton ein gutes Adsorptionsvermögen, was ihn zur Oberflächenreinigung geeignet macht. Aber schon das letzte Beispiel zeigt, daß beim Übergang zu höher dispersen Tönen die Reinigungskraft ansteigt. Noch andere Stoffe weisen ein gutes Schaum-, Emulgier-, Adsorptions- oder Netzvermögen auf. Diese und andere Eigenschaften bringen jedoch erst gemeinsam den vielfältigen Wascheffekt zustande. Trotzdem schon ausgangs des vorigen Jahrhunderts wohl als erster *Hofmeister* und darauf *Krafft* die kolloide Natur der Seifen erkannten, mußte erst fast ein Jahrzehnt des neuen Jahrhunderts verstreichen, bevor systematische, kolloidchemische Untersuchungen an Seifen begonnen wurden. Ein großes, wenn auch vielfach noch nicht exaktes und revisionsbedürftiges Tatsachenmaterial über elektrische Leitfähigkeit, Adsorptionsvermögen, Gelbildung und Koagulation, Schutzwirkung, Capillaraktivität u. a. wurde zusammengetragen, und die kolloide Natur und die charakteristischen Eigenschaften der Seifen wurden festgestellt.

Welches Kriterium haben wir nun nach dem heutigen Stande der Forschung, um einem Stoff Seifeneigenschaften zusprechen zu können? Nach den Untersuchungen von *Langmuir*, *Harkins*, *Perrin* u. a. über die Ausbreitung von Ölen auf Flüssigkeitsoberflächen und die Anordnung der Moleküle in dünnen Seifenhäutchen ist der polare Aufbau der Seifen das Entscheidende. Sie besitzen eine inaktive Seite, die aus Methylgruppen besteht und wasserunlöslich ist, und eine aktive wasserlösliche Seite. Die aktive Gruppe braucht nicht immer die Carboxylgruppe zu sein, sondern kann auch aus der SO_3H -Gruppe oder anderen Gruppen bestehen. Sind die beiden Gruppen zu nahe aneinander, wie z. B. bei der Essigsäure, so ist die Wasserlöslichkeit so groß, daß eine kolloide Lösung nicht entstehen kann, sind sie zu weit entfernt, sind also zu viel CH_2 -Gruppen vorhanden, wie z. B. bei der Behensäure, so ist die Löslichkeit zu gering.

Die kolloiden Eigenschaften der Seifenlösungen entwickeln sich also langsam mit Zunahme der Kohlenstoffatome im Molekül. *Zsigmondy* und seine Schule prüften die Grenzen der Kolloidität durch Untersuchungen vieler Eigenschaften. Aus Viskosität, Oberflächenspannung, Schutzwirkung, Gelbildung usw. folgt, daß vom Caprylat an sich die charakteristischen Eigenschaften bemerkbar machen; vom Stearat an beginnt die mangelnde Löslichkeit die günstigen Eigenschaften herabzusetzen. Die bisweilen aufgestellte Behauptung, daß gewisse Waschmittel, die nicht dem klassischen Typ „fettsaures Natron“ entsprechen,

besonders gut sein sollen, weil sie im Gegensatz zu den Seifen im alten Sinne nicht kolloid gelöst sind, ist unzutreffend. Alle bis jetzt bekannten Waschmittel sind kolloid gelöst, auch wenn sie makroskopisch homogen sind, was fettsaure Salze bei höheren Temperaturen ja auch sind. Die Harzseifen, deren Lösungstyp sich der molekularen Zerteilung bedeutend stärker nähert, sind ja auch bekanntlich trotz guten Schaumvermögens für sich allein schlechtere Waschmittel. Sie sind nach Untersuchungen von *Wo. Ostwald* und *Lorenz*¹⁾ im Ultramikroskop optisch leer und gehen auch durch Ultrafilter restlos hindurch. Im übrigen sind die Begriffe Homogenität und Heterogenität unexakt. Goldsol ist makroskopisch homogen, die feinstteiligen Sole sogar ultramikroskopisch (Amikronen), während sonst allgemein als homogen angesprochene Stoffe z. B. im Hinblick auf den *Raman*-Effekt dieses nicht sind. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat *Wo. Ostwald* den Begriff der Dispersität eingeführt, der ausgezeichnete Dienste leistet, obwohl er gewissen Erscheinungen, z. B. den Primär- und Sekundärteilchen bei ungeschützten Metallhydrosolen, auch noch nicht voll gerecht wird.

Bei vielen Eigenschaften der Seifen lassen sich weitgehende Parallelen zu anderen Stoffen ziehen. Die Adhäsionskraft der Seife ist groß, beträgt sie doch bis zu etwa 2000 Mol Wasser auf 1 Mol Seife. *Hardy*²⁾ fand bei Gelatine ein Verhältnis von 1 : 1500, das sich selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht änderte. Diese starke Bindung des Wassers beruht auf der besonderen ultramikroskopischen fädigen Struktur der Seifen, die zuerst durch Untersuchungen von *Zsigmondy* und *Bachmann*³⁾, dann durch *Mc Bain*⁴⁾, *Thiessen*⁵⁾ u. a. ultramikroskopisch festgestellt wurde. Der größte Teil des Wassers ist abpreßbar. Der eigentliche Hydratationsgrad wurde von *Lederer*⁶⁾ zu 2,16 bis 2,60 gefunden.

Welche Vorstellungen hat man nun von der gelösten Seife, bzw. wie kommt eine Lösung zustande und wodurch tritt Gelbildung ein? *M. H. Fischer*⁷⁾ geht von der Phasenlöslichkeit aus und unterscheidet streng zwischen dem Typus „Seife in Wasser“ und „Wasser in Seife“. In verdünnten Lösungen und bei höherer Temperatur besteht ersterer Typ, während sich bei konzentrierteren Lösungen und bei niedriger Temperatur der zweite Typ bildet. Die Gelbildung ist der Übergang von der ersten in die zweite Stufe. Die Koagulation durch Salze ist komplizierter, wird jedoch durch *Fischers* Betrachtungen gut erklärt. Wenn die Konzentration des Salzes, das solvatisiert ist und sich in der Seife auflöst, erhöht wird, so werden sich schließlich die Salzpartikeln berühren. Dies ist der kritische Punkt, wo eine Änderung

¹⁾ *Wo. Ostwald* u. *Lorenz*, Kolloid-Z. **82**, 119 [1923].

²⁾ *Hardy*, ebenda **46**, 270 [1928].

³⁾ *Zsigmondy* u. *Bachmann*, ebenda **11**, 145 [1912].

⁴⁾ *Mc Bain*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **98**, 395 [1921].

⁵⁾ *Thiessen*, Kolloid-Z. **46**, 350 [1928].

⁶⁾ *Lederer*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 304 [1931].

⁷⁾ *M. H. Fischer*, Kolloidchem. Beih. **15**, 1 ff. [1922].

*) Über die Veranstaltung ist in diesem Heft auf Seite 250 berichtet. Der ausführliche Verhandlungsbericht und die ungekürzte Wiedergabe aller Vorträge wird in der Fettchemischen Umschau erfolgen.

des ganzen Systems eintritt, da die Salzlösung zur kontinuierlichen äußeren und die Seifenteilchen zur diskontinuierlichen inneren Phase werden. Die spezifisch leichteren Seifenteilchen setzen sich dann nach oben hin ab. — Im Gegensatz hierzu geht *McBain*⁸⁾ von seinen umfangreichen Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit und des osmotischen Druckes aus, die auf Gebilde hinweisen, die sich in ihren elektrischen Eigenschaften wie normale Ionen, in den osmotischen Eigenschaften wie größere Komplexe verhalten. *McBain* kommt daher zur Annahme von Micellen, die jedoch nicht nur aus neutralen Teilen bestehen, sondern aufgeladen sind durch Dissoziations- und Hydrolysenprodukte, d. h. er kommt zu Ionenmicellen. Die Seifenteilchen sind dabei im Sol oder Gel stets von derselben Art. Der Vorläufer für diese Anschauungen dürfte die allgemeine Peptisationstheorie *Zsigmondys* sein, die dieser an dem Beispiel der Zinnsäure besonders klar demonstriert hat. Diese Theorie würde auch ohne Zuhilfenahme der hypothetischen sauren Seifen die Löslichkeit von Seifen mit Überschuß von freier Fettsäure erklären. Die Ansichten *Fischers* und *McBains* brauchen nicht im Widerspruch zu stehen. Es ist wohl möglich, daß bei konzentrierteren Systemen die Vorstellungen *McBains* von denen *Fischers* überlagert werden, worauf schon *Wo. Ostwald*⁹⁾ in einem allgemeinen „Überblick über das Gebiet der Gallerten und Gele“ hinwies. Oft sind bei Vergleich verschiedener Ergebnisse die Bedingungen der Temperatur, Zeit oder Konzentration nicht berücksichtigt worden. Daß *McBain* die beim Sol-Gel-Übergang von *Fischer* gefundene diskontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit nicht bemerkt hat, kann auf die Zerstörung der Seifenstruktur durch Umrühren oder durch langsames Abkühlen zurückzuführen sein. Der von *McBain* gefundene stetige Übergang des osmotischen Druckes und der Hydrolyse ist vielleicht durch Konzentrations- und Temperaturverschiedenheit bedingt.

Welche Eigenschaften bedingen nun den Waschwert von Seifen, und welche Wirkungen werden durch sie hervorgerufen? Verfasser möchte folgende Hauptwirkungen unterscheiden: 1. chemische Wirkung, 2. Emulgier-, 3. Netz-, 4. Adsorptions- und Peptisations-, 5. elektrische Wirkung.

1. Die bereits von *Berzelius* und später von *Chevreul* und *Krafft* angenommene chemische Wirkung beruht auf der Alkalität der Seifenlösung und kommt nur dort als Mithelfer in Frage, wo es sich um Verunreinigungen von Fettsäuren oder saurem Schweiß handelt, die durch das Alkali neutralisiert werden.

2. Die Fähigkeit der Seifen, die meisten Stoffe zu emulgieren, hat zuerst *Donnan*¹⁰⁾ hervorgehoben. Von zahlreichen Forschern wurde dann entweder die Menge des emulgierten Stoffes direkt gemessen, oder es wurden Grenz- und Oberflächenspannungsmessungen ausgeführt. Von neueren Arbeiten sei die von *Harkins* und *Beemann*¹¹⁾ erwähnt, die die Größe von Emulsionsteilchen in verschiedenen Seifenlösungen untersuchten und das Maximum der Teilchen bei etwa 1,5 μ Dmr. fanden. Die Stabilität der Emulsion erklären die Autoren bekanntlich dadurch, daß die Kohlenwasserstoffe des Emulgators gegen die disperse Ölphase, die polare Gruppe COONa gegen die Wasserphase gerichtet ist. Über diese Vorstellungen und die älteren

von *Bhatnagar*¹²⁾, der von den durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Umkehrpunkten von Öl-Wasser-Emulsionen ausging, die als Emulgator Seife enthielten, ging *Weichherz*¹³⁾ noch hinaus. Er wies nach, daß der Emulgator in beiden Phasen löslich ist, und daß für die Stabilität und die Umkehr von Emulsionen die Art seiner Verteilung zwischen den beiden Phasen von Wichtigkeit ist. *Tauss* und *Lorber*¹⁴⁾ untersuchten sowohl die Oberflächenspannung von Seifenlösungen als auch die Grenzflächenspannung gegenüber einem zweiten Medium (Benzol, Heptan). Bei Betrachtung der Oberflächenspannung schnitt die Seife, bei der Grenzflächenspannung ein Seifenpulver günstiger ab. Meistens wird das Entstehen einer Emulsion durch die Erniedrigung der Grenzflächenspannung begünstigt. Dies ist jedoch keine notwendige Voraussetzung, kennt man doch Lösungen, die eine Grenzflächenspannung von nur $\frac{1}{100}$ Dyn besitzen und trotzdem keine beständigen Emulsionen geben. Die Spannung ist hier etwa 1000mal kleiner als z. B. in Systemen Wasser-Öl-Natriumoleat. Es ist dies ein Analogon zu den Untersuchungen von *Wo. Ostwald* und *Steiner*¹⁵⁾, wonach in vielen Fällen Oberflächenspannung und Schaumbildung unabhängig sind. Im übrigen muß man zwischen Emulgierfähigkeit und der Beständigkeit der Emulsion unterscheiden, zeigten doch *Bechhold* und *Silbereisen*¹⁶⁾, daß die Entmischungszeit auf das 60—80fache steigt, wenn dem System Wasser-Isobutylalkohol 1% Iysalbinsaures Natron zugesetzt wird, trotzdem die Grenzflächenspannung nur von 1,75 auf 1,715 Dyn herabgesetzt wird. Die Grenzflächenspannung zwischen Seife und Schmutz kann man sich weiter dadurch als aufgehoben vorstellen, daß die Methylgruppen vom Schmutz, die COONa-Gruppen vom Wasser festgehalten werden, die Seife also eine Art Brücke bildet, Gedankengänge, die besonders von *Adam*¹⁷⁾ gepflegt wurden. Daß nicht eine kleine Grenzflächenspannung bei der Entstehung der Emulsion allein nötig ist, betonte *Rehbinder*¹⁸⁾, der die Bildung von Adsorptionsschichten für wichtig hält. So schäumen z. B. reine Flüssigkeiten mit kleiner Oberflächenspannung, wie Benzol, Alkohol, Äther, nicht, ihre wäßrigen Lösungen aber, bei denen Adsorptionsschichten vorhanden sind, weisen ein gewisses Schaumvermögen auf. Die Messung der Emulgierfähigkeit erfolgt deshalb besser durch Messung der Bläschen- und Tropfenstabilität als durch Grenzflächenspannungsbestimmungen. Ohne die Annahme von Adsorptionshüllen ist das Phänomen der Sensibilisierung schwer zu erklären. Die grenzflächenaktiven Stoffe mit ungenügender Grenzflächenfestigkeit setzen nach *Wo. Ostwald*¹⁹⁾ die Dielektrizitätskonstante herab, was eine Abnahme der Teilchenladung hervorruft.

3. Daß auch das Benetzungsvermögen auf die Waschwirkung Einfluß hat, beobachtete schon früh *Hillyer*²⁰⁾. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die Oberflächenspannung keineswegs charakteristisch für die Benetzung ist und nicht parallel zur Benetzungsspannung geht, worauf *Haller*²¹⁾ aufmerksam machte. Es gibt Fälle, bei

¹²⁾ *Bhatnagar*, J. chem. Soc. London 117, 542 [1920] u. 119 [1921]; Kolloid-Z. 28, 206 [1921].

¹³⁾ *Weichherz*, Kolloid-Z. 47, 133 u. 49, 158 [1928].

¹⁴⁾ *Tauss* u. *Lorber*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 183 [1930].

¹⁵⁾ *Wo. Ostwald* u. *Steiner*, Kolloid-Z. 36, 342 [1925].

¹⁶⁾ *Bechhold* u. *Silbereisen*, ebenda 49, 301 [1929].

¹⁷⁾ *Adam*, Journ. physical. Chem. [russ.: Shurnal fizitscheskoj Chimii] 29, 87 [1925].

¹⁸⁾ *Rehbinder*, Z. physik. Chem. 146, 63 [1930]; Kolloid-Z. 53, 145 [1930].

¹⁹⁾ *Wo. Ostwald*, Kolloid-Z. 46, 248 [1928].

²⁰⁾ *Hillyer*, J. Amer. chem. Soc. 25, 1856 [1903].

²¹⁾ *Haller*, Kolloid-Z. 53, 247 [1930] u. 54, 17 [1931].

⁸⁾ *McBain*, Trans. chem. Soc. London 115, 1292 [1919], 117, 1506 [1920], 119, 1669 [1921]; J. chem. Soc. London 119, 1374 [1921], 123, 2417 [1923].

⁹⁾ *Wo. Ostwald*, Kolloid-Z. 46, 248 [1928].

¹⁰⁾ *Donnan* u. *Potts*, ebenda 7, 208 [1910].

¹¹⁾ *Harkins* u. *Beemann*, J. Amer. chem. Soc. 51, 1674 [1929]; Kolloid-Z. 53, 127 [1930].

denen eine Oberflächenspannungsniedrigung eine Begünstigung der Benetzung bewirkt, während andererseits auch die Benetzungsfläche eine Verminderung erfahren kann. In allen den Fällen, wo es auf eine gute Netz Wirkung ankommt, kann diese Eigenschaft auf Kosten anderer erhöht werden, was ja die Praxis durch den Aufbau besonderer Netzmittel für die Textilindustrie tut.

4. Einige andere Eigenschaften, die Verfasser als Adsorptions- und Peptisationsvermögen auffassen möchte, begünstigen den Wascheffekt. *Spring*²²⁾ und später *Mc Bain*²³⁾ maßen bekanntlich die Menge Schmutz (meistens Ruß), die von einer Seifenlösung durch ein Filter befördert wurde. Diese Versuche zeigen besonders gut die Unhaltbarkeit früherer Ansichten, die sich bis heute beim großen Publikum gehalten haben, daß die Schaumkraft für das Waschvermögen etwas Primäres sei. Interessant ist, daß *v. Buzagh*²⁴⁾ bei Versuchen mit Tierkohle die Gültigkeit der *Ostwaldschen* Bodenkörperregel feststellen konnte, was sicherlich in Parallele zu setzen ist mit der Tatsache, daß Seifenlösungen bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum der Waschkraft haben.

5. Merkwürdigerweise werden meistens die elektrischen Faktoren bei der Erklärung der Waschwirkung unerwähnt gelassen, obwohl die elektrische Aufladung von Teilchen durch Seifen erwiesen ist. So stellte z. B. *Engelmann* eine Aufladung von Kaolinteilchen durch Seifenlösung fest.

Die eben beschriebenen Eigenschaften in ihrer Bedeutung für den Wascheffekt zeigen, daß erst das Zusammenwirken verschiedener Faktoren bei den verschiedensten Möglichkeiten der Verschmutzung zum Ziele führt. Bisweilen genügen zwar einzelne Eigenschaften, um den gewünschten Effekt zu erreichen, für das Gebiet der allgemeinen Wäscherei jedoch müssen Produkte mit möglichst vielseitigem Effekt vorhanden sein. Die Praxis fordert, daß dieser Effekt gleichmäßig bei allen Temperaturen erreicht wird, trotzdem der kolloide Charakter und die durch ihn bedingten Eigenschaften sehr stark temperaturvariabel sind. Die Tatsache, daß Seifen mittleren Molekulargewichtes mit dem Temperaturanstieg ihre kolloide Struktur verlieren, während Seifen mit höherem Molekulargewicht ihren kolloiden Charakter noch verstärken und Seifen ungesättigter Natur eine Zwischenstufe annehmen, gibt jedoch die Möglichkeit, diejenigen Mischungen herzustellen, die dem vorgesehenen Zweck am besten Genüge leisten.

Wie kann man prüfen, ob ein Waschmittel einen Waschwert besitzt und wie groß ist dieser? Eine eindeutige Antwort ist heute noch nicht möglich, da die Seifen sowohl auf die verschiedenen Verschmutzungsarten als auch auf die verschiedenen Gewebe verschieden reagieren. Natürlich kann man durch Untersuchung der oben genannten Wirkungen, wie Emulgierung, Adsorption, Netzvermögen usw., einen Einblick in das Waschvermögen gewinnen, aber diese Bestimmungsmethoden sind noch nicht normiert, so daß Vergleiche, besonders unter verschiedenen Prüfern, nicht möglich sind. *Lederer*²⁵⁾ vertritt deshalb auch den Standpunkt, daß zur Bestimmung des Wascheffektes gewaschen werden muß. Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, um Methoden für eine Waschwertbestimmung in die Praxis einzuführen. In neuerer Zeit konstruierte

*Tjutjunnikow*²⁶⁾ einen Waschapparat. *Bosshard* und *Sturm*²⁷⁾ schlugen bestimmte Mengen Eisenoxyd in feinsten Verteilung auf Wollappen nieder, wuschen unter bestimmten Bedingungen und bestimmten das übrigbleibende Eisen. *Schwertassek*²⁸⁾ benutzte Ruß-Mineralöl-Suspensionen auf Baumwolle, wusch nach bestimmten Verfahren und stellte Helligkeiten mit dem Stufenphotometer fest. *Götte*²⁹⁾ benutzte, wie auch das Staatliche Material-Prüfungsamt, verdünnte Pelikan-Perltsche und eine Mischung von Trichloräthylen, Mineralöl und Erdnußöl, während *Szegö* und *Beretta*³⁰⁾ als Verschmutzung eine Mischung von Vaselineöl, Talg, Leinöl, Ölsäure und Ruß nahmen. Eine einfache, brauchbare und vor allen Dingen reproduzierbare Methode, die die Vielfältigkeit des Wascheffektes umfaßt, dürfte mit diesen Methoden noch nicht gegeben sein. Anhaltspunkte für eine ungefähre Größe des Wascheffektes lassen sich vielleicht erbringen. Das Ziel, eine einfache und exakte wissenschaftliche Methode zu schaffen, steht noch offen. Diese Methode ist nicht durch Großversuche, sondern nur durch Laboratoriumsversuche zu erarbeiten.

Die Waschkraft der Seifen kann durch Zusätze alkalischer Salze gesteigert werden, eine Erkenntnis, die besonders von russischen und amerikanischen Forschern verbreitet wird. *Roschdestwensky*, *Iwanowa* und *Boltunowa*³¹⁾ zogen Zusätze von Soda, Phosphat, Natronlauge und Wasserglas in Betracht und fanden ein Optimum der Waschwirkung bei p_H zwischen 10 und 11 in Übereinstimmung mit *Rhodes*³²⁾, der das Optimum bei $p_H = 10,7$ ermittelte, *Baker*³³⁾ u. a. Die allgemeine Ausnutzung dieser Erkenntnisse unterblieb bei uns aus der unbegründeten Angst, den Alkaligehalt in schädlicher Weise zu erhöhen, bis *Bleyberg* und *Lettner*³⁴⁾, *Tjutjunnikow*³⁵⁾ u. a. zeigten, daß sowohl das in jeder gut haltbaren Seife vorhandene Alkali als auch Zusätze alkalischer Natur den durch die Hydrolyse bedingten p_H -Wert nicht wesentlich verändern. Wie schon früher durch Leitfähigkeits-, Schutzzahl- und andere Messungen bekanntgeworden ist, setzt sich die Reaktion einer Mischung von Seife und Alkali nicht additiv aus denen der Komponenten zusammen. So ist auch der p_H -Wert niedriger als der theoretisch berechnete. Werden einer Seifenlösung von 3 g pro Liter Stoffe zugesetzt, die 1% Ätznatron entsprechen, so wird die Lösung theoretisch um eine Normalität von 0,00075 Ätznatron stärker, praktisch geringer. Wodurch ein Teil des Alkalis verschwindet, ist noch nicht geklärt. Man könnte denken, daß die einzelnen Seifenmicellen, in der ja neutrale Seife, dissoziierte Seife, Hydroxylionen usw. in einem Komplex vereinigt sind, befähigt sind, noch weitere Hydroxylionen fest zu binden. Sind noch andere puffernde Substanzen in der Seife vorhanden, so können diese Alkali wegnehmen; auch Wasserglas ist dazu befähigt.

Wenn die vorliegende Arbeit dazu beiträgt, etwas mehr Wissenschaft bei der Besprechung und Bearbeitung der Probleme mitwirken anstatt vorgefaßte Meinungen walten zu lassen, so ist ihr Zweck erfüllt. [A. 30]

²²⁾ *Spring*, Kolloid-Z. 4, 161 [1909].

²³⁾ *Mc Bain*, Z. dtsch. Öl- u. Fett-Ind. 44, 376, 389 [1924].

²⁴⁾ *v. Buzagh*, Kolloid-Z. 43, 220 [1927].

²⁵⁾ *Lederer*, Seifensieder-Ztg. 56, 33 [1929].

²⁶⁾ *Tjutjunnikow*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 241 [1930].

²⁷⁾ *Bosshard* u. *Sturm*, Chemiker-Ztg. 54, 762 [1930].

²⁸⁾ *Schwertassek*, Melliands Textilber. 12, 181 [1931].

²⁹⁾ *Götte*, Kolloid-Z. 64, 222 [1933].

³⁰⁾ *Szegö* u. *Beretta*, Fettchem. Umschau 41, 161 [1934].

³¹⁾ *Roschdestwensky*, ebenda 40, 227 [1933].

³²⁾ *Rhodes* u. *Bascom*, Ind. Engng. Chem. 23, 778 [1931].

³³⁾ *Baker*, Kolloid-Z. 58, 245 [1932].

³⁴⁾ *Bleyberg* u. *Lettner*, Fettchem. Umschau 39, 241 [1932].

³⁵⁾ *Tjutjunnikow*, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 31, 276 [1934].