

### III. Internationaler Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe

Vom 12. bis 17. 9. 1960 fand in Köln der III. Internationale Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe des Comité International de la Détergence statt. Mehr als 1000 Wissenschaftler und Techniker aus 25 Ländern nahmen an dem Kongreß teil, auf dem in etwa 40 Plenarvorträgen und 240 Kurzreferaten über chemische und physikalische Eigenschaften sowie die Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe berichtet wurde. Während auf dem vorangegangenen II. Kongreß (1957) in London das Gewicht stärker auf einer Diskussion der wissenschaftlichen Grundlagen dieses Fachgebietes lag, wurde das Vortragsprogramm der diesjährigen Tagung bewußt so abgestimmt, daß auch die vielseitigen anwendungs-technischen Probleme der Detergentien oder, wie es im deutschen Sprachgebrauch in Zukunft heißen soll, der „Tenside“ Berücksichtigung fanden.

Aus den Vorträgen:

#### Chemie der grenzflächenaktiven Stoffe

B. BLASER, Düsseldorf: *Neuere Entwicklungen in der Synthese grenzflächenaktiver Stoffe.*

Obwohl die Fettsäure-Seife von synthetischen Produkten zunehmend verdrängt wird, spielen doch die Fettsäuren als Ausgangsstoffe für wichtige Detergentien eine große Rolle. Großtechnische Verfahren zur Synthese der Fettsäuren haben sich jedoch nicht durchsetzen können. Maßgebend für das rasche Vordringen der nichtionogenen Produkte war die Entdeckung der „Booster-Wirkung“ der Alkyloamide und der Trend zu flüssigen Waschmitteln (Polyglykoläther und -ester). Die nachträgliche Sulfatierung dieser Produkte bietet viele Variationsmöglichkeiten. Höhermolekulare nichtionogene Synthetika sind eine theoretisch und praktisch bedeutsame Neuentwicklung. Der relativ langsam verlaufende biologische Abbau der Tetrapropylbenzolsulfonate hat den Anreiz zu neuen Entwicklungen gegeben, die auf die Herstellung geradkettiger Alkylenzole hinzuzeigen.

H. KONISHI, K. TAKEHARA und T. ISHIZUKA, Kyoto (Japan): *Polymere oberflächenaktive Stoffe. Lösungspolymerisation von Vinylacetat in höheren Alkoholen und die Eigenschaften der verseiften Produkte.*

Vinylacetat wurde in Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- und Octadecylalkohol polymerisiert. Ähnliche Experimente wurden mit Äthyl- und Benzylalkohol ausgeführt. Die Ausbeute der Polymerisation betrug gewöhnlich 80 %. Oberflächenspannung und Schaumvermögen von 10 verseiften Produkten wurden gemessen und mit den Eigenschaften handelsüblicher Detergentien verglichen. Es wurde gefunden, daß sich die Wirkung der Polymeren als oberflächenaktive Stoffe mit abnehmendem Molekulargewicht und steigender Länge des Alkyradikals vergrößert.

J. AMENDE, Marl: *Fortschritte in der Herstellung grenzflächenaktiver Stoffe.*

Grundsätzlich neue Typen grenzflächenaktiver Stoffe haben keine praktische Bedeutung erlangt. Durch bekannte Reaktionen und Verfahren wurde jedoch in Verbindung mit neu erschlossenen Rohstoffquellen, insbes. auf der Grundlage der Petrochemie, die großtechnische Fabrikation interessanter Syndets möglich. So hat die Anwendung von  $\text{SO}_3$  als Sulfonierungsmittel erhebliche verfahrenstechnische Vorteile gebracht. Für die Zukunft lassen durch Polymerisation gewonnene grenzflächenaktive Stoffe, wie Derivate des Polypropylenoxyds, Mischpolymerate aus Maleinsäureanhydrid und Styrol sowie Polyvinylpyridine und deren Alkyl-Derivate ein größeres Interesse erwarten.

M. MATELL und O. STEIJNER, Göteborg (Schweden): *Eine neue Methode zur Aufarbeitung von Alkylphenol-Rückständen.*

Bei der technischen Darstellung von Nonylphenol und anderen Alkylphenolen fallen Rückstände mit beträchtlichen Mengen von Polyalkylphenolen an. Durch Dealkylierung mit Katalysatoren können hieraus Phenol und Olefine sehr einfach zurückgewonnen werden.

K. SCHAUERICH, Berlin: *Thermische Stabilität von Alkylsulfaten.*

Bei der thermischen Behandlung von reinem Alkylsulfat ist fast ausschließlich das der Kettenlänge entsprechende Olefin flüchtig; eine saure Komponente bleibt zurück. Nicht sulfatierte Alkohol, wie er in technischen Alkylsulfaten immer vorhanden ist, wird weitgehend dehydratisiert. Damit wird gezeigt, daß die organischen Kondensate aus der Abluft des Zerstäubungstrockners ein Gemisch von Olefinen, Aldehyden und Alkohol darstellen und nicht direkt einer neuerlichen Sulfatierung zugeführt werden können.

J. F. PALDA Y, Wealdstone (England): *Die Messung der Oberflächenspannung wässriger Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen.*

Es wird über Messungen der Oberflächenspannung an reinen Flüssigkeiten und Lösungen kapillaraktiver Stoffe berichtet, die nach der Kapillarsteigmethode, der Methode von Wilhelmy und von Lecompte du Noüy ausgeführt wurden. Abgesehen von dem Einfluß der Oberflächenalterung, der sich bei Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe bemerkbar macht, treten methodisch bedingte Unterschiede auf. Demzufolge sind Ringmethoden nicht für die Messung an derartigen Lösungen geeignet.

#### Physik der Grenzflächen

J. H. SCHULMAN und H. L. ROSANO, New York (USA): *Der Einfluß amphoterer oberflächenaktiver Stoffe auf die selektive Wanderung von Salzen und Ionen durch nicht-wässrige flüssige Membranen.*

Es wurde gefunden, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen durch flüssige Alkylalkohol-Membranen nicht nur von dem Verteilungskoeffizienten zwischen der wässrigen und nicht-wässrigen Phase abhängt, sondern auch von der Hydratisierung der Ionen und dem sterischen Aufbau des Alkylalkohols. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Chloriden verringert sich in folgender Reihenfolge der Kationen: H, Li,  $\text{NH}_4$ , K, Na, Ca, Mg. Bei den Natriumsalzen gilt für die entsprechende anionische Reihenfolge: OH, Cl,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ . Die Diffusion kann durch Zusatz von Chloroform oder Kohlenwasserstoffen zu der flüssigen Alkylalkohol-Membran verhindert werden. Versetzt man jedoch die so behandelten Membranen mit Kephalin in neutraler Lösung oder Lecithin in alkalischer Lösung, so zeigt sich ein schueller Transport von Na- und K-Ionen, wenn diese einander entgegenströmen. Eine Wanderung von Ladungsträgern unterbleibt jedoch, wenn die Alkalichloride sich auf der gleichen Seite der Membran befinden und Wasser auf der anderen Seite. Der Kationentransport erfolgt derart, daß das Salz an den amphoteren oberflächenaktiven Stoff gebunden wird und an den beider Grenzflächen der Membran ein Ionenaustausch abläuft.  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  tauschen jedoch nicht gegen  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  aus. Der Anionenaustausch, z. B. von  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{CO}_3^{2-}$  aber nicht gegen  $\text{SO}_4^{2-}$ , geschieht unabhängig davon. Die Kinetik des Ladungstransports scheint vom Verteilungskoeffizienten des amphoteren grenzflächenaktiven Stoffes zwischen Ölphase und Grenzflächenschicht abhängig zu sein. Es liegt hier eine Parallel zu dem asymmetrischen Verhalten biologischer Zellmembranen gegenüber  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  Konzentrationsdifferenzen vor.

W. von ENGELHARDT, Tübingen: *Beeinflussung des Kristallwachstums durch grenzflächenaktive Stoffe.*

Die Wachstumsflächen entsprechen relativen Minima der spezifischen freien Grenzflächenenergie. Diese und damit die Kristallgestalt kann durch flächenspezifische Adsorption beeinflußt werden, indem gemäß der Szyszkowski-Gleichung die Richtungsabhängigkeit der Grenzflächenenergie verändert wird, so daß neue Minima entstehen oder die Absolutwerte der vorhandenen Minima sich ändern. Die Herabsetzung der Grenzflächenenergie hängt von Sättigungskonzentration, Molvolumen und Adsorptionsenergie der adsorbierten Molekülart ab. Diese Einflüsse können experimentell durch Kugelwachstumsversuche studiert werden. Am Beispiel des Kaliummalats mit  $^{12}\text{C}$ -Aminen in  $\text{CCl}_4$  wurden die Extrembedingungen veranschaulicht. Die Wirkung der Adsorption wird besonders deutlich beim Vergleich von Wachstumsformen und Spaltformen der Kristalle.

M. J. SPAENAA Y, Eindhoven (Holland): *Elektrische Doppelschichten.*

Vorl. behandelte neun Beispiele von elektrischen Doppelschichtsystemen, u.a.: AgJ/Elektrolytlösung, Hg/Elektrolytlösung, Germanium/Gas. An Hand des AgJ wurde beschrieben, wie elektrische Eigenschaften der Doppelschicht gemessen werden können. Die Eigenschaften des diffusen und nichtdiffusen Anteils der Doppelschicht wurden diskutiert. Z.B. besteht im Falle der Germanium-Gas-Grenzfläche der nichtdiffuse Anteil der Doppelschicht aus ionisierten Germanium-Atomen an der Oberfläche.

M. J. SPAENAA Y, Eindhoven (Holland): *Anziehungskräfte zwischen festen Körpern.*

Eine einfache Methode zur Messung von Anziehungskräften zwischen zwei Körpern wurde an folgendem Beispiel erläutert: Eine am Ende eines horizontalen Goldfadens befindliche Goldkugel wird von einer im Abstand von weniger als  $5 \mu$  angebrachten Germanium-Platte angezogen. Aus den mikroskopisch sichtbaren Bewe-

gungen der Goldkugel wurden die Anziehungs Kräfte gemessen. Diese stimmen mit Berechnungen von *Verwey* und *Overbeek* auf Grund der Theorie der Stabilität lyophober Kolloide überein. Interessant ist der Hinweis, daß sich derartige Kraftwirkungen bei der Fertigung von Transistoren störend bemerkbar machen können.

### Terminologie, Analyse, Meß- und Prüfmethoden, Abwasserfragen

*M. KELLER*, Basel: *Definition von grenzflächenaktiven Be- griffen.*

Eine Liste von Definitionen war das Ergebnis einer Tagung der Commission Internationale de Terminologie am 24. 2. 1960 in Luzern. Als Beispiel sei die Definition des „Tensid“ angegeben, die die Seifen (fettsaure Salze) mit einschließt: „Definierte chemische Verbindung, deren Molekül wenigstens eine Gruppe enthält, die eine Affinität zu polaren Oberflächen ausübt – wodurch meistens die Löslichkeit in Wasser bedingt wird – sowie einen Rest, der wenig Affinität zu Wasser besitzt. Lösungen dieser chemischen Verbindung haben an den Grenzflächen eine höhere Konzentration als im Innern, wodurch praktisch bedeutsame physikalisch-chemische Eigenschaften bedingt werden. Eine solche Verbindung ist dadurch grenzflächen-aktiv.“

*L. KÜCHLER*, Frankfurt-Hoechst: *Radioaktive Methoden zur Untersuchung von Grenzflächenvorgängen.*

Grenzflächenvorgänge lassen sich mit Hilfe von radioaktiv markierten Molekülen verfolgen, da für alle wichtigen Elemente (mit Ausnahme von Stickstoff und Sauerstoff) Isotope mit geeigneter Strahlungsenergie und Halbwertszeit zur Verfügung stehen (z.B.  $^{14}\text{C}$ ,  $^{35}\text{S}$  und  $^3\text{H}$ ). Für die Beobachtung der Reaktionen an Phasengrenzflächen bieten sich besonders die Autoradiographie und die Methode von *Hevesy* und *Paneth* an, bei der die Gesamtmenge einer Substanz durch Messung der Strahlung ihres bekannten Anteils an radioaktiven Isotopen bestimmt wird. So war es z.B. möglich, die Ablösung von Ruß, der durch Isotopenaustausch mit  $^{14}\text{CO}_2$  radioaktiv markiert war, beim Waschvorgang unmittelbar und quantitativ zu verfolgen. Der meßtechnische Aufwand und die erforderlichen Strahlungsschutzmaßnahmen sind so gering, daß diese Analysenmethode in jedem gut eingerichteten chemisch-analytischen Laboratorium vorgenommen werden kann.

*H. P. DIBBS, P. R. GORLA und C. M. LAPOINTE*, Ottawa (Canada): *Use of radioisotopes in surface area determinations.*

Für die Messung von Pulver-Oberflächen in der Größenordnung 100  $\text{cm}^2/\text{g}$  wurden am Beispiel von grobem Magnesium-Pulver zwei Methoden erläutert, die die Adsorption von indizierten Molekülen durch eine Radioaktivitätsmessung verfolgen. Bei der Adsorption von  $\text{K}_2^{51}\text{Cr}_2\text{O}_7$  aus wässriger Lösung wird die gemessene Aktivität mit der einer Standard-Probe von bekannter Oberfläche verglichen; bei der Adsorption von mit  $^{14}\text{C}$ -markierter Ölsäure ist aus der Aktivität der Probe eine unmittelbare Berechnung der Oberfläche aus dem Flächenbedarf des Ölsäuremoleküls und der spezifischen Aktivität der Lösung möglich. Die spezifische Oberfläche von  $\text{UO}_2$ -Pulver ( $4-20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) wurde durch Adsorption von Phosphorsäure gemessen, die mit  $^{32}\text{P}$  radioaktiv indiziert war.

*K. J. BOCK*, Marl: *Biologischer Abbau von grenzflächenaktiven Stoffen im Abwasser.*

In Laborversuchen wurde gezeigt, daß Tetrapropylbenzolsulfonat, das zur Zeit meist verwendete Tensid, zu etwa 30 % mit Belebtschlamm aus dem Abwasser zu entfernen ist. Dabei werden etwa 22 % tatsächlich abgebaut, während 8 % im Schlamm zurückbleiben. Versuche in Zusammenarbeit mit dem Lippeverband an einer biologischen Kläranlage haben die Laborergebnisse in der Praxis bestätigt. Eine weitere Erhöhung des Abbaus läßt sich nach dem Intensiv-Verfahren (nach *McKinney*) mit erhöhtem Schlamdgehalt erreichen. — Es wurde gefunden, daß geradketige Alkylbenzolsulfonate bei einem Zulauf von 50 mg/l im Abwasser mit üblichen Belebtschlammgehalten zu 88 % abgebaut werden. Bei solchen Tensiden, die allerdings erst in einigen Jahren großtechnisch hergestellt werden können, ist also das Wasser nach dem Durchlauf einer biologischen Kläranlage nahezu vollständig von den grenzflächenaktiven Stoffen gereinigt.

*E. HEINERTH*, Düsseldorf: *Zur Kritik der Bestimmungsmethoden für geringe Alkylbenzolsulfonat-Mengen in Wässern.*

Ein geringer Gehalt an Alkylbenzolsulfonat wird meist nach der Methode von *Longwell-Maniee* bestimmt, bei der das aus Wasser in eine hydrophobe Phase (z.B. Chloroform) ausgeschüttelte Methylenblau kolorimetrisch gemessen wird. Bis herab zu  $\text{C}_8$ -Verbin-

dungen und bei relativ sauberen Wässern erhält man einwandfreie Ergebnisse, bei echten Abwässern jedoch wegen der mangelnden Spezifität geringe Plus-Werte. Die Verwendung eines Ionenaustauschers zur spezifischen Abtrennung des Tensids hat Vorteile und gibt eine Ausbeute bis zu etwa 95 %. Die Verfolgung der UV-Absorption von Alkylbenzolsulfonat (bei etwa 224  $\mu\text{m}$ ) ist eine relativ genaue Analysenmethode, setzt jedoch je nach Verschmutzung des zu untersuchenden Wassers eine mehr oder weniger aufwendige Abtrennung aller der Stoffe voraus, die den Untergrund des Spektrums beeinflussen.

*H. W. HUYSER*, Amsterdam: *Relation between Structure of Detergents and their Biological Degradation.*

Bei der Untersuchung der Zersetzung von Tenside durch Bakterien zeigte sich, daß bei anionischen Detergenten mit steigendem Verzweigungsgrad der Alkylkette und bei nicht-ionischen mit wachsender Zahl der Äthylenoxyd-Gruppen der Abbau schwieriger wird. Da bei aufeinanderfolgenden Versuchen mit dem gleichen Belebtschlamm die Abbaurate anstieg, wurde daraus auf die Spezialisierung einer Bakterienart auf Tenside geschlossen.

### Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe

*M. NOLTE*, Düsseldorf: *Zur bakteriologischen Seite des Geschirrspülens.*

Es wurde der Keimgehalt an der Oberfläche und im Innern gebrauchter Geschirrtücher untersucht. Von dem großen Gesamtkeimgehalt, der in Kulturen auf Bouillon-Agar sichtbar gemacht wurde, konnten ca. 50 % als Staphylokokken identifiziert werden, die von der Hand auf das Tuch gelangt sind. Das einfache Ablauflassen des Spülwassers vom Geschirr erleichtert nicht nur die Hausarbeit, sondern ist auch in hygienischer Hinsicht von Vorteil.

*R. NONOLL-DOMINGO*, Gerona (Spanien): *Künstliche Seifen zum Toiletten- und Haushaltsgebrauch.*

Ein neuer Typ von „Seife“ wurde beschrieben, die durch Neutralisation von grenzflächenaktiven Stoffen während einer katalytisch beschleunigten Polymerisation hergestellt wird. Durch gleichzeitige Neutralisation und Polymerisation gelingt es, die synthetische Wirksubstanz in idealer Verteilung in ein wasserlösliches Netzwerk einzulagern, das seinerseits die Löslichkeit, den Schaum und die Waschwirkung der Grundsubstanz nicht beeinträchtigt.

*A. SCHMITZ*, Essen: *Biologische Wirkung der Ampholyte und ihre praktische Anwendung.*

Anionische Tenside sind völlig ungiftig, kationische Tenside weisen in höheren Konzentrationen eine merkliche Toxizität auf. Die Ampholyte nehmen eine Mittelstellung ein, die einerseits durch eine gute Verträglichkeit für den menschlichen Organismus (im Vergleich zu Kationentensiden Rückgang der oralen Toxizität, Verminderung der Eiweißdenaturierung und der Reizwirkung im Auge und auf der Haut) und andererseits durch die den Anionentensiden fehlende starke germizide Wirkung gekennzeichnet ist. Diese Eigenschaften in Verbindung mit dem ausgezeichneten Wasch- und Schmutztragevermögen reichen aber wegen der hohen Herstellungskosten nicht aus, Ampholyte als waschaktive Substanzen allgemein einzuführen.

*I. H. BLANK und E. GOULD*, Boston (USA): *The Penetration of Anionic Surface Active Agents into the Skin.*

Am Beispiel von Natriumlaurat und Natrium-dodecylsulfat wurde mit Hilfe einer Radioindikator-Untersuchungsmethode das Eindringen von Seife und anionischen synthetischen grenzflächenaktiven Stoffen in die Haut verglichen. Das synthetische Tensid dringt beinahe gar nicht ein, wenn der pH-Wert der Lösung kleiner als 11 und die Hautschranke nicht mechanisch verletzt ist. Seife zeigt auch unterhalb pH 8 einen merklichen Effekt. Eine Entfärbung der Haut wirkte sich auf die Empfindlichkeit gegen Seife stärker aus als gegen Syndets.

*G. ERBERICH*, Griesheim: *Zusammenwirken von Sammlern und Schäumern bei der Flotation sulfidischer Erze.*

Es konnte gezeigt werden, daß sich Terpenalkohole, Phenol-Homologe, höhere aliphatische Alkohole und Ätheralkohole als Schäumer im Zusammenwirken mit verschiedenen Sammlern bei der Flotation sulfidischer Erze grundsätzlich gleich verhalten und die Wirksamkeit durch spezielle Kombinationen nicht verbessert wird. Der Verbrauch an Schäumern steigt jedoch unab- hängig von der relativen Wirksamkeit des untersuchten Systems an, wenn die Kettenlänge der verwendeten Sammlers (K-Äthyl- bzw. K-Amylxonath) zunimmt.

[VB 382]