

Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in Waschmitteln^[**]

Von Peter Berth, Günter Jakobi, Edmund Schmadel, Milan J. Schwuger und Carl Heinrich Krauch^[*]

Eine Eliminierung von Phosphaten aus Waschmitteln allein reicht zur Lösung des Problems der Eutrophierung unserer Gewässer nicht aus. Dennoch sucht die Waschmittelindustrie nach Phosphat-Ersatzstoffen. Neue Ansatzpunkte für einen zumindest teilweisen Austausch der Phosphate wurden mit wasserlöslichen organischen Komplexbildnern und heterogenen organischen oder anorganischen Ionenaustauschern gefunden. Ein großtechnischer Ersatz der Phosphate ist heute noch nicht möglich. Er kann erst verantwortet werden, wenn alle technischen Anforderungen erfüllt und Nebenwirkungen auf Menschen, Tiere, Pflanzen und die Trinkwasserversorgung mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

1. Die Ausgangssituation

Der Begriff „Eutrophierung“ war vor einigen Jahren lediglich Spezialisten geläufig; heute gehört er zum Sprachschatz der Tagespresse. Im Zusammenhang mit der Phosphat-Eutrophierung werden häufig auch die Waschmittel wegen ihres Gehaltes an Pentanatrium-triphosphat (STP)^[***] kritisiert.

Welcher Art sind die Zusammenhänge?

Ungestörte natürliche Gewässer weisen hinsichtlich ihres Gehaltes an Biomasse häufig einen stationären Zustand der Produzenten, Konsumenten und Destruenten auf.

Die *Produzenten* bauen unter Verwendung von Mineralstoffen (u. a. Phosphat), CO₂ und Licht Biomasse auf. Sie sind also nicht auf organisch gebundenen Kohlenstoff als Nahrung angewiesen. Die *Konsumenten* verzehren die Produzenten (Algen oder Wasserpflanzen) und bilden über die Raubfische bis zum

Menschen eine Nahrungskette, deren Stoffwechselprodukte von den *Destruenten* wieder mineralisiert werden.

Der stationäre Zustand kann durch übermäßige Nahrungs- oder Schadstoffzufuhr gestört werden: Zusätzlich in das Ökosystem Wasser gelangende Stoffe können die Tätigkeit der Destruenten oder Produzenten unterschiedlich beeinflussen.

Organische Stoffe reichern sich an, wenn die Destruenten sie nicht abbauen können. Ein stationärer Zustand wird dann nicht erreicht. Bauen die Destruenten zusätzlich einfließende organische Stoffe dagegen ab, so entziehen sie dem Gewässer dafür mehr Sauerstoff als im stationären Zustand.

Zusätzliche anorganische Stoffe können durch Überdüngung des Gewässers die Vermehrung der Produzenten fördern und so zur Eutrophierung beitragen. Dies gilt zum Beispiel für Phosphate.

Phosphate sind auch unter natürlichen Bedingungen Bestandteile der Gewässer, da sie durch Bodenerosion freigesetzt und auch mit tierischen und menschlichen Fäkalien zugeführt werden.

Der auf Waschmittel zurückzuführende Phosphatanteil stehender oder langsam fließender Gewässer – nur bei diesen können sich die hohen, zur Eutrophierung führenden Nährstoffkonzentrationen bilden – läßt sich anhand statistischer

[*] Dr. P. Berth, Dr. G. Jakobi, Dr. E. Schmadel, Dr. M. J. Schwuger und Prof. Dr. C. H. Krauch
Henkel & Cie. GmbH
4 Düsseldorf, Postfach 1100

[**] Nach einem Plenarvortrag von P. Berth vor der Fachgruppe „Waschmittelchemie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 11. Oktober 1974 in Bamberg.

[***] Natrium Triphosphate.

Erhebungen über Bodennutzung und Einwohnerzahl im Einzugsgebiet des Gewässers, aus Waschmittelverkaufszahlen und durch Errechnung des Phosphatanteils, der über die Nahrung in häusliche Abwässer gelangt, abschätzen. Die Werte schwanken von Gewässer zu Gewässer je nach Bevölkerungsdichte, industrieller Struktur, Ausbau von Kanalisations- und Kläranlagen, Jahreszeit, Niederschlagsmenge, Bodenart und limnologischen Verhältnissen. Nach Untersuchungen der internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee gelangten 1972 etwa 1170 t Phosphor in den See. Davon stammten 470 t (40 %) aus Wasch- und Reinigungsmitteln^[1]. Für den Halterner Stausee errechnet sich, daß 35 bis 40 % des Phosphatanteils aus häuslichem Abwasser (Waschmittel und Fäkalien) stammen^[2]. Mehr als die Hälfte des Phosphatgehaltes der Wahnachtalsperre soll durch Bodenerosion in das Wasser gelangen^[3].

Ganz anders sehen die Verhältnisse aus, wenn man eine Großstadt ohne ihr Umland betrachtet. Untersuchungen in Chicago (USA) haben ergeben, daß der Phosphatanteil aus Wasch- und Reinigungsmitteln in den kommunalen Abwässern bis zu 68 % betragen kann^[4]. Ähnliche Verhältnisse können in anderen Ballungszentren, zum Beispiel im Ruhrgebiet, vorliegen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, den Phosphateintrag in Oberflächengewässer zu bilanzieren. Nach Bucksteeg beträgt die menschliche P-Ausscheidung 1.65 g P pro Einwohner und Tag^[5]. Bei einem durchschnittlichen Abwasseranfall pro Einwohner und Tag von 0.374 m³, der durch die öffentliche Kanalisation in die Oberflächengewässer gelangt^[6], errechnet sich ein Fäkal-P-Gehalt im Abwasser von ca. 4.4 mg P pro Liter. Davon werden bei der mechanisch-biologischen Klärung durchschnittlich 35 % eliminiert^[7-10], so daß ca. 2.86 mg Fäkal-P pro Liter im Kläranlagenabfluß enthalten sind.

Aus dem langjährigen Durchschnitt des Oberflächenwasserabflusses in der Bundesrepublik Deutschland von ca. 68.4×10^9 m³/a^[11] und der über die öffentliche Kanalisation im Jahre 1969 abgeleiteten Abwassermenge von ca. 6.4×10^9 m³/a^[6] ergibt sich ein Verdünnungsfaktor Abwasser:Vorfluter von 1:10.72.

Damit ist für Oberflächengewässer eine aus den Fäkalien stammende P-Konzentration von ca. 0.27 mg P pro Liter zu erwarten. Nach Nümann^[12] liegt davon ca. ein Drittel, also ca. 0.09 mg P pro Liter, als lösliches, für das Pflanzenwachstum verfügbares Phosphat vor.

Vollenweider^[13] gibt nun aber als Grenzwert für *oligotrophe* (nährstoffarme) Gewässer 0.01 mg frei verfügbaren P pro Liter an. Dieser Wert, dessen Gültigkeit zur Zeit vom Ruhrverband, Essen, geprüft wird^[14], kann also selbst dann nicht eingehalten werden, wenn überhaupt keine Waschmittelposphate mehr in das Abwasser gelangen.

Man muß also die Phosphate aus *allen* Quellen eliminieren, um das Problem der Phosphat-Eutrophierung wirklich zu lösen^[4]. Eine weitgehende Eliminierung läßt sich dadurch erreichen, daß man *alle* Abwässer in Kläranlagen leitet und dort neben der üblichen mechanischen und biologischen Reinigung eine chemische Fällung ausführt. Dadurch werden mit den Phosphaten auch Schwermetalle und schwer abbaubare organische Verbindungen aus dem Abwasser entfernt.

Erfahrungen liegen vor allem in Schweden vor, dessen Gewässer zu 90 % stehen oder langsam fließen und wo man seit 1968 mehr als 500 Kläranlagen mit chemischer Fällung gebaut hat. Diese Maßnahme hat zu einer erheblichen Verbesserung der Qualität der Oberflächengewässer geführt. Der Phosphorgehalt im Abwasser, das die chemische Fällungsstufe der Kläranlagen verläßt, liegt zwischen 0.02 und 0.5 mg P pro Liter und ist – bei einer Ausgangskonzentration von 1.5 bis 9 mg P pro Liter – von der Ausgangskonzentration unabhängig^[15]. Unter Berücksichtigung der Verdünnung und einer teilweisen *Immobilisierung* (durch Ausfällung) des Phosphors bei Einleitung in den Vorfluter wird der von Vollenweider geforderte Grenzwert von 0.01 mg P pro Liter erreicht.

Ungeachtet dieser Überlegungen bemüht sich die Waschmittelindustrie seit Jahren, Wege zu einer Verringerung des Phosphatgehaltes in Waschmitteln zu finden.

Bevor die Frage „Wie holt man die Phosphate aus modernen Waschmitteln heraus?“ beantwortet werden kann, muß erörtert werden, warum man sie überhaupt in die Waschmittel aufgenommen hat und inwieweit sie für die Waschmittel wichtig sind.

2. Aufgaben und Eigenschaften der Phosphate in Waschmitteln

Polyphosphate besitzen eine je nach Faser- und Schmutztyp unterschiedlich ausgeprägte eigene Waschwirkung, das heißt, die Waschwirkung einer Polyphosphatlösung ist erheblich besser als die von reinem Wasser. Neben der Primärwaschwirkung (Wirkung in *einem* Waschgang) zeigen die Phosphate ein bemerkenswert günstiges Sekundärwaschverhalten (Wirkungen bei mehrmaliger Anwendung des Waschmittels). Durch die Polyphosphate werden nämlich Erdalkalimetall-Ionen aus dem Leitungswasser, den Textilien und dem Schmutz entfernt, die Ausfällung unlöslicher Erdalkalimetallsalze auf den Textilien wird verhindert, und der Schmutz wird in der Waschlauge dispergiert. Dadurch treten auch nach vielen Wäschen nur geringfügige Inkrustationen und Vergrauungen der gewaschenen Textilien auf. Bei der physikalisch-chemischen Deutung dieser für das Waschen wichtigsten Eigenschaften der Phosphate sind unspezifische Effekte, die auch durch eine Veränderung des pH-Wertes oder der Ionenstärke der Waschflotte mit anderen Zusätzen erreichbar wären, und spezifische Effekte, bei denen sich die chemische Eigenart der Phosphate zeigt, zu unterscheiden.

2.1. Unspezifische Wirkungen

2.1.1. Alkalität

Pentatrium-triphosphat (STP), das wichtigste und in Waschmitteln am meisten verwendete Phosphat, reagiert in wäßriger Lösung alkalisch. Eine Erhöhung des pH-Wertes der Waschflotte beschleunigt häufig den chemischen Abbau von Anschmutzungen; sie erleichtert zum Beispiel die Ablösung von Fettverschmutzungen durch teilweise hydrolytische Spaltung der Esterbindungen.

2.1.2. Erhöhung der Grenzflächenaktivität ionischer Tenside

Ein weiterer unspezifischer Effekt ist die durch Elektrolyte bewirkte Erhöhung der Grenzflächenaktivität ionischer Tensi-

[*] Konsens der Fachleute beim Hearing des Bundesministers des Innern „Waschmittel/Gewässerschutz“ am 26./27. Febr. 1973 in Bonn.

de. Wie Abb. 1 zeigt, verhält sich STP hier genauso wie andere Elektrolyte: Die Grenzflächenspannung einer wäßrigen Natriumdodecylsulfatlösung gegen Paraffinöl wird durch Zusatz von STP im gleichen Maße erniedrigt wie durch Zusatz einer – auf Na^+ bezogen – gleichen Menge Natriumsulfat.

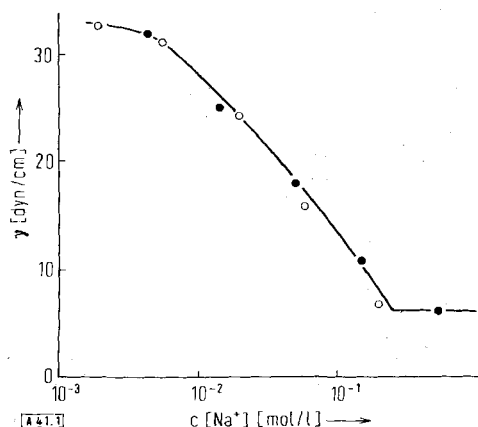


Abb. 1. Grenzflächenspannung γ des Systems Natriumdodecylsulfat/Wasser/Paraffinöl in Abhängigkeit von der Konzentration der Na^+ -Ionen, zugesetzt als Na_2SO_4 (○) oder STP (●). Die Konzentration an Natriumdodecylsulfat beträgt $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

2.1.3. Unspezifische Aufladung der Feststoffoberflächen

Schließlich bildet sich durch Adsorption von Hydroxid-Ionen und anderen Anionen an den Oberflächen der Schmutzpartikel und der Fasern – je nach Art des Schmutzes und der Fasern unterschiedlich stark – ein Ladungspotential gegenüber dem wäßrigen Medium^[16]. Diese Aufladung von Schmutz und Faser führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Schmutzpartikeln und zwischen diesen und der Faser.

2.2. Spezifische Wirkungen

Pentanatrium-triphosphat (STP) zeigt nun aber, insbesondere an Baumwolle, auch eine spezifische Waschwirkung, die zu groß ist, als daß sie sich durch die unspezifischen Wirkungen erklären ließe. Diese Waschwirkung wird durch Kombination von STP mit Aniontensiden weiter – häufig synergistisch – verstärkt (Abb. 2).

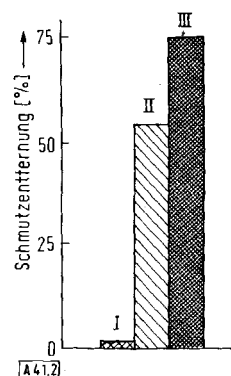


Abb. 2. Primärwaschwirkung von Aniontensiden und STP an Baumwolle. Säule I: 1.0g Aniontensid pro Liter + 2.0g Na_2SO_4 pro Liter. Säule II: 2.0g STP pro Liter. Säule III: 1.0g Aniontensid pro Liter + 2.0g STP pro Liter. Als Aniontensid diente geradkettiges Alkylbenzolsulfonat.

Die spezifische Waschwirkung der Phosphate hängt offenbar mit einer für Faser- und Schmutztyp spezifischen Adsorption zusammen. Wie nämlich electrophoretische Untersuchungen

(Bestimmung des Zeta-Potentials) an Schmutzpigmenten zeigten, wird STP an Oberflächen, die, wie Hämatit oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, stark ausgeprägte Ladungsschwerpunkte aufweisen^[*], stark adsorbiert, nicht aber an Graphit oder Ruß. Ähnlich besitzt Baumwolle, im Gegensatz zu anderen Fasern, an ihrer Oberfläche neben den Hydroxygruppen der Cellulosemoleküle Carboxygruppen, die in Waschflotten praktisch vollständig ionisiert sind.

Die spezifische Adsorption des STP an Grenzflächen mit ausgeprägten Ladungsschwerpunkten wirkt sich im Waschprozeß durch Beeinflussung von Grenzflächenpotentialen und durch Verdrängung von Aniontensiden von Feststoffoberflächen aus.

2.2.1. Beeinflussung von Grenzflächenpotentialen

Als Folge der verstärkten Aufladung von Pigmentschmutz und Faser werden die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Schmutzpartikeln und zwischen diesen und der Faser vergrößert^[18]. Darauf ist auch das Dispergiervermögen des STP für hydrophile Schmutzpigmente zurückzuführen. Beispielsweise werden Tonminerale mit STP wesentlich besser dispergiert als mit Tensiden (Abb. 3)^[18a].

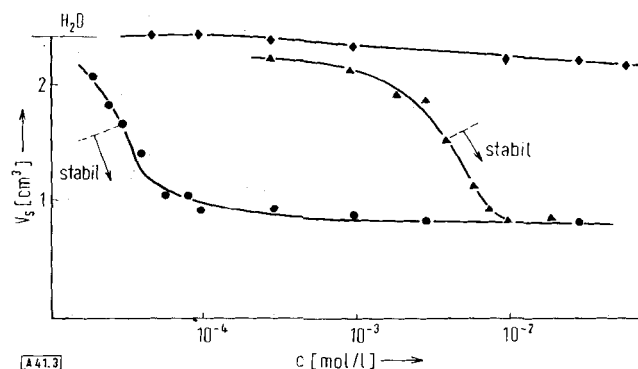


Abb. 3. Sedimentation V_s von Kaolin in Gegenwart von Aniontensiden (▲) (Beispiel: Natriumdodecylsulfat), nichtionischen Tensiden (●) (Beispiel: Dodecylnonaglykoläther) und STP (●).

2.2.2. Verdrängung von Aniontensiden von Feststoffoberflächen

Aufgrund ihrer spezifischen Adsorption sind die Phosphate in der Lage, die Adsorption von Aniontensiden an bestimmten Oberflächen zurückzudrängen^[17] (Abb. 4). Mit der Phosphatadsorption geht also die Freisetzung eines Teiles der Tenside „für andere Aufgaben“ einher. Mit diesem Effekt dürfte das insbesondere bei Baumwolle beobachtete synergistische Zusammenwirken von STP und Aniontensiden zusammenhängen.

An Oberflächen ohne stark ausgeprägte Ladungsschwerpunkte (beispielsweise von Synthesefasern oder Ruß) verstärkt STP dagegen die Adsorption der Aniontenside. Dadurch überwiegt an diesen Oberflächen die Wirkung der Tenside.

2.2.3. Bindevermögen für Erdalkalimetall-Ionen

Eine weitere, sehr wesentliche Eigenschaft der Polyphosphate ist ihr Bindevermögen für Erdalkalimetall-Ionen, die Härte-

[*] Unterschiede in den Grenzflächen von Textilfasern und Schmutzpigmenten werden häufig vereinfacht mit den Begriffen „polar“ und „unpolar“ charakterisiert. Dieses eingebürgerte Begriffspaar bezeichnet die chemischen Unterschiede aber nicht genügend scharf.

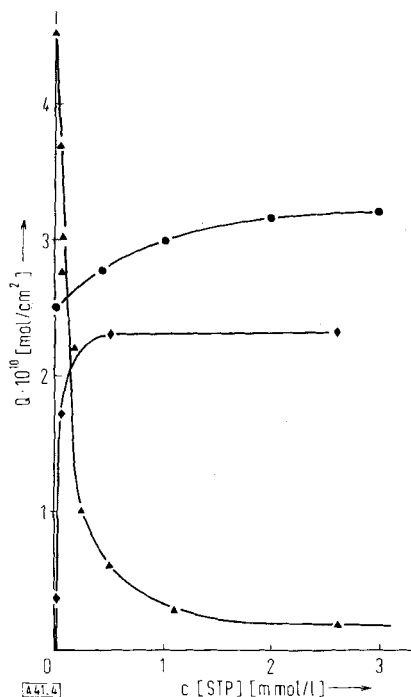


Abb. 4. Konkurrenzadsorption Q von STP und Aniontensiden an Ruß und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. An Ruß verstärkt STP die Adsorption von n -Dodecylsulfat (●), während an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiertes n -Decylbenzolsulfonat (▲) von STP verdrängt wird. Zum Vergleich ist die Adsorption von STP (♦) an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingetragen.

bildner des Wassers. Die Gegenwart freier Erdalkalimetall-Ionen (sie werden mit dem Leitungswasser, aber auch als Bestandteile des Schmutzes eingetragen) wirkt sich beim Waschen gewöhnlich ungünstig aus. Ihre Beseitigung verhindert die Ausfällung der Erdalkalimetall-Verbindungen von Waschmittelbestandteilen und die Ablagerung von Kalk in Waschgeräten und auf den Textilien. Darüber hinaus lösen die Polyphosphate Erdalkalimetall-Ionen aus der Oberfläche des Schmutzes heraus und „brechen“ diesen damit auf.

Die Entfernung der Erdalkalimetall-Ionen ist noch aus einem weiteren Grund wünschenswert: Mit den gewöhnlich verwendeten Tensidtypen und -konzentrationen wird eine Adsorptionssättigung an den Grenzflächen erreicht^[*]. Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt dann die Dicke der elektrischen Doppelschicht an den Grenzflächen wieder ab, und damit verringert sich die elektrostatische Abstoßung zwischen Faser und Schmutz. Grundsätzlich ruft auch die Erhöhung der Elektrolytkonzentration durch STP-Zusatz diesen Effekt hervor. Er ist jedoch bei den zweiwertigen Erdalkalimetall-Ionen weit stärker ausgeprägt als bei den durch Dissoziation von STP entstehenden einwertigen Natrium-Ionen.

3. Möglichkeiten der Verringerung des Phosphatanteils in Waschmitteln

Phosphate sind, wie die vorangehenden Abschnitte gezeigt haben, wertvolle Waschmittelbestandteile. Sie lassen sich außerdem technisch gut verarbeiten, stellen keine besonderen Anforderungen an die Verpackung, sind lagerungsbeständig

[*] Wenn die Sättigung noch nicht erreicht ist, steigert eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration, auch durch die Härtebildner, die Adsorption und damit auch die Waschwirkung der Tenside. Solche Bedingungen können bei geringen Konzentrationen eines kurzkettingen Tensids vorliegen.

und bringen keine Korrosionsprobleme mit sich. Besonders eindrucksvoll ist das Umweltverhalten der Phosphate: sie sind toxikologisch unbedenklich und stören weder bei den Abwasserreinigungsverfahren noch bei der Trinkwasseraufbereitung. Ihre teilweise oder gar ersatzlose Weglassung in Waschmittelformulierungen hätte folgende Konsequenzen:

- Verringerung des Primärwascheffektes: Auswirkungen auf Sauberkeit und Hygiene^[19];
- Verringerung der Sekundärwaschwirkungen: Minderung der Gebrauchseigenschaften und der Haltbarkeit der gewaschenen Textilien durch zunehmende Inkrustation^[19];
- Auftreten von Ablagerungen in Waschmaschinen: Verringerung ihrer Haltbarkeit^[19, 20].

Man hat zur Vermeidung dieser Nachteile sowohl externe Maßnahmen, zum Beispiel eine zentrale Wasserenthärtung, als auch einen Austausch der Waschmittelposphate gegen andere Verbindungen in Betracht gezogen.

3.1. Externe Maßnahmen

Durch eine der Waschmaschine vorgeschaltete Wasserenthärtungsanlage können die Erdalkalimetall-Ionen des Leitungswassers eliminiert werden. Erdalkalimetall-Ionen werden aber auch mit dem Schmutz und durch Inkrustationen eingetragen, und zwar in einer Menge, die eine Zunahme der Wasserhärte um 10 bis 15°d bewirken kann^[21–24]. Durch die Verwendung von enthärtetem Wasser in der Waschmaschine ist das Problem also nicht zu lösen, sondern allenfalls zu mildern. Gegen den Einbau von Ionenaustauschern in Waschmaschinen sprechen überdies hygienische Bedenken: Die Ionenaustauscher können zum Nährboden für Mikroorganismen, insbesondere Pilze werden^[25–28].

3.2. Ersatz der Waschmittelposphate durch andere Verbindungen

Als erfolgversprechender gilt die Suche nach Phosphatersatzstoffen, in die bisher weltweit rund 500 Millionen DM investiert wurden.

Die Möglichkeiten eines Erfolges werden durch zahlreiche Randbedingungen eingeschränkt: Nicht nur sollen die Ersatzstoffe imstande sein, die Funktion der Waschmittelposphate so weit wie möglich zu übernehmen, sie müssen darüber hinaus humantoxikologisch und abwasserbiologisch unbedenklich sein, sie sollen biologisch abbaubar oder anderweitig entfernbar sein, die Eutrophierung nicht fördern, die Trinkwassergewinnung nicht stören und vieles mehr^[29] (Tabelle 1 und 2).

3.3. Ersatz durch wasserlösliche anorganische Verbindungen

Eine Möglichkeit des Phosphatersatzes besteht darin, stark alkalische Verbindungen zu verwenden, um den Verlust an Primärwaschwirkung wenigstens teilweise auszugleichen. Soda und Wasserglas wurden am gründlichsten untersucht. Beide Verbindungen tragen lediglich durch ihre Alkalität, also durch unspezifische Effekte, zur Primärwaschwirkung bei, die aber – wie Abb. 5 zeigt – weit hinter der des STP zurückbleibt. Wegen des fehlenden Bindevmögens für Calcium und Magnesium ist auch ihr Sekundärwaschverhalten unbefriedigend; es bilden sich Inkrustationen auf Textilien und Kalkablagerungen.

Tabelle 1. Prüfliste zur Untersuchung des Umweltverhaltens von Detergentien in technischen Systemen.

Kanalisation	Kläreinrichtungen	Schlammbehandlung	Trinkwassergewinnung
Korrosion Ablagerungen	biologischer Abbau Temperaturabhängigkeit Metabolismus Schaumverhalten	anaerober Abbau Schwermetalltransport	Bodenfiltration Flockung, Fällung, Filtration Aktivkohlebehandlung Chlorung, Ozonierung Ionenaustauschbehandlung

Tabelle 2. Prüfliste zur Untersuchung des Umweltverhaltens von Detergentien in natürlichen Systemen.

Oberflächen-Gewässer	toxische Wirkungen, akut und chronisch	Speicherung	Eutrophierung
biologischer Abbau, aerob und anaerob Metabolismus Remobilisierung von Schwermetallen Schaumverhalten	Bakterien Algen Zooplankton Fische Wasser- und Landpflanzen	Schlämme und Sediment Algen Fische Schalentiere Vögel Wasser- und Landpflanzen	Wachstumsstimulierung von Algen Wachstumsstimulierung von Wasserpflanzen

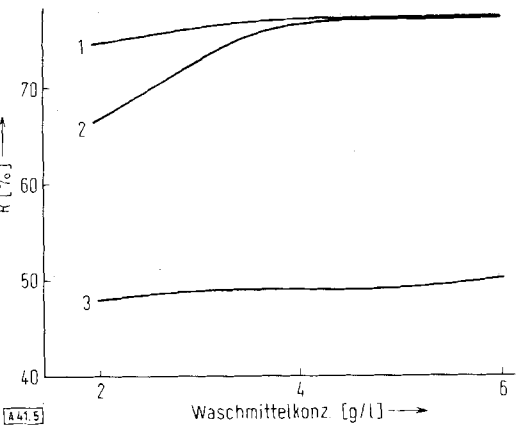


Abb. 5. Primärwaschwirkung (angegeben als Remission R) von STP (1), STP/Na₂SO₄ (2) und Na₂CO₃ (3) in einer Vollwaschmittelrezeptur bei 90°C an hochveredelter Baumwolle. Zur Definition von R siehe Legende zu Abb. 6.

gen in Waschmaschinen. Außerdem verschlechtern Soda und Wasserglas die Hautverträglichkeit der Waschmittel.

3.4. Ersatz durch wasserlösliche organische Verbindungen

Wegen der genannten Schwierigkeiten konzentrierte sich die Suche nach Phosphatersatzstoffen in den letzten zehn Jahren auf wasserlösliche organische Komplexbildner. Dabei wurden sowohl niedermolekulare als auch höchrnolekulare organische Verbindungen untersucht^[30 - 42].

In Tabelle 3 – sie gibt nur einen kleinen Ausschnitt der insgesamt untersuchten Verbindungen – werden das Calciumbindevermögen, die akute Toxizität und die biologische Abbaubarkeit einiger technisch interessanter organischer Komplexbildner mit den Werten für STP verglichen. Die Abbildungen 6a bis 6d zeigen Waschergebnisse, die mit Waschmitteln auf Basis dieser Komplexbildner bei verschiedenen

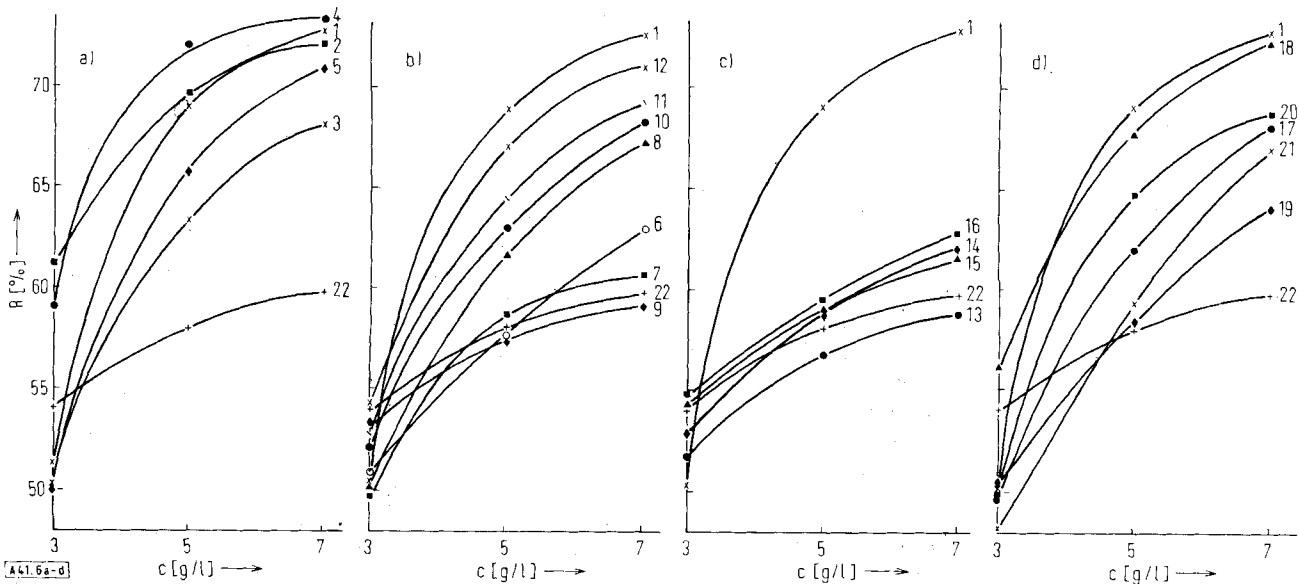


Abb. 6. Primärwaschwirkung (angegeben als Remission R) wasserlöslicher organischer Komplexbildner in einer Vollwaschmittelrezeptur an drei textilen Substraten (Baumwolle, hochveredelte Baumwolle und Baumwoll/Polyester-Mischgewebe) in Abhängigkeit von der Konzentration im Vergleich zu STP (1) und Na₂SO₄ (22). a) Verbindungen 2 bis 5; b) Verbindungen 6 bis 12; c) Verbindungen 13 bis 16; d) Verbindungen 17 bis 21. Die Zahlen entsprechen den laufenden Nummern von Tabelle 3. Die Primärwaschwirkung wird ermittelt als prozentuale (Licht-)Remission (R [%]) von Standardgeweben, die nach einer Testanschmutzung unter standardisierten Bedingungen gewaschen worden sind. Die potentiellen Ersatzstoffe wurden in Waschmitteln getestet, deren Rezeptur der handelsüblicher Waschmittel weitgehend entsprach und deren Anteil von 40% STP gewichtsgleich ausgetauscht wurde.

Tabelle 3. Calciumbindevermögen, akute Toxizität und biologische Abbaubarkeit von STP und wasserlöslichen organischen Komplexbildnern. Zur Primärwaschwirkung siehe Abb. 6.

Nr. [a]	Substanz	Calciumbindevermögen [b]		Toxizität LD ₅₀ [c] [g/kg]	Biologische Abbaubarkeit BSBT ₃₀ [d] [%]
		20°C	90°C		
1	Pentatrium-triphosphat (STP)	158	113	Ratte oral 4.1	— [e]
2	1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure	394	378	Maus oral 1.8	2–21
3	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure	383	277	Maus oral > 5	5–11
4	Nitrilotriessigsäure	285	202	Ratte oral 1.1–1.6	3–74
5	N-(2-Hydroxyäthyl)iminodisessigsäure	145	91		49–78
6	1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure	280	235	Maus oral 10	0–17
7	Benzolhexacarbonsäure	141	49		10–20
8	1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexacarbonsäure	157	117	Maus oral 6.9	0
9	Weinsäure	43	28		64–67
10	O-(Carboxymethyl)weinsäure	189	116		5–10
11	Bis(O-carboxymethyl)weinsäure	138	98		24–30
12	O-(Carboxymethyl)tartronsäure	247	123	Ratte oral 3.6	25–33
13	Gluconsäure	70	28	Ratte intra- peritoneal 0.09	91–97
14	Citronensäure	195	30	Maus intra- peritoneal 1.05	85–93
15	Diglykolsäure	112	—	Ratte oral 0.5	88–96
16	O-(Carboxymethyl)äpfelsäure	368	54		50
17	Polyacrylsäure	307	259	Ratte oral 2.5	0–6
18	Poly(α-hydroxyacrylsäure)	228	182	Ratte oral 10	2–7
19	Poly[3-(hydroxymethyl)hexamethylen-1,3,5-tricarbon- säure]	254	138		25–30
20	Poly(4-methoxytetramethylen-1,2-dicarbonsäure)	223	250		0–20
21	Poly(tetramethylen-1,2-dicarbonsäure)	243	235		0

[a] Die laufenden Nummern entsprechen den Zahlen in den Abbildungen 6a bis 6d.

[b] Calciumbindevermögen, angegeben als mg CaO pro g Ersatzstoff bei 20 und bei 90°C, gemessen bei pH = 10.

[c] Akute Toxizität, angegeben als LD₅₀ in g/kg für Ratten oder Mäuse.

[d] Biologische Abbaubarkeit, angegeben als biochemischer Sauerstoffbedarf in Prozent der Theorie nach 30 Tagen (BSBT₃₀). Der biochemische Sauerstoffbedarf ist ein quantitatives Maß für die Geschwindigkeit des aeroben mikrobiellen Abbaus chemischer Substanzen. Der theoretische Sauerstoffbedarf entspricht der vollständigen Mineralisierung einer Verbindung [43].

[e] Irrelevant.

Waschmittelkonzentrationen erhalten wurden. Untersucht wurde die Primärwaschwirkung an drei textilen Substraten (Baumwolle, hochveredelte Baumwolle und Baumwoll/Polyester-Mischgewebe).

3.4.1. Stickstoff- oder phosphorhaltige organische Komplexbildner

Auf den ersten Blick mag es paradox erscheinen, auch Phosphonsäuren und stickstoffhaltige Verbindungen als Phosphatersatzstoffe in Betracht zu ziehen, da man ja gerade die Zufuhr von Stickstoff und insbesondere Phosphor zu stehenden Gewässern vermeiden möchte. Es ist jedoch denkbar, daß es stickstoff- oder phosphorhaltige Phosphatersatzstoffe gibt, die in den erforderlichen Konzentrationen die Eutrophierung weniger begünstigen als STP.

Von den untersuchten organischen Phosphonsäuren – Tabelle 3 gibt einige Beispiele – zeigte die Hydroxyäthandiphosphonsäure (Nr. 2) die besten Wascheigenschaften. Sie übertreffen bei niedrigen Anwendungskonzentrationen sogar die des STP. Unter den stickstoffhaltigen Komplexbildnern – im allgemeinen Aminopolycarbonsäuren mit dreifach substituiertem Stickstoff – hat sich die Nitrilotriessigsäure (NTA) (Nr. 4)

als die bei weitem interessanteste Verbindung erwiesen. NTA übertrifft bei gewichtsgleichem Einsatz die Primärwaschwirkung von Triphosphat etwas und gehört heute zu den am besten untersuchten Phosphatersatzstoffen. Die toxikologischen und ökologischen Eigenschaften stickstoffhaltiger Komplexbildner sind jedoch noch nicht völlig geklärt. Wichtig ist in jedem Fall, daß stickstoffhaltige Komplexbildner keine sekundären Amine enthalten dürfen, da diese in oxidierenden Medien oder in Gegenwart von salpetriger Säure Nitrosamine bilden können. Diese besitzen cancerogene Eigenschaften. Auch wegen der Möglichkeit einer Mobilisierung von Schwermetallen aus Flußsedimenten wurden gegen NTA Bedenken erhoben.

Da noch ungewiß ist, ob die Ergebnisse umfangreicher toxikologischer und ökologischer Untersuchungen ausreichen werden, diese Vorbehalte zu entkräften, konzentrieren sich Entwicklungsarbeiten derzeit auf phosphor- und stickstofffreie Komplexbildner.

3.4.2. Stickstoff- und phosphorfreie niedermolekulare Verbindungen

Einige cyclische Polycarbonsäuren (s. Tabelle 3) zeigen neben gutem Calciumbindevermögen ausgeprägte Waschwirkung.

Von besonderem Interesse sind Hydroxypolycarbonsäuren und die durch Carboxymethylierung der Hydroxygruppe daraus erhältlichen Ätherpolycarbonsäuren. *O*-(Carboxymethyl)-tartronsäure (Nr. 12) hat auch bei niedrigen Anwendungskonzentrationen ein ausgezeichnetes Waschvermögen.

Citronensäure (Nr. 14) ist zwar toxikologisch unbedenklich, aber wegen der Temperaturabhängigkeit ihres Calciumbindevermögens sind ihre Wascheigenschaften oberhalb 30°C schlecht. Der Austausch von STP gegen Citronensäure kommt daher in Europa nicht infrage^[*].

3.4.3. Stickstoff- und phosphorfreie höhermolekulare Polycarbonsäuren

Durch Polymerisation von ungesättigten Carbonsäuren oder ihren Vorläufern allein oder zusammen mit anderen Monomeren ist eine Vielzahl oligomerer und polymerer wasserlöslicher organischer Komplexbildner mit einem hohen Gehalt an Carboxygruppen zugänglich. Viele dieser Verbindungen haben ein hervorragendes Calciumbindevermögen, einige (sowohl Polycarbonsäuren ohne weitere Substituenten als auch solche mit Hydroxy- und/oder Ätherfunktionen) besitzen auch ein ausgeprägtes Primärwaschvermögen und relativ gute Sekundärwascheigenschaften.

Ihre biologische Abbaubarkeit ist meist gering, doch können sie unter bestimmten Bedingungen in biologischen Kläranlagen durch Schlammadsorption zumindest teilweise eliminiert werden. Das gilt beispielsweise für Poly(α -hydroxyacrylsäure) (Nr. 18), deren Waschwirkung bei gewichtsgleichem Einsatz in allen Konzentrationsbereichen praktisch der Wirkung von STP entspricht. Bei sehr niedriger Dosierung ist sie sogar etwas wirksamer.

3.4.4. Die Wirkungsweise der wasserlöslichen organischen Phosphatersatzstoffe

Benzolhexacarbonsäure und Hydroxyäthandiphosphonsäure erhöhen das Zeta-Potential von Hämatit (Abb. 7) und entsprechen in dieser Eigenschaft dem STP. Außerdem zeigten sich bei der Konkurrenzadsorption zwischen organischen Komplexbildnern und Aniontensiden ähnliche Ergebnisse wie bei Verwendung von STP, das heißt, die organischen Komplexbildner zeigen eine ähnliche spezifische Adsorption wie STP an Oberflächen mit stark ausgeprägten Ladungsschwerpunkten.

4. Wasserunlösliche („heterogene“) Systeme

Die Verwendung wasserunlöslicher Phosphatersatzstoffe verdient wegen ihrer Abkehr vom Üblichen ein gesondertes Kapitel. Die heute gebräuchlichen Waschmittel sind wasserlöslich, und es ist daher verständlich, daß sich die Suche nach Phosphatersatzstoffen zunächst auf wasserlösliche organische Komplexbildner richtete. Die Zufuhr zusätzlicher organischer Verbindungen zum Ökosystem Wasser bedeutet jedoch eine unerwünschte Belastung. Die Verwendung wasserunlöslicher Phosphatersatzstoffe bringt die Möglichkeit, die Stoffe nach der Anwendung aus dem Waschbad zu entfernen.

[*] Europäische und amerikanische Waschverfahren unterscheiden sich wesentlich. So enthalten amerikanische Waschmittelrezepturen kein Perborat, und die Waschmaschinen haben keine Heizaggregate, sondern werden an die zentrale Wasserversorgung angeschlossen, so daß in ihnen eine Kochwäsche nicht möglich ist.

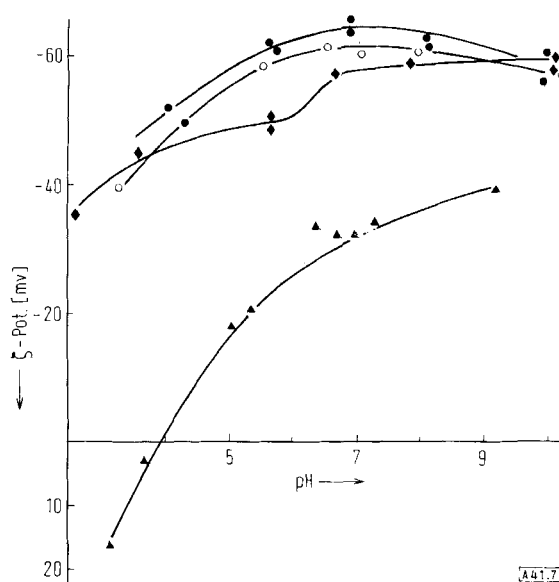


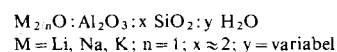
Abb. 7. pH-abhängige Veränderung des Zeta-Potentials von Hämatit in Gegenwart von STP (●), Benzolhexacarbonsäure (○), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure (◆) und Kochsalz (▲).

Vorschläge, die Erdalkalihärte des Wassers mit Hilfe wasserunlöslicher Ionenaustauscher zu entfernen, sind biblisch alt^[44]. Auch das zum Ionenaustausch fähige feinverteilte Mineral Bentonit ist schon frühzeitig, wahrscheinlich seit Jahrtausenden, zum Waschen verwendet worden. In jüngerer Zeit war Bentonit wegen der allgemeinen Fettverknappung Bestandteil der „Kriegsseifen“ beider Weltkriege. Seine Waschwirkung entspricht jedoch nicht den heutigen Anforderungen^[45, 46]. In jüngster Zeit ist auch die Verwendung wasserunlöslicher organischer Ionenaustauscher in Waschmitteln vorgeschlagen worden, doch verhielten sich weder handelsübliche Produkte noch ionenaustauschendes Baumwollgewebe (phosphorylierte Cellulose) befriedigend. Übliche synthetische organische Ionenaustauscher neigen zur Ablagerung auf dem Waschgut, und in beiden Fällen war die Waschwirkung bei – verglichen mit STP – gewichtsgleichem Ersatz zu gering^[47, 48].

Hingegen zeigen carboxygruppenhaltige Poromer-Vliese^[49, 50], die nach einem speziellen Verfahren hergestellt werden, bei gewichtsgleichem Phosphatersatz eine beachtliche Waschwirkung^[51, 52]. Ein derartiges „Waschtuch“ könnte nach dem Waschprozeß von der sauberen Wäsche abgetrennt und in den Müll gegeben werden. Bei der Müllverbrennung entstünden nur CO₂, H₂O und CaCO₃.

Solange jedoch nicht aller Müll in Verbrennungsanlagen gebracht wird, ist das Waschtuch noch nicht der umweltfreundlichste Ersatz der Waschmittelposphate. Unbefriedigend ist überdies, daß das Waschtuch (Polyacrylat) auf die teure Erdöl-basis angewiesen ist.

Obwohl sich das Waschen mit unlöslichen anorganischen Ionenaustauschern bisher, außer in Notzeiten, nicht hat durchsetzen können, haben wir dieses Gebiet in den letzten Jahren erneut untersucht. Besonders interessante Eigenschaften besitzen Alkalimetall-aluminium-silicate der Zusammensetzung^[53]:



Im Gegensatz zu den wasserlöslichen Komplexbildnern nimmt ihr Calciumbindevermögen mit steigender Temperatur zu (Abb. 8), eine für das Waschen bei erhöhten Temperaturen sehr erwünschte neue Eigenschaft. Das Calciumbindevermögen hängt außerdem von der Einwirkungszeit, dem pH-Wert, der Konzentration und der Korngröße ab. In Tabelle 4 wird das Primärwaschvermögen normal phosphathaltiger und phosphatarmer Waschmittel mit einem Ge-

halt an Natrium-aluminium-silicat bei verschiedenen Temperaturen an drei textilen Substraten verglichen. Man erkennt, daß das natrium-aluminium-silikat-haltige Waschmittel den heute gebräuchlichen Waschmitteln vergleichbar ist. Ähnlich sind die Verhältnisse beim Sekundärwaschvermögen, auch insbesondere hinsichtlich Inkrustierung von Waschgut und Waschmaschinen.

Tabelle 4. Primärwaschvermögen von Waschmitteln mit 40 % STP, 20 % STP + 20 % Natrium-aluminium-silicat (HAB) und 20 % STP an künstlich angesmutzten Textilien.

Waschtemp.	Textilart	Dosierung [g/l]	Primärwaschwirkung R [%] bei 460 nm		
			40 % STP	20 % STP 20 % HAB	20 % STP
95°C	nicht ausgerüstete Baumwolle	6.6	81	79	63
		10	83	81	69
60°C	hochveredelte Baumwolle	6.6	64	62	56
		10	66	65	59
60°C	Polyester-Baumwoll-Mischgewebe	6.6	63	62	59
		10	65	64	61

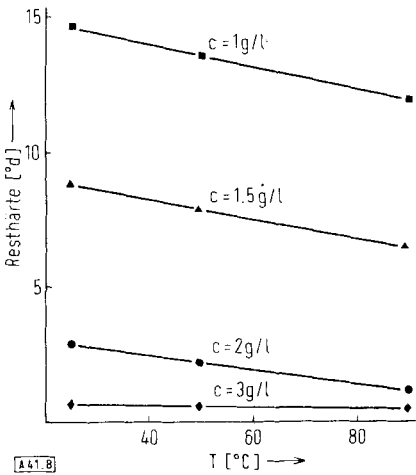


Abb. 8. Temperaturabhängiges Calciumbindevermögen (Veränderung der Resthärte in °d) von Natrium-aluminium-silicaten.

Vor der Verwendung von Phosphatersatzstoffen müssen neben hygienischen, toxikologischen und ökologischen Faktoren auch die wirtschaftlichen und volkswirtschaftlichen Konsequenzen bedacht werden. In dieser Hinsicht bilden Natrium-aluminium-silicate eine besonders interessante Alternative, zumal sie aus heimischen Rohstoffen herstellbar sind. Um ihr Umweltverhalten zu prüfen, wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm begonnen, das in Tabelle 5 skizziert ist. Es weicht in vieler Hinsicht von den Prüfverfahren für wasserlösliche organische Phosphatersatzstoffe ab. Während bei organischen Substanzen Fragen der biologischen Abbaubarkeit und der dabei entstehenden Produkte im Vordergrund stehen, spielen diese bei anorganischen Substanzen, wie den Natrium-aluminium-silicaten, keine Rolle. Natrium-aluminium-silicate kommen in der Erdkruste in riesigen Mengen vor. Sie sind natürliche Bestandteile von Fluß- und Seesedimenten,

Tabelle 5. Maßnahmenkatalog zur Klärung des Umweltverhaltens von Natrium-aluminium-silicaten.

Kriterien	Versuche im Labor	Versuche im Technikum	Versuche in der Praxis
1. Schwermetallbindung und Remobilisierung Cu, Cd, Zn, Hg, Ni, Co, Mn, Pb, Fe, Cr	im Labormodell unter Variation von Zeit pH-Wert Wasserhärte Temperatur lösl. Komplexbildnern		im Abwasser und Fluß- wasser bei der Schlammfäulung
2. Sedimentation	im Labormodell in Abwasser in Flußwasser mit und ohne Strömung	in Kanalisationsmodellen in Kläranlagenmodellen	in Haus- und Stadtkanali- sationen in Kläranlagen
3. Humantoxikologie	im Tierexperiment Haut- und Schleimhaut- verträglichkeit akute und chronische Toxizität silicogene Wirkung		klinische Untersuchung
4. Sonstige Einwir- kungen auf biolo- gische Systeme	Toxizität gegenüber Wasserorganismen Fischen Plankton Bodentieren eutrophierende Wirkung Einfluß auf die Schlammfäulung	in Kläranlagenmodellen in Schlammfäulungsmodellen Wirkung auf die Ökologie in Freilandbecken	in Kläranlagen verschiedener Typen Wirkung auf die Ökologie von Gewässern

so daß die ökologischen Risiken – so hoffen wir – gering sind. Allerdings müssen sie genauestens untersucht werden. Unsere Erwartungen werden durch einige Zwischenergebnisse bestärkt: so sind die toxikologischen Eigenschaften natrium-aluminium-silicat-haltiger Waschmittel vergleichbar mit denen phosphathaltiger Waschmittel. Die akute Toxizität der Natrium-aluminium-silicate beträgt $LD_{50} > 10 \text{ g/kg}$ (Maus oral). Gleiches gilt für die Toxizität gegenüber Wasserorganismen (zum Beispiel Daphnien: $LC_0 > 100 \text{ mg pro Liter}^{[*]}$) und Fischen (zum Beispiel Goldfische: $LC_0 > 250 \text{ mg pro Liter}$). Modellversuche haben ergeben, daß Natrium-aluminium-silicate den biologischen Abbau von linearem Alkylbenzolsulfonat nicht stören. Ihr Einfluß auf die verschiedenen Arten der mechanischen und biologischen Abwasserklärung muß noch in umfangreichen Versuchen geprüft werden. Natrium-aluminium-silicate besitzen ein hohes Ionenaustauschvermögen für Übergangsmetalle (Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan). Diese Eigenschaft wird zur Zeit als Vorteil gedeutet, muß jedoch in ihren Auswirkungen auf verschiedene Abwasserklärprozesse untersucht werden. Das gleiche gilt für Fragen der Sedimentation. Hier haben orientierende Untersuchungen ergeben, daß Natrium-aluminium-silicate mit anderen Abwasserinhaltsstoffen aggregieren und beim Vorhandensein von Kläranlagen bereits weitgehend in der Vorklärung ausfallen und damit nicht in die Gewässer gelangen.

Den Firmen BASF, Bayer, Hoechst, Chemische Werke Hüls, Gelsenberg, VEBA Chemie, GAF, Monsanto und Solvay sind wir für Substanzbemusterungen und Anregungen zu Dank verpflichtet. Die Arbeiten zur Herstellung von Natrium-aluminium-silicaten wurden gemeinsam mit der Degussa durchgeführt.

Eingegangen am 16. Oktober 1974 [A 41]

- [1] Schriftlicher Bericht des Bundesministers Genscher auf die schriftlichen Fragen des Abgeordneten Biechle (Drucksache VI/3016); Sitzungsprotokolle des Deutschen Bundestages, 6. Wahlperiode, 164. Sitzung, 21. Jan. 1972.
- [2] F. J. Springer, *Vom Wasser* 34, 146 (1967); 35, 137 (1968).
- [3] H. Bernhardt, W. Such u. A. Wilhelms, *Münchner Beitr. Abwasser-, Fischerei-, Flußbiol.* 16, 60 (1969).
- [4] *Chicago Daily News*, 16. Jan. 1973.
- [5] W. Bucksteeg, *Vortragsveröffentlichung* Nr. 83, Haus der Technik, Essen 1966.
- [6] *Umweltschutz*, Heft 18, Abwasseranfall, -Behandlung und -Beseitigung in Gemeinden und Industriebetrieben in der Bundesrepublik Deutschland, Bundesministerium des Innern, Bonn, Nov. 1972.
- [7] H. Bernhardt, *Vom Wasser* 39, 53 (1972).
- [8] W. Bucksteeg, *Abwassertechnik* 17, 3, I-II (1966); 17, 4, III-IV (1966).
- [*] LC_0 : maximale Prüfkonzentration, bei der sämtliche eingesetzten Fische im Versuchszeitraum überleben.

- [9] L. Huber, *Münchner Beitr. Abwasser-, Fischerei-, Flußbiol.* 12, 149 (1965).
- [10] K. Wüthrich, *Schweiz. Z. Hydrol.* 26, 520 (1964).
- [11] W. Triebel: *Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik*. 2. Aufl., Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 1973, Bd. 1, S. 21.
- [12] W. Nümann, *Arch. Hydrobiol.* 26, 377 (1964).
- [13] R. A. Vollenweider: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Seen und Fließgewässer unter besonderer Berücksichtigung des Phosphors und des Stickstoffs als Eutrophierungsfaktoren*. OECD-Bericht DAS/CSJ/68.27 (1968).
- [14] Dr. Koppe, Ruhrverband Essen, persönliche Mitteilung.
- [15] R. Nilsson, *Städtehygiene* 24, 210 (1973).
- [16] E. J. W. Verwey u. J. T. G. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam 1948.
- [17] D. Balzer u. H. Lange, noch unveröffentlicht.
- [18] J. C. Harris, *Text. Res. J.* 28, 912 (1958).
- [18a] H. Lange: *Chimie, Physique et Applications Pratiques des Agents de Surface – Berichte des V. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe* 1968. Ediciones Unidas, Barcelona 1969, Vol. II, S. 41.
- [19] W. Kling, *Münchner Beitr. Abwasser-, Fischerei-, Flußbiol.* 12, 38 (1965).
- [20] O. Oldenroth, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 68, 203 (1966).
- [21] H. Krüssmann u. A. Barbu, *Reiniger Wäscher* 27, 10, 34 (1974).
- [22] H. Dreyer, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 66, 97 (1964).
- [23] O. Oldenroth, *Fette, Seifen, Anstrichm.* 61, 1142 (1959).
- [24] Unveröffentlichte Arbeiten aus den Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf.
- [25] H. Replow u. H. Bösenberg, *Wäschereitechnik u. -chemie* 22, 223 (1969).
- [26] D. Botzenhart u. E. Thofern, *Krankenhaus* 61, 24 (1969).
- [27] E. Thofern u. D. Botzenhart, *Reiniger Wäscher* 24, 8, 19 (1971).
- [28] G. Müller, *Bundesgesundheitsblatt* 14, 1 (1971).
- [29] G. K. Ashforth u. G. Calvin, *Water Res.* 7, 309 (1973).
- [30] Th. A. Downey, *Soap Chem. Spec.* 42, Nr. 2 (1966).
- [31] R. W. Cummins, *Deterg. Age* 5, Nr. 3 (1968).
- [32] R. P. Langguth, *Deterg. Spec.* 7, 11, 28 (1970).
- [33] C. A. Wilham, T. A. McGuire, A. M. Mark u. C. L. Mehlretter, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 47, 522 (1970).
- [34] *Chem. Week* 108, 3. März 1971, 15 (1971).
- [35] P. Berth, G. Jakobi u. E. Schmadel, *Chem.-Ztg.* 95, 548 (1971).
- [36] P. Berth u. W. K. Fischer, *Tenside* 8, 1 (1971).
- [37] *Chem. Week* 111, 19. Juli 1972, 45 (1972).
- [38] G. P. Lauhus, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 98, 26, 869 (1972).
- [39] H. Haschke, G. Morlock u. P. Kuzel, *Chem.-Ztg.* 96, 199 (1972).
- [40] E. A. Matzner, M. M. Crutchfield, R. P. Langguth u. R. D. Swisher, *Tenside Deterg.* 10, 119, 239 (1973).
- [41] G. Zeit, *Chem.-Ztg.* 96, 685 (1972).
- [42] K. Merkenich, K. Henning u. H. Gudernatsch, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* 100, 18, 433 (1974).
- [43] W. K. Fischer, P. Gerike u. R. Schmid, *Wasser- u. Abwasserforsch.* 7, 99 (1974).
- [44] 2. Buch Moses, Kapitel 15, Vers 23ff.
- [45] US-Pat. 2411090 (1946), Pennsylvania Salt Manufacturing Comp.
- [46] V. Rimoldi u. L. Vitiello, *Ital. Pat.* 393604 (1942).
- [47] DOS 2055423 (1972), Chem. Fabrik Budenheim.
- [48] DOS 1617058 (1971), Colgate-Palmolive.
- [49] C. H. Krauch u. A. Sanner, *Naturwissenschaften* 55, 539 (1968).
- [50] DOS 1770543 (1968), BASF.
- [51] DOS 2307923 (1973), BASF.
- [52] P. Krings, M. J. Schwuger u. C. H. Krauch, *Naturwissenschaften* 61, 75 (1974).
- [53] DOS 2412837 (1974), Henkel & Cie GmbH.