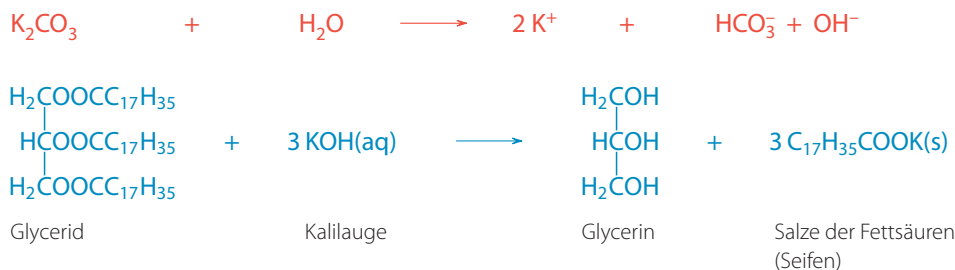


21.4 Exkurs: Aus Fetten und fetten Ölen werden Seifen – Tenside

Historisches

Die reinigende Wirkung eines Breis aus Fett und Asche, der Kaliumcarbonat (K_2CO_3 , «Pottasche») enthält, war schon im Altertum bekannt. Die basische Lösung des Kaliumcarbonats spaltet Fettmoleküle (Abschnitt 21.1) in Glycerin und Carbonsäuren, die wiederum mit den Hydroxid-Ionen zu Salzen, den Seifen, reagieren.



Im Mittelalter stellte man Seifen durch Kochen von Fetten mit Soda (Natriumcarbonat, Na_2CO_3) oder Holzasche her (Seifensiederei). Aber erst mit der Entwicklung technischer Verfahren zur Gewinnung von Soda und Natronlauge wurde Seife zum billigen Massenprodukt.

Heutige Seifenproduktion

Ein grosser Teil der Seifen wird auch heute noch durch Sieden von Fetten mit Hydroxid- oder Carbonat-Lösungen [$NaOH(aq)$, $KOH(aq)$, $Na_2CO_3(aq)$] hergestellt. Dabei bilden sich die Alkalisalze der Fettsäuren, die Seifen. Daher stammt auch der Ausdruck Verseifung für die Esterhydrolyse.

Nach beendeter Verseifung fällt man das Produkt durch Zusatz von Kochsalz («Aussalzen»). Die auf diese Weise gewonnenen Seifen enthalten jedoch noch Glycerin und ziemlich viel Wasser. Um dieses besser abtrennen zu können, werden Fette auch mit Schwefelsäure als Katalysator verseift und die Fettsäuren anschliessend mit Soda neutralisiert. Nach dem modernsten Verfahren, bei dem ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist, verseift man die Fette mit überhitztem Wasserdampf (180 °C) und trennt das Glycerin ab.

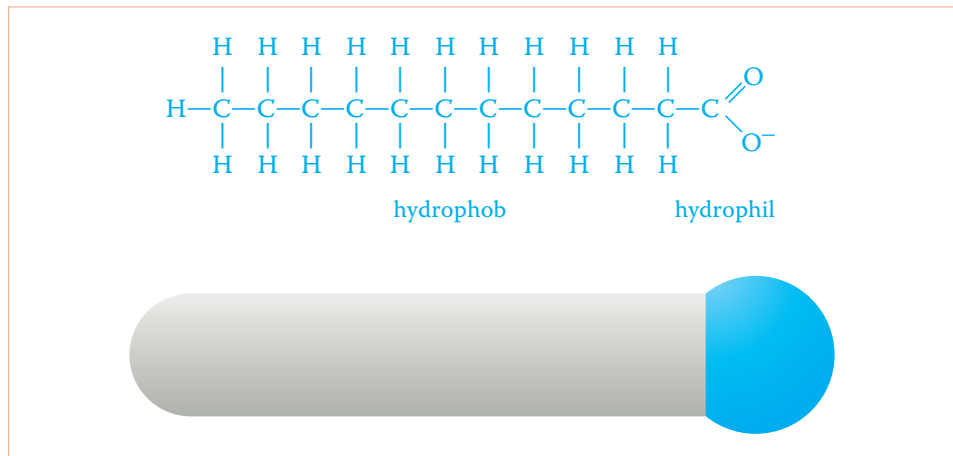
Aus gewöhnlichen festen Fetten erhält man härtere (Kernseifen), aus stark ungesättigten fetten Ölen weichere Seifen. Auch Kaliseifen, die K^+ -Ionen enthalten, sind weicher und lösen sich zudem besser. Sie finden z. B. als Rasierseifen Verwendung. Durch sorgfältiges Mischen der verwendeten Fette und fetten Öle lassen sich Seifensorten mit ganz bestimmten Eigenschaften gewinnen.

Tenside

Tenside allgemein sind Stoffe, deren Moleküle bzw. Ionen einen ausgeprägt lipophilen sowie einen hydrophilen Teil enthalten und sich bevorzugt an Phasengrenzen (z. B. Wasseroberfläche/Luft) anreichern. Die bekanntesten Tenside sind die Seifen.

Abb. 21.24

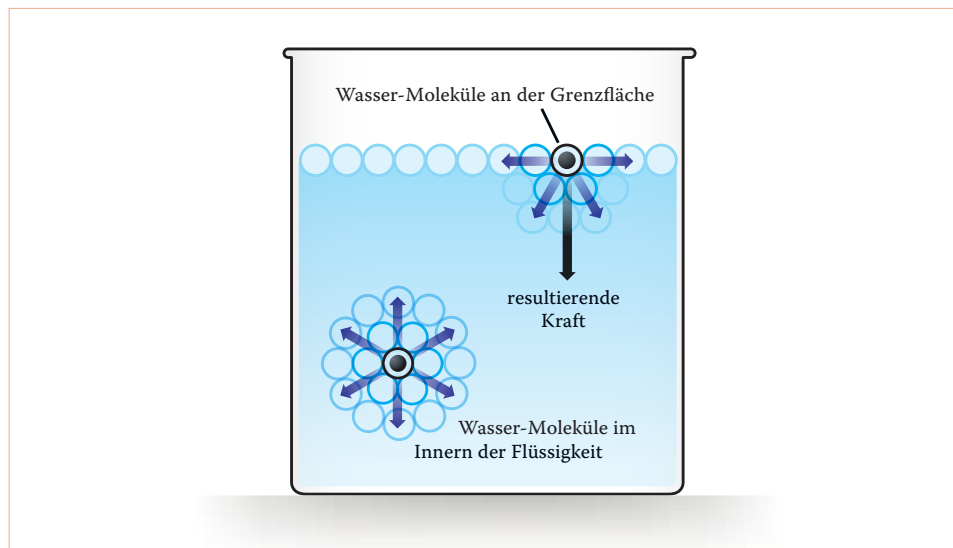
Bau eines Seifenanions



Die reinigende Wirkung von Seifen und anderen Waschmitteln beruht auf verschiedenen Faktoren. Sie sind alle darauf zurückzuführen, dass die waschaktiven Ionen Tensidcharakter haben: Sie bestehen aus einer lipophilen (hydrophoben), langen Kohlenwasserstoffkette sowie einer hydrophilen, meist negativ oder positiv geladenen Endgruppe, die im Wasser hydratisiert ist. Die hydrophobe C-H-Kette wird hingegen aus dem Wasser gedrängt. Die Seifen-Ionen reichern sich deshalb an der Wasseroberfläche an und bilden dort eine monomolekulare Schicht, wodurch die Oberflächenspannung¹ herabgesetzt wird. Die Oberflächenaktivität ist ein allgemeines Merkmal von Tensiden (lat. *tensio* = Spannung).

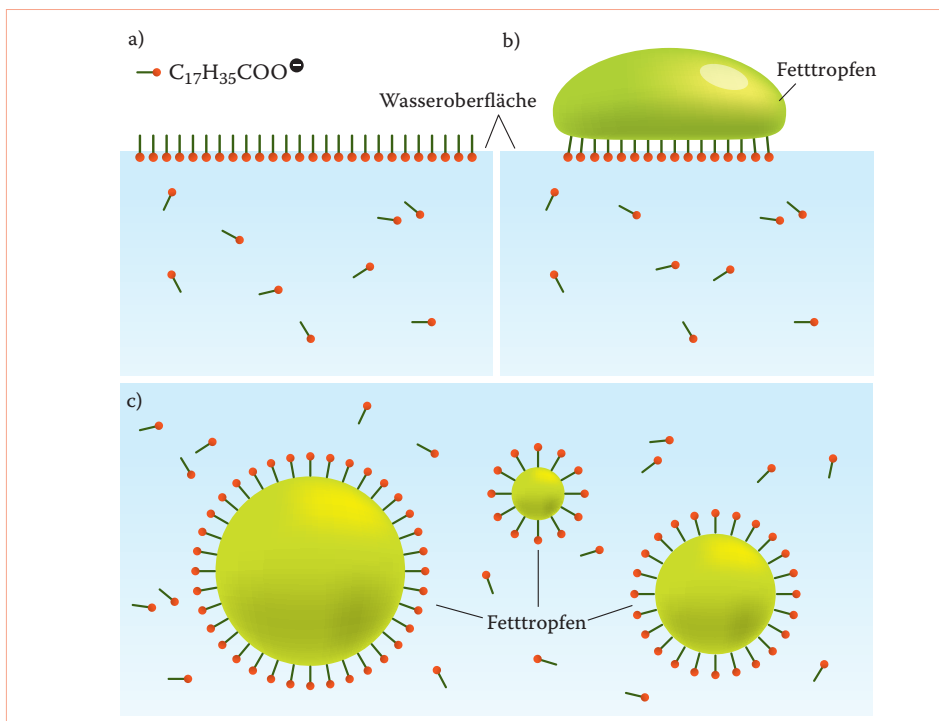
Abb. 21.25

Oberflächenspannung des Wassers



1 Die Oberflächenspannung kommt dadurch zustande, dass die Teilchen an der Oberfläche einer Flüssigkeit unter der einseitig nach innen gerichteten Anziehungskraft anderer Teilchen stehen. Wasser hat dank seiner starken zwischenmolekularen Kräfte eine besonders grosse Oberflächenspannung. Da die Anziehungskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten beträchtlich kleiner sind als die H-Brücken im Wasser, sinkt die Oberflächenspannung, wenn sich z. B. Seifenanionen an der Wasseroberfläche anreichern.

Wasser mit geringerer Oberflächenspannung wird beweglicher, dringt leichter in kapillare Räume ein und bildet haltbare Schäume. Tenside wirken ausserdem als Netzmittel und Emulgatoren. Lipophile Körper werden durch die Tensidschichten benetzt und gewissermassen mit dem Wasser «verbunden». Die Tensid-Teilchen umhüllen kleinere Fetttropfchen und laden sie dadurch elektrisch auf, weil die lipophilen C-Ketten gegen das Innere des Fetts gerichtet sind. Solche Fetttropfchen stossen sich deshalb gegenseitig ab und bilden eine mehr oder weniger stabile Emulsion, anstatt zusammenzufließen (emulgierende Wirkung; Abb. 21.26).

**Abb 21.26****Wirkung der Waschmittel**

- a) Oberflächenaktivität: Anreicherung der polar gebauten Ionen in der Wasseroberfläche;
- b) Wirkung als Netzmittel;
- c) emulgierende Wirkung

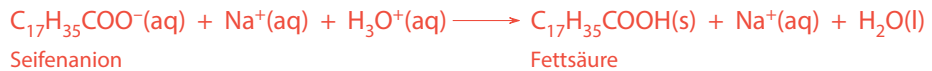
Beim Waschvorgang wirkt das Tensid zunächst benetzend. Durch das Bewegen der Textilien in der Waschflotte dringen die Tenside zwischen Verunreinigung (Staub, Erde, Hautfett u. a.) und Unterlage, sodass der «Schmutz» abgelöst wird. Die Fette werden emulgiert und mit der Lösung fortgespült.

Nachteile der Seifen

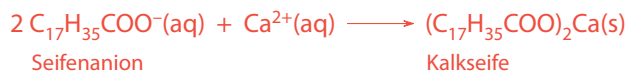
Seifen sind in Wasser kolloidal löslich (keine echte homogene Lösung; gr. *kolla* = Leim, gr. *eidos* = Form). Die Lösungen reagieren basisch (pH etwa 10 bis 11), da die Anionen der Fettsäuren schwache Basen sind. Die dabei entstehenden Fettsäuren sind in Wasser schlechter löslich als ihre konjugierten Basen und zeigen ausserdem keine Waschwirkung: Die Carbonsäure-Gruppe $-\text{COOH}$ ist deutlich weniger hydrophil als die Carboxylat-Gruppe $-\text{COO}^-$, die eine negative Ladung besitzt. Basische Lösungen verursachen ausserdem ein Brennen in den Augen und können bei häufiger Anwendung empfindliche Haut reizen oder sogar schädigen.



Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass sich Seifen in stärker saurem sowie hartem Wasser nicht verwenden lassen. Stärkere Säuren wie H_3O^+ -Ionen reagieren mit einem Großteil der Seifenanionen zu ihren konjugierten Säuren, die sich aus der Lösung ausscheiden. Bei einem $\text{pH} < 6$ wirkt Seife schlecht oder überhaupt nicht mehr.

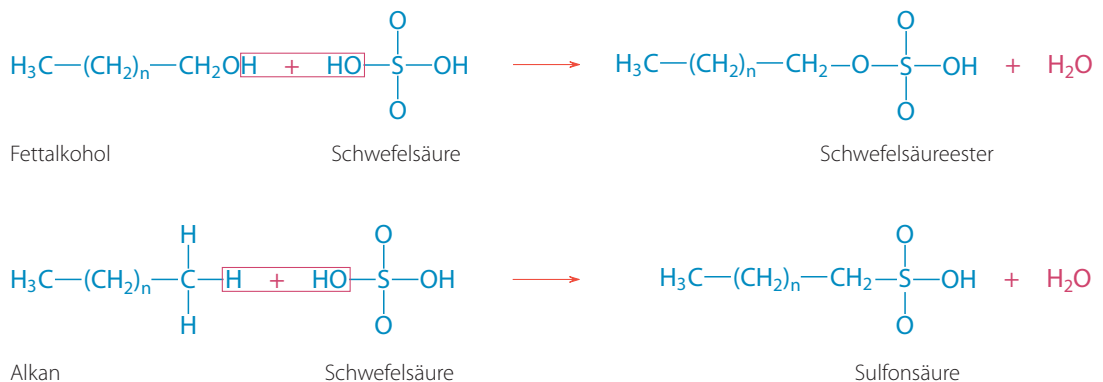


Die in hartem Wasser vorhandenen Ca^{2+} -Ionen (vom gelösten Kalk) verbinden sich mit den Seifen-Anionen zu unlöslicher Kalkseife, wodurch ein Teil der gelösten Seife nutzlos verbraucht wird. Kalkseife schlägt sich in den Textilien nieder (Kalkflecken) und macht sie dadurch steif und brüchig.



Synthetische Waschmittel

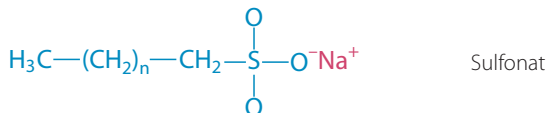
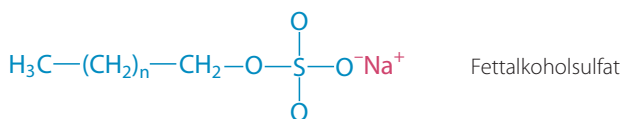
Synthetisch hergestellte Waschmittel haben die Nachteile «klassischer Seifen» nicht. Als waschwirksame Tenside enthalten sie Schwefelsäureester höherer Alkohole (Fettalkohole) oder Reaktionsprodukte aus Alkanen und konzentrierter Schwefelsäure (Sulfonsäuren), die beide durch Neutralisation mit Natronlauge in wasserlösliche Salze übergeführt werden (Fettalkoholsulfate bzw. Sulfonate).



Heute werden vor allem Fettalkoholsulfate verwendet, weil die benötigten Alkohole aus Fetten (nachwachsenden Rohstoffen) gewonnen werden können.

Die Anionen der Fettalkoholsulfate bzw. Sulfonate haben ebenso wie die Seifenanionen eine lipophile Kohlenwasserstoffkette mit einem hydrophilen Ende. Sie reagieren hingegen praktisch neutral und werden in schwach sauren Lösungen nicht ausgefällt. Mit Ca^{2+} -Ionen bilden sie keine schwerlöslichen Salze, sodass sie ihren Wascheffekt auch in hartem Wasser beibehalten. Allerdings sind gewisse synthetische Tenside, besonders solche mit verzweigten Ketten, in den Kläranlagen biologisch kaum abbaubar. Sie waren früher die Ursache für un-

erwünschte Schaumbildung im Vorfluter. Heute ist die Verwendung abbaubarer Tenside gesetzlich vorgeschrieben.



Neben diesen anionischen Tensiden werden auch kationische und nichtionische Tenside verwendet. Ihnen gemeinsam ist die lipophile Kohlenwasserstoffkette, die bei kationischen Tensiden eine positiv geladene Gruppe (z. B. $-\text{NH}_3^+$), bei nichtionischen Tensiden eine ungeladene, polare Gruppe enthält, z. B. einen Polyether-Rest ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$). Beide sind gegen Ca^{2+} -Ionen unempfindlich. Gewisse kationische Tenside werden wegen ihrer bakteriziden Wirkung als Desinfektionsmittel benutzt.

Zentrale Begriffe zum Exkurs 21.4

- › Fettmoleküle
- › Verseifung
- › Seife
- › Tenside
- › Seifenanion
- › Oberflächenspannung
- › Emulsion
- › Netzmittel
- › kolloidale Lösung
- › Kernseife
- › Kalkseife
- › Fettalkohole, Fettalkoholsulfat
- › Sulfonsäuren, Sulfonat

Aufgaben zum Exkurs 21.4

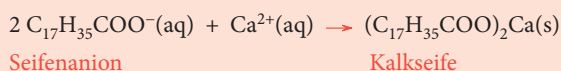
- 21.16** Welchen allgemeinen Aufbau besitzen die kleinsten Teilchen von waschaktiven Stoffen? Worin besteht die Waschwirk-samkeit?
- 21.17** Was versteht man unter «hartem Wasser»?
- 21.18** Verwendet man beim Waschen kein Entkalkungsmittel, so erhält die Wäsche nach einiger Zeit einen grauen Belag. Um welchen Stoff handelt es sich (Reaktions-gleichung)?
- 21.19** Warum brennt Seifenwasser unangenehm in den Augen?
- 21.20** Gibt man CaCl_2 in Seifenwasser, so ver-schwindet der Schaum sehr rasch, und die Lösung trübt sich. Begründen Sie diese Beobachtung mit einer Reaktionsglei-chung.
- 21.21** Seife löst sich sehr schlecht und nur in geringen Mengen in Wasser auf. Begrün-dung?
- 21.22** Klassische Seifen entfalten in Brunnen-wasser und sauren Lösungen praktisch keine Waschwirkung. Begründen Sie diese Aussage mit den entsprechenden Reakti-onsgleichungen.
- 21.23** Gibt man zu einer Seifenlösung eine saure Lösung, so verschwindet der Schaum sehr rasch, und eine Trübung der Lösung macht sich bemerkbar. Wie lässt sich diese Beobachtung erklären?
- 21.24** Was bedeutet die Aussage, dass Seifen-anionen die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen?
- 21.25** Zwei Wasserproben A und B mit gleichem pH-Wert werden mit etwas Seifenlösung versetzt und geschüttelt. Bei A tritt eine deutliche Schaumbildung auf, bei B eine Trübung.
Was können Sie über die beiden Wasser-proben aussagen (Reaktionsgleichung)?
- 21.26** Weshalb hat Wasser im Vergleich mit an-deren Flüssigkeiten eine besonders hohe Oberflächenspannung?
- 21.27** Zur Seifenherstellung werden heute die Fette meist mit überhitztem Wasserdampf hydrolysiert und die Fettsäuren anschlies-send mit Natron- oder Kalilauge neutra-lisiert. Welchen Vorteil hat dieses Verfah-ren?
- 21.28** Begründen Sie die reinigende Wirkung der Seifen.
- 21.29** Erklären Sie die Nachteile der Seifen und begründen Sie, weshalb synthetische Waschmittel diese Nachteile nicht haben.
- 21.30** Erklären Sie, weshalb auch Substanzen vom Typus $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ reinigende Wirkung haben, und vergleichen Sie ihre Waschkraft mit jener von Seife in saurem, neutralem und hartem Wasser.

Lösungen zum Exkurs 21.4

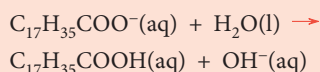
21.16 Die kleinsten Teilchen waschaktiver Stoffe (Moleküle oder Ionen) besitzen einen langen, wasserunlöslichen und einen kleinen, wasserlöslichen Teil. Die Teilchen können positiv, negativ oder ungeladen sein: $R-NH_3^+$; $C_{17}H_{35}COO^-$; $-CH_2-O-CH_2-O-CH_3$

21.17 Hartes Wasser enthält sehr viel gelösten Kalk [$Ca^{2+}(aq)$ und $HCO_3^-(aq)$ -Ionen], im Gegensatz zu weichem Wasser.

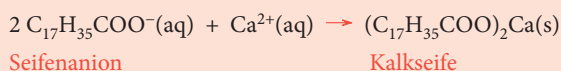
21.18 Die im Wasser enthaltenen Ca^{2+} -Ionen bilden mit den Seifenanionen schwerlösliche Kalkseife.



21.19 Das Seifenanion reagiert als Base mit dem Wasser zu einer alkalischen Lösung. Die Hydroxid-Ionen reizen die Augen:

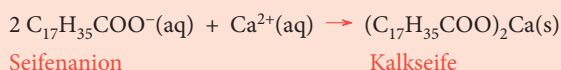


21.20 Die Ca^{2+} -Ionen bilden mit den Seifenanionen schwerlösliche Kalkseife:



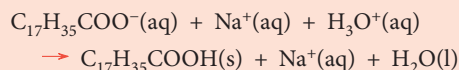
21.21 Das Salz enthält in seinen Anionen lange, hydrophobe Kohlenwasserstoffketten, die nur schwache Van-der-Waals-Kräfte mit den Wasser-Molekülen ausbilden können. Zwischen den Anionen sind die Kräfte hingegen sehr stark.

21.22 Das Brunnenwasser enthält meist mehr oder weniger grosse Mengen an gelöstem Kalk $Ca^{2+}(aq)$ und HCO_3^- -Ionen. Die Calcium-Ionen bilden mit den Seifenanionen schwerlösliche Kalkseife:



Die Oxonium-Ionen der sauren Lösung reagieren als starke Säuren mit den Seifenanionen zu Fettsäure und Wasser. Die Fettsäuren sind schwerlöslich, und

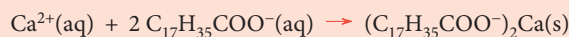
ihren Molekülen fehlt die negative Ladung, die die Seifenanionen hydrophil machen.



21.23 Die Oxonium-Ionen reagieren mit den Seifenanionen zu schwerlöslichen Fettsäuren, die keine Waschwirkung zeigen.

21.24 Da die Anziehungskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten beträchtlich kleiner sind als die H-Brücken im Wasser, sinkt die Oberflächenspannung, wenn sich Seifenanionen an der Wasseroberfläche anreichern.

21.25 Bei der Wasserprobe A handelt es sich um reines Wasser. Die Wasserprobe B enthält etwas gelösten Kalk [$Ca(HCO_3)_2(aq)$], sodass die Ca^{2+} -Ionen mit den Seifenanionen schwerlösliche Kalkseife bilden.



21.26 Die zwischenmolekularen Kräfte, die Wasserstoffbrücken, sind besonders stark.

21.27 Das Glycerin lässt sich leichter abtrennen, und man erhält ein reines Produkt.

21.28 Die reinigende Wirkung der Seifen (und anderer Waschmittel) beruht auf dem besonderen Bau der Anionen. Die langen Kohlenwasserstoffketten sind ausgesprochen lipophil, während die elektrisch geladene Gruppe $-COO^-$ an einem Ende der Kette hydrophil ist.

Die Anionen setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab. Das Wasser kann deshalb leichter in die kapillaren Räume eindringen und bildet leichter haltbare Schäume.

Kleine Fetttropfchen bedecken sich an der Oberfläche mit einem dünnen Film von Seifenanionen, wobei die lipophilen Ketten wiederum gegen das Innere des Fetts gerichtet sind. Damit werden die Fetttropfchen negativ aufgeladen und stossen sich gegenseitig ab, sodass sie im Wasser eine haltbare Emulsion bilden.

Aus dem gleichen Grund wirkt Wasser als Netzmittel. Nicht benetzbare, lipophile Körper werden durch dünne Anionenschichten mit dem Wasser verbunden, indem sich die Fettsäureketten gegen die Unterlage, die -COO^- -Gruppen aber gegen das Wasser richten.

21.29 Nachteile: Die Seifenanionen sind schwache Basen und reagieren deshalb mit Wasser unter Bildung von Hydroxid-Ionen. Ausserdem sind die Calciumsalze der Fettsäuren schwerlöslich, sodass Seifen in hartem Wasser Kalkseife bilden. Synthetische Waschmittel sind konjugierte Basen starker Säuren. Mit Ca^{2+} -Ionen entstehen keine schwerlöslichen Salze, und mit Wasser entstehen keine Hydroxid-Ionen.

21.30 Die Waschwirkung beruht auf der lipophilen Kohlenwasserstoffkette und der hydrophilen Gruppe am Ende des Kations. Dieses stellt damit eine Verbindung zwischen den Schmutzteilchen und dem Wasser her. Ausserdem finden praktisch keine Reaktionen mit dem Wasser, den Oxonium-Ionen der sauren Lösung und den Ca^{2+} -Ionen von hartem Wasser statt.