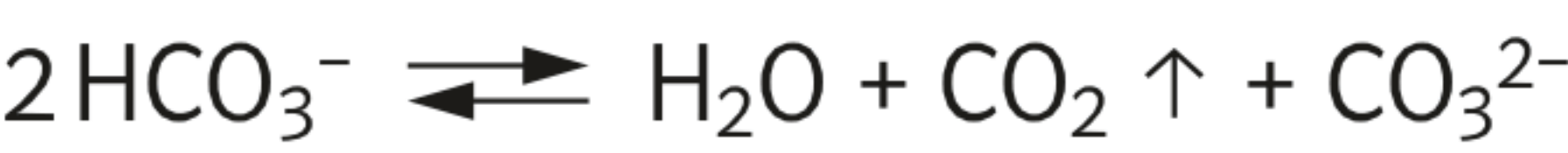


16.8 Waschmittel – Zusammensetzung und Wirkung

Früher brauchte man zum Wäschewaschen sehr viel Kraft. Die Wäschestücke mussten im Wasser gerieben oder geschlagen werden, damit der Schmutz aus dem gelockerten Gewebe weggeschwemmt werden konnte. Erst im 19. Jahrhundert wurde das Waschpulver erfunden, das die mechanische Reinigung unterstützte und so das Waschen erleichterte. «Bleichsoda» oder «Universal-Waschmittel» hiessen die Gemische aus Kernseife, Natriumsilicat und Soda (Natriumcarbonat), in deren Lösungen man die Wäsche kochte und rieb [B37]. Moderne Waschmittel müssen noch mehr leisten als die Waschpulver von früher, da das Waschen in Trommelwaschmaschinen ohne unsere Mitwirkung erfolgt [B38]. Das Waschen von Wäsche in einer Trommelwaschmaschine ist ein komplexer Vorgang. Der Waschvorgang wird von vier Faktoren bestimmt: der Zusammensetzung des Waschmittels, der Mechanik, der Temperatur beim Waschen und der Zeit.

Damit wird deutlich, dass moderne Waschmittel eine Reihe von Bestandteilen haben müssen, die jeweils verschiedene Aufgaben beim Waschvorgang erfüllen [B39].

Enthärter (Gerüststoffe). In Waschmitteln dienen *Enthärter* vor allem zur Entfernung von störenden Calcium- und Magnesium-Ionen aus dem Waschwasser. Die in hartem Wasser immer vorhandenen Hydrogencarbonat-Ionen stehen mit den Carbonat-Ionen in einem Gleichgewicht, das bei erhöhter Temperatur durch Entweichen von Kohlenstoffdioxid zur Seite der Carbonat-Ionen verschoben ist:



Die Carbonat-Ionen bilden mit den Calcium- und Magnesium-Ionen, aber auch mit den in Spuren vorhandenen Mangan- und Eisen-Ionen schwer lösliche Metallcarbonate, den sogenannten *Kesselstein* [K12.14]. Dieser lagert sich besonders auf den Heizstäben ab und hemmt dadurch die Wärmeübertragung. Beim Waschen mit Seife führt



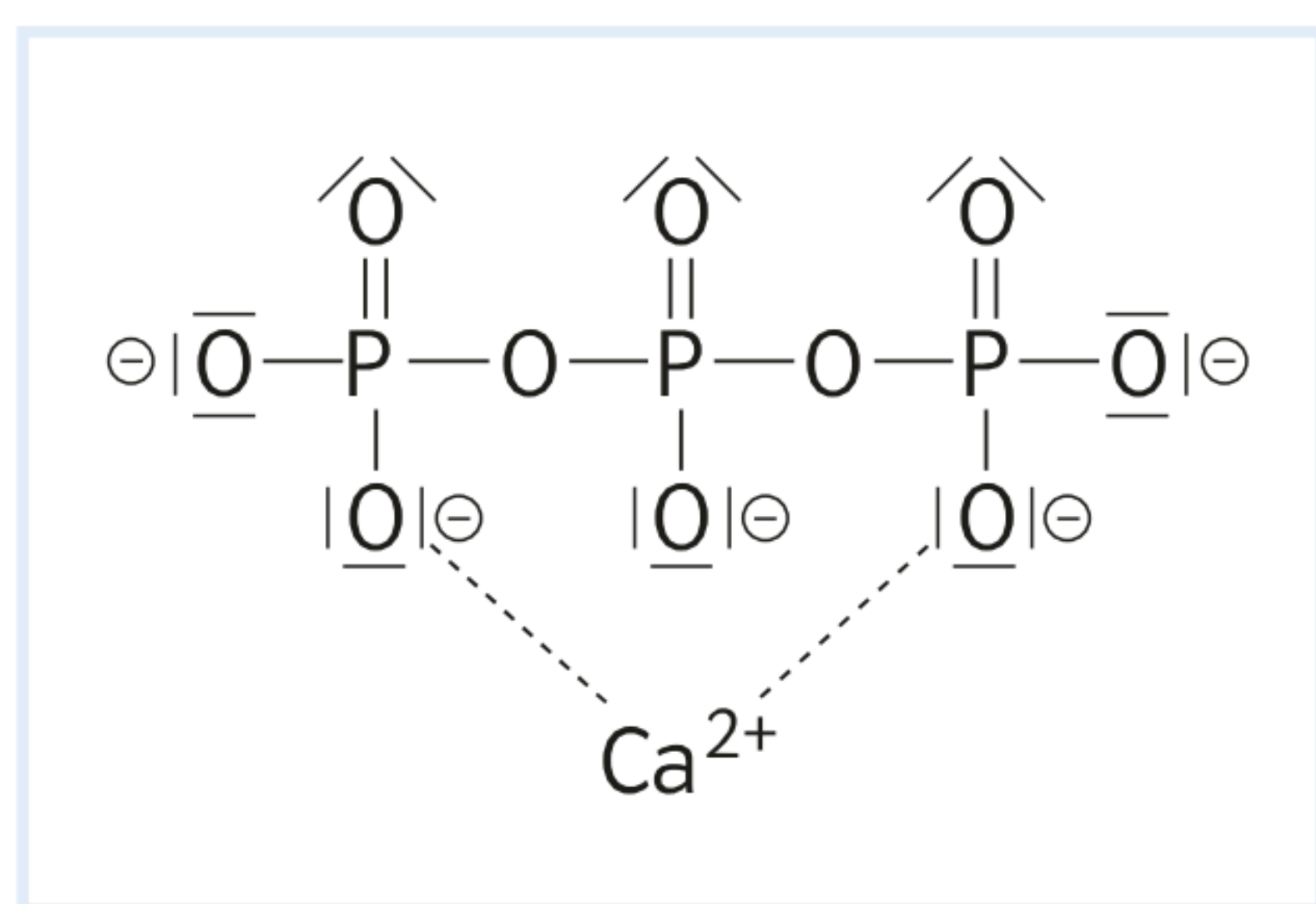
B37 Waschen früher: Der Washtag war mit viel Arbeit verbunden.



B38 Waschen heute: Die Waschmaschine übernimmt den grössten Teil der Arbeit.

Inhaltsstoff	Vollwaschmittel	Colorwaschmittel	Feinwaschmittel
anionische Tenside	5–10	5–30	15–30
nichtionische Tenside	4–10	5–15	< 5
Bleichmittel	10–20	—	—
Bleichaktivatoren	3–8	—	—
Phosphonate	0,2–1,0	0,2–1,0	0,2–1,0
Polycarboxylate	1,0–8,0	1,0–8,0	1,0–8,0
Seife	0,4–2,0	0,4–2,0	5,0–15,0
Enzyme	0,5–2,0	0,5–2,0	0,5–2,0
Citrat	—	5–6	—
Zeolith A (Sasil®)	15–35	15–35	15–35
optische Aufheller	0,2–0,5	—	—
Parfümöle	0,2–0,5	0,2–0,5	0,2–0,5
Silicate	3–5	—	—
Soda oder Hydrogencarbonat	6–15	—	—
Verfärbungsinhibitoren	—	0,5–2,0	—
Vergrauungsinhibitoren	0,5–2,0	0,5–2,0	0,5–2,0
Natriumsulfat	Ergänzung bis 100		

B39 Zusammensetzung von pulverförmigen Waschmitteln (Massenanteil in %)



B40 Calcium-Triphosphat-Komplex

hartes Wasser zur Bildung schwer löslicher Kalkseife und somit zu einem Mehrverbrauch an Waschmittel, ferner zur unerwünschten Abscheidung von Kalkkristallen auf dem Textilgewebe. Um geeignete Vorkehrungen treffen zu können (etwa den Einbau von Enthärtungsanlagen oder die richtige Dosierung von Enthärtern beim Waschen), ist es wichtig, die Wasserhärte zu kennen. Sie kann in der Schweiz bei den örtlichen Behörden oder Wasserwerken erfragt werden. Neben der Entfernung der härtebildenden Ionen haben die Enthärter noch weitere Aufgaben, z. B. die Verbesserung der Tenseigenschaften oder eine spezifische Waschwirkung gegenüber Pigmenten. Es ist deshalb korrekter, sie mit dem Fachausdruck als *Gerüststoffe* (oder *Builder*) zu bezeichnen. Gerüststoffe sind entscheidend für den Wascherfolg.

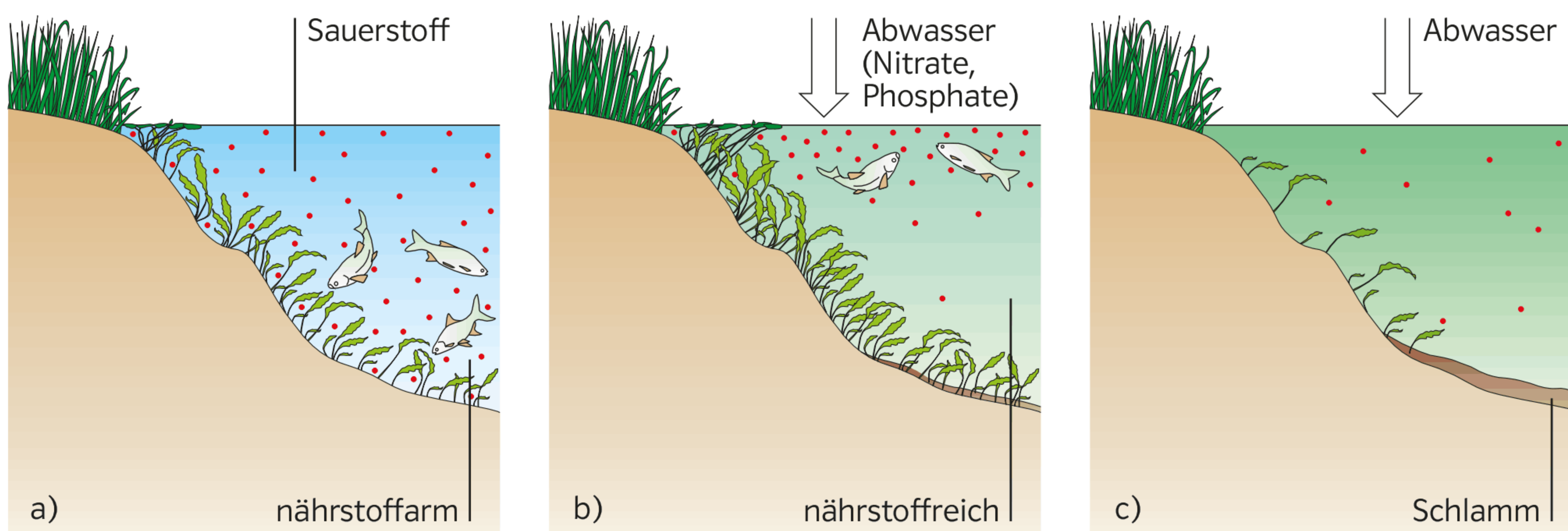
Nach ihrer chemischen Wirkung lassen sich die Gerüststoffe in drei Klassen einteilen: *Fällungsenthärter*, *Komplexbildner* und *Ionenaustauscher*. Die ersten in modernen Waschmitteln verwendeten Enthärter waren *Soda* (Natriumcarbonat) und *Silicat* (Natriumsilicat). Durch sie wurden die im Wasser gelösten Calcium-Ionen als schwer lösliches Calciumcarbonat bzw. Calciumsilicat ausgefällt. Die Erhöhung des pH-Werts erleichterte gleichzeitig die Schmutzablösung. Ein grosser Nachteil dieser Fällungsenthärter war, dass beim anschliessenden Spülen mit hartem Wasser schwer lösliche Calciumsalze gebildet wurden, die sich auf der Wäsche niederschlugen und eine starke Verkrustung zur Folge hatten.

In den 1930er-Jahren begann der Einsatz von Phosphaten als Gerüststoffe. Zunächst wurde Diphosphat verwendet, das ab 1946 durch Pentanatriumtriphosphat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) verdrängt wurde. Ihre Wirkung beruht auf der sogenannten *Komplexierung* der Erdalkali- und anderer Metall-Ionen, d. h. auf der Bildung relativ stabiler Aggrega-

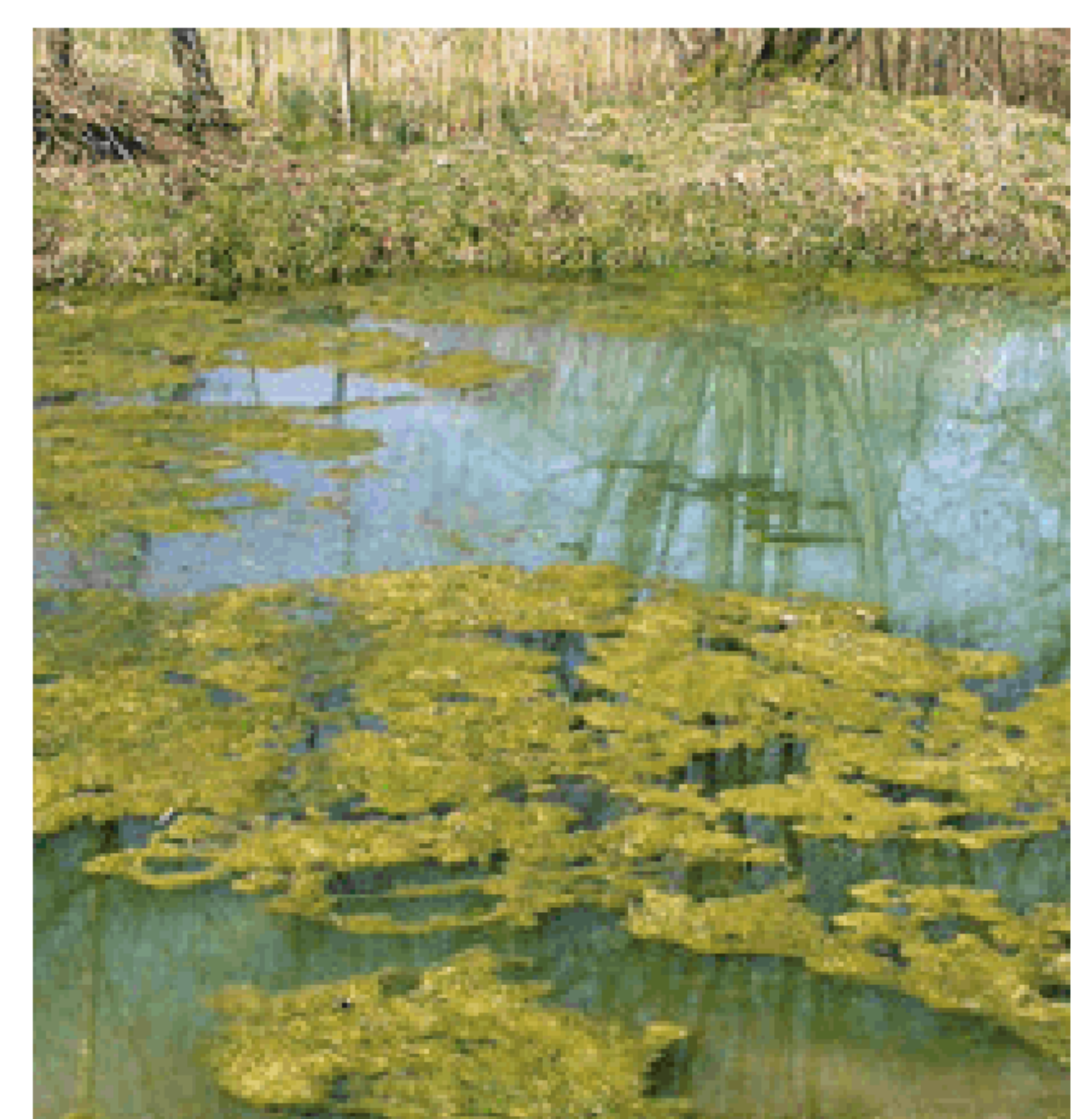
te aus den Teilchen des Enthärters und den zu entfernenden Metall-Ionen. B40 zeigt die Struktur eines Komplexes aus einem Calcium-Ion und einem Triphosphat-Ion.

Das Triphosphat wurde zuerst als idealer Enthärter angesehen. Man erkannte aber allmählich, dass die Verwendung dieser Substanz zu einer *Eutrophierung* (Überdüngung) stehender Gewässer beitrug. Triphosphate werden enzymatisch zu Phosphaten hydrolysiert; diese wiederum sind Nährsalze für die im Wasser lebenden Pflanzen. Die erhöhte Zufuhr an Nährstoffen führt zu einem verstärkten Algenwachstum, der sogenannten «Algenblüte» [B41 und B42]. Nach dem Absterben der Algen wird diese Biomasse durch aerobe Bakterien abgebaut. Durch den damit verbundenen Verbrauch von Sauerstoff vermehren sich anaerobe Bakterien, die im Tiefenwasser Faulschlamm produzieren. Die dabei gebildeten Gase, vor allem Methan und Schwefelwasserstoff, können ein Absterben der meisten Lebensformen bewirken. Man spricht von einem «Umkippen» des Gewässers. In der Schweiz wurde daher 1986 der Einsatz von Phosphaten in Waschmitteln verboten. Bereits kurze Zeit danach konnte man eine positive Wirkung auf die Schweizer Seen feststellen. Weltweit gesehen sind Phosphate immer noch die meistverwendeten Gerüststoffe. In Indien, wo noch vorwiegend mit Seife und von Hand gewaschen wird, hat auch Soda als billigster Gerüststoff noch eine grosse Bedeutung.

In den Industrieländern dienen heute als Gerüststoffe vor allem *Zeolithe*, welche die Phosphate in Waschmitteln nach 1980 ersetzt haben. Zeolithe sind Natriumaluminiumsilicate unterschiedlicher Zusammensetzung mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_x\text{Al}_y\text{SiO}_2$. Ihre Kristalle sind von kanalartigen Hohlräumen durchzogen. B43 zeigt die Kristallstruktur des ersten und auch heute noch meistverwendeten Typs, *Zeolith A* (Markenname Sasil®).



B41 Eutrophierung eines Gewässers durch Phosphate: a) normales Gewässer, b) starkes Pflanzenwachstum durch eingeleitete Phosphate und c) umgekipptes Gewässer

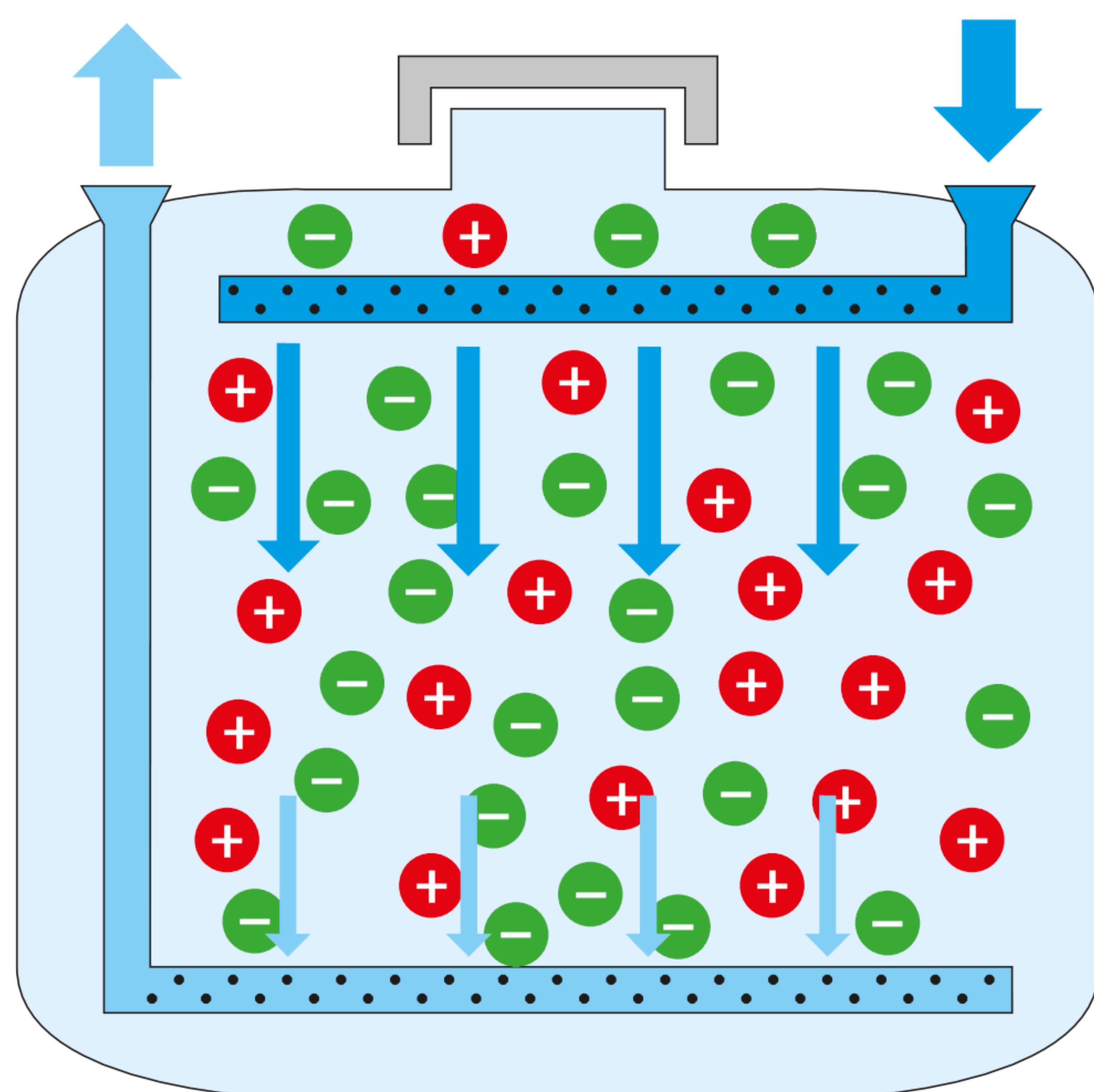


B42 Eutrophierter See mit starkem Algenwachstum

Zeolithe sind wasserunlöslich und wirken als *Ionenaustauscher* [B44 und B45]. Damit sie wieder ausgewaschen werden können, müssen sie sehr fein pulverisiert sein. Zeolithe gelten als umweltverträglich. Um eine optimale Enthärtung zu gewährleisten, muss dem Waschmittel eine Substanz zugesetzt werden, welche die Calcium-Ionen zum Zeolith transportiert. Als solche *Carrier* (engl. *to carry*, bringen, tragen) werden *Polycarboxylate* verwendet; das sind unverzweigte Polymere mit Carboxylat-Gruppen. Ausserdem wird zum Erreichen eines alkalischen Mediums Soda zugesetzt, da Zeolithe den pH-Wert kaum beeinflussen.

Exkurs: Ionenaustauscher. Demineralisiertes Wasser (auch als entsalztes oder deionisiertes Wasser bezeichnet) wird meist mit Ionenaustauschern gewonnen. Die Kationen- und Anionenaustauscher liegen in einem Kunststoffbehälter vermischst vor (Mischbettpatrone). Das zu entsalzende Wasser, meist Leitungswasser, fliesst von oben auf das Mischbett [B44].

Das entsalzte Wasser wird auf dem Boden gesammelt und durch das nachfliessende Wasser aus der Patrone gedrückt. Die Qualität des demineralisierten Wassers kann durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit überprüft werden.



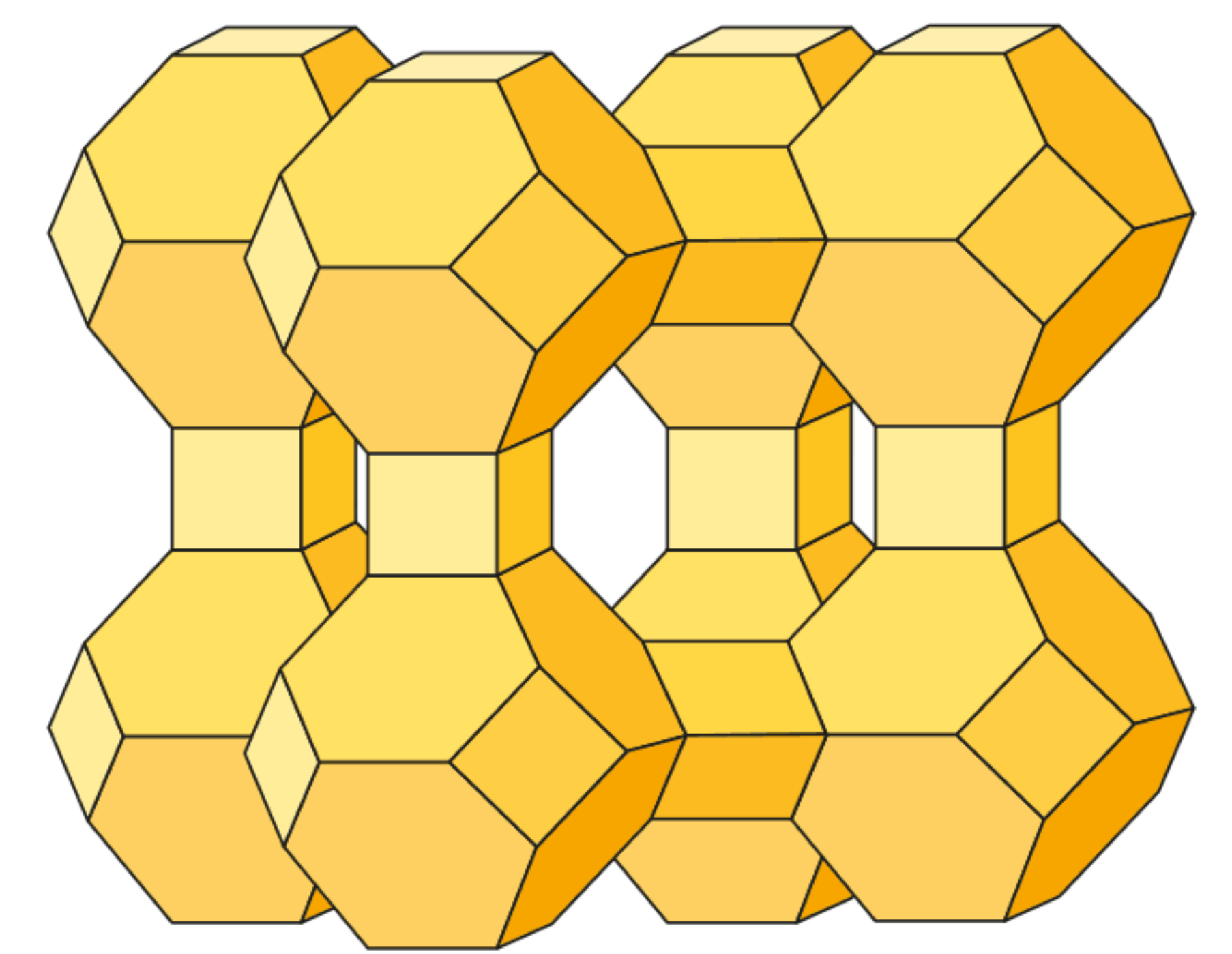
B44 Stofffluss im Ionenaustauscher

Bei den *Kationenaustauschern* sind meist Carboxy- oder Sulfonsäure-Gruppen ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) an ein makromolekulares Gerüst von Kohlenstoff-Atomen gebunden [B45]. Beim Quellen in Wasser bilden sich aus den funktionellen Gruppen und Wasser-Molekülen Hydronium-Ionen (im Bild vereinfacht als H^+ -Ionen dargestellt), die elektrostatisch an die Säurerest-Anionen gebunden sind. Fliesst Leitungswasser durch den Kationenaustauscher, werden die Hydronium-Ionen gegen Metall-Ionen wie Na^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} ausgetauscht.

Anionenaustauscher weisen als funktionelle Gruppen häufig quartäre Ammonium-Gruppen wie $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ auf, deren Ladung durch Hydroxid-Ionen kompensiert wird [B45]. Beim Austausch werden diese Hydroxid-Ionen durch die Anionen des zu entsalzenden Wassers ersetzt.

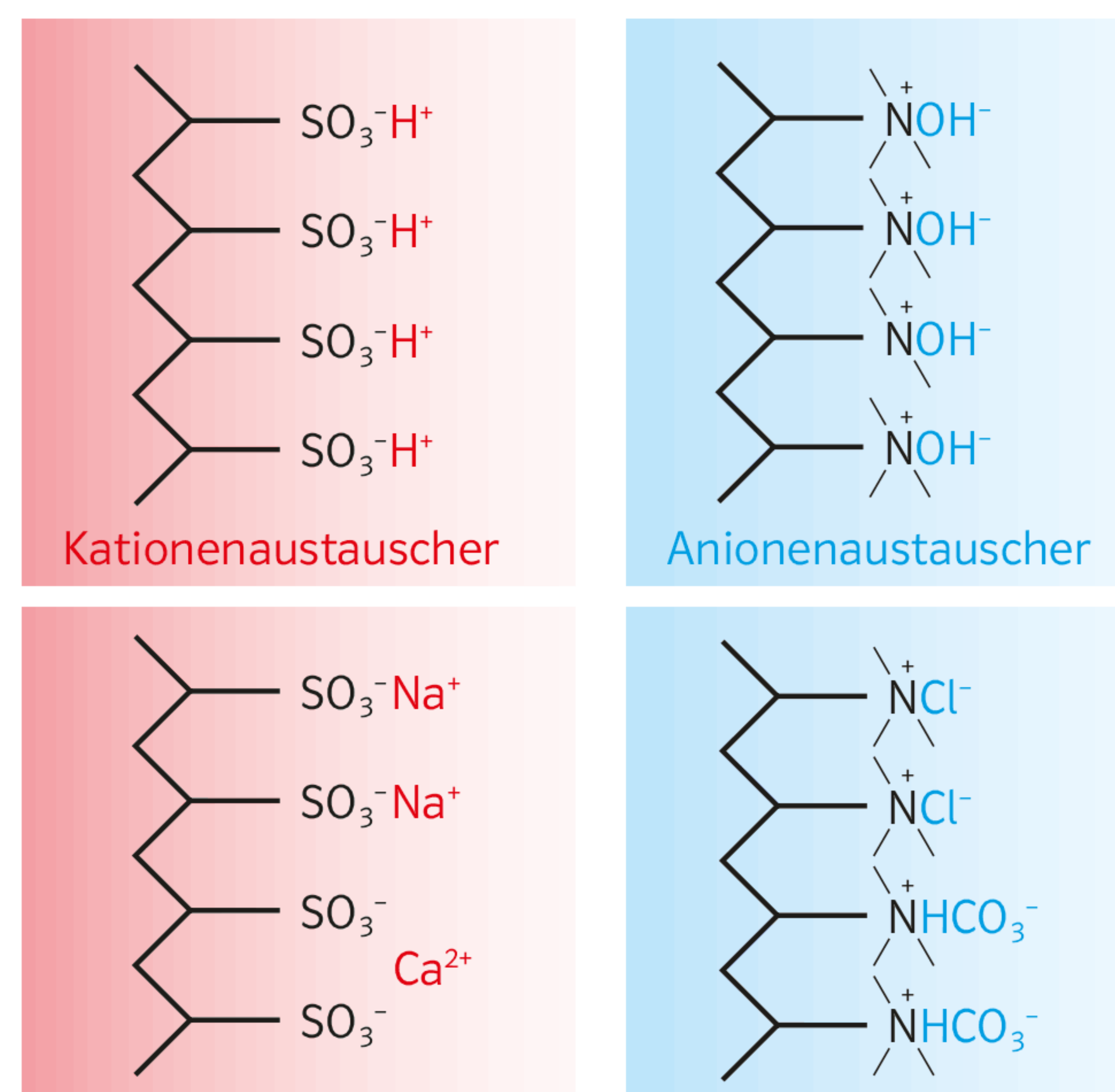
Aus den Hydronium- und den Hydroxid-Ionen bilden sich Wasser-Moleküle.

Zur *Regeneration* werden die Ionenaustauscher aus der Patrone geschüttet, anschliessend werden die Kationen- und die Anionenaustauscher unter Nutzung ihrer unterschiedlichen Dichte getrennt. Durch den Kationenaustauscher lässt man eine saure Lösung (z.B. Salzsäure), durch den Anionenaustauscher eine alkalische Lösung (meist Natronlauge) fließen. Die Kationen wer-



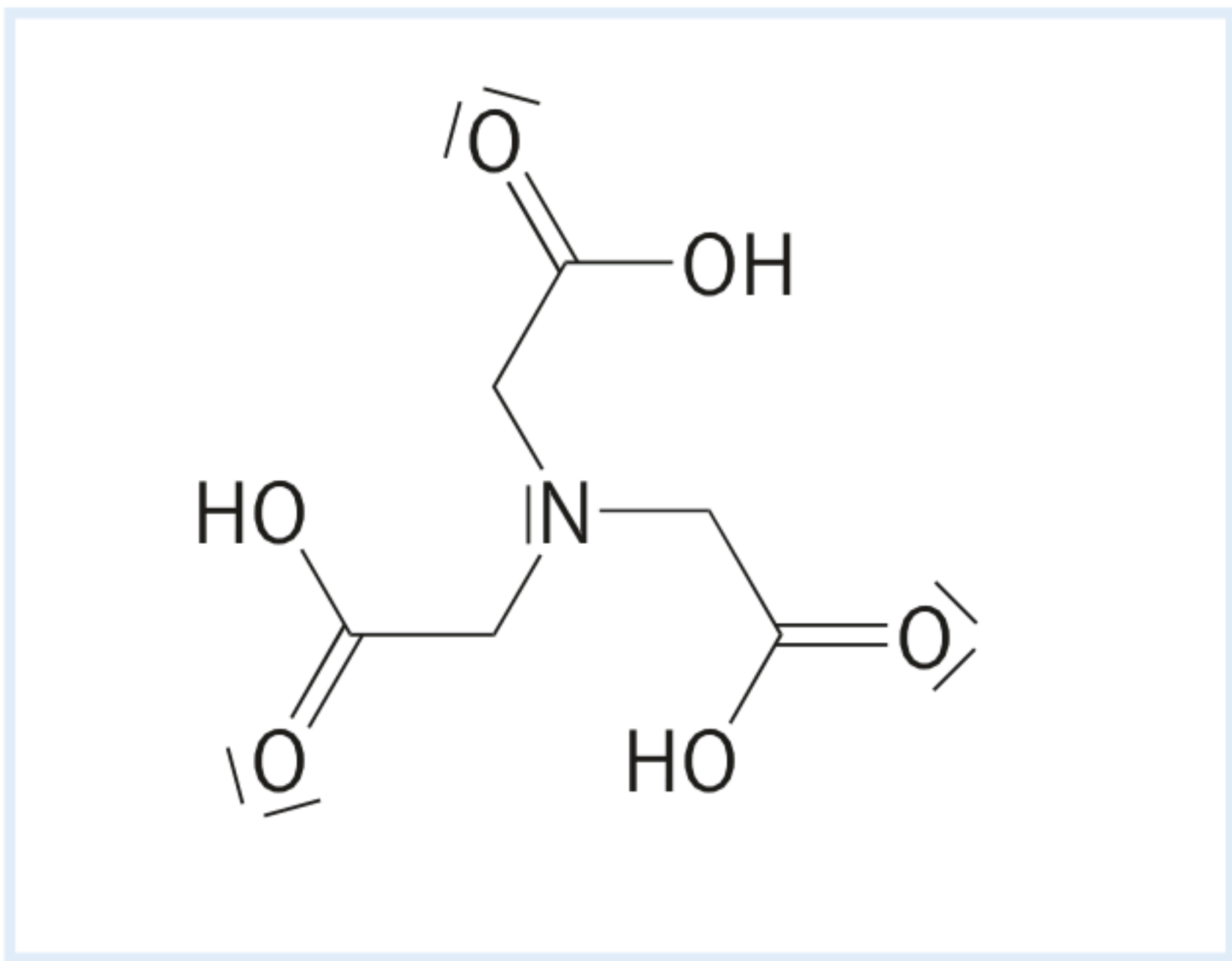
B43 Zeolith A: Räumliche Darstellung der Kristallstruktur

Vorher: Ionen einiger Salze in Wasser,
z.B. $2 \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{HCO}_3^-$



Nachher: $4 \text{H}^+ + 4 \text{OH}^-$

B45 Kationen- und Anionenaustauscher (schematisch)



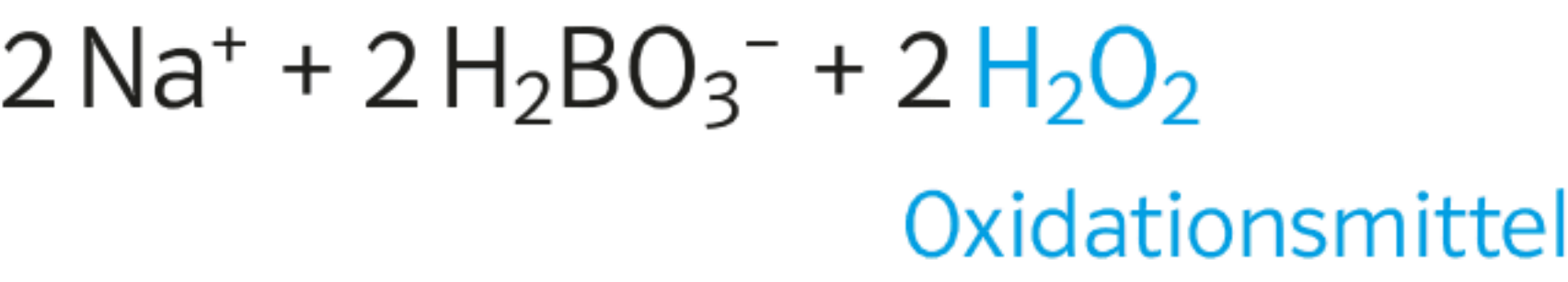
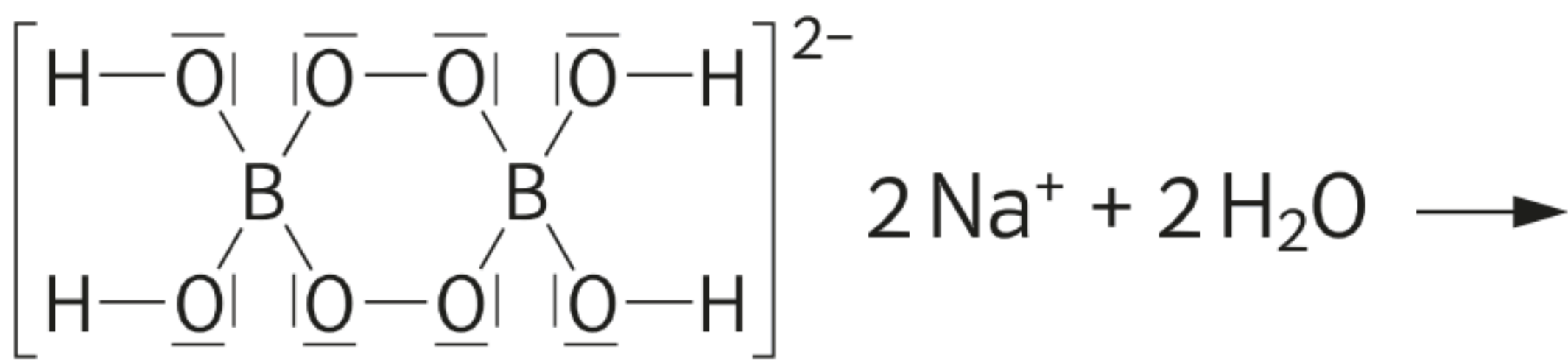
B46 Nitrilotriessigsäure

den durch Hydronium-Ionen und die Anionen durch Hydroxid-Ionen ersetzt. Die regenerierten Ionenaustauscher können erneut gemischt und eingesetzt werden.

Ein weiterer Gerüststoff ist die Tricarbonsäure NTA (engl. *nitrilotriacetic acid*, Nitrilotriessigsäure, B46). Sie wird in Form des Trinatriumsalzes ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$) eingesetzt und bildet mit vielen Metall-Ionen stabile Komplexe. Lange Zeit wurde vermutet, dass NTA in Gewässern giftige Schwermetall-Ionen aus dem Sediment freisetzen kann. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, da NTA in natürlichen Gewässern vorwiegend als stabiler Calcium-Komplex vorliegt. Es besteht jedoch der Verdacht, dass dieser Stoff kanzerogen wirkt. Der NTA-Gehalt der Textilwaschmittel ist daher in der Schweiz auf 5 % begrenzt, in Deutschland ist NTA in Waschmitteln nicht zugelassen.

Bleichmittel. Eine Reihe farbiger Verschmutzungen wie Obst-, Gemüse-, Kakao- oder Rotweinflecken lässt sich durch Waschen mit Tensiden allein nicht entfernen [B47]. Sie müssen durch «Bleichen», d.h. durch oxidative Zerstörung, in farblose Stoffe überführt werden. Früher benutzte man dafür die sogenannte «Rasenbleiche»: Die Weisswäsche wurde auf dem Rasen, der «Bleichwiese», ausgelegt, mit Wasser besprengt und der Sonne ausgesetzt. Die Flecken wurden durch die UV-Strahlung der Sonne ausgebleicht.

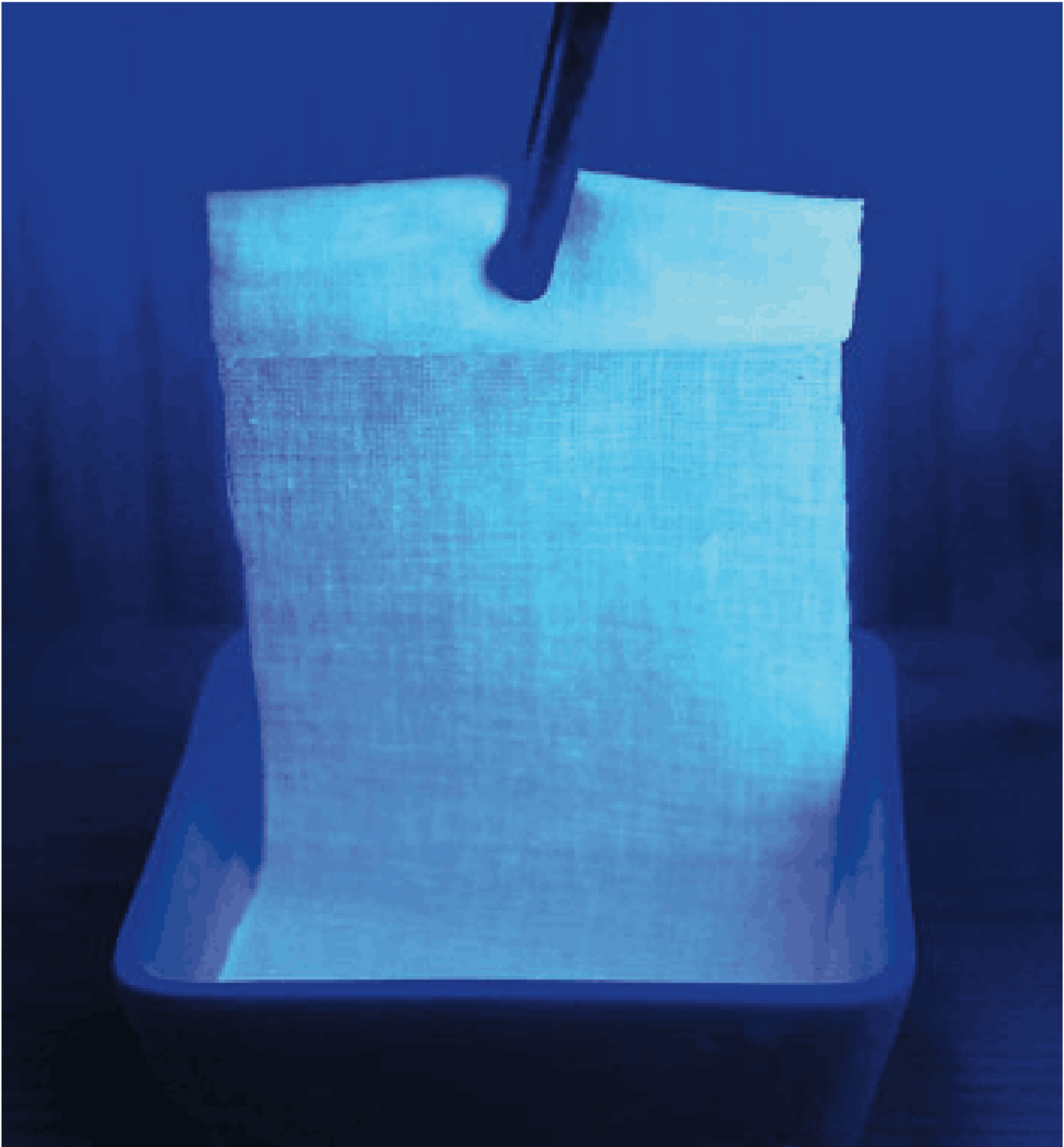
Heute wird Vollwaschmitteln *Natriumperborat* als *Bleichmittel* zugesetzt. Dieses zerfällt im Waschprozess zu Natriumdihydrogenborat und Wasserstoffperoxid:



Die bleichende Wirkung ist auf das gebildete Wasserstoffperoxid zurückzuführen, das ein starkes Oxidationsmittel ist und die Fleckenbestandteile zerstört. Eine erkennbare Bleichwirkung setzt bei etwa 60 °C ein und nimmt mit steigender Temperatur zu. Spuren von Schwermetall-Ionen wie Kupfer-, Eisen- oder Mangan-Ionen wirken katalytisch und setzen die Zerfallstemperatur deutlich herab, sodass durch eine zu starke Bleichwirkung Faserschäden auftreten können. Um dies zu verhindern, werden einem Vollwaschmittel Silicate zugesetzt. Sie binden die Schwermetall-Ionen und wirken als Bleichmittelstabilisatoren. Soll umgekehrt eine Bleichwirkung bei Wassertemperaturen unter 60 °C eintreten, müssen Bleichmittelaktivatoren zugesetzt werden. Alle Bleichmittel können aufgrund ihrer oxidierenden Wirkung

Art	Anteil in %	Beispiele	Entfernbarkeit
Fett	5–10	Hauttalg, Speisefett, Wachse, Kosmetika	wasserunlöslich, daher schwer entfernbar
Pigmentschmutz	25–30	Strassenstaub, Russ, Asche, Pflanzenreste	
farbstoffhaltige Flecke	< 1	Obst, Gemüse, Tee, Rotwein, Gras	
eiweisshaltige Flecke	20–25	Hühnereiweiss, Kakao, Bratensauce, Kondensmilch, Blut, Hautschuppen, Bakterien	
Kohlenhydrate	ca. 20	Zucker, Stärke, Faserreste	leicht entfernbar
wasserlöslicher Schmutz	15–20 5–7	Schweissrückstände, Harnstoff	

B47 Wichtige Bestandteile von Wäscheschmutz: Viele von ihnen sind schwer entfernbar.



B48 Gewebe mit optischem Aufheller in ultraviolettem Licht