



SCS
Division of
Industrial Chemistry

International Year of Chemistry 2011

Popular Scientific Papers

Presented by the Division of Industrial Chemistry

Wo Chemie blaue Wunder wirkt Beim Wäschewaschen geht es ums Anziehen und viel mehr

Martin Hicklin*

*Correspondence: M. Hicklin, Nadelberg 14, CH-4051 Basel, Tel.: +41 61 261 95 08
E-mail: martin.hicklin@bluewin.ch

Den meisten ist es eine Selbstverständlichkeit, die kaum zu denken gibt. Wer den neuen Tag antritt, tut dies in frischem Hemd oder blitzreiner Bluse, in sauberer Unterwäsche sowieso. Dass dies heute so einfach geht (vorausgesetzt man hat ein bisschen was im Schrank), verdanken wir zu einem grossen Teil purer Chemie (Bild 1). Sie hilft uns besser denn je, das Wäschewaschen zum leichten Spiel zu wandeln. Nie war es einfacher, Schmutz in seinen tausend Formen in praktisch einem Arbeitsgang aus den Fasern von textilen Geweben zu entfernen und mit wohl bemessenen Mengen der häufigsten chemischen Verbindung der Erde wegzuspülen. Man braucht nicht mehr zu können als zu lesen und die richtigen Knöpfe zu drücken. Der Rest ist Chemie. Im Medium Wasser. Es ist hervorragend dafür geeignet, wenn man es ein bisschen zu behandeln weiss.



Bild 1. Heute gibt es Waschmittel für jeden Wunsch. Bild: Martin Hicklin

Die Fron der Waschweiber

Früher mag manches besser gewesen sein. Das Waschen zählt sicher nicht dazu (Bild 2). Waschtag war Grosskampftag. Frauen unter Kopftüchern schufteten tagelang in dampfenden Waschküchen. Sie hatten dort abends zuvor Berge von Wäsche eingeweicht und kochten nun rotgesichtig das Weisse über Holzfeuern in grossen kupfernen Kesseln. Verschmutztes und Verflecktes bearbeitete man mechanisch auf dem gerippten Waschbrett, das nur als Formzeichnung für gestylte Männeroberbäuche überlebt hat. Die Wäsche wurde am Ende gebrüht, in grossen Trögen



Bild 2. Die Fron der Waschweiber. Quelle: PPOL, Library of Congress

gespült und Stück um Stück ausgewrungen oder durch die Mangel gedreht, ein Begriff, der früher auch für Wurfmaschinen verwendet wurde. Am Schluss hing alles ans Seil geklammert in der Sonne oder war gar auf Wiesen ausgelegt, damit es schön weiss gebleicht wieder bergeweise eingesammelt und gebügelt werden konnte. Die nächste herkulische Aufgabe.

Nur eines könnten die Frauen vermissen: Waschtage hatten auch soziale Seiten. Wenn sich mehrere Frauen zum Waschen zusammentaten, tauschten sie vergnüglich die letzten Neuigkeiten aus oder sangen zur Arbeit. Der Mann sprach neidisch von tratschenden Waschweibern. Das auch politisch unkorrekte Bild wird heute nur noch selten angewandt, gerade kürzlich zum Beispiel auf amerikanische Diplomaten.

Am meisten Schmutz machen wir selbst. Unglaublich jedenfalls noch heute, aus wie vielen Quellen Dinge auf unsere Kleider gelangen, die wir eigentlich nicht dort haben wollen und deshalb Schmutz nennen. Er hat tausend Gesichter. Da machen sich nicht nur Essensreste wie das Eigelb vom Morgenessen, der Fettfleck von der Bratensauce breit, da lagern sich auch feiner Russ, grauer Staub oder Erde ab. Für wie sauber wir uns auch halten, die grösste Schmutzquelle sind wir immer selbst: Tag für Tag streuen wir chemisch träges Keratin in Tausenden von abgeschilferten Hautschuppen aus Korneozyten um uns, fliesst Talg aus Haarbalgdrüsen. Schweiß und Körperfette ziehen ins hüllende Gewebe. Dazu kommt der Überschuss von all dem, was wir zur Pflege des Körpers auftragen. Sechzig Prozent des Schmutzes kommen so zusammen.^[1] Einiges davon lagert sich zwischen den aufgerauten und darum winkelreichen Fasern unserer Kleider ab, wird eingeschlossen.

Vieles geht gar Bindungen ein oder wird angezogen. Zwischenmolekulare Kräfte halten die Partikel an der Faser, Dipole, Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Aufladung lassen die Teilchen haften. Je kleiner es ist, desto schwerer lässt es sich entfernen.

Beim Waschen geht es darum ziemlich direkt ums Anziehen und die dabei ausgeübten Kräfte. Es gilt, geschickte Wege finden,

die vielen Bindungen zwischen haftendem Schmutz und Faser zu lösen. Eine Aufgabe für die auch im Alltag allgegenwärtige Chemie.

Wer es in frühen Zeiten war, der entdeckt hat, dass man durch langes Kochen aus Fetten, Talg und Asche samt vielleicht etwas gebranntem Kalk diese merkwürdige Masse entstehen lassen kann, die Wasser schäumen lässt und sich zum Reinigen eignet, bleibt im Dunkel der Geschichte. Das Produkt des Siedens ist aber gewiss eine der ältesten Chemikalien, die im Alltag Anwendung fanden und finden. Seine Herstellung wurde zu harter Arbeit, denn der Prozess war vielschrittig. Da war einiges zu tun, bis das Resultat befriedigend war: Nichts anderes als ein Gemisch in Wasser löslicher Alkalisalze höherer Fettsäuren. Man nennt es auch Seife (Bild 3). Seifensieder wie im Mittelalter gibt es keine mehr, sie sind samt ihren Geheimnissen verschwunden. Heute werden Seifen mehrheitlich durch Neutralisation von freien Fettsäuren mit Natronlauge oder Soda hergestellt. Zum Rindertalg und Schweineschmalz sind als häufigste Ausgangssubstanzen Kokos- und Palmöle dazugekommen. Seifen aus den beiden letzteren sind am besten für die Wäsche geeignet. Wären, müsste es eher heissen. Denn Seife spielt heute beim Wäschewaschen nur noch in Nischen eine kleine Nebenrolle, selbst wenn sie sonst mengenmässig ihre Klasse anführt: die vielgestaltige Welt der Tenside.



Bild 3. Seife.
Quelle: PPOL, Library of Congress

Entspanner lieben auf zwei Seiten

Der Begriff Tensid ist 1960 vom Ingenieur Ernst Götte für Substanzen vorgeschlagen worden, die vorher auch mal Netzmittel hiessen und dank ihrer bipolaren Konstruktion die Grenzflächen- spannung oder Oberflächenspannung von Wasser beeinflussen. Der Name ist von lateinisch *tendere* (spannen) hergeleitet und eigentlich irreführend, denn Tenside spannen nicht. Sie entspannen. Sie bewirken, dass Wasser keine Tropfen bildet, nasser wird, mehr benetzt und erst noch Fett und Öle mit sich nimmt und fein verteilt (Bild 4).

Die erwünschte Wirkung kommt davon, dass Tensid-Moleküle wie etwa die Fettsäuresalze der Seife an einem Ende einen wasserfreundlichen (hydrophilen) Pol besitzen, das andere Ende sich aber wasserscheu und dafür fettliebend (hydrophob/lipophil) verhält. Gibt man sie Wasser bei, lösen sich ihre Moleküle nicht wie Salz in der ganzen Flüssigkeitsmenge, sondern versammeln sich an der Grenz- oder Oberfläche. Dabei stecken die polaren hydrophilen Köpfe im Wasser, die hydrophoben Enden sind gegen aussen gerichtet. Nimmt die Menge der Tenside zu, formen sich die Moleküle zu mikroskopischen Klümpchen

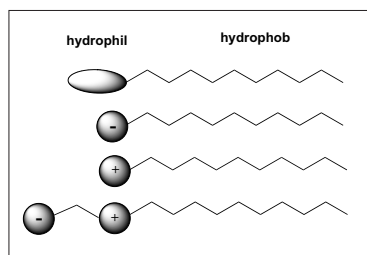


Bild 4. Tensid.

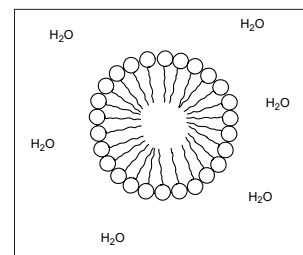


Bild 5. Mizellen.

(Mizellen), aus denen jetzt die hydrophilen Ende nach aussen ins Wasser ragen (Bild 5).

Das organische Ende stammt von der Fettsäure und bindet sich gern mit fettigen Substanzen, während der anorganische Pol das polare Wasser liebt. Die beidseitige Zuneigung oder Amphiphilie zu zwei sonst sich gegeneinander ziemlich abweisend verhaltenden Stoffklassen verleiht Seife und anderen Tensiden erst die Fähigkeit, Fett und Öl auf Textilien zu umgarnen, ins Wasser zu locken oder sie, mit andern Worten, zu lösen. Palisaden aus Tensiden lockern mit einer Ladungsveränderung die Anziehung zwischen Schmutzteilen und Fasern. Ist ein ölhaltiges Schmutzteileinmal tensidumgarnet in Lösung, kann es sich nicht mehr mit andern verbinden. Tenside halten so eine Emulsion feinsten Öl-Teilchen im Wasser aufrecht. Dass die dann auch weggespült werden können, dafür ist zugegebenermassen nicht allein die Chemie zuständig. Es braucht noch die mechanische Bewegung der Wäsche, was heute kunstvoll gebaute Maschinen aller Art ziemlich beherrschen.

Obwohl Seife als klassisches Tensid heute unter allen andern in der grössten Menge hergestellt wird, so spielt sie beim Wäschewaschen kaum mehr eine Rolle. Das hat einen guten Grund. Seife kann zum Problem werden, wenn das Wasser hart ist und Erdalkali-Ionen aus Calcium- und Magnesiumsalzen enthält. Mit diesen Ionen bildet Seife schwerlösliche Salze. Die entstandene Kalk- oder Magnesiumseife schlägt sich auf der Wäsche nieder, kann mit der Zeit übel riechen und als grauer Schleier sichtbar werden. Das will natürlich niemand. Darum haben andere Tenside die Seife abgelöst.

Schaumkronen als Warnsignal

Das erste mit durchschlagendem, wenn auch kurzem Erfolg war das verzweigte Tetrapropylbenzolsulfonat (TPS). Bereits in den fünfziger Jahren war TPS in Waschmitteln die hauptsächliche Waschsubstanz. Das Tensid war aus petrochemischen Ausgangsstoffen billig herzustellen und hatte beste Anwendungseigenschaften. Aber Schaumberge auf Flüssen und Schnellen bewiesen bald, dass TPS biologisch zu schlecht abgebaut wird. Schaum, sonst Symbol für Sauberkeit, wurde zum Verschmutzungssignal und Ärgernis. Ersatz war bald zur Hand: Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) mit einem unverzweigten Alkylrest von einer durchschnittlichen C-Kettenlänge von um die 12 C-Atomen. Sie sind noch heute die meistverwendeten waschaktiven Substanzen im Tensidgemisch. Ihre Schaumbildung während des Waschens wird gebremst mit Entschäumern. Wie zum Beispiel Seife.

Die Auswahl an Tensiden ist gross. Weit ist auch der Fächer der Eigenschaften. Es gibt die anionischen Tenside (zu denen die Seife zählt) mit Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfat-Anionen. (Natrium am häufigsten, aber auch Kalium und Ammonium dienen als Kationen.) Die nichtionischen (Nio-)Tenside bilden zwar keine hydratisierten Ionen, wirken aber härteunabhängig und schaumarm bei niedriger Temperatur (Fettalkohol-ethoxylate). Oder sind besonders hautverträglich wie die auf Zuckerbasis produzierten Alkylpolyglukoside. Dazu kommen

kationische und amphotere Tenside. Alle haben ihre besonderen Eigenschaften.

Unlösliche Kalkfänger im Mikroformat

Da die Anwesenheit von Calcium- und Magnesiumionen den Waschvorgang ziemlich stören kann, werden Waschmitteln Enthärter beigelegt. Man bezeichnet sie auch als Builder oder Gerüststoffe. Eine ihrer Aufgaben ist es, die störenden Ionen einzufangen. Soda und Silikate aus den Anfangszeiten (Persil kam 1907 auf den Markt) wurden als Enthärter von Phosphaten abgelöst. Das Pentanatriumphosphat oder Natriumtripolyphosphat NTPP schien äusserst praktisch und bildete mit Erdalkali-, aber auch Schwermetallionen leicht lösliche und beständige Chelatkomplexe, wo das Ion sozusagen in Scherengriffen in Lösung gehalten wird. Doch musste Phosphat in ausreichender Menge dosiert werden, damit sich Calcium nicht als Calciumphosphat auf die Wäsche setzte. Weil es die negative Aufladung der Schmutzteilchen und das Ausspülen der Tenside förderte, wäre NTPP eigentlich ideal gewesen. Doch wie bei den ersten Tensiden gab es bald eine Umweltwirkung, die unerwünscht war. Phosphor ist eben begrenzender Nährfaktor für das Wachstum von Algen. Steht er im Überschuss zur Verfügung, beginnen sie mit dem Phytoplankton zuzunehmen und verändern bei ihrem Absterben bald die Sauerstoffbilanz negativ. Um dieser Eutrophierung zu begegnen, wurden nicht nur die Kläranlagen umgerüstet, man suchte auch nach Ersatz. Heute sind es Zeolithe ('siedende Steine'), die das Calcium per Ionentausch einfangen: Verschiedene Natriumaluminiumsilikate, die wasserunlöslich (!) sind, aber in Teilchengrößen von wenigen Mikrometern zum Einsatz kommen und darum wenig stören können. Silikate und Citrate ergänzen die Enthärtungsfunktionen. Da der Waschvorgang effizienter wird, je alkalischer die Waschlauge ist, werden Alkalibildner wie Soda (Natriumcarbonat) eingesetzt.

Bleichen, Lösen und Füllen

Damit wär mal schon gut Waschen. Aber es geht noch weiter: Andere Zusätze dienen dem Bleichen und sollen farbige Verschmutzungen entfernen. In Europa setzt man auf Sauerstoff als Bleichmittel. Aus Natriumpercarbonat wird über Wasserstoffperoxid Sauerstoff freigesetzt, der die Farbstoffmoleküle zerstört. Bleichaktivatoren wie Tetraacetylenhydramin (TAED) sorgen zusätzlich dafür; dass über die Bildung von Peressigsäure oder Peracetat die Wirkung auch bei tieferen Temperaturen auftritt. Damit nicht Schwermetallionen das Bleichsystem stören, werden Komplexbildner wie etwa Phosphonate eingesetzt. So schwindet der Fleck am Schluss unter dem chemischen Kombiangriff. Besonders hartnäckig können bekanntlich Verschmutzungen sein, wenn sie Eiweisse oder Stärke enthalten. Werden sie nicht wie Blutflecken sofort behandelt, muss von der Natur geborgtes, stärkeres Geschütz aufgefahren werden. Zum Beispiel ziemlich komplex gebaute Enzyme wie Proteasen (für Eiweisse), Amylasen (für Stärke) oder Lipasen (gegen Fett). Zu den Waschenzymen zählen auch Cellulosen. Sie glätten die Baumwollfasern und kappen Auswüchse. Das hilft, den Schmutz zu lösen. Die Liste der möglichen Zusätze in unserer Waschmittelpackung wird aber noch länger. Einen beachtlichen Teil des Pulvers machen so genannte Filler aus. Sie sind nicht fürs Waschen da, sondern sorgen dafür, dass die Jumbopackung auch nach was aussieht (und das Dosieren nicht zur kniffligen Aufgabe wird). Natriumsulfat kann Pulver auffüllen, bei flüssigen Waschmitteln füllt man mit Wasser nach. Das ist wenigstens nicht umweltbedenklich wie die Beigabe von Salzen, die mit der Waschlauge in die Gewässer getragen werden. Tonnenweise, zusammenge-

rechnet. Wer dem aus dem Weg gehen will, greift zu Kompaktwaschmitteln.

Zum Arsenal der chemischen Washhelfer zählen schliesslich etwa noch Vergrauungshemmer. Sie setzen sich permanent auf (Baumwoll-)Fasern und sollen verhindern, dass einmal gelöster Schmutz wieder andockt. Bei synthetischen Fasern sind es dagegen so genannte Soil-Release-Polymere, die solche Aufgaben haben. Farbpflegepolymere und Farbübertragungshemmer sind dort drin, wo Color drauf steht. Anders als früher ist heute farbige Wäsche in der Überzahl.



Bild 6. Die erste Waschmaschine wird inspiziert. Quelle: PPOL, Library of Congress.

Das blaue Wunder

Wirklich blaue Wunder sollen in Weisswaschmitteln schliesslich die optischen Aufheller bewirken (Bild 6). Denn natürliche Baumwolle oder Leinen weisen einen Gelbstich auf, weil sie einen Teil des blauen Lichts absorbieren. Das sieht man leicht. Weil aber schneeweiss und gar weisser als weiss als besonders sauber gilt, stört der Gelbstich erst recht. Optische Aufheller geben das Fehlende zurück, indem sie einen Teil des UV-Lichts in Blau umwandeln. Die Weissmacher sollten nicht nur dank konjugierter Doppelbindungen stark fluoreszieren, sie müssen sich auf der Faser festsetzen und gegen Zerstörung (etwa durch Bleichmittel) gefeit sein. Die Auswahl ist heute gross, den höchsten Anteil haben Stilben-Derivate. Einige wurden Ende der fünfziger Jahre in Basel synthetisiert und patentiert. Die Fülle der Stoffe, die sich da in einem Löffel Waschpulver oder einer Kapsel Waschmittel versammelt, könnte zum Schluss verführen, dass heute für alles, was mit Waschen zu tun hat, eine saubere Lösung gefunden ist und das Ende der Waschmittelchemie ausgerufen werden kann. Das wäre wohl voreilig. Vieles wäre noch zu tun und zu verbessern. Etwa was Temperatur und Energieverbrauch betrifft. Bei den grossen Mengen Waschmitteln, die wir alle zusammen umsetzen, multipliziert sich auch ein kleiner Fortschritt beachtlich. Zum Beispiel, was die Umwelt betrifft. Auch da ist, wer denn sonst, die Chemie gefragt. Nur die Gelegenheit zum Tratschen wird sie nicht zurückbringen. Da hilft auch nicht noch so viel Genie.

[1] G. Wagner, 'Waschmittel', 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 338 S. III.