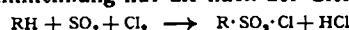


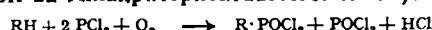
Bild 2. Sulfoxidation Essigsäureanhydrid-Verfahren.

laufend einen Teil seines Inhaltes nach dem Turm 6 ab und ergänzt durch Frischmepasin aus dem Vorratsgefäß 2. Durch Ingangsetzen der Pumpe 7 wird der Turm 6 mit dem überschüssigen Gasgemisch aus dem Turm 1 begast. Der Inhalt des Turmes 6, der auf einer Temperatur von ca. 60° gehalten wird, wird durch die Pumpe 9 über den Kühler 10 umgepumpt. Gleichzeitig läßt man aus dem Vorratsgefäß 8 verdünnte Essigsäure zur Extraktion der Sulfosäure diesem zweiten Umpumpkreislauf zufließen. In dem Maß wie Reaktionsgut aus dem Turm 1 nach dem Turm 6 zufließt, wird es unten aus dem Turm 6 über den Scheider 11 abgezogen, in dem es sich trennt in nicht umgesetztes Mepasin, das oben abfließt, und in eine wässrige Lösung von Sulfosäure, Schwefelsäure und Essigsäure, die unten über ein Syphon austritt. Das aus dem Scheider 11 abgehende Mepasin fließt zur Reinigung in den geheizten Rührwerkskessel 13, in dem es mit Lauge aus dem Vorratsgefäß 13a von sauren Anteilen befreit wird, und wird über den Kühler 14 dem Waschscheider 15 zugeführt, aus dem unten die Lauge nach dem Gefäß 18 über ein Syphon abfließt, während das Rückmepasin oben in das Gefäß 16 austritt und von dort mit der Pumpe 17 nach dem Vorratsgefäß 2 für Mepasin gefördert wird. Die rohe, wässrige Sulfosäure, die aus dem Scheider 11 unten nach dem Zwischengefäß 12 austritt, wird durch die Pumpe 19 in das geheizte Verdampfersystem 20 gefördert, dessen Funktion bereits aus der Beschreibung des Verfahrensganges des Licht-Wasser-Verfahrens bekannt ist. Aus dem Verdampfer treten nach der Entspannung im Vakuum Wasser, Mepasin und Essigsäure aus, die im Kühler 26 kondensiert und im Scheider 27 getrennt werden in verdünnte Essigsäure, die unten in den Wechselvorlagen 28 und 29 abfließt, und Mepasin, das oben in die Wechselvorlagen 30 und 31 austritt. Verdünnte Essigsäure und Mepasin gehen von hier aus nach den Vorratsgefäß 8 bzw. 11 zurück. Die aus dem geheizten Verdampfersystem 20 unten abfließende Mischung von Sulfosäure und Schwefelsäure wird über den geheizten Scheider 21 abgezogen, wobei sich gleichzeitig eine Phasentrennung in konz. Sulfosäure und Schwefelsäure mittlerer Konzentration vollzieht. Die spezifisch schwerere Schwefelsäure wird unten über ein Syphon in die Wechselvorlagen 22 und 23 abgezogen, die Sulfosäure läuft oben ab in die Wechselvorlagen 24 und 25.

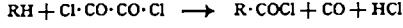
Zusammenfassend sei betont, daß die Sulfoxidation zu einer Reihe von Reaktionen der Alkane gehört, die unter verhältnismäßig milden Bedingungen verlaufen und die berechtigt zeigen, daß die Bezeichnung „Paraffine“ für die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht mehr zu Recht besteht. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang nur die nach der Gleichung



verlaufende Sulfochlorierung von Alkanen mit Schwefelklorid und Chlor¹⁶), die Umsetzung von Alkanen mit Phosphortrichlorid und Sauerstoff zu Alkanphosphonsäurechloriden¹⁷):



und die Carbochlorierung von Alkanen mit Oxalchlorid¹⁷):



Schließlich sei dem Wunsch und der Hoffnung Ausdruck verliehen, daß sich die Reaktionskinetiker des quantitativen Studiums der Sulfoxidation annehmen möchten, das noch wesentliche Einblicke und Aufschlüsse in theoretischer Hinsicht erwarten läßt. Wenn diese Arbeiten hierzu der Anlaß wären, so könnten auch von deutscher Seite erwünschte Beiträge zu einem Arbeitsgebiet, das in den letzten zehn Jahren vornehmlich in Amerika stärker durchforscht wurde und das mit Recht D. H. Hey¹⁸) als „New Organic Chemistry“ bezeichnet, geleistet werden.

Eingeg. am 27. Februar 1950 [A 253]

¹⁶) DRP.-Anm. J 73999 vom 4. 1. 1943 der I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk Ffm.-Höchst. (Erf.: R. Graf). Ausführl. Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle. Ferner J. O. Clayton u. W. L. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3880 [1948].

¹⁷) Kharasch u. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 64, 329 [1942].

¹⁸) Nature [London] 156, 36 [1945].

Physik und Chemie des Waschens

Von Dr. W. KLING, Henkel & Cie., Düsseldorf¹⁾

Es wird versucht, auf Grund der bisher vorliegenden wissenschaftlichen Arbeiten ein einigermaßen korrektes und zusammenhängendes Gesamtbild vom Waschvorgang zu geben.

Über das Waschen existiert eine ziemlich weitverzweigte Literatur. Viele Untersuchungen behandeln jedoch nur Teilprobleme. Andere Arbeiten versuchen, mehr oder weniger empirisch, praktische Fragen zu lösen, und sind für eine wissenschaftliche Auswertung nicht brauchbar. Unser wirkliches Wissen vom Waschvorgang ist noch überraschend lückenhaft. Dies ist mit dadurch bedingt, daß das Waschen ein ungewöhnlich komplexer Vorgang ist, der der wissenschaftlichen Bearbeitung große Schwierigkeiten entgegensetzt. Hier soll trotzdem versucht werden, ein dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechendes Gesamtbild vom Waschvorgang zu entwerfen, wobei starke Beschränkungen und auch gewisse Vereinfachungen nicht zu vermeiden sind.

¹⁾ Etwas erweiterte Fassung eines Vortrages im Haus der Technik in Essen am 13. 12. 1949.

Die Teilnehmer des Waschvorganges

Am Waschvorgang sind beteiligt: Schmutz, Unterlage oder Substrat und Waschmittel im weiteren Sinne.

Schmutz

Natürlicher Schmutz ist i. allgm. ein kompliziertes Gemisch, über dessen Zusammensetzung wir nichts Genaues aussagen können. Unterscheiden kann man vielleicht zwischen ständigen und wechselnden, mehr oder weniger zufälligen Bestandteilen.

Zu den ständigen Bestandteilen gehören Pigmente, wie Silicate und Ruß, ferner Humusstoffe usw. Außerdem kann man annehmen, daß ständig Fette vorhanden sind, welche diese Pigmente einhüllen. Dabei handelt es sich meist um menschliches Hautfett, das von den Talgdrüsen abgesondert wird. Eine

moderne Analyse dieser biologisch doch immerhin interessanten Abscheidung steht merkwürdigerweise noch aus. Immerhin weiß man heute so viel, daß dieses Hautfett keineswegs ein einfaches Glycerid geradkettiger und geradzahliger Fettsäuren, sondern ein sehr kompliziertes Gemisch ist, das in seiner Zusammensetzung dem vom Schaf erzeugten Wollwachs nahesteht²⁾. Eiweiß ist nach neueren Untersuchungen von *Kind* und *Oldenroth*³⁾ kein normaler Bestandteil von natürlichem Schmutz. Auf jeden Fall ist es nicht zulässig, gefundenen Stickstoff, der normalerweise aus dem Harnstoff des Schweißes, aus Hautschuppen oder aus Bruchstücken von Fasern stammt, einfach auf Eiweiß in der Anschmutzung umzurechnen.

Als wechselnde Bestandteile des Schmutzes können zusätzlich fast alle anorganischen und organischen Stoffe, die im täglichen Leben und in der Technik Verwendung finden, vorhanden sein.

Neben der qualitativen Zusammensetzung ist, wie wir heute sicher wissen, auch die Dimension der Schmutzteilchen entscheidend (s. u.).

Substrat

Als Substrat oder Unterlage für den Schmutz müßten der Wichtigkeit nach behandelt werden: die menschliche Haut, Textilfasern, Porzellan, Glas, Metalle usw.

Über die menschliche Haut sei hier nur kurz erwähnt, daß die Epidermis aus fünf Schichten besteht und daß die äußerste Schicht – das *stratum corneum* – keineswegs eine ebene Oberfläche bildet. Dies ist schon mit freiem Auge zu erkennen, besser noch, wenn man nach *Jäger*⁴⁾ mit einem fluoreszierenden Farbstoff anfärbt und bei ultravioletter Beleuchtung unter dem Mikroskop betrachtet.

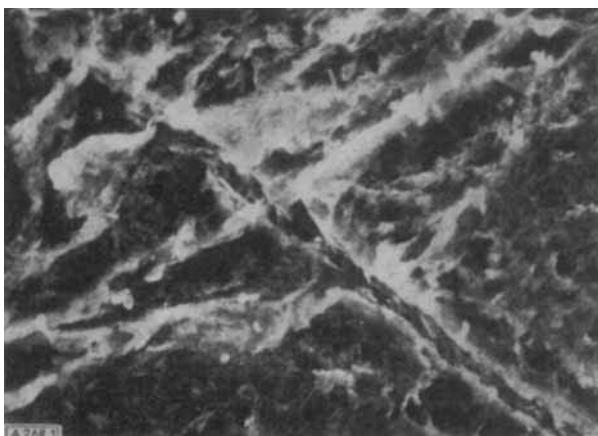


Bild 1

Rauhe menschliche Haut, Vergrößerung etwa 100:1,
Fluoreszenzaufnahme

Bild 1 zeigt die mehr oder weniger tiefen Risse in einer lebenden Haut. Die obersten Schichten blättern etwa wie die Seiten eines Buches ab. Der Schmutz findet also hinreichend Gelegenheit, sich in diesen Rissen und V-Räumen festzusetzen.

Etwas näher soll auf die Textilfasern als Schmutzträger eingegangen werden.

Ein normales Gewebe besteht bekanntlich aus Garnfäden, welche in bestimmter Weise miteinander verflochten sind. Jeder solcher Faden ist wieder aus zahlreichen Einzelfasern zusammengedreht oder gesponnen. Auch die Einzelfaser ist kein einheitliches Gebilde, sondern zusammengesetzt. Dies erkennt man schon, wenn man z. B. die Oberfläche eines Baumwollhaares bei starker Vergrößerung im Elektronenmikroskop untersucht (Bild 2). Man sieht ganz deutlich Längsrillen, welche den Fibrillenbündeln, die das nächstkleinere Bauelement nach der Einzelfaser darstellen, entsprechen⁵⁾.

Solche Fibrillenbündel kann man z. B. durch Mahlen isolieren, so wie dies *Kinsinger* und *Hock* getan haben⁶⁾. Im Elektronenmikroskop sieht man dann, daß die Fibrillenbündel ihrerseits wieder aus Fibrillen bestehen (Bild 3). Mit diesen Fibrillen ist bereits eine Dimension von 250 Å erreicht.

²⁾ Vgl. W. Kling, Erfahrungsaustausch des Verbandes Dtsch. Seifenfabrikanten Folge 3, 39 [1949].

³⁾ Wäschereitechnik u.-chem. I, Heft 5, 9 u. Heft 6/7, 13 [1949].

⁴⁾ Z. wiss. Mikroskopie 56, 273 [1939].

⁵⁾ Vgl. W. Kling u. H. Mahl, Melland Textilber. 31 [1950].

⁶⁾ W. G. Kinsinger u. Ch. W. Hock, Ind. Engng. Chem. 40, 1711 [1948]; (Ref. Melland Textilber. 31, 43 [1950]).

Die Fibrillen ihrerseits bestehen wieder aus Cellulosekristalliten und aus amorphen Bereichen mit einzelnen Cellulosekettenmolekülen, etwa wie dies in Bild 4 schematisch dargestellt ist. Zum Vergleich der Größenverhältnisse sind in Bild 4 auch Waschmittelmoleküle eingezeichnet.



Bild 2
Oberfläche eines Baumwollhaars; elektronenmikroskopische Aufnahme von Kling und Mahl. Vergrößerung etwa 4000:1

Versucht man, die einzelnen Bauelemente der Reihe nach zusammenzustellen, so kommt man zu der schematischen Darstellung in Bild 5. Dabei ist besonders zu beachten, daß die Dimensionen der aufeinanderfolgenden Elemente jeweils um 1 bis 2 Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Noch anschaulicher werden die Verhältnisse vielleicht, wenn man sich folgendes überlegt: Versuchte man, ein Garn nach dem in Bild 5 (S. 307) gegebenen Schema aus Kunstseide einzelfasern als niedrigsten,

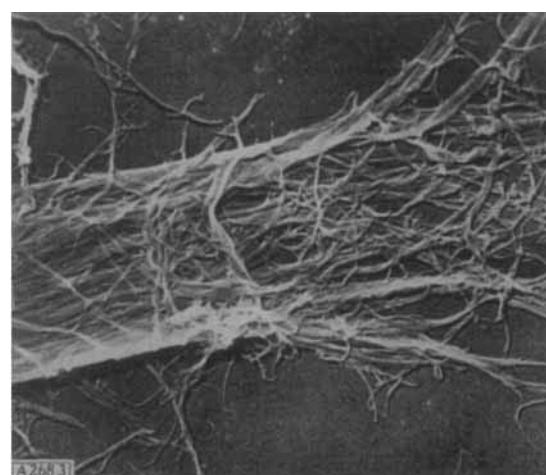


Bild 3

Fibrillenbündel aus einer Baumwollfaser mit Einzelfibrillen; elektronenmikroskopische Aufnahme von Kinsinger und Hock. Vergrößerung etwa 12000:1

den Cellulosemolekülen entsprechenden Bauelementen aufzubauen, so würde dieses Garn einen Durchmesser von etwa 20 Metern bekommen.

Die Ableitung soll aber nur deutlich machen, daß der Schmutz ausreichende Möglichkeiten hat, sich in dem Gewirr von Fäden, Einzelfasern, Fibrillenbündeln, Fibrillen, Kristalliten und Kettenmolekülen, das in seiner Gesamtheit ein Textilgewebe oder -gewirk darstellt, zu verstecken und daß die Chancen für die

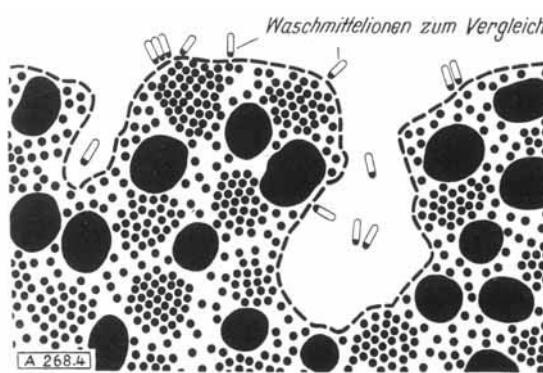


Bild 4

Querschnitt durch einen Faserteil mit Cellulosekristalliten und einzelnen Celluloseketten, schematisch

Waschmittelmolekülen, den Schmutz zu erreichen, je nach dem histologischen Ort, an dem er sich befindet, ganz verschieden sind^{7).}

Nun könnte man u. U. annehmen, daß Schmutz um so schwerer zu entfernen wäre, je größer die Schmutzteilchen sind. Genau das Gegenteil ist jedoch der Fall, offenbar deshalb, weil zu grober

10 20 30 40	Bauelement	Dimension
	Gewebe Baumwolle	$\times 10^{-2} \text{ cm}$
	Garn	$5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$
	Einzelfaser	$2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
	Fibrillenbündel	$3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$
	Einzelfibrille	$3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$
	Cellulosekristallit (fransenmicelle)	$5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$
	Einzmolekel der Cellulose	$5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

A 268.5

Bild 5

Bauelemente einer Baumwollfaser, nach Dimensionen geordnet, schematisch

Schmutz überhaupt nicht die Möglichkeit hat, in das Innere der Faser einzudringen. Nach den vorliegenden Erfahrungen kann man etwa sagen, daß Schmutzteilchen, welche eine gewisse Dimension unterschreiten, durch eine normale Wäsche überhaupt nicht mehr zu entfernen sind und sich wie eine echte Färbung verhalten. Schematisch zeigt diesen Vorgang das von Götte⁸⁾ stammende Diagramm (Bild 6). Als Grenze der Auswaschbarkeit wird hier eine Teilchengröße des Schmutzes von $0,1 \mu$ angegeben. Dieser Wert kann jedoch je nach Art des Schmutzes und der Faser und je nach den sonstigen Bedingungen – mechanische Einarbeitung, Quellung usw. – variieren. Exakte Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht worden.

Porzellan, Glas und Metalle als Schmutzträger sollen hier nicht weiter behandelt werden; dies würde zu weit in Probleme der industriellen Reinigung führen.

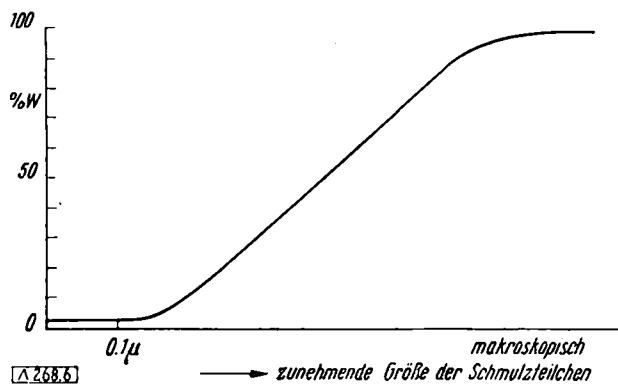


Bild 6

Auswaschbarkeit von Schmutz in Abhängigkeit von der Teilchengröße bei konstanter Ausgangsschmutzmenge, schematisch, nach Götte

Waschmittel im weiteren Sinne

Hier sind wichtig: Wasser, Alkalien und eigentliche Waschmittel. Die Rolle des Wassers und der Alkalien wird weiter unten behandelt. Hier soll jedoch auf die eigentlichen Waschmittel eingegangen werden.

⁷⁾ H. Reumuth, Wäschereitechnik u. -chem. 9, Heft 11 [1950].
⁸⁾ J. Coll. Science 4, 459 [1949].

In den letzten 20 Jahren ist eine ganze Reihe von neuen, sog. „synthetischen“ Waschmitteln bekannt geworden. Die drei Gruppen, welche bisher die größte technische Bedeutung gewonnen haben, sind: Seifen, Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate.

Seifen sind bekanntlich Alkalialzate von Fettsäuren der Formel:



Alkylsulfate oder volkstümlich gesprochen Fettalkoholsulfonate haben ein ganz ähnliches Formelbild:



Bei den Alkylbenzolsulfonaten ist noch eine Phenylengruppe zwischengeschaltet, so daß sich als vereinfachte Formel ergibt:



Eigenschaften der eigentlichen Waschmittel

Alle Waschmittel weisen, wie Bild 7 zeigt, langgestreckte, kettenförmige Moleküle auf, die – und darauf kommt es an – unsymmetrisch oder polar gebaut sind. Am einen Ende – in Bild 7 oben – sitzt die wasserabweisende, hydrophobe CH_3 -

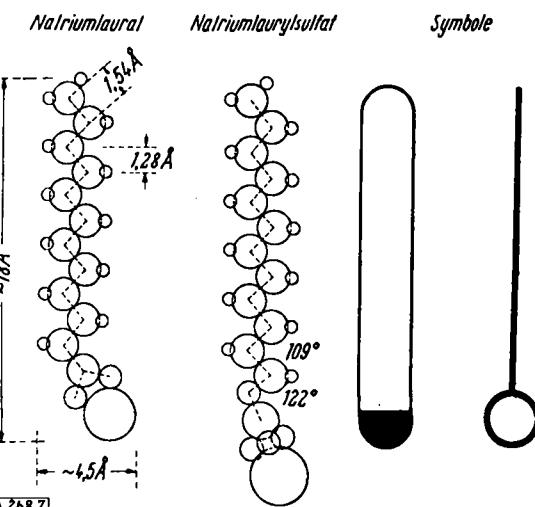


Bild 7
Waschmittelmoleküle und Symbole; schematisch

Gruppe, welche die Kohlenwasserstoffkette abschließt. Am anderen Ende enthält die Waschmittelmolekel eine wasserlöslichmachende, hydrophile Gruppe $-\text{COONa}$, $-\text{OSO}_3\text{Na}$ oder $-\text{SO}_3\text{Na}$. Für zeichnerische Darstellungen arbeitet man i. allg. mit vereinfachten Symbolen, Balken oder Strichen, bei denen das hydrophile Ende durch Schwärzung oder durch einen Kreis gekennzeichnet ist. Derartige Symbole werden im Folgenden noch öfter verwendet⁹⁾.

Kommt eine solche Waschmittelmolekel in eine Grenzfläche, also im einfachsten Falle in die Oberfläche einer wässrigen Lösung, so wird sie durch die entgegengesetzt wirkenden Kräfte der Abstoßung und Anziehung in der Grenzfläche festgehalten und gleichzeitig gerichtet. Ist eine ausreichende Anzahl von Waschmittelmolekülen vorhanden, so bilden sich monomolekulare Schichten – es kommt zur orientierten Adsorption (Bild 8).

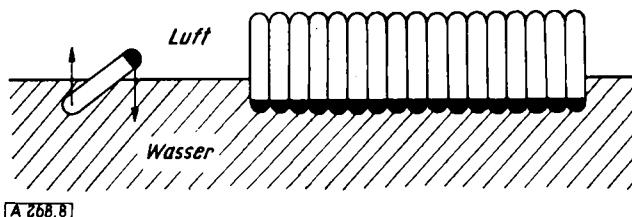


Bild 8
Orientierung von Waschmittelmolekülen in der Oberfläche, schematisch, nach Langmuir und Harkins

Weiter ist charakteristisch, daß Waschmittel wegen ihrer kettenförmigen Gestalt und wegen ihres unsymmetrischen „amphiphatischen“ Charakters zur Bildung von größeren kolloidalen Aggregaten neigen, die als Micellen bezeichnet werden¹⁰⁾. Endlich

⁹⁾ Zum Thema Waschmittel und Grenzflächenaktivität vgl. W. Kling, Melland Textilber. 30, 23 [1949], sowie G. Schwen, ebenda 30, 351 [1949].

¹⁰⁾ Näheres s. W. Kling, Melland Textilber. 30, 412 [1949].

sind die meisten Waschmittel ausgesprochene Elektrolyte, d. h. sie zerfallen in wässrigen Lösungen in Ionen. Bei den genannten Klassen von Waschmitteln wird der grenzflächenaktive Teil der Moleköl zum Anion:



Sie werden daher heute allgem. als anion- oder anionenaktive Waschmittel bezeichnet. Zu erwähnen ist, daß es auch nichtionogene Waschmittel gibt, die sich ihre Ionen, welche sie zum Waschen, wie noch gezeigt wird, brauchen, vom Wasser ausleihen, und kationaktive Produkte, wie zum Beispiel Laurylpyridiniumchlorid, bei denen der grenzflächenaktive Teil zum Kation wird:



Kationaktive Produkte kann man nicht mehr als Waschmittel im üblichen Sinne bezeichnen. Wohl aber spielen sie als Modellsubstanzen zur Aufklärung des Waschvorganges und auch für technische Sonderzwecke eine nicht zu unterschätzende Rolle.

Der Ablauf des eigentlichen Waschvorganges

Grenzflächenspannung und Benetzung

Bringt man etwas Wasser auf eine nicht besonders vorgereinigte Glasplatte oder auch auf ein gewöhnliches Textilgewebe, so bleibt es infolge der Oberflächenspannung darauf in Form mehr oder weniger kugelförmiger Tropfen liegen. Die Oberflächenspannung kann leicht gemessen werden. Sie ist für reines Wasser ziemlich hoch, nämlich rund 72 Dyn/cm.

Setzt man nun dem Wasser Waschmittel zu, so findet, wie bereits erwähnt, eine orientierte Adsorption an der Oberfläche statt. Dadurch wird die Oberfläche aufgelockert oder, exakter ausgedrückt, die Wasseroberfläche durch eine Kohlenwasserstoffoberfläche mit niedrigerer Spannung ersetzt. Wie derartige Zusätze sich auswirken, zeigen sehr schön die von *Lottermoser* und *Stoll*¹¹⁾ stammenden Kurven von Bild 9.

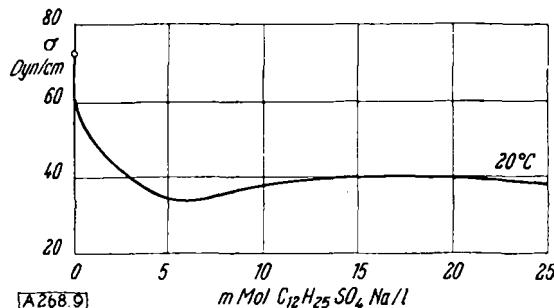


Bild 9

Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser durch ein Waschmittel; nach *Lottermoser* und *Stoll*

Die praktischen Auswirkungen zeigt ein einfacher Versuch. Wirft man ein zu einem Ring zusammengelegtes Strängchen Baumwollgarn auf reines Wasser, so bleibt es unbenetzt und schwimmt auch nach mehreren Stunden noch an der Oberfläche. Wirft man ein gleiches Strängchen dagegen auf eine Waschmittellösung auf, so wird es innerhalb weniger Sekunden benetzt und sinkt unter. Die Verbesserung der Benetzung ist bedingt durch die Erniedrigung der Oberflächenspannung, wenn auch diese beiden Größen bei Textilien leider nicht in einer einfachen Beziehung zueinander stehen.

Ganz ähnlich wie die Oberflächenspannung, das heißt die Grenzflächenspannung gegen Luft, werden auch Grenzflächenspannungen gegen Öle und dergleichen durch Waschmittel stark erniedrigt (Bild 10). Erniedrigung der Grenzflächenspannung ist

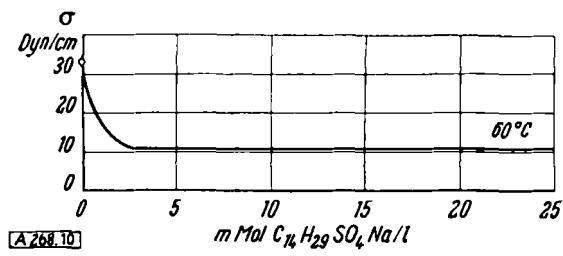


Bild 10

Erniedrigung der Grenzflächenspannung von Wasser gegenüber Paraffinöl durch ein Waschmittel, nach *Lottermoser* und *Stoll*

¹¹⁾ Kolloid.-Z. 63, 49 [1933].

praktisch ebenfalls wichtig insofern, als sie das Emulgieren von wasserunlöslichen Ölen fördert. Dieser Punkt wird später noch kurz behandelt.

Mit der verbesserten Benetzung durch die wässrige Waschmittellösung ist jedenfalls die erste Voraussetzung für ein erfolgreiches Waschen geschaffen. Es ist einleuchtend, daß eine Haut oder ein Textilmaterial, das nicht benetzt wird, auch nicht gewaschen werden kann.

Umnetzung

Bei dem beschriebenen Netzversuch wird ein reines Textilmaterial verwendet, bei dem die Oberfläche – wenigstens theoretisch – frei ist. Liegt ein angeschmutztes Garn vor, so ist die Oberfläche der Fasern bereits durch das in dem Schmutz enthaltene Fett besetzt oder genauer gesagt benetzt. Was geschieht nun, wenn man an ein solches verunreinigtes Material mit einer Waschmittellösung herangeht?

Diese Frage ist zunächst ziemlich einfach experimentell zu beantworten. Arbeiten in dieser Richtung sind von *Adam*¹²⁾ und dem Verfasser mit verschiedenen Mitarbeitern¹³⁾ durchgeführt worden. Bringt man zum Beispiel Wolle, die mit einer öligen Anschmutzung versehen ist, in eine Waschmittellösung, so wird die Anschmutzung nicht gelöst und auch nicht dispergiert, sondern allmählich zu deutlich sichtbaren Tropfen zusammengeschoben, bis sie zum Schluß nur noch oberflächlich an der Faser sitzt, so daß sie bei der geringsten Bewegung der Flotte abschwimmt. Verschiedene Phasen dieses Zusammenschiebens zeigt Bild 11.

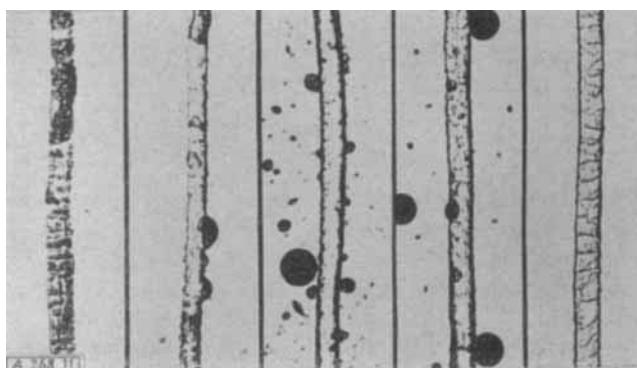


Bild 11
Verdrängung einer öligen Anschmutzung durch eine Waschmittellösung bei Wolle

Sehr schön kann man diese Verdrängung auch an einem Öltropfen zeigen, der unten an einer Glasplatte sitzt. Nach Überlagerungen mit einer Waschmittellösung wird der zuerst flach ausgebreitete Tropfen immer mehr zusammengeschoben, bis er zuletzt etwa Kugelform erreicht (Bild 12). Beachtenswert ist, daß der erste Teil der Verdrängung bis zu einem Randwinkel von ungefähr 90° fast momentan verläuft¹⁴⁾.

Das Endergebnis ist jedenfalls bei der Textilfaser wie bei Glas, daß die Oberfläche, welche zuerst vom Öl als Anschmutzung benetzt war, zum Schluß von der Waschmittellösung benetzt ist. Einen solchen Vorgang bezeichnet man heute meist als Umnetzung. Man kann also sagen, daß beim Waschen primär eine Umnetzung des Substrates stattfindet.

Der Verfasser hat diese Umnetzung auch theoretisch eingehender ver-

Paraffinöl in:

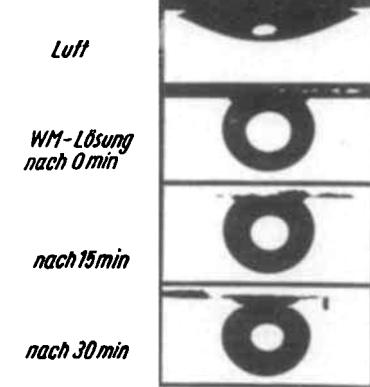


Bild 12. Verdrängung eines Öltropfens aus einer Glasoberfläche durch eine Waschmittellösung

¹²⁾ J. Soc. Dyers Colourists 53, 121 [1937].

¹³⁾ W. Kling, E. Langer u. I. Haussner, Melliand Textilber. 25, 198 [1944]; 26, 12, 56 [1945].

¹⁴⁾ Näheres dazu s. W. Kling, Kolloid.-Z. 115, 37 [1949].

folgt¹⁶). Dabei konnte eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis festgestellt werden. Darüber hinaus wurde gemeinsam mit Koppe eine quantitative Behandlung derartiger Umsetzungen begonnen¹⁶). Sie führte u. a. zu einer sehr einfachen Formel für die bei der Umsetzung freiwerdende Energie, die man mit einer gewissen Freiheit auch als Wascharbeit betrachten kann. Die Wascharbeit A_w ist gegeben durch

$$-A_w = F (\Delta_f + \sigma_{AB})$$

worin F die umzusetzende oder zu reinigende Fläche, Δ_f die Differenz der Benetzungsspannungen für die ölige Anschmutzung und die wässrige Waschmittellösung und σ_{AB} die entsprechende Grenzflächenspannung bedeutet. Schwierigkeiten macht zunächst jedoch noch die Messung der Benetzungsspannungen von vollständig benetzenden Flüssigkeiten wie Waschmittellösungen gegenüber festen Unterlagen.

Elektrische Aufladung

Als Umsetzung kann sicher nur ein Teil des Waschvorganges aufgefaßt werden; außerdem ist es nicht möglich, den Vorgang der Umsetzung auf reine Pigmentanschmutzungen zu übertragen. Als zusätzlicher Vorgang, der beim Waschen eine Rolle spielt, muß die elektrische Aufladung von Faser und Schmutz näher betrachtet werden.

Eine solche Aufladung erfolgt bereits, wenn eine reine Faser in reines Wasser eingebracht wird. Karrer und Schubert¹⁷) haben

Faser	ξ -Potential mV
Wolle	-48
Baumwolle ...	-38
Acetatseide	-36
Kupferseide ...	-5
Viscoseseide ...	-4
Seide, entbastet	-1
Amingarn	+19

Tabelle 1
Aufladung von Fasern in Wasser,
nach Karrer und Schubert

Das Zustandekommen der negativen Aufladung kann man sich nach Bild 13 so vorstellen, daß die Fasern aus dem Wasser, das bekanntlich immer bis zu einem gewissen Grade dissoziert ist, bevorzugt Hydroxyl-Ionen adsorbieren.

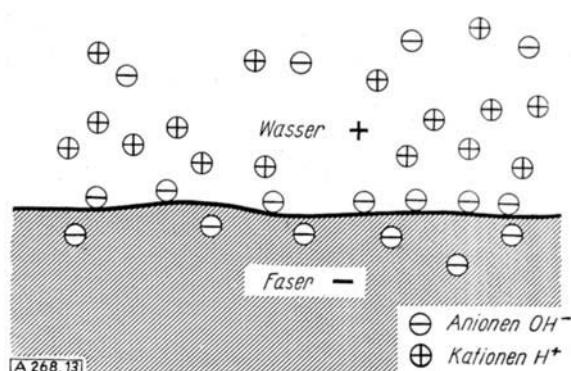


Bild 13
Negative Aufladung einer Faser durch Adsorption von Hydroxyl-Ionen, schematisch

Ähnlich schwach negativ wird durch das Wasser auch der Schmutz aufgeladen, wie dies aus Spalte 1 der Tabelle 2 ersichtlich ist. Ergebnis der gleichsinnigen Aufladung ist eine Abstößung zwischen Faser und Schmutz, welche die Ablösung des Schmutzes fördert. Um eine ausreichende Waschwirkung zu erreichen, ist jedoch eine Verstärkung der Aufladung erforderlich.

Verstärkt wird die Aufladung zunächst, wenn man die Hydroxylionen-Konzentration im Wasser erhöht, wenn man also Alkalien zusetzt, die schon als Waschhilfsmittel erwähnt wurden.

¹⁶) W. Kling, Melland Textilber. 28, 197 [1947].
¹⁷) W. Kling u. H. Koppe, ebenda 30, 23 [1949].

¹⁷) Helv. Chim. Acta 11, 221 [1928].

Harrison¹⁸) hat die Aufladung von Cellulose in Abhängigkeit vom p_H -Wert untersucht und ist dabei zu der in Bild 14 wiedergegebenen Kurve gekommen. Sie zeigt deutlich, wie die Aufladung der Faser mit dem p_H -Wert, also mit zunehmender Hydroxylionen-Konzentration, ansteigt, bei einem p_H von etwa 11 ein Maximum erreicht und dann wieder absinkt.

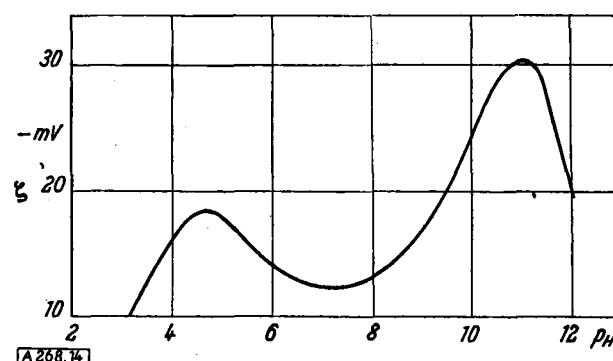


Bild 14
Aufladung von Cellulose in Abhängigkeit vom p_H , nach Harrison

Analog wird die Aufladung von Schmutzteilchen durch eine Erhöhung der Alkalität verstärkt. Urbain und Jensen¹⁹) führten entsprechende Messungen mit Kohlenstoff als Modellschmutz durch. Bild 15 zeigt deutlich, wie die Aufladung der Kohlenstoff-Teilchen mit steigendem p_H zunimmt.

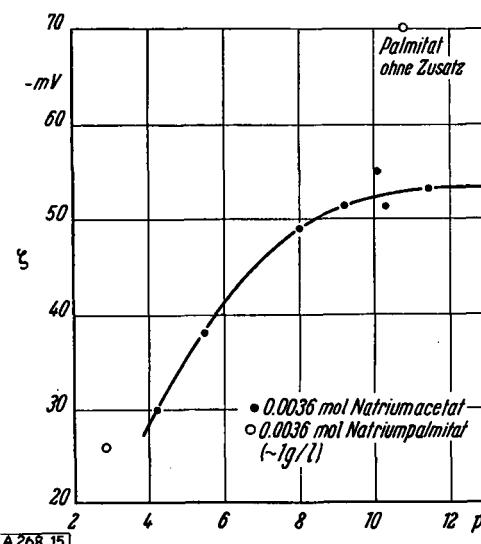


Bild 15
Aufladung von Kohlenstoff-Teilchen mit steigendem p_H -Wert, 60° C, 0,0036 mol Natriumacetat, nach Urbain und Jensen

Die Kurven der Bilder 14 und 15 stimmen gut überein mit Messungen der Waschwirkung, welche Götte²⁰) mit Pufferlösungen von verschiedenem p_H -Wert, jedoch ohne Zusatz von Waschmitteln, durchführte. Bild 16 läßt erkennen, wie diese Waschwirkung mit dem p_H ansteigt und bei etwa p_H 12 ein Maximum erreicht. Die vorliegenden Befunde decken sich auch gut mit den praktischen Erfahrungen, nach denen die beste Waschwirkung bei höheren p_H -Werten erzielt wird.

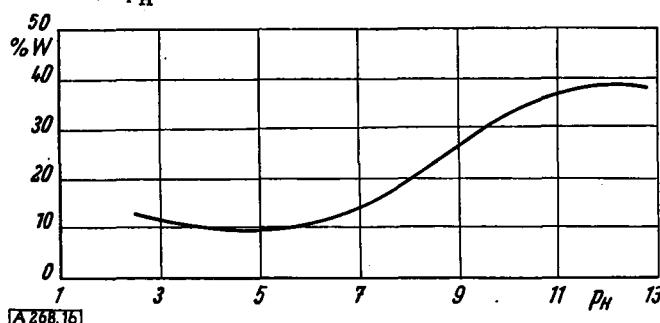


Bild 16
Waschwirkung von Pufferlösungen ohne Waschmittel in Abhängigkeit vom p_H , nach Götte

¹⁸) J. Soc. Dyers Colourists 27, 279 [1911].

¹⁹) J. physic. Chem. 40, 821 [1936]. ²⁰) Kolloid.-Z. 64, 222, 327, 331 [1933].

²⁰) Kolloid-Z. 64, 222, 327, 331 [1933].

Eine weitere und entscheidende Verstärkung der elektrischen Aufladung erfolgt, wie wir heute wissen, durch das eigentliche Waschmittel. Entsprechende Messungen, die nicht ganz einfach sind, haben für den Schmutz *Urbain* und *Jensen* 1936 durch-

Dispergiertes Material	S-Potential, mV in Wasser	S-Potential, mV in Seifenlösung
Paraffinöl	-86	-151
Baumwollsaatöl	-74	-140
Kohlenstoff	-60	-71
Farbstoff	-62	-79
Eisenoxyd	-28	-78
Bakterien	-34	-49

Tabelle 2
Aufladung von Teilchen in Wasser und in Seifenlösungen,
nach *Urbain* und *Jensen*

geführt¹⁹). Tabelle 2 zeigt, daß verschiedene dispergierte Materialien schon durch Wasser allein deutlich negativ aufgeladen werden und daß diese Aufladung durch Seife erheblich verstärkt wird. Die Kurve von Bild 17 zeigt außerdem, wie die Aufladung von der Konzentration an Seife abhängt. Daß hierbei ein Maximum bei relativ niedrigen Konzentrationen vorhanden ist, steht wieder mit den praktischen Erfahrungen in Einklang, nach denen das Optimum der Waschwirkung tatsächlich schon bei derartig geringen Seifenzusätzen erreicht wird.

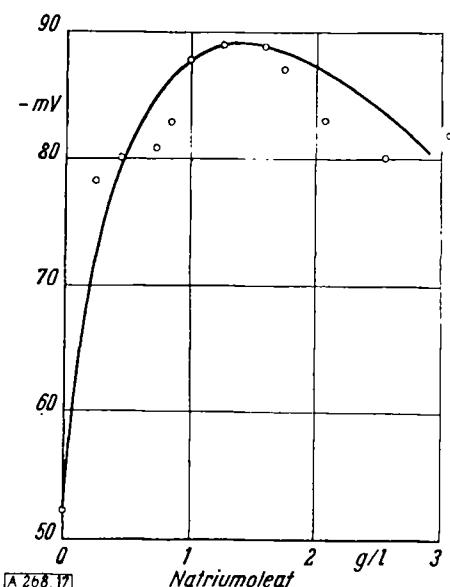


Bild 17

Aufladung von Kohlenstoff-Teilchen durch Natriumoleat, 28° C,
nach *Urbain* und *Jensen*

Beruht die Waschwirkung wirklich zu einem wesentlichen Teile auf der Abstoßung zwischen negativ geladenem Schmutz und negativ geladener Faser, so muß erwartet werden, daß sich die Verhältnisse grundsätzlich ändern, wenn statt mit einem anionaktiven Produkt mit einer kationaktiven Modellsubstanz gearbeitet wird. So ist es *Götte*¹⁹ schon 1933, d. h. vor den Untersuchungen von *Urbain* und *Jensen*, gelungen, den entscheidenden Einfluß der Aufladung auf die Waschwirkung eindeutig nachzuweisen. *Götte* wusch mit anionaktiven und mit kationaktiven Modellsubstanzen bei verschiedenen p_H -Werten und wandte den Kunstgriff an, nicht die wenig aufschlußreichen absoluten Werte für die Waschwirkung zu vergleichen, sondern die Quotienten, die man erhält, wenn man die Waschwirkung einer Lösung mit Waschmittel durch die Waschwirkung einer Lösung ohne Waschmittel, aber vom gleichen p_H -Wert, dividiert. Er konnte so zeigen, daß die Quotientenkurve für das kationaktive Produkt ungefähr ein negatives Spiegelbild der entsprechenden Kurve für das anionaktive Produkt darstellt (Bild 18).

Dieser Befund konnte von *Götte* noch dadurch gestützt werden, daß er Mischungen von anionaktiven und kationaktiven Verbindungen untersuchte. Wie Bild 19 zeigt, ergab sich dabei eine positive Waschwirkung für das anionaktive Produkt, die mit zunehmendem Gehalt an kationaktivem Produkt abnimmt, im Äquivalenzpunkt null und dann mit Überwiegen des kationaktiven Produktes negativ wird. Es ist seit diesen Untersu-

chungen von *Götte* üblich geworden, kationaktive Verbindungen auch als invertierte Waschmittel oder kurz Invertseifen zu bezeichnen, wobei streng genommen nur die erste Hälfte dieser Bezeichnung richtig ist.

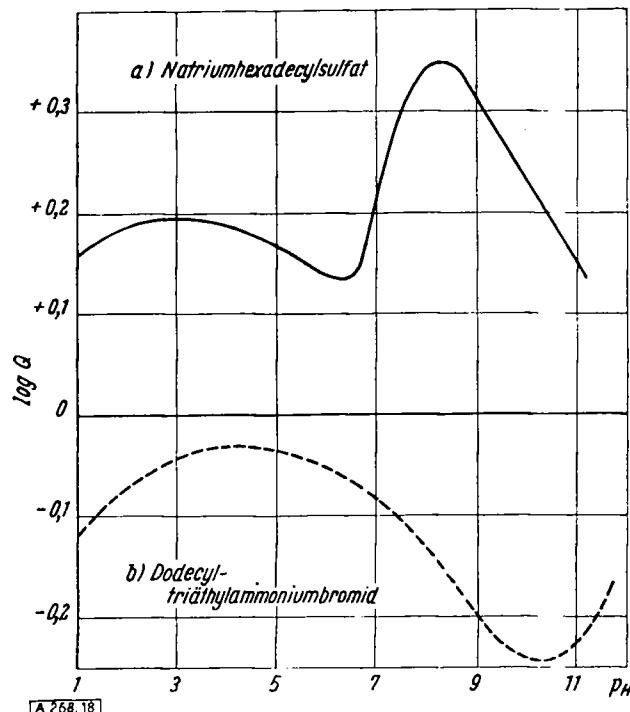


Bild 18
Relative Waschwirkung Q für eine anionaktive (a) und für eine kationaktive Verbindung (b), nach *Götte*

Das Endergebnis der bei anionaktiven Waschmitteln gleichsinnigen Aufladung von Fasern und Schmutz ist jedenfalls eine kräftige elektrostatische Abstoßung, welche, soviel wir heute wissen, einen wesentlichen Teil der Waschwirkung ausmacht. In Bild 20 (S. 311) ist diese Abstoßung schematisch dargestellt. Man sieht das aus Pigmenten und umhüllenden Fetten bestehende Schmutzteilchen, das durch Adsorption von Waschmittel-Anionen negativ aufgeladen ist, und darunter die durch Adsorption von Hydroxyl-Ionen ebenfalls negativ aufgeladene Faser.

Ist das Schmutzteilchen durch eine kationaktive Verbindung positiv aufgeladen, wobei die Faser zunächst negativ geladen bleiben soll, so erfolgt statt einer Abstoßung eine Anziehung, die zu einem Wiederaufziehen der Schmutzteilchen auf die Faser und damit zu der von *Götte* erstmalig beobachteten negativen Waschwirkung derartiger Produkte führt. Im einzelnen sind dabei allerdings auch die quantitativen Verhältnisse zu berücksichtigen. Sind kationaktive Verbindungen in solchen Mengen vorhanden oder wird in so stark saurem Medium gearbeitet, daß auch die Faser umgeladen wird, kann auch mit kationaktiven Produkten eine positive Waschwirkung erreicht werden. Dies

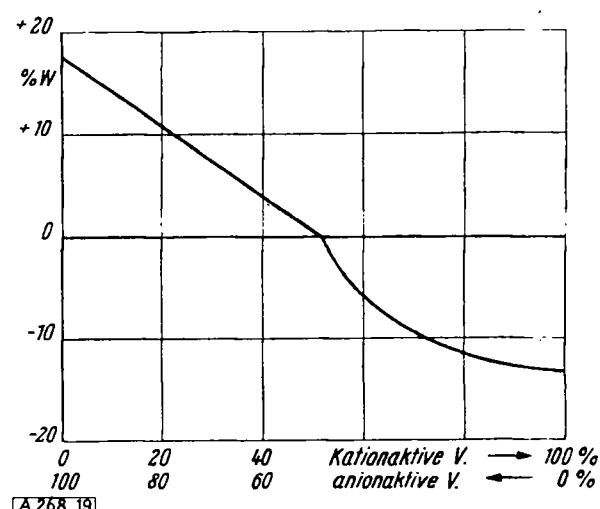


Bild 19
Waschwirkung von Mischungen von anionaktiven und von kationaktiven Verbindungen, nach *Götte*

steht in keinem Widerspruch zu den geschilderten, für normale Waschbedingungen geltenden Befunden von Götte.

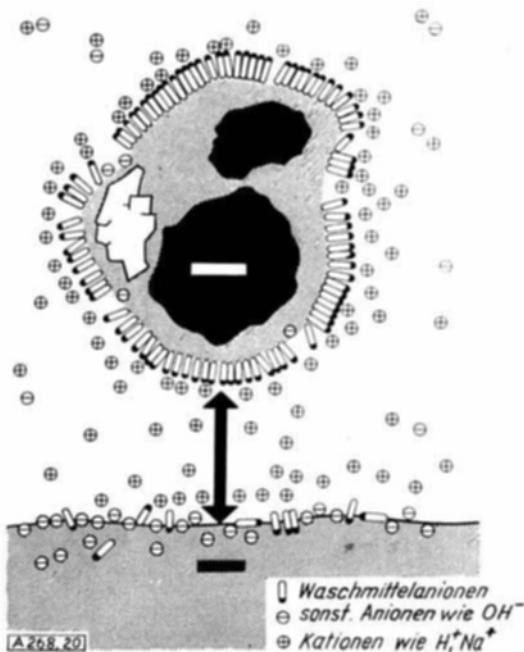


Bild 20
Elektrostatische Abstoßung zwischen Schmutz und Faser, schematisch

Die Schmutzentfernung durch mechanische Bearbeitung

Die Hauptarbeit beim Waschen wird offensichtlich durch das System selbst geleistet. Dies zeigt zunächst die vorne angeführte Formel für die Wascharbeit. Ebenso ergibt sich dies aus den Überlegungen über das Zustandekommen und die Auswirkungen der elektrischen Aufladung. Trotzdem ist es üblich und i. allgem. auch erforderlich, beim Waschen zusätzliche mechanische Arbeit zu investieren. Es wurde absichtlich gezeigt, was für ein kompliziertes Gebilde die menschliche Haut und noch mehr die Textilfaser ist. Erst wenn man davon eine richtige Vorstellung hat, wird verständlich, warum dem Schmutz die Ablösung und das Entweichen aus diesem Labyrinth durch eine zusätzliche mechanische Durcharbeitung erleichtert werden muß.

Eingehender haben sich mit der Rolle der zugeführten mechanischen Energie neuerdings Bacon und Smith²¹⁾ befaßt. Bild 20 zeigt deutlich, wie die Waschwirkung bei sonst gleichbleibenden Bedingungen mit einer Erhöhung der zugeführten mechanischen Energie ansteigt. Die mechanische Bearbeitung erfolgte bei den sehr sinnvoll angelegten Versuchen von Bacon und Smith durch Hartgummi bzw. Stahlkugeln, deren Zahl und Gewicht variiert werden konnte.

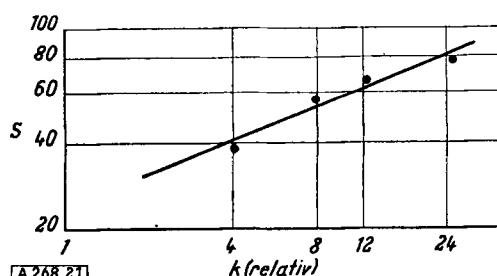


Bild 21
Abhängigkeit der Waschwirkung S von der investierten mechanischen Energie k , nach Bacon und Smith

In der Praxis wird die mechanische Energie mit der Hand oder durch die Waschmaschine zugeführt. Stets kommt es darauf an, einen tragbaren Kompromiß zwischen mechanischer Behandlung und erreichter Waschwirkung einerseits und der Beanspruchung des behandelten Materials andererseits zu finden. Eine Berücksichtigung der hiermit verbundenen Probleme ist im vorliegenden Rahmen nicht möglich.

Die sekundären Vorgänge beim Waschen

Es wurde bereits ausgeführt, daß der in jeder Beziehung – auch zeitlich – primär verlaufende Vorgang der Umsetzung eine

²¹⁾ Ind. Engng. Chem. 40, 2361 [1948].

Ablösung des fetthaltigen, öligen Schmutzes in relativ großen Tropfen ergibt. Bei der mechanischen Bearbeitung des Waschgutes erfolgt jedoch nachträglich eine feinere Verteilung des Schmutzes, die man bei öligen Anschnüttungen als Emulgierung, bei festen Pigmenten als Dispergierung bezeichnet.

Schüttelt man Öl mit einer Waschmittellösung, so bildet sich eine milchige Emulsion, die je nach Zusammensetzung mehrere Stunden oder sogar Tage haltbar sein kann. Die feinere Verteilung fester Stoffe durch Waschmittel kann man ebenso einfach beweisen. Schüttelt man Ruß mit etwas Wasser und gießt die Mischung auf ein vorher angefeuchtetes Filter, so bleibt der Ruß auf dem Filter zurück, während das Wasser farblos durchläuft. Wiederholt man den Versuch mit einer Waschmittellösung, so sieht man, daß der größte Teil des Rußes durch das Filter geht und mit der wässrigen Lösung eine tiefschwarze Dispersion bildet.

Die praktische Bedeutung einer solchen Dispergierung beim Waschen ist heute noch kaum eindeutig zu beschreiben²²⁾.

Man kann annehmen, daß die feinere Verteilung der Anschnüttungen durch das Waschmittel zunächst einen Vorteil darstellt, ja, für eine gute Waschwirkung geradezu Bedingung ist. Im weiteren Verlauf des Waschens, insbes. bei zu langer Ausdehnung der einzelnen Waschgänge kann eine zu feine Verteilung des Schmutzes jedoch nachteilig sein. Es ist bekannt, daß dann besonders beim Arbeiten mit synthetischen Waschmitteln ein Wiederaufziehen des Schmutzes auf die Faser stattfindet. Man spricht von einem „Schmutztragevermögen“ der Flotten und von einem „Vergrauen“ der Wäsche, ohne daß diese Begriffe heute schon exakt definiert sind. Eine gewisse Abhilfe ist in der Praxis dadurch zu erreichen, daß man den Waschflotten Kolloide, insbes. wasserlösliche Cellulose-Derivate zusetzt. Die genaue Wirkungsweise derartiger Kolloide ist noch ziemlich ungeklärt.

Wahrscheinlich findet beim Dispergieren ein teilweiser Einbau des Schmutzes in die Waschmittelmicellen statt, ein Vorgang, der heute allgemein als Solubilisation bezeichnet wird. Was wir heute darüber wissen, ist bereits an anderer Stelle übersichtlich dargestellt worden²³⁾. Hier soll darauf nicht näher eingegangen werden, um so weniger als nach neueren Untersuchungen von Preston²⁴⁾ mit einer gewissen Sicherheit angenommen werden kann, daß das einzelne Waschmittel-Ion als Träger der Waschwirkung zu betrachten ist und daß die Bildung von Waschmittelmicellen keineswegs eine Voraussetzung für einen guten Reinigungseffekt bildet.

Außerordentlich überschätzt wurde lange Zeit die Rolle des Schaumes. Man weiß heute, daß es Produkte gibt, die sehr gut schäumen und praktisch überhaupt nicht waschen, wie z. B. die immer wieder als Waschmittel genannten Saponine. Ebenso weiß man, daß es umgekehrt sehr gute Waschmittel gibt, die nicht oder doch nur schlecht schäumen; hierher gehören bestimmte Äthylenoxyd-Kondensationsprodukte. Es ist also nicht angängig, den Schaum als Kriterium für das Waschvermögen zu betrachten. Eine gewisse Rolle spielt der Schaum jedoch wahrscheinlich als Puffer bei der Schonung des Textilmaterials. Außerdem wird manchmal angegeben, daß er den Abtransport des Schmutzes übernimmt. Im wesentlichen erfolgt dieser Abtransport aber sicher durch die Waschflotte selbst und durch die Spülbäder und nicht durch den Schaum.

Zusammenfassung

Im vorstehenden ist bewußt versucht worden, die bisher ziemlich vernachlässigte wissenschaftliche Seite des Waschens in den Vordergrund zu rücken und zusammenhängend darzustellen. Mehr oder weniger praktische Fragen sind demgegenüber absichtlich zurückgestellt worden, obwohl es interessant wäre zu betrachten, wie sich die geschilderten Erkenntnisse auf die Synthese neuer Waschmittel, auf die Herstellung von Waschmitteln, auf die Konfektionierung von Waschmitteln für die verschiedenen Verwendungszwecke, auf die Gestaltung von Waschverfahren und auf die Konstruktion von Waschmaschinen ausgewirkt haben bzw. noch auswirken.

Eingeg. am 1. April 1950.

[A 268]

²²⁾ Vgl. K. Lindner, Meiliand Textilber. 31, 58 [1950].

²³⁾ J. Phys. Coll. Chemistry 52 84 [1948].