

**Christoph Brudl, BSc**

# **Analyse entstandener Rückstände auf Glasoberflächen nach mehreren Spülzyklen im Geschirrspüler**

**MASTERARBEIT**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur  
des Masterstudiums „Technische Chemie“

eingereicht an der  
**Technischen Universität Graz**

unter Betreuung von  
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer  
(Institut für chemische Technologien und Materialien)

Graz, im Dezember 2015

## **Ehrenwörtliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich versichere, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin oder einem Beurteiler) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Graz, im Dezember 2015

.....

*„Konzentriere nicht all deine ganze Kraft auf das Bekämpfen  
des Alten, sondern darauf, das Neue zu formen.“*

Sokrates, griechischer Philosoph

**Meinen Eltern, meiner Schwester  
und Petra**

## Danksagung

An Herrn Dr. Lukasser, lieber Josef: Meine Masterarbeit bei „claro“ zu schreiben war mitunter eine der besten Entscheidungen in meinem Studium. Das interessante Projekt, die hervorragende Betreuung, die Unterstützung und Hilfestellung im Labor, die netten und motivierenden Unterhaltungen und das angenehme Arbeitsklima...ganz besonders herzlichen Dank dafür.

Ein großes Dankeschön für die ausgezeichnete Betreuung geht auch an Herrn Dr. Franz Stelzer, insbesondere für die vielen Ideen und motivierenden Gespräche, aber auch für alles, was ich im letzten halben Jahr von Ihnen lernen durfte.

Weiters möchte ich Sabine Dunajtschik, Bianca Sanda und Timo Schiener ganz herzlich für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor und den zahlreichen technischen & lustigen Unterhaltungen danken.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Instituts für chemische Technologien und Materialien für die produktive und freundliche Atmosphäre während meiner Arbeit, auch wenn ich oft nur für kurze Zeiträume am Institut gearbeitet habe.

Ein besonderer Dank gilt außerdem Dr. Thomas Grießer und Denise Dörfler an der Montanuniversität Leoben, die viel Zeit in XPS-Messungen und Diskussionen gesteckt haben. Ansonsten möchte ich mich auch noch bei Ing. Karin Bartl an der TU Graz für die Durchführung der MALDI-TOF-Analysen bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich auch recht herzlich bei allen Menschen bedanken, die mir in den letzten Jahren beiseite gestanden sind und wesentlich zum erfolgreichen Abschluss meines Studiums beigetragen haben. Die gesamte Zeit des Lernens, des Feierns, aber auch die langen Abende beim „Risiko“ spielen, werde ich nie vergessen.

Spezieller Dank gilt auch meinen Freunden Leo, Michi und Reini, die mir auch immer wieder gezeigt haben, dass man abseits des Studiums auch noch Zeit zum Abschalten braucht.

Liebe Petra, da du mich am allerbesten kennst, weißt du, dass ich meinen Dank für dich unmöglich in Worte fassen kann. Nicht umsonst ist auch dir diese Arbeit gewidmet. Du hast mir auch in schwierigen Zeiten den richtigen Weg gezeigt und dafür bin ich dir unermesslich dankbar.

Der vermutlich größte Dank gebührt meinen Eltern, die mich nicht nur finanziell stets unterstützt haben, sondern auch immer hilfreich zur Seite gestanden sind und mich in meinen Entscheidungen bestärkt haben, mich aber auch meinen eigenen Weg gehen ließen. Danke für all die Unterstützung, die ihr mir in allen Lebenslagen entgegen gebracht habt, ohne euch wäre ich heute nicht da, wo ich jetzt bin.

## Kurzfassung

Heutzutage ist es schon völlig normal sein Geschirr mit einem Geschirrspüler zu waschen. Man geht natürlich davon aus, dass das Geschirr dabei sauber rauskommt und das Material von jeglichen chemischen Angriffen verschont bleibt. Diese Masterarbeit geht der Chemie des Geschirrspülers genauer auf den Grund und untersucht phosphathaltige und phosphatfreie Tabs auf deren Reaktivität mit gelösten Salzen und Glasoberflächen, und ob chemische Nebenprodukte wie Kalk oder andere Ablagerungen dabei entstehen.

Es wurden dafür zunächst verschiedene Glasarten (darunter Bleikristallglas, Kalikristallglas und Kalk-Natron-Glas) mehrmals unter genormten Bedingungen gewaschen. Dabei kam es zu zahlreichen, unterschiedlichen Belägen, die zunächst optisch unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet wurden, um eine mögliche fortgeschrittene Korrosion zu bestätigen. Anschließend wurden die Oberfläche auf deren Oberflächenzusammensetzung mittels IR- und RAMAN-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz XPS) untersucht.

Dabei kam man zu dem Schluss, dass es teilweise zur Auflösung der obersten Glashaut gekommen war und sich teilweise auch beginnende Punktkorrosion bemerkbar machte. Außerdem bildeten sich unlösliche Salze, die sich an der Glasoberfläche ablagerten, welche durch Konzentrationsänderungen im Tab aber beseitigt werden konnten.

## **Abstract**

Nowadays it is completely normal to do the dishes not by yourself, but by using a dishwasher. And of course everybody expects it to come out clean and that the material isn't damaged at all. This thesis focused mainly on the chemistry behind dishwashing and investigates the influence of phosphorus-containing and phosphorus-free dishwashing tabs on their reactivity with other chemical compounds in the washing solution and their behavior with glass surfaces.

The washing experiments were carried out on different kinds of glass, like lead crystal glass, potash crystal glass and soda-lime glass under normed conditions. When the washing cycles were completed, we saw many different surface covering particles, which we looked closer at with the scanning electron microscope to search for possible corrosion at the glass surface. To get more chemical information we carried out a number of analysis methods like IR- and RAMAN-spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy (short XPS) as well.

The conclusion was that the destruction of the first layer of the glass surface occurred and pit corrosion was also occurring. There was also a formation of some insoluble salts on the glass surface, but they got removed through a change in the concentrations of the ingredients in the dishwashing tab.

## Inhalt

Ehrenwörtliche Erklärung .....	ii
Danksagung .....	v
Kurzfassung.....	vii
Abstract .....	viii
1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen & allgemeine Sachverhalte .....	1
2.1. Glas.....	1
2.1.1. Korrosion.....	4
2.2. Funktionweise eines Geschirrspülers .....	6
2.3. Maschinengeschirrspülmittel.....	8
2.3.1. Inhaltsstoffe (Grundbestandteile einer Rezeptur).....	9
2.4. Reaktionen und Mechanismen .....	16
2.4.1. Waschmechanismus .....	16
2.4.2. Adsorption.....	18
2.4.3. Kalkstein.....	19
2.4.4. Komplexierung .....	20
2.4.5. Hydrolyse .....	21
2.4.6. Bleichmechanismus .....	23
2.5. Analytische Methoden.....	25
2.5.1. REM (Rasterelektronenmikroskopie).....	25
2.5.2. XPS.....	26
2.5.3. IR.....	29
2.5.4. RAMAN .....	31
3. Experimenteller Teil & Diskussion .....	32
3.1. Probenvorbereitung .....	32
3.2. Analyse der Oberflächen .....	33
3.3. Probe A.....	34
3.3.1. Produktbeschreibung .....	34
3.3.2. Spülungen und optische Auswertung.....	34
3.3.3. Rasterelektronenmikroskopie .....	35
3.3.4. IR-Spektroskopie .....	37
3.3.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	39
3.3.6. Zusammenfassung Probe A .....	49
3.4. Probe B.....	52

---

3.4.1. Produktbeschreibung .....	52
3.4.2. Spülungen und optische Auswertung .....	52
3.4.3. Rasterelektronenmikroskopie .....	53
3.4.4. IR-Spektroskopie .....	55
3.4.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	58
3.4.6. RAMAN-Spektroskopie .....	67
3.4.7. Zusammenfassung Probe B .....	72
3.4.8. Rezepturverbesserung.....	75
3.5. Probe C .....	76
3.5.1. Produktbeschreibung .....	76
3.5.2. Spülungen und optische Auswertung .....	76
3.5.3. Lichtmikroskopie .....	78
3.5.4. Rasterelektronenmikroskopie .....	79
3.5.5. IR-Spektroskopie .....	79
3.5.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	81
3.5.7. Zusammenfassung Probe C .....	85
3.5.8. Rezepturverbesserung.....	86
4. Ausblick auf zukünftige Arbeiten.....	87
5. Zusammenfassende Betrachtung.....	87
5.1. Zusammenfassung Probe A.....	87
5.1.1. Zusammenfassung Bleikristallglas.....	87
5.1.2. Zusammenfassung Glasplatte .....	88
5.2. Zusammenfassung Probe B.....	88
5.2.1. Zusammenfassung Glasplatte .....	88
5.2.2. Zusammenfassung Kalikristallglas.....	89
5.3. Zusammenfassung Probe C.....	89
5.3.1. Zusammenfassung Glasplatte .....	89
6. Abbildungsverzeichnis.....	90
7. Tabellenverzeichnis .....	92
8. Literaturverzeichnis.....	93

## 1. Einleitung

Bei der mehrjährigen Ferialtätigkeit in der Firma „claro“ in Mondsee (Oberösterreich) wurde immer wieder die Unzufriedenheit im Bereich der Belagsbildung beim Geschirrspülen angesprochen. Wissenschaftliche Recherchen ergaben, dass im Bereichsfeld der Charakterisierung von Geschirrspülrückständen noch relativ wenige Forschungsergebnisse vorliegen. Dies war Motivation genug, den Auftrag der Firma „claro“, darüber eine Masterarbeit zu verfassen, in Angriff zu nehmen.

Die genaue Aufgabenstellung lautete, Glasoberflächen nach 30 Spülzyklen auf eventuelle Spülrückstände zu untersuchen und gegebenenfalls die Rezeptur so zu verbessern, sodass der Rückstand verhindert werden kann. Hierfür sollten 3 Geschirrspültab-Proben getestet werden. 2 Geschirrspültabs, welche Phosphate enthalten, und 1 Geschirrspültab, welches Ersatzrohstoffe wie Citrate enthält. Besonders interessiert zeigte sich das Unternehmen an einem Rückstand, der den Mitarbeitern schon über einen längeren Zeitraum aufgefallen war, der aber nie wirklich behoben werden konnte. Es handelte sich dabei um einen etwas staubigen Belag, der sich sehr rau anfühlte. Diesem Belag sollte große Aufmerksamkeit gewidmet werden.

## 2. Grundlagen & allgemeine Sachverhalte

### 2.1. Glas

Wie bereits bekannt ist, gilt Glas als anorganische Schmelze, welche praktisch ohne Kristallisation fest wird. Es gilt daher als extrem viskose Flüssigkeit bzw. als ideales Material. Die Basis eines anorganischen Glases ist Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , in der Form von Quarzsand als Rohmaterial, welcher zusammen mit anderen Metalloxiden geschmolzen wird. Im Glas formt  $\text{SiO}_2$  ein Netzwerk, in das sich die Metallionen einfügen. Sie interferieren mit der regulären Ordnung des Siliciumdioxids so stark, sodass sie die Kristallisation verhindern.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 124-130

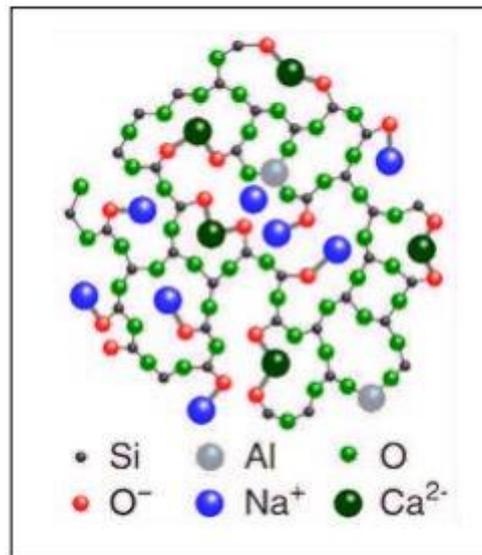


Abbildung 1: 2-dimensionales Modell eines Natriumsilikatglases<sup>2</sup>

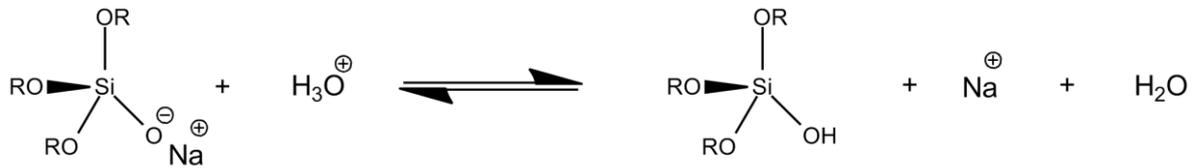
Der Typ und die Anzahl der zugefügten Metalloxide bestimmen natürlich die Eigenschaften des Glases und so variieren die chemischen Zusammensetzungen von Gläsern oft sehr, wie man in folgender Tabelle sehen kann.

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung einiger Glassorte<sup>1</sup>

Komponente	Kalk-Natron-Glas	Bleikristallglas
$SiO_2$	72 – 75	60
$B_2O_3$	---	1
$Al_2O_3$	0,5 – 1,5	---
$CaO$	8 – 10	---
$BaO$	---	---
$MgO$	0 – 0,4	1
$Na_2O$	14 – 14,5	1
$K_2O$	0 – 0,6	13
$PbO$	---	24

Nichtsdestotrotz ist Glas nicht unendlich resistent gegen Einflüsse von außen. Das wird durch die Tatsache bestätigt, dass Glas hydrolytisch ist. Zum Beispiel formen

Gase wie CO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub> (saurer Regen) mit Wasser Säuren, die die Glasfenster angreifen. Dabei werden die Alkaliionen im Glasnetzwerk durch Wasserstoffionen ausgetauscht.<sup>1</sup>

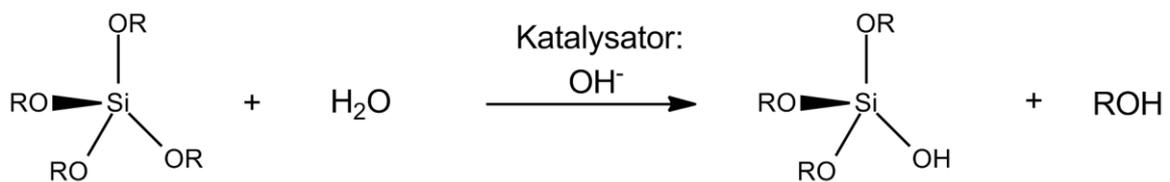


R: unendlich fortschreitendes Si-O-Netzwerk

Abbildung 2: Ionenaustausch im sauren Milieu<sup>2</sup>

Mit fortschreitender Zeit wird der Anteil an Alkali im Glas immer geringer, während Protonen und Wasser in die Hohlräume eingelagert werden. Man spricht daher auch von einer Auslaugung des Glases. Dabei bilden sich Silanolgruppen, welche eine Art Gelschicht ausbauen (Abbildung 4).

Steigt der pH-Wert nun im Wasser, zum Beispiel durch Zugabe von Detergenzien, so kommt es zum sogenannten „alkalischen Angriff“, verursacht durch eine Auflösung des Silicatgerüsts unter Bildung von Kieselsäure (Abbildung 4).<sup>2</sup>



R: unendlich fortschreitendes Si-O-Netzwerk

Abbildung 3: alkalischer Angriff der Glasstruktur<sup>2</sup>

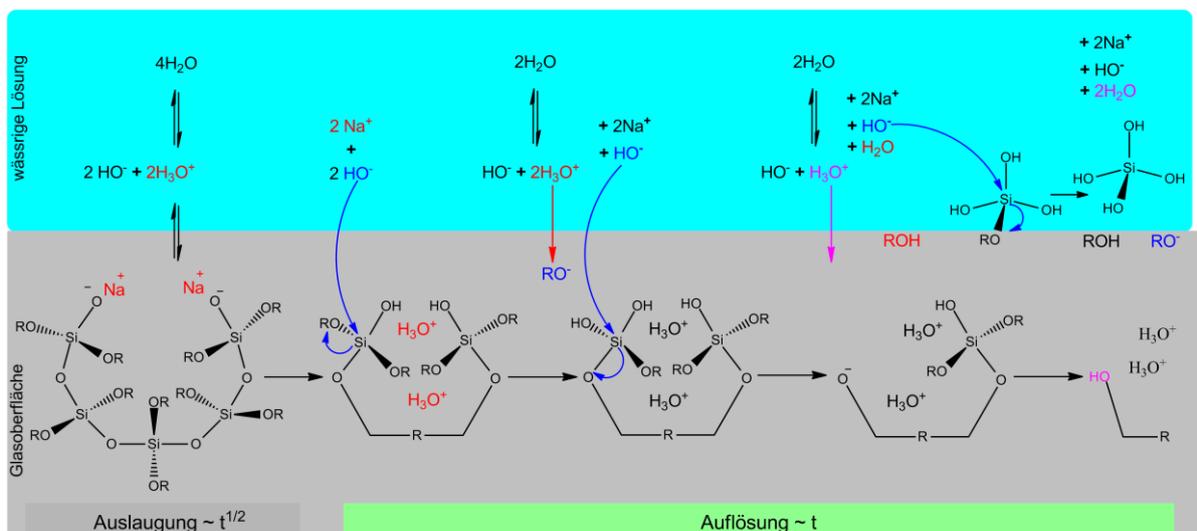


Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der Auslaugung und der Auflösung der Glasstruktur<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Technische Universität Ilmenau; Versuch 5.1: hydrolytische Beständigkeit von Gläsern, 2012

### 2.1.1. Korrosion<sup>3</sup>

Mitunter ein Hauptgrund, warum man sich für die Oberflächenanalyse von Glas entschieden hat (abgesehen davon, dass jede Person hauptsächlich Glasgeschirr besitzt), ist die Angreifbarkeit von Glas. Der größte Feind neben „Glasbruch“ ist daher die Korrosion. Als Korrosion bezeichnet man allgemein die allmähliche Zerstörung eines Stoffes durch Einwirkungen anderer Stoffe aus seiner Umgebung. Im Detail werden in unterschiedlichen Wissensgebieten unter Korrosion jedoch unterschiedliche Vorgänge verstanden. Die größte Herausforderung von Reinigungsmitteln ist es, Glasoberflächen möglichst schonend zu reinigen und den teilweise vorhandenen Dekor nicht anzugreifen.

Die Oberfläche neuer Gläser besteht aus einer glatten „Glashaut“, welche nach einigen Spülgängen bereits abgetragen ist und sich Kornmuster in der Größe von 30-50 nm bilden.<sup>4</sup>

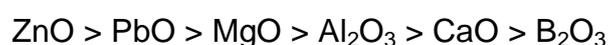
Allein durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit kommt es bereits kurze Zeit nach der Glasfertigung zu einer gewissen Korrosion der Glasoberfläche und nach nur wenigen Spülzyklen (<100 Zyklen) ist die ursprünglich dichte Oberflächenschicht abgetragen, sodass das Glas bereits eine gewisse Oberflächenrauigkeit aufweist. Diese wird jedoch noch nicht vom Auge als Glastrübung wahrgenommen, kann aber durch Rasterkraftelektronenmikroskopie dargestellt werden.

Wie bereits erwähnt, erfolgt in der wässrigen alkalischen Reinigungslösung ein Glasabtrag, sowohl mit niederalkalischen Reinigern (pH 9 – 11) als auch mit hochalkalischen Reinigern (pH 12 – 13), und zwar unter Auflösung des Glasnetzwerkes. Disilikathaltige Reiniger (pH 9 – 11) können daneben auch zu einer aus Kieselsäure gebildeten Deckschicht, mit irisierenden Effekten, führen.

Die Lösungsrate der Glasbestandteile wird einerseits durch den Alkaligehalt im Glas bestimmt, gemäß der Reihenfolge



und andererseits durch den im Glas verwendeten Stabilisator, gemäß der Reihenfolge



---

<sup>3</sup> Henning Klaus, Wasch- und Reinigungsmittel: Inhaltsstoffe - Eigenschaften und Formulierungen, 2006, S.105ff.

<sup>4</sup> K.-P. Martinek et al. Glaskorrosion durch maschinelles Geschirrspülen, 78. Glastechnische Tagung, 2004

Insofern können schwerlösliche Salze dieser Stabilisatoren als Zusätze im Geschirreiniger dem Glasabtrag beim Geschirrspülen entgegen wirken. In Frage kommen hierfür beispielsweise schwer lösliche Calcium/Zink-Silikat-Hydrate oder auch einfachere Salze wie Zinksulfat oder Zinkcitrat.

Die Diffusion der Kationen aus der Glasoberfläche führt zur Linienkorrosion (Streifenbildung), partiellen Trübung (Fleckenbildung) und/oder vollflächigen Trübung, und zwar sowohl außen wie innen an der Glasoberfläche.

Allerdings liegen nicht alle Korrosionserscheinungen im Reinigungsmittel begründet. Denn die Ursache für Linienkorrosion liegt an der chemischen Inhomogenität der Glasoberfläche, wodurch im Spülprozess ein ungleichmäßiger Glasabtrag erfolgt. Das Glas, das die Linien umgibt, wird beim Spülen daher schneller abgelöst, wodurch solche Linien sichtbar werden können (siehe Abb.5).

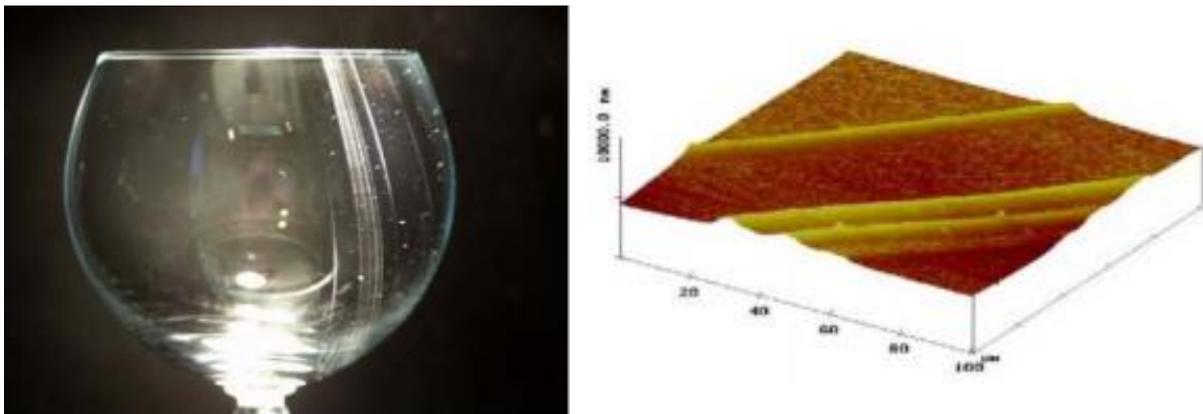


Abbildung 5: Linienkorrosion<sup>5</sup>

Und auch die partielle Glastrübung, die sich nach mehrfachem Spülen in der Geschirrspülmaschine als umlaufende ringförmige Trübung beispielsweise im Mundrandbereich zeigt, tritt ausschließlich infolge der thermischen Nachbehandlung (Feuerpolitur) von Gläsern auf, indem nach dem Absprennen des oberen Glasrandes eine Behandlung mit offener Flamme bei 2000°C erfolgt.

<sup>5</sup> [http://www.aroundwine.co.uk/media/docs/glass\\_knowledge.pdf](http://www.aroundwine.co.uk/media/docs/glass_knowledge.pdf) (20.09.2015)

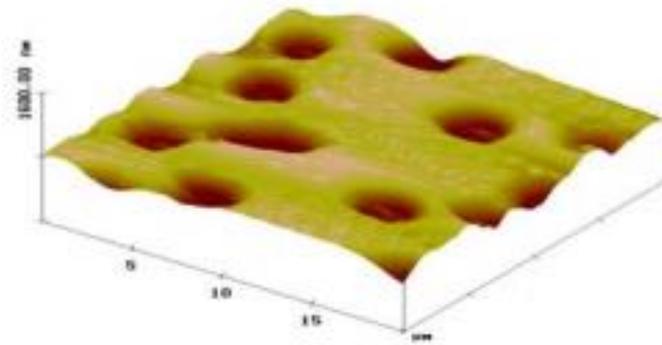


Abbildung 6: partielle Glastrübung<sup>4</sup>

Die vollflächige Glastrübung entsteht durch Bildung einer porösen Schicht, welche durch einen ungleichmäßigen Glasabtrag während der Spülzyklen hervorgerufen wird, und zunächst durch Schillern und Irisieren an der Glasoberfläche erkennbar wird. Mit fortschreitender Korrosion entsteht eine schwammartige Oberflächenstruktur, die durch Lichtstreuung an den in der Glasoberfläche gebildeten Löchern auftritt und optisch fleckige bis schließlich vollflächige Glastrübungen bewirkt.

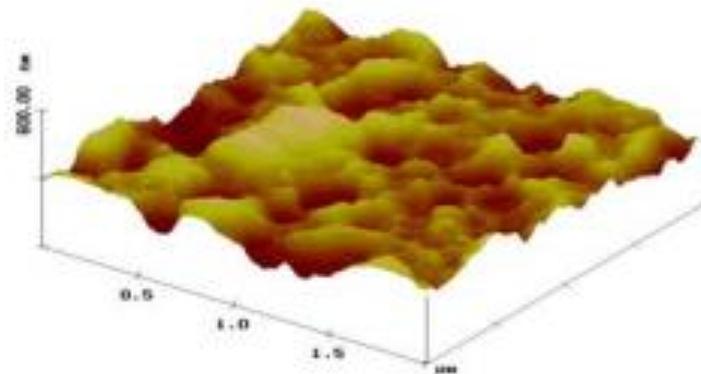


Abbildung 7: vollflächige Glastrübung<sup>4</sup>

## 2.2. Funktionweise eines Geschirrspülers<sup>6</sup>

Heutzutage ist eine große Breite an Geschirrspülmaschinen am Markt. Qualitätskriterien sind sowohl eine akzeptable Reinigungseffizienz als auch niedriger Energie- und Wasserverbrauch. Generell erlaubt die Maschine sequenzielle Vorwäsche, einen Hauptwaschgang, Zwischenspül- und Trocknungszyklen.

<sup>6</sup> Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 171f

Außerdem kann mittlerweile auch zwischen verschiedenen Temperaturprofilen gewählt werden.

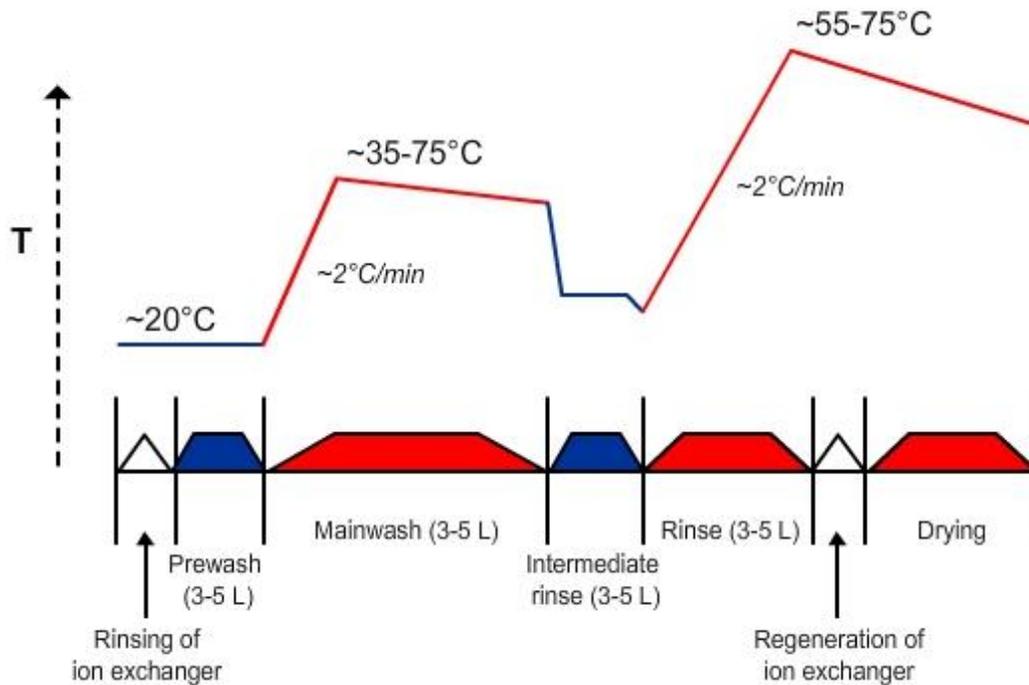
Die Kammer ist aus Chrom-Nickel-Stahl gefertigt und um die Geräuschbildung auf ein Minimum zu bringen, werden noch schalldämmende Materialien eingebaut.

Hauptkomponenten sind die Geschirrkörbe (in denen das Geschirr platziert wird) und die Sprüharme, welche durch den Rückstoß des ausdringenden Wassers gedreht werden. Die Behälter für Reinigungsmittel, Klarspüler und Regeneriersalz sind auch für *Multibenefit-Tabs* gestaltet.

Das Wasser wird durch ein magnetisch geregeltes Ventil in das Kammersystem eingelassen. Das Wasser wird durch einen Durchfluss-Erhitzer außerhalb der Kammer erhitzt oder durch ein Heizstab-Element am Boden der Kammer. Eine Zirkulationspumpe am Boden der Kammer pumpt das Wasser durch eine Filterkombination und drückt es durch die Öffnungen in die Sprüharme. Die Filterkombination besteht aus groben, feinen und mikrofeinen Filtern, welche Schmutzpartikel zurück halten sollen. Die Drainagepumpe wird verwendet um das verschmutzte Wasser raus zu pumpen.

Um die Maschine und das Geschirr vor Ablagerungen zu schützen, muss das Wasser enthärtet werden. Daher fließt das Wasser durch einen Ionenaustauscher, in welchem Calcium- und Magnesiumionen durch Natriumionen ausgetauscht werden. Damit der Ionenaustauscher voll funktionsfähig bleibt, fließt das Wasser vorher noch durch den Salzspender (in dem es zu einer gesättigten Salzlösung wird) und anschließend zum Ionenaustauscher. Am Beginn eines Spülganges wird der Ionenaustauscher automatisch durchgespült, um die Calcium- und Magnesiumionen mit dem NaCl-reichen Wasser auszu-spülen.

Jedes Spülprogramm wird in mehrere Zyklen eingeteilt, welche durch einen Wasseraustausch geteilt werden. Die Programme können sich in der Kombination, der Anzahl von Zyklen, der Spültemperatur, der Art des Trocknens und der totalen Spülzeit unterscheiden.

Abbildung 8: Temperaturprofil einer Geschirrspülmaschine<sup>7</sup>

### 2.3. Maschinengeschirrspülmittel

Grundsätzlich muss zwischen 2 Arten von Geschirrspültabs unterschieden werden. Es gibt die altbewährten *Classic-Tabs* und die neuen *Multibenefit-Tabs*, welche das Enthärten des Wassers und auch die Aufgabe der Klarspülung übernehmen.

In klassischen Systemen (*Classic-Tabs*) kommt der Reiniger im Hauptspülgang dazu. Der Klarspüler wird im Klarspülgang automatisch von der Maschine zudosiert. Das gesamte Wasser, das für den Waschzyklus verwendet wird, wird vom Ionentauscher größtenteils enthärtet.

Bei den *Multibenefit-Systemen* kommt das Tab ebenfalls bei der Hauptwäsche dazu. Neben den Wirkstoffen für die Reinigung und für die Wasserenthärtung, enthalten *Multitabs* auch die gut anhaftenden oberflächenaktiven Wirkstoffe, die für die Klarspülung essentiell sind. Diese werden im Zwischenspülgang nicht vollständig ausgespült und somit in den Klarspülgang transportiert. Dieser Effekt wird auch „carry-over-effect“ genannt.<sup>8</sup>

Die Grundinhaltsstoffe sind in fast allen Geschirrspültabs nahezu gleich. Unterschiede gibt es nur in ihrer Zusammensetzung und ob sie phosphatfrei oder phosphathaltig sind, wie in folgender Tabelle zu sehen ist.

<sup>7</sup> <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000009/finish> (20.08.2015)

<sup>8</sup> Dr. Josef Lukasser, Clearwhite Powerpointvortrag, 2014

Tabelle 2: Typische Tabzusammensetzungen<sup>9</sup>

Inhaltsstoffe	Kompaktreiniger [Anteile in Gew.-%]			
	<i>phosphathaltig</i>		<i>phosphatfrei</i>	
<b>Alkaliträger</b>	Soda	0 – 40		0 – 40
	Hydrogencarbonat	---		0 – 40
	Disilikate	0 – 40		0 – 40
<b>Komplexbildner + Dispergiermittel</b>	Phosphat	>30	Citrat	>30
	Phosphonat	0 – 2		0 – 2
	Polycarboxylat	0 – 5		0 – 15
<b>Bleichmittel + Aktivator</b>	Aktivsauerstofftr.	3 – 20		3 – 20
	TAED	0 – 6		0 – 6
<b>Netzmittel</b>	Tenside	0 – 4		0 – 4
<b>Biowirkstoffe</b>	Enzyme	<6		<6
<b>Hilfsstoffe</b>	Duftstoffe	<0,5		<0,5
	Paraffinöle	<1		<1
	Silberschutzmittel	<1		<1
<b>pH-Wert</b>		9 – 11		9 – 11

### 2.3.1. Inhaltsstoffe (Grundbestandteile einer Rezeptur)

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der wichtigsten Komponenten eines Geschirrspültabs und deren Nutzen kurz erklärt, da ohne das Wissen über die verwendeten Inhaltsstoffe, eine komplexe Analyse der Oberflächen schwierig wird.

#### 2.3.1.1. Komplexbildner<sup>10</sup>

Komplexierung dient beim Geschirrspülen fast ausschließlich zur Entfernung von Härtebildnern aus der Waschlösung, wie zum Beispiel  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Die Entfernung dieser Ionen ist entscheidend für die Performance des Tabs. Speziell in höheren pH-Bereichen können hydrolysierte Stärkereste (pKa ~ 12) und Polyphenole des Tees (pKa ~ 10) durch Brückenverbindungen mit Calciumionen mit der negativ geladenen Glasoberfläche verbunden werden und sind dann schwerer zu entfernen.

<sup>9</sup> Sonderdruck aus SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 1998

<sup>10</sup> I. Johansson & P. Somasundaran, Handbook for Cleaning, 2007, Elsevier, S. 206 - 215

Eine weitere wichtige Funktion der Komplexbildner betrifft Anschmutzungen, welche selbst Calcium- oder Magnesiumionen enthalten. Werden diese Ionen aus den Anschmutzungen gelöst, so entfernt man auch den Schmutz. Bestes Beispiel hierfür sind Teeränder, dessen Calciumsalze von starken Komplexbildnern wie EDTA oder Natriumtripolyphosphat abgebaut werden können.

Allgemein gibt es drei Sorten von Komplexbildnern: Niederschlag bildende Komplexbildner wie Natriumcarbonat oder Kaliumoleat, Ionenaustausch-Komplexbildner wie Zeolithe, und Chelatbildner wie Phosphate, Citrate und Polycarboxylate.

Und gerade beim Trocknungszyklus, bei dem hohe Temperaturen und eine gewisse Wasserhärte vorliegen, liegt ein erhöhtes Risiko der Kalkbildung vor. Auch hier haben Komplexbildner wie Natriumtripolyphosphat (STPP) noch eine unterstützende Wirkung. STPP wird via „carry-over-effect“ auf den Glasoberflächen in den Trockenzyklus überführt und schützt dabei als Kalkkristallinhibitor vor der Kalksteinbildung.

Da Citrate und Phosphate die meistverwendeten Komplexbildner sind, soll in der Folge im Detail auf sie eingegangen werden.

#### 2.3.1.1.1. Citrate

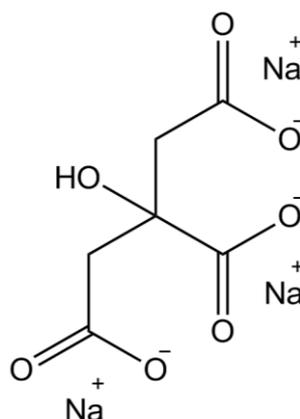


Abbildung 9: Struktur von Trinatriumcitrat

Citrate sind die wohl bedeutendsten und die am meisten eingesetzten Phosphatersatzrohstoffe, da sie zusammen mit Natriumcarbonat eine gute Synergie erzeugen und so ein gutes Komplexierverhalten aufweisen. Ein etwas größerer Nachteil der Citrate ist, dass sie nur bei Temperaturen unterhalb von 60°C eingesetzt

werden können, da sie oberhalb dieser Temperatur ein ungenügendes Calciumbindevermögen besitzen. Da die Waschttemperaturen heutzutage selten mehr als die 60°C erreichen, ist das auch fast kein Problem mehr. Auf den Komplexierungsmechanismus der Citrate wird später noch eingegangen.<sup>11</sup>

### 2.3.1.1.2. Phosphate<sup>10</sup>

Wird Natriumtripolyphosphat in Wasser gelöst, so dissoziiert es in ein fünffach negativ geladenes Triphosphat-Anion und Natrium-Kationen. Liegt es im Überschuss vor, bildet es mit Härteionen in Wasser leicht lösliche und stabile Chelatkomplexe im Stoffmengenverhältnis 1:1.

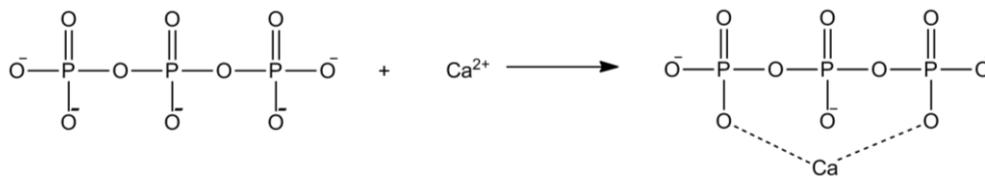


Abbildung 10: Calciumkomplexierung

Liegen allerdings die Calcium-Ionen im Überschuss vor, kann sich ein schwerlöslicher Calciumphosphatkomplex bilden ( $\text{Ca}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ). Diese Bedingungen treten vor allem im Bereich des Klarspülgangs auf, und führen dazu, dass der Komplex an der Glasoberfläche adsorbiert. Neuere Analysen haben gezeigt, dass der Calciumtripolyphosphatkomplex äußerst instabil ist, und sich in seine Hydrolyseprodukte umwandelt, Calciumpyro- und -ortho-phosphat.

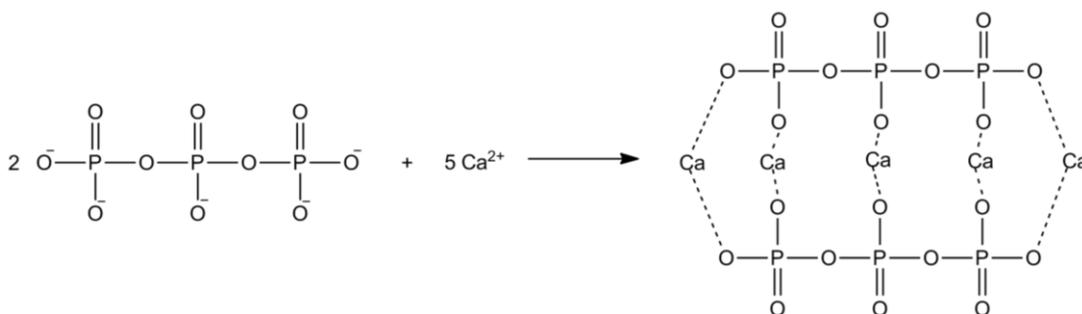


Abbildung 11: Reaktion zu Calciumtripolyphosphat

Wird der Phosphatanteil verringert, kann durch Zusatz von Polycarboxylaten oder anderen Co-Buildern die Ausfällung schwerlöslicher Calciumsalze vermieden werden.

<sup>11</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 96f.

### 2.3.1.1.3. Polycarboxylate<sup>10</sup>

Polycarboxylate bezeichnet man allgemein als die wasserlöslichen Salze von langkettigen Polycarbonsäuren. Das meist eingesetzte Polycarboxylat ist ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure.

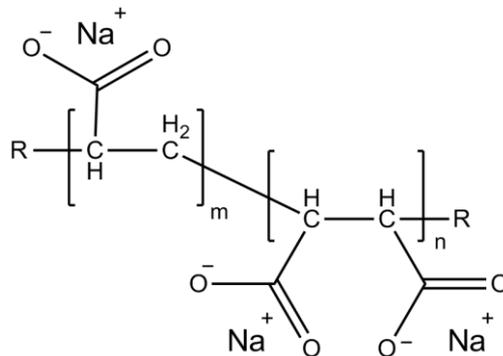


Abbildung 12: Strukturformel Polycarboxylat

Je länger die Polymerkette ist, desto besser wird das Calciumbindevermögen. Polycarboxylate, welche starke Wechselwirkungen mit Calcium aufweisen, haben allerdings auch einen Nachteil. Sie neigen dazu, bei höherer Wasserhärte auszufallen und lassen damit die Glasoberfläche trüb erscheinen.

Doch trotz ihrer starken Leistung, können sie nicht an die Leistung von Carbonaten heranreichen. Deswegen wird sich in einem Carbonat-reichen Wasser eher noch Calciumcarbonat bilden, bevor eine nennenswerte Menge an Calcium an das Polymer gebunden wird. Trotzdem sind Polycarboxylate sehr effiziente Kristallwachstumsinhibitoren und verhindern so, dass sich der Niederschlag an die Glasoberfläche absetzt.

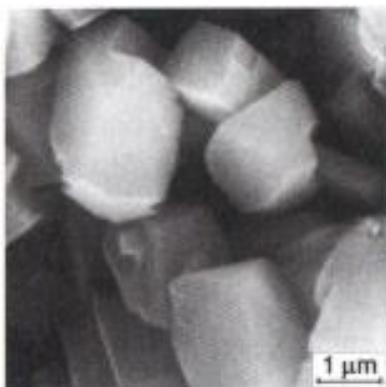


Abbildung 13: ohne Polycarboxylat,  
Bildung von Kalkkristallen<sup>12</sup>

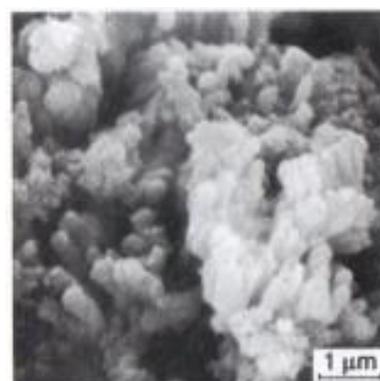


Abbildung 14: mit Polycarboxylat,  
gestörtes Kristallwachstum<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 98

Somit dient ein Polymer mit niedriger Molmasse eher, um das Kristallwachstum zu behindern, und ein Polymer mit höherer Molmasse dazu, um Härteionen zu komplexieren.

#### **2.3.1.2. Tenside**

Tenside sind grenzflächen-aktive Substanzen und werden auch oft als das Herz des Waschpulvers genannt. Auch wenn sie in Geschirrspülmitteln nur zu sehr kleinen Anteilen eingesetzt werden, so haben sie doch eine sehr große Aufgabe. Sie sorgen einerseits dafür, dass die Anschmutzungen von der Oberfläche abgelöst werden, und andererseits, dass das Glas nach dem Spülgang glänzt und keine Trübungen oder Flecken aufweist. Wie der genaue Wirkmechanismus von Tensiden aussieht, wird im nächsten Kapitel noch genauer erklärt.<sup>13</sup>

Tenside müssen daher, eine Vielfalt von Eigenschaften aufweisen, wie zum Beispiel die Fähigkeit der Emulgierung, der Schmutzabsorption und -entfernung, eine niedrige Empfindlichkeit gegenüber Wasserhärte, gute Wasserlöslichkeit, eine gute Wirksamkeit in einem breiten Temperaturbereich und natürlich auch eine gute Netz Wirkung auf verschiedenen Oberflächen.

Die besten Eigenschaften für die Anwendung in Geschirrspülmitteln weisen nichtionische Tenside auf, auf die noch kurz eingegangen wird.

##### **2.3.1.2.1. Nichtionische Tenside<sup>14</sup>**

Im Gegensatz zu den ionischen Tensiden bilden die nichtionischen Tenside in wässriger Lösung keine hydratisierten Ionen. Der hydrophile Anteil der Niotenside besteht aus stark polaren chemischen Bindungen, der hydrophobe Anteil wie bei den anderen Tensidgruppen aus einem langkettigen Kohlenwasserstoffrest. Die wichtigsten hydrophilen Baugruppen bei Niotensiden sind Ethergruppen und Hydroxylgruppen, einzeln oder in Kombination miteinander. Da eine polare chemische Bindung eine wesentlich geringere hydrophile Potenz besitzt als eine ionische Gruppe, ist immer eine größere Anzahl polarer Gruppen notwendig, um ein ausgewogenes Verhältnis von hydrophiler und hydrophober Gruppe im Molekül zu gewährleisten. Niotenside haben daher immer einen sehr voluminösen hydrophilen

---

<sup>13</sup> Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 53

<sup>14</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 44f.

Molekülanteil. Nichtionische Tenside zeigen einige Besonderheiten gegenüber ionischen Tensiden:

- Beim Schmutzablösevorgang fehlen elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Schmutz und der Oberfläche
- Durch gezielte Synthese können die waschaktiven Eigenschaften stufenweise verändert werden.
- Bestimmte Niotenside zeigen eine Löslichkeitsanomalie, eine zurückgehende Löslichkeit mit steigender Temperatur.

Die wirtschaftlich bedeutendsten Niotenside sind die Fettalkoholethoxylate, aber auch die Alkylpolyglycoside gewinnen aufgrund ihrer Nachhaltigkeit immer mehr an Aufmerksamkeit.

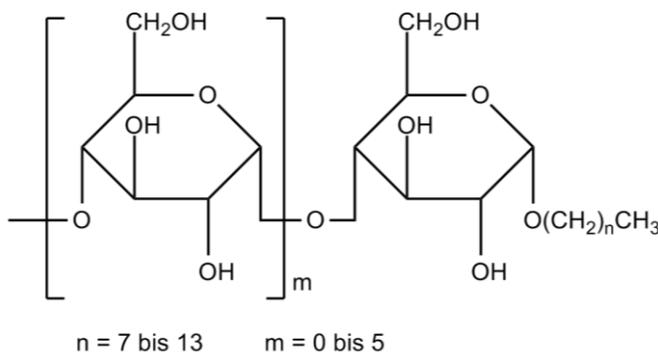


Abbildung 15: Strukturformel Alkylpolyglycosid<sup>14</sup>

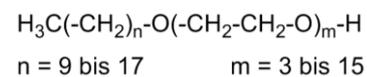


Abbildung 16: Strukturformel Fettalkoholethoxylat<sup>14</sup>

### 2.3.1.3. Alkalien<sup>15</sup>

Alkalien dienen zur Anhebung der Alkalität der Waschlösung, da Formulierungen mit einem höheren pH-Wert Vorteile in der Schmutzentfernung mit sich bringen.

Waschlösungen mit einem höheren pH-Wert sind effektiver bei der Anschwellung von Schmutz, und erleichtern somit auch die Schmutzentfernung.<sup>15</sup> Wie in der unteren Abbildung zu sehen ist, wurde das Verhalten von Alkalien auf vorgekochten Stärkegelelen bei 50°C beobachtet, und als Funktion des pH-Werts dargestellt.

<sup>15</sup> I. Johansson & P. Somasundaran, Handbook for Cleaning, 2007, Elsevier, S. 204 - 206

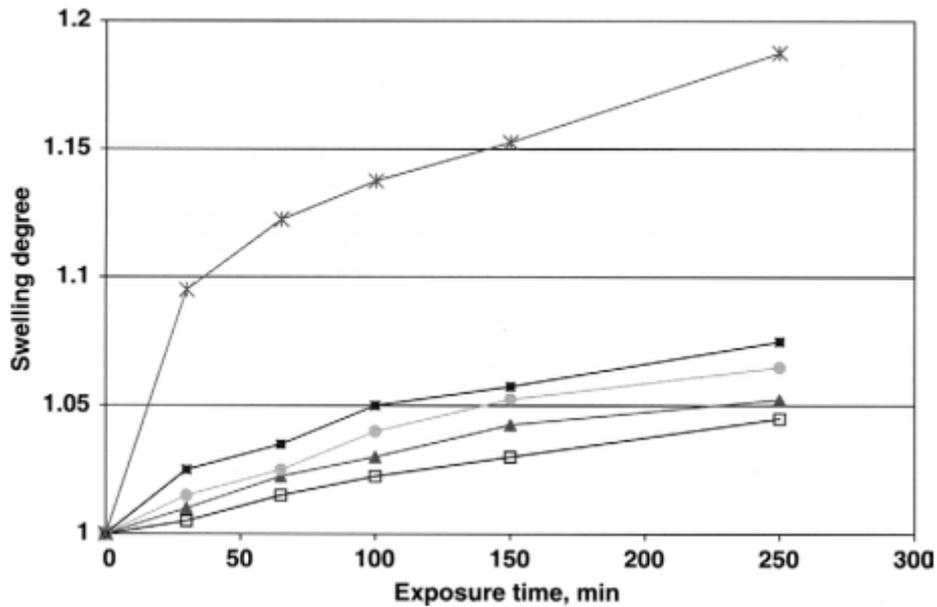


Abbildung 17: Schwellungskinetik von Stärkegelen in Waschlösung bei 50°C. Swelling degree entspricht dem Verhältnis zwischen geschwollenem und ungeschwollenem Stärkegelgewicht. Waschlösungen bei pH 12,5 (asteriks), 12 (geschlossene Quadrate), 11,1 (Kreise), 10,0 (Dreiecke), und 8,0 (offene Quadrate)<sup>15</sup>

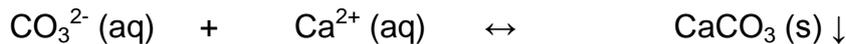
Bei pH 12,5 fällt ein starker Anstieg der Wasseraufnahme der gekochten Stärke auf. Dieser pH-Wert entspricht dem  $pK_a$ -Wert der Hydroxylgruppen der Stärke, somit ist die angestiegene Wasseraufnahme direkt in Verbindung mit der Deprotonierung dieser Gruppen. Derselbe Effekt tritt natürlich auch bei der Entfernung von Proteinresten auf (Proteinhydrolyse). Bei hohen pH-Werten, werden beide Anschmutzungen teilweise ionisiert und es kommt innerhalb des Schmutzes zur Abstoßung zwischen den gleich geladenen Gruppen und reduziert somit den Zusammenhalt des Schmutzes. Zusätzlich entwickelt die Glasoberfläche bei hohen pH-Werten dieselbe negative Ladung an der Oberfläche und somit wird auch die Adhäsion reduziert. Ein großer Nachteil eines hohen pH-Wertes führt dazu, dass sich der Dekor von Gläsern oder Keramiken mit der Zeit runtergewaschen wird.

Effektive Alkalien, welche in Geschirrspültabs eingesetzt werden, sind einerseits Soda (Natriumcarbonat) und verschiedenste Silikate, wobei die eingesetzten Mengen von 3% bis 50% reichen können.

### 2.3.1.3.1. Soda<sup>16</sup>

Zusätzlich zu den oben bereits genannten Eigenschaften, besitzt Soda eine andere wichtige Eigenschaft. Und zwar dient Soda auch als Wasserenthärter, indem es Calcium-Ionen aus der Waschlösung ausfällt.

<sup>16</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 90 + 100

*Lösungsvorgang**Reaktion mit Wasser unter Bildung von OH<sup>-</sup> Ionen**Reaktion mit Calcium-Ionen*

Die Bildung größerer Kristalle und eine Ablagerung dieser schwerlöslichen Salze werden durch den Zusatz von Polycarboxylaten, welche diese in Schwebelösung halten, verhindert.

**2.4. Reaktionen und Mechanismen**

Einer der wichtigsten Mechanismen, ist der Waschmechanismus der Tenside, denn sie sorgen nicht nur dafür, dass öl- und fetthaltiger Schmutz entfernt wird, sondern sorgen auch noch dafür, dass der gelöste Schmutz auch in Lösung bleibt.

**2.4.1. Waschmechanismus<sup>17</sup>****2.4.1.1. Benetzung**

Aufgrund der Grenzflächenaktivität lagern sich die Tenside an den Grenzflächen Wasser-Glas und Wasser-Öl an. Schließlich werden sowohl das Schmutzteilchen, als auch die Glasoberfläche von einer monomolekularen Tensidschicht umgeben. Der hydrophile Anteil der Tenside ragt dabei natürlich in die wässrige Lösung.

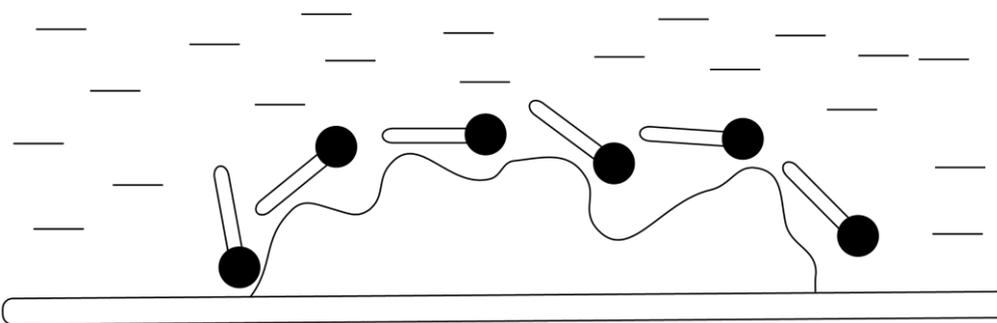


Abbildung 18: Illustration der Benetzung

**2.4.1.2. Verminderung der Schmutzhaftung**

Mittlerweile hat sich an der Grenze zwischen Glasoberfläche und Schmutzteilchen eine, durch die gleichmäßige Anordnung der Tenside, hydrophile Schicht

<sup>17</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 65ff.

ausgebildet. Diese Schicht führt zu einer elektrostatischen Abstoßung des Schmutzteilhens von der Glasoberfläche, was dazu führt, dass die Schmutzhaftung gesenkt wird und sich das Teilchen teilweise schon von der Oberfläche ablöst. Die hydrophobe Phase (Öl) ist nun durch die wässrige Phase ersetzt worden. Dieser Vorgang wird auch als *Umnetzung* bezeichnet. Dabei tritt das Benetzungsvermögen des Öltropfens in Konkurrenz zu dem der Tensidlösung. Je geringer also die Oberflächenspannung der Tensidlösung, desto effektiver wird die Umnetzung erfolgen.

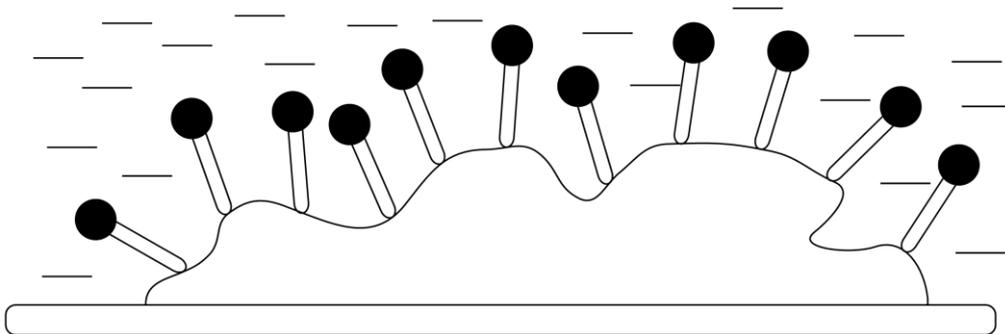


Abbildung 19: Illustration der Haftungsverminderung

#### 2.4.1.3. Ablösen des Schmutzes von der Oberfläche

Die vollständige Umnetzung läuft normalerweise nicht spontan ab. Damit sich das Schmutzteilchen vollständig von der Glasoberfläche löst, ist mechanische Arbeit notwendig. Im Geschirrspüler entspricht diese Arbeit dem Wasserstrahl, der mit etwas erhöhtem Druck auf das Spülgut gespritzt wird, und dabei hilft, dass die Anschmutzungen auch gut weggespült werden können.

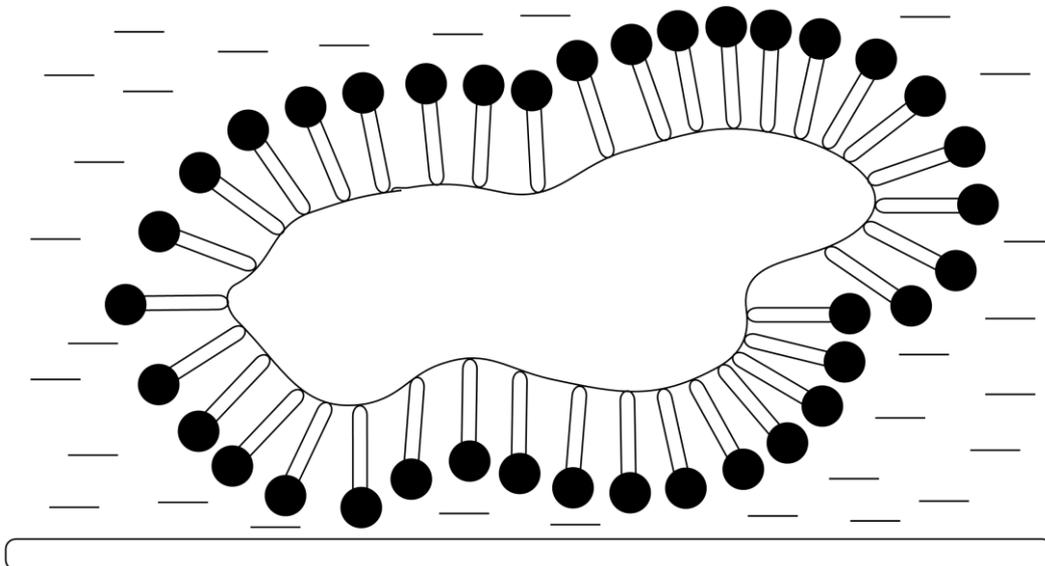


Abbildung 20: Illustration des Ablösens des Schmutzes

#### 2.4.1.4. Halten des Schmutzes in der Lösung

Um eine Oberfläche effektiv zu reinigen genügt es nicht nur, den Schmutz effektiv zu entfernen. Es muss natürlich auch dafür gesorgt werden, dass sich der gelöste Schmutz nicht wieder an die Oberfläche bindet. Dafür sind speziell Tenside aufgrund ihrer (bereits genannten) Grenzflächenaktivität geeignet. Dadurch wird die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser soweit herabgesetzt, dass der Öltröpfchen im Wasser stabil bleibt. Zusätzlich besitzen, zum Beispiel, anionische Tenside die Eigenschaft, dass sie sich aufgrund ihrer gleichen Ladung abstoßen und es so zu keiner Agglomeration kommen kann. Nichtionischen Tensiden fehlt allerdings diese Eigenschaft. Sie schaffen es dennoch ein Schmutztragevermögen auszubilden, da sie Micellen bilden, die die Agglomeration verhindern. Ursache dafür ist die Hülle aus hydratisierten Poly-(ethylenoxid)ketten der Tensidmoleküle, die die Öltröpfchen umgibt. Diese hydrophile Sperrschicht verhindert ein Zusammenfließen der Tröpfchen.

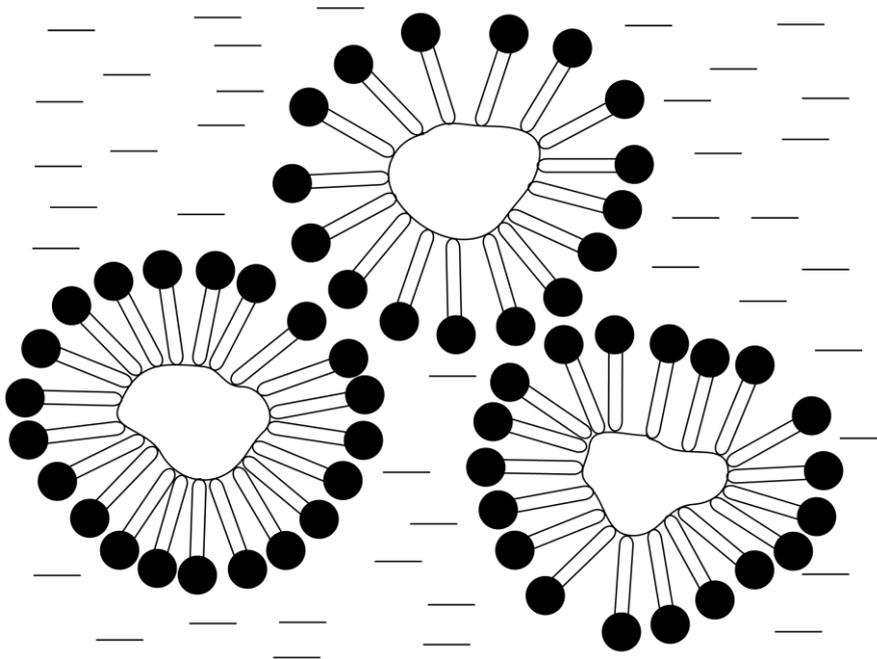


Abbildung 21: Illustration der Micellbildung von Tensiden

#### 2.4.2. Adsorption

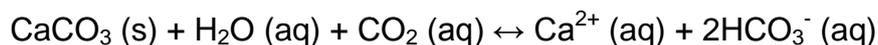
Ist die Klarspüleistung der Tenside nicht gut genug, so kann die Oberfläche des Glases nach einem Spülgang oftmals ziemlich ernüchternd aussehen. So kann es vorkommen, dass kleine Flecken oder trübe Flächen an der Glasoberfläche zu sehen sind, hervorgerufen durch Feststoffe die von der Waschlösung zurück geblieben sind. Flecken und Filme sind ein Hauptindiz für suboptimalen Abfluss der Waschlösung von der Glasoberfläche.

Nach dem Klarspülgang ist die Glasoberfläche normalerweise gleichmäßig von einer dickeren Wasserschicht überzogen, die dann gleichmäßig abläuft, solange die Oberfläche gleichmäßig hydrophil ist. Ist das nicht der Fall so reißt der Film auf und es kommt zur Tropfenbildung. Dies kann durch eine chemisch inhomogene Oberfläche hervorgerufen werden, aber auch durch die Redeposition von Schmutz an der Oberfläche.

Haben sich die Tropfen gebildet, so verdampfen sie und hinterlassen unverdampfbare Reste, wie zum Beispiel Härte-Ionen (Calcium, Magnesium,...), welche auch sehr stark zur Destabilisierung des Wasserfilms beitragen.

### 2.4.3. Kalkstein

Die Bildung von Kalk erfolgt aus etwas härterem Wasser nach folgendem Reaktionsschema:



Diese Reaktion ist exotherm und nach dem Le Chatelier Prinzip gilt, dass bei hohen Temperaturen das Gleichgewicht auf die linke Seite verschoben wird.

Deswegen findet man bei Wasserkochern, Töpfen und Geschirrspülern Kalkablagerungen. Der Nachteil dabei ist, dass diese Kalkablagerung den Hitzetransfer verschlechtert. Aber natürlich kann sich Kalk auch an Glasoberfläche adsorbieren. Mittlerweile wurden Wege gefunden, um Ablagerungen dieser schwerlöslichen Salze entgegen zu wirken. In der Regel werden hierfür Komplexbildner bzw. Polycarboxylate eingesetzt. Das können langkettige Polymere sein oder kleine Moleküle wie Trinatriumcitrat.<sup>18</sup>

Grundsätzlich kann angenommen werden, dass die Kalkoberfläche im Wasser bei einem pH-Wert zwischen 8 und 11 aus neutralen Stellen (-CaOH und -CO<sub>3</sub>H) und ionischen Stellen (-Ca<sup>+</sup> und -CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bestehen und auch so komplexiert werden. Die gebildeten Komplexe unterliegen dabei speziellen Schemata.<sup>19</sup>

Weiters können durch zugesetzte Dispergiermittel die gebildeten schwerlöslichen Salze in Schwebelösung gehalten werden bzw. bereits adsorbierte Salze am Kristallwachstum gehindert werden. Solche Dispergiermittel können Tenside, wie

<sup>18</sup> <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000006/calgon> (20.08.2015)

<sup>19</sup> C. Geffroy et al, Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water, 1999, S. 45-53

Fettalkoholethoxylate, Komplexbildner, wie Natriumtripolyphosphat, oder auch die bereits genannten Polycarboxylate sein.<sup>19</sup>

Polycarboxylate adsorbieren sich nicht nur an Schmutzpartikeln, welche dadurch an der Redeposition an Oberflächen gehindert werden, sondern, wie bereits erwähnt, auch an kleine Calciumcarbonatkristalle, wie in der folgenden Abbildung schemahaft dargestellt ist.<sup>20</sup>

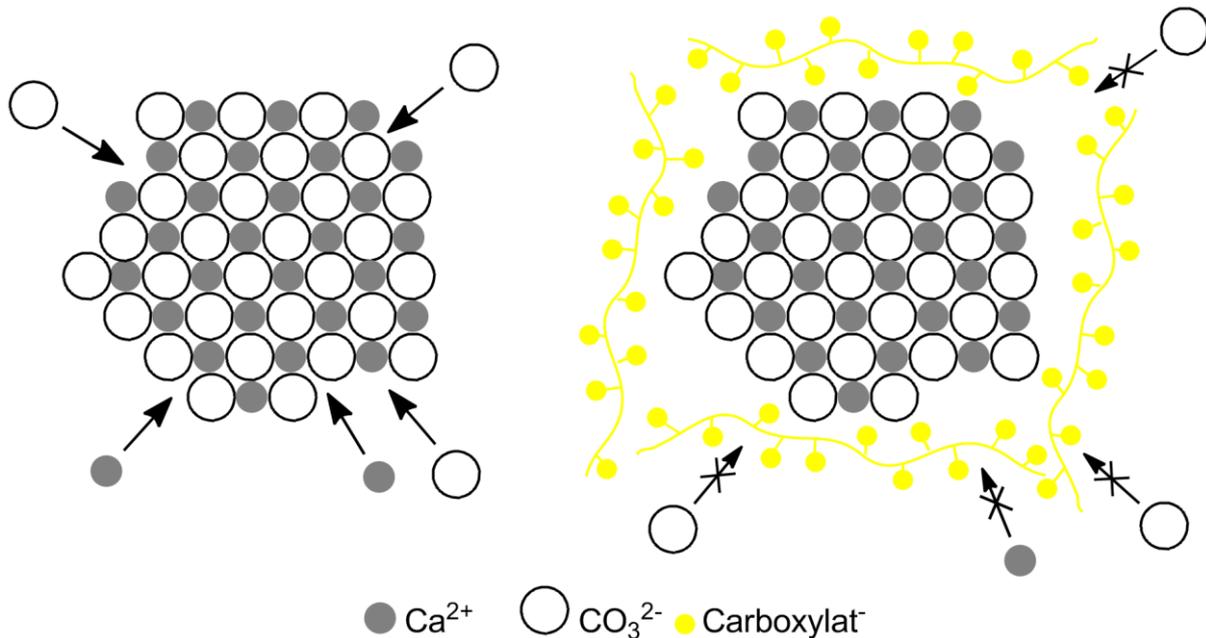


Abbildung 22: Kristallwachstumsinhibierung durch Polycarboxylate<sup>20</sup>

#### 2.4.4. Komplexierung<sup>19</sup>

Kleine Moleküle, welche 2 Carboxylgruppen aufweisen, können sich aus der wässrigen Lösung an Calcitoberfläche adsorbieren. Die Adsorptionsstelle ist dabei eine  $-\text{Ca}^+$ -Stelle. Der Mechanismus der Adsorption ist eine Komplexierung der  $-\text{Ca}^+$ -Stelle durch die 2 Carboxylatgruppen, ähnlich zur Komplexierung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Lösung. Der Komplex weist dabei eine Ringstruktur auf, an dem die 2 Carboxylatgruppen an einer Seite durch das  $-\text{Ca}^+$ -Ion verbunden sind und auf der anderen Seite über die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Polycarboxylates. 5-Ringe sind die stabilsten, gefolgt von 6- und 7-Ringen. Weiters können 5-Ringe mit einer Hydroxylgruppe und einer Carboxylgruppe gebildet werden.

Für Citrate fand man heraus, dass der Komplexmeechanismus eine Carboxylgruppe und eine Hydroxylgruppe beinhaltet. Es wird deshalb wahrscheinlich

<sup>20</sup> Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 98ff.

eine Hydroxylgruppe verwendet, weil das Citrat damit einen 5-Ring ausbilden kann und der Komplex damit viel stabiler ist, als mit einem 6- oder 7-Ring. Der Vorteil darin besteht, dass das Citrat dann noch weitere 2 Carboxylgruppen frei hat, die es zur Komplexierung eines weiteren Calciumions verwenden kann. Dies erklärt auch, warum Citrate so viel effektivere Komplexbildner sind, als Tricarboxylate.

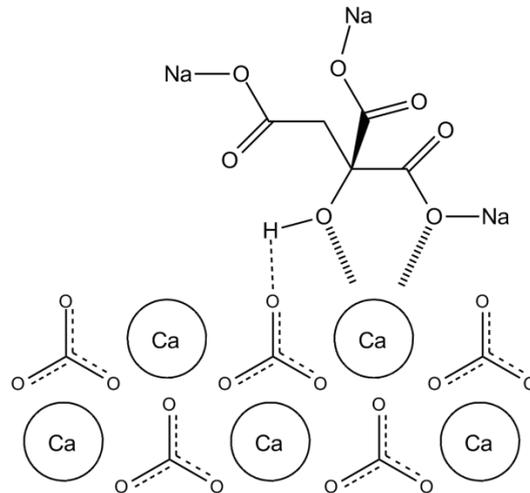


Abbildung 23: Komplexierungsschemata des Trinatriumcitrates<sup>17</sup>

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Stabilität der Ringe nur für Polycarboxylate gilt. Die Stabilität eines Tripolyphosphat-Komplexes hat mit der Ringgröße des Komplexes nichts zu tun.

#### 2.4.5. Hydrolyse

Die wichtigste Hydrolysereaktion ist die enzymatisch katalysierte Hydrolyse, die zur Zersetzung von Proteinen und Stärkeresten dient.

##### 2.4.5.1. enzymatische Hydrolyse<sup>21</sup>

Proteasen katalysieren die hydrolytische Spaltung der Peptidketten in Proteine, wie man in folgendem Reaktionsschema sieht.

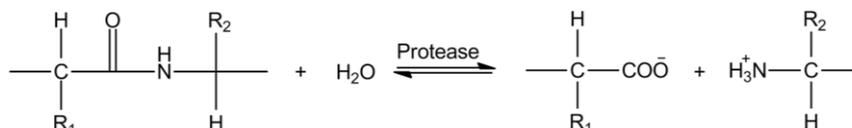


Abbildung 24: enzymatisch katalysierte Hydrolyse von Peptidketten<sup>21</sup>

Dabei entstehen eine Carboxylatverbindung und eine Aminoverbindung, welche beide gut wasserlöslich sind, wodurch die Proteinanschmutzung langsam abgebaut

<sup>21</sup> Hans Sejr Olsen et al., The Role of Enzymes in Modern Detergency, Journal of Surfactants and Detergents, 1998

wird. Dabei haben viele Faktoren einen Einfluss auf die Aktivität der Enzyme. So entscheiden die Temperatur, der pH-Wert, das Enzym-Substrat-Verhältnis und die Reaktionszeit, wie effektiv das Enzym die Proteine abbaut. Nachfolgend ist der Reaktionsmechanismus abgebildet.

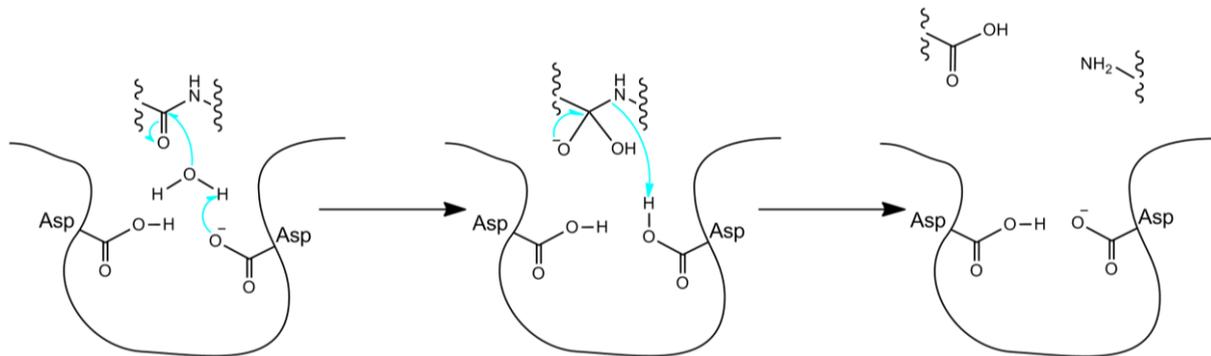


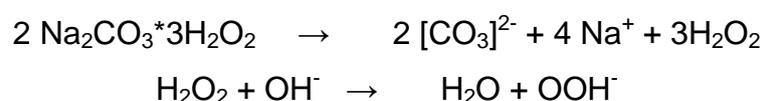
Abbildung 25: Reaktionsmechanismus der Proteinhydrolyse

Hierbei bindet sich die OH-Gruppe des Wassermoleküls an die Carbonylgruppe des Proteins. Und das Wasserstoffatom des Wassermoleküls geht an die Carboxylgruppe des Enzyms. In weiterer Folge spaltet sich das Protein, wobei sich alle Wasserstoffatome an das Stickstoffatom binden und es entstehen die beiden zuvor schon genannte Carboxylat- und die Aminogruppe, welche in der Waschlösung löslich sind.

Stärke wird auch über eine hydrolytische Reaktion abgebaut, bei der die alpha-1,4-glykosidischen Bindungen des Stärkemoleküls aufgebrochen werden und dabei zahlreiche wasserlösliche Glukoseeinheiten entstehen.

#### 2.4.5.2. Perhydrolyse

Eine ebenso wichtige Reaktion ist die der Bleiche. Schon seit geraumer Zeit ist bekannt, dass Peroxid-Bleichen, welche in der Waschlösung Wasserstoffperoxid freisetzen, sich exzellent in Waschmitteln zur Fleckenentfernung und Textilaufhellung und in Geschirrspülmitteln zur Entfernung von Tee- und Kaffeeresten eignen. Wird zum Beispiel Natriumpercarbonat in eine alkalische Waschlösung aufgelöst, so bildet sich ein Perhydroxylion (OOH<sup>-</sup>):



Das Perhydroxylanion ist an und für sich ein gutes Bleichmittel, nur erst oberhalb von 60°C, und das ist für die sparsamen Geschirrspüler von heute nicht mehr optimal.

Man kann allerdings das Perhydroxylion mit anderen Molekülen reagieren lassen, um Bleichverbindungen zu bilden, die bei niedrigeren Temperaturen effektiv bleichen. Tetraacetylenylendiamin (kurz TAED) ist so eine Verbindung, und gilt als Bleichaktivator, der bereits ab 30°C seine Wirkung entfalten kann. TAED besitzt zwei aktive Gruppen, von welchen zwei Moleküle der oxidierend und desinfizierend wirkenden Peressigsäure bei Vorhandensein von Wasserstoffperoxid freigesetzt werden.

Bei einem pH von 10 bis 11 beginnt die Perhydrolyse unabhängig von der Temperatur und ist nach wenigen Minuten bei 25°C abgeschlossen.<sup>22</sup>

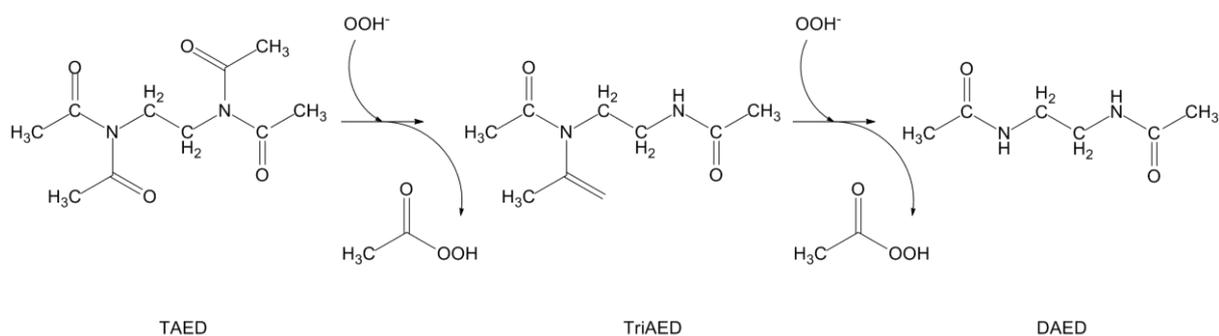


Abbildung 26: Perhydrolytische Reaktion von TAED

Dabei reagiert 1 Mol TAED mit 2 Mol des Perhydroxylanions (nucleophiler Angriff) und formt 2 Mol des reaktiven Peressigsäureanions und 1 Mol des biologisch abbaubaren Nebenprodukts Diacetylenylendiamin (DAED). Die zwei übrig bleibenden Acetylgruppen des DAED können nicht mehr mit Peroxid abreagieren, da es zu einem erheblichen Anstieg der pKa-Werte der Abgangsgruppen kommt. So würde der pKa-Wert eines Amids bei 17 liegen und der pKa-Wert eines Amins sogar schon bei 35. Und so kann es nur ein Maximum an 2 Äquivalenten an Peressigsäureanionen liefern.

#### 2.4.6. Bleichmechanismus<sup>22</sup>

Die Bleichung ist ein Entfärbungs- bzw. Aufhellungsprozess, bei dem im Spülvorgang die in den Anschmutzungen enthaltenen  $\pi$ -gebundenen konjugierten Chromophore so verändert werden, dass sie im sichtbaren Licht keine Farbe mehr zeigen. Das kann einerseits durch die Zersetzung dieser Moleküle in kleinere, löslichere Moleküle

<sup>22</sup> Giulia O. Bianchetti et al., Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review, RSC Advances, 2015, 65365 - 65384

passieren, welche dann von den Tensiden abgetragen werden, oder dass die Flecken weniger intensiv auf der Oberfläche erscheinen.

Die Bleiche hat hierfür mehrere Wege, um die Konjugation zu brechen:

- Addition eines Sauerstoffatoms, zur Bildung eines Epoxids
- Oxidation eines Aldehyds zu einer Säure
- Oxidation einer Schwefelverbindung zu Sulfoxiden und Sulfonen
- Oxidation von Stickstoffverbindungen zu Aminoxiden, Hydroxylaminen, oder Nitroverbindungen
- Oxidation von Ketonen zu Estern

Findet eine dieser Reaktionen statt, so reduziert es den Level der Konjugation und erhöht somit den Energieabstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand, sodass das Molekül nurmehr im ultravioletten Licht absorbieren kann und somit im sichtbaren Licht farblos wirkt.

Es wird angenommen, dass Perhydroxylanionen oder Persäureanionen durch einen nucleophilen Angriff auf die electrophilen Zentren (wie zum Beispiel eine Alkengruppe) reagieren, wie in der nachfolgenden Abbildung zu sehen ist.

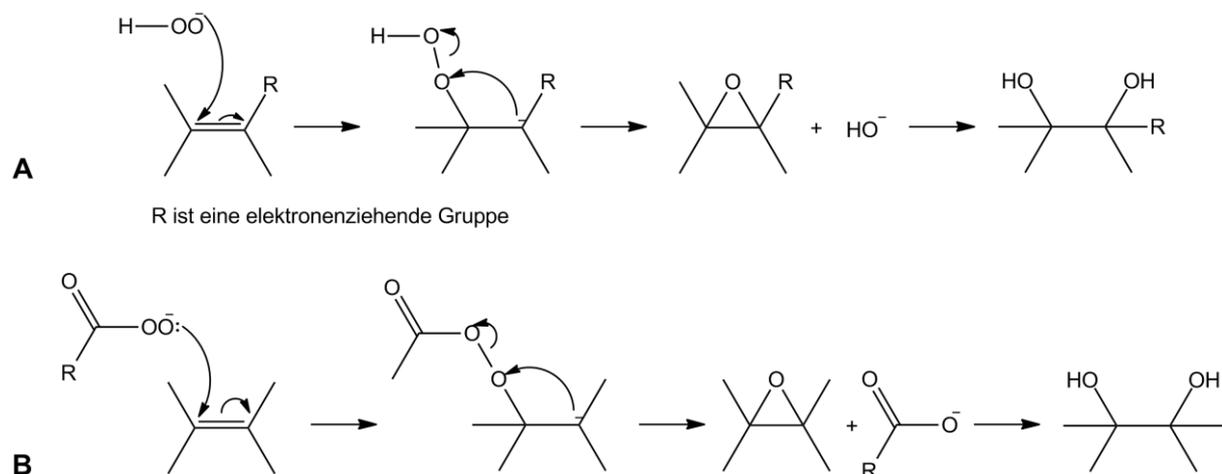


Abbildung 27: (A) Bleichung durch ein Perhydroxylanion, und (B) Bleichung durch ein Peroxysäureanion<sup>22</sup>

Wie bereits erwähnt liegen bei einem pH-Wert von 10 bis 11 die optimalen Bedingungen für die Perhydrolyse vor, um genügend Persäure für ein effektives Bleichverhalten zu generieren. Die optimalen Performancebedingungen für Persäureanionen liegen allerdings leicht darunter, bei einem pH-Wert von 8,5 bis 9,5.

In der Praxis wird das erreicht, indem man die bereits genannten Polycarboxylate, wie Citrate, zufügt, die den pH-Wert ein wenig senken.

## 2.5. Analytische Methoden

Nach Erläuterung der chemischen Grundlagen, wird noch kurz auf die technischen Grundlagen der Analyse eingegangen und die jeweils angewandten Analysemethoden vorgestellt.

### 2.5.1. REM (Rasterelektronenmikroskopie)<sup>23</sup>

Das Rasterelektronenmikroskop ist ein wichtiges und oft benutztes Instrument, um, zum Beispiel, Oberflächentopographien, Zusammensetzungen, Kristallographie oder lokale Eigenschaften zu analysieren. Das räumliche Auflösungsverhalten ist besser als das eines optischen Mikroskops und hat eine extrem große Tiefenschärfe.

#### 2.5.1.1. Prinzip

Um die Oberfläche einer Probe mit einem Elektronenmikroskop untersuchen zu können, benötigt man einen Primärelektronenstrahl, welcher durch Erhitzen eines Wolframdrahtes (Kathode) erzeugt, durch einen Steuerzylinder (Wehnelt Zylinder) fokussiert und durch eine Anode beschleunigt wird. Durch elektromagnetische Spulen (Kondensoren und Endlinse) wird der Strahl fein gebündelt und trifft fokussiert auf das Objekt, welches rasterartig abgescannt wird. Dieser Elektronenstrahl generiert dabei eine Menge verschiedener Signale, welche aus der Stelle, auf der der Elektronenstrahl auftrifft, austreten.

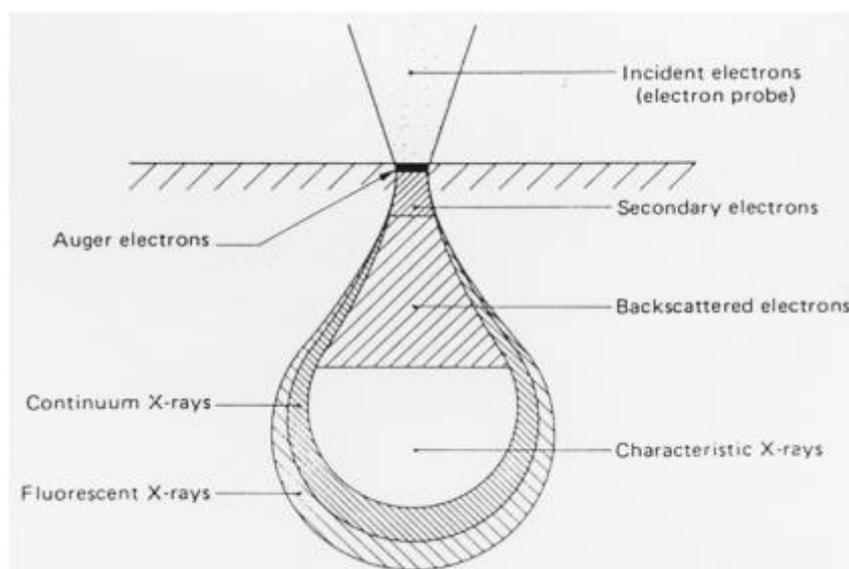


Abbildung 28: Austrittstiefen charakteristischer Signale<sup>23</sup>

<sup>23</sup> Johan Börjesson, Dept. Applied Physics, SEM Scanning Electron Microscopy, 2006

Das induzierte Signal wird über einen Sekundärelektronendetektor aufgenommen und die Intensität eines der Signale wird verstärkt und gibt die Intensität eines Pixels auf dem Abbild an. Der Elektronenstrahl bewegt sich zur nächsten Position und die nächste Signalintensität gibt die Intensität des nächsten Pixels vor, und so weiter. Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, kann man die Scangeschwindigkeit ein wenig drosseln. Dies führt dazu, dass der Elektronenstrahl länger an einer Stelle bleibt und es so zu stärkeren Signalen kommt.

#### **2.5.1.2. Sekundärelektronen**

Da bei den Analysen dieser Arbeit ausschließlich Sekundärelektronen zur Detektion gewählt wurden, wird darauf näher eingegangen.

Sekundärelektronen, welche von der Oberfläche emittiert werden, können durch einfallende Primärelektronen entstehen oder durch Rückstreuelektronen, wenn sie die Oberfläche verlassen.

Die Sekundärelektronen welche durch den einfallenden Elektronenstrahl angeregt werden, haben ihren Ursprung, wie in der oberen Abbildung zu sehen ist, aus einem sehr kleinen Bereich der Oberfläche und liefern detailreiche Informationen zur Probe. Die Auflösung für diese Art von Elektronen liegt bei 1 – 10 nm, und wird durch den Durchmesser des Elektronenstrahls, sowie durch die Streuung innerhalb der Probe, limitiert.

#### **2.5.2. XPS**

Die Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (kurz XPS) beruht auf dem äußeren Photoeffekt und dient der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen und des oberflächennahen Bereichs. Diese Methode ist nicht nur elementspezifisch, auch Bindungszustände können ermittelt werden.

##### **2.5.2.1. Prinzip<sup>24</sup>**

Ganz einfach erklärt, beruht XPS auf der Wechselwirkung eines Röntgenquants mit einem Oberflächenquant (Absorption), was zur Emission eines Photoelektrons führt. Durch die Messung der kinetischen Energie jenes Photoelektrons, ermöglicht es die Bestimmung der Bindungsenergie und somit auch die Identifizierung des emittierten Atoms.

---

<sup>24</sup> [www.staff.tugraz.at/a.winkler/OF-Analytik-Teil1.pdf](http://www.staff.tugraz.at/a.winkler/OF-Analytik-Teil1.pdf) (15.10.2014)

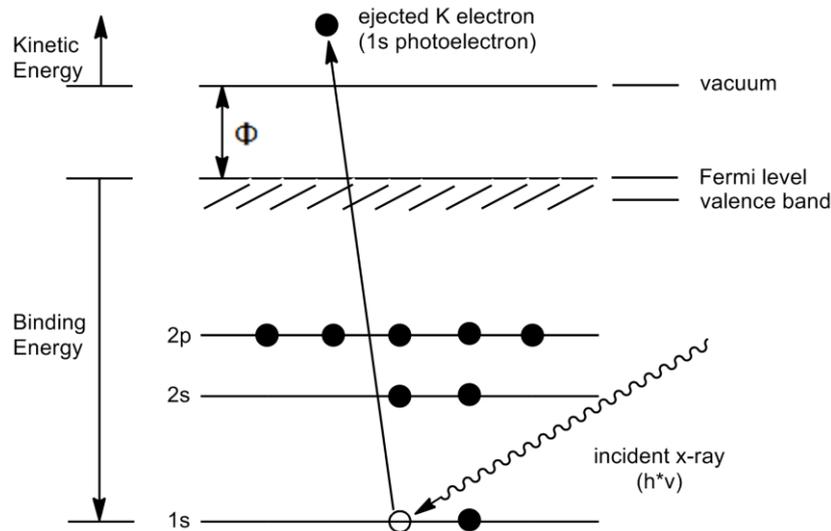


Abbildung 29: Emission eines 1s Photoelektrons<sup>24</sup>

Wie in der Abbildung zu sehen ist, erfolgt zunächst die Anregung des Elektrons durch das eingestrahelte Photon. Danach erfolgt der Transport des angeregten Elektrons an die Oberfläche. Abgeschlossen wird der Prozess durch den Austritt des Photoelektrons und der anschließenden Detektion.

Aus der gewonnenen kinetischen Energie des Photoelektrons kann dann die Bindungsenergie  $E_B$  berechnet werden, welche charakteristisch für jedes Atom ist.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$$

Diese Formel würde allerdings nur gelten, wenn alle Elektronenorbitale nach der Photoelektronenemission unverändert bleiben würden (Koopman's Theorem). In Realität kommt es zur Relaxation der Orbitale. Die dabei gewonnene Energie ( $E_r$ ) wird dem Elektron teilweise oder sogar vollständig mitgegeben und erhöht somit die Photoelektronenenergie.

$$E_{kin} = h\nu - E_B + E_r - \Phi$$

Andererseits ist der Prozess nicht so langsam, dass das Atom während der Emission im Gleichgewicht ist. Das Atom kann dabei teilweise angeregt werden, was zu Satelliten mit geringerer kinetischer Energie führt. Die tatsächliche Energie des Photoelektrons hängt also vom Endzustand des Atoms ab.

Die Bindungsenergie hängt aber auch sehr stark von der chemischen Umgebung ab. Dieser Effekt wird auch „chemical shift“ genannt und steht für die Veränderung der Bindungsenergie eines Kernelektrons eines Elements aufgrund der Änderung der

chemischen Bindung des Elements. So gilt allgemein, dass wenn die Valenzelektronenladung abgezogen wird, es zu einem Anstieg der Bindungsenergie kommt und es bei Zugabe der Valenzelektronenladung, es zur einer Abnahme der Bindungsenergie kommt.<sup>25</sup>

Sind alle kinetischen Energien in Bindungsenergien umgerechnet, werden die Bindungsenergien gegen deren Intensität in einem Diagramm dargestellt.

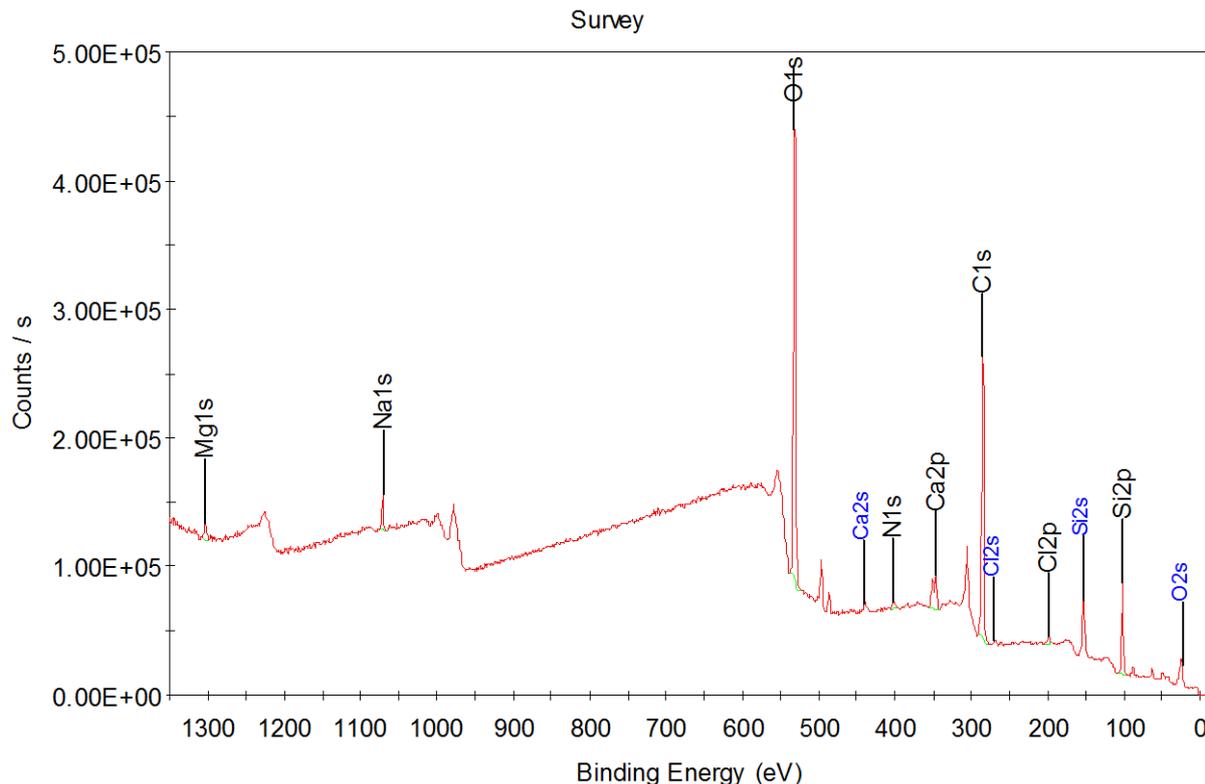


Abbildung 30: Beispiel eines XPS-Survey-Spektrums

Anhand des erzielten Survey-Spektrums kann man zwar einen guten Überblick über die Verteilung der Elemente auf der Oberfläche bekommen, aber Aussagen über chemische Verbindungen können noch nicht getroffen werden.

Dafür benötigt man ein elementares Spektrum, bei dem die Oberfläche nur nach Elektronen eines bestimmten Elements untersucht wird. Anschließend erhält man nachfolgendes Spektrum.

<sup>25</sup> Roger Smart et al, Department of Physics and Materials Science, University of Hong Kong, X-Ray Photoelectron Spectroscopy

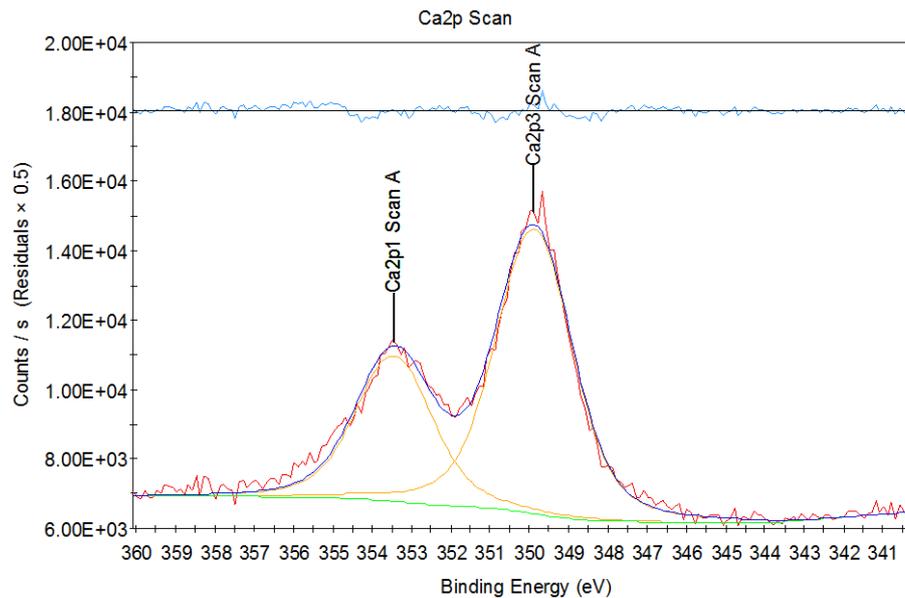


Abbildung 31: Beispiel eines Ca-Spektrums

Das Spektrum lässt anhand der beiden Ca2p-Emissionslinien die deutliche Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen dem  $2p_{1/2}$  und dem  $2p_{3/2}$ -Niveau erkennen. Eine vergleichbare Aufspaltung findet sich bei Emissionen aus allen Orbitalen (ausgenommen s-Orbitale) aller Elemente.

Im experimentellen Teil wurde zur Interpretation der Spektren die XPS-NIST-Datenbank zu Hilfe genommen.

### 2.5.2.2. Adventitious Carbon<sup>26</sup>

Analysiert man mittels XPS Oberflächen, die mit der Atmosphäre in Berührung standen, so kommt es des Öfteren vor, dass Kohlenstoff-Peaks zu sehen sind, welche eigentlich nicht vorhanden sein sollten. Diese Kohlenstoff-Peaks werden auch „adventitious carbon“ genannt. Die Ursache für diese Peaks wurde schon vielfach untersucht, es konnte aber bis dato kein genauer Grund dafür gefunden werden. Der einzige Hinweis den man bisher gefunden hat, ist, dass das in der Vakuumkammer des XPS-Geräts vorhandene Kohlenmonoxid bzw. auch das Kohlenstoffdioxid einen Einfluss darauf haben könnten und für den Peak bei 284,8 eV verantwortlich sind.

### 2.5.3. IR

Molekülschwingungen und –rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Diesen Effekt nutzt

<sup>26</sup> [www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html?m=1](http://www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html?m=1) (24.09.2015)

die Infrarot-Spektroskopie aus, indem diese Schwingungen direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum gemessen werden.

Die für die Strukturaufklärung organischer Moleküle interessantesten Banden liegen zwischen  $4000\text{cm}^{-1}$  und  $400\text{cm}^{-1}$ .

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen dabei charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. So, lässt sich schon auf den ersten Blick entscheiden, ob ein Alkohol, ein Amin oder Keton, eine aliphatische oder aromatische Verbindung vorliegt.<sup>27</sup>

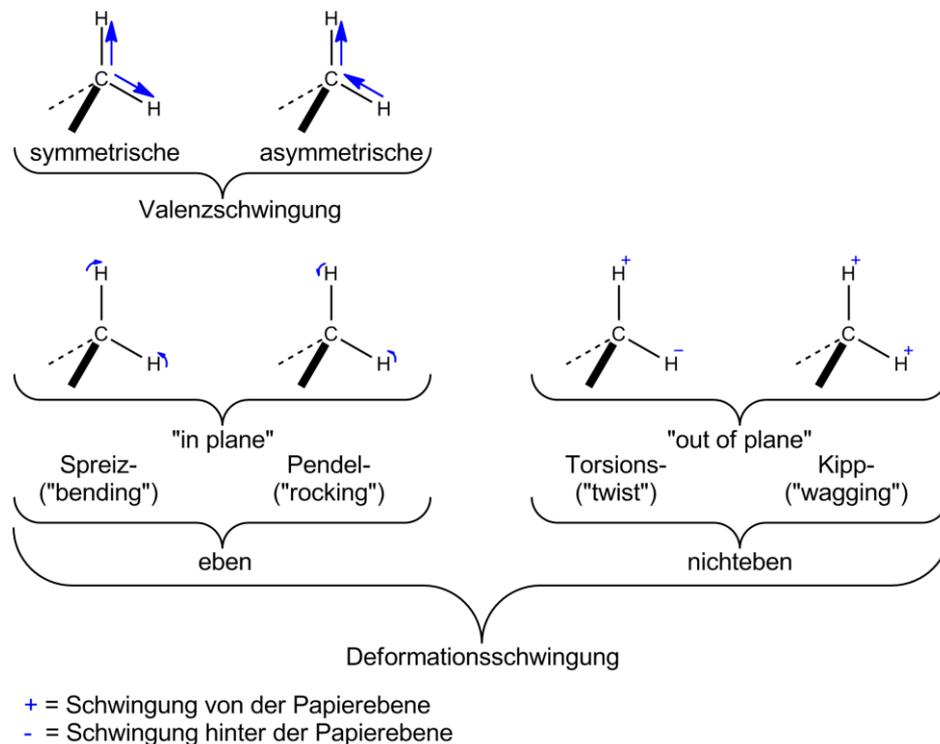
Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen:

- Valenzschwingungen: dabei ändert sich die Bindungslänge
- Deformationsschwingungen: dabei ändern sich die Bindungswinkel, während die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben.

Diese Schwingungen können sich dann noch in ihrem Symmetrieverhalten unterscheiden. So gibt es symmetrische und asymmetrische Schwingungen, wie in der nachfolgenden Abbildung zu sehen ist.

---

<sup>27</sup> Hesse Manfred et al., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, 2005, S. 33,34,41

Abbildung 32: Arten der Molekülschwingungen<sup>27</sup>

## 2.5.4. RAMAN

Zur IR-Spektroskopie sehr nahe verwandt ist die Raman-Spektroskopie, die ebenfalls Molekülschwingungen beobachtet. Häufig geben die beiden Methoden ähnliche Spektren, doch existieren auch genügend Unterschiede, sodass sie einander ergänzende oder komplementäre Informationen liefern können.<sup>28</sup>

### 2.5.4.1. Prinzip<sup>29</sup>

Werden Moleküle mit monochromatischem Licht bestrahlt, zeigen sich neben der intensiven Spektrallinie (Rayleigh- bzw. elastische Streuung) weitere wesentlich schwächere Spektrallinien, das ist die so genannte Raman- oder inelastische Streuung.

Der Raman-Effekt kann als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül aufgefasst werden. Die Energie die dabei abgegeben wird, entspricht dabei der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

<sup>28</sup> Günzler Helmut, IR-Spektroskopie, Wiley-VCH, 2003, S. 303f.

<sup>29</sup> <http://www.greco.uni-oldenburg.de/Paper/InfrarotRamanVortrag.pdf> (24.09.2015)

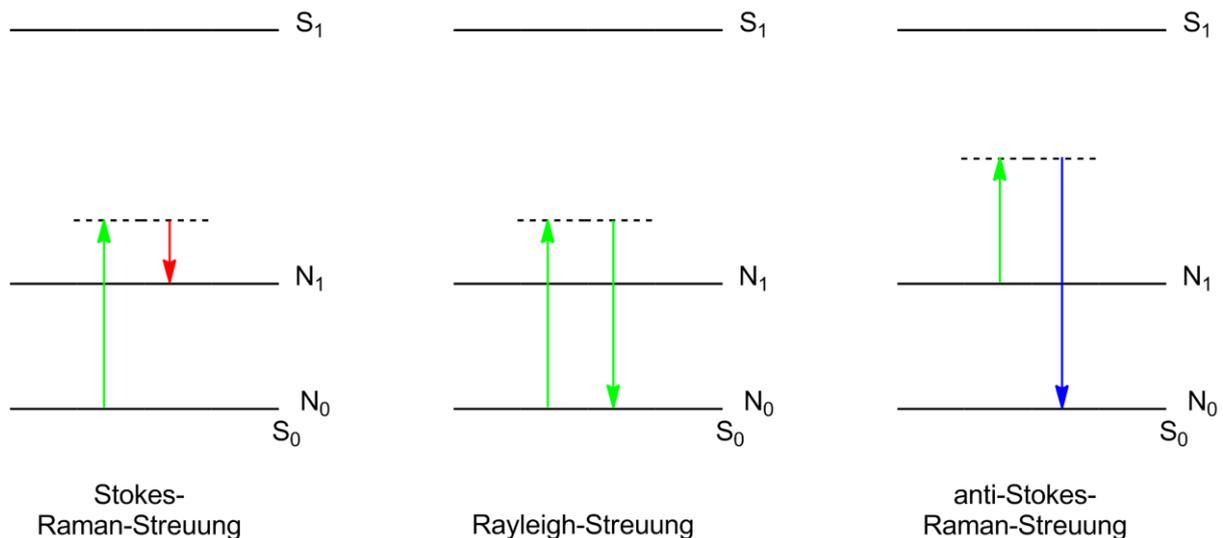


Abbildung 33: Termschema zur Wechselwirkung von monochromatischer Strahlung mit Molekülen<sup>27</sup>

Also, entweder besitzt das Molekül nach dem Stoß eine höhere Schwingungsenergie (Stokes-Linien), was zu einem energieärmeren Streulicht also geringerer Frequenz führt, oder das Molekül besitzt nach dem Stoß eine niedrigere Schwingungsenergie, welche als Anti-Stokes-Linien bezeichnet werden. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Energie des gestreuten Lichts höher ist und es daher zu einer höheren Frequenz kommt.

Zusammenfassend kann man für organische Moleküle sagen, dass sich die Infrarot-Spektroskopie mehr für die Ermittlung der funktionellen Gruppen eignet und die Raman-Spektroskopie besonders hilfreich für die Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts ist.

### 3. Experimenteller Teil & Diskussion

#### 3.1. Probenvorbereitung

Die für die Analysen gewählten Geschirrtteile (Glasplatte, Kalknatronglas, Bleikristallglas & Kalikristallglas) werden zunächst in einen der beiden Geschirrspüler (Miele G1222SC bzw. Miele G1041SC) platziert. Anschließend erfolgt die Grundreinigung der Glasplatten mit 200g eines alkalischen Geschirrspülmaschinen-Reinigers (neodisher Labo Clean F (Ch.Nr.: 490692/0114)) und Ortswasser (14,5°d) bei 75°C. Ist dieser Spülgang abgeschlossen, so erfolgt ein weiterer Spülgang (Programm: schnell 40°C) mit Zitronensäure anhydrat, der die restlichen alkalischen Rückstände neutralisiert und eventuell vorhandene Kalkrückstände entfernt.

Anschließend wird der Geschirrspüler nach Plan mit dem „Analysengeschirr“, dem Ballastgeschirr, dem genormten 50g Ballastschmutz, und dem zu untersuchenden Geschirrspültab bestückt. Gewaschen wurde dann mit dem Automatik-Programm bei 55 – 65°C. Jeweils nach dem 5ten, 15ten, 25ten und dem finalen 30ten Spülgang werden die Geschirrteile in einer Blackbox begutachtet, um den Fortschritt von eventuellen Belagsbildungen zu dokumentieren.

### **3.2. Analyse der Oberflächen**

Die erhaltenen Proben wurden anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (kurz XPS), RAMAN-Spektroskopie und anhand eines Lichtmikroskops auf Rückstände untersucht. Die jeweiligen Ergebnisse sind den einzelnen Probenkapiteln zu entnehmen.

### 3.3. Probe A

#### 3.3.1. Produktbeschreibung

Da es sich hierbei um ein industrielles Forschungsprodukt handelt, können keine weiteren Informationen gegeben werden, als dass es sich dabei um ein phosphathaltiges *Multibenefit*-Geschirrspültab handelt.

#### 3.3.2. Spülungen und optische Auswertung

Die Probenvorbereitung und auch die anschließenden Waschzyklen erfolgten nach dem oben bereits genannten Prinzip. Speziell bei diesem Produkt fiel nach 12 Waschzyklen auf, dass sich die Maschine messingartig eingefärbt hatte und sich die Verfärbung bis zum 21. Waschzyklus auf eine ockerartige Farbe intensiviert hatte und teilweise auch einen leicht blau-irisierenden Schleier aufwies.

Wie bereits vorher erwähnt, wurde das für die Analyse bestimmte Geschirr jeden 5., 15., 25. & 30. Waschzyklus in der Blackbox betrachtet, um das Wachstum gewisser Beläge dokumentieren zu können. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Da zur späteren Analyse nur das Bleikristallglas und die Glasplatte in Betracht gezogen worden sind, werden in diesem Kapitel auch nur diese beiden Glassorten erwähnt.

Tabelle 3: Belagsbeurteilung nach 30 WZ von Probe A

Waschzyklen	Bleikristallglas Nachtmann (Weinglas)	Waschzyklen	Glasplatte (Fensterglas)
<b>5</b>	-	<b>5</b>	-
<b>15</b>	Einzelne Flecken	<b>15</b>	Leichter Belag, einzelne Flecken
<b>25</b>	Leichter Belag, einzelne Flecken	<b>25</b>	Leichter Belag, einzelne Flecken
<b>30</b>	Unregelmäßiger Belag , rau	<b>30</b>	Staubbelag

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, handelt es sich bei dem Belag des Bleikristallglases um einen unregelmäßigen Belag, der Kondenswasser relativ ähnlich sieht, sich allerdings relativ rau anfühlt und sich durch mechanische Reibung nicht entfernen lässt.



Abbildung 34: Belag des Weinglases

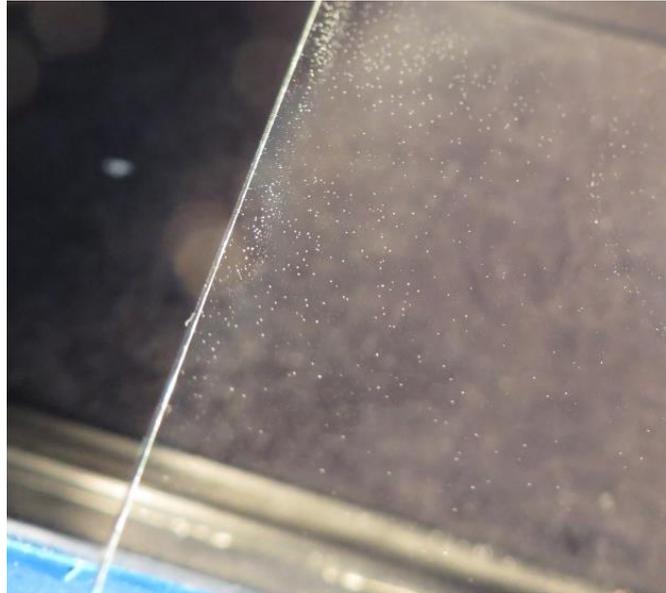


Abbildung 35: Belag der Glasplatte

Auf der Glasplatte ist ein fein verteilter „Staubbelag“ zu beobachten, der sich an den Glasrändern teilweise anhäuft. Zusätzlich konnte ein leicht wolkiger Belag an der gesamten Glasoberfläche festgestellt werden.

### 3.3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Um einen genaueren Überblick über die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser zu erhalten, wurden die Gläser zuerst zu 1 cm<sup>2</sup> großen Stücken mit Hilfe eines Glasschneiders zugeschnitten. Anschließend wurden dann die kleinen Glasstücke mit Gold besputtert. War die Beschichtung erfolgreich, so wurden die Glasstücke in das Elektronenmikroskop eingeführt und unter Vakuum gesetzt. Dann konnte mit der Messung begonnen werden.

Leider war es mit keiner dieser Proben möglich auf eine höhere Vergrößerung als 10.000x zu gehen. Man konnte aber trotzdem relativ gut gewisse Kristallstrukturen erkennen.

### 3.3.3.1. Bleikristallglas

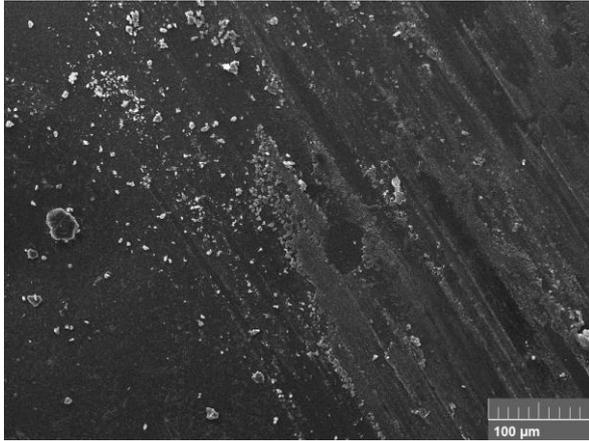


Abbildung 36: REM-Bild Weinglas (500x)

SEM HV: 20.0 kV

WD: 18.09 mm

Det.: Sekundärelektronen

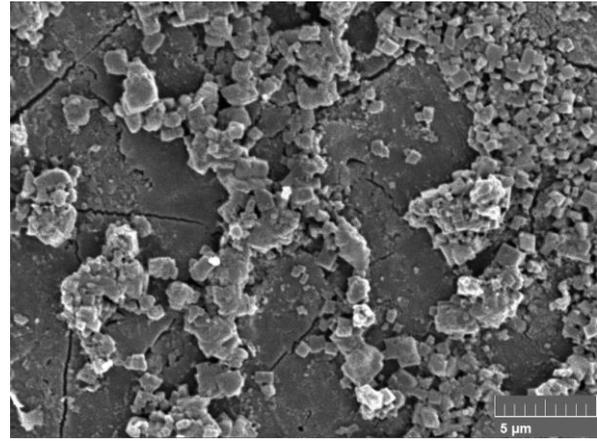


Abbildung 37: REM-Bild Weinglass (10.000x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 6.58 mm

Det.: Sekundärelektronen

Bei 10.000-facher Vergrößerung ist sehr gut die Inhibierung des Kristallwachstums zu erkennen. Im oberen rechten Eck des Bildes erkennt man sehr gut die trigonal geformten Kalkkristalle, die in der Mitte des Bildes in ihrem Wachstum, durch im Tab enthaltene Kristallwachstumshinhibitoren wie Cobuilder-Systeme oder Polymere, teilweise gehindert wurden. Darunter ist ein SEM-Bild typischer Calcitkristalle zu sehen, die den oben beschriebenen Kristallen sehr wohl entsprechen.

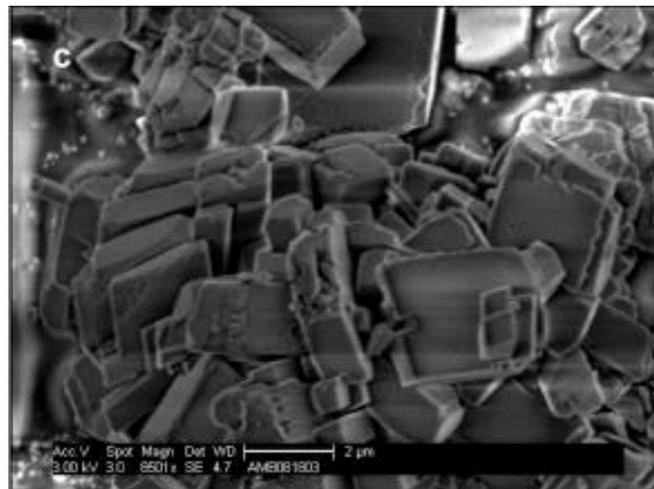


Abbildung 38: Calcit<sup>30</sup>

<sup>30</sup> Ming Ni et al., Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techn., 2014

### 3.3.3.2. Glasplatte

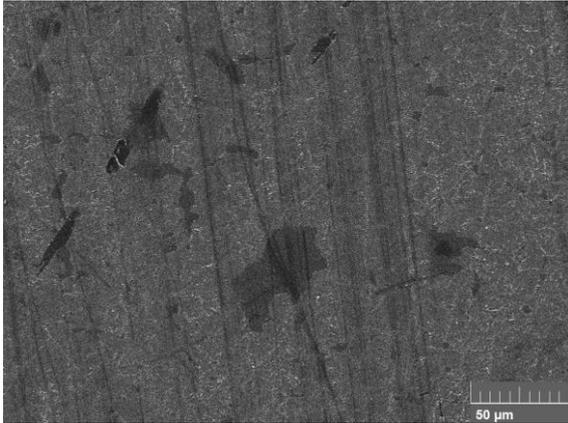


Abbildung 39: REM-Bild Glasplatte (1.000x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 14.69 mm

Det.: Sekundärelektronen

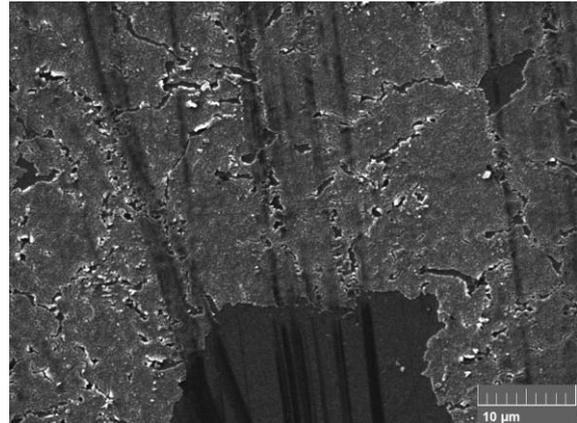


Abbildung 40: REM-Bild Glasplatte (5.000x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 14.66 mm

Det: Sekundärelektronen

Die Oberfläche der Glasplatte zeigt unter dem Elektronenmikroskop genau das, was vorher schon vermutet wurde, einen flächigen Belag. Wobei es sich bei dem Belag wahrscheinlich um die oberste „Glashaut“ handelt, die gerade abgebaut wird und an den dunkleren Stellen bereits die nächste Schicht sichtbar ist. Werden beim alkalischen Angriff größere Ionen durch kleinere Wasserstoff-Ionen ausgetauscht, so entstehen Spannungen in der Glasoberfläche, die zu kleinen Kratern (wie sie in den Abbildungen zu sehen sind) führen können.

### 3.3.4. IR-Spektroskopie

Die Probengläser wurden wiederum in kleine Stücke geschnitten und direkt unter das FTIR-Spektroskop gelegt. Leider wurde das IR-Spektrum teils von den  $\text{SiO}_2$ -Peaks überdeckt (bei ca.  $1100\text{cm}^{-1}$ ) und so konnten Peaks teilweise nicht richtig interpretiert werden.

### 3.3.4.1. Bleikristallglas

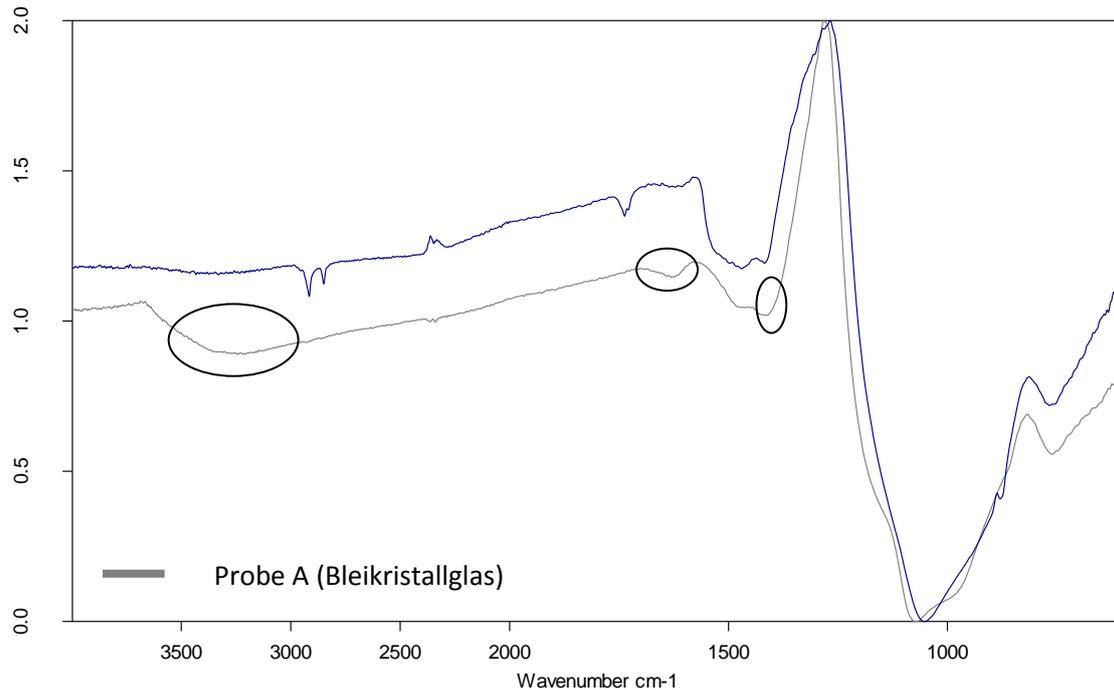


Figure 1: IR-Spektrum Probe A (Bleikristallglas)

Tabelle 4: Bandeninterpretation Probe A (Bleikristallglas)

Bande	Stärke	Strukturvorschläge	Schlüsse
1400	m	$\text{CO}_3^{2-}$	1410 – 1450 Carbonat-Anion
1500	m	-	-
1625	w	-R-C(O)-N-R'R''	1630 – 1680 tertiäre Amide ((C=O)-Streckschw.
3000 – 3500	m	C-O-H	2800 – 3500 (O-H)-Streckschwingung 1000 – 1075 (C-O)-Streckschw. (nicht sichtbar)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird bestätigt, dass es sich bei dem Belag an dieser Oberfläche um ein Carbonat-Salz handelt. Ob es nun  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{MgCO}_3$  ist, kann an diesem Punkt noch nicht festgelegt werden. Sichtbar ist allerdings auch ein für eine Hydroxy-Gruppe typischer Peak zwischen  $3000 \text{ \& } 3500 \text{ cm}^{-1}$ , der allerdings vielen Inhaltsstoffen entsprechen kann. Am naheliegendsten wäre ein an die Glasoberfläche adsorbiertes Tensid, das im Klarspülgang nicht ganz abgespült wurde. Die dazugehörige Etherbande kann man aber aufgrund des starken Siliciumdioxid-Peaks leider nicht ablesen.

### 3.3.4.2. Glasplatte

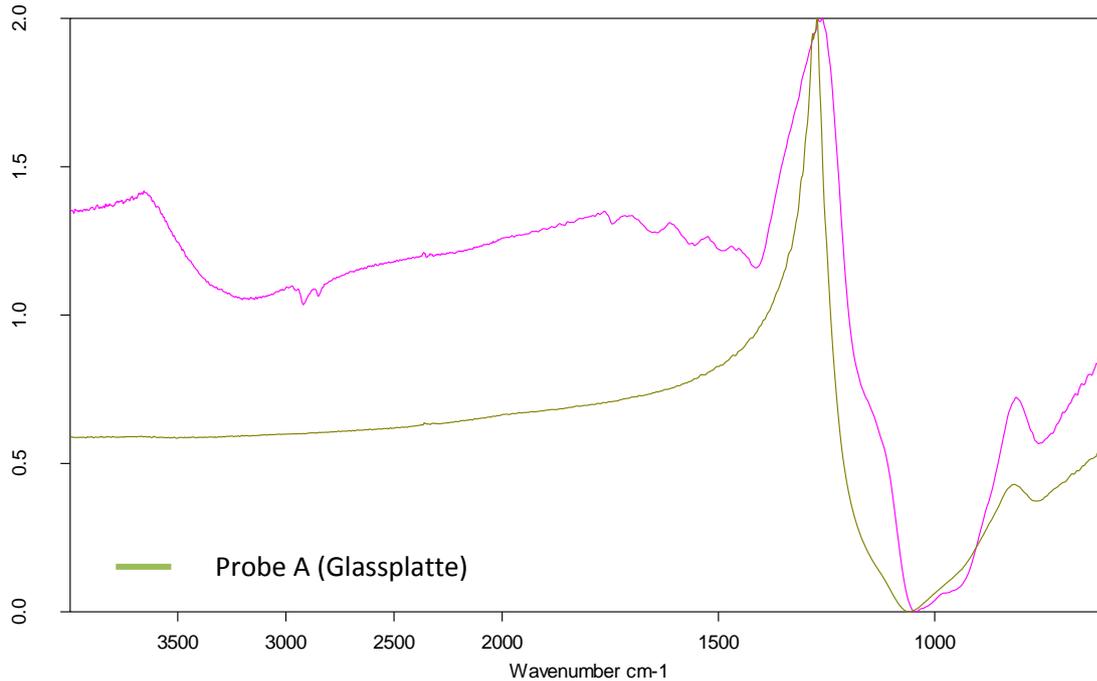


Abbildung 41: IR-Spektrum Probe A (Glasplatte)

Das IR-Spektrum zeigt nur die typischen Siliciumdioxid-Peaks, was für die Beobachtungen unter dem Elektronenmikroskop spricht. Es dürfte sich bei dem Belag daher um die oberste Glasschicht handeln, die abgebaut wird. Mögliche andere Ablagerungen scheinen für das IR-Spektrometer zu gering zu sein.

### 3.3.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)<sup>31</sup>

Die bereits zugeschnittenen Glasstücke wurden, bevor sie in das XPS-Gerät eingespeist wurden, mit einem wasserfesten Stift markiert, um erstens den zu analysierenden Punkt festzulegen und zweitens, um das Fokussieren des Mikroskops zu erleichtern. Dann wurde die Probe montiert und unter ultrahohem Vakuum mittels XPS analysiert. Zuerst erhielt man ein Übersichtsspektrum, das alle an der Oberfläche enthaltenen Bindungsenergien darstellt, wie in der folgenden Abbildung ersichtlich ist.

<sup>31</sup> NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>

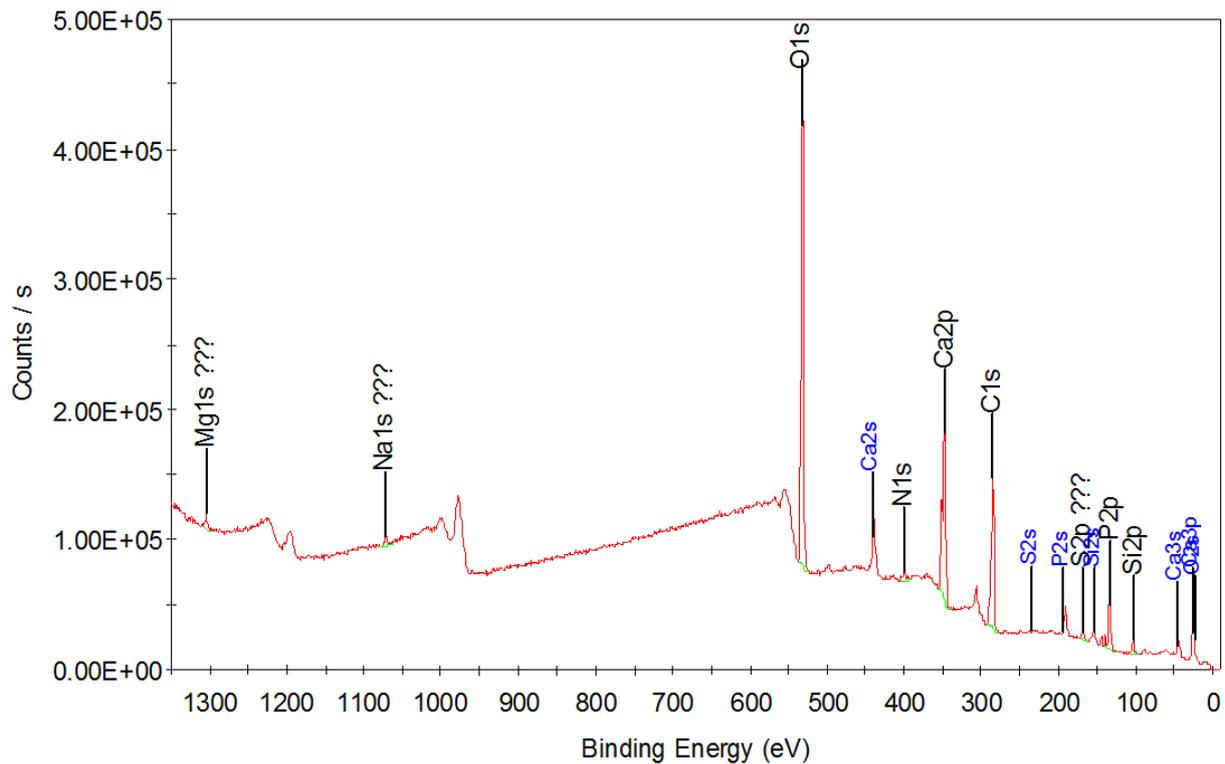


Abbildung 42: Survey-spektrum Probe A (Bleikristallglas)

Daraus wurden dann die für die Interpretation interessanten Elemente ausgewählt und ein Einzelspektrum eines jeden Elements angefertigt. Dann erhält man üblicherweise einen etwas breiteren Peak, der sich zumeist allerdings aus mehreren Peaks zusammensetzt, welche durch richtiges „fitten“ des Spektrums herausgefunden werden sollen. Die erhaltenen Peaks geben dann Auskunft über die jeweiligen Bindungen des ausgewählten Elements.

### 3.3.5.1. Bleikristallglas

Das Übersichtsspektrum ist oben bereits dargestellt. Deutlich sichtbar ist der sehr hohe Calcium-Peak, der einerseits für einen erhöhten Kalkgehalt oder andererseits für, an die Oberfläche adsorbiertes, komplexiertes Calcium stehen kann. Weiters ist ein erhöhter Phosphorgehalt zu beobachten, auf den noch im Detail eingegangen wird.

### 3.3.5.1.1. Sauerstoff

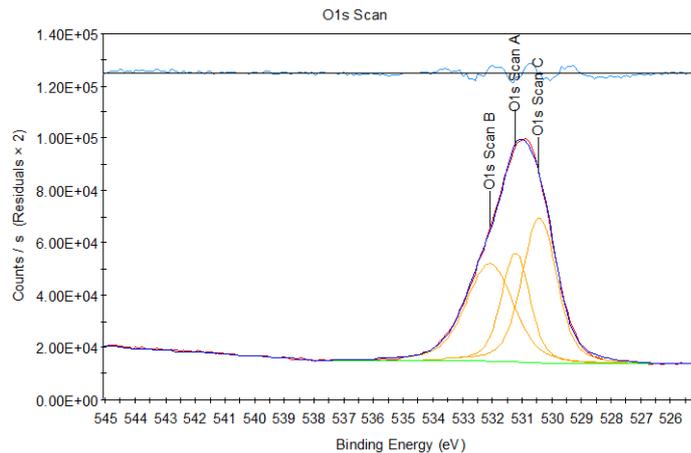


Tabelle 5: Bindungsenergien Sauerstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
Scan A	531,211	41639,67
Scan B	532,078	37154,08
Scan C	530,418	55450,10

Abbildung 43: O 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)

Die obere blaue Linie entspricht der „fitting“-Linie. Sie sollte möglichst gerade sein. Dies wird erreicht, indem man Peaks hinzufügt und sie in Höhe und Breite variiert. Dieses Spektrum ist das bestmögliche, das für Sauerstoff erzielt werden konnte. Es beinhaltet 3 Peaks, von denen der erste Peak eine Bindungsenergie von 530,418 eV aufweist. Diese Bindungsenergie entspricht dem in einem Phosphatmolekül enthaltenen Sauerstoffatom, welches mit Calcium verbunden ist.

Die Bindungsenergie von 531,211 eV würde dem in Calciumcarbonat enthaltenem Sauerstoff entsprechen und würde auch den bisherigen Beobachtungen entsprechen. Da es trotzdem zu leichten Abweichungen kommen kann, ist auch eine Bindungsenergie von 531,000 eV, welche dem Sauerstoffatom (nicht brückenbindend) in Natriumtripolyphosphat bzw. mit 531,400 eV Calciumpyrophosphat entsprechen würde, in Betracht zu ziehen.

Die Bindungsenergie von 532,078 eV entspricht dem Sauerstoff, welcher im Siliciumdioxid des Glases enthalten ist.

3.3.5.1.2. Natrium

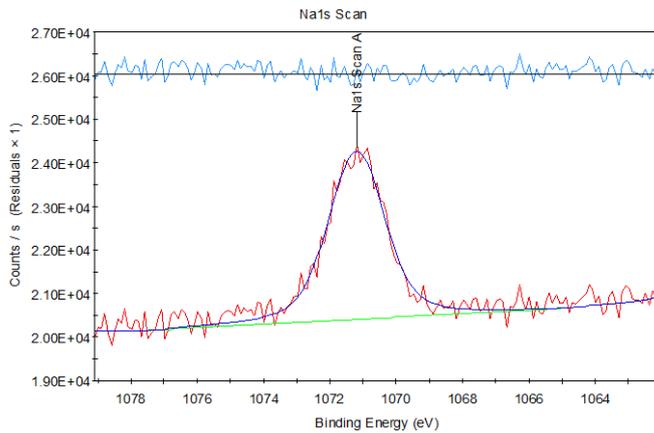


Tabelle 6: Bindungsenergien Natrium

Peak	BE (eV)	counts/s
Scan A	1071,197	3858,73

Abbildung 44: Na 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)

Die Bindungsenergie von 1071,197 eV entspricht dem im Glas enthaltenen Na<sub>2</sub>O. Allerdings sind an dieser Oberfläche nur noch knapp 4000 counts/s zu zählen. Die Blankprobe zählte noch knappe 31000 counts/s. Der alkalische Angriff dürfte somit das Glasnetzwerk stark beschädigt haben.

3.3.5.1.3. Calcium

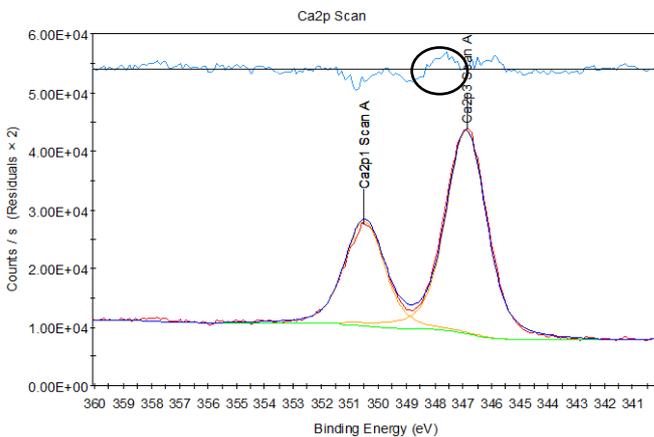


Tabelle 7: Bindungsenergien Calcium

Peak	BE (eV)	counts/s
Ca 2p1	350,500	28035,30
Ca 2p3	346,876	34666,23

Abbildung 45: Ca 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)

Die beiden Peaks bei 346,876 eV und 350,500 eV entsprechen, wie von Ming Ni et al.<sup>30</sup> beobachtet wurde, den Bindungsenergien des Calcits, einer Kalkkristallstruktur. Auch der Shift zwischen Ca 2p1 und Ca 2p3 deckt mit 3,6 eV genau den Bindungsenergieshiftbereich des Calcits ab. Dies bestätigt aufs Neue, dass es sich bei dem Belag hauptsächlich um Kalk (Calciumcarbonat) handeln dürfte.

Wenn man die „fitting“-Linie betrachtet, fällt auf, dass man ein Peak bei 347,500 eV noch fitten könnte (wie in der Abbildung ersichtlich ist), der bei der Auswertung aber leider nicht hinzugefügt wurde. Diese Energie würde der Bindungsenergie von Calciumpyrophosphate entsprechen.

### 3.3.5.1.4. Silicium

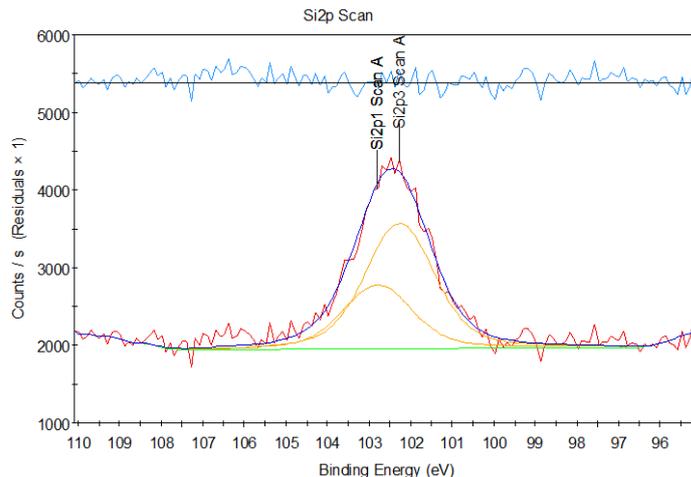


Tabelle 8: Bindungsenergien Silicium

Peak	BE (eV)	counts/s
Si 2p1	102,800	
Si 2p3	102,267	1610,85

Abbildung 46: Si 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)

Die Bindungsenergien des Siliciums entsprechen, wie zu erwarten, denen des Siliciumdioxids im Glas.

### 3.3.5.1.5. Phosphor

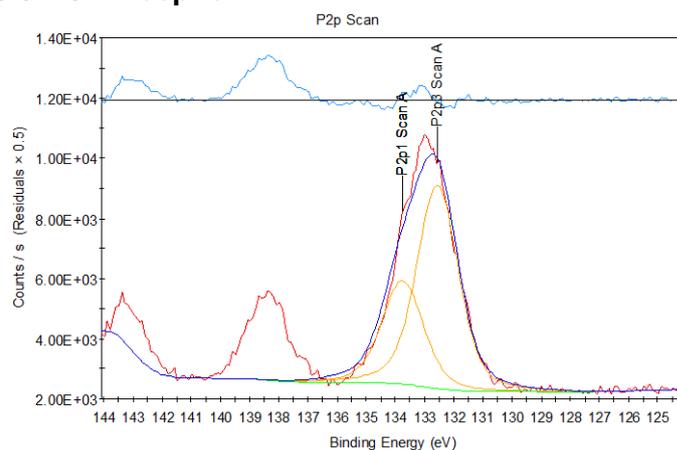
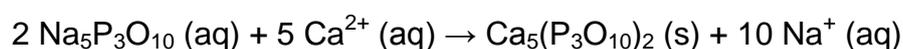


Tabelle 9: Bindungsenergien Phosphor

Peak	BE (eV)	counts/s
P 2p1	133,700	
P 2p3	132,550	1610,85

Abbildung 47: Phosphor 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)

Wie bereits mehrfach beobachtet wurde, entsprechen ein paar Peaks den Bindungsenergien von Phosphaten. Wie aus dem theoretischen Teil bekannt ist, wird bei herkömmlichen phosphathaltigen Geschirrspültabs meist Natriumtripolyphosphat verwendet. Da die Peaks den Bindungsenergien von Natriumtripolyphosphat aber nicht entsprechen, sondern eher Calciumpyro- & orthophosphat, liegt der Verdacht nahe, dass es sich dabei um ein so genanntes „underbuilt“-System handelt. Es lag also oftmals Calcium im Überschuss vor, was zur Bildung des unlöslichen Salzes Calciumtripolyphosphat führte.



Dieses Salz ist allerdings nicht besonders stabil und hydrolysiert zu Calciumpyrophosphat und Calciumorthophosphat.

Die Bindungsenergie von 133,700 eV würde daher Calciumpyrophosphat entsprechen und der Peak bei 132,550 eV spricht für einen Calciumtriphosphatkomplex, der sich bei der Komplexierung von Calcium normalerweise bildet.

### 3.3.5.1.6. Kohlenstoff

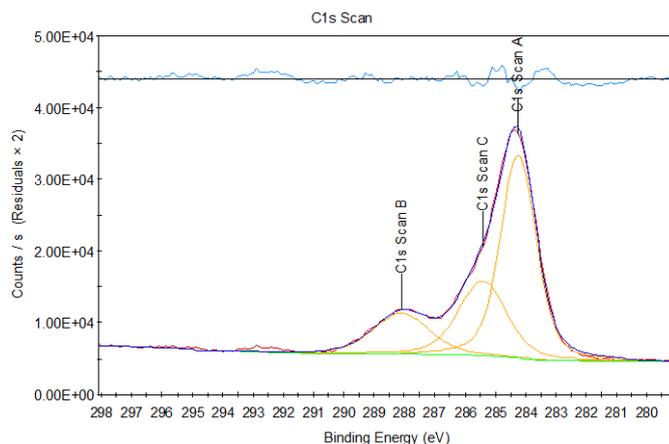


Abbildung 48: C 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)

Tabelle 10: Bindungsenergien Kohlenstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
C Scan A	284,239	28349,47
C Scan B	288,086	5629,22
C Scan C	285,413	10392,22

Die Bindungsenergie von 284,239 eV entspricht einerseits einfachen  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen, andererseits kann es sich dabei aber auch um „adventitious carbon“ handeln, welches bei XPS-Messung öfter als Artefakt auftritt (Kapitel 2.5.2.2.).

Weiters ist ein Peak bei 285,413 eV zu beobachten, welcher für langkettige Moleküle mit Keton- & Ethergruppen spricht. Aufgrund dieser Erkenntnis wird die aus der IR-Spektroskopie gewonnene Information, dass es sich dabei um ein Tensid handeln könnte, noch mehr verstärkt.

Der dritte und letzte Peak bei 288,086 eV könnte durchaus der Beweis für das Vorhandensein von Calciumcarbonat sein, da der Peak im Bereich der Carbonate liegt. Leider konnte in der Literaturdatenbank kein Carbonat-Peak mit dieser Bindungsenergie gefunden werden. Andere Analysemethoden liefern dennoch genug Informationen, um davon auszugehen, dass es sich dabei um Kalkablagerungen handelt.

Hierfür müsste man noch weitere Methoden, wie zum Beispiel RAMAN-Spektroskopie, in Erwägung ziehen.

### 3.3.5.2. Glasplatte

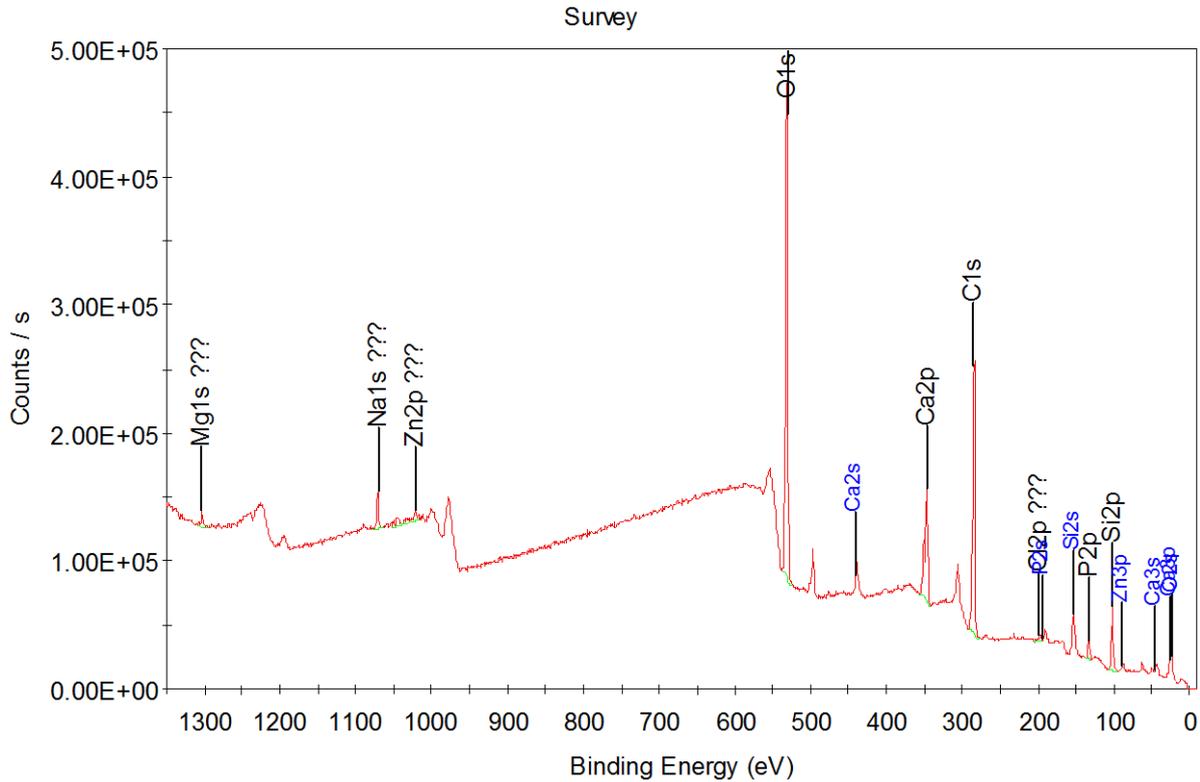


Abbildung 49: Survey-Scan Probe A (Glasplatte)

Wie im Unterschied zum Bleikristallglas zu sehen ist, ist der Anteil an Calcium an der Glasplatte weniger, dafür aber der Anteil an Kohlenstoff ein wenig größer. Auch ist der Anteil an Phosphor nicht so groß, wie es beim Bleikristallglas zu beobachten war. Ansonsten ist kein großer Unterschied im Vergleich zur Blank-Probe (ungewaschene Glasplatte) festzustellen.

#### 3.3.5.2.1. Sauerstoff

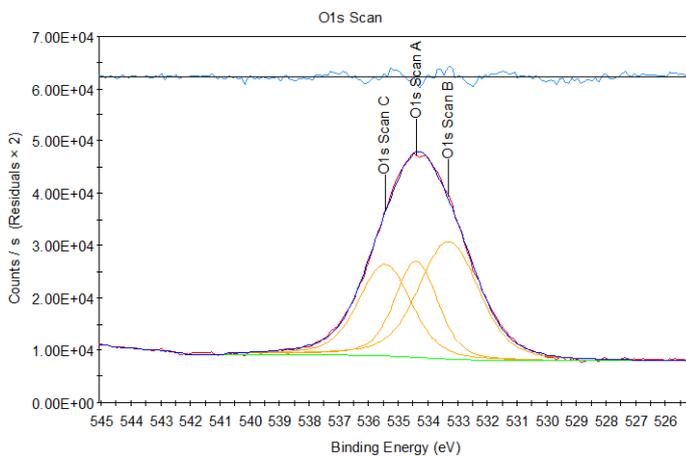


Tabelle 11: Bindungsenergien Sauerstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
O Scan A	534,401	18268,38
O Scan B	533,304	22504,00
O Scan C	535,458	17469,09

Abbildung 50: O 1s Scan Probe A (Glasplatte)

Speziell bei der Glasplatten-Probe konnte ein spezieller Effekt beobachtet werden, denn hier waren die Peaks teilweise zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da

es sich aber dennoch um reale Bindungsenergien handeln kann, wurden die erhöhten Bindungsenergien dennoch toleriert. Die Bindungsenergie von 533,304 eV entspricht der des Glases, kann aber auch einem brückenbindenden Sauerstoffatom in einem Diphosphat-Ion entsprechen. Die Bindungsenergie von 534,401 eV konnte leider keiner möglichen Verbindung zugeteilt werden. Ähnlich verhält es sich mit der Bindungsenergie von 535,458 eV. Die einzige mögliche Verbindung mit dieser Bindungsenergie würde dem Zinkacetat entsprechen. Da Zink aber nur als Zinkcitrat in der Rezeptur vorkommt, und es auch unter diesen Bedingungen kein Zinkacetat bilden kann, bleibt die Zuteilung dieser Bindungsenergie weiter offen.

### 3.3.5.2.2. Natrium

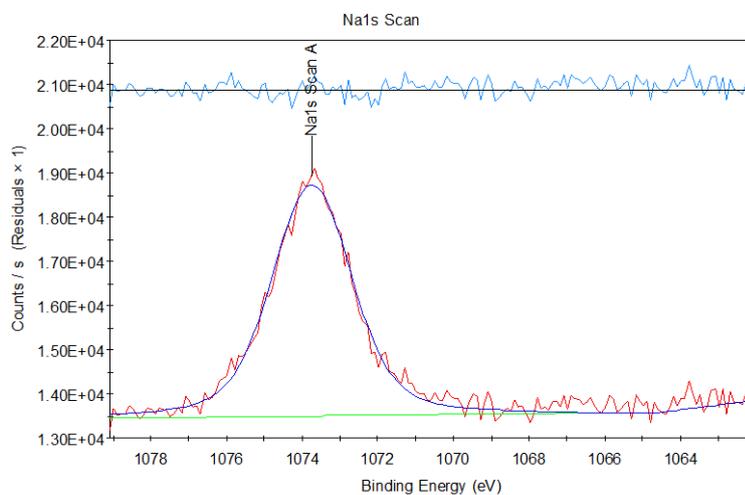


Tabelle 12: Bindungsenergie Natrium

Peak	BE (eV)	counts/s
Na 1s	1073,738	5223,99

Abbildung 51: Na 1s Scan Probe A (Glasplatte)

Auch beim Natrium gibt es laut Literaturdatenbank keine Verbindung, die eine Bindungsenergie von 1073,738 eV aufweisen würde. Eine annähernd gleiche Bindungsenergie hätte Natriumchlorid bzw. auch Natriumsulfit mit 1072,800 eV, da aber beide sehr gut löslich sind, handelt es sich mit großer Sicherheit nicht um diese Verbindungen.

### 3.3.5.2.3. Calcium

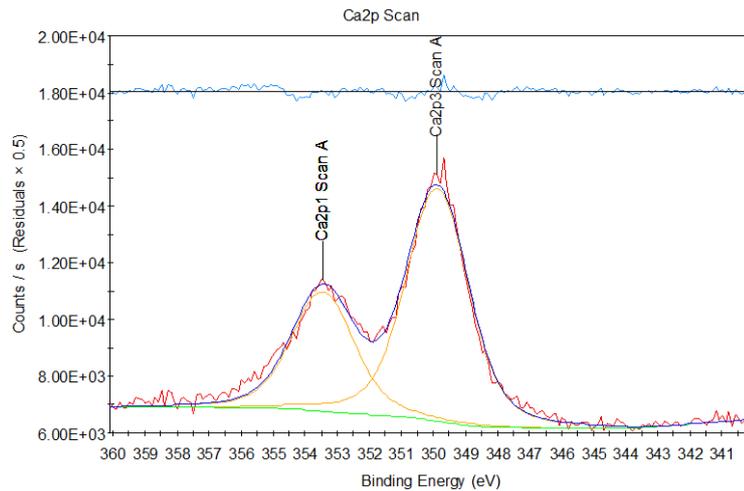


Tabelle 13: Bindungsenergien von Calcium

Peak	BE (eV)	counts/s
Ca 2p1	353,450	
Ca 2p3	349,878	8203,09

Abbildung 52: Ca 2p Scan Probe A (Glasplatte)

Der Calciumpeak bei einer Bindungsenergie von 349,878 eV entspricht dem im Glas enthaltenen Calciumoxid und entspricht auch in etwa der Höhe der Blank-Probe. Die zweite Bindungsenergie, welche 353,450 eV beträgt, ist so weit nach links verschoben, dass der Peak eigentlich dem Element Gold entsprechen würde. Eine Calciumverbindung mit solcher Bindungsenergie ist in sämtlichen Literaturdatenbanken nicht zu finden.

### 3.3.5.2.4. Silicium

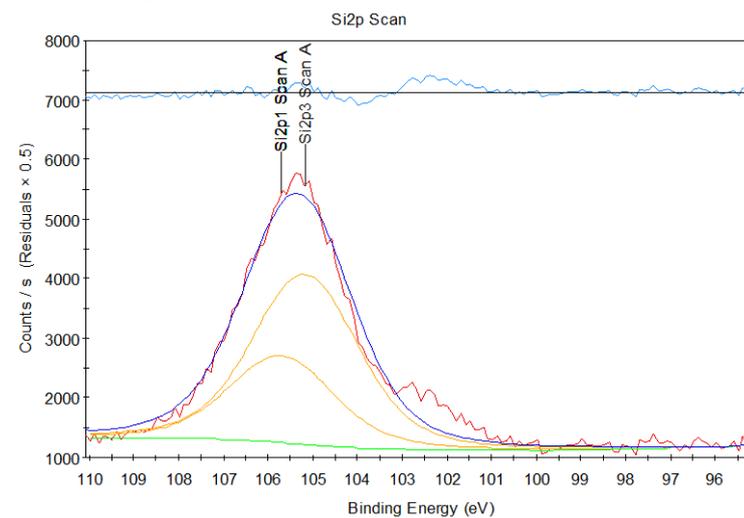


Tabelle 14: Bindungsenergien von Silicium

Peak	BE (eV)	counts/s
Si 2p1	105,700	
Si 2p3	105,168	2852,64

Abbildung 53: Si 2p Scan Probe A (Glasplatte)

Die Peaks entsprechen eigentlich den 2p-Bindungsenergien von Galliumverbindungen. Abermals kann leider keine Verbindung gefunden werden, die Silicium enthalten würde.

### 3.3.5.2.5. Phosphor

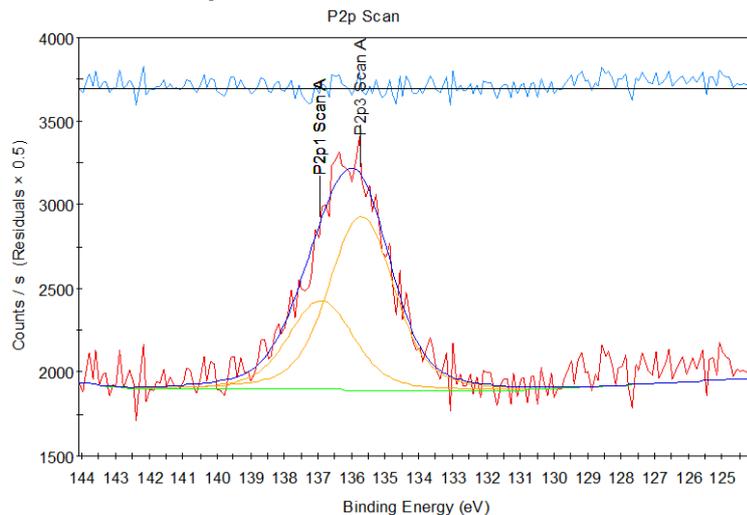


Tabelle 15: Bindungsenergien von Phosphor

Peak	BE (eV)	counts/s
P 2p1	136,950	
P 2p3	135,714	1037,65

Abbildung 54: P 2p Scan Probe A (Glasplatte)

Auch den Phosphorpeaks kann keine richtige Verbindung zugeordnet werden.

### 3.3.5.2.6. Stickstoff

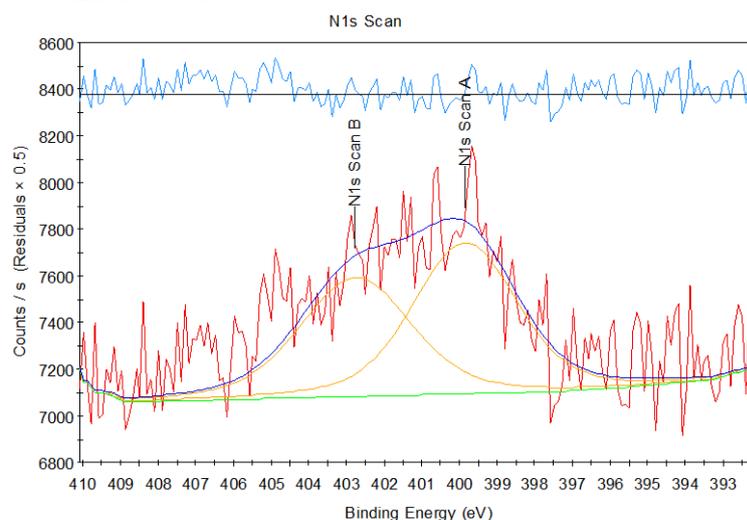


Tabelle 16: Bindungsenergien von Stickstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
N 1s A	399,840	647,01
N 1s B	402,750	508,35

Abbildung 55: N 1s Scan Probe A (Glasplatte)

Bei der Bindungsenergie von 399,840 eV kann es sich um das in dieser Rezeptur eingesetzte Stearamid handeln, welches wahrscheinlich als Dispergiermittel eingesetzt wird, nicht wasserlöslich ist, und möglicherweise nicht richtig abgespült werden konnte.

Der zweite Peak würde einem Stickstoffatom in einer Cyanogruppe entsprechen, aber leider ist in dieser Rezeptur keine Verbindung mit einer Cyanogruppe vorhanden. In der Datenbank kann leider keine andere Möglichkeit gefunden werden.

### 3.3.5.2.7. Kohlenstoff

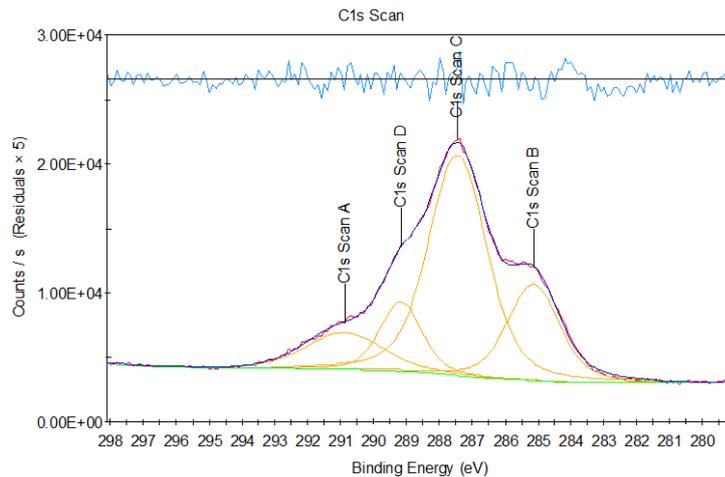


Tabelle 17: Bindungsenergien von Kohlenstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
C 1s A	290,874	2856,27
C 1s B	285,129	7451,05
C 1s C	287,439	17097,61
C 1s D	289,162	5368,1

Abbildung 56: C 1s Scan Probe A (Glasplatte)

Die Bindungsenergie von 285,129 eV ist ein typisches Anzeichen für das Vorhandensein von Polyacrylaten, da es die Bindung zwischen einer Arylgruppe und einer Carboxylgruppe zeigt. Weiters beschreibt die Bindungsenergie von 289,162 eV die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom in einer Carboxylgruppe, allerdings entspricht diese Bindungsenergie auch jener des Calciumcarbonates. Außerdem gibt der Peak bei 290,874 eV Hinweis für das Vorhandensein von Carbonaten.

Über den Peak bei 287,439 eV konnte man keine spezifische Information erhalten. Diese Bindungsenergie liegt nur in einem Bereich, in dem normalerweise Ketongruppen vorhanden sind.

### 3.3.6. Zusammenfassung Probe A

#### 3.3.6.1. Zusammenfassung Bleikristallglas

Beginnend mit der optischen Begutachtung der Glasoberfläche nach den zahlreichen Spülgängen, konnte ein „kondensartiger“ Belag festgestellt werden, der unter dem Elektronenmikroskop bereits erste Schlüsse auf vorhandenes Calciumcarbonat ziehen ließ. Zusätzlich konnte man auch sehr gut den Abbau der obersten Glasschicht, verursacht durch den alkalischen Angriff, beobachten, der teilweise sicher auch für die undurchsichtige Erscheinung des Glases verantwortlich ist. Der alkalische Angriff konnte insofern bestätigt werden, da der Natriumgehalt im Vergleich zur Blank-Probe um fast das 8-fache gesunken ist.

Im IR-Spektrum konnte die Adsorption von Calciumcarbonat nochmals bestätigt werden. Tenside konnten auch teilweise nachgewiesen werden, da sowohl im IR-

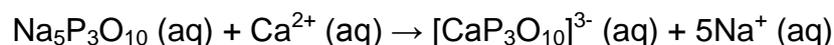
Spektrum Hydroxy- und Keton-Gruppen sichtbar waren, als auch im XPS-Spektrum des Kohlenstoffs Hinweise für Tenside geliefert wurden.

Aufgefallen war auch der besonders hohe Phosphor-Anteil im XPS-Spektrum. Deswegen wurde auch ein spezielles Augenmerk auf das Phosphor-Spektrum gelegt und man fand heraus, dass die Rezeptur zu wenig Phosphat enthält. Das führt schlussendlich dazu, dass die Waschlösung „underbuilt“ ist, also Calcium-Ionen im Überschuss vorliegen. Daraufhin kommt es zur Bildung des unlöslichen Salzes Calciumtripolyphosphat. Dieses Salz ist aber nicht stabil, und hydrolysiert zu Calciumpyrophosphat und Calciumorthophosphat, welche wasserunlöslich sind. Und genau diese Bindungsenergien konnten im Phosphorspektrum nachgewiesen werden.

Da zu wenig Phosphat eingesetzt wurde, liegt es auch sehr nahe, dass es deswegen auch zur vermehrten Kristallisation von Calciumcarbonat gekommen ist.

Da die Glasoberfläche aber nur teilweise so undurchsichtig aussah, liegt der Verdacht nahe, dass die Tenside ihre Arbeit erledigt haben, und so doch teilweise für ein gutes Abfließen der Waschlösung gesorgt haben.

Mein Vorschlag wäre es, die Konzentration des Natriumtripolyphosphates noch ein wenig anzuheben, um dem „Thresholdeffekt“ zu erreichen. Denn dann kristallisiert nicht mehr das Calciumtripolyphosphat aus, sondern es bildet sich dann ein löslicher 1:1  $[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$  Komplex, der sich dann nicht mehr an die Oberfläche bindet.



Man könnte zusätzlich noch kurzkettige Polycarboxylate einsetzen, um die gelösten Anschmutzungen bzw. auch das Calciumcarbonat in Schwebe zu halten.

### 3.3.6.2. Zusammenfassung Glasplatte

Nach den Spülgängen konnte an dieser Glasoberfläche ein sich über die ganze Oberfläche ziehender, trüber Belag zu sehen sein. Unter dem Elektronenmikroskop stellte sich heraus, dass es sich um keinen Belag zu handeln schien, sondern dass es die oberste Glasschicht war, die gerade abgebaut wurde. Aufgrund des

Austauschs von größeren Ionen, wie  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , mit Wasserstoffionen, kam es zu Spannungen in der Oberfläche, die zu kleinen Kratern führten.

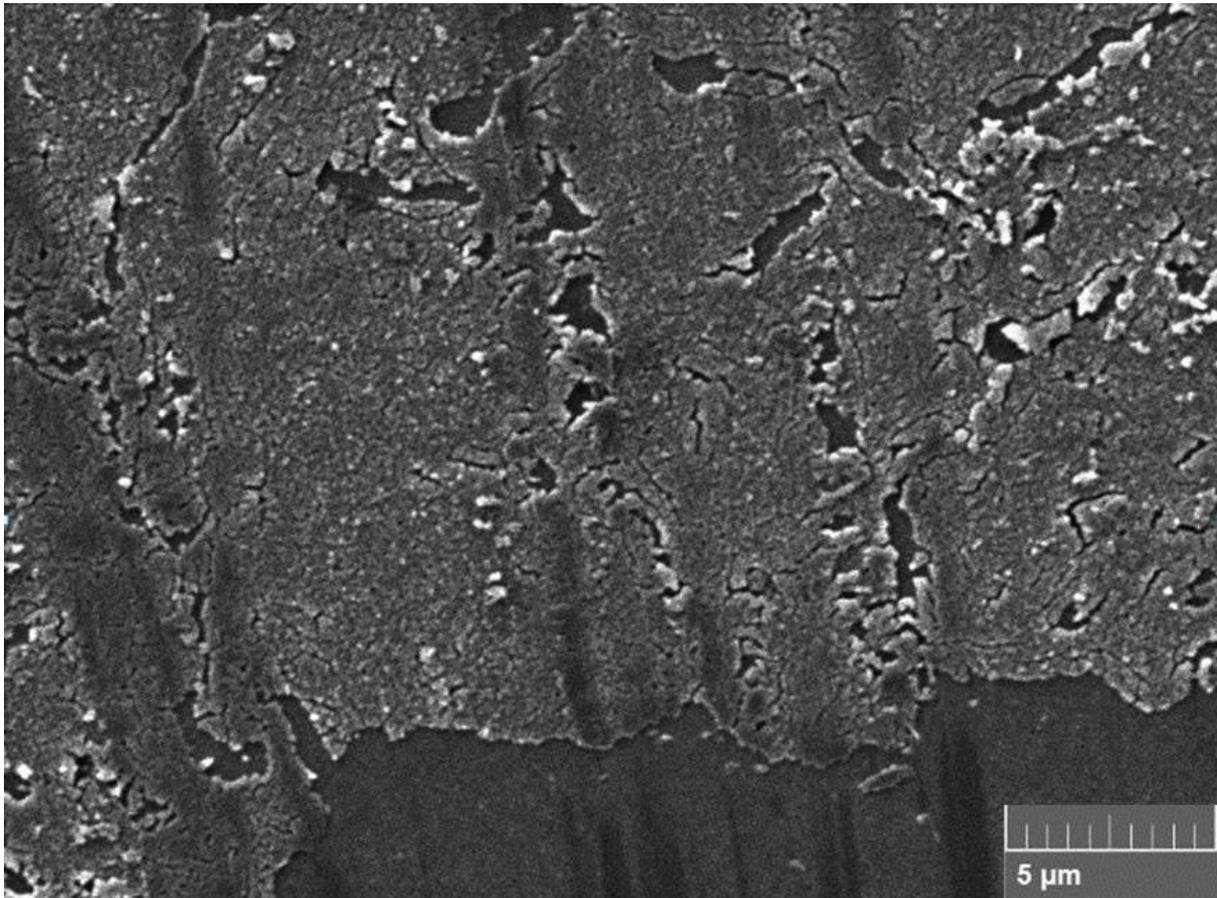


Abbildung 57: Glasplatten-Oberfläche (10.000-fache Vergrößerung)

Das IR-Spektrum zeigt nur die typischen Silicium-Peaks, was für die Beobachtungen unter dem Elektronenmikroskop spricht. Es dürfte sich bei dem Belag daher um die oberste Glasschicht handeln, die langsam abgebaut wurde. Mögliche andere Ablagerungen scheinen ansonsten für das IR-Spektrometer zu gering gewesen zu sein.

Da die XPS-Analyse nicht richtig funktionierte, und Spektren entstanden, deren Peaks teilweise um bis zu 2 eV verschoben waren, konnte leider keine zusätzliche Auskunft über die chemische Zusammensetzung getroffen werden. Darf man den Spektren dennoch Vertrauen schenken, so liegt der Verdacht nahe, dass Calciumcarbonat vorliegt, das teilweise durch Polyacrylate bzw. Polycarboxylate in seinem Kristallwachstum inhibiert ist.

### 3.4. Probe B

#### 3.4.1. Produktbeschreibung

Da es sich hierbei um ein industrielles Forschungsprodukt handelt, können keine weiteren Informationen gegeben werden, als dass es sich dabei um ein Citrat enthaltendes, phosphatfreies, *Multibenefit*-Geschirrspültab handelt.

#### 3.4.2. Spülungen und optische Auswertung

Die Probenvorbereitung und auch die anschließenden Waschzyklen erfolgten nach dem in Kapitel 3.1. genannten Prinzip. Bei diesem Produkt waren bereits nach den ersten beiden Waschzyklen ein feiner Belag und leichte Streifen an den Geschirrtteilen zu erkennen, und speziell nach 12 Waschzyklen fiel auf, dass sich ein leichter, gleichmäßiger Belag auf den Gläsern gebildet hatte. Allerdings war kein irisieren zu beobachten. Dieser Belag blieb bis zum Ende der 30 Waschzyklen auch bestehen.

Nach 30 Waschzyklen wurde das für die Analyse bestimmte Geschirr in der Blackbox betrachtet, um das Wachstum gewisser Beläge dokumentieren zu können. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Da zur späteren Analyse nur das Kalikristallglas und die Glasplatte in Betracht gezogen worden ist, werden in diesem Kapitel auch nur diese beiden Glassorten erwähnt.

Table 1: Belagsbeurteilung nach 30 WZ von Probe A

Waschzyklen	Kalikristallglas Zwiesel (Weinglas)	Waschzyklen	Glasplatte (Fensterglas)
30	Gleichmäßiger Belag, rauh, matt	30	Leichter Belag, viele Flecken

Wie in der Tabelle ersichtlich ist, handelt es sich bei dem Belag des Kalikristallglases um einen gleichmäßigen Belag, der auch gewisse „Staub“-charakteristika aufweist. Er also wie feine Staubpartikel an der Oberfläche adsorbiert war (siehe folgende Abbildungen). Weiters sind auch vereinzelt eingetrocknete Flecken am Glas zu sehen. Auch die Oberfläche fühlt sich relativ rau an.



Abbildung 58: Belag des Weinglases



Abbildung 59: Belag der Glasplatte

Bei der Glasplatte ist ein fein verteilter „staubiger“ Belag zu beobachten, der sich an den Glasrändern teilweise anhäuft. Weiters konnte man auch einen gleichmäßigen wolkigen Belag an der gesamten Glasoberfläche sehen. Und speziell an den Auflageflächen konnte man eine Anhäufung von Spülrückständen beobachten.

### 3.4.3. Rasterelektronenmikroskopie

Durchführung erfolgte analog zu der in Kapitel 3.3.5. angeführten Weise.

Leider war es mit keiner einzigen Probe möglich auf eine höhere Vergrößerung als 5.000x zu gehen. Speziell bei dieser Probe gab es Probleme, auf die Oberfläche richtig zu fokussieren. Man konnte aber trotzdem gewisse Teilstrukturen erkennen.

### 3.4.3.1. Glasplatte



Abbildung 60: REM-Bild Glasplatte (500x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 15.38 mm

Detektion.: Sekundärelektronen

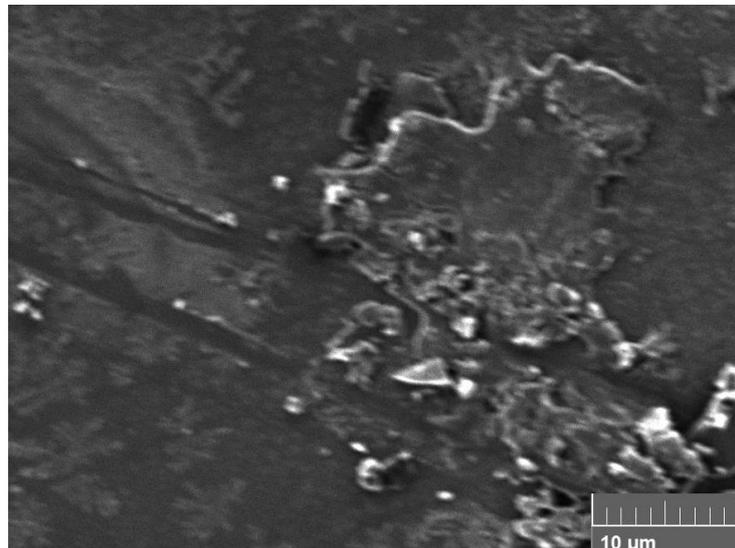


Abbildung 61: REM-Bild Glasplatte (5.000x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 7.54 mm

Detektion: Sekundärelektronen

Bei 500-facher Vergrößerung sieht man Kristallite (blau eingekreist), welche wahrscheinlich kleinen Kalkkristalliten entsprechen, aber erst nach genauere Analyse bestätigt werden können. Diese Kristallite haben sich hier speziell auf der Anlegefläche gebildet.

Weiters konnten noch größere Belags-„flecken“ (rot eingekreist) beobachtet werden, die im unteren Bild vergrößert dargestellt sind. Um genauer sagen zu können, um was es sich hierbei handelt, bedurfte es noch genaueren chemischen Analysen, die nachfolgend kommen.

### 3.4.3.2. Kalikristallglas

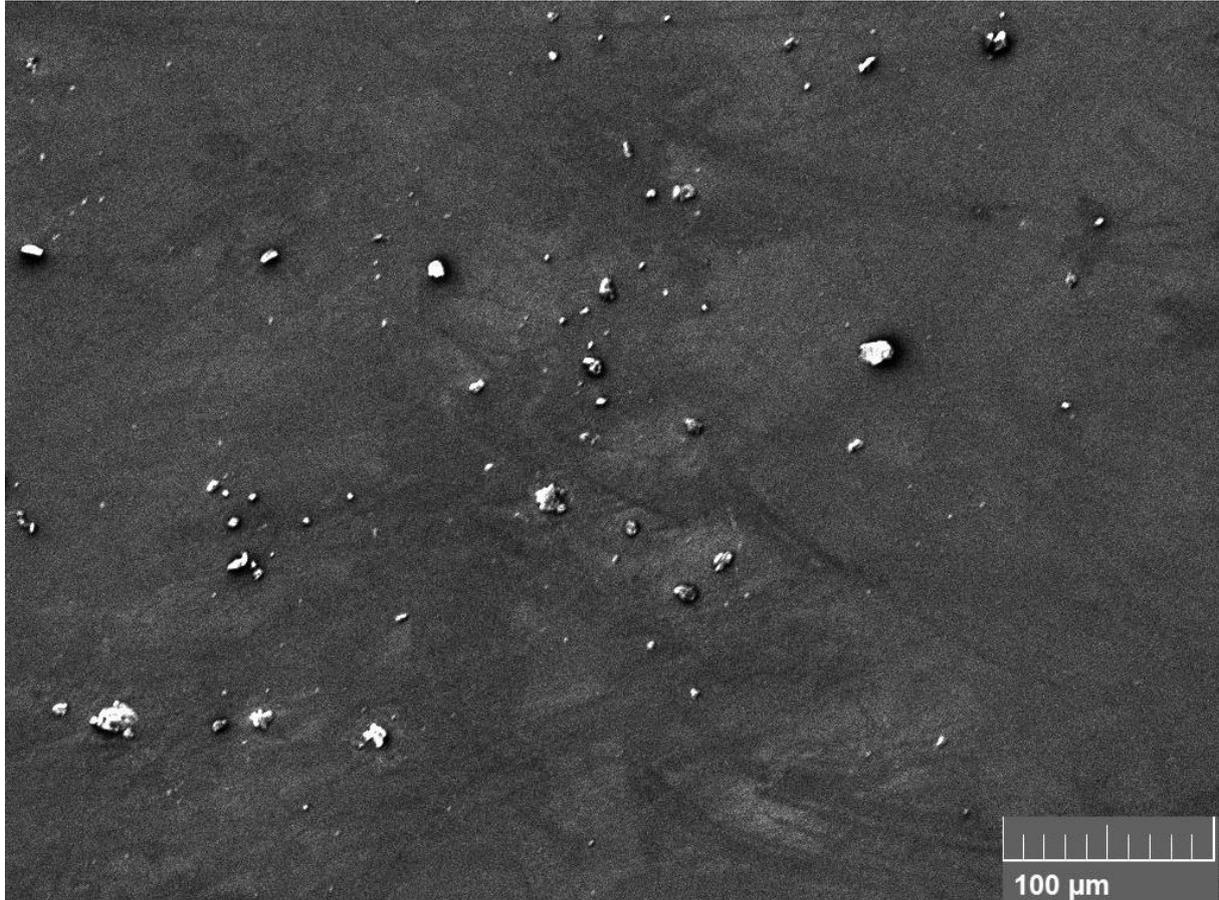


Abbildung 62: REM-Bild Kalikristallglas (500x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 17.97 mm

Detektion: Sekundärelektronen

Aufgrund unvorhersehbarer Probleme konnte nicht mehr als die 500-fache Vergrößerung erreicht werden. Es sind trotzdem mögliche Kalkkristallite zu erkennen. Da Kristallite keine gewöhnlichen Kristallstrukturen aufweisen, lässt sich aufgrund von optischen Messungen keine genauere Information über die Zusammensetzung treffen.

Außerdem sah es so aus, als wären ansonsten keine Beläge zu beobachten. Die Oberfläche wurde allerdings trotzdem mittels IR und XPS analysiert.

### 3.4.4. IR-Spektroskopie

Es wurde versucht, die Oberfläche der verschiedenen Gläser mittels IR-Spektroskopie zu analysieren.

Leider wurde das IR-Spektrum teilweise von den Siliziumdioxidpeaks überdeckt und so konnten einige Peaks nicht richtig abgelesen werden.

## 3.4.4.1. Glasplatte

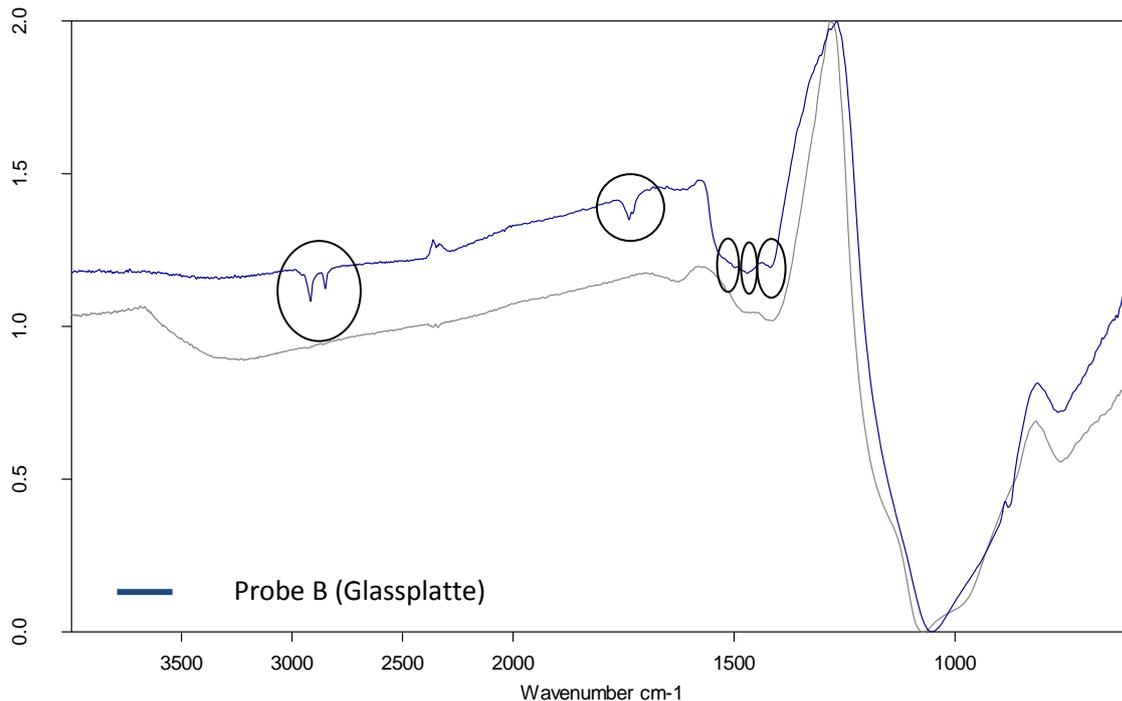


Abbildung 63: IR-Spektrum Probe B (Glasplatte)

Tabelle 18: Bandeninterpretation Probe A (Bleikristallglas)

Bande	Stärke	Strukturvorschläge	Schlüsse
1430	m	$\text{CO}_3^{2-}$	1410 – 1450 Carbonat-Anion
		$\text{R-COO}^-$	1300 – 1420 symm. Valenzschwingung
1490	m	-	-
1550	m	$\text{R-COO}^-$	1550 – 1610 antisymmetrische Valenzschwingung
1730	m	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$	1700 – 1725 Keton-gruppe 1100 – 1230 (C-C) asymm. Streckschwingung
		$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OO})-\text{CH}_2-$	1735 – 1750 Ester C-O-Bande 1250 (C-C(OO)-) asymm. Streckschwingung
2850	m	$-\text{CH}_2-$	Normalerweise 2-3 Banden; (C-H)-Valenzschwingungen
2920	m		

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird bestätigt, dass es sich bei dem Belag teilweise um ein Carbonat-Salz handelt bzw. es auch ein Hinweis für das Vorhandensein von Carboxylat-Salzen gibt. Die Vermutung, dass es sich dabei um ein Carboxylat handelt, wird durch den Peak bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  bekräftigt. Allerdings ist

es relativ schwierig die Peaks im Bereich von  $1300$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu interpretieren, da sie sich zu einem großen Peak vereint haben.

Bei dem Peak mit der Wellenzahl  $1730\text{ cm}^{-1}$  kann es sich einerseits um eine Keton- oder Estergruppe handeln. Leider kann keine Differenzierung getroffen werden, da die charakteristischen Peaks dieser Gruppen im Bereich des Siliciumpeaks liegen, und somit nicht abgelesen werden können.

Die Peaks bei  $2850$  und  $2920\text{ cm}^{-1}$  entsprechen ganz klar den Valenzschwingungen einer Alkylgruppe ( $-\text{CH}_2-$ ).

Aufgrund des IR-Spektrums kann man also sagen, dass es sich bei dem Belag sowohl um Carbonat-Kristalle, als auch Carboxylate bzw. evtl auch Tenside handeln kann.

### 3.4.4.2. Kalikristallglas

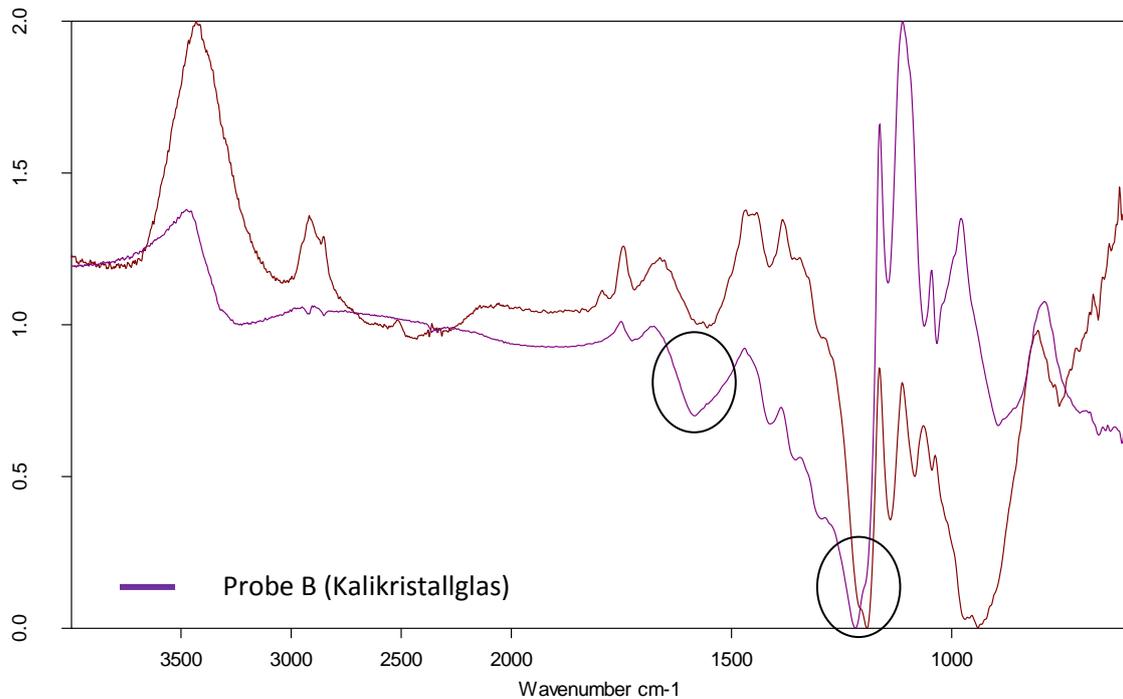


Abbildung 64: IR-Spektrum Probe B (Kalikristallglas)

Auch nach mehrmaligen Versuchen konnte bei der Messung dieser Oberfläche kein richtiges Spektrum erzielt werden, was eventuell an der gekrümmten Oberfläche des Glases liegen kann. Berücksichtigt man trotzdem die sichtbaren Peaks, so sieht man bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  einen Peak typisch für eine Carboxylatgruppe.

### 3.4.5. Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>23</sup>

Durchführung erfolgte analog wie in Kapitel 3.3.5.

#### 3.4.5.1. Glasplatte

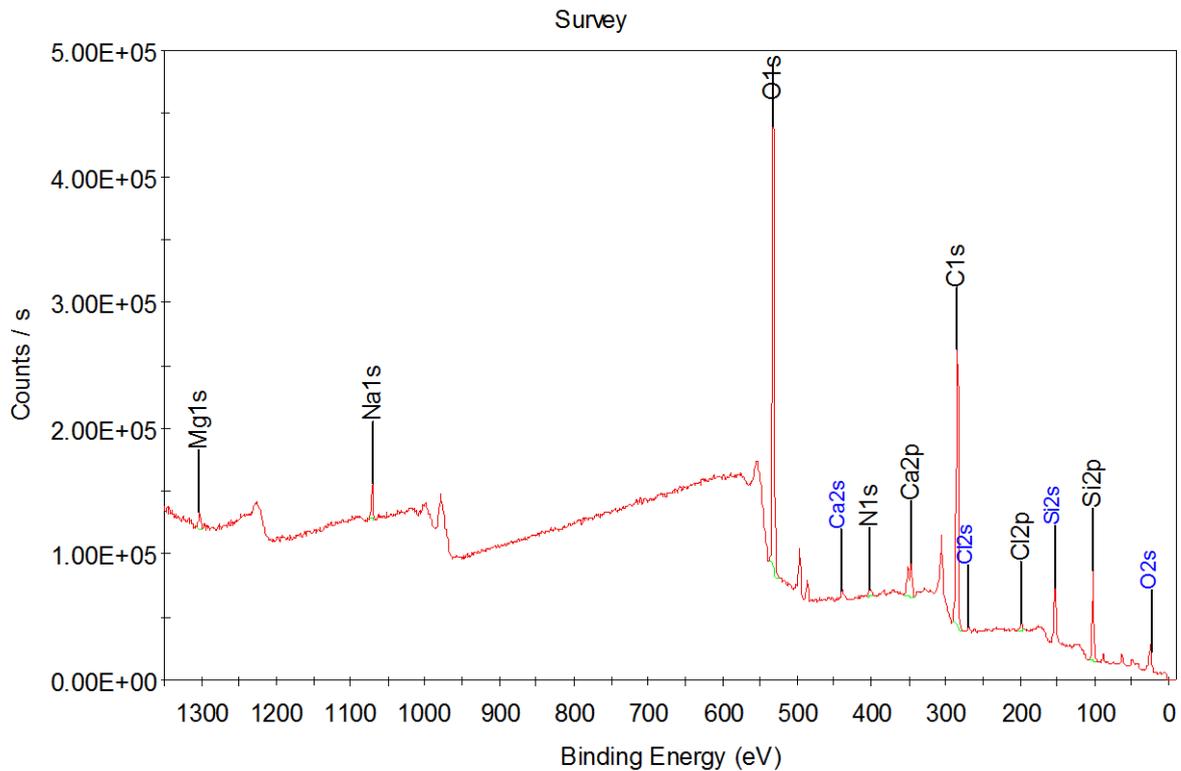


Abbildung 65: Survey-Scan Probe B (Glasplatte)

Wie später im Unterschied zum Kalikristallglas zu sehen sein wird, ist der Anteil an Calcium an der Glasplatte und der Anteil an Kohlenstoff größer. Ein Phosphorpeak, der beim Kalikristallglas bereits vernachlässigbar gering ist, ist auf der Glasplatte nicht mehr messbar. Ansonsten ist auch zur Blank-Probe kein großer Unterschied zu erkennen.

Außerdem ist ein deutlicher Unterschied in der Höhe der Peaks zu erkennen. So zählt das Surveyspektrum der Glasplatte zwischen 0 und  $5 \cdot 10^5$  counts/s und das Surveyspektrum des Kalikristallglases von 0 bis nur  $9 \cdot 10^4$  counts/s, der Belag dürfte daher auf der Glasplatte, wie im Bild des Elektronenmikroskops sichtbar erscheint, stärker sein.

### 3.4.5.1.1. Sauerstoff

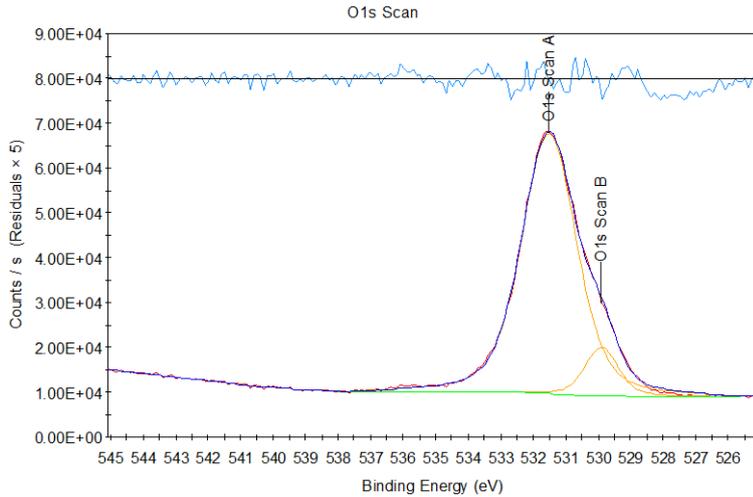


Tabelle 19: Bindungsenergien Sauerstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
O 1s A	531,506	57949,64
O 1s B	529,893	10753,60

Abbildung 66: O 1s Scan Probe B (Glasplatte)

Das Sauerstoffspektrum der Glasplatte gibt folgendes Spektrum, welches 2 Peaks enthält. Die erste Bindungsenergie von 531,506 eV entspricht der des Calciumcarbonates, was den bisherigen Beobachtungen in Elektronenmikroskopie und IR-Spektroskopie entsprechen würde.

Der zweite Peak mit einer Bindungsenergie von 529,893 eV entspricht der Bindung eines Sauerstoffatoms mit einem Zinkatom, also Zinkoxid, welches in vielen Gläsern als Stabilisator eingearbeitet wird.

Da aber die „fitting-line“ aber nicht besonders gerade ist, könnte ein 3. Peak in diesem Spektrum noch enthalten sein.

### 3.4.5.1.2. Natrium

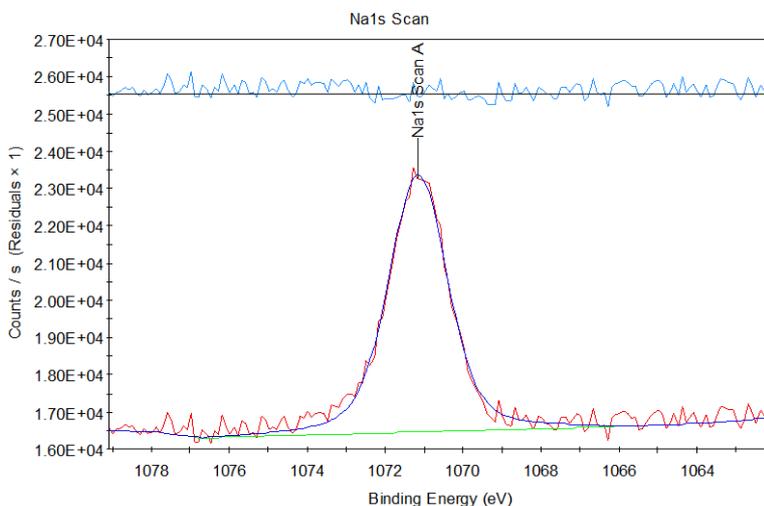


Tabelle 20: Bindungsenergie Natrium

Peak	BE (eV)	counts/s
Na 1s	1071,155	6901,33

Abbildung 67: Na 1s Scan Probe B (Glasplatte)

Der Peak bei 1071,155 eV würde dem im Glas enthaltenen  $\text{Na}_2\text{O}$  entsprechen. Aufgrund der Peakintensität sieht man auch, dass es zum Herauslösen der Natriumionen aus der Glasoberfläche gekommen ist, da der Natriumgehalt im Vergleich zu einer ungewaschenen Oberfläche stark gesunken ist.

### 3.4.5.1.3. Calcium

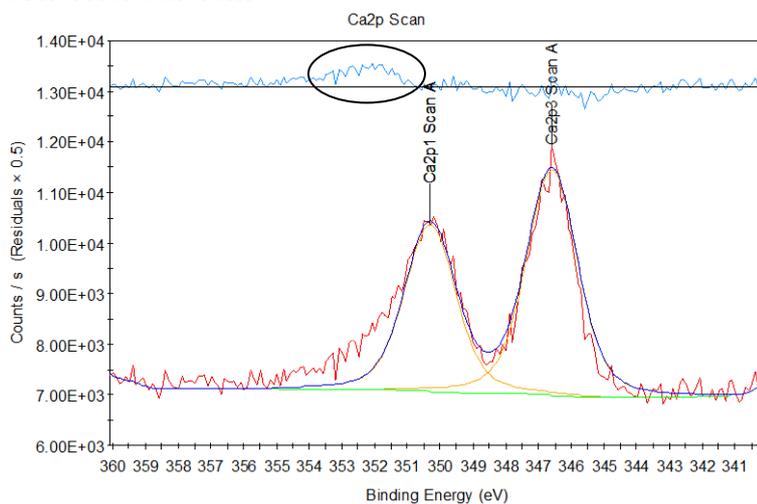


Tabelle 21: Bindungsenergien von Calcium

Peak	BE (eV)	counts/s
Ca 2p1	350,280	-
Ca 2p3	346,580	4446,68

Abbildung 68: Ca 2p Scan Probe B (Glasplatte)

Der Calciumpeak bei einer Bindungsenergie von 346,580 eV entspricht dem Ca 2p3 Peak des Calciumcarbonats und auch der Peak bei 350,280 eV entspricht laut Ming Ni et al<sup>30</sup>, denen des Calcits.

Weiters wäre, wie im Spektrum markiert, noch ein weiterer Peak bei ca. 352 eV möglich, der für das oberflächennahe Calciumcarbonat steht, welches an andere Verbindungen adsorbiert sein kann, und deswegen eine höhere Bindungsenergie aufweist.<sup>32</sup>

<sup>32</sup> Stipp et al, Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), 1991

### 3.4.5.1.4. Silicium

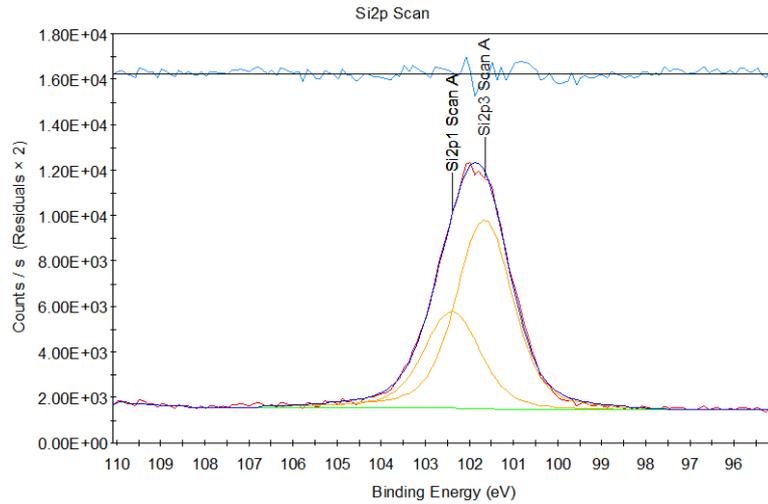


Tabelle 22: Bindungsenergien von Silicium

Peak	BE (eV)	counts/s
Si 2p1	102,380	-
Si 2p3	101,662	9785,39

Abbildung 69: Si 2p Scan Probe B (Glasplatte)

Die Peaks entsprechenden Bindungsenergien des Siliciumdioxids, das im Glas neben den zuvor bereits genannten Oxiden, wie  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ , als Hauptkomponente enthalten ist.

### 3.4.5.1.5. Stickstoff

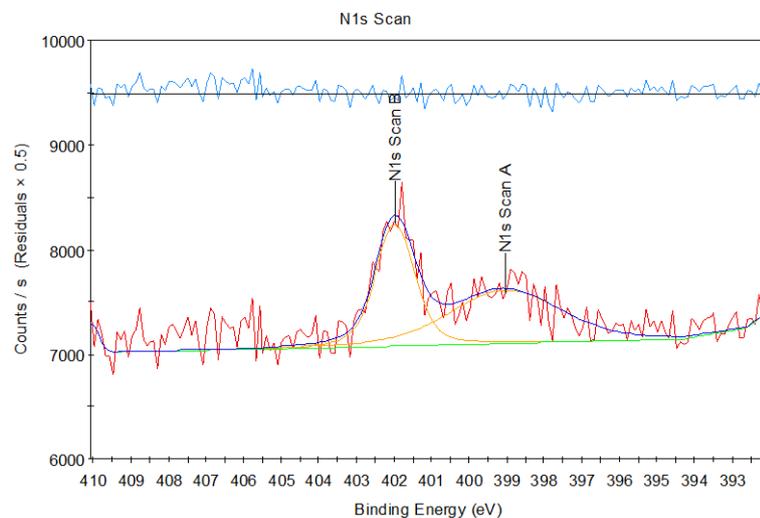


Tabelle 23: Bindungsenergien von Stickstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
N 1s A	399,033	-
N 1s B	401,967	1162,49

Abbildung 70: N 1s Scan Probe B (Glasplatte)

Bei dem Peak mit der Bindungslänge von 399,033 eV handelt es sich um einen Artefakt der Messung. Er dürfte durch noch übrigen Stickstoff in der Atmosphäre mitgemessen worden sein.

Bei dieser Probe fällt jedoch auf, dass ein zweiter Peak vorhanden ist, welcher in der Literatur nicht zugeordnet werden kann. Es wird daher vermutet, dass es sich dabei um an Glas adsorbierte Methylglycindiessigsäure handelt, welche als Komplexbildner

in der Waschlösung fungiert und sich, sobald es im Überschuss vorliegt, an das bereits an das Glas adsorbierte Calciumcarbonat bindet.

### 3.4.5.1.6. Kohlenstoff

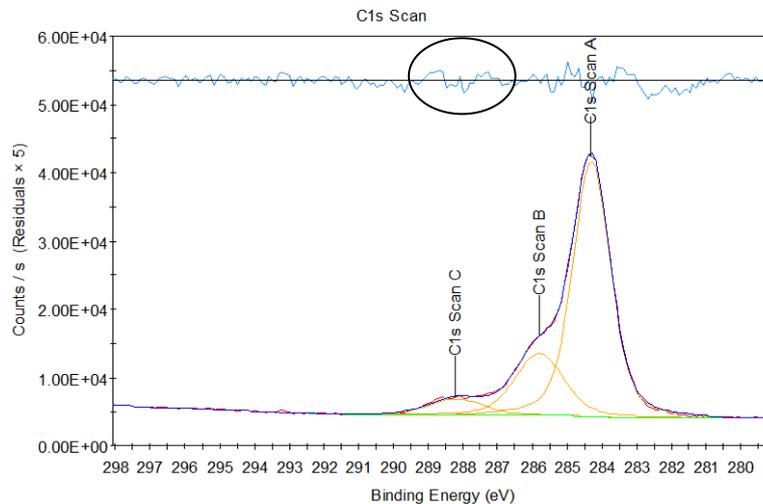


Tabelle 24: Bindungsenergien von Kohlenstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
C 1s A	284,299	37348,52
C 1s B	285,792	9017,51
C 1s C	288,210	2365,25

Abbildung 71: C 1s Scan Probe B (Glasplatte)

Das Kohlenstoffspektrum dieser Probe gibt das typische Bild eines Polycarboxylats wieder. Es enthält den Peak bei 284,299 eV, welcher für die verschiedenen enthaltenen Arylgruppen steht. Es weist den Peak bei 285,792 eV auf, welcher für die Arylgruppe steht, die direkt zur Carboxylgruppe verbunden ist. Und es enthält den Peak bei 288,210 eV, der für das Kohlenstoffatom in der Carboxylgruppe steht.

Um sagen zu können, wieviel Arylgruppen und Carboxylgruppen in dieser Verbindung vorhanden sind, müsste man eine NMR- oder MS-Analyse durchführen.

Weiters kommt es wieder zu dem bereits bekannten Effekt, dass im Kohlenstoffspektrum kein für ein Carbonat typischer Peak zu erkennen ist. Eventuell kann es auch daran liegen, dass die 3 anderen Peaks so intensiv sind, dass der Carbonatpeak so gedrückt wird, dass man ihn nicht mehr auswerten kann. Speziell da es in der „fitting-line“ leichte Schwankungen im Bereich von 290 eV (im Spektrum eingekreist) gibt, könnte man versuchen, vielleicht einen kleinen Peak in diesen Bereich hinzuzufügen.

### 3.4.5.2. Kalikristallglas

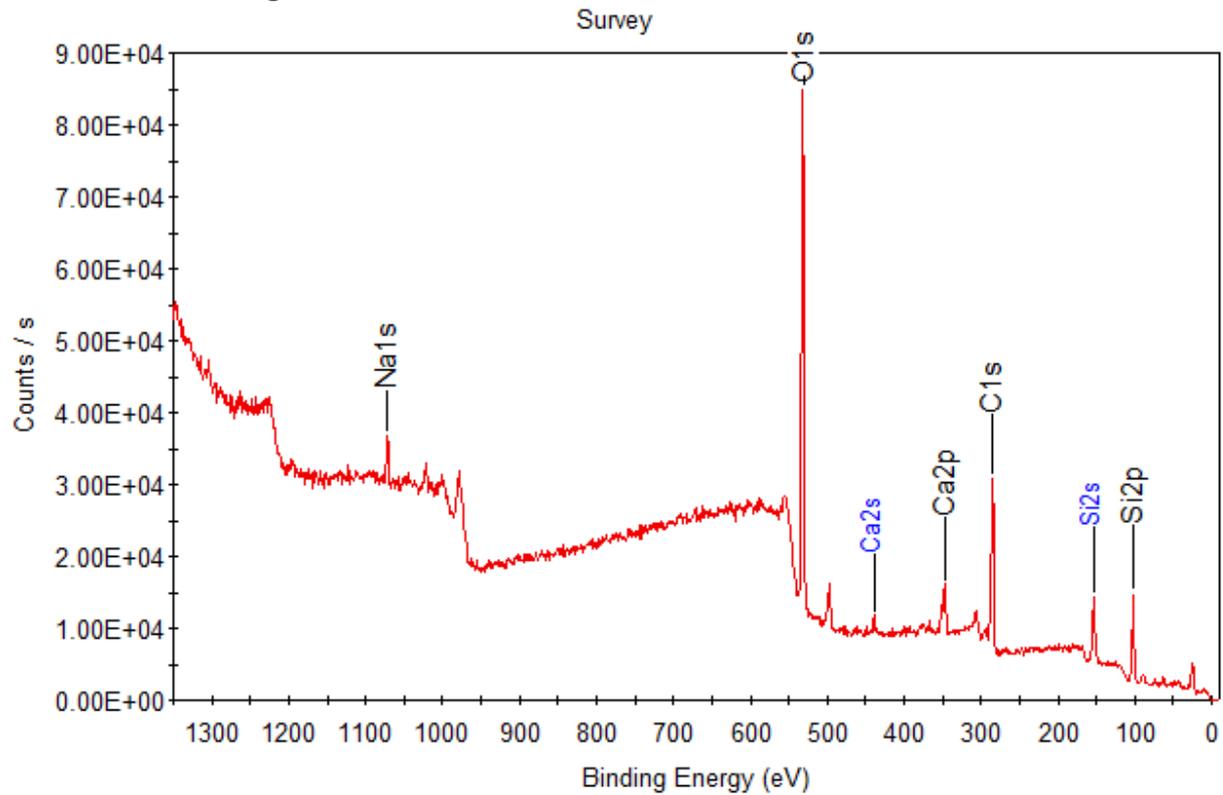


Abbildung 72: Survey-spektrum Probe B (Kalikristallglas)

Im Suvey-Spektrum sind nur wenige Elemente zu sehen: Einerseits die für das Glas spezifischen Elemente Calcium, Natrium, Sauerstoff & Silicium und andererseits ein für eine Adsorption sprechender Kohlenstoffpeak. Weiters wurde noch von Stickstoff und Phosphor ein elementspezifisches Spektrum aufgenommen, um das gesamte mögliche Spektrum der adsorbierenden Verbindungen abzudecken.

#### 3.4.5.2.1. Sauerstoff

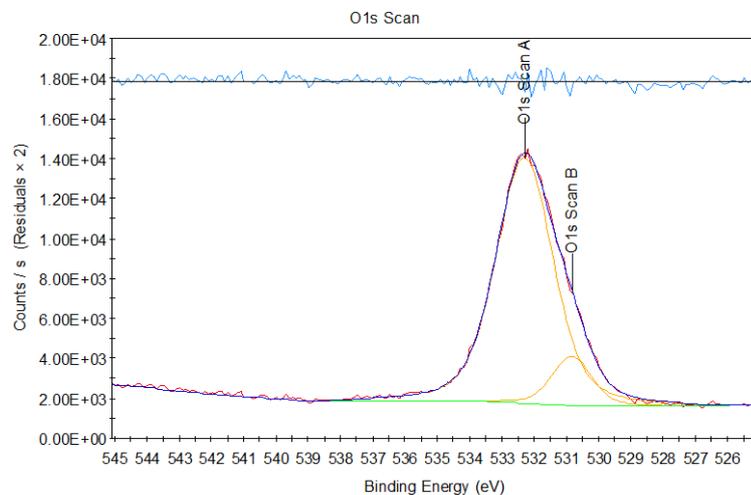


Tabelle 25: Bindungsenergien Sauerstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
O 1s A	532,290	12298,63
O 1s B	530,827	2476,17

Abbildung 73: O 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)

Dieses Spektrum beinhaltet 2 Peaks von denen der erste Peak eine Bindungsenergie von 530,827 eV aufweist. Diese Bindungsenergie entspricht dem im Glas enthaltenen Magnesiumoxid oder auch dem Aluminiumoxid, das zu einem geringeren Teil enthalten ist.

Die zweite Bindungsenergie von 532,290 eV entspricht dem Hauptbestandteil des Glases, dem Siliciumdioxid.

### 3.4.5.2.2. Natrium

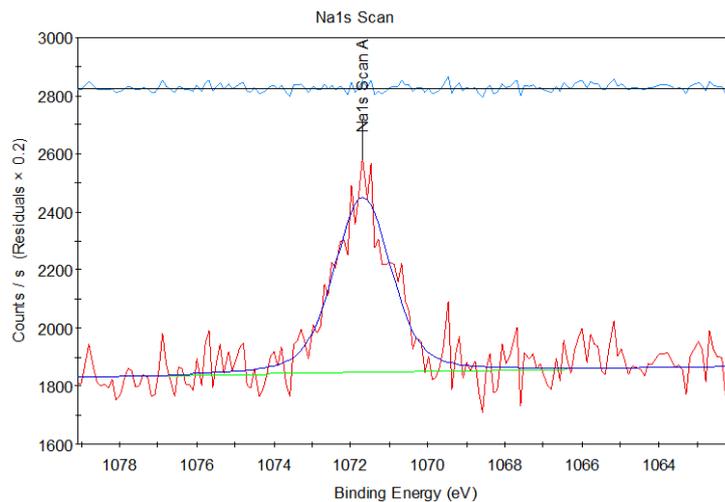


Tabelle 26: Bindungsenergien Natrium

Peak	BE (eV)	counts/s
Na 1s	1071,686	602,32

Abbildung 74: Na 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)

Die Bindungsenergie von 1071,686 eV entspricht dem im Glas enthaltenen  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### 3.4.5.2.3. Calcium

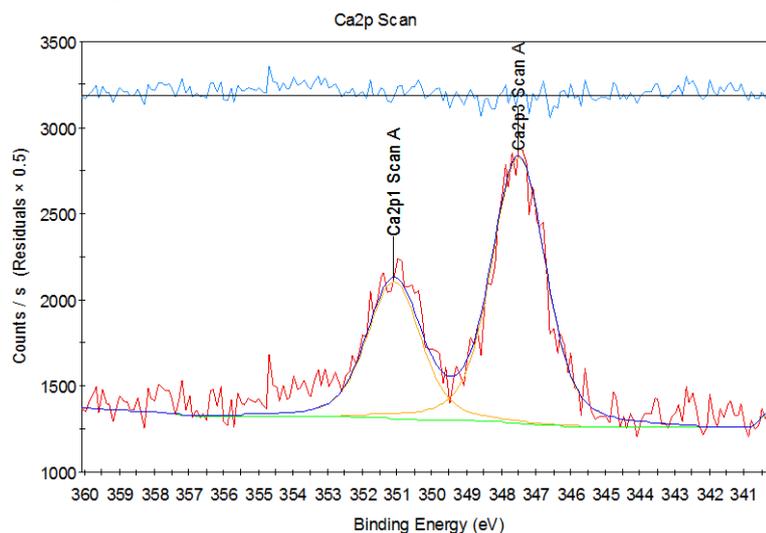


Tabelle 27: Bindungsenergien Calcium

Peak	BE (eV)	counts/s
Ca 2p1	351,05	-
Ca 2p3	347,488	1541,25

Abbildung 75: Ca 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)

Die beiden Peaks bei 347,488 eV und 351,050 eV entsprechen, wie von Sosulnikov et al.<sup>33</sup> beschrieben wurde, dem Bindungsenergien des Calciumcarbonats. Auch der

<sup>33</sup> Sosulnikov et al., x-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonate, 1991

Shift zwischen Ca 2p1 und Ca 2p3 deckt mit 3,6 eV genau den Bereich des Calciumcarbonats ab. Dies bestätigt erneut, dass es sich bei dem Belag zu einem großen Teil um Kalk (Calciumcarbonat) handeln dürfte.

**3.4.5.2.4. Silicium**

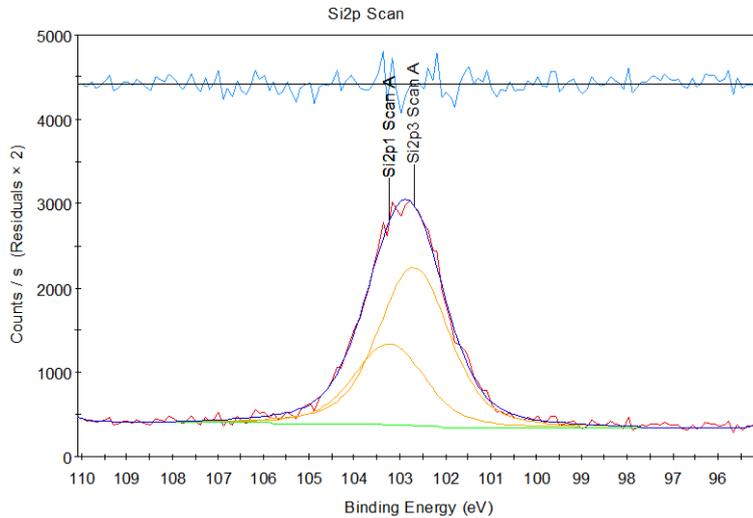


Tabelle 28: Bindungsenergien Silicium

Peak	BE (eV)	counts/s
Si 2p1	103,200	-
Si 2p3	102,694	1876,54

Abbildung 76: Si 2p Scan Probe B (Kalikristallglas)

Die Bindungsenergien des Siliciums entsprechen, wie es zu erwarten ist, denen des Siliciumdioxids im Glas.

**3.4.5.2.5. Phosphor**

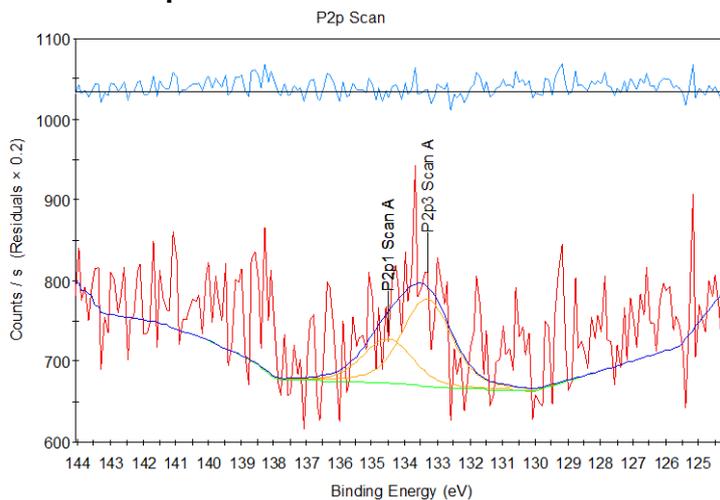


Tabelle 29: Bindungsenergien Phosphor

Peak	BE (eV)	counts/s
P 2p1	134,500	-
P 2p3	133,308	108,29

Abbildung 77: Phosphor 2p Scan Probe B (Kalikristallglas)

Da es sich bei dieser Probe um ein phosphatfreies Tab handelt, indem aber Phosphonate enthalten sind, kann es sich hierbei nur um eine solche Verbindung handeln. Die Peakintensität ist so schwach, dass es fast keine weitere Interpretation

erlaubt, da es schon ins Rauschen fällt. Außerdem kann es sich bei dieser Bindungsenergie nur um ein Phosphonat handeln. Da sonst keine P-haltige Verbindung in der Rezeptur enthalten ist.

### 3.4.5.2.6. Kohlenstoff

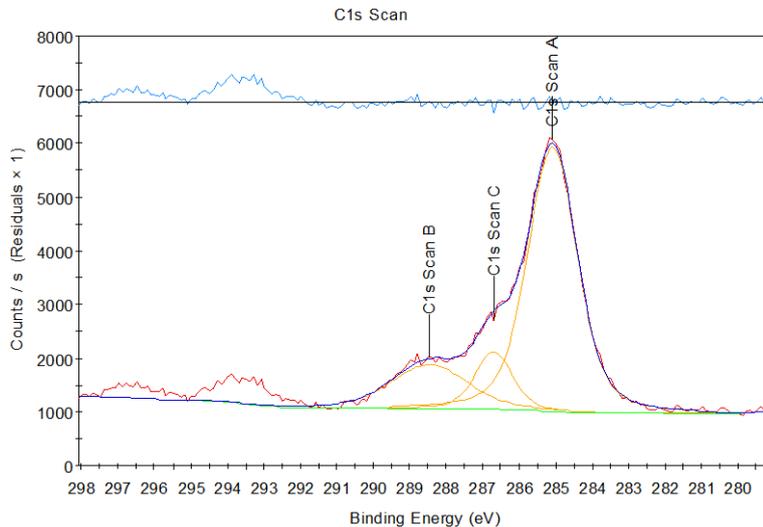


Tabelle 30: Bindungsenergien Kohlenstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
C A	285,087	4917,24
C B	288,456	815,95
C C	286,696	1078,44

Abbildung 78: C 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)

Die Bindungsenergie von 284,239 eV entspricht einerseits einfachen  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen, andererseits kann es sich dabei aber auch um „adventitious carbon“ handeln, welcher bei XPS-Messung öfter als Artefakt auftritt (Kapitel 6.2.2.). Der Peak bei 286,696 eV gibt gewisse Rätsel auf, weil er eigentlich für eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe eines Carbonsäureesters spricht. Leider befindet sich aber kein Carbonsäureester in der Rezeptur.

Der dritte und letzte Peak bei 288,456 eV könnte ein weiterer Hinweis für das Vorhandensein von Carboxylaten sein, da dieser Peak dem Kohlenstoffatom in einer Carboxylgruppe entspricht.

Es ist daher äußerst außergewöhnlich, dass man in vielen Spektren typische Hinweise für das Vorhandensein von Calciumcarbonat findet, nur das Vorhandensein vom Kohlenstoffatom des Carbonat-Anions lässt sich durch dieses XPS-Spektrum nicht zu 100% beweisen.

### 3.4.6. RAMAN-Spektroskopie

#### 3.4.6.1. Glasplatte

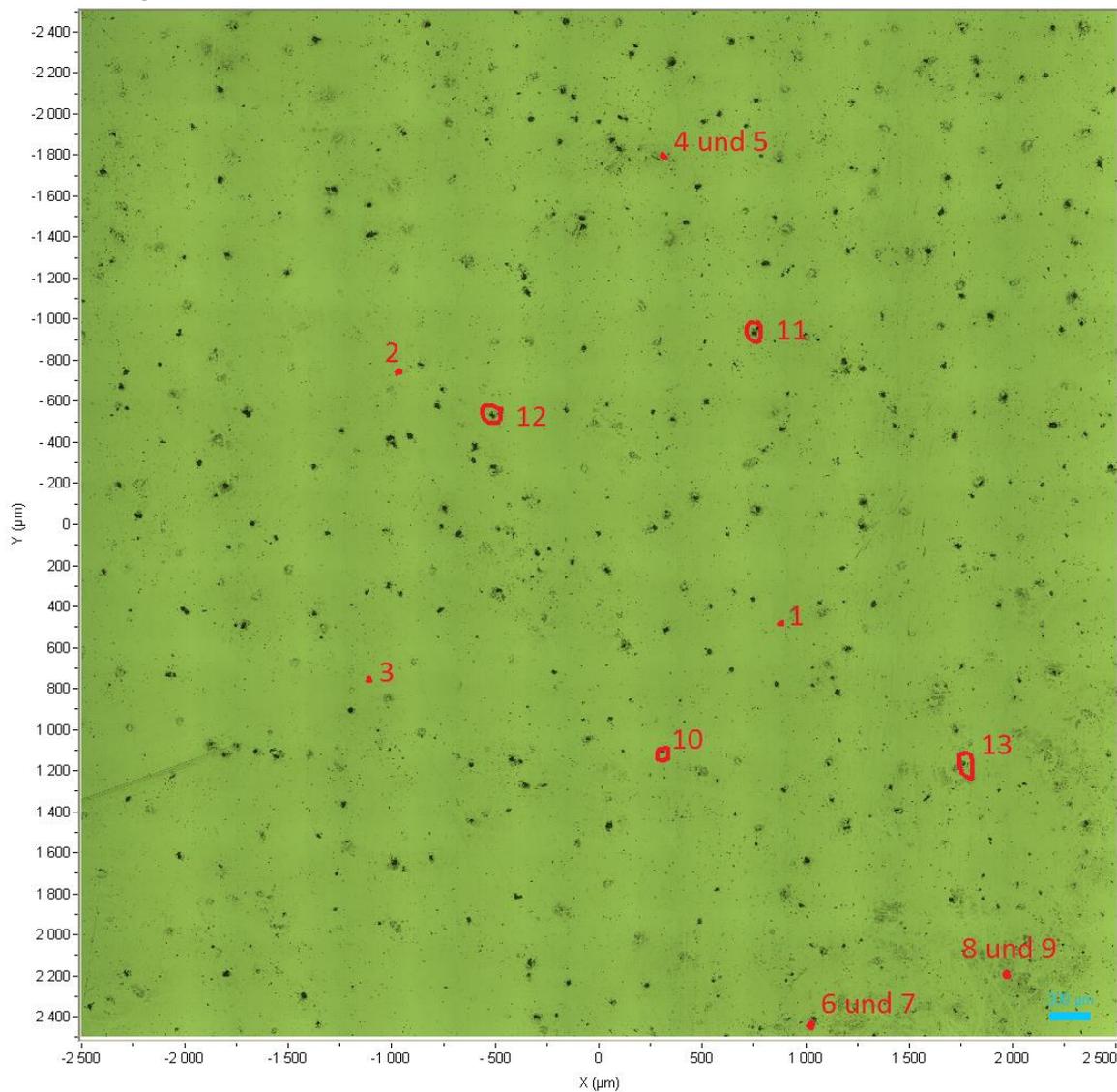


Abbildung 79: Übersicht der gemessenen Stellen

Folgende Stellen wurden anhand des Lichtmikroskopbildes für die Untersuchung am Raman-Spektroskop ausgewählt: 3 leere Stellen [1, 2, 3] (um den Hintergrund durch das Substrat abzubilden); 3 Stellen mit Rückständen [4, 6, 8] und 3 hellere Stellen (vermutlich dickere vom gleichen Material) und mittelbar in der Nähe [5, 7, 9]; 3 Flecken [10, 11, 12] und eine besonders dicke Stelle [13];

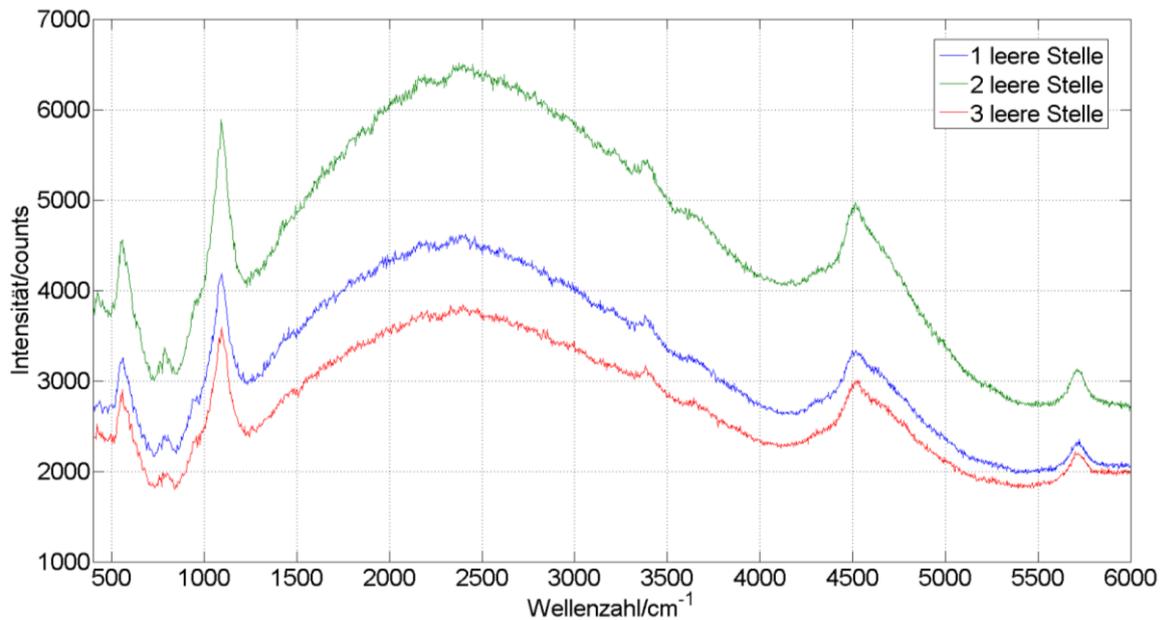


Abbildung 80: Spektren der leeren Stellen [1, 2, 3]

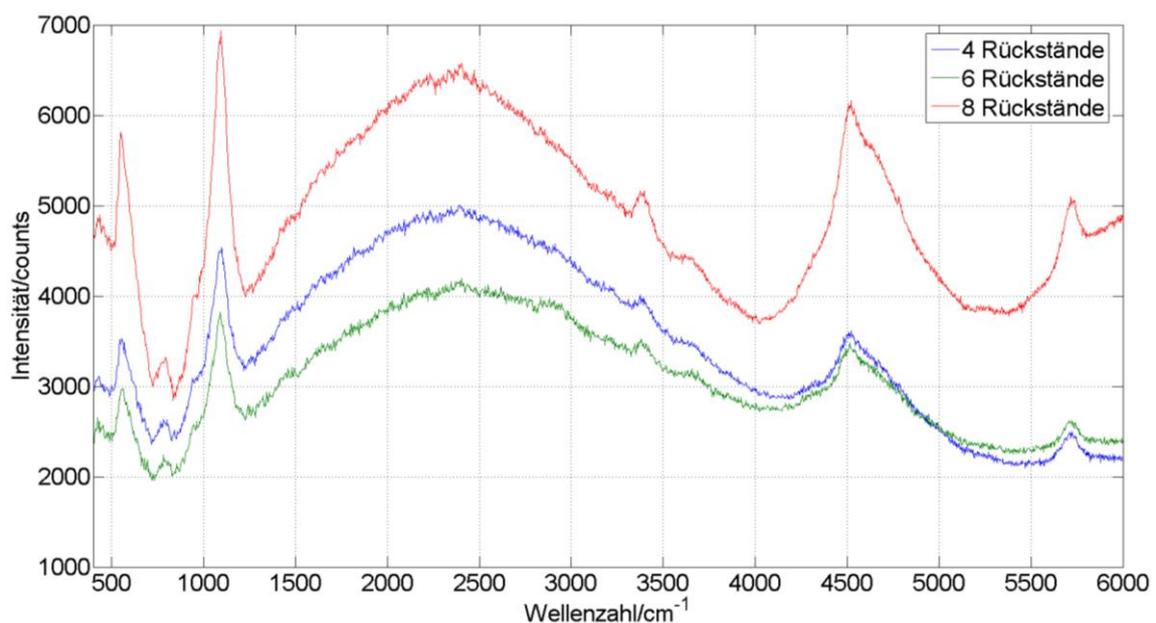


Abbildung 81: Spektren der Rückstände bei 4, 6, 8

Die Banden der Rückstände entsprechen den Banden des Substrates. Die Schicht dürfte daher zu dünn gewesen sein. Daher wurden weitere Messungen [5, 7, 9] an hellen Punkten unmittelbar in der Nähe dieser Rückstände gemessen (es wird vermutet, dass es sich dabei um dickere Stellen des gleichen Materials handelt, sodass Banden des Materials eher detektiert werden können).

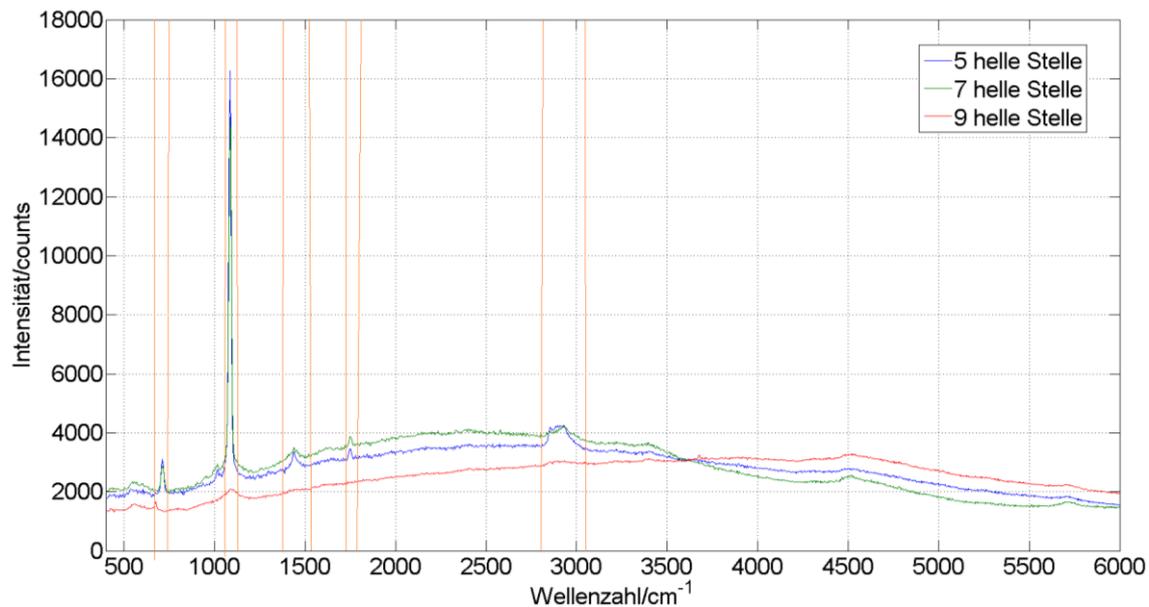


Abbildung 82: helle Stellen [5, 7, 9]

Banden die nicht im Substrat vorkommen sind im oberen Spektrum orange markiert worden.

Die erhaltenen Peaks wurden mit denen der Literatur verglichen.

Tabelle 31: Peakinterpretation

Peaks [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Interpretation
~ 700	$\nu_4$ -symmetrische $\text{CO}_3$ - Deformationsschwingung
~ 1080	$\nu_1$ -symmetrische $\text{CO}_3$ -Streckschwingung
~ 1430	$\nu_3$ -asymmetrische $\text{CO}_3$ -Streckschwingung
~ 1750	$\nu_1 + \nu_4$
2800 - 2950	Entsprechen $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_3$ -Gruppen

Abgesehen vom Peak um  $2900 \text{ cm}^{-1}$  entspricht das gesamte Spektrum dem des Calciumcarbonats ( $\text{CaCO}_3$ ). Es handelt sich also bei dem Rückstand um kleine Kalkkristallite. Der Hauptindikations-Peak für Calciumcarbonat wäre bei  $162$  und  $288 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen gewesen, aber dieser niedrige Bereich war aufgrund technischer Limitierung nicht möglich zu beobachten. Da aber im XPS bereits Calciumcarbonat nachgewiesen werden konnte, bedurfte es hier keines weiteren Beweises.

Da allerdings auch eine Peakanhäufung zwischen  $2800$  und  $2950 \text{ cm}^{-1}$  vorliegt, sind abgesehen vom Kalk auch andere Kohlenwasserstoffe (eventuelle Carboxylate) am Substrat entweder durch Physisorption oder durch Chemisorption gebunden.

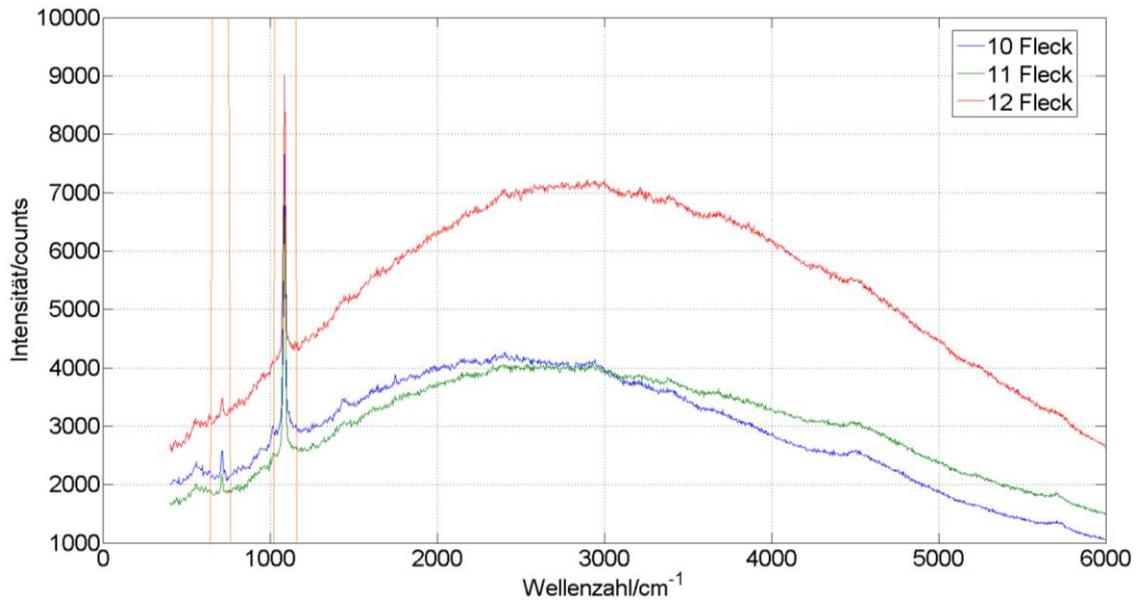


Abbildung 83: Flecken [10, 11, 12]

Banden, die nicht im Substrat vorkommen, sind wieder orange markiert. Das sind wiederum jene Banden, die dem Calciumcarbonat entsprechen.

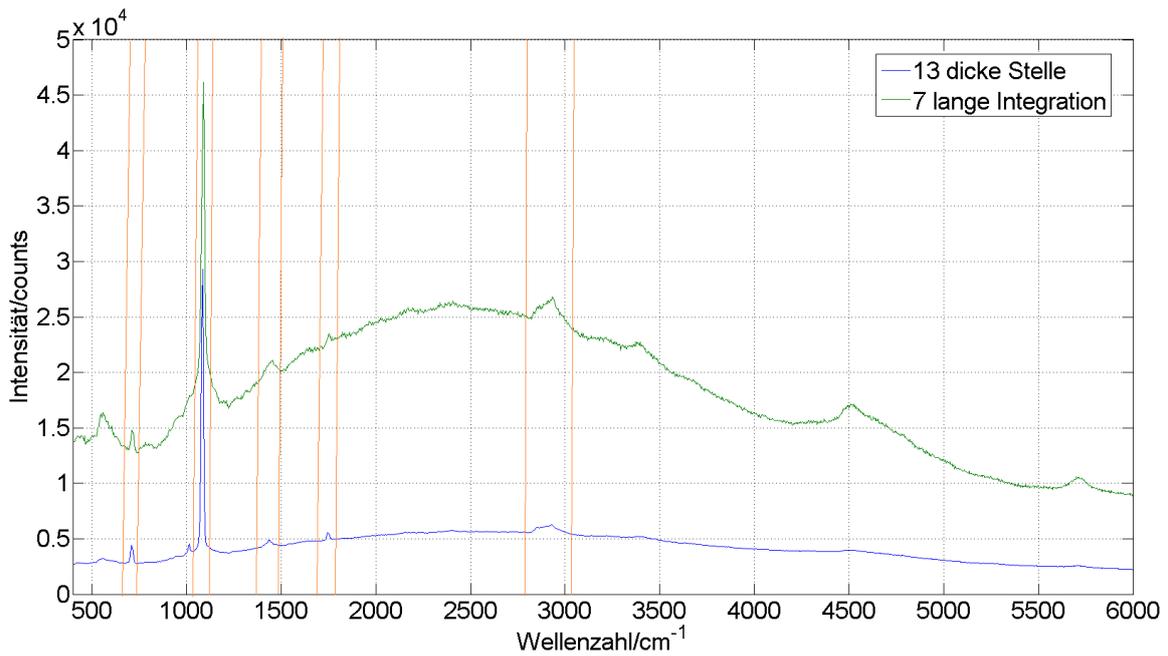


Abbildung 84: dicke Stellen [13] und Stelle 7 mit langer Integrationszeit

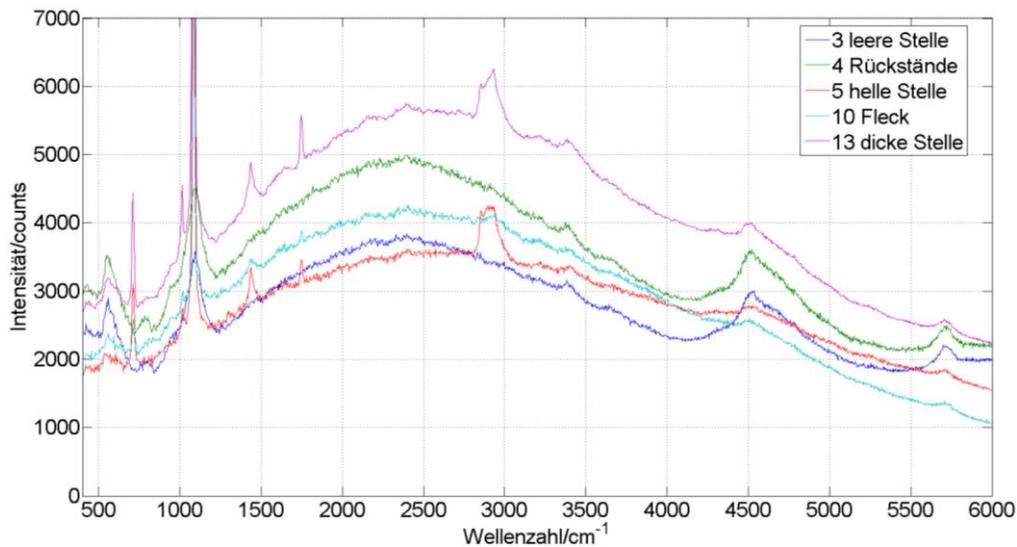


Abbildung 85: Vergleich ausgewählter Spektren

Wo messbar, stimmen die Banden, die nicht vom Substrat stammen, überein, wobei für die dünnen Rückstände die schmale starke Bande bei  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  vermutlich von der breiten Bande des Siliziumdioxid-Peaks der zwischen  $1000$  und  $1100 \text{ cm}^{-1}$  zu finden ist an der gleichen Stelle verdeckt wird.

### 3.4.6.2. Diskussion

Alle Rückstände auf der Probe haben sehr ähnliche Zusammensetzungen. Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich dabei um Kalk, der sich am Substrat entweder in Form einer dünnen Schicht adsorbiert hat. Die Peaks zwischen  $2800$  und  $2950 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen Kohlenwasserstoffen, was dafür spricht, dass sich auch noch andere Verbindungen an das Substrat adsorbiert haben können (z.B.: Carboxylate, Ketone, Alkane).

Weiters kann man aufgrund der Tatsache, dass die Spektren der „leeren Stellen“ und die der „Rückstände“ gleich aussehen, davon ausgehen, dass es sich dabei um Rückstände der ersten Glasschicht handelt, die sich einfach im Laufe der Waschzyklen abgebaut hat.

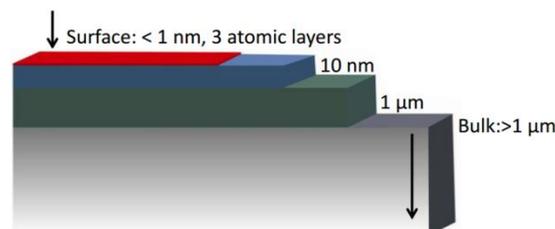


Abbildung 86: Schichtaufbau von Glas<sup>34</sup>

<sup>34</sup> Sokmen et al. Effects of Glass Surface Properties on Dishwashing Durability of Tableware Products, (28.04.2015)

### 3.4.7. Zusammenfassung Probe B

#### 3.4.7.1. Zusammenfassung Glasplatte

Speziell für diese Oberfläche wurden mehrere Analysemethoden durchgeführt. Einerseits mittels Elektronenmikroskopie, welche zur Bestimmung der optischen Oberflächenbeschaffenheit diente, und andererseits IR- & RAMAN-Spektroskopie sowie XPS, um chemische Informationen über die Oberflächenablagerungen zu erhalten.

Zunächst zur chemischen Analyse. Wie oben bereits beobachtet, konnten hauptsächlich 2 Hauptkomponenten des Belages nachgewiesen werden. Das sind zum einen Calciumcarbonat und zum anderen Carboxylate.

Der erste Hinweis für das Vorhandensein von Calciumcarbonat kam zum ersten Mal durch einen Peak im IR-Spektrum, und anschließend auch noch bei der XPS-Analyse durch die wichtigen Calciumpeaks, die genau den Bindungsenergien des Calcits entsprechen, und auch der Sauerstoffpeak, der dem Sauerstoffatom im Carbonatanion entspricht. Ein weiterer wichtiger Schritt zur Bestätigung des Vorhandenseins von Calciumcarbonat kam durch die Analyse der Oberfläche mittels RAMAN-Spektroskopie, welche an den hellen, kristallinen Stellen genau das Spektrum des Calciumcarbonats nachweisen konnte und somit die Existenz von Calcit bewiesen war.

Die zweite Hauptkomponente des Belags sind Carboxylate (welche zu 35% in der Formulierung enthalten sind), die ihren ersten Hinweis durch einen schwachen Peak im IR-Spektrum lieferten. In weiterer Folge konnte das Vorhandensein durch die XPS-Analyse bewiesen werden, da das gesamte Kohlenstoffspektrum dem eines Carboxylates entsprach. Leider kann keine Auskunft über die Lage der Carboxylatgruppen im Molekül gegeben werden, da man dafür eine NMR-Analyse machen müsste. Weiters waren im RAMAN-Spektrum 2 Peaks zu beobachten, welche den Alkylgruppen des Carboxylats entsprechen.

Außerdem wurde zuvor bereits beobachtet [19], dass Carboxylate (je nach Anzahl von Carboxylatgruppen) mit Calcitkristallen einen Komplex bilden.

Grundsätzlich kann angenommen werden, dass die Kalkoberfläche im Wasser bei einem pH-Wert zwischen 8 und 11 aus neutralen Stellen ( $-\text{CaOH}$  und  $-\text{CO}_3\text{H}$ ) und ionischen Stellen ( $-\text{Ca}^+$  und  $-\text{CO}_3^-$ ) bestehen und sie auch so komplexiert werden.

Carboxylate, die in der Dispersion gelöst sind, „kämpfen“ mit  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{OH}^-$  - Gegenionen um die Bindung zur  $-\text{Ca}^+$  - Stelle. Das Citratmolekül hat aufgrund der

Hydroxy-Gruppe, die es zusätzlich zur Komplexbildung den Vorteil, dass die anderen beiden Carboxylatgruppen, noch immer ein zweites  $\text{Ca}^{2+}$  - Ion komplexieren können. Es wurde auch beobachtet, dass, sobald der pH-Wert von 8,5 auf 10,5 erhöht wird, es zu einer Senkung der Adsorptionen von Carboxylaten kommt. Das liegt zum einen daran, dass bei einem höheren pH-Wert die Anzahl von  $\text{CO}_3^{2-}$  - Ionen ansteigt und sie auch schwieriger von der Oberfläche zu verdrängen sind. Es sinken daher bei einem erhöhten pH-Wert die Adsorptionen, weil keine  $-\text{Ca}^+$  - Stellen mehr zur Verfügung stehen, verursacht durch ansteigende Bindungen mit  $\text{CO}_3^{2-}$  - Ionen an dieser Stelle.

Kommt es nun aber zur Komplexbildung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions in Lösung, so entsteht ein Komplex der folgendermaßen aussieht:

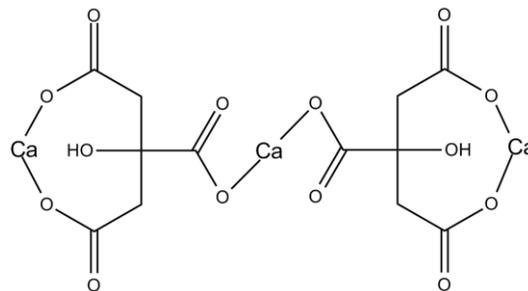


Abbildung 87: Tricalciumtricitrat

Das gebildete Tricalciumcitrat bringt gewisse Schwierigkeiten sich in Lösung zu halten, da es eine inverse Löslichkeit besitzt. Es löst sich also mit sinkender Temperatur, sowie sinkendem pH-Wert besser. Da die Waschlösung aber teilweise Temperaturen von bis zu  $65^\circ\text{C}$  und einen pH-Wert über 10 aufweist, scheint die Löslichkeit so gering zu sein, dass sich das Tricalciumcitrat an die Oberfläche adsorbiert, aber natürlich zusätzlich ein gewisser Anteil an Calciumcarbonat entsteht. Auch scheint es so, als ob sich Methylglycindiessigsäure (MGDA) an das Glas adsorbiert hat, welche als Komplexbildner in der Waschlösung fungiert und sich, sobald es im Überschuss vorliegt, an das bereits an das Glas adsorbierte Calciumcarbonat bindet.

Da speziell in dieser Rezeptur ein erhöhter Anteil an Methylglycindiessigsäure verwendet wurde, wäre es ratsam, den Anteil ein wenig herab zu setzen, um die Adsorption zu vermeiden, bzw. auch ein Additiv (wie zum Beispiel ein acryliertes und

sulphoniertes Copolymer) hinzuzufügen, welches die gebildeten Komplexe, seien es Carboxylate oder MGDA, gut dispergiert.

### 3.4.7.2. Zusammenfassung Kalikristallglas

Zusammenfassend kann man zum Belag auf dem Kalikristallglas sagen, dass ein Teil des Belages sicher Calciumcarbonat ausmachen wird, weil man in erster Linie auf dem Bild des Elektronenmikroskops die feinen, wenn auch nur wenigen, Kristallite sehen kann und auch im XPS ein für Calciumcarbonat typischer Peak erkennbar ist. Leider war es aber nicht möglich mittels IR-Spektroskopie ein ordentliches IR-Spektrum aufzunehmen, welches für den Beweis des Calciumcarbonats hilfreich gewesen wäre.

Weiters ist ein Peak, wenn auch nur sehr klein, im Phosphorspektrum der XPS-Analyse zu sehen, welcher nur den Phosphonaten entsprechen kann. Da im Tab keine Phosphate enthalten sind.

Das Kohlenstoffspektrum gibt Hinweise darauf, dass es sich bei dem doch sehr hohen Peak um adsorbierte Carboxylate handeln kann, da einerseits 2 Peaks dafür sprechen würden. Ob es sich nun um Citrate oder Polyacrylate handelt, kann man an diesem Punkt noch nicht sagen. Aber es ist aus der Arbeit von C. Geffroy et al.<sup>19</sup> bekannt, dass sich kleine Moleküle mit 2 oder mehr Carboxylgruppen, in wässriger Lösung an bereits ausgebildete Calcitkristalle adsorbieren können und komplexieren können, wie es in der folgenden Abbildung zu sehen ist.

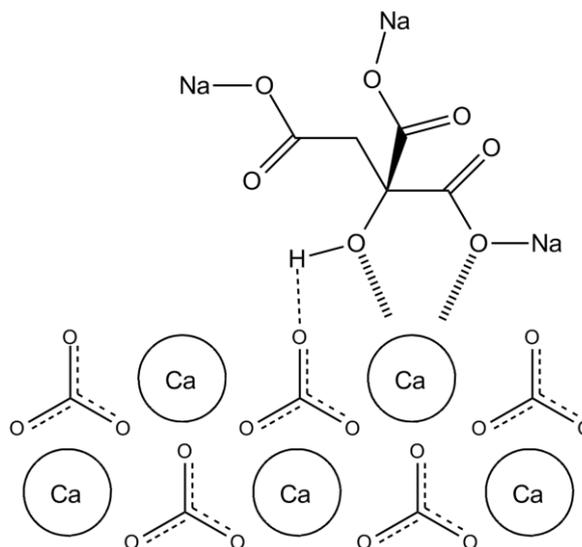


Abbildung 88: Komplexierungsmöglichkeit eines Carboxylates mit einer Hydroxylgruppe<sup>19</sup>

### 3.4.8. Rezepturverbesserung

Der Vorschlag die Konzentration an Methylglycindiessigsäure ein wenig zu reduzieren und dafür ein sulphoniertes und acryliertes Copolymer einzusetzen, wurde umgesetzt, und erneut auf Beläge getestet. Dabei sollte das Copolymer dafür sorgen, dass vor allem die gebildeten Komplexe gut dispergiert bleiben und zusätzlich dafür sorgen, dass sich der gelöste Schmutz nicht wieder reabsorbiert.

Das abgebildete Kalk-Natron-Glas entspricht der Glassorte, die in unserer Glasplatte auch eingesetzt wurde und gilt daher als gleichwertig. Das Bleikristallglas entspricht der gleichen Marke und Qualität, die auch in diesen Experimenten eingesetzt wurde.



Abbildung 89: Kalk-Natron-Glas nach 30 Spülzyklen



Abbildung 90: Bleikristallglas nach 30 Spülzyklen

Nach den 30 Spülzyklen stellte sich heraus, dass dieser „raue“ Belag fast gänzlich beseitigt werden konnte. Es lag daher wirklich am Dispergiervermögen der Waschlösung.

### 3.5. Probe C

#### 3.5.1. Produktbeschreibung

Da es sich hierbei um ein industrielles Forschungsprodukt handelt, können keine weiteren Informationen gegeben werden, als dass es sich dabei um ein phosphathaltiges *Multibenefit*-Geschirrspültab handelt.

#### 3.5.2. Spülungen und optische Auswertung

Die Probenvorbereitung und auch die anschließenden Waschzyklen erfolgten nach dem im Kapitel 3.1. genannten Prinzip. Speziell bei diesem Produkt fiel bereits nach 5 Waschzyklen auf, dass sich die Maschine messingartig eingefärbt hatte und sich die Verfärbung bis zum 8. Waschzyklus auf milchig blau verändert hatte. Nach 11 Waschzyklen war die Maschine irisierend blau, welche in weiterer Folge einen, wie in der Abbildung darunter zu sehen ist, grünen bzw. auch roten irisierenden Schleier bildete.

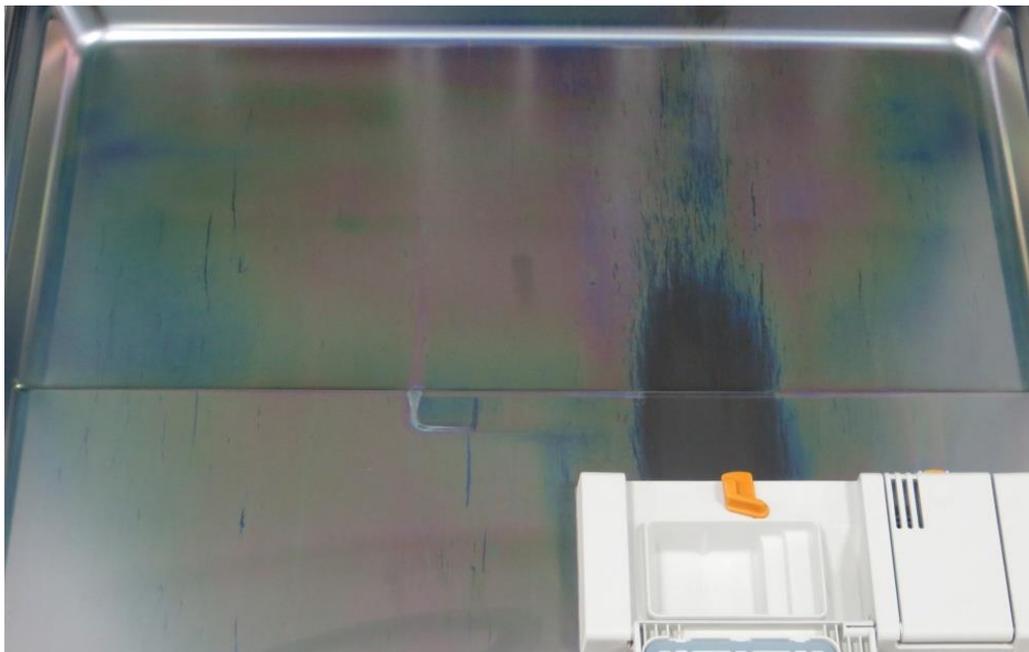


Abbildung 91: Maschine nach 30 Waschzyklen

Wie bereits vorher erwähnt, wurde das für die Analyse bestimmte Geschirr jeden 5., 15., 25. & 30. Waschzyklus in der Blackbox betrachtet, um das Wachstum gewisser Beläge dokumentieren zu können. Das Ergebnis ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Da sich bei dieser Probe über alle Glasoberflächen der gleiche Belag gebildet hatte, wurde zur späteren Analyse aufgrund der einfacheren Handhabung nur die Glasplatte gewählt.

Tabelle 32: Belagsbeurteilung nach 30 WZ von Probe C

Waschzyklen	Glasplatte (Fensterglas)
5	Einzelne Flecken
15	Gleichmäßiger Belag, rauh, matt
	stärkere Streifen & Flecken
25	Gleichmäßiger Belag, rauh, matt
	Farbiges Anlaufen, bzw. schimmern
30	Gleichmäßiger Belag, rauh, matt
	Farbiges Anlaufen, bzw. schimmern

Wie es in der Tabelle ersichtlich ist, summierte sich der Belag langsam auf, bis das gesamte Glas damit bedeckt war und auch ein irisieren zu beobachten war. Wie in den Abbildungen unten zu sehen ist, zieht sich der Belag über die gesamte Oberfläche, und wenn man das Glas in einem gewissen Winkel gegen das Licht hielt, war auch das Irisieren der Oberfläche zu sehen.



Abbildung 92: Oberfläche der Glasplatte nach 30 Waschzyklen



Abbildung 93: irisierender Effekt auf Glasplatte

### 3.5.3. Lichtmikroskopie

Speziell für diese Probe wurde zusätzlich zur nachfolgenden Elektronenmikroskopie die Glasoberfläche noch unter einem Lichtmikroskop beobachtet.

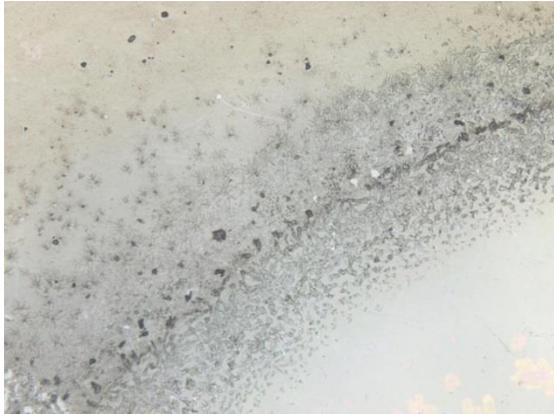


Abbildung 94: Auflagefläche Probe C

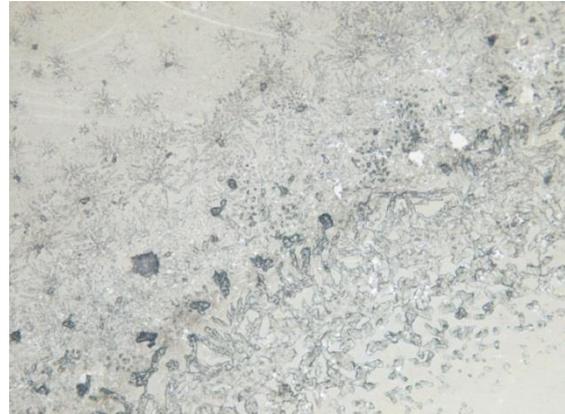


Abbildung 95: Auflagefläche Probe C

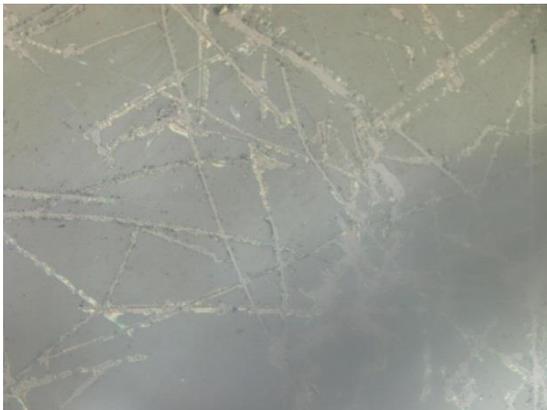


Abbildung 96: Oberfläche Probe C



Abbildung 97: Oberfläche Blank-Probe

Man kann anhand des Bildes der Auflagefläche sehr schön die Bildung kleiner Kristallite sehen, die sich sternförmig ausbreiten, aber erst in weiterer Folge genauer identifiziert werden konnten. Weiters ist an der Oberfläche der Glasplatte eine doch sehr dicke und gleichmäßig verteilte Schicht zu beobachten, welche zahlreiche Risse aufweist. Sie ist mit großer Sicherheit der Grund für die vollflächige Trübung.

Es wird angenommen, dass durch Herauslösen der Alkalimetalle aus dem Glas es zur Bildung einer Gelschicht kommt, welche in weiterer Folge die Korrosion inhibieren kann. Nachdem die Waschlösung aber relativ alkalisch ist, kommt es verlangsamt zur Netzwerkzerstörung im Glas, was zu den zahlreichen Rissen und auch zu den im REM gut sichtbaren übrigen „Glasresten“ führt.

### 3.5.4. Rasterelektronenmikroskopie

Durchführung erfolgte analog zu der in Kapitel 3.3.3. angeführten Weise.

#### 3.5.4.1. Glasplatte

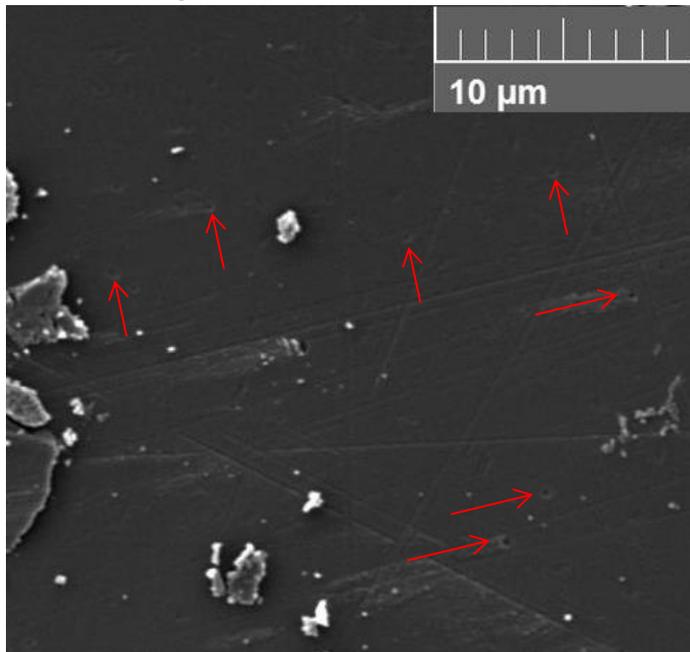


Abbildung 98: REM-Bild Glasplatte (5.000x)

SEM HV: 5.0 kV

WD: 8.78 mm

Det.: Sekundärelektronen

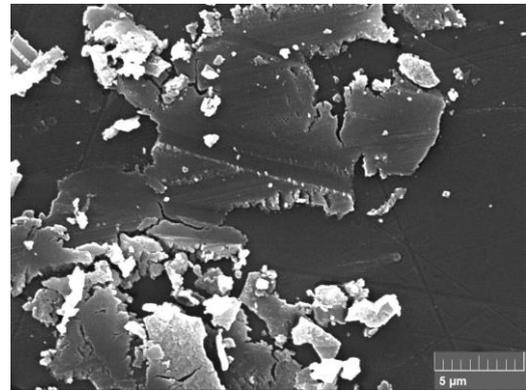


Abbildung 99: REM-Bild Glasplatte (10.000x)

SEM HV: 20.0 kV

WD: 7.94 mm

Det: Sekundärelektronen

Bei 5.000-facher Vergrößerung ist an der Oberfläche die bereits beginnende Punktkorrosion (rote Pfeile) zu sehen, die durch Herauslösen von Alkali- und Erdalkali-Ionen hervorgerufen wird.

Bei 10.000-facher Vergrößerung sieht man einerseits die kleineren Kristallite die beim Spülen entstanden sind, aber auch den gleichmäßig flächigen Belag, der durch die bereits fortgeschrittene Auflösung des Glasnetzwerks entstanden ist und die rissige Oberfläche Platz für die Adsorptionen anderer Salze bzw. Moleküle bietet.

Genauere Schlüsse über die detaillierten Strukturen der Verbindungen, die diesen Belag bilden, können noch nicht getroffen werden, da es sich um einen sehr flächigen Belag ohne große Merkmale handelt.

### 3.5.5. IR-Spektroskopie

Der nächste Schritt war die Analyse der Oberfläche der Glasplatte mittels IR-Spektroskopie und wurde analog zu Kapitel 3.3.4. durchgeführt.

## 3.5.5.1. Glasplatte

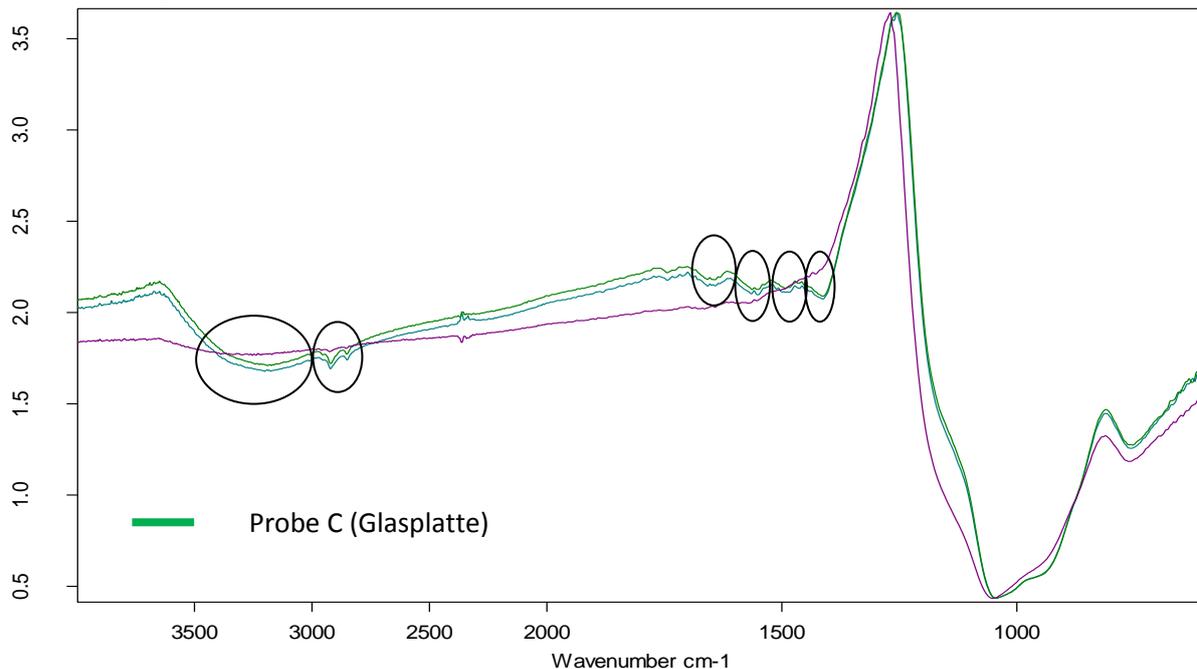


Abbildung 100: IR-Spektrum Probe C (Glasplatte)

Teilweise kommt es bei diesem Spektrum zu Peaküberlagerungen, sodass die Peaks nicht richtig abgelesen werden können.

Tabelle 33: Bandeninterpretation IR-Spektrum (Probe C)

Bande	Stärke	Strukturvorschläge	Schlüsse
1410	m	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1410 – 1450 Carbonat-Anion
1625	w	-R-C(O)-N-R'R''	1630 – 1680 tertiäre Amide ((C=O)-Streckschw.
2825	w	-CH <sub>2</sub> -	Normalerweise 2-3 Banden; (C-H)-Valenzschwingungen
2900			
3000 – 3500	m	C-O-H	2800 – 3500 (O-H)-Streckschwingung 1000 – 1075 (C-O)-Streckschw. (nicht sichtbar)

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird bestätigt, dass es sich bei dem Belag an dieser Oberfläche um ein Carbonat-Salz handelt. Ob es nun CaCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub> ist, kann man an diesem Punkt noch nicht festlegen. Sichtbar ist allerdings auch ein für eine Hydroxy-Gruppe typischer Peak zwischen 3000 & 3500 cm<sup>-1</sup>, der allerdings vielen Inhaltsstoffen entsprechen kann.

Der Bereich zwischen  $1400$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich vieler Aminosäuren, was auf unvollständige Schmutzentfernung hindeuten würde, welche eventuell auch an dem flächigen Belag schuld ist.

### 3.5.6. Röntgenphotoelektronenspektroskopie<sup>23</sup>

#### 3.5.6.1. Glasplatte

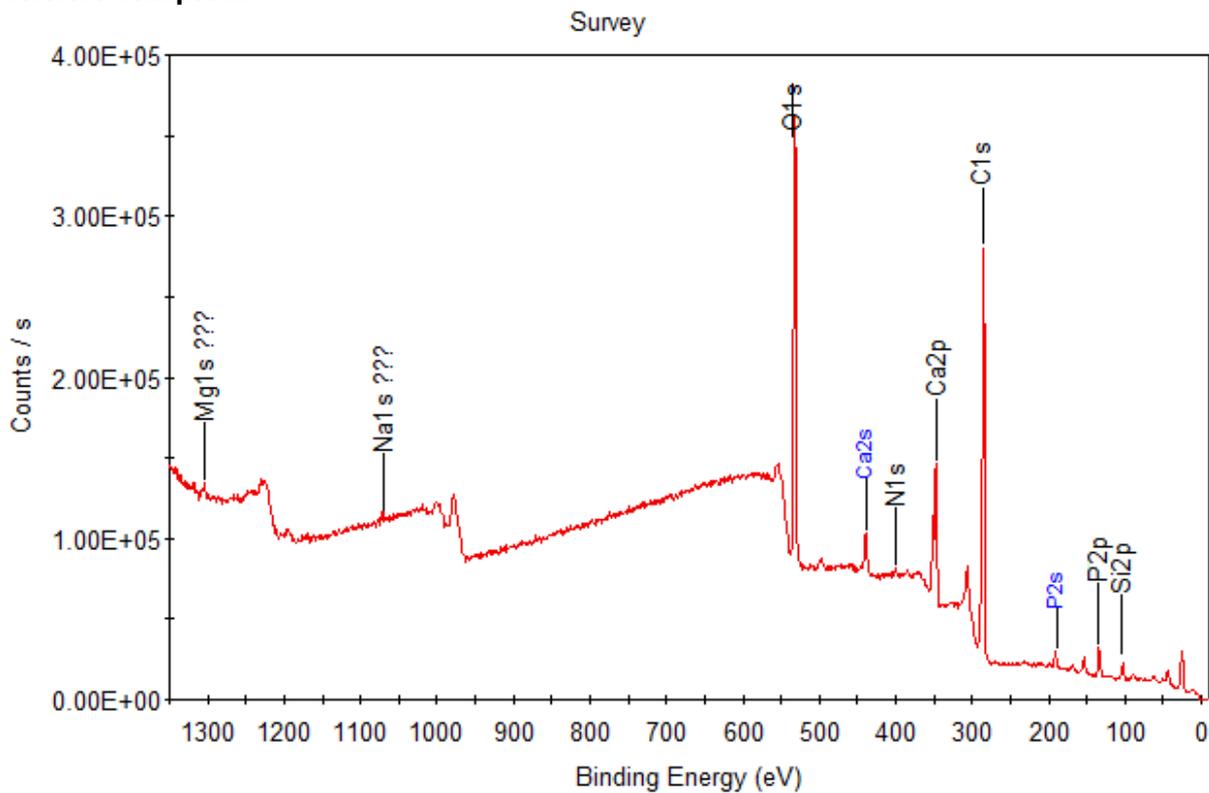


Abbildung 101: Survey-spektrum Probe C (Glasplatte)

Das Übersichtsspektrum ist nachfolgend dargestellt. Deutlich sichtbar ist der relativ hohe Calcium-Peak, der für einerseits einen erhöhten Kalkgehalt oder für, an die Oberfläche adsorbiertes, komplexiertes Calcium stehen kann. Weiters ist ein etwas erhöhter Phosphorgehalt zu sehen.

### 3.5.6.1.1. Sauerstoff

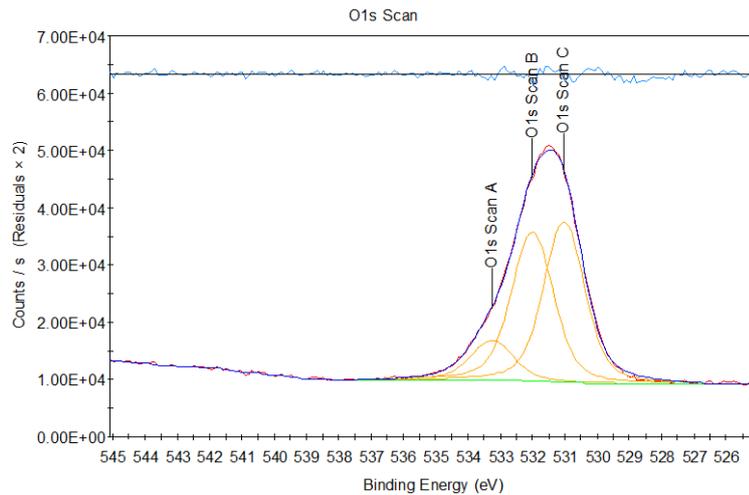


Tabelle 34: Bindungsenergien Sauerstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
Scan A	533,262	6921,49
Scan B	532,002	26031,13
Scan C	531,021	28110,73

Abbildung 102: O 1s Scan Probe C (Glasplatte)

Das Spektrum beinhaltet 3 Peaks von denen der erste Peak eine Bindungsenergie von 531,021 eV zeigt. Diese Bindungsenergie entspricht dem in einem Triphosphatmolekül enthaltenen Sauerstoffatom, welches keine Brücken zwischen den Phosphoratomen ausbildet. Bzw. kann auch mit einer Bindungsenergie von 531,400 eV Calciumpyrophosphat in Betracht gezogen werden.

Die Bindungsenergie von 532,002 eV entspricht der eines nicht-brückenbindenden Sauerstoffatoms des Siliziumdioxids im Glas.

Auch die Bindungsenergie von 533,262 eV entspricht einem brückenbindenden Sauerstoffatom im Siliciumdioxid.

### 3.5.6.1.2. Natrium

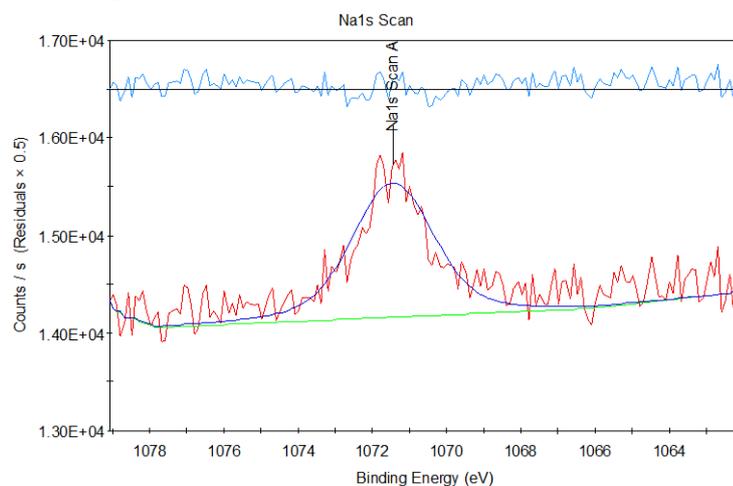


Tabelle 35: Bindungsenergien Natrium

Peak	BE (eV)	counts/s
Scan A	1071,443	1374,71

Abbildung 103: Na 1s Scan Probe C (Glasplatte)

Die Bindungsenergie von 1071,197 eV entspricht dem im Glas enthaltenen Na<sub>2</sub>O.

### 3.5.6.1.3. Calcium

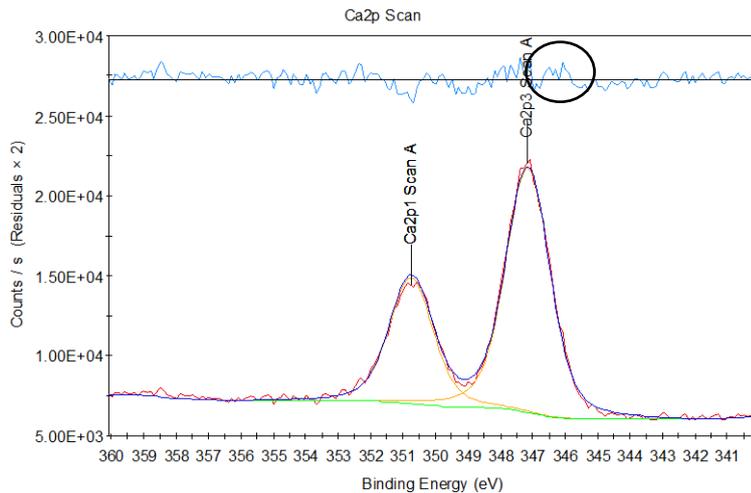


Tabelle 36: Bindungsenergien Calcium

Peak	BE (eV)	counts/s
Ca 2p1	350,800	-
Ca 2p3	347,148	15298,94

Abbildung 104: Ca 2p Scan Probe C (Glasplatte)

Die beiden Peaks bei 347,148 eV und 350,800 eV entsprechen, wie bereits von Sosulnikov et al. beobachtet wurde, dem Bindungsenergien des Calciumcarbonats. Auch der Shift zwischen Ca 2p1 und Ca 2p3 deckt mit 3,6 eV genau den Bindungsenergieshiftbereich des Calciumcarbonats ab. Dies bestätigt das Vorhandensein von Calciumcarbonat an der Oberfläche, wie es bereits sowohl unter dem Mikroskop, als auch im IR-spektrum zu sehen war.

Wenn man die „fitting“-Linie betrachtet, fällt auf, dass ein Peak bei 347,500 eV noch hineinpassen könnte (wie in der Abbildung ersichtlich ist), aber bei der Auswertung leider nicht hinzugefügt wurde. Diese Energie würde der Bindungsenergie von Calciumpyrophosphate entsprechen.

### 3.5.6.1.4. Silicium

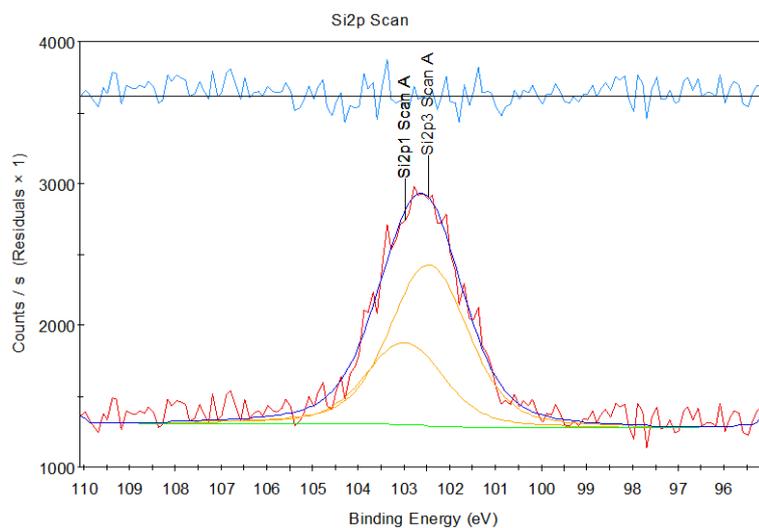


Tabelle 37: Bindungsenergien Silicium

Peak	BE (eV)	counts/s
Si 2p1	103,000	-
Si 2p3	102,455	1134,96

Abbildung 105: Si 2p Scan Probe C (Glasplatte)

Die Bindungsenergien des Siliciums entsprechen denen des Siliciumdioxids im Glas.

### 3.5.6.1.5. Phosphor

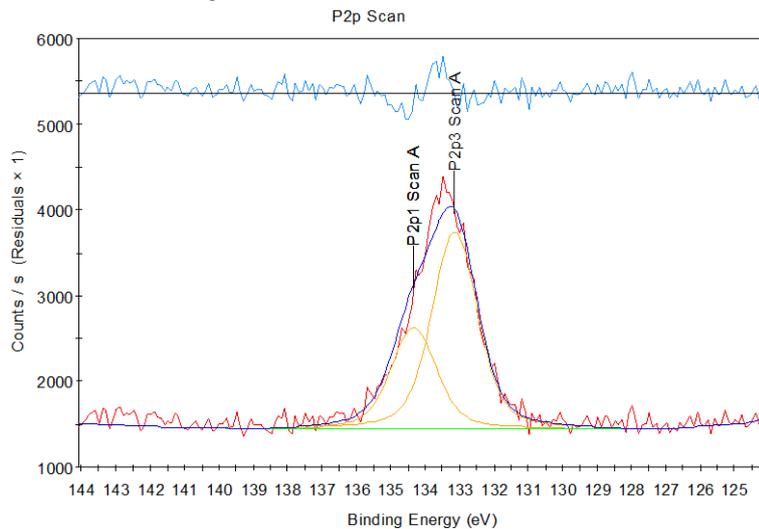
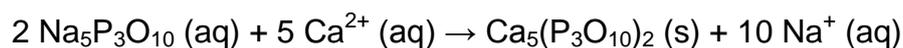


Tabelle 38: Bindungsenergien Phosphor

Peak	BE (eV)	counts/s
P 2p1	134,400	-
P 2p3	133,134	2289,09

Abbildung 106: Phosphor 2p Scan Probe C (Glasplatte)

Wie bereits oben mehrfach beobachtet, entsprechen ein paar Peaks den Bindungsenergien von Phosphaten. Hierbei muss beachtet werden, dass, wie bereits erwähnt, bei herkömmlichen phosphathaltigen Geschirrspültabs meist Natriumtripolyphosphat verwendet wird. Da die Peak aber den Bindungsenergien von Natriumtripolyphosphat nicht entsprechen, sondern eher Calciumpyro- & orthophosphat, liegt der Verdacht nahe, dass es sich dabei um ein so genanntes „underbuilt“-System handelt. Es lag also oftmals Calcium im Überschuss vor, was zur Bildung des unlöslichen Salzes Calciumtripolyphosphat führte.



Dieses Salz ist allerdings nicht besonders stabil und hydrolysiert zu Calciumpyrophosphat und Calciumorthophosphat.

Die Bindungsenergien von 133,130 eV und 134,400 eV würden dem des Calciumpyrophosphat entsprechen.

### 3.5.6.1.6. Kohlenstoff

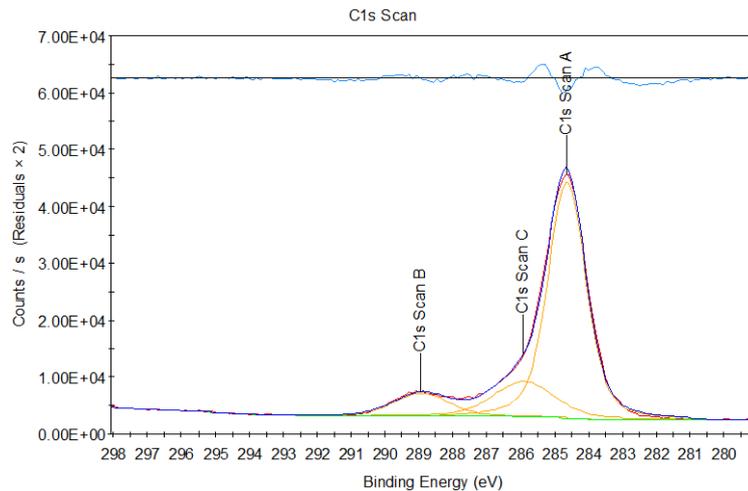


Tabelle 39: Bindungsenergien Kohlenstoff

Peak	BE (eV)	counts/s
C-A	284,633	41492,65
C-B	288,919	4046,54
C-C	285,894	6149,97

Abbildung 107: C 1s Scan Probe A (Glasplatte)

Das Kohlenstoffspektrum dieser Probe gibt das typische Bild eines Polycarboxylats wieder. Die Bindungsenergie von 284,633 eV entspricht einerseits dem „adventitious carbon“ (Kapitel 6.2.2.), welcher bei der XPS-Messung öfter als Artefakt auftritt, andererseits kann es sich dabei aber auch um eine Verbindung handeln, die einfache  $-CH_2-$  bzw.  $-CH_3$ -Gruppen beinhaltet. Allerdings ist es durch Variationen in der fitting-line zu Abweichungen im Bereich von 284 – 286 eV gekommen. Es weist den Peak bei 285,894 eV auf, welcher für die Arylgruppe steht, die direkt zur Carboxylgruppe verbunden ist. Und es enthält den Peak bei 288,919 eV, der für das Kohlenstoffatom in der Carboxylgruppe steht.

Der Peak bei 288,919 eV könnte auch ein Hinweis für das Carbonat-Anion sein, denn der typische Carbonat-Peak liegt bei 289,3 eV  $\pm$  0,6 eV.

Leider lässt sich aufgrund des Kohlenstoffspektrums nur relativ wenig über mögliche gebundene Kohlenwasserstoffe sagen. Hierfür müsste man noch weitere Methoden, wie zum Beispiel RAMAN-Spektroskopie, in Erwägung ziehen.

### 3.5.7. Zusammenfassung Probe C

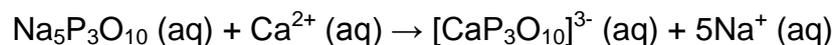
#### 3.5.7.1. Zusammenfassung Glasplatte

Optisch war nach den 30 Spülgängen eine Irideszenz der Glasoberfläche zu beobachten, was auf eine fortgeschrittene Korrosion der Glasoberfläche hindeutete. Man konnte unter dem Rasterlektronenmikroskop auch sehr gut die Punktkorrosion sehen, die zum Teil sicher zum Irisieren beigetragen hat. Ein weiterer wichtiger Grund für das Trüben der Oberfläche war auch die Auflösung des Glasnetzwerkes, das nach den 30 Waschzyklen doch schon deutlich fortgeschritten war.

Wie im Survey-Scan der XPS-Analyse doch deutlich zu sehen ist, hat sich Calciumcarbonat an der Glasoberfläche angelagert, aber wurde teilweise in seinem Wachstum gehindert. Weiters gibt es viele Hinweise für das Vorhandensein von Phosphaten. In erster Linie dürfte es sich (dadurch dass zu wenig Phosphat in der Rezeptur eingesetzt ist) dabei um Calciumpyrophosphat handeln, das sich durch Hydrolyse von Calciumtripolyphosphat gebildet hatte und an der Glasoberfläche auskristallisierte.

Über Kohlenwasserstoffe kann nur wenig Auskunft gegeben werden, da speziell bei dieser Probe nur sehr wenig vorhanden war und man aus IR-Spektroskopie und XPS nur wenig Informationsmaterial erhalten konnte. Es kann dennoch die Annahme getroffen werden, dass es sich dabei um Tenside handelt, welche Alkyl- und Ethergruppen enthalten.

Mein Vorschlag wäre es, die Konzentration des Natriumtripolyphosphates noch ein wenig anzuheben, um dem Thresholdeffekt zu erreichen. Denn dann kristallisiert nicht mehr das Calciumtripolyphosphat aus, sondern es bildet sich dann ein löslicher 1:1  $[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$  Komplex, der sich dann nicht mehr an die Oberfläche bindet.



### 3.5.8. Rezepturverbesserung

Auch hier wurde mein Vorschlag die Phosphatkonzentration anzuheben angenommen, und wurde auch sogleich auf Beläge getestet. Dabei wurde der Test gleich durchgeführt, wie er hier bereits detailliert beschrieben wurde.



Abbildung 108: Kalk-Natron-Glas nach 30 Spülzyklen

Wie zu sehen ist, konnte das komplette Eintrüben der Glasoberfläche verhindert werden, wodurch meine Theorie des „underbuilt“-Systems bestätigt wird.

## **4. Ausblick auf zukünftige Arbeiten**

Die in dieser Arbeit angewandten Analysemethoden, wie XPS, REM oder auch Raman zeigen, dass sie speziell für die Analyse von Geschirrspülrückständen gut geeignet sind und grundsätzlich in der Entwicklung bzw. Verbesserung solcher Produkte eingesetzt werden können, um auch den Entwicklungsprozess zu beschleunigen. In zukünftigen Arbeiten kann man durchaus auch Analysemethoden wie AFM oder EDX in Betracht ziehen, da sie auch sehr wichtige Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit liefern können. Zusätzlich kann mit diesen Methoden die Analyse von anderen Plastik- oder Metalloberflächen erprobt werden, da sich darauf andere Beläge bilden können.

## **5. Zusammenfassende Betrachtung**

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der analysierten Proben bzw. der verschiedenen Oberflächen nochmals überblicksmäßig zusammengefasst.

### **5.1. Zusammenfassung Probe A**

#### **5.1.1. Zusammenfassung Bleikristallglas**

Am Bleikristallglas konnte ein „kondensartiger“ Belag festgestellt werden, der unter dem Elektronenmikroskop bereits erste Schlüsse auf vorhandenes Calciumcarbonat ziehen ließ. Weiters war der Abbau der obersten Glasschicht sehr gut zu beobachten, der, verursacht durch den alkalischen Angriff, sicherlich auch für die trübe Erscheinung des Glases verantwortlich ist. Der alkalische Angriff konnte insofern bestätigt werden, da der Natriumgehalt im Vergleich zur Blank-Probe um das fast 8-fache gesunken ist.

Im IR-Spektrum konnte die Adsorption von Calciumcarbonat nochmals bestätigt werden. Mittels XPS fiel auch ein besonders hoher Anteil an Phosphor auf, der daher rührt, dass das System „underbuilt“ ist, und so Calcium-Ionen im Überschuss vorliegen. Diese bilden dann mit Phosphat das unlösliche Salz Calciumtripolyphosphat. Dieses Salz ist aber nicht stabil und hydrolysiert zu Calciumpyrophosphat und Calciumorthophosphat, welche wasserunlöslich sind. Daher der hohe Anteil an Phosphor im Spektrum.

Da zu wenig Phosphat eingesetzt wurde, liegt es auch nahe, dass es deswegen auch zur vermehrten Kristallisation von Calciumcarbonat gekommen ist.

### 5.1.2. Zusammenfassung Glasplatte

Nach den Spülgängen konnte an dieser Glasoberfläche ein sich über die ganze Oberfläche ziehender, trüber Belag zu sehen sein. Unter dem Elektronenmikroskop stellte sich heraus, dass es sich dabei um die oberste Glasschicht handelte, die gerade abgebaut wurde. Aufgrund des Austauschs von größeren Ionen, wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ , mit Wasserstoffionen, kam es zu Spannungen in der Oberfläche, die zu kleinen Kratern führten.

Mögliche andere Ablagerungen konnten mittels IR-Spektroskopie nicht festgestellt werden.

## 5.2. Zusammenfassung Probe B

### 5.2.1. Zusammenfassung Glasplatte

An dieser Oberfläche konnten 2 Hauptkomponenten nachgewiesen werden, welche zum einen Calciumcarbonat, und zum anderen Polycarboxylate sind. Die Analyse mittels XPS zeigte, dass die Calciumpeaks und die Sauerstoffpeaks genau den Bindungsenergien des Calcits entsprechen. Auch konnte durch die Analyse der Oberfläche mittels RAMAN-Spektroskopie, die Adsorption von Calciumcarbonat nachgewiesen werden.

Die zweite Hauptkomponente des Belags sind Carboxylate (welche zu 35% in der Formulierung enthalten sind), die ihren ersten Hinweis durch einen schwachen Peak im IR-Spektrum lieferten. In weiterer Folge konnte das Vorhandensein durch die XPS-Analyse bewiesen werden, da das gesamte Kohlenstoffspektrum dem eines Carboxylats entsprach. Außerdem wurde zuvor bereits beobachtet [19], dass Carboxylate (je nach Anzahl von Carboxylatgruppen) mit Calcitkristallen einen Komplex bilden.

Das gebildete Tricalciumcitrat hat gewisse Schwierigkeiten sich in Lösung zu halten, da es eine inverse Löslichkeit besitzt. Es löst sich also mit sinkender Temperatur, sowie sinkendem pH-Wert besser. Da die Waschlösung aber teilweise Temperaturen von bis zu  $65^\circ\text{C}$  und einen pH-Wert über 10 aufweist, scheint die Löslichkeit so gering zu sein, dass sich das Tricalciumcitrat an die Oberfläche adsorbiert, aber natürlich zusätzlich ein gewisser Anteil an Calciumcarbonat entsteht.

Auch scheint es so, als ob sich Methylglycindiessigsäure (MGDA) an das Glas adsorbiert hat.

### 5.2.2. Zusammenfassung Kalikristallglas

Ein Teil dieses Belages macht Calciumcarbonat aus, da man in erster Linie auf dem Bild des Elektronenmikroskops die feinen, wenn auch nur wenigen, Kristallite sehen kann, und auch im XPS ein für das Calciumcarbonat typischer Peak erkennbar ist. Weiters ist ein Peak, wenn auch nur sehr klein, im Phosphorspektrum der XPS-Analyse zu sehen, welcher nur den Phosphonaten entsprechen kann. Da im Tab keine Phosphate enthalten sind.

Das Kohlenstoffspektrum gibt Hinweise darauf, dass es sich bei dem doch sehr hohen Peak um adsorbierte Carboxylate handeln kann. Ob es sich um Citrate oder Polyacrylate handelt, kann man an diesem Punkt nicht sagen.

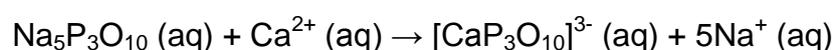
### 5.3. Zusammenfassung Probe C

#### 5.3.1. Zusammenfassung Glasplatte

Optisch war nach den 30 Spülgängen eine Irideszenz der Glasoberfläche zu beobachten, was auf eine fortgeschrittene Korrosion der Glasoberfläche hindeutete. Man konnte unter dem Rasterelektronenmikroskop auch sehr gut die Punktkorrosion sehen, die zum Teil sicher zum Irisieren der Oberfläche beigetragen hat. Ein weiterer wichtiger Grund für das Trüben der Oberfläche war auch die Auflösung des Glasnetzwerkes, das nach den 30 Waschzyklen doch schon deutlich fortgeschritten war.

Wie im Survey-Scan der XPS-Analyse doch deutlich zu sehen ist, hat sich Calciumcarbonat an der Glasoberfläche abgelagert, wurde aber teilweise in seinem Wachstum gehindert. Weiters gibt es viele Hinweise für das Vorhandensein von Phosphaten. In erster Linie dürfte es sich (dadurch dass zu wenig Phosphat in der Rezeptur eingesetzt ist) dabei um Calciumpyrophosphat handeln, das sich durch Hydrolyse von Calciumtripolyphosphat gebildet hatte und an der Glasoberfläche auskristallisierte.

Mein Vorschlag wäre es, die Konzentration des Natriumtripolyphosphates noch ein wenig anzuheben, um dem Thresholdeffekt zu erreichen. Denn dann kristallisiert nicht mehr das Calciumtripolyphosphat aus, sondern es bildet sich dann ein löslicher 1:1  $[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$  Komplex, der sich dann nicht mehr an die Oberfläche bindet.



## 6. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: 2-dimensionales Modell eines Natriumsilikatglases .....	2
Abbildung 2: Ionenaustausch im sauren Milieu .....	3
Abbildung 3: alkalischer Angriff der Glasstruktur .....	3
Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der Auslaugung und der Auflösung der Glasstruktur .....	3
Abbildung 5: Linienkorrosion .....	5
Abbildung 6: partielle Glastrübung .....	6
Abbildung 7: vollflächige Glastrübung .....	6
Abbildung 8: Temperaturprofil einer Geschirrspülmaschine .....	8
Abbildung 9: Struktur von Trinatriumcitrat .....	10
Abbildung 10: Calciumkomplexierung .....	11
Abbildung 11: Reaktion zu Calciumtripolyphosphat .....	11
Abbildung 12: Strukturformel Polycarboxylat .....	12
Abbildung 13: ohne Polycarboxylat, .....	12
Abbildung 14: mit Polycarboxylat, .....	12
Abbildung 15: Strukturformel Alkylpolyglycosid .....	14
Abbildung 16: Strukturformel Fettalkoholethoxylat .....	14
Abbildung 17: Schwellungskinetik von Stärkegelen in Waschlösung bei 50°C. Swelling degree entspricht dem Verhältnis zwischen geschwellenem und ungeschwellenem Stärkegelgewicht. Waschlösungen bei pH 12,5 (asteriks), 12 (geschlossene Quadrate), 11,1 (Kreise), 10,0 (Dreiecke), und 8,0 (offene Quadrate) .....	15
Abbildung 18: Illustration der Benetzung .....	16
Abbildung 19: Illustration der Haftungsverminderung .....	17
Abbildung 20: Illustration des Ablösens des Schmutzes .....	17
Abbildung 21: Illustration des Schmutztragevermögens der Tenside .....	18
Abbildung 22: Kristallwachstumshemmung durch Polycarboxylate .....	20
Abbildung 23: Komplexierungsschemata des Trinatriumcitrates .....	21
Abbildung 24: enzymatisch katalysierte Hydrolyse von Peptidketten .....	21
Abbildung 25: Reaktionsmechanismus der Proteinhydrolyse .....	22
Abbildung 26: Perhydrolytische Reaktion von TAED .....	23
Abbildung 27: (A) Bleichung durch ein Perhydroxylanion, und (B) Bleichung durch ein Peroxysäureanion .....	24
Abbildung 28: Austrittstiefen charakteristischer Signale .....	25
Abbildung 29: Emission eines 1s Photoelektrons .....	27
Abbildung 30: Beispiel eines XPS-Survey-Spektrums .....	28
Abbildung 31: Beispiel eines Ca-Spektrums .....	29
Abbildung 32: Arten der Molekülschwingungen .....	31
Abbildung 33: Termschema zur Wechselwirkung von monochromatischer Strahlung mit Molekülen .....	32
Abbildung 34: Belag des Weinglases .....	35
Abbildung 35: Belag der Glasplatte .....	35
Abbildung 36: REM-Bild Weinglas (500x) .....	36
Abbildung 37: REM-Bild Weinglas (10.000x) .....	36
Abbildung 38: Calcit .....	36
Abbildung 39: REM-Bild Glasplatte (1.000x) .....	37
Abbildung 40: REM-Bild Glasplatte (5.000x) .....	37
Abbildung 41: IR-Spektrum Probe A (Glasplatte) .....	39

<i>Abbildung 42: Survey-spektrum Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	40
<i>Abbildung 43: O 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	41
<i>Abbildung 44: Na 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	42
<i>Abbildung 45: Ca 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	42
<i>Abbildung 46: Si 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	43
<i>Abbildung 47: Phosphor 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	43
<i>Abbildung 48: C 1s Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	44
<i>Abbildung 49: Survey-Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	45
<i>Abbildung 50: O 1s Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	45
<i>Abbildung 51: Na 1s Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	46
<i>Abbildung 52: Ca 2p Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	47
<i>Abbildung 53: Si 2p Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	47
<i>Abbildung 54: P 2p Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	48
<i>Abbildung 55: N 1s Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	48
<i>Abbildung 56: C 1s Scan Probe A (Glasplatte)</i> .....	49
<i>Abbildung 57: Glasplatten-Oberfläche (10.000-fache Vergrößerung)</i> .....	51
<i>Abbildung 58: Belag des Weinglases</i> .....	53
<i>Abbildung 59: Belag der Glasplatte</i> .....	53
<i>Abbildung 60: REM-Bild Glasplatte (500x)</i> .....	54
<i>Abbildung 61: REM-Bild Glasplatte (5.000x)</i> .....	54
<i>Abbildung 62: REM-Bild Kalikristallglas (500x)</i> .....	55
<i>Abbildung 63: IR-Spektrum Probe B (Glasplatte)</i> .....	56
<i>Abbildung 64: IR-Spektrum Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	57
<i>Abbildung 65: Survey-Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	58
<i>Abbildung 66: O 1s Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	59
<i>Abbildung 67: Na 1s Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	59
<i>Abbildung 68: Ca 2p Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	60
<i>Abbildung 69: Si 2p Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	61
<i>Abbildung 70: N 1s Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	61
<i>Abbildung 71: C 1s Scan Probe B (Glasplatte)</i> .....	62
<i>Abbildung 72: Survey-spektrum Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	63
<i>Abbildung 73: O 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	63
<i>Abbildung 74: Na 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	64
<i>Abbildung 75: Ca 2p Scan Probe A (Bleikristallglas)</i> .....	64
<i>Abbildung 76: Si 2p Scan Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	65
<i>Abbildung 77: Phosphor 2p Scan Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	65
<i>Abbildung 78: C 1s Scan Probe B (Kalikristallglas)</i> .....	66
<i>Abbildung 79: Übersicht der gemessenen Stellen</i> .....	67
<i>Abbildung 80: Spektren der leeren Stellen [1, 2, 3]</i> .....	68
<i>Abbildung 81: Spektren der Rückstände bei 4, 6, 8</i> .....	68
<i>Abbildung 82: helle Stellen [5, 7, 9]</i> .....	69
<i>Abbildung 83: Flecken [10, 11, 12]</i> .....	70
<i>Abbildung 84: dicke Stellen [13] und Stelle 7 mit langer Integrationszeit</i> .....	70
<i>Abbildung 85: Vergleich ausgewählter Spektren</i> .....	71
<i>Abbildung 88: Schichtaufbau von Glas</i> .....	71
<i>Abbildung 89: Tricalciumtricitrat</i> .....	73

Abbildung 90: Komplexierungsmöglichkeit eines Carboxylates mit einer Hydroxylgruppe <sup>19</sup> .....	74
Abbildung 91: Kalk-Natron-Glas nach 30 Spülzyklen .....	75
Abbildung 92: Bleikristallglas nach 30 Spülzyklen.....	75
Abbildung 93: Maschine nach 30 Waschzyklen.....	76
Abbildung 94: Oberfläche der Glasplatte nach 30 Waschzyklen.....	77
Abbildung 95: irisierender Effekt auf Glasplatte .....	77
Abbildung 96: Auflagefläche Probe C.....	78
Abbildung 97: Auflagefläche Probe C.....	78
Abbildung 98: Oberfläche Probe C.....	78
Abbildung 99: Oberfläche Blank-Probe .....	78
Abbildung 100: REM-Bild Glasplatte (5.000x) .....	79
Abbildung 101: REM-Bild Glasplatte (10.000x) .....	79
Abbildung 102: IR-Spektrum Probe C (Glasplatte) .....	80
Abbildung 103: Survey-spektrum Probe C (Glasplatte) .....	81
Abbildung 104: O 1s Scan Probe C (Glasplatte).....	82
Abbildung 105: Na 1s Scan Probe C (Glasplatte).....	82
Abbildung 106: Ca 2p Scan Probe C (Glasplatte).....	83
Abbildung 107: Si 2p Scan Probe C (Glasplatte) .....	83
Abbildung 108: Phosphor 2p Scan Probe C (Glasplatte).....	84
Abbildung 109: C 1s Scan Probe A (Glasplatte) .....	85
Abbildung 110: Kalk-Natron-Glas nach 30 Spülzyklen .....	86

## 7. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung einiger Glassorte <sup>1</sup> .....	2
Tabelle 2: Typische Tabzusammensetzungen.....	9
Tabelle 3: Belagsbeurteilung nach 30 WZ von Probe A .....	34
Tabelle 4: Bandeninterpretation Probe A (Bleikristallglas) .....	38
Tabelle 5: Bindungsenergien Sauerstoff.....	41
Tabelle 6: Bindungsenergien Natrium .....	42
Tabelle 7: Bindungsenergien Calcium.....	42
Tabelle 8: Bindungsenergien Silicium .....	43
Tabelle 9: Bindungsenergien Phosphor .....	43
Tabelle 10: Bindungsenergien Kohlenstoff.....	44
Tabelle 11: Bindungsenergien Sauerstoff.....	45
Tabelle 12: Bindungsenergie Natrium .....	46
Tabelle 13: Bindungsenergien von Calcium.....	47
Tabelle 14: Bindungsenergien von Silicium .....	47
Tabelle 15: Bindungsenergien von Phosphor .....	48
Tabelle 16: Bindungsenergien von Stickstoff.....	48
Tabelle 17: Bindungsenergien von Kohlenstoff .....	49
Tabelle 18: Bandeninterpretation Probe A (Bleikristallglas) .....	56
Tabelle 19: Bindungsenergien Sauerstoff.....	59
Tabelle 20: Bindungsenergie Natrium .....	59
Tabelle 21: Bindungsenergien von Calcium.....	60
Tabelle 22: Bindungsenergien von Silicium .....	61
Tabelle 23: Bindungsenergien von Stickstoff.....	61

<i>Tabelle 24: Bindungsenergien von Kohlenstoff</i> .....	62
<i>Tabelle 25: Bindungsenergien Sauerstoff</i> .....	63
<i>Tabelle 26: Bindungsenergien Natrium</i> .....	64
<i>Tabelle 27: Bindungsenergien Calcium</i> .....	64
<i>Tabelle 28: Bindungsenergien Silicium</i> .....	65
<i>Tabelle 29: Bindungsenergien Phosphor</i> .....	65
<i>Tabelle 30: Bindungsenergien Kohlenstoff</i> .....	66
<i>Tabelle 31: Peakinterpretation</i> .....	69
<i>Tabelle 32: Belagsbeurteilung nach 30 WZ von Probe C</i> .....	77
<i>Tabelle 33: Bandeninterpretation IR-Spektrum (Probe C)</i> .....	80
<i>Tabelle 34: Bindungsenergien Sauerstoff</i> .....	82
<i>Tabelle 35: Bindungsenergien Natrium</i> .....	82
<i>Tabelle 36: Bindungsenergien Calcium</i> .....	83
<i>Tabelle 37: Bindungsenergien Silicium</i> .....	83
<i>Tabelle 38: Bindungsenergien Phosphor</i> .....	84
<i>Tabelle 39: Bindungsenergien Kohlenstoff</i> .....	85

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 124-130
- [2] Technische Universität Ilmenau; Versuch 5.1: hydrolytische Beständigkeit von Gläsern, 2012
- [3] Henning Klaus, Wasch- und Reinigungsmittel: Inhaltsstoffe - Eigenschaften und Formulierungen, 2006, S.105ff.
- [4] K.-P. Martinek et al. Glaskorrosion durch maschinelles Geschirrspülen, 78. Glastechnische Tagung, 2004
- [5] [http://www.aroundwine.co.uk/media/docs/glass\\_knowledge.pdf](http://www.aroundwine.co.uk/media/docs/glass_knowledge.pdf) (20.09.2015)
- [6] Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 171f
- [7] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000009/finish> (20.08.2015)
- [8] Dr. Josef Lukasser, Clearwhite Powerpointvortrag, 2014
- [9] Sonderdruck aus SÖFW-Journal, 124. Jahrgang, 1998
- [10] I. Johansson & P. Somasundaran, Handbook for Cleaning, 2007, Elsevier, S. 206 - 215
- [11] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 96f.
- [12] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 98

- [13] Hausthal, Hermann: Household Cleaning, Care, and Maintenance Products, Verlag für chemische Industrie, 2004, S. 53
- [14] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 44f.
- [15] I. Johansson & P. Somasundaran, Handbook for Cleaning, 2007, Elsevier, S. 204 - 206
- [16] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 90 + 100
- [17] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 65ff.
- [18] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000006/calgon> (20.08.2015)
- [19] C. Geffroy et al, Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water, 1999, S. 45-53
- [20] Günter Wagner, Waschmittel, Wiley-VCH, 2010, S. 98ff.
- [21] Hans Sejr Olsen et al., The Role of Enzymes in Modern Detergency, Journal of Surfactants and Detergents, 1998
- [22] Giulia O. Bianchetti et al., Bleaching systems in domestic laundry detergents: a review, RSC Advances, 2015, 65365 - 65384
- [23] Johan Börjesson, Dept. Applied Physics, SEM Scanning Electron Microscopy, 2006
- [24] [www.staff.tugraz.at/a.winkler/OF-Analytik-Teil1.pdf](http://www.staff.tugraz.at/a.winkler/OF-Analytik-Teil1.pdf) (15.10.2014)
- [25] Roger Smart et al, Department of Physics and Materials Science, University of Hong Kong, X-Ray Photoelectron Spectroscopy
- [26] [www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html?m=1](http://www.xpsfitting.com/2011/01/what-is-adventitious-carbon.html?m=1) (24.09.2015)
- [27] Hesse Manfred et al., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, 2005, S. 33,34,41
- [28] Günzler Helmut, IR-Spektroskopie, Wiley-VCH, 2003, S. 303f.
- [29] Kerstin Reiners, Sönke Bösch, Universität Oldenburg, Infrarot- und Ramanspektroskopie, 2003
- [30] Ming Ni et al., Differentiation of calcium carbonate polymorphs by surface analysis techn., 2014
- [31] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>

- [32] Stipp et al, Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED), 1991
- [33] Sosulnikov et al., x-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonate, 1991
- [34] Sokmen et al. Effects of Glass Surface Properties on Dishwashing Durability of Tableware Products, (28.04.2015)