

Name:

Datum:

## Fasern aus Cellulose: Herstellung von Kupferkunstseide

### Geräte

50 mL Schraubdeckelglas, Spatel, Messzylinder 25 mL, Tropfpipette, Magnetrührer, 2 Rührkerne, Spritze, Pasteurpipette, 250 mL-Becherglas, Glasstab, Pinzette

### Materialien

Schweizers Reagenz (Tetraamminkupfer(II)-Komplex  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ):  $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ , Ammoniak 20 %ig, Natronlauge 32 %ig, Watte aus Cellulose, Schwefelsäure 7 %ig, Wasser

### Sicherheitshinweise

Vorsicht! Schwefelsäure ist ätzend. Der Abfall muss neutralisiert werden. Handschuhe tragen. Kupferhaltige Lösungen werden gesammelt..

## Durchführung

### a) Herstellung des Schweizer Reagenz

1. 3,2 g Kupfersulfat werden in ein Schraubdeckelglas eingewogen und in 7,5 mL warmem Wasser gelöst.
2. Nach dem Abkühlen setzt man erst 12,5 mL Ammoniak, dann 2 mL Natronlauge dazu.

## Beobachtung

---

---

### b) Herstellung der Celluloselösung

1. 0,6 g Watte werden unter Rühren in Schweizer Reagenz gelöst. (Das Lösen dauert sehr lange. Am besten lässt man die Lösung über Nacht rühren.)
2. Fülle ca. 100 mL der Schwefelsäure in das Becherglas, sodass es ca. 2 cm hoch gefüllt ist. Rühre mithilfe eines Rührkerns so langsam, dass sich die Oberfläche gerade so im Kreis bewegt (ca. 150 U/min).
3. Zieh die Celluloselösung mit einer Spritze auf und fülle damit eine Pipette mit dünner Spitze.
4. Spritz die Celluloselösung langsam in das Schwefelsäure-Fällbad. Versuche den Anfang des Fadens mit einer Pinzette leicht zu ziehen.
5. Wenn sich die Fäden entfärbt haben, hole sie mithilfe des Glasstabs aus der Lösung und spüle sie kurz in einem Wasserbad.
6. Hänge sie anschließend zum Trocknen auf (möglichst unter leichter Spannung)
7. Versuche anschließend, die Fäden vorsichtig zu verstrecken.

## Beobachtung

---

---

## Erklärung

---

---

---

## Lehrerinformation

Das mengenmäßig bedeutendste Polymer auf der Erde ist Cellulose. Sie ist *der* nachwachsende Rohstoff. Sie sollte daher bei der Behandlung des Themenbereichs der Polymere nicht fehlen. Aufgrund ihrer hohen Stabilität ist sie experimentell schwer zugänglich, wenn Versuchsaufbau und eingesetzte Chemikalien innerhalb des für den Schulunterricht möglichen Rahmen bleiben sollen. Mit diesem Versuch können die SchülerInnen den Naturstoff Cellulose und seine Eigenschaften kennenlernen. Gleichzeitig erhalten sie einen Einblick in den technischen Ablauf des Spinnens im Fällbad.

Hinsichtlich des Zusammenhangs von Struktur und Eigenschaften bietet sich hier der Vergleich mit der ganz ähnlich gebauten und ebenso im Alltag präsenten Stärke an. Faser versus Korn – diese makroskopische Erscheinung lässt sich bis hinunter zur molekularen Struktur verstehen. Die Eigenschaften, insbesondere die Faserstruktur der Cellulose, ihr natürliche Funktion, ihre Verwendung für Textilien, steht nachvollziehbar dem Energiespeicher Stärke gegenüber, der Iod in seine Helices einlagert, besser wasserquellbar und -löslich ist, also schnell aufschließbar, um als Energielieferant zur Verfügung zu stehen.

Dazu sind verschiedene weiterführende Versuche denkbar, die jedoch nur für Schülerinnen in höheren Jahrgängen mit entsprechenden Vorkenntnissen geeignet sind. Hydrolyseversuche mit Stärke und Cellulose, und als Modelle für die alpha- und beta-Verknüpfungen Maltose und Cellobiose. Der Kontrollversuch mit den Disacchariden zeigt, dass beide Glucosidbindungen sauer spaltbar sind (z.B. mit 1M HCl bei 100 °C, Nachweis mit Fehling), bei den Polymeren aber nur die Stärke, während die Cellulose unter diesen Bedingungen nicht merklich angegriffen wird.

## Zum Versuch

### Fasern aus Cellulose: Herstellung von Kupferkunstseide

Der "kleine" Unterschied zwischen Stärke und Cellulose, einmal eine  $\alpha$ -1,4-glycosidische und einmal eine  $\beta$ -1,4-glycosidische Bindung zwischen den Glucoseeinheiten, führt zu großen Konsequenzen. Während Stärke durch Enzyme, die weit verbreitet sind, leicht abbaubar, teilweise sogar wasserlöslich ist, und auch als chemisch leicht umsetzbarer Rohstoff dient, ist Cellulose im Vergleich dazu "eine harte Nuss". Chemisch lässt sich Cellulose deutlich schwerer umsetzen und ist vor allen überhaupt nicht wasserlöslich, sondern nur mit wenigen nicht geläufigen Lösungsmitteln in Lösung zu bringen. Verursacht wird dieser große Unterschied in den Eigenschaften durch die unterschiedliche räumliche Orientierung der Glucoseketten.

Während die Amylose in der Stärke spiralförmig vorliegt, ist die Glucosekette in Cellulose linear gestreckt. Dadurch können sich die Ketten eng zusammenlagern, was zu maximalen intermolekularen Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken führt. Aus den zusammengelagerten parallelen Ketten können sich zunächst Fibrillen und daraus dann Fasern bilden (Abb. 1). Auf dieser molekularen Struktur beruht die hohe Festigkeit der Cellulose, wie man sie von Pflanzen kennt. Einige Pflanzen werden bereits seit langer Zeit speziell als Faserlieferanten für textile Produkte genutzt, wie z.B. Flachs für Leinen oder Baumwolle. Später wurden Eigenschaften und Qualität der Cellulosefasern durch chemische Umsetzungen noch verbessert (z. B. in Viskose).



Abb. 1: Struktur von Cellulose und ihre hierarchische Strukturbildung in Holz

### Erklärung zum Versuch "Fasern aus Cellulose: Herstellung von Kupferkunstseide"

Ein klassisches Lösungsmittel für Cellulose ist ammoniakalische Kupfer(II)hydroxid-Lösung. Das Reagenz wurde 1857 von SCHWEIZER entdeckt und nach ihm benannt, nach seinen Inhaltsstoffen wird es auch als Cuoxam (= Kupferoxidammoniak) bezeichnet. In der Lösung liegen Kupfer-Tetramin-Hydroxidkomplexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  vor, die dem Reagenz die tiefblaue Farbe verleihen. Wenn man nun Cellulose (Watte) in Schweizers Reagenz gibt, wird die Cellulose sehr langsam aufgelöst.

Der Kupfertetramin-Komplex reagiert bei dem vorhandenen hohen pH-Wert mit der Cellulose und bricht die Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Celluloseketten auf. Es findet hier ein Ligandenaustausch am Kupfer statt, wobei jeweils zwei  $\text{NH}_3$ -Liganden durch eine Glucoseeinheit der Cellulose verdrängt werden. Glucose kann als zweizähliger Ligand aufgefasst werden. Sie koordiniert hierbei über zwei benachbarte Hydroxygruppen unter Bildung von stabilen Chelatkomplexen. Somit werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen und innerhalb der Glucosemoleküle gespalten. Damit nimmt auch die Steifigkeit des Cellulosemoleküls und der Zusammenhalt der Cellulosestränge ab und die kristallinen Bereiche in der Cellulose werden langsam beweglich und verlieren ihre kristalline Ordnung. Die Cellulose löst sich als Kupfer-Cellulose-Komplex auf, wobei die verbleibenden Amino-Liganden die Löslichkeit der Komplexverbindung erheblich erhöhen (Abb. 2).

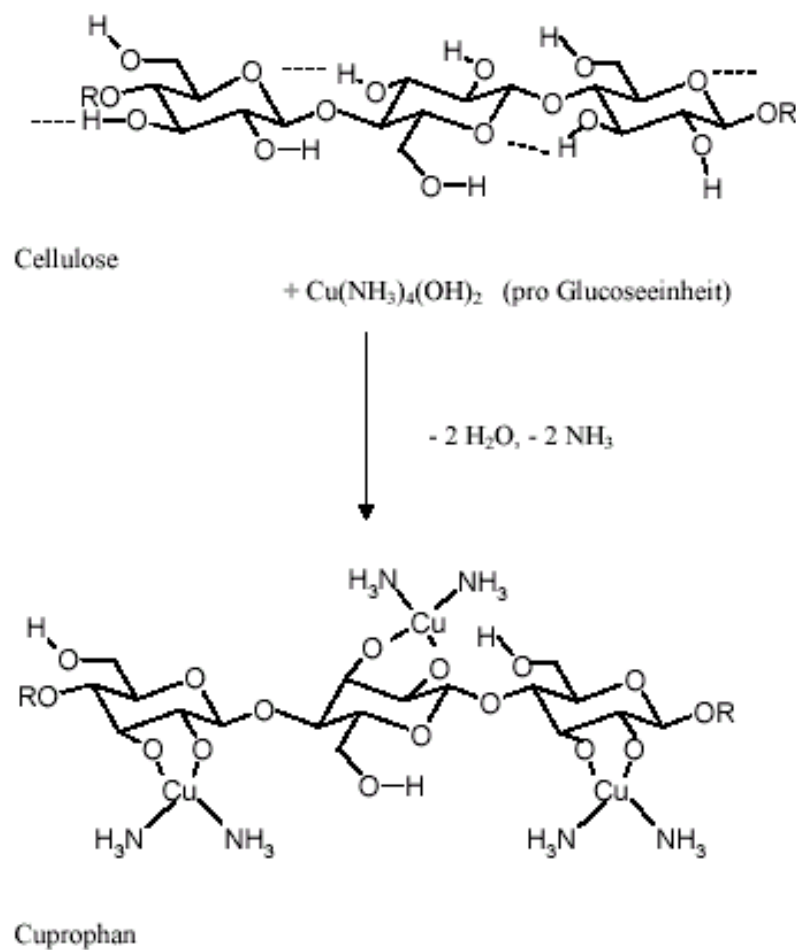


Abb. 2: Lösevorgang von Cellulose in ammoniakalischer Kupferhydroxidlösung

Wenn man nun diese Verbindung in das Fällungsbad mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt, werden die Alkoholatgruppen der Glucose wie auch die Amino-Liganden sofort wieder protoniert und verlieren damit die Möglichkeit, das Kupferion zu koordinieren.

Daraufhin löst sich das Kupferatom wieder von der Glucose und wird aus dem Komplex ausgewaschen. Die zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unter den Cellulosemolekülen bilden sich erneut aus, es entsteht wieder Cellulose. Diese Cellulose hat allerdings eine etwas andere Form und andere Eigenschaften als das Ausgangsprodukt Watte. Man spricht von Regeneratcellulose, wie sie auch in der Textilindustrie eingesetzt wird.

Im vorgestellten Versuch wird Watte als Cellulosequelle eingesetzt. Es ist darauf zu achten, dass handelsübliche Watte nicht immer aus Cellulose, sondern mitunter auch aus Polyester besteht. Viskosewatte ist ebenfalls nicht geeignet.

Der Lösungsprozess der Watte dauert mehrere Stunden, sodass dieser Schritt am Vortag erledigt werden muss. Der beginnende Prozess kann dann bei der Versuchsdurchführung nebenbei demonstriert werden. Dabei ist der Effekt der Farbveränderung von Schweizers Reagenz nach Zugabe der Ammoniaklösung gut zu beobachten.

Die entstehende Cellulose-Lösung ist recht viskos. Um sie in eine Spritze oder Pipette zu bekommen, sollte die Öffnung relativ groß sein. Die zur Fällung verwendete Spritze

oder Pipette sollte dagegen eine möglichst feine Spitze haben, um dünne Fäden zu erhalten. Dies gelingt entweder, indem man die Lösung mit einer Spritze größerer Öffnung in die Pipette füllt, oder nach dem Füllen der Spritze eine feine Nadel aufsetzt. Der in das Fällungsbad gedrückte Cellulosefaden entfärbt sich langsam von blau nach farblos. Der hergestellte Faden hat die Konsistenz einer weich gekochten Spaghetti. Das Aufwickeln des Fadens muss vorsichtig und in der gleichen Geschwindigkeit durchgeführt werden, wie das gleichzeitige Spritzen in das Fällungsbad. Dieser Vorgang erfordert viel Fingerspitzengefühl, damit der Faden nicht reißt.

Die im Fällbad ausfallenden Cellulosemoleküle ergeben keine feste Faser, aber wenn man sie sofort verstreckt, bevor sie noch entquollen ist, dann orientieren sich die regenerierten Cellulosefasern und können sich besser zu stabileren Fibrillen zusammenlagern. Im Verlauf des Trocknungsvorgangs wird der Cellulosefaden spröde.

*Anmerkung:* Im vorgestellten Versuch enthält das Fällungsbad 7 %ige Schwefelsäure. Diese kann man herstellen, indem man 6 mL konzentrierte Schwefelsäure langsam in 100 mL Wasser hinein tropft. Vorsicht: Spritzgefahr!