

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

68

Examensvortrag zum Thema

CELLULOSE

1. Zielsetzung und Einleitung
2. Aufbau der Cellulose
 - 2.1. Abbaureaktionen
 - 2.2. Die molekularen Bausteine der Cellulose und der Stärke als weiteres wichtiges Kohlenhydrat
3. Die Struktur der Cellulosefaser
4. Cellulose als Rohstoff technischer Verfahren

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Auswahl des Themas erfolgte aus zwei Gründen. Zum einen stellt Cellulose einen der wichtigsten Naturstoffe dar, zum zweiten bildet sie auch den Rohstoff für viele wichtige technische Verfahren, was die Beschäftigung mit der Chemie der Cellulose als sinnvoll erscheinen läßt.

Cellulose ist das am weitesten verbreitete Kohlenhydrat und die häufigste organische Substanz auf der Erde. Sie bildet den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände. Wir finden sie aber auch ebenso in niederen Pilzen, Bakterien und sogar einigen Tierstämmen, z.B. den Ascidien und den Tunicaten. Cellulose ist in der Natur einem ständigen Auf- und Abbau unterworfen, durchläuft also wie andere biologische Bausteine einen Kreisprozeß. Darüber hinaus bildet sie den Rohstoff für viele wichtige technische Produkte wie Zellstoff, Papier, Kunst- und Kleidungsstoffe, Lacke, Klebstoffe, Filme u.a.m.

Die für die Herstellung dieser Stoffe verwendete Cellulose wird aus zerkleinertem Holz durch Herauslösen des Lignins mit Natriumhydrogensulfat gewonnen und anschließend mit Chlorgas oder Hypochloritlauge gebleicht. Reine Cellulose kommt in der Natur nicht vor; die höchsten Anteile finden sich in der Baumwolle zu 95% und im Flachs zu 75%.

2. Aufbau der Cellulose

2.1. Abbaureaktionen

Zur Aufklärung der Struktur und des Aufbaus einer Substanz ist es sinnvoll, sie zu den molekularen oder atomaren Bausteinen abzubauen und diese zu identifizieren. Im folgenden sollen einige Versuche zum Abbau der Cellulose dargestellt werden.

68

Versuch 1a: Reaktion von Sägespänen mit konz. H_2SO_4

1b: Reaktion von Watte mit konz. H_2SO_4

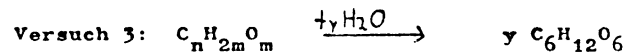
Bei Zugabe von konz. H_2SO_4 zu Sägespänen oder Watte, die nach dem später erläuterten Viskoseverfahren hergestellt wird und aus reiner Cellulose besteht, vollzieht sich ein Abbau der Cellulose. Neben höhermolekularen Verbindungen entstehen Kohlenstoff, durch seine schwarze Farbe identifizierbar, und Wasser. Aufgrund dieses Versuchsergebnisses bei Einwirkung starker Säuren auf Cellulose prägte man für eine große Gruppe von Verbindungen, zu denen auch dieser Naturstoff gehört, die Bezeichnung Kohlenhydrate, denen man die allgemeine Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O}_m$ zuschrieb. Um die molekularen Bausteine identifizieren zu können, müssen verdünnte Säuren angewendet werden. Durch verdünnte Laugen, z.B. 20% - ige NaOH, ist kein Abbau zu erzielen!

Versuch 2: Einwirkung von 20%-iger NaOH auf Watte. Demonstration der entstandenen Natroncellulose nach etwa 30 Minuten.

Hierbei entsteht lediglich nach einiger Zeit die sogenannte Natroncellulose, die im Gegensatz zu der unbehandelten stark gequollen erscheint (Auf den Chemismus wird weiter unten noch eingegangen werden).

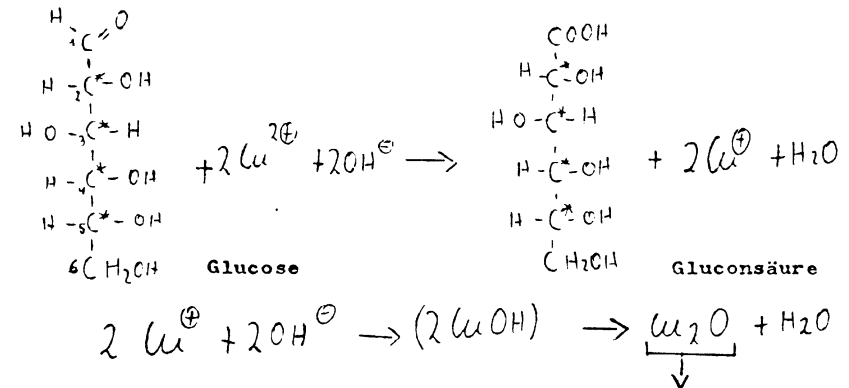
Auch sehr verdünnte Säuren führen bei Zimmertemperatur keine sichtbare Veränderung herbei, was leicht durch Zugabe einer 0,1 M Schwefelsäure zu etwas Watte demonstriert werden kann.

Erst bei Konzentrationen ab 2M/L und unter Kochen löst sich die Cellulose langsam auf, es entsteht in wenigen Minuten unter Hydrolyse neben anderen Abbauprodukten auch ein Monosaccharid, die Glucose:

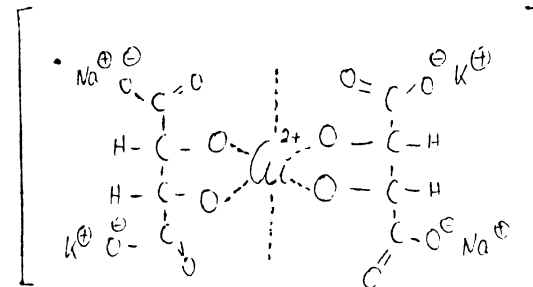


2.2. Die molekularen Bausteine der Cellulose und der Stärke als weiteres wichtiges Kohlenhydrat

Die auf obige Art hergestellte Glucose besitzt, wie die Darstellung in der Fischer-Projektion zeigt, als Polysaccharid sechs Kohlenstoffatome, ist also eine Hexose. Am C-Atom 1 befindet sich die Carbonylgruppe, während die Kohlenstoffatome 2 bis 5 Chiralitätszentren darstellen. Nach der Stellung der OH-Gruppe am C-Atom 5 liegt die D-Form der Glucose vor. Die Carbonylgruppe kann u.A. mit Fehling'scher Lösung, welche Cu^{2+} -Ionen enthält, in alkalischer Lösung zur Carboxylgruppe oxidiert werden. Aus Glucose entsteht so die entsprechende Gluconsäure:



Kupfertartratkomplex:



Das entstandene Cu fällt in alkalischer Lösung als rotes Cu₂O aus, so daß diese Reaktion als Aldehydnachweis dienen kann. Da unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls die Cu²⁺ - Ionen ausfallen würden, werden sie mit KNa- Tartrat in Lösung gehalten, der hierbei sich bildende Komplex hat wahrscheinlich die oben angegebene Struktur.

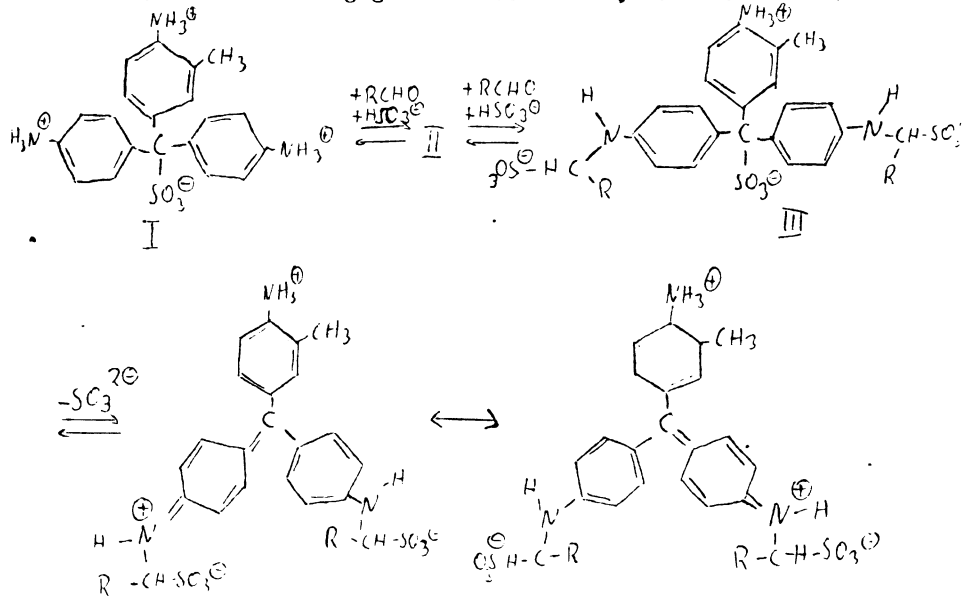
Zur Durchführung des Nachweises wird eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Fehling-'scher Lösung (Gesättigte KNa- Tartratlösung in 5%-iger NaOH sowie 0,5 M CuSO₄) versetzt und gekocht. Bei Anwesenheit eines Aldehyds fällt Cu₂O als roter Niederschlag aus.

Ausfall d. Aldehydprobe:

Versuch 4: a:	Glucoselösung	+
b:	Watte mit verd. H ₂ SO ₄ bei Zimmertemperatur	-
c:	Watte mit halbkon. H ₂ SO ₄ (heiß)	+

Das positive Testergebnis bei 4a und 4c kann als Beweis für die in der Lösung vorliegende freie Carbonylgruppe gelten.

Eine positive Reaktion wäre auch bei Zugabe von fuchsin-schwefliger Säure, eines weiteren Reagenz' auf Aldehyde, zu erwarten. Bei der Reaktion mit Formaldehyd entsteht nach dem unten angegebenen Mechanismus, der sich auf eine

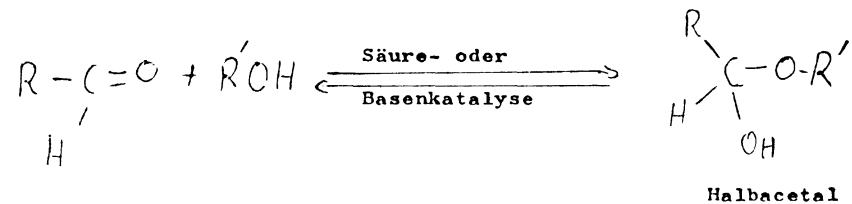


von Hörmann u.a. entwickelte Vorstellung stützt, wahrscheinlich ein disubstituiertes Zwischenprodukt II, welches nach Abspaltung der Sulfogruppe in das Endprodukt IV übergeht, das durch zwei mesomere Grenzformen dargestellt werden kann. und sich durch ein ausgedehntes π- Elektronensystem auszeichnet, das seine starke Farbigekeit erklären kann. Die Reaktion kann als eine Folge von Reaktionsschritten betrachtet werden, bei denen jeweils Produkte und Edukte miteinander im Gleichgewicht stehen.

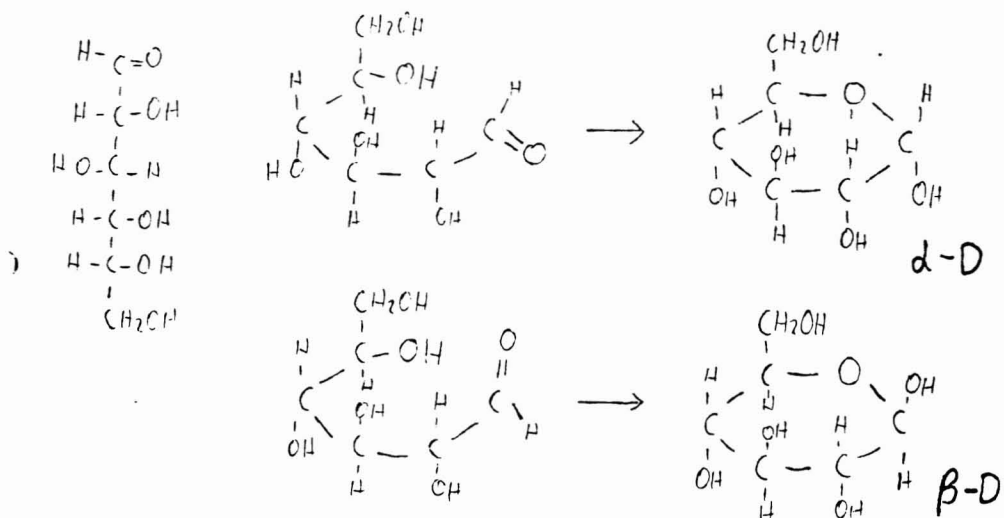
Versuch 5:	Testansatz:	Ausfall der Aldehydprobe:
	Fuchsin-schw. Säure	
	+ Formaldehyd	+(Violett-färbung)
	- Glucoselösung	Kurzfristig keine sichtbare Reaktion

Der Test fällt zwar mit Formaldehyd positiv aus (Violett-färbung), mit Glucoselösung aber zuerst negativ, es bildet sich lediglich nach einigen Minuten ein schwacher Farbton aus.

Für das Verständnis der unterschiedlichen Reaktion von Glucose mit Fehling-scher Lösung und fuchsin-schwefliger Säure ist der Hinweis auf folgende Reaktion wichtig: Aldehyde können mit Alkoholen unter Säure- oder Basenkatalyse

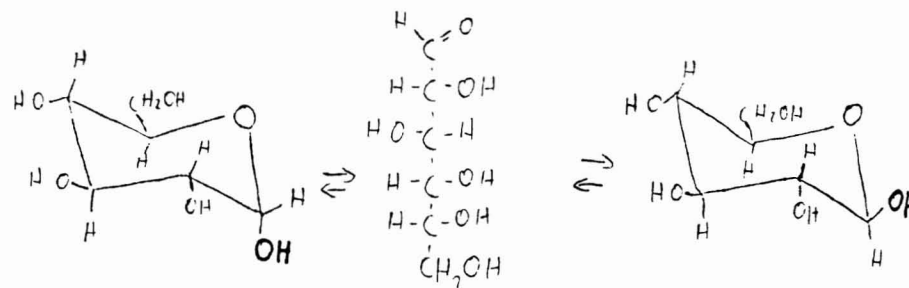


zu Halbacetalen reagieren, die keine Carbonylgruppe mehr besitzen. Die gleiche Reaktion vollzieht sich bei der Glucose intramolekular, es entsteht ein cyclisches Halbacetal:



Die Formen 2a und b leiten sich von der Kettenform 1 ab, zur deutlicheren Darstellung des Reaktionsmechanismus wurde diese gewinkelte Struktur gewählt. Bedingt durch die freie Drehbarkeit der Carbonylgruppe am C_1 -Atom entstehen so die α - und die β -D-Glucose. Diese beiden Anomere unterscheiden sich in der obigen Darstellung (Nach Haworth) an der unterschiedlichen Stellung der OH-Gruppen am C_1 -Atom. Im folgenden Bild sind die beiden Anomere in der wirklichkeitsnäheren Konformationsschreibweise, in der energie-günstigen Sesselform, aufgezeichnet. In der α -D-Glucose befindet sich die OH-Gruppe am C_1 -Atom in der axialen, in der β -Glucose in der Äquatorialen Position. Beide Isomere liegen in wässriger Lösung im Gleichgewicht vor, und

zwar über die in der Fischer-Projektion abgebildete offenkettige Aldehydform, deren Konzentration verschwindend klein ist. Mit Fehling-scher Lösung trat also deshalb eine positive Reaktion auf, da die "Aldehydform" laufend durch Oxidation aus dem Gleichgewicht entfernt wurde, während die Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure reversibel verläuft und so nur eine geringe Verfärbung erkannt werden konnte.



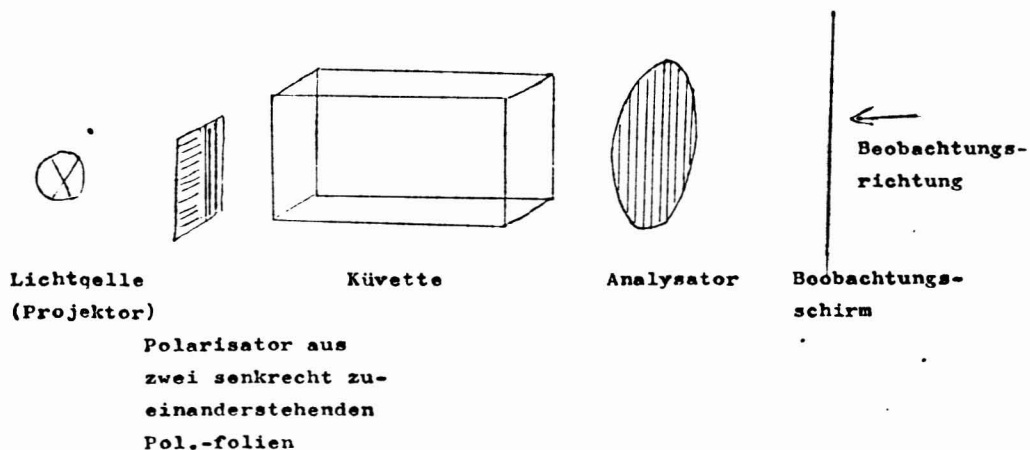
	α -D-Glucose	Aldehydform	β -D-Glucose
$[\alpha]_D^{20}$:	+112°		+18°
	Im Gleichgewicht: +52,7°		
	Anteil an der Gesamtkonzentration:		
	38%	< 0,1%	62%

α - und β -D-Glucose unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, z.B. in ihrem spezifischem Drehwinkel $[\alpha]_D^{20}$. Wenn α -D-Glucose in Wasser aufgelöst wird, beobachtet man unter den für den $[\alpha]_D^{20}$ -Wert vorgeschriebenen Bedingungen (Temp.=20°, Schichtdicke 10 cm, 1-molare Lösung, Messung mit der gelben Hauptlinie des von einer Natriumlampe ausgestrahlten Lichtes) einen Drehwert von +120°. Dieser Wert nimmt aber nach einiger Zeit auf etwa die Hälfte (+52,7°) ab, da sich über die Aldehydform der Glucose ein Gleichgewicht der beiden Anomere ausgebildet.

Dieser als Mutarotation bezeichnete Vorgang kann mit Hilfe eines Polarimeters (Ein einfacher Nachbau eines Halbschattenpolarimeters zu Demonstrationszwecken ist unten abgebildet) gemessen werden, wobei das Erreichen des Gleichgewichts z.B. durch Zugabe einiger Tropfen verd. NaOH in die eine Glucoselösung enthaltene Meßküvette innerhalb weniger Sekunden hergestellt werden kann (Die Bildung des cyclischen Halbacetals wie auch dessen Spaltung ist ja säure- oder basenkatalysiert).

Mit dem hier verwendeten Polarimeter können schon Winkel-differenzen (Entstanden aus der Änderung des spezifischen Drehwinkels der Glucoselösung in der Küvette) von wenigen Winkelgraden gemessen werden. Bei der angegebenen Beobachtungsrichtung entspricht ein Nachdrehen des Analysators im Uhrzeigersinn einer Rechtsdrehung, in entgegengesetzter Richtung einer Linksdrehung der optisch aktiven Substanz. Auf Beiträge über die theoretischen Grundlagen und die Praxis der Halbschattenpolarimetrie wird in der Literaturzusammenstellung hingewiesen.

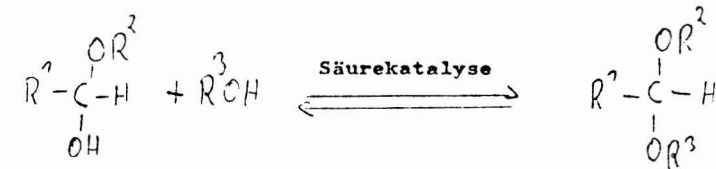
Schema eines Halbschattenpolarimeters



2.2. Die molekularen Bausteine der Cellulose und der Stärke als weiteres wichtiges Kohlenhydrat

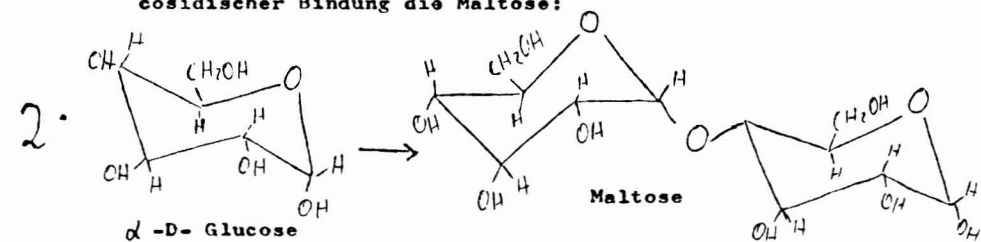
Daß Cellulose aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist, kann durch allgemeine Aldehydnachweise (Fehling, Fuchsinchw. Säure), verbunden mit anderen, spezifischen Nachweisreaktionen, nachgewiesen werden. Doch blieben bis jetzt die Fragen offen, welche anomere Form daran beteiligt ist und durch welche Art diese Bausteine miteinander verknüpft sind.

Bei der oben angeführten Bildung eines Halbacetals bleibt die Reaktion eines Aldehyds mit einem Alkohol normalerweise nicht stehen. Als Endprodukt wird ein sogenanntes (Voll-)acetal unter Säurekatalyse erhalten:

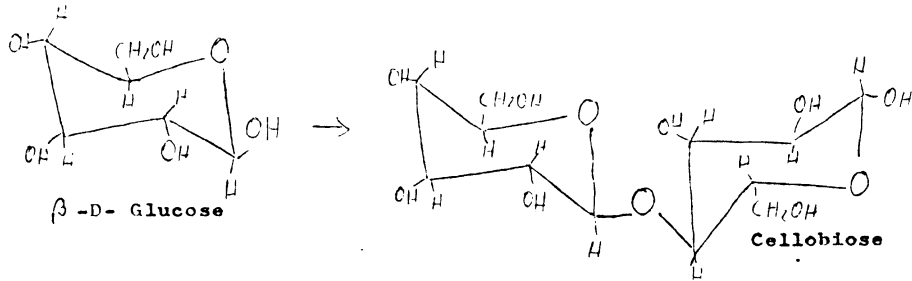


Diese Reaktion läuft auch bei der Bindung eines Glucosemoleküls an ein anderes ab, wobei hier nur der Fall betrachtet werden soll, bei dem die halbacetalische OH-Gruppe eine Bindung zur OH-Gruppe am C₄-Atom eingeht.

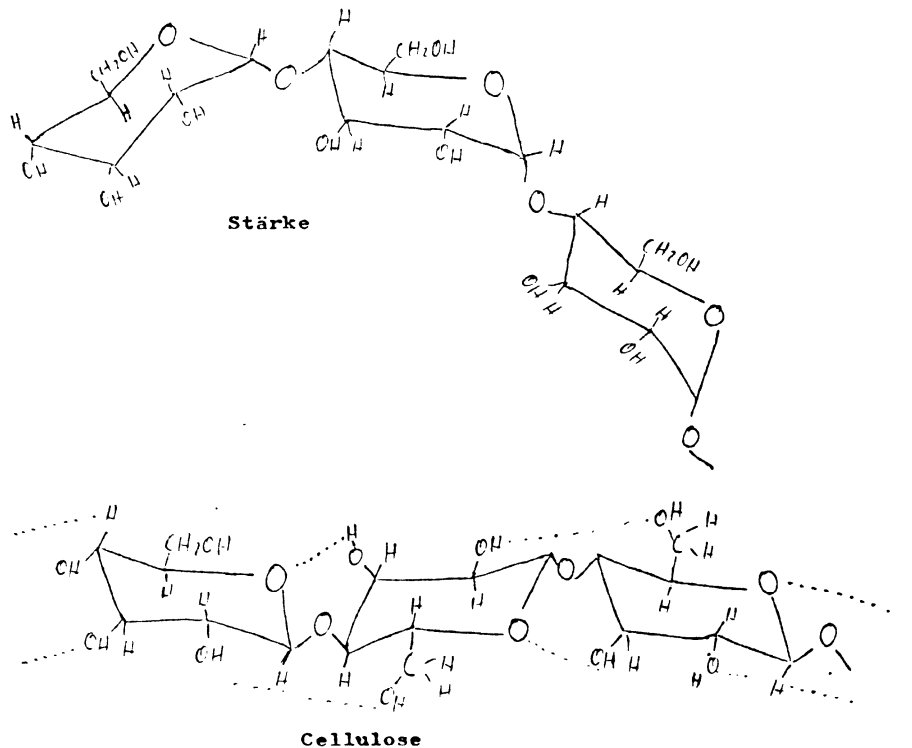
Bei der Bildung einer acetalischen Bindung zwischen zwei α-D-Glucosemolekülen (Allgemein: Glykosidische Bindung) entsteht so als Zweifachzucker (Disaccharid) in d-glycosidischer Bindung die Maltose:



Aus zwei β-D-Glucoseeinheiten kann man sich die Cellobiose mit β-glycosidischer Bindung entstanden denken:



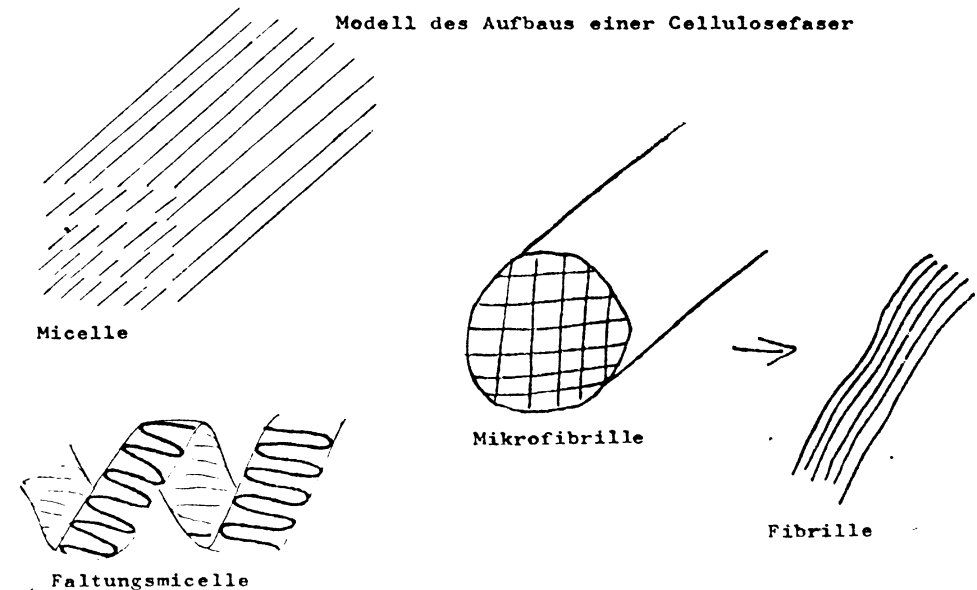
Bei letzterer ist zu erkennen, daß die beiden Glucosemoleküle um 180° verdreht sind, so daß erst ein weiteres Glucosemolekül mit dem ersten deckungsgleich liegen würde. Der aus β -D-Glucose aufgebaute Vielfachzucker (Polysaccharid) besteht demnach aus Cellobiosemolekülen als kleinsten Einheiten, während das entsprechende Polysaccharid aus α -D-Glucose nur Glucoseeinheiten besitzt:



Die Stärkekette bildet eine Spiralstruktur aus, in der auf jeden Umlauf fünf Glucosereste kommen, während die Cellulosekette langgestreckt ist. Die gestrichelten Linien geben Wasserstoffbrückenbindungen an, die wesentlich zur Stabilität der Kettenstruktur beitragen.

3. Die Struktur der Cellulosefaser

Anhand röntgenologischer Untersuchungen fand man in den natürlichen Cellulosefasern weite kristalline Bereiche, die sich aus parallel angeordneten Celluloseketten zusammensetzen. Etwa 30-40 solcher Ketten, bestehend aus 2-3000 Glucoseeinheiten, sollen nach dieser Vorstellung eine größere Einheit, die Micelle, bilden, wobei man sich die feste Zuordnung der Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen gewährleistet denkt. Durch NaOH können diese gelockert werden, indem wahrscheinlich die größeren Na^+ -Ionen mit ihrer voluminösen Hydrathülle gegen Protonen ausgetauscht werden, indem sie in die Micellen eindringen und so für eine Quellung der gesamten Faser sorgen. Diese auf solche Weise hergestellte Natroncellulose (s. Versuch 2) stellt ein wichtiges Zwischenprodukt in der technologischen Verarbeitung der Cellulose dar.



Seit kurzem wird auch das Modell der Faltungsmicelle diskutiert, die durch Faltung einer einzigen Kette in einer Ebene zur Bildung eines "Bändchens" und nachfolgende Spiralfaltung desselben entstehen könnte. Auch dieses Modell steht im Einklang zu der oben dargestellten Entdeckung der parallel angeordneten Celluloseketten.

Die Micellen (oder Faltungsmicellen) lagern sich zu größeren Aggregaten, den Mikrofibrillen, zusammen. In der Abbildung entspricht ein Rechteck in der dargestellten Mikrofibrille einer Micelle. Die Mikrofibrillen wiederum bilden die Untereinheiten der schon lichtmikroskopisch sichtbaren Fibrillen, aus denen jede Cellulosefaser besteht.

4. Cellulose als Rohstoff technischer Verfahren

Auf die wichtige Rolle der Cellulose als Ausgangsstoff für viele Produkte wurde schon am Anfang hingewiesen. Im Folgenden sollen als Beispiele einige wenige technologische Verfahren zur Verarbeitung dieses Naturstoffs angeführt werden.

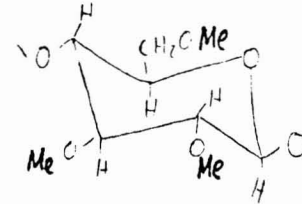
Bei der Verarbeitung chemisch unbehandelter Cellulose gelangt man zu Produkten wie Zellstoff oder Papier. Dieses wird hergestellt aus einer wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern, die mit Füllstoffen wie Gips oder Kalomel und bestimmten Baumharzen als Leimstoffen versetzt und anschließend getrocknet oder gepreßt wird. Mit Hilfe der folgende Versuchsvorschrift ist es möglich, mit normalen Sägespänen, Gips und Tapetenkleister als Leimersatz ein papierähnliches Produkt herzustellen.

Versuch 7: Herstellung von Papier

Eine Aufschlämmung von 5g Sägespänen wird mit 5g Gips und etwas schon vorher angesetztem Tapetenkleister versetzt. Die Masse wird in einer dünnen Schicht auf Alufolie aufgetragen und heiß gepresst.

Die wichtigsten Celluloseverbindungen sind die Ether und die Ester.

Die Celluloseether spielen in der Kunststoffverarbeitenden Industrie eine große Rolle, weiter als Füll- und als Leimstoffe, z.B. die abgebildete Trimethylcellulose, welche als Tapetenkleister in den Handel kommt.

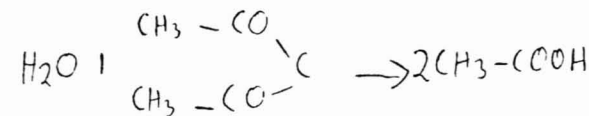
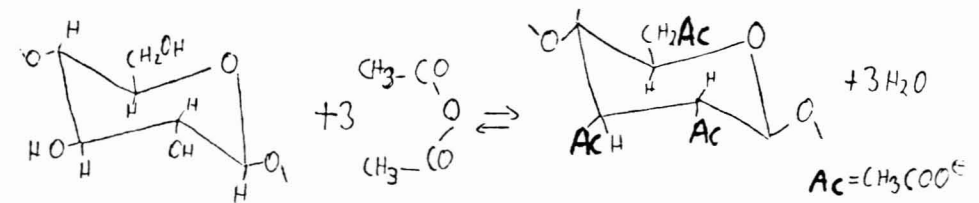


Trimethylcellulose

Es ist ein Glucoserest aus der Kette dargestellt, der mit 3 Methylresten (Me) verethert ist.

Zur Verarbeitung von Celluloseestern zu den jeweiligen Endprodukten, z.B. spinnfähigen Fäden, sind Verfahren nach zwei Prinzipien möglich: Im ersten wird der entstandene Ester direkt versponnen oder auch als Kunststoff gepresst oder ausgegossen. Dies soll am Beispiel des Cellulosetriacetats dargestellt werden:

Versuch 8: Darstellung des Cellulosetriacetats

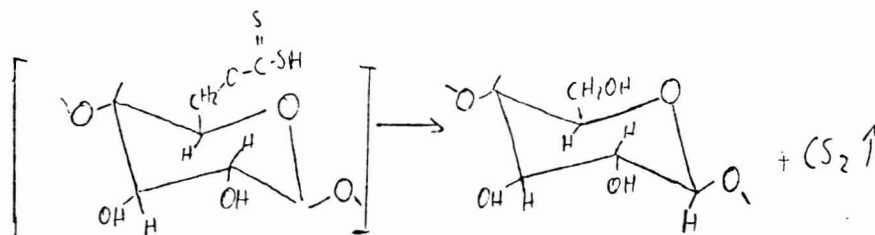
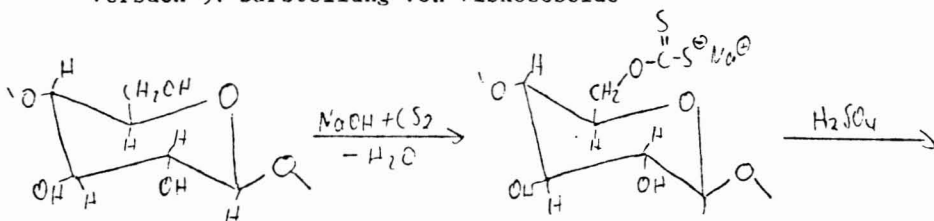


Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Cellulose entsteht der Ester, der in dem zugleich gebildeten Wasser nicht löslich ist und sofort ausfallen würde. Dies wird verhindert durch

einen Überschuß an Acetanhydrid, das mit Wasser zu Essigsäure reagiert, in der sich der gebildete Ester sehr gut löst. Die Bildung des Triacetats kann durch Einschütten des Reaktionsgemisches in viel Wasser nachgewiesen werden, wobei das Endprodukt voluminös ausfällt. Zu Fäden versponnen, sind aus dieser Acetatseide Kleidungsstoffe herstellbar.

Im zweiten hier wiedergegebenen Verfahren wird der im ersten Reaktionsschritt gebildete Ester wieder hydratisiert und die dabei entstehende Cellulose sofort weiterverarbeitet.

Versuch 9: Darstellung von Viskoseseide



Hierbei geht man von Natroncellulose aus, die mit Schwefelkohlenstoff versetzt wird. Nach einigen Stunden ist eine Verfärbung nach Orangerot zu erkennen, ein Zeichen für die Bildung des Natriumsalzes des Xanthogenesters, der in saurer Lösung nicht stabil ist und wieder in Cellulose und Schwefelkohlenstoff zerfällt. Durch Einspritzen des Xanthogenats in verdünnte H_2SO_4 mit Hilfe einer Pipete sind

leicht Fäden herzustellen, bei denen der Wechsel der Farbe von Orangerot zu weiß in der Lösung den Zerfall des Xanthogenats und die Bildung reiner Cellulose anzeigt. Die entstandene Viskoseseide (Rayon) bildet auch heute noch einen großen Anteil an den Bekleidungsstoffen und wird durch die vollsynthetischen Kunstfasern erst sehr langsam ersetzt.

Literatur:

Zum Aufbau und der Chemie der Cellulose:
 H.R. Christen: Lehrbuch der organischen Chemie
 Verlag Salle/Frankfurt
 Hollemann-Richter: Lehrbuch der organischen Chemie
 Verlag de Gruyter/Berlin

Die Versuchsvorschriften wurden z.T. entnommen aus:

H. Stapf: Chem. Schulversuche Bd.3
 Verlag Volk und Wissen/Berlin 1962
 Bukatsch/Glückner: Experimentelle Schulchemie
 Aulis-Verlag/Köln 1976

Technologie:

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie
 4.Auflage Bd.9 Verlag Chemie/Weinheim 1975
 "Faserstofflehre" 5.Auflage VEB Fachbuchverlag/Leipzig 1975
 Theorie und Praxis der Halbschattenpolarimetrie:
 W. Walcher: Praktikum der Physik, Verlag Teubner/Stuttgart 1971
 Brauner/Bukatsch: Das kleine pflanzenphysiologische Praktikum
 Verlag G. Fischer/Stuttgart 1973, 8.Auflage
 Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure:
 H.Hörmann, W.Grassmann, G.Fries: Liebigs Ann.Chem.Bd.616, S.127ff