

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

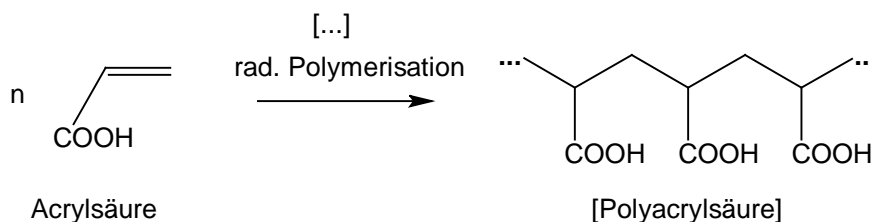
Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistent: Tobias Gerhardt

Schulversuch (Gruppe 13/Assistentenversuch): Quellfähigkeit eines Superabsorbers

Ein (nahezu) alltäglicher Superabsorber wird auf seine Quellfähigkeit überprüft.

Reaktion**Zeitbedarf**

Vorbereitung: 15 Minuten

Durchführung: etwa 25 Minuten

Nachbereitung: 5 Minuten

Chemikalien und eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze*	S-Sätze*	Gefahrenkennzeichnung	Schuleinsatz*
Salzsäure (5%ig) pH≈1	HCl* H ₂ O	wenige Tropfen	36/37/38	26-45	Xi	SI
Natronlauge (5%ig) pH≈13	NaOH* H ₂ O	wenige Tropfen	35	26-37/39-45	C	SI
Wasser (entionisiert) pH≈7	H ₂ O	wenige Tropfen	-	-	-	- (unbedenklich)
Natriumchlorid - Lösung (8%ig)	NaCl* H ₂ O	2 mL	-	-	-	SI
Calciumchlorid-Lösung (8%ig)	CaCl ₂ * H ₂ O	2 mL	36	22-24	Xi	SI

* = nach HessGiss 2006/07

Geräte und Materialien

Baby-Windel 1x, bzw. etwa 30 (gleich große) wasserabsorbierende Körner (SAP)
Bechergläser
Pipette mit Peleusball
Pasteurpipette(n)
Glasrohre 2x (9 cm lang, Durchmesser etwa 5 mm)
Gazeschicht
Parafilm
Stative, Klemmen und Muffen (jeweils 2x)
(bei Bedarf: pH-Indikatorpapier)

Versuchsaufbau

~

Durchführung

Eine handelsübliche Windel wurde im saugfähigen Mittelbereich aufgetrennt und die saugfähigen Körner (SAP, superabsorbierende Polymere) in einem Becherglas aufgefangen (s. Abb. 1; Abb. 2).



Abb. 1: Windel



Abb. 2: Aufgefangene Körner (SAP) im Becherglas

Quellfähigkeit und pH-Wert

Vier etwa gleichgroße Körner wurden im nächsten Schritt auf eine Plastikunterlage gelegt (s. Abb. 3).



Abb. 3: Vier etwa gleichgroße Körner

Das erste Körnchen (s. Abb. 4, oben links) diente als Vergleich. Das zweite Körnchen (s. Abb. 4, oben rechts) wurde mit der Pasteurpipette mit etwa 3 Tropfen entionisiertem Wasser ($\text{pH} \approx 7$) getränkt. In diesem gequollenen Zustand konnte von diesem Körnchen kein weiteres Wasser aufgenommen werden. Auf ein drittes Körnchen (s. Abb. 4, unten rechts) wurde so viel Salzsäure ($\text{pH} \approx 1$) gegeben, bis es vollständig gequollen war. Dazu reichte ein einziger Tropfen. Auf das vierte Körnchen (s. Abb. 4, unten links) konnten 2 Tropfen Natronlauge ($\text{pH} \approx 13$) gegeben werden. Dann war das Körnchen im gequollenen Zustand und konnte keine weitere Flüssigkeit mehr aufnehmen.

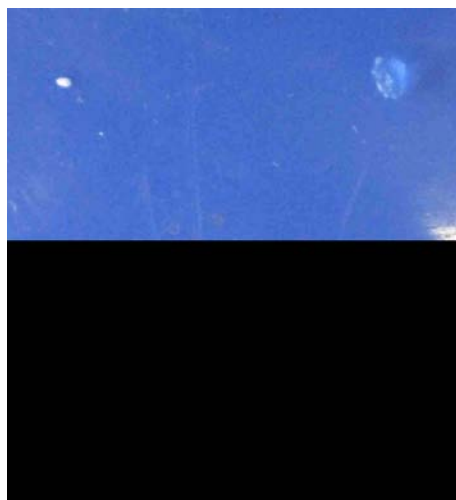


Abb. 4: Gequollene Körner. Vergleichskörnchen (oben links), mit Wasser (oben rechts), mit Salzsäure (unten rechts), mit Natronlauge (unten links)

Quellfähigkeit und Salzgehalt

Aus einem handelsüblichen Glasrohr (Durchmesser etwa 5 mm) wurden 2 etwa 9 cm lange Rohre zugeschnitten. An den Enden der beiden Rohre wurde jeweils ein Verschluss aus Gaze mit Parafilm angebracht bzw. befestigt (s. Abb. 5).

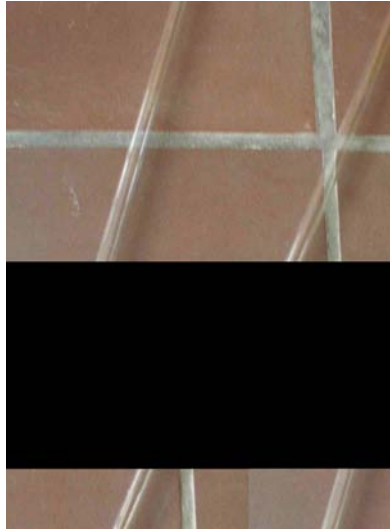


Abb. 5: Glasrohre mit Gazeverschluss

In jedes Glasrohr wurden nun 10 etwa gleich große Körner eingefüllt. Die Rohre wurden nun aufrecht in ein Becherglas mit entionisiertem Wasser gestellt. Dabei stand nur das untere, mit Gaze verschlossene Ende etwa 4 cm im Wasser. Daraufhin drang Wasser durch die wasserdurchlässige Gazeschicht in das Innere des Glasrohrs und führte zur Quellung der Körner (die daraufhin eine transparente, gelartige Masse ausbildeten). Unterstützend wurden auch wenige Tropfen Wasser von oben in das Glasrohr gefüllt.

Nun wurden die Rohre senkrecht hängend an Stativen angebracht, sodass das überschüssige Wasser abtropfen konnte (s. Abb. 6).



Abb. 6: Glasrohre senkrecht an Stativen

Die Füllhöhe der gequollenen Körner wurde nun mit einem schwarzen Stift markiert (s. Abb. 7).

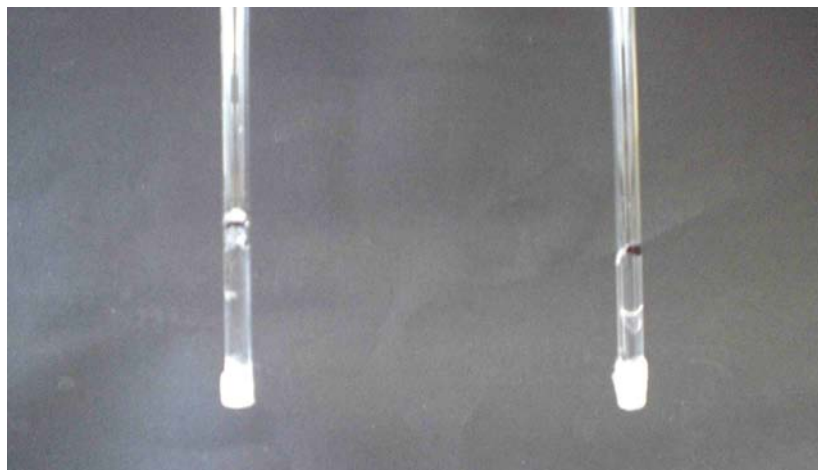


Abb. 7: Schwarze Markierung der Füllhöhe der gequollenen Körner

Der eigentliche Versuch startete, indem in ein Glasrohr mit einer Pipette 2 mL einer 8%igen NaCl-Lösung gegeben wurde, in das andere Glasrohr 2 mL einer 8%igen CaCl_2 -Lösung. Der abschließende Höhenstand der gequollenen Körner wurde mit einem blauen Stift markiert (s. Abb. 8).

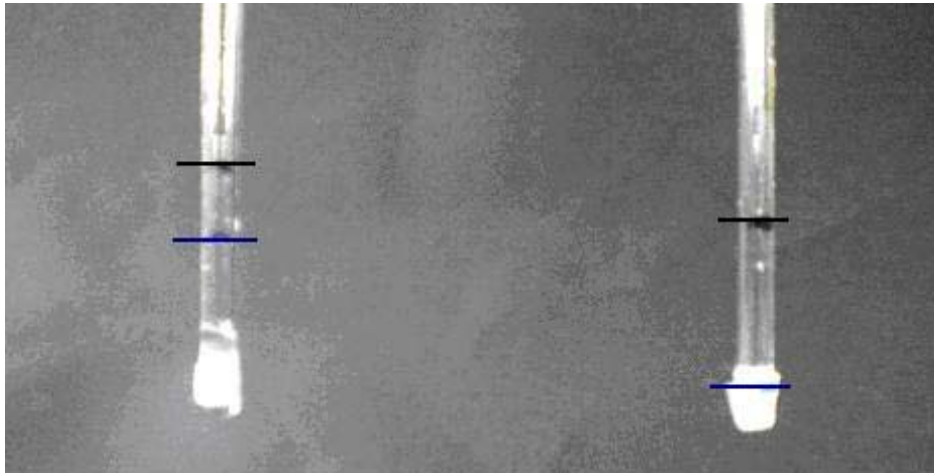


Abb. 8: Glasrohre mit abschließendem Höhenstand der gequollenen Körner. NaCl-Lösung, links. CaCl₂-Lösung, rechts (mit Strichen ist der ursprüngliche [schwarz] und finale Höhenstand [blau] markiert).

Beobachtung

Quellfähigkeit und pH-Wert

Der Versuch verdeutlicht, dass die Quellfähigkeit bei sauren sowie basischen Bedingungen verringert ist. Die maximale Aufnahmefähigkeit der Körner ist bei Flüssigkeiten mit neutralem pH-Wert möglich.

Quellfähigkeit und Salzgehalt

Es zeigte sich, dass ebenfalls eine Abhängigkeit der Quellfähigkeit vom Salzgehalt vorliegt. Bei Zugabe von Salzlösungen nimmt das Volumen der gequollenen Körner sichtbar ab. Bei Calciumchlorid (CaCl₂) ist dabei die Volumenabnahme der gequollenen Körner noch größer als bei Natriumchlorid (NaCl). Obwohl die Höhenstände der gequollenen Körner in den Glasrohren vor der Zugabe der Salzlösungen geringfügig unterschiedlich sind (schwarze Markierungen), lässt sich anhand der Differenz zu dem abschließenden Höhenstand (blaue Markierungen) die unterschiedliche Volumenabnahme nachvollziehen (s. Abb. 8).

Entsorgung

Die Reste der Windel sowie der Körner konnten getrocknet im Festmüllabfall entsorgt werden. Anfallende Lösungen konnten nach vorhergehender Neutralisation im Lösungs-

mittelabfall entsorgt werden. Die Glasrohre wurden für zukünftige Versuche aufbewahrt, hätten aber bei Nicht-Verwendung gesäubert im Glasabfall entsorgt werden können.

Fachliche Analyse

In diesem Versuch wurden die wasserspeichernden Körner aus einer Babywindel näher untersucht. Diese so genannten Superabsorber (Superabsorbierende Polymere, SAP) sind „Spezialkunststoffe“, welche das bis zu Tausendfache ihres Eigengewichts an Flüssigkeiten – meist Wasser – aufnehmen können.

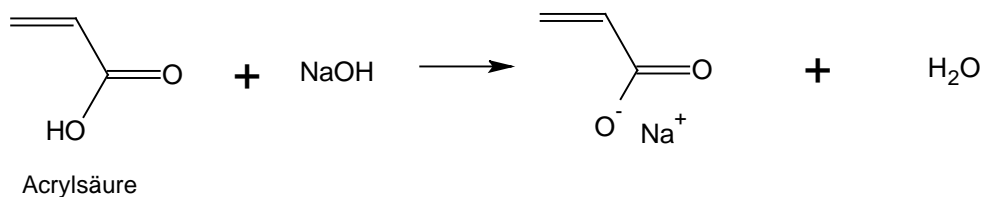
Diese Stoffe finden die wohl prominenteste Anwendung in Windeln und Damenbinden. Eine zusätzliche Bedeutung kann ihnen in der Zukunft im Gartenbau (Wasserspeicher) sowie als Mittel zur Brandbekämpfung zukommen – also prinzipiell dort, wo eine Speicherung von Wasservorräten in unterschiedlichster Ausprägung notwendig ist. Bekannte Hersteller derartiger Superabsorber sind u.a. die Chemie-Unternehmen Degussa und BASF.

Es handelt sich meistens um grobkörniges (weißes) Pulver mit Partikelgrößen von 0,1–1,0 mm. Die Körner bestehen aus schwach quervernetzter Polyacrylsäure, die teilweise mit Natronlauge neutralisiert ist.

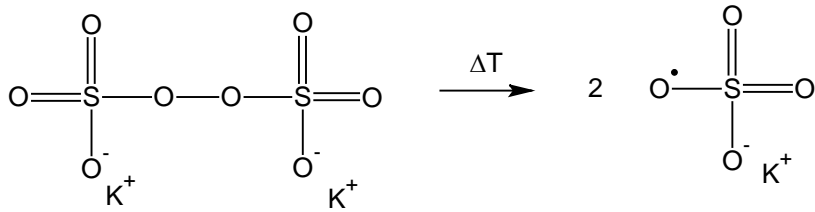
Durch z.B. Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Vernetzer („crosslinking“) können derartige SAP hergestellt werden. Dabei werden vielfach Tetraallyloxyethane, Diacrylatester, oder Triallylamine verwendet.

Als Initiatoren für die Polymerisation zu Acrylsäurepolymeren können Redoxsysteme (etwa $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ oder $H_2O_2/Ascorbat$) dienen. Die initiierte Vernetzung der Polymerketten führt letztlich zur Unlöslichkeit des Polymerisationsproduktes.

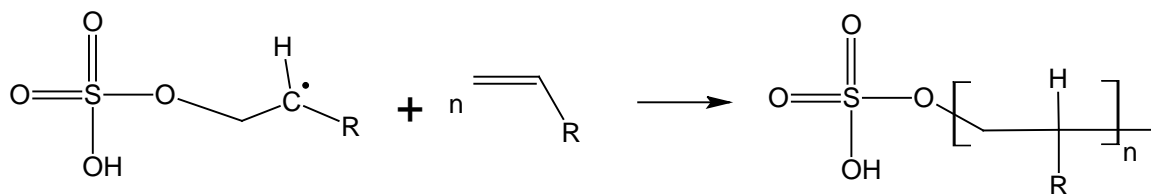
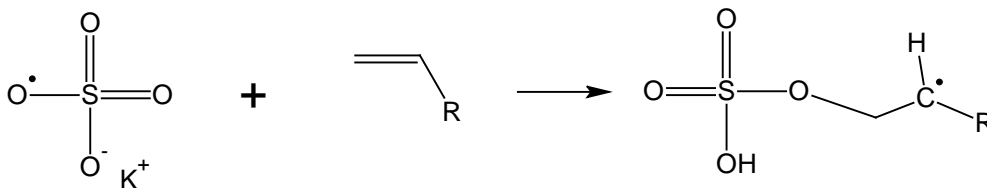
Im Folgenden ist ein exemplarischer Mechanismus dargestellt. Im ersten Schritt findet eine Teilneutralisation der Acrylsäure mit Natronlauge statt.



Mit $K_2S_2O_8$ kann eine Radikalbildung erfolgen.



Im nächsten Schritt erfolgt der Start der radikalischen Polymerisation mit nachfolgender Kettenreaktion zur Polyacrylsäure.



Polyacrylsäure

R= z.B. COOH, COONa⁺, Acrylsäureamid

Durch die Kettenverknüpfung entsteht schließlich ein makromolekulares Netzwerk, welches sich von einer viskosen Masse zu einem Feststoff mit elastischen Eigenschaften umbildet. Die Anzahl an Vernetzungen wirkt sich dabei auf die Wasseraufnahmefähigkeit aus, da eine hohe Dichte an Vernetzungen die Ausdehnungsmöglichkeiten des Polymergerüsts stark einschränken.

Das Endprodukt sind die SAP in Granulat-Form, wie sie auch in der hier aufgeschnittenen Windel vorzufinden waren. Sie besitzen keine hygroskopischen Eigenschaften und sind daher in der Handhabung (Transport/Lagerung) sehr vorteilhaft.

Zum Ausgleich des osmotischen Gradienten können diese Polymere in kürzester Zeit große Mengen an Wasser aufnehmen – ohne sich dabei aufzulösen. Hierbei bildet sich ein nahezu transparentes Hydrogel, welches durch kovalente Bindungen vernetzt ist und damit für die

Unlöslichkeit des Polymers sowie die relative Beständigkeit auf äußere Krafteinwirkung verantwortlich ist. Aufgrund der jedoch nur partiell vorhandenen Verknüpfungspunkte entlang der Polymerkette bleibt das gesamte Netzwerk dabei jedoch sehr flexibel und kann sich zusammenziehen oder ausdehnen.

Im ersten Versuch wurde die Abhängigkeit der Quellfähigkeit vom pH-Wert aufgezeigt. Es zeigte sich, dass die Quellfähigkeit bei Säuren erheblich geringer ist als bei Lösungen mit neutralem pH-Wert (z.B. entionisiertes Wasser). Dies lässt sich damit erklären, dass bei der Protolyse der vorhandenen Carboxylat-Gruppen nahezu ausschließlich Carboxyl-Gruppen vorhanden sind, woraufhin sich in der Folge die elektrostatischen Abstoßungskräfte im Polymer verringern. Unter basischen Bedingungen liegen vorrangig Carboxylat-Gruppen vor. Dies bewirkt eine starke Abstoßung zwischen den einzelnen Polymerbestandteilen. Somit nimmt die Quellfähigkeit der SAP bei zunehmend sauren oder basischen Lösungen immer weiter ab. Das Maximum der Quellfähigkeit kann daher bei etwa neutralem pH-wert beobachtet werden.

Diese Erkenntnis findet eine praktische Anwendung in der Medizin im so genannten „intelligent drug delivery system“, wobei Wirkstoffe, mit vergleichbaren Polymeren ummantelt, erst z.B. im Darmbereich freigegeben werden.

Im zweiten Versuch konnte die Abhängigkeit der Quellfähigkeit vom Salzgehalt nachgewiesen werden. Nach Zugabe von Salzlösungen verringerte sich das beobachtbare Volumen des Hydrogels sehr deutlich. Ursächlich dafür scheint die Tatsache, dass der osmotische Gradient bei den Salzlösungen im Vergleich zum entionisierten Wasser geringer ist. Auffällig war jedoch auch eine stärkere Volumenabnahme bei der Verwendung des Calciumchlorides relativ zum Natriumchlorid. Dies lässt sich damit erklären, dass mehrwertige Kationen (wie Ca^{2+}) zusätzliche Quervernetzungen, etwa durch Überbrückung von Carboxylat-Gruppen, ausbilden können.

Methodisch-didaktische Analyse

Der Versuch kann im Rahmen der Behandlung der Kunststoffe in der Jahrgangsstufe 12 in Grund- und Leistungskursen durchgeführt werden. Obwohl sich vermutlich bei allen im

Unterricht behandelten Kunststoffen ein direkter Bezug zur deren technischer Bedeutung erkennen und thematisieren lässt, stellen die superabsorbierenden Polymere eine Besonderheit dar. Deren wirtschaftliche und technische Bedeutung ist allein durch die genannte Alltagsbedeutung kaum zu überschätzen. Die mechanistischen Hintergründe einer radikalischen Polymerisation lassen sich an diesem Beispiel – zumindest theoretisch – gut verdeutlichen. Leider beinhaltet der Versuch keine Synthese der Polyacrylsäure, somit sind ggf. andere selbst durchgeführte Herstellungen von Kunststoffen im Unterricht zuvor ratsam. Der Schwerpunkt liegt in diesem Versuch eindeutig auf der praktischen Bedeutung sowie vorrangig physikalisch-chemischen Eigenschaften (Osmose). Insofern ist auch eine entsprechende Durchführung des Versuchs im Bereich der Allgemeinen bzw. Anorganischen Chemie denkbar, ggf. mit Querverweisen auf die Bedeutung semipermeabler Membranen in biologischen Sachverhalten.

Für die Vorbereitung benötigt man 15 Minuten, für die Durchführung etwa 25 Minuten und für die Nachbereitung lediglich 5 Minuten. Ggf. sollte für den Versuch eine Doppelstunde eingeplant werden. Zumindest der zweite Versuch ist durch die Vorbereitungen am Glasrohr relativ aufwendig. Aufgrund der verwendeten Chemikalien ist die Durchführung als Schülerversuch jedoch sehr empfehlenswert. Zudem sind die Chemikalien in jedem Schullabor vorhanden, Windeln müssen ggf. angeschafft werden – was aber kein Problem darstellen sollte. Die überschüssigen SAPs können für weitere Versuche verwendet werden, sodass die Kosten letztlich geringfügig sind.

Bei der Verarbeitung der Glasrohre muss mit besonderer Vorsicht vorgegangen werden, da durch Glasbruch eine erhebliche Verletzungsgefahr besteht. Ggf. sollten entsprechende Präparationen am Glasmaterial im Vorfeld vom Lehrer durchgeführt werden.

Der Versuch sollte in jedem Fall, wenn nicht zuvor erfolgt, durch die eigene Herstellung eines Polymers ergänzt werden (z.B. Polystyrol). An einem derartigen Beispiel kann der Reaktionsverlauf einer Polymerisation untersucht und der zugrunde liegende Mechanismus mit experimentellem Hintergrund erarbeitet werden.

Literatur

Mortimer CE: Chemie; 4. Auflage 1983, 1. Nachdruck 1986, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Idee aus:

„Von einfach bis anspruchsvoll. Unterrichtsbeispiele zu den Themen Superabsorber, Molvolumen und Reaktionskinetik“, in: Naturwissenschaften im Unterricht – Chemie, 15, 2004, Nr. 81, S. 28ff.

Weitere Quellen:

Hessisches Gefahrstoffinformationssystem Schule; <http://www.hessgiss.de/>; Version 2006/07

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 15.02.09

http://www.babylon.com/definition/Superabsorbierendes_Polymer/German; Zugriff am 26.02.09

<http://chemiedidaktik-graz.at/content/pdf/superabsorber.pdf>; Zugriff am 26.02.09

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/andere/acrylsaure/polyacrylsaure.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/andere/acrylsaure/superabs2.vscml.html>; Zugriff am 26.02.09