







Versuchsprotokoll: Kupferseide

Zeitaufwand:

Vorbereitung: 10 Minuten
 Durchführung: 20 Minuten (+24 Stunden Wartezeit)
 Abbau/Entsorgung: 10 Minuten

Chemikalien:

Chemikalie	Menge	R-Sätze	S-Sätze	Gefahrensymbol	Schul-einsatz
Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	13 g	22-36/38-50/53	22-60-61	 	SI+SII
Ammoniak-Lösung NH_3 (w=0,25)	40 mL	34-50	26-36/37/39-45-61	 	SI+SII
Natronlauge NaOH (w=0,32)	8,6 mL	35	26-37/39-45		SI+SII
Schwefelsäure H_2SO_4 (konz.)	12	35	26-30-45		SI+SII
Watte (aus reiner Baumwolle)	2 g	-	-	-	SI+SII

Materialien:

- 250 mL Rundkolben mit Schliff
- Schliffstopfen
- Keck-Klemme
- Becherglas 500 mL
- Becherglas 250 mL
- Plastikspritze

Versuchsaufbau:

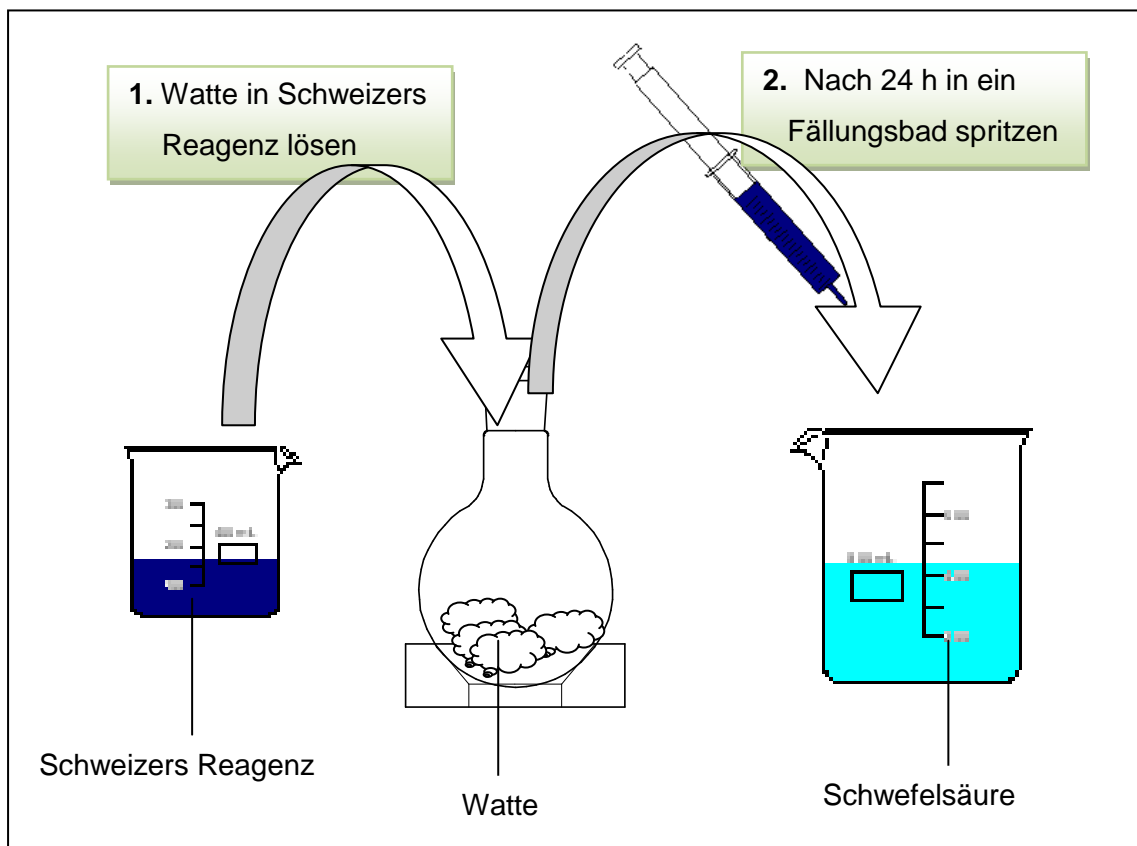


Abb.1 Versuchsaufbau

Durchführung:¹

1. Herstellung des Schweizer Reagenz:

In einem Becherglas werden 13 g Kupfersulfat in 40 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 40 mL Ammoniak und 8,6 mL Natronlauge gegeben.

2. Auflösen der Cellulose:

In den Rundkolben werden 2 g Watte gegeben, die vorher etwas auseinandergezupft wurde. Zu dieser Watte gibt man nun das frisch hergestellte Schweizer Reagenz hinzu und verschließt den Rundkolben mit dem Schliffstopfen und einer Keck-Klemme. Das Gemisch wird nun über Nacht stehen gelassen.

3. Herstellung der Kunstseide:

In einem Becherglas werden zu 200 mL Wasser 12 mL konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Der Rundkolben wird geöffnet und mit einer Einwegspritze wird der entstandene Brei aufgesogen. Nun kann dieser Brei langsam in das Fällungsbad gedrückt werden.

Beobachtung:



Abb.2 Versuchsbeobachtung

¹ <http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

Nach der Zugabe von Ammoniak-Lösung und Natronlauge zur Kupfersulfat-Lösung färbt sich diese dunkelblau.

Nach 24 Stunden hat sich die Watte vollständig gelöst und es ist eine dunkelblaue breiige Masse entstanden. Wenn diese Masse in das Schwefelsäurebad gespritzt wird, entstehen zunächst kleine, blaue Fäden, die nach einigen Minuten weiß werden. Wenn die Fäden aus dem Schwefelsäurebad herausgenommen werden, haben sie eine spaghetti-ähnliche Konsistenz.

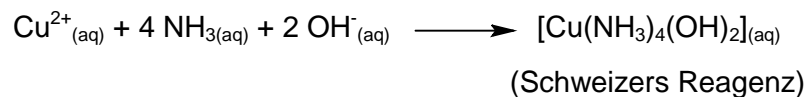
Entsorgung:

Die entstandenen Cellulosefäden können getrocknet in die Feststofftonne entsorgt werden. Die Lösung muss neutral in den anorganischen Lösungsmittelbehälter entsorgt werden.

Auswertung:

1. Erläuterung des Versuchs

Wie bereits beschrieben, ist die Cellulose aufgrund ihres hohen Ordnungs- und Polymerisationsgrades in Wasser praktisch unlöslich.² Der Schweizer Chemiker und Professor Mathias Eduard Schweizer (1818-1860)³ entdeckte jedoch, dass sich Cellulose in dem nach ihm benannten Schweizer Reagenz löst. Bei dem Schweizer Reagenz handelt es sich um eine Kupfersulfat-Lösung, die mit Ammoniak versetzt wird. Die tiefblaue Farbe der Lösung nach der Zugabe des Ammoniaks zur Kupfersulfat-Lösung kommt dem Tetraaminkupfer(II)-hydroxid zu:⁴



In diesem Komplex lagern sich die Ammoniak-Moleküle quadratisch-planar an, während sich die Hydroxid-Ionen oberhalb und unterhalb dieser Ebene anlagern (*Abb.3*).

² Vgl. Versuchsprotokoll: Schießbaumwolle

³ RÖMPP Online, Stichwort „Schweizers Reagenz“ (letzter Zugriff: 17.04.2010)

⁴ Holleman, A.F. & Wiberg, E. (1995), S.1336

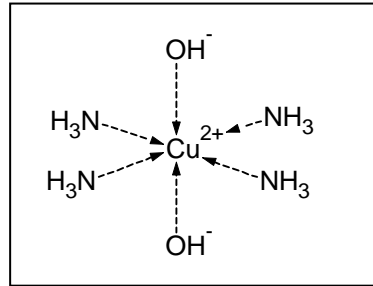


Abb.3 Tetraaminkupfer(II)-hydroxid-Komplex

Der Lösungsprozess von Cellulose in Schweizers Reagenz ist so zu erklären, dass die Cellulose in Kupfer-Chelat-Komplexen in Lösung geht.⁵ Dieser zweizählige Chelatkomplex entsteht, indem ein Ligandenaustausch des Tetraamin-Kupfer-Komplexes stattfindet. Bei diesem Austausch werden zwei Ammino-Liganden von deprotonierten Alkoholresten an den Kohlenstoffatomen C² und C³ eines Glucosemoleküls verdrängt, wobei das zentrale Kupferatom an diese beiden deprotonierten Alkoholreste koordiniert (Abb.4).⁶

⁵ Nuhn, P. (2006), S.157

⁶ <http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

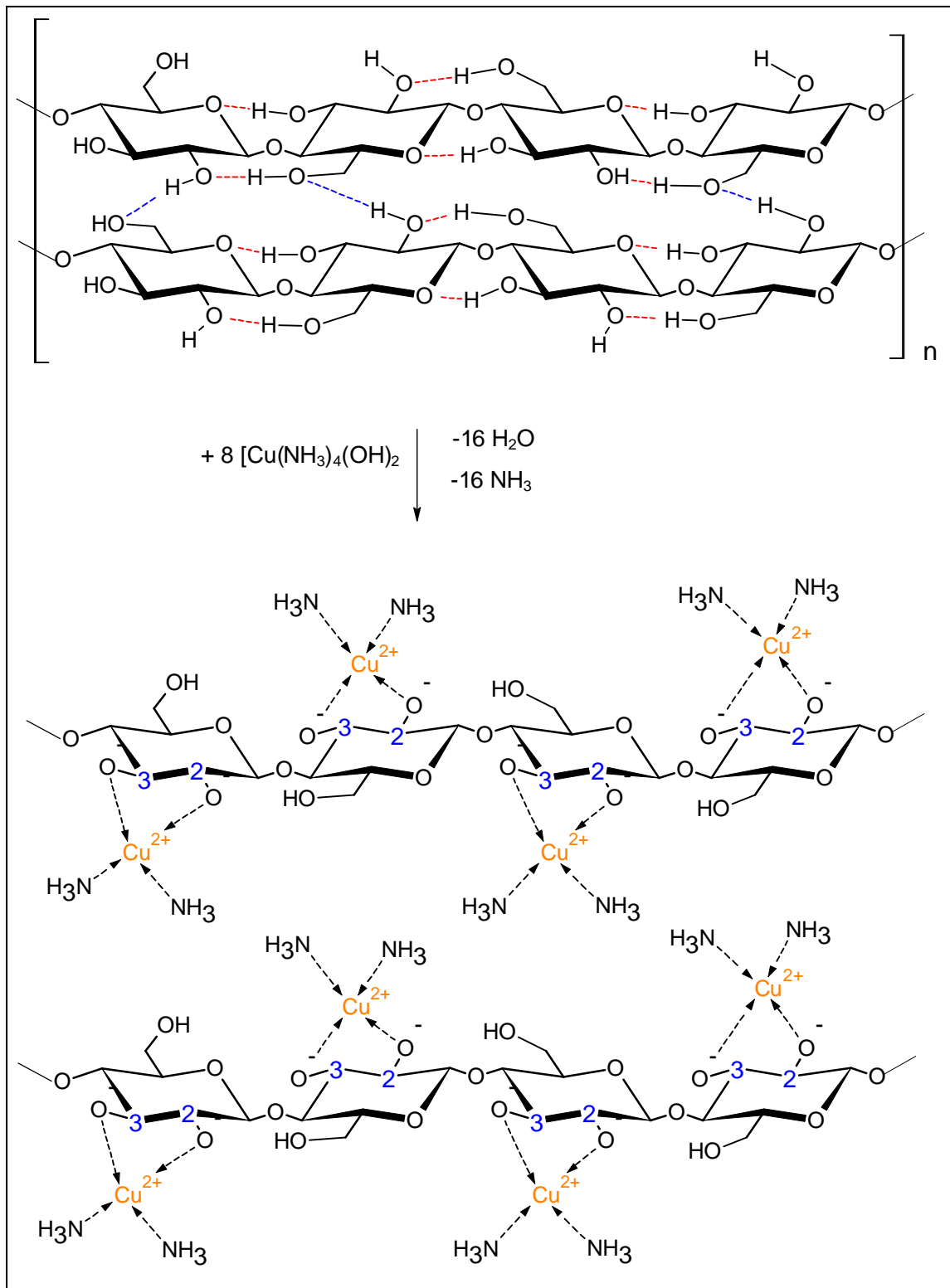


Abb.4 Lösungsvorgang der Cellulose in Schweizer's Reagenz

Durch diese Komplexbildung wird die Ausbildung von sowohl inter- als auch intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den verschiedenen Cellulosemolekülen verhindert

und dadurch kristalline Bereiche der Cellulose abgebaut. Die noch verbleibenden Ammino-Liganden sorgen dafür, dass sich die Löslichkeit der Cellulose stark erhöht.

Wird dieses Gemisch in das aus Schwefelsäure bestehende Fällungsbad gegeben, so werden die Ammoniak-Moleküle des Komplexes protoniert und können so nicht mehr an das Kupfer-Ion koordinieren. Das Kupfer-Ion löst sich von den deprotonierten Hydroxyl-Gruppen, die sofort wieder protoniert werden, wobei wieder Cellulose entsteht (Abb.5).

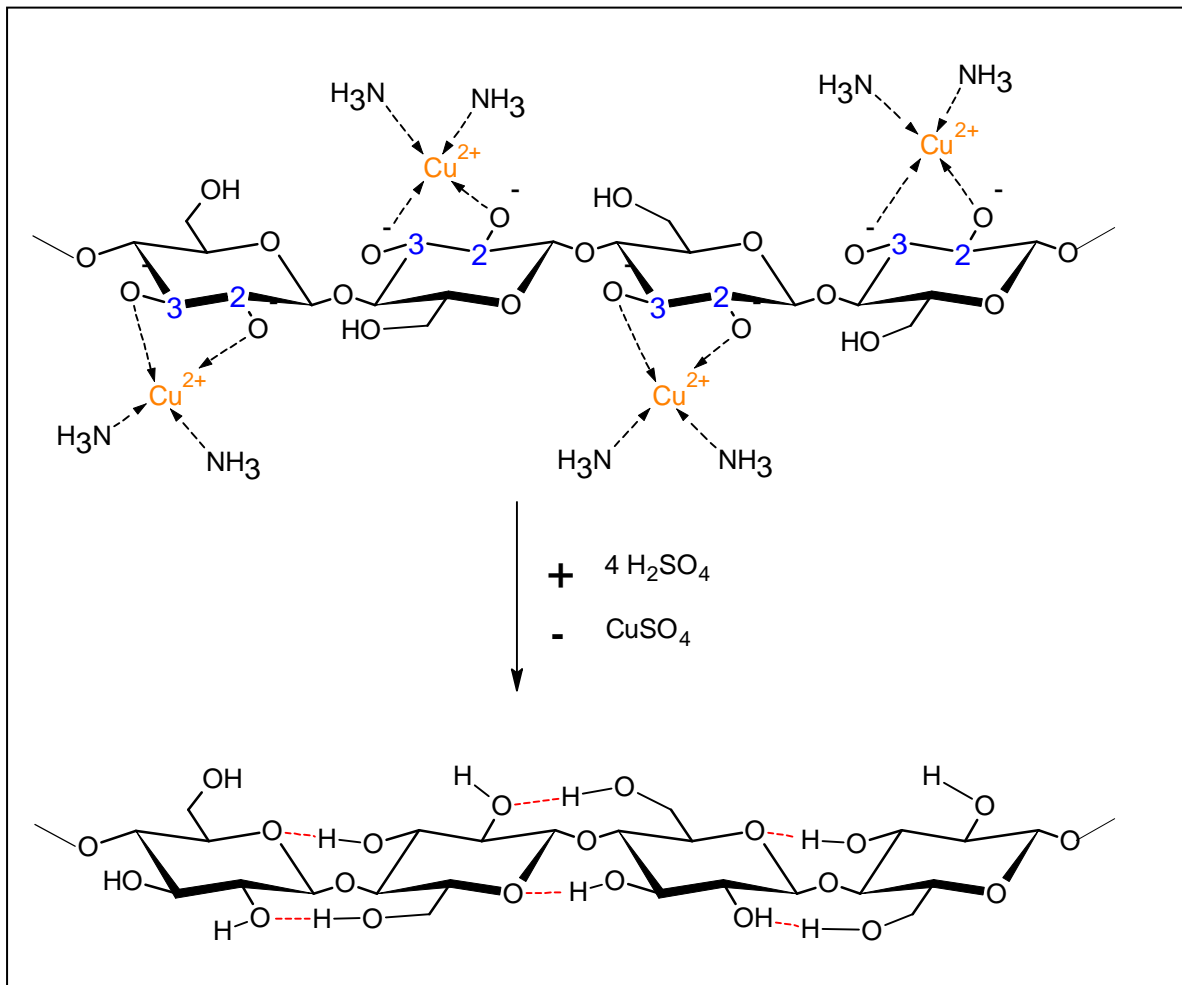


Abb.5 Bildung der Regeneratcellulose

Wie an der Reaktionsgleichung zu erkennen, verlassen die Cu^{2+} -Ionen den Komplex und gehen in Lösung. Aufgrund dieser Cu^{2+} -Ionen färbt sich die Säure blau, während die neu gebildete Cellulose nach einiger Zeit wieder weiß wird. Da die Cellulose eine andere Form hat, als beispielsweise in diesem Versuch die Watte, spricht man auch von der sogenannten Regeneratcellulose.

2. Hintergrundwissen: Kupferseide⁷

Geschichte

Schon seit Beginn des 17. Jahrhunderts wurden Gedanken dazu geäußert, die von der Seidenraupe produzierten endlos langen Fäden künstlich herzustellen. Im Laufe der Zeit versuchte man diese Fäden aus den verschiedensten Materialien, wie Gelatine, Kasin und Albumin herzustellen. Die Ergebnisse dieser Versuche waren jedoch wenig erfolgreich, da es nicht gelang, das Protein der Naturseide nachzubilden.

Erst das Verwenden von Cellulose als Ausgangsstoff machte das Herstellen von künstlichen Fasern möglich. Der Vorteil der Cellulose liegt darin, dass sie im Gegensatz zum Protein nicht aus verschiedenen Aminosäuresequenzen aufgebaut ist, sondern aus vielen gleichen Glucose-Einheiten. Aus diesem Grund ist es aber auch irreführend, die aus Cellulose hergestellten Kunstfasern als Seiden zu bezeichnen. Trotzdem gleichen die Cellulosefasern denen der Naturseide.

In der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde damit begonnen Cellulose in Lösung zu bringen. Im Jahre 1846 entdeckte Schönbein in Basel die Nitrocellulose.⁸ Im Jahre 1857 entdeckte Schweizer dann die Löslichkeit der Cellulose in der nach ihm benannten Schweizer Reagenz.

Als der eigentliche Begründer der Kunstseidenproduktion gilt der Franzose Graf Chardonnet, der auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1889 die Herstellung seiner Kunstseide vorstellte. Zu dieser Zeit wurde auch in England versucht, künstliche „Seide“ herzustellen, wodurch im Jahre 1891 durch Cross, Beyan und Beadle die Reaktion von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff unter der Bildung einer wasserlöslicher Verbindung entwickelt wurde. Dies war die Grundlage des sehr erfolgreichen Viskoseverfahrens. Aufgrund dieses Verfahrens und dem später entwickelten Acetat-Verfahren in Verbindung mit dem Streckspinnverfahren entwickelte sich eine Industrie, die lange Zeit sehr erfolgreich war.

Das Spinnverfahren

Die Cellulosefäden werden im Nassspinnverfahren hergestellt. Dabei wird die hochviskose Cellulose-Lösung durch eine Spinndüse in ein Fällungsbad gepresst. Dieser Vorgang findet unter Sauerstoffausschluss statt, damit Oxidationsreaktionen vermieden werden. Der im Fällungsbad entstehende Faden wird über ein Rollensystem aufgewickelt, wobei der Faden leicht gestreckt wird. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren auch Streckspinnverfahren genannt. Durch das Strecken der Fäden richten sich die Cellulosemoleküle auch gestreckt aus, wodurch der Faden eine höhere Festigkeit erhält (*Abb.6*).

⁷ <http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

⁸ Vgl. Versuchsprotokoll: Nitrocellulose

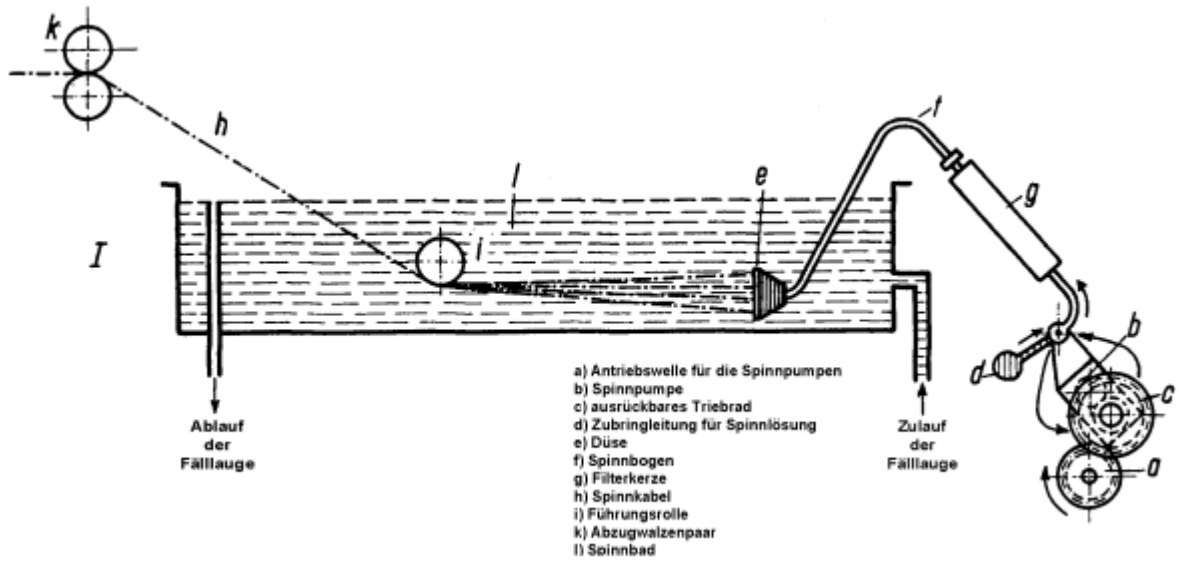


Abb.6 Streckspinnverfahren

Kupferseide heute

Wie viele halbsynthetische Fasern, hatte die Kupferseide ihre Blütezeit bis zur Entdeckung von vollsynthetischen Fasern, wie Polyamide (Nylon, Perlon) oder Polyester (Trevira). Da jedoch die vollsynthetischen Fasern immer weiter verbessert wurden, waren die halbsynthetischen Fasern kaum noch konkurrenzfähig. Des Weiteren ist die Verfügbarkeit des Rohstoffes Cellulose momentan nicht so gut, wie die der vollsynthetischen Fasern (Erdöl). Dennoch werden auch heute noch Kupferseide-Fasern unter dem Namen „Reyon“ oder „Cupro-Reyon“ von einer italienischen Firma hergestellt und verarbeitet.

Didaktische Auswertung:

Einordnung in den Lehrplan:

Im Lehrplan ist dieser Versuch in der Qualifikationsphase im Bereich „Kohlenstoffchemie II: Technisch und biologisch wichtige Kohlenstoffverbindungen“ einzuordnen. In diesem Bereich ist das Thema Kohlenhydrate ein genannter Schwerpunkt. Unter anderem soll auch auf Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe und modifizierte Naturprodukte eingegangen werden.

Einordnung des Versuchs:

Der apparative Aufwand dieses Versuchs ist relativ gering, die Durchführung ist einfach und auch die verwendeten Chemikalien müssten an der Schule vorhanden sein. Die Durchführung des Versuchs dauert nicht sehr lange. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Lösungsprozess einen Tag dauert, weshalb der Versuch nicht in einer Doppelstunde durchgeführt werden kann. Laut „HessGiss“-Datenbank dürfen alle verwendeten Chemikalien uneingeschränkt von den Schülern verwendet werden, so dass dieser Versuch auch als Schülerversuch durchgeführt werden kann.

Auf der Basis dieses Versuchs kann mit den Schülern über die Eigenschaften von Cellulose gesprochen werden. Dabei können die Verfahren zur Lösung von Cellulose und die Verwendung von Regenerat-Cellulose behandelt werden. Der Versuch ist sehr eindrucksvoll und liefert ein schönes Ergebnis, weshalb er sich gut als Schulversuch eignet.

Literaturangaben:

Holleman, A.F. & Wiberg E. (1995). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie (101. Auflage)*. Berlin: Walter de Gruyter & Co.

Nuhn, P. (2006). *Naturstoffchemie: Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe (4. Auflage)*. Stuttgart: S. Hirzel Verlag.

Internetquelle(n):

<http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 4+5: Eigene Zeichnung nach: <http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

Abb.6: <http://diefoergs.de/start.html> (letzter Zugriff:17.04.2010)

Alle anderen Zeichnungen und Bilder wurden selbst angefertigt.