

Gymnasium Starnberg

Kolleg 1999/2001

Facharbeit im Leistungskurs
Chemie

Thema:

***Celluloseregeneration
nach dem
Kupferseideprozess***

Vorgelegt von:
Birgit Mayr

am:
01.02.2001

Bei Kursleiter:
Frau Schüller-Niggel

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	3
2. Cellulose	3
2.1. Vorkommen	3
2.2. Aufbau und Reaktivität	4
3. Kupferseideprozess	6
3.1. Historische Entwicklung	6
3.2. Molekulare Grundlagen	8
3.3. Technisches Verfahren	12
3.3.1. Vorbehandlung des Celluloserohmaterials	12
3.3.2. Auflösen der Cellulose in Kupferoxidammoniak	13
3.3.3. Spinnverfahren	14
3.4. Praktische Versuche	14
3.4.0. Allgemeine Reagenzien	14
3.4.1. Herstellen von Schweizers Reagenz (= Cuoxam)	15
3.4.2. Lösen von Cellulose in Schweizers Reagenz: Herstellen einer Spinnlösung	16
3.4.3. Ausfällen der Normannschen Verbindung	18
3.4.4. Viskositätsüberprüfung der in Gegenwart von Sauerstoff (O_2) und Nitrit (NO_2^-) hergestellten Spinnlösung	19
3.4.5. NO_2^-/NO_3^- -Bestimmung im Filtrat der gefällten Spinnlösungen	20
3.4.6. Herstellen eines Fadens	21
3.4.7. Herstellen einer Folie	23
4. Bedeutung des Kupferseideprozesses heute	25
5. Literaturverzeichnis	28

1. Einleitung

Bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts waren Steinkohle und Steinkohleteer die wesentlichen Rohstoffe der chemischen Industrie. Seitdem entwickelte sich Erdöl zum wichtigsten Ausgangsmaterial für chemische Produkte. Es werden zwar immer neue Erdölquellen entdeckt, jedoch ist, beschleunigt durch unser Konsumverhalten, die Begrenzung der Erdölvorräte offensichtlich. Deshalb richtet die chemische Industrie heute ihr Interesse mehr und mehr auf nachwachsende Rohstoffe. Diese könnten, wenn die Kohle-, Erdöl- und Erdgasquellen erschöpft sind, als Grundlage für die Herstellung chemischer Produkte dienen.

Im Rahmen dieser Facharbeit sollte ich überprüfen, wie Cellulose, die in der Natur in der größten Menge produzierte organische Verbindung, zur Herstellung von Fäden und Membranen eingesetzt werden kann.

2. Cellulose

2.1. Vorkommen

Kohlenhydrate werden auf der Erde durch Photosynthese von grünen Pflanzen und Bakterien in einer Menge von rund 200 Milliarden Jahrestonnen aus Kohlendioxid und Wasser erzeugt. [Zoe, 1984] Daher sind sie die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe. Cellulose, im Handel auch als Zellstoff bekannt, ist das am häufigsten vorkommende Kohlenhydrat. Ihr Anteil an der in der Natur erzeugten Biomasse beträgt ca. 90%, [Zoe, 1984] so dass sie mengenmäßig wichtiger ist als Stärke und Saccharose, die beiden anderen in großen Mengen produzierten Kohlenhydrate.

Cellulose ist der Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände und somit die Gerüstsubstanz der Pflanzen.[Bey, 1998] Sie ist Hauptbestandteil von Gemüse, Salat und Vollkornprodukten. Pflanzenfresser besitzen Enzyme, die in der Lage sind, Cellulose zu spalten, so dass sie verdaut wird. Menschen besitzen diese Enzyme jedoch nicht und scheiden mit der Nahrung aufgenommene Cellulose unverdaut aus, weshalb Cellulose auch als Ballaststoff bezeichnet wird.

Mehr oder weniger reine Cellulose liegt in Baumwolle (Abb. 1), Flachs und Hanf

(Abb. 2) vor. [Bey, 1998] Der größte Teil der technisch gewonnenen Cellulose stammt aus dem Holz, das zu ca. 50% aus Cellulose besteht. [Chr, 1996] Der jährliche Holzeinschlag betrug 1996 weltweit 3 Milliarden Kubikmeter, wovon etwas mehr als die Hälfte zu Brennholz und der Rest zu Nutzholz verarbeitet wurden. [Bun, 2000]



Abb. 1. Baumwollpflanze [Mic, 1999]



Abb. 2. Hanfpflanze [Mic, 1999]

2.2. Aufbau und Reaktivität

Der Beginn der Cellulosechemie ist mit dem Namen Anselme Payen (1795-1871) verknüpft. [Lau, 2000] 1838 beobachtete er die Bildung von Glucose beim hydrolytischen Abbau der Cellulose. Die Erforschung der atomaren Bindungsverhältnisse innerhalb der Glucoseeinheiten und deren Verknüpfung im Cellulosemolekül sind Haworth zuzuschreiben. Auf Staudinger geht die Erkenntnis über die Polymernatur des Cellulosemoleküls zurück. Somit war es erstmals gegen Ende der zwanziger Jahre des 20. Jahrhunderts möglich, Cellulose in der kettenförmigen Struktur der beta-1,4-verknüpften Glucopyranose darzustellen. [Krä, 1984]

Cellulose ist ein Polysaccharid, in dem Glucose-Einheiten 1,4-beta-glykosidisch verknüpft sind. Die von mir eingesehenen Bücher enthalten verschiedene Angaben über die Anzahl der verknüpften Glucose-Einheiten in der Cellulose. Diese sehen wie folgt aus: 1500-5000 [Chr, 1996], 8000-12000 [Kar, 1988], 600-6000 [Mor, 1987]. Somit liegt die Molekülmasse eines Cellulosemoleküls zwischen 100000 und 2 Millionen u.

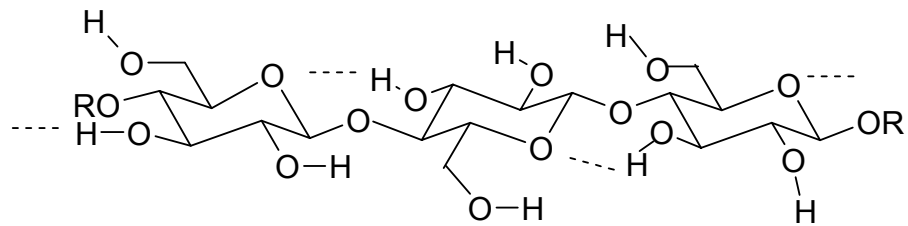


Abb. 3. Ausschnitt aus einem Cellulosestrang

Die Kette liegt fadenförmig vor und ist einige μm lang. Wie in Abb. 3 gezeigt, sind die Tetrahydropyran-Ringe so angeordnet, dass zwischen der 3-OH-Gruppe und dem Ringsauerstoff jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet wird, so dass die Makromoleküle in einer gestreckten Anordnung vorliegen. Die Makromoleküle der Cellulose weisen keine Verzweigungen auf und lagern sich zu Mikrokristallen zusammen, die einen stäbchenförmigen Bau haben.[Fic, 1982]

Circa 30 Cellulosemoleküle lagern sich zu Elementarfibrillen zusammen, die einen Durchmesser von 3-3,5 nm besitzen und weitgehend kristallin angeordnet sind. Die Elementarzelle des Gitters enthält vier Glucose-, das bedeutet 2 Cellobioseeinheiten. Sie besteht somit nicht aus Einzelmolekülen, sondern aus sich immer wiederholenden Cellobioseeinheiten im kettenförmigen Makromolekül.[Chr, 1996] Die Elementarfibrillen sind durch ein Elektronenmikroskop sichtbar und bauen als kreuzweise Lagen die pflanzlichen Zellwände auf.

Cellulose ist eine farblose, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz.[Bey, 1999; Heu, 2000] Sie löst sich gut in ammoniakalischer Kupfer(II)-hydroxidlösung unter Bildung eines Komplexes. Cellulose ist auch in hochprozentiger Salzsäure löslich, doch wird sie hierbei zu niedermolekularen Produkten, Glucose und Oligosacchariden, abgebaut. (Abb. 4)

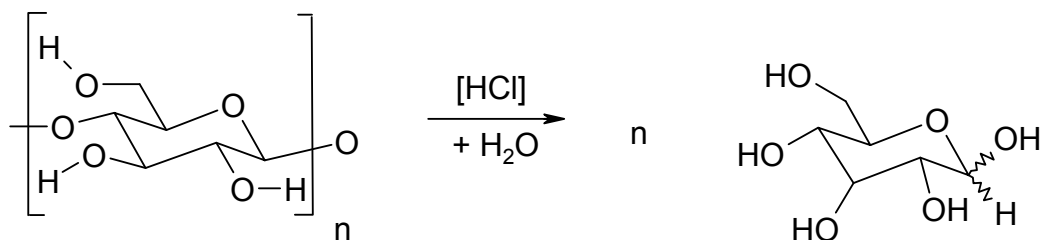


Abb. 4. Lösung von Cellulose mit Säure

Behandelt man Cellulose mehrere Tage lang mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Acetanhydrid, so laufen gleichzeitig eine Hydrolyse und Acetylierung ab. Es entsteht

die octaaacetylierte Cellobiose (Abb. 5) bzw. entsprechend acetylierte Cellotriose und Cellotetrose.[Chr, 1996]

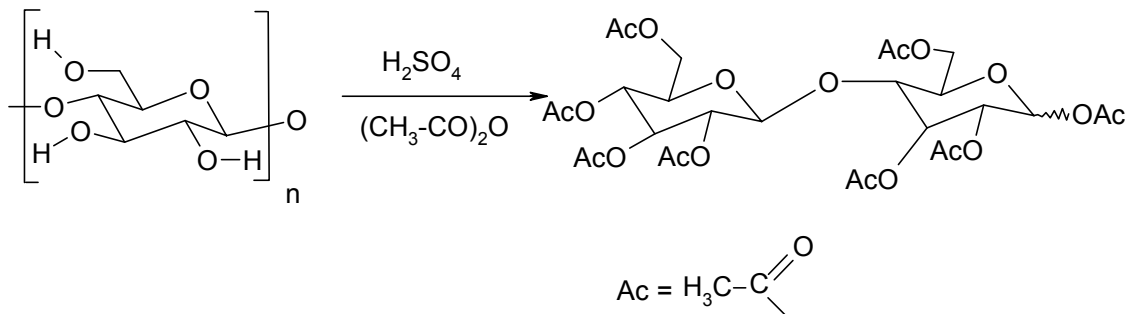


Abb.5. Hydrolyse und Acetylierung von Cellulose

3. Kupferseideprozess

3.1. Historische Entwicklung [Fau, 1931; Wel, 1930]

Robert Hooke hatte als erster die Idee, Fäden aus leimartigen Massen zu ziehen. 1665 behauptete er in einem im Auftrag der Royal Society of London herausgegebenen naturwissenschaftlichen Werk, dass es möglich sein sollte, eine leimartige Masse herzustellen, die sich ebenso oder sogar besser als die Spinnmasse der Seidenraupe verhalte. Im Jahre 1734 erwog Reaumur, künstliche Fäden aus Gummilösung als Ausgangsmaterial herzustellen. Die Idee, Fäden aus eiweißartigen Massen herzustellen, ist seither nie eingeschlafen, da die Trocken- und Wasserfestigkeit sowie die Färbereigenschaften solcher Fäden denen der Naturseide am nächsten kommen sollten. Um 1850 setzte die Entwicklung der Cellulosechemie ein. 1846 entdeckte Schönbein die Nitrocellulose (veralteter Begriff für Cellulosenitrat), eine brennbare und explosive Verbindung, die durch Veresterung von Cellulose mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht.[Mic, 1999] Das erste Kunstseidepatent erhielt 1855 Audemars auf die Erfindung, Fäden aus Lösungen von Nitrocellulose und Kautschuk zu ziehen. Obwohl die Cellulosefasern aus chemischer Sicht nichts mit den Polyamidfasern der Seide zu tun haben, hat sich der Begriff „Kunstseide“ für Cellulosefasern bis heute gehalten. Zwischen 1880 und 1885 bearbeiteten Graf Chardonnet in Frankreich und Sir J.W. Swan in England die Herstellung von Kunstfäden.

Swan versuchte, Kohlefäden für elektrische Glühlampen zu gewinnen. Durch das Ausspritzen einer Lösung von Cellulosenitrat in konzentrierte Essigsäure erhielt er Fäden und wird daher als der Erfinder der Nitrocellulosekunstseide angesehen. 1885 beschrieb er die Denitrierung von Nitrocellulose, wobei deren explosive Eigenschaften verschwanden.

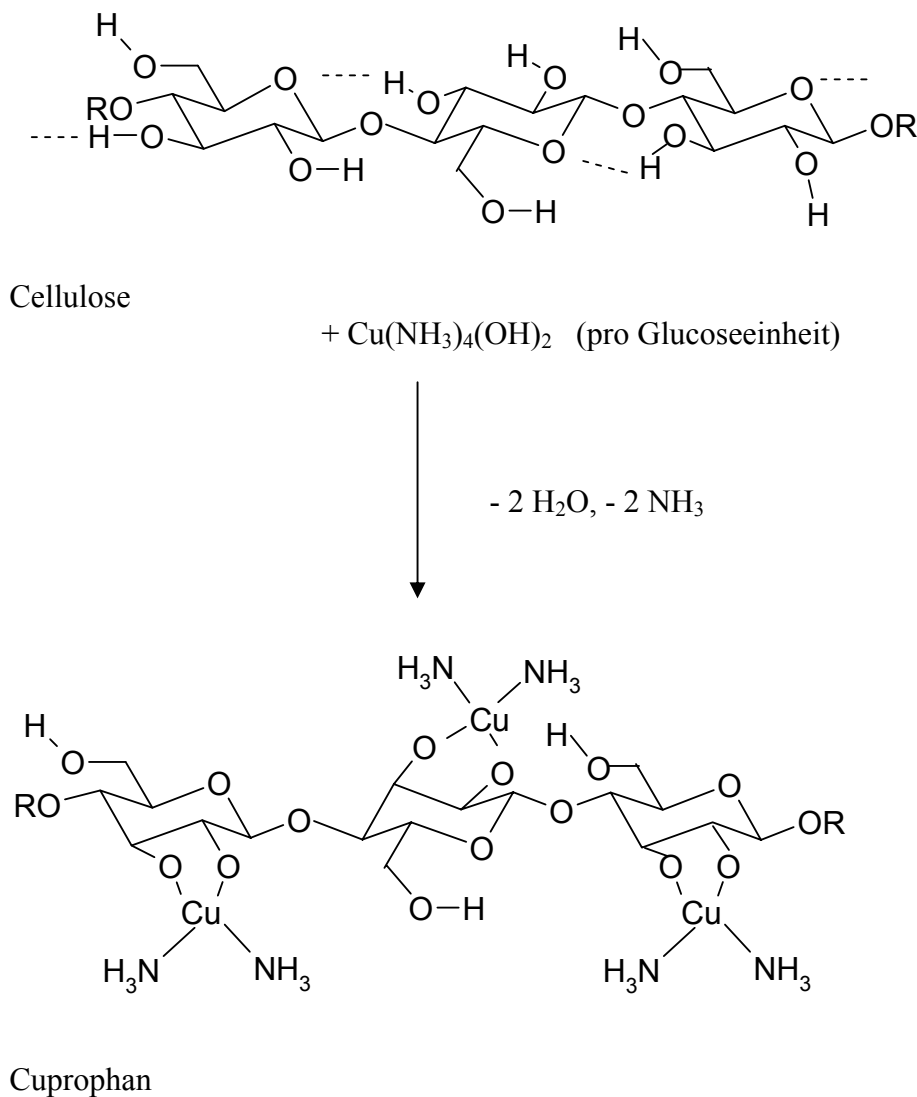
Chardonnet entwickelte dagegen die Herstellung von Textilfasern aus Nitrocellulose, worauf er 1884 ein Patent erhielt. Er gilt als der Begründer der Kunstseideindustrie und führte 1889 zum ersten Mal die Herstellung seiner Kunstseide auf der Weltausstellung in Paris öffentlich vor. Da sie leicht brennbar ist, konnte diese Kunstseide jedoch nicht für Kleiderstoffe verwendet werden.

1892 erlebte die Kunstseidefabrikation einen großen Aufschwung, als Cross, Bevan und Beadel die Reaktion von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff unter der Bildung einer wasserlöslichen Verbindung gelang. Auf der Grundlage dieser Patente setzte eine glänzende Entwicklung der Viskosekunstseideindustrie auf der ganzen Welt ein.

Neben der Nitrocelluloseseide und Viskoseseide gelangte in Deutschland besonders die Herstellung der Kupferoxidammoniakseide zu Ruhm. 1857 entdeckte Schweizer die Löslichkeit von Cellulose in ammoniakalischer Kupfersalzlösung, [Hes, 1928] die dann 1897 von Fremery und Urban zur Herstellung von Kunstseide verwendet wurde. 1897 erhielt die deutsche Fabrik Pauly das erste grundlegende Patent für die Kupferseideherstellung, auf dem auch das heute noch praktizierte Verfahren beruht. Während die technische Entwicklung weit fortgeschritten war, gab es bis vor kurzem nur Vermutungen über die molekularen Grundlagen des Kupferseideprozesses. Burchard und Klüfers haben 1994 ein Strukturmodell des Cellulose-Kupfer-Komplexes vorgeschlagen, das den folgenden Ausführungen über die chemischen Prozesse des Kupferseideprozesses zugrunde liegt.

3.2. Molekulare Grundlagen

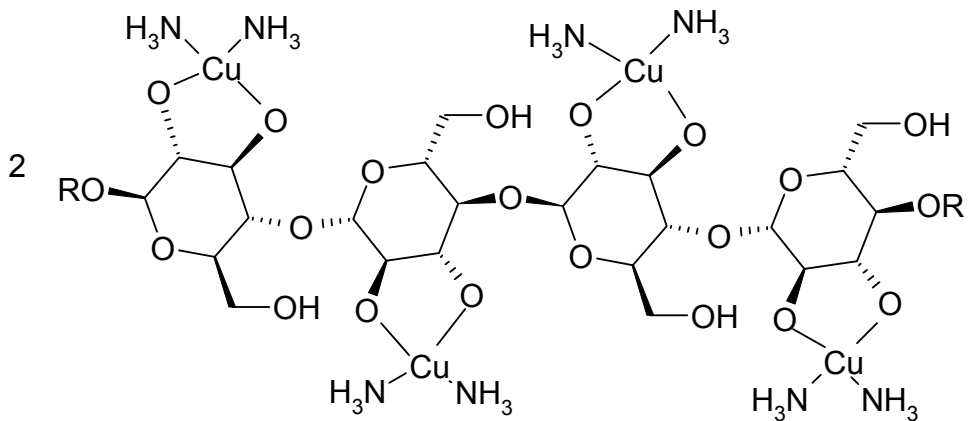
In Schweizers Reagenz (= Cuoxam = Kupferoxidammoniak), einer tiefblauen wässrig ammoniakalischen Lösung von Kupfer(II)hydroxid, liegen Kupferamminkomplexe vor, wobei die Zahl der Ammoniakliganden vom pH-Wert abhängig ist.[Bur, 1994] Beim Auflösen von Cellulose in Schweizers Reagenz werden zwei Amminliganden des Kupfers durch die 2- und 3-ständigen Alkoholatreste der Glucose verdrängt und man erhält die sogenannte Cuprophanlösung (Cuprophan = Warenzeichen der Firma Akzo-Nobel).



Ein Kugel-Stäbchen-Modell des Cuprophans, bei dem die Atome in den charakteristischen Farben (C = grau, O = rot, N = blau, H = weiß, Cu = gelb) dargestellt sind, ist in Abb. 6 gezeigt.

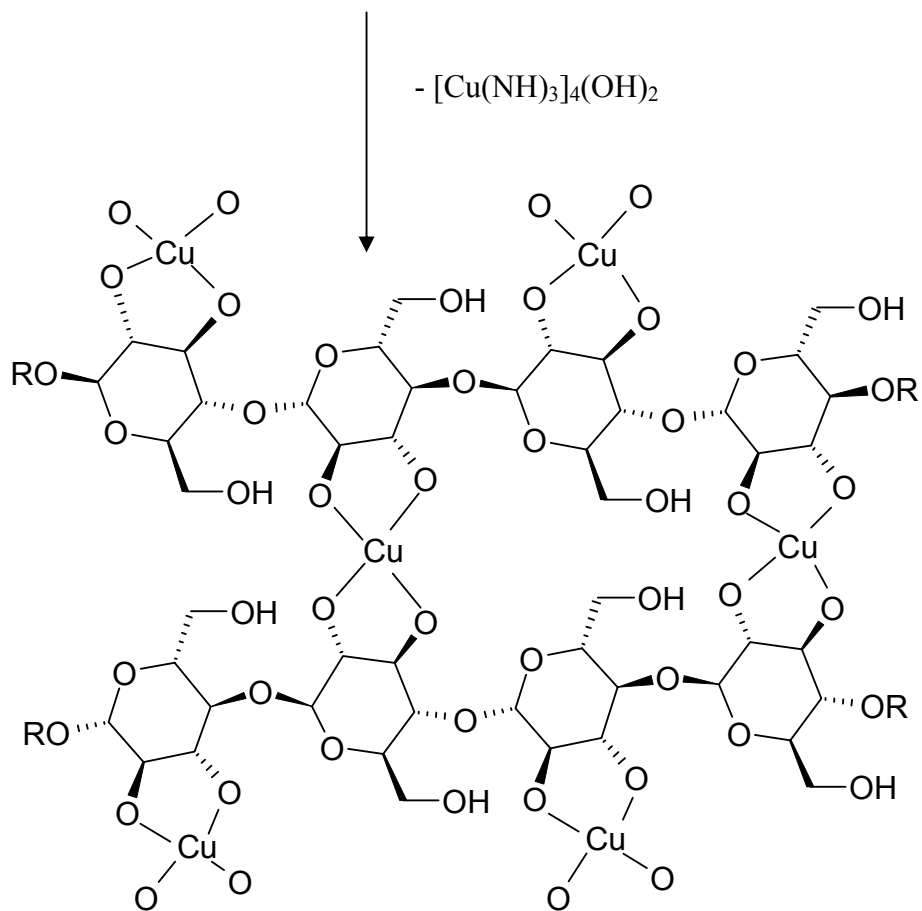
Abb.6. Kugel-Stäbchen-Modell von Cuprophan

Bei Erhöhung des pH-Werts können die in der Cuprophanlösung noch vorhandenen Ammin-Liganden verdrängt werden, so dass in der dabei entstehenden Normannschen Verbindung die Kupferionen jeweils durch zwei Chelat-Liganden koordiniert sind. Aus Gründen der einfacheren Darstellbarkeit zeige ich die Umwandlung von Cuprophan in die Normannsche Verbindung durch Haworth-Formeln.



Cuprophanlösung

+ 2 NaOH



Normannsche Verbindung

Da die Normannsche Verbindung ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet, ist sie schwer löslich und fällt nach ihrem Entstehen aus. Je nach Fällbedingungen kann sie in Form von Folien oder Fäden erhalten werden.

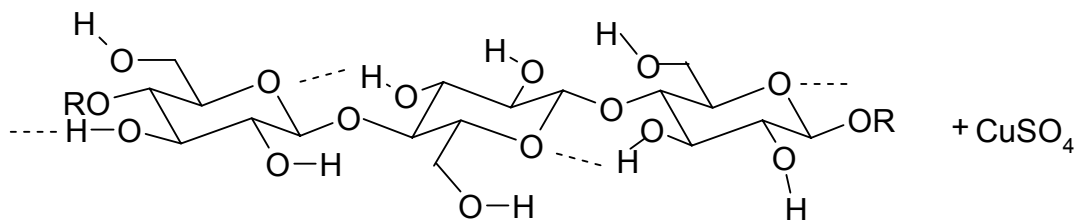
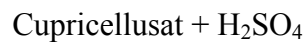
Ein Kugel-Stäbchen-Modell der Normannschen Verbindung ist in Abb. 7 gezeigt.

Abb. 7. Kugel-Stäbchen-Modell der Normannschen Verbindung

Beim Auswaschen der tiefblauen Normannschen Verbindung mit Wasser entsteht türkisfarbenes Cupricellusat. Hiervon kann ich keine Formel angeben, da man nicht weiß, in welcher Weise Wasser die Verbindung verändert.

Normannsche Verbindung + H₂O \longrightarrow Cupricellusat

Durch Zugabe der starken Säure H_2SO_4 wird das Kupfer aus der Verbindung entfernt, indem die an das Kupfer gebundenen Alkoholatreste protoniert werden. Dabei gehen die Kupferionen in Lösung und es wird Cellulose freigesetzt, jedoch mit anderen physikalischen Eigenschaften als das Ausgangsprodukt.



Cellulose

3.3. *Technisches Verfahren* [Bec, 1912; Fau, 1935; Pum, 1953; Rot, 1939; Wel, 1930; Win, 1960]

3.3.1. *Vorbehandlung des Celluloserohmaterials*

Für den Kupferseideprozess werden Baumwoll-Linters als Rohmaterial eingesetzt. Dies sind sehr kurze, nicht verspinnbare Baumwollfasern, die den unteren Teil der Baumwollblüte ausmachen. Grundsätzlich wäre auch die Verwendung von Holzzellstoffen möglich, doch entstehen bei deren Verarbeitung oft Fäden mit mäßiger Festigkeit.

Es gibt viele verschiedene Arten, Baumwolle zu säubern. Die wohl bekannteste und am meisten angewendete ist die Bäuche und Bleiche. Die Bäuche dient dazu, Verunreinigungen, insbesondere niederpolymere Kohlenhydrate zu entfernen. Hierbei werden die Baumwoll-Linters in Bäuchekessel gegeben, in denen sie mit einer zwei- bis fünfprozentigen Natronlauge unter Druck bei circa $120\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt werden. Wichtig hierbei ist, dass die Kessel zu Beginn entlüftet werden, da es andernfalls zu

einer Faserschädigung durch Oxidation der alkalischen Lösung mit dem Luftsauerstoff kommen kann.

Anschließend wird gebleicht, indem in großen Bleichbehältern Chlorkalklauge durch das zu bleichende Material gepumpt wird.

Nach der Bleiche wird das Material gewaschen und in sogenannte Mahlholländer gegeben, wo es durch eine Messerwalze klein und „schmierig“ gerieben wird. Durch diesen Vorgang wird die Baumwolle kolloidchemisch verändert, das Quellungsvermögen vergrößert, ihre Lösefähigkeit erhöht und die Viskosität bei gleicher Cellulosekonzentration herabgesetzt. Nach der Bleiche und Zerkleinerung wird das Material getrocknet oder bis auf einen Wassergehalt von etwa 40% abgepresst. Die bei der Cellulosevorbereitung anfallenden Laugen gehen in den Kreislauf zurück.

3.3.2. Auflösen der Cellulose in Kupferoxidammoniak

In hohen, eisernen Zylindern mit Fassungsvermögen von 500 bis 1000 Liter, die mit Kühlmänteln versehen sind, werden Kupferspäne mit wässriger 15-30%iger Ammoniaklösung übergossen. Die verwendeten Kupfermengen schwanken zwischen 15 und 50 g Kupfer für je 1 Liter Flüssigkeit. Das vorbereitete Cellulosematerial wird unter Kühlung in zylindrischen Rührgefäßen mit der Kupferoxidammoniaklösung gemischt. Diese nimmt zwischen 8 und 9 Prozent Baumwolle auf. Die gesamte Auflösung, bei der zur Oxidation des Kupfers Luft durchgeblasen wird, dauert 3 bis 4 Stunden. Das beste Verfahren, um eine gute Lösung zu erlangen, ist das gleichzeitige Auflösen von Kupfersalz und Cellulose. Hierbei bildet sich durch das gleichzeitige Zusammenbringen von Kupfersulfat und Alkalicellulose zunächst eine Kupferhydroxidcellulose, die anschließend in Ammoniak aufgelöst wird. Die moderne Form, Kupferoxidammoniak-Cellulose-Lösung herzustellen, sieht wie folgt aus: Wässrige Kupfersulfatlösung wird unter Eiskühlung mit Natronlauge gefällt. Danach gibt man den unausgewaschenen Kupferhydroxidbrei in einen Holländer (entspricht einem Mahlwerk), wo er mit der vorbereiteten Cellulose gemischt und anschließend mit Ammoniak versetzt wird. Bei der Anwendung von Holzzellstoff fällt man die Kupfersulfatlösung mit Natriumcarbonat statt mit Natronlauge.

3.3.3. Spinnverfahren

Es gibt mehrere Spinnverfahren, von denen bei der Cellulose nur das Nassspinnverfahren angewendet wird.

Hierbei presst man die Cuprophanlösung durch enge Spinndüsen in eine Lösung, in der die Kupfercelluloseverbindung zerlegt wird. Dabei fällt die Cellulose wieder aus und das Metall wird entfernt. Als Fällbäder benutzt man saure, neutrale oder alkalische Lösungen. Bei Verwendung saurer Spinnbäder können sich harte und unelastische Fäden bilden. Bei der alkalischen Fällung bestand früher das Problem darin, dass giftige Ammoniakdämpfe entweichen, weil das Fällbad den Ammoniak der Kupferoxidammoniakcelluloselösung nicht bindet.

Bei allen Kunstseidespinnverfahren findet zwischen Spinndüse und Aufwickelvorrichtung ein gewisses Strecken des noch nicht erhärteten Fadens statt. Daher ist es zweckmäßig, wenn das Spinnbad, in welchem die erste Koagulation stattfindet, nur langsam wirkende Fällmittel (z.B. Lauge) enthält. In diesem Fall bleibt der Faden anfangs weich und streckbar und wird erst im zweiten Fällbad (z.B. Säure) gehärtet.

Als Nachbehandlungsprozess muss noch entkupfert werden, indem das Fadenmaterial ausgiebig mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt wird.

Durch die Zugabe von Monosacchariden (meist Glucose) kann die Haltbarkeit und Verspinnbarkeit der Spinnlösung erheblich verbessert werden, da sie die Cellulose vor Oxidation durch den von der Lösung absorbierten Luftsauerstoff schützen. Der Zusatz von reduzierenden Substanzen hat noch einen weiteren Vorteil: Die blauen Fäden, die in der Fällauge ausfallen, konnten in der blauen Fällauge von den Arbeitern oft nicht mehr gesehen werden. Die reduzierenden Mittel erzeugen beim Erwärmen einen rötlichen Niederschlag von Cu_2O , während sich gleichzeitig die Lösung entfärbt (vgl. Fehlingprobe). Dadurch werden die Fäden wieder erkennbar.

3.4. Praktische Versuche

3.4.0. Allgemeine Reagenzien

Herstellen der Fällauge

Ich löse 133,3 g Natriumhydroxid (NaOH)-Plätzchen in 1515 g destilliertem Wasser(H₂O)

Beobachtung: Es ist aufsteigender Dampf zu erkennen. Das Becherglas ist warm geworden.

Auswertung: Es handelt sich um eine stark exotherme Reaktion.

Ich lasse die Lösung in einem Wasserbad von 5°C abkühlen und gebe anschließend 166,7ml 25% Ammoniak (NH₃) dazu. Die Fällauge ist somit fertig.

Verdünnen von Schwefelsäure (H₂SO₄)

Ich gebe 129ml(= 236,8 g) H₂SO₄ 96%ig zu 900ml H₂O. Es entsteht eine 20%ige Schwefelsäure.

Beobachtung: Es ist wieder eine Wärmeentwicklung zu beobachten

Auswertung: Es handelt sich um eine exotherme Reaktion.

3.4.1. Herstellen von Schweizers Reagenz (= Cuoxam)

Eingesetzte Stoffe:

Kupferhydroxid:

$$M(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 97,5 \text{ g/mol}$$

$$0,154 \text{ g Cu}(\text{OH})_2 = 1,58 \text{ mmol Cu}(\text{OH})_2$$

Ammoniaklösung (25%):

$$\rho (\text{Ammoniaklösung}) = 0,91 \text{ g/ml}$$

$$M (\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g/mol}$$

$$10,0 \text{ ml Ammoniaklösung (25\%)} = 10,0 * 0,91 \text{ g Ammoniaklösung (25\%)} = 9,10 \text{ g Ammoniaklösung (25\%)}$$

$$= 9,10 * 0,25 \text{ g NH}_3 = (9,10 * 0,25) / 17,0 \text{ mol NH}_3 =$$

$$= 134 \text{ mmol NH}_3$$

$$\text{Molares Verhältnis Cu: NH}_3 = 1 : 84,8$$

Ich löse 0,154 g Cu(OH)₂ in 10,0 ml 25%iger Ammoniaklösung. Es entsteht eine tiefblaue Lösung.

3.4.2. Lösen von Cellulose in Schweizers Reagenz: Herstellen einer Spinnlösung

Der Versuch wird unter 2 verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

- a) unter Luftatmosphäre b) unter Stickstoffatmosphäre

Eingesetzte Stoffe:

Kupferhydroxid:

$$M(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 97,5 \text{ g/mol}$$

$$0,15 \text{ g Cu}(\text{OH})_2 = 1,54 \text{ mmol Cu}(\text{OH})_2$$

Ammoniaklösung (25%):

$$M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} 1,5 \text{ ml Ammoniaklösung (25\%)} &= 1,5 * 0,91 \text{ g Ammoniaklösung (25\%)} = \\ &= 1,37 \text{ g Ammoniaklösung (25\%)} = \\ &= 1,37 * 0,25 \text{ g NH}_3 = \\ &= (1,37 * 0,25) / 17,0 \text{ mol NH}_3 = \\ &= 20,1 \text{ mmol NH}_3 \end{aligned}$$

Cellulose (Baumwollinters CP 20):

Darin sind etwa 1400-1500 Glucoseeinheiten miteinander verknüpft.

$$M(\text{Glucoseeinheit}) = 162 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{Cellulose}) = 0,225 \text{ g} \cong 1,39 \text{ mmol Glucoseeinheiten}$$

$$\text{Stoffmengenverhältnis: Cu}(\text{OH})_2 : \text{Cellulose} : \text{NH}_3 = 1 : 0,903 : 13,1$$

Man verwendet Ammoniak in großem Überschuss, um die Löslichkeit zu verbessern.

a) Die oben angegebenen Mengen an Kupferhydroxid, Baumwollinters und Ammoniak werden mit 1,5 ml Wasser unter Kühlung mit Eiswasser mit einem Magnetührer vermischt. (Abb. 8)

$$\begin{aligned} \text{Der Celluloseanteil in der Mischung beträgt } &0,225 / (0,15 + 1,37 + 0,225 + 1,5) * \\ 100\% &= \text{ca. } 7\%. \end{aligned}$$

Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei sie dünnflüssiger wird. Bei Betrachtung mit dem bloßen Auge scheint sich der Linters vollständig gelöst zu haben, und es sind nur noch am Glasrand einzelne Fasern zu erkennen. Die Mischung wird noch bis zum nächsten Tag weiter gerührt. Sie erscheint dann dünnflüssiger als am Vortag und ich nahm an, dass die Cellulose vollständig gelöst war.

Unter dem Mikroskop mit 20facher Vergrößerung erkennt man jedoch noch viele kurze Cellulosefasern, d.h. dass der Linters nicht vollständig gelöst war.

Abb. 8. Lösen von Cellulose in Cuoxam unter Luftatmosphäre

b) Ich verwende die gleichen Chemikalien wie unter a), führe den Versuch jedoch unter Stickstoffatmosphäre aus. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und der Linters werden wie oben gemischt. Zur Entfernung des Sauerstoffs wird fünfmal evakuiert und mit Stickstoff belüftet, schließlich mit einem schwachen Stickstoffstrom gespült. Ich gebe die Ammoniaklösung und das Wasser zu der Mischung. Nach eintägigem Rühren ist die Mischung sehr viskos und es scheint, als ob der ganze Linters gelöst sei.

Die höhere Viskosität verglichen mit dem Versuch in Anwesenheit von Sauerstoff zeigt, dass Sauerstoff die Viskosität vermindert, doch ist der Grund dafür nicht eindeutig geklärt.

Am nächsten Tag betrachte ich die viskose Lösung unter dem Mikroskop, wobei wie unter a) Fasern zu erkennen sind. Sie sind jedoch länger als im vorherigen Versuch, was darauf hinweist, dass die Viskositätsniedrigung in Anwesenheit von Sauerstoff durch eine Spaltung der Cellulosefasern zustande kommt.

Bei früheren Versuchen in der Arbeitsgruppe Klüfers wurde unter den von mir verwendeten Bedingungen eine vollständige Auflösung der Linters erzielt. Ein Grund für die schlechtere Löslichkeit bei meinem Versuch könnte sein, dass die verwendete Kupfer(II)hydroxidlösung nicht mehr frisch genug war und dass ich nicht konstant bei 5 °C, dem Löslichkeitsoptimum, rühren konnte.

3.4.3. Ausfällen der Normannschen Verbindung

a) Ich verdünne 3,2 ml der in 3.4.2.a) hergestellten Spinnlösung mit 26,8 ml 1,25 %iger NH₃-Lösung. 10 ml dieser Lösung werden tropfenweise zu einer Mischung aus 2,0 ml 6M NaOH und 15 ml entmineralisiertem H₂O gegeben. Dabei fallen Fasern aus und die Mischung wird gallertartig. Nun wird die Suspension ca. 15 Minuten lang gerührt, um die Ausfällung zu vervollständigen. Anschließend wird die Mischung durch ein Glasfaserfilter abgenutscht. Auf dem Filter bleibt die gelartige Normannsche Verbindung zurück.

b) Man verwendet die gleichen Chemikalien und der Vorgang ist auch der Gleiche, wie unter a). Ich verwende jedoch die andere Spinnlösung, die ich unter Stickstoffatmosphäre hergestellt habe (3.4.2.b). Bei der tropfenweisen Zugabe der Spinnlösung kann man beobachten, dass sich ein Klumpen bildet, der sich nach längerem Rühren zu einem gallertartigen Brei umwandelt.

3.4.4. Viskositätsüberprüfung der in Gegenwart von Sauerstoff (O_2) und Nitrit (NO_2^-) hergestellten Spinnlösung

a) Behandlung der Spinnlösung mit Luftsauerstoff

15,6 g einer Spinnlösung mit 9,03% Celluloseanteil und 3,54% Kupferanteil werden über Nacht in einem Wasserbad bei 25°C unter Luftatmosphäre gerührt.

M (Monosaccharideinheit $C_6H_{10}O_5$ in der Cellulose) = 162 g/mol

1,41 g Cellulose = 8,70 mmol Monosaccharid-Einheit

M (Kupfer) = 63,5 g/mol

0,552 g Cu = 8,70 mmol Cu

Molares Verhältnis Cellulose (Monosaccharideinheit) : Kupfer = 1 : 1

b) Behandlung der Spinnlösung mit Natriumnitrit

Im zweiten Teil dieses Versuches mische ich 14,8 g der selben Spinnlösung wie unter a) mit 0,10 g $NaNO_2$ und rühre einen Tag unter Luftatmosphäre.

m (Spinnlösung) = 14,8 g (enthält 9,03% Cellulose, 3,54% Kupfer)

M (Monosaccharideinheit $C_6H_{10}O_5$ in der Cellulose) = 162 g/mol

1,34 g Cellulose = 8,27 mmol Monosaccharideinheit

M (Kupfer) = 63,5 g/mol

0,524 g Kupfer = 8,25 mmol Kupfer

M ($NaNO_2$) = 69,0 g/mol

0,10 g $NaNO_2$ = 1,45 mmol $NaNO_2$

Molares Verhältnis Cellulose (Monosaccharideinheit) : Kupfer : $NaNO_2$ = 1 : 1 : 0,18

Zur Bestimmung der Viskosität der beiden Lösungen fülle ich sie mit 1,25 % NH_3 -Lösung auf 50 ml auf, ziehe die verdünnten Spinnlösungen in 10-ml-Pipetten auf und messe dann mit einer Stoppuhr, wie lange sie zum Auslaufen benötigen. Dabei stelle ich fest, dass die Auslaufzeiten der Lösungen mit (13 s) und ohne $NaNO_2$ (14 s) nahezu gleich sind. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen in der Arbeitsgruppe Klüfers fand ich somit keinen merklichen Einfluss von $NaNO_2$ auf die Viskosität der Spinnlösung.

3.4.5. $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ - Bestimmung im Filtrat der gefällten Spinnlösungen

10 ml der nach 3.4.4.a) und 3.4.4.b) hergestellten verdünnten Spinnlösungen werden, wie in 3.4.3. beschrieben, in verdünnte Natronlauge eingebracht, wobei die Normmannsche Verbindung ausfällt. Die beim Abnutschen erhaltenen Filtrate werden mit Ammoniaklösungen (1,25%) auf 50 ml aufgefüllt.

Der Nitrit- und Nitratgehalt dieser Lösungen wird mit einem HPLC (= High Performance liquid chromatography)-Gerät bestimmt.

Technische Daten des HPLC-Geräts:

Stationäre Phase: LCA A14 = Multiphasen-Trennsäule (Polystyrol)

Laufmittel: 50 mM NaCl-Lösung in Wasser

Druck: 47 bar

Laufgeschwindigkeit: 1,5 ml/min

Beobachtungszeit: 7 min

Zur Detektion von NO_2^- und NO_3^- wird UV-Licht (220 nm) verwendet, das von diesen Ionen absorbiert wird.

Mit einer Mikroliterspritze werden die verdünnten Filtrate in das HPLC-Gerät eingebracht, worauf die in den Abb. 9 und 10 gezeigten Chromatogramme erhalten werden.

Der erste Peak, mit negativem Wert kommt durch das Einspritzen der Lösung zustande. Er hat aber keine Bedeutung.

Die Klammern (I) im Chromatogramm zeigen an, an welcher Stelle Nitrat bzw. Nitrit zu erwarten sind.

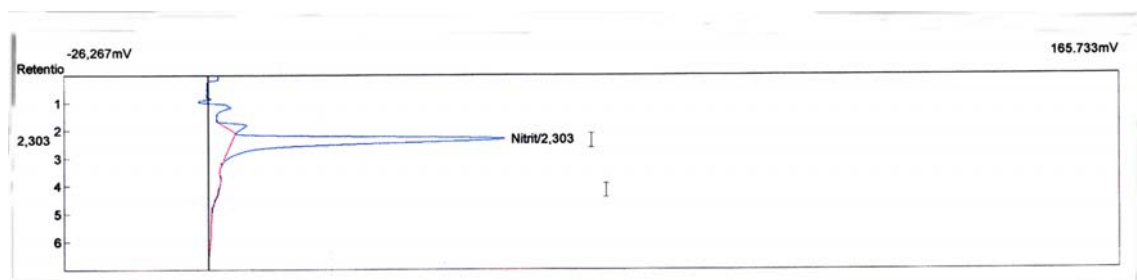


Abb.9. Chromatogramm des verdünnten Filtrats der gefällten Spinnlösung aus 3.4.4.a

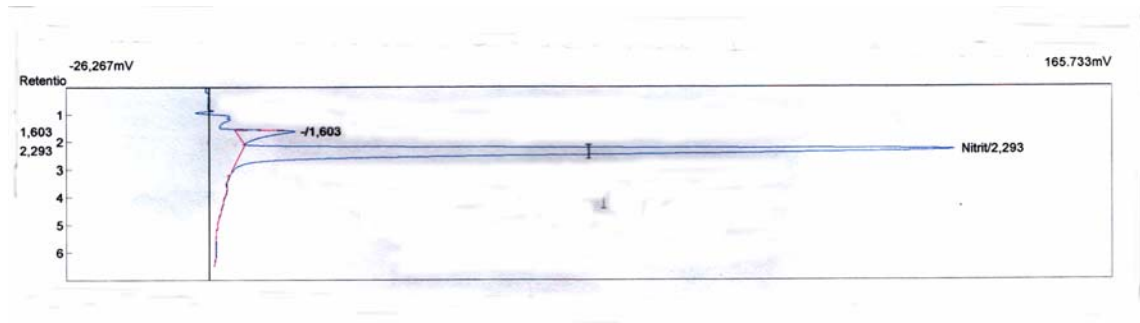
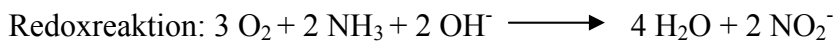
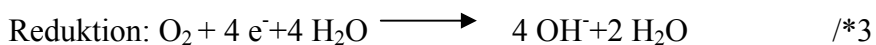
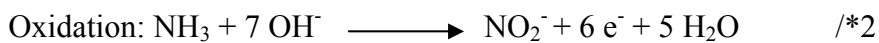


Abb.10. Chromatogramm des verdünnten Filtrats der gefällten Spinnlösung aus 3.4.4.b

Es zeigt sich, dass in beiden Lösungen Nitrit vorliegt, dessen Retentionszeit 2,30 bzw. 2,29 Minuten beträgt. In keiner der Lösungen konnte Nitrat nachgewiesen werden, für das eine Retentionszeit von etwa 4 Minuten erwartet würde. Aus der Tatsache, dass Nitrit auch in der Lösung beobachtet wurde, der kein Natriumnitrit zugesetzt wurde, muss geschlossen werden, dass Nitrit durch Oxidation des Ammoniaks durch den Luftsauerstoff in der kupferhaltigen Lösung entstanden ist.



Daraus folgt: 3 mmol O_2 könnten 2 mmol NO_2^- erzeugen.

3.4.6. Herstellen eines Fadens

Hierbei handelt es sich um eine Modifikation von Versuch 3.4.3.

Man zieht ca. 10 ml der nach 3.4.2.a) hergestellten Cuprophanlösung mit einer Spritze auf. Anschließend spritze ich diese in ca. 200 ml der in 3.4.0. beschriebenen Fällauge. Es bildet sich ein langer Faden. Nun wird das Becherglas mit einer Paraffinfolie abgedeckt und über Nacht stehengelassen, damit die Fällauge in den Faden diffundieren kann. Es ist eine Blaufärbung der Fällauge zu beobachten.

Am nächsten Tag wird die Fällauge abgegossen und ich wasche den Faden mit so viel Wasser, bis das überstehende Wasser einen neutralen pH-Wert aufweist. Dazu braucht man jedoch sehr viel Wasser, was einen großen Nachteil bei der technischen Umsetzung des Verfahrens darstellt. Während des Waschens färbt sich der Faden türkis. Bis jetzt hat man sich aber noch nicht erklären können, welche Reaktion dabei abläuft. Der

Faden wird anschließend in die nach 3.4.0. hergestellte H_2SO_4 -Lösung getaucht, wobei er sich vollständig entfärbt.

In einem zweiten Versuch haben wir das eben beschriebene Verfahren so modifiziert, dass ein langer, gestreckter Faden erhalten wird. Dazu rollen wir den Faden, nachdem wir etwas von der Cuprophanlösung in das Fällbad gespritzt haben, sofort an einem Glasrohr auf.

Dabei müssen wir aufpassen, dass die Cuoxamlösung immer gleichmäßig gespritzt wird, so dass der Faden nicht abreißt. Nach dem Waschen des auf dem Glasrohr aufgewickelten Fadens mit Wasser und der Entfärbung mit Schwefelsäure kann ich den getrockneten, hart gewordenen Faden am nächsten Tag problemlos abziehen.

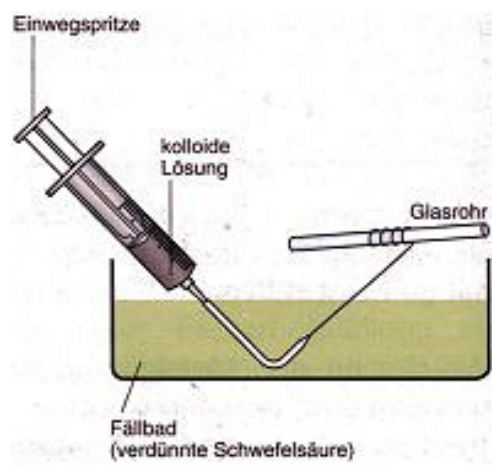


Abb. 11. Einspritzen der Cuprophanlösung in die Fällauge und gleichzeitiges Aufwickeln an einem Glasrohr [Fak, 2000]

Materialprobe 1. Cellulosefaden aus Baumwolllinters

3.4.7. Herstellen einer Folie

Ich habe Folien auf zwei verschiedene Weisen hergestellt, wobei es sich wiederum um Varianten von Versuch 3.4.3. handelt.

a) automatische Herstellung auf einem Rakel (siehe Foto)

Abb. 12. rechts: Glattgestrichene Cuprophanlösung auf Rakel; links: Cuprophanlösung nach Einbringen in Fällllauge

Die in Abb. 12 gezeigte grüne Wanne wird mit ca. 1 Liter der in 3.4.0. beschriebenen Fällllauge gefüllt. Danach gibt man ca. 15 ml der Cuprophanlösung auf das Rakel. Die Lösung wird anschließend automatisch von dem Rakel auf drei nebeneinander liegenden Plexiglasplatten verstrichen, so dass eine gleichmäßige ca. 300 μ dicke Schicht entsteht. Eine Platte mit der verstrichenen Lösung lege ich anschließend in die Fällllauge, in der sie ca. 45 Minuten lang hin- und hergeschwenkt wird. Dabei entsteht eine Folie, die sich nach ca. 1 Minute ablöst und sogleich verfestigt. Nun nehme ich die gummiartige Folie mit einer Pinzette heraus und behandle sie in gleicher Weise wie den vorher hergestellten Faden. Ich wasche sie also mit Wasser, bis es einen neutralen pH-Wert aufweist, und lege sie danach in die Schwefelsäure, in der sie sich entfärbt. Beim Auswaschen der Folie habe ich im überstehenden Wasser die folgenden pH-Werte gemessen:

Anzahl der Wasserwannen (je 1l)	pH-Wert
2	10,5
3	10,0
4	8,5
5	8,0
6	7,0

Damit die Folie eine weichere Oberfläche bekommt, wird sie in eine Mischung aus 8 g Glycerin und 192 g Isopropanol eingelegt. Anschließend wird sie getrocknet und gepresst, damit sie sich nicht allzu sehr zusammenzieht.

Materialprobe 2. Cellulosefolie aus Baumwolllinters

b) manuelle Herstellung

Das unter 3.4.7.a) beschriebene Verfahren wird so modifiziert, dass die Lösung nicht mit dem Raket automatisch verteilt, sondern auf Plexiglasplatten aufgetragen und mit einem Glasrohr verstrichen wird. Wegen der weniger gleichmäßigen Schichtdicke hatte die hierbei erhaltene Folie einige kleine Löcher.

Abb. 14. Glattstreichen der Cuprophanlösung mit einem Glasrohr

4. Bedeutung des Kupferseideprozesses heute

Kupferseide hatte wie andere halbsynthetische Fasern ihre größte Bedeutung in der Zeit vor Einführung der vollsynthetischen Polymeren, wie den Polyamiden (z.B. Nylon, Perlon) und Polyestern (z.B. Trevira, Diolen).

Die Verbesserung der Eigenschaften der vollsynthetischen Fäden hat zur Folge, dass die von der Cellulose abgeleiteten Fäden kaum mehr konkurrenzfähig sind. Auch unter dem Aspekt der Regeneration der Cellulose durch Photosynthese werden derzeit der wirtschaftlichen Verwertung von Kupferseide-Fasern nur geringe Chancen eingeräumt. Anders stellt sich die Situation bei den Dialysemembranen dar: Cellulosemembranen wurden in der Vergangenheit als „Standard der Dialysemembran“ betrachtet, und auch heute noch gehört „reine Cellulose“ zu den wichtigsten Dialysemembranen (Abb. 15). Die nach dem Kupferseideprozess hergestellten Membranen sind robust und leicht zu handhaben.[von, 2000]

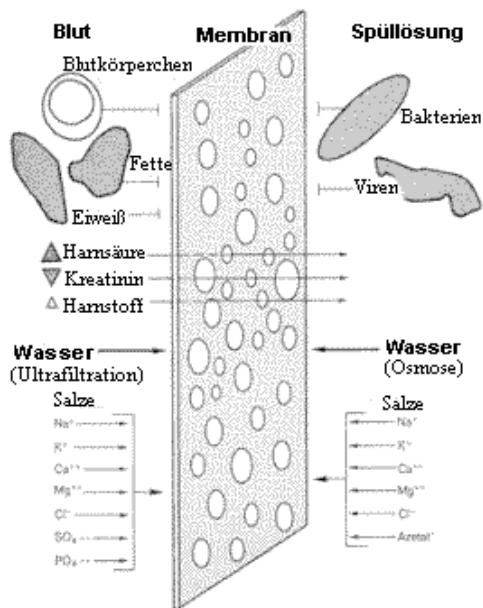


Abb.15. Wirkungsweise einer Dialysemembran [Küt, 2000]
Moleküle mit niedriger Molekülmasse können durch die Membran passieren, während große Teilchen am Durchtritt verhindert sind.

Ein Argument, das gegen Cellulosemembranen angeführt wird, ist die niedrige Molekülausschlussgrenze von ca. 5000 u, die deutlich niedriger als bei synthetischen Polymeren liegt (15000 u). Dieses Argument bezieht sich aber auf die Frühzeit der Dialyse, in der fast ausschließlich mit sogenannten „Low-flux“ Cellulosemembranen gearbeitet wurde. In der Zwischenzeit wurden aber auch „High-flux“ Cellulosemembranen entwickelt, die den Durchtritt mittelgroßer Moleküle bis zu 15000 u ermöglichen, so dass hinsichtlich der Low- und High-flux Eigenschaften kein Unterschied zwischen cellulosischen und synthetischen Materialien besteht. Das Problem bei Membranen aus reiner Cellulose ist jedoch, dass sie eine Abwehrreaktion des Immunsystems auslösen, d.h., dass eine messbare Inkompatibilität mit dem Blut besteht. Um diese Unverträglichkeit zu verbessern, hat man versucht, die Cellulosemembranen zu modifizieren und sie mit synthetischen Polymeren zu beschichten. [von, 2000]

Ob die Zukunft reinen Cellulosemembranen (eventuell mit veränderter Darstellungsweise), chemisch modifizierten Cellulosemembranen (Acetylcellulosemembranen), Membranen aus synthetischen Polymeren oder einer Kombination verschiedener Membrantypen (z.B. synthetisch beschichteten Cellulosemembranen) gehören wird, ist derzeit noch eine offene Frage.

Ich bedanke mich bei Dipl.-Ing. X. Kästele und Prof. Dr. P. Klüfers für die Möglichkeit, meine Facharbeit im Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München anzufertigen.

5. Literaturverzeichnis

1. Becker, F. , Die Kunstseide, Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, 1912,
S. 193 ff.
2. Beyer, H., Walter, W., Lehrbuch der Organischen Chemie, 23. Auflage,
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, 1998, S. 493 f.
3. Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft,
Holzeinschlag 1996, www.bml.de/wald_forst/6_Tropenwaldbericht/tal-1.htm,
Ausgedruckt am 10.12.00.
4. Burchard, W., Klüfers, P., Cellulose in Schweizers Reagens: Ein stabiler,
polymerer Metallkomplex hoher Kettensteifheit,
Angew. Chem. **1994**, *106*, 936-939.
5. Christen, R., Vögtle, F., Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung
Band II, 2. Auflage, Salle und Sauerländer Verlag, 1996
S.114 ff.
6. Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/v064.htm>, Herstellen einer Regeneratfaser aus
Cellulose, Ausgedruckt am 01.09.00.
7. Faust, O., Cellulose-Verbindungen, II. Band, Verlag von Julius Springer,
Berlin, 1935, S. 2529 f.
8. Faust, O., Kunstseide, 4.,5. Auflage, Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und
Leipzig, 1931, S.1 ff.
9. Fichtner, W., Cellulose, Unterrichtsplanung, Sachinformation, Aufgaben,
Pädagogisches Zentrum Berlin, 1982, S.10-24.
10. Hess, K., Die Chemie der Zellulose, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig,
1928, S. 289.

11. Heuler, S., Cellulose, Biotechnologie Online
[http:// Wbtd15.biozentrum.uni-wuerzburg...LT/ROHSTOFF/WWW_2/NR4/ Cellu1/CELL.HTM](http://Wbtd15.biozentrum.uni-wuerzburg...LT/ROHSTOFF/WWW_2/NR4/Cellu1/CELL.HTM), Oktober 1997,
Ausgedruckt am 13.07.00.
12. Karlson, P., Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, 13. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1988,
S.244.
13. Krässig, H., Cellulose: Struktur und Eigenschaften, Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie, Heft 24, 1984, S. 16-21.
14. Küttemeyer, H., Behandlungsmöglichkeiten der chronischen Niereninsuffizienz
<http://www.dialyseonline.de/dd/Texte/Nierenversagen/Therapie.htm>,
Ausgedruckt am 01.09.00
15. Laube, B., Cellulose - Natürliche Vorkommen,
[http:// homepages.tu-darmstadt.de/~laubet/cellvor.html](http://homepages.tu-darmstadt.de/~laubet/cellvor.html) 2000,
Ausgedruckt am 31.08.00.
16. Microsoft-Encarta Enzyklopädie 99, a) Baumwolle
b) Hanf
c) Salpetersäure
17. Mortimer, Ch., Chemie, Das Basiswissen der Chemie, 5. Auflage,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987
S.554.
18. Pummerer, R., Chemische Textilfaser, Filme und Folien, Ferdinand Enke Verlag,
Stuttgart 1953, S.165 ff.

19. Roth, W., Chemie und Technik der Gegenwart, VI. Band, Verlag von S. Hirzel, Leipzig, 1939, S.243- 274.
20. von Sengbusch, G., Zellulose als Membran für die Dialyse - Ist das noch aktuell?
http://www.dialysis-north.de/papers/abs_sengbusch.htm,
Ausgedruckt am 13.07.00.
21. Weltzien, W., Chemische und Physikalische Technologie der Kunstseide,
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930, S.177- 189.
22. Winnacker K., Küchler L., Chemische Technologie, Band 4: Organische
Technologie II, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag
München, 1960, S. 532 ff.
23. Zobelein, H., Cellulose und Stärke als Biomasse, in: Schriftenreihe des Fonds
der Chemischen Industrie, Heft 24, 1984, S.8.