

## Station 4 Papier

Nach erfolgter Differenzierung und dem Nachweise der Hauptbestandteile von Holz an Station 3 soll an dieser Station der Frage nachgegangen werden, wie aus Holz Cellulose hergestellt werden kann. Darüber hinaus soll die unterschiedliche Beschreibbarkeit von Drucker- und Taschentuchpapieren aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungen untersucht werden.

### Versuch 1: Acetosolv-Verfahren

Zeit: ca. 105 Minuten







#### Arbeitsauftrag

Stelle aus Holz Zellstoff her!

#### Geräte und Materialien

Rundkolben (250 ml), Rückflusskühler, Heizpilz, Magnetrührer, Waage, Rührfisch, Becherglas (150 ml, 1000 ml), Messzylinder (100 ml, 3 x 50 ml), Pasteurpipette, Saugflasche (250 ml), Büchnertrichter, Rundfilter, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Keramikdrahtnetz, Glasstab, Vakuumexsikkator, Stroh oder Eichenholzspäne

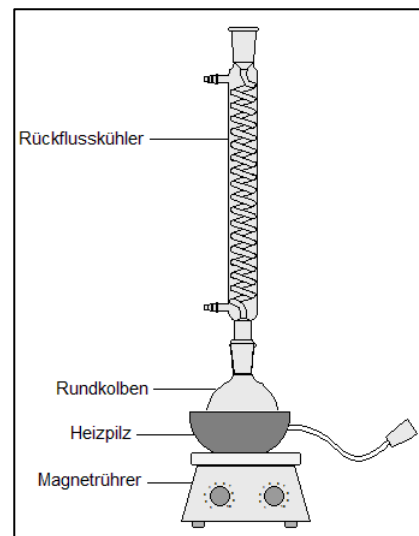
#### Chemikalien

Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	H- und P-Sätze
Eisessig		H: 226-314 P: 280-301+330+331-305+351+338
Konz. Salzsäure		H: 290-314-335 P: 280-261-304+340-305+351+338-310-403+233
Natronlauge w = 10%		H: 290-314 P: 280-305+ 351+338-406
Wasserstoffperoxid w = 30%		H: 302-318 P: 280-301+330+331-305+351+338-340
Propan-2-ol		H: 225-319-336 P: 210-303+361+353-305+351+338
Kaliumhydroxid- Plätzchen		H: 290-302-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-309+311
Dest. Wasser	-	-

## Durchführung

Zunächst wird eine Mischung aus 65 ml Eisessig und 20 ml konzentrierter Salzsäure in einem 150 ml Becherglas hergestellt. Diese wird zusammen mit 5 g Stroh in den 250 ml Rundkolben gegeben und der Ansatz unter Rückfluss mindestens 1 Stunde gekocht (siehe nebenstehende Abb.). Nach Abkühlen der nun schwarz-braunen Suspension wird diese über einen Büchnertrichter abgesaugt und zweimal mit je 15 ml Eisessig gewaschen. Der erhaltene Rohzellstoff kann entweder feucht weiterverarbeitet werden oder nach Trocknung über Nacht im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxid-Plätzchen.

Zum Bleichen werden 2-3 g des Rohzellstoffs in ein 1000 ml Becherglas mit 30 ml Natronlauge und 30 ml 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Da der Reaktionsansatz zum Übersäumen neigt, wird zur Unterdrückung der Schaumbildung etwa 5 ml Propan-2-ol dazugegeben. Die Mischung wird für 10 Minuten auf dem Dreifuß über dem Bunsenbrenner erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird der gebleichte Zellstoff abgesaugt und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Der erhaltene Zellstoff wird im Exsikkator über Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet.



## Beobachtungen

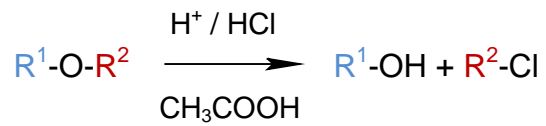
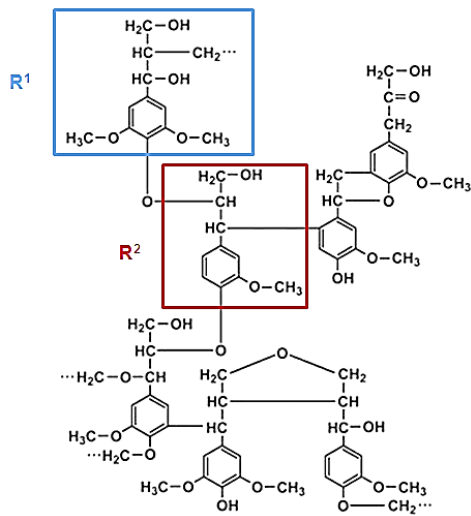
Durch den Holzaufschluss erhält man einen schwarz-braunen Rohzellstoff der durch die Bleiche weiß und fein-faserig wird

## Auswertung

In der Technik haben sich zur Entfernung von Lignin aus Holz zwei Arten von Aufschlussverfahren etabliert. Einerseits lassen sich die makromolekularen Strukturen des Lignins auf herkömmliche Weise durch Umsetzung mit anorganischen Reagenzien spalten (z.B. Sulfat- oder Sulfit-Verfahren). Andererseits gelingen der Abbau und das Herauslösen des Lignins mit besserer Umweltverträglichkeit auch mit organischen Reagenzien (Organosolv-Verfahren). Eine geeignete Variante des Holzaufschlusses mit organischen Reagenzien stellt das Acetosolv-Verfahren dar.

Beim Acetosolv-Verfahren wird für den Aufschluss konzentrierte Essigsäure zusammen mit konzentrierter Salzsäure als Katalysator verwendet. Durch die Aufschlusslösung werden die Etherbrücken zwischen den Ligninmolekülen (nucleophile Ethersubstitution mit HCl) und zwischen Lignin und Cellulose gespalten sowie die Hydroxylgruppen acetyliert. Dadurch werden Lignin und weitere Holzbestandteile in Essigsäure löslich und können so von der Cellulose abgetrennt werden. Die in Essigsäure unlösliche Cellulose (der sogenannte Rohzellstoff) wird gewaschen, getrocknet und muss vor der Verwendung als weißer Zellstoff noch gebleicht werden.

Durch die Bleiche (z.B. mit Wasserstoffperoxid) werden noch vorhandene Lignin- und Harzsäurereste oxidiert und somit gelöst. Der so gewonnene Zellstoff lässt sich in einem weiteren Schritt z.B. zu Kupferseide weiterverarbeiten (siehe Station 6).



Beispiel eines Ligninstruktur-Ausschnitts (links) und Spaltung der Etherbrücken von Lignin (rechts) [1]

[1] Fonds der Chemischen Industrie im Verband der Chemischen Industrie e.V., Informationsserie Nachwachsende Rohstoffe. Frankfurt am Main, 2009.

## Versuch 2: Veraschen von Papier und Nachweis von Al<sup>3+</sup>-Ionen

Zeit: ca. 45 Minuten





### Arbeitsauftrag

Verasche die vorliegenden Papierproben! Finde heraus, ob die Rückstände der Papierproben Aluminium-Ionen enthalten!

### Geräte und Materialien

Porzellantiegel, Tiegelzange, Schere, Glasstab, Bunsenbrenner, Becherglas aus Duran (50 ml), Messzylinder (10 ml), Pasteurpipetten, Spatel, Magnetrührer, Rundfilter, Trichter, Universalindikatorpapier, UV-Lampe, verschiedene Papiersorten (z.B. Illustriertenpapier, Filterpapier, Druckerpapier, Pappe o.ä.), Deo-Kristall mit Aluminium-Salzen

### Chemikalien

Eingesetzte Stoffe	Gefahrensymbole	H- und P-Sätze
Kaliumhydroxid-Plätzchen		H: 290-302-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-309+311
Konz. Salzsäure		H: 290-314-335 P: 280-261-304+340-305+351+338-310-403+233
Eisessig		H: 226-314 P: 280-301+330+331-305+351+338
Morin w = 1%		H: 302 P: 264-270-301+312-330
Dest. Wasser	-	-

### Durchführung

Zunächst werden von den jeweiligen Papierproben gleich große Stücke (5x5 cm) ausgeschnitten. Diese werden zerkleinert und in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner erhitzt, wobei der Tiegel seitlich in die Flamme gehalten wird. Die Flamme sollte nicht zu groß sein, da sonst die Asche aus dem Tiegel geblasen wird. Die Asche wird ab und zu mit einem Glasstab zusammengedrückt. Man erhitzt solange, bis sich der Rückstand nicht mehr verändert.

Für den Nachweis von Aluminium-Ionen werden zunächst Blindproben durchgeführt. Dazu werden einige Kristalle des Deo-Kristalls mithilfe eines Spatels abgekratzt und in ein Becherglas zusammen mit 5 ml dest. Wasser, 1-2 ml Eisessig und mehreren Tropfen Morin-Lösung gegeben. In einem weiteren Becherglas wird die gleiche

Lösung ohne die Kristalle hergestellt. Beide Proben werden unter einer UV-Lampe betrachtet.

Nach Abkühlen des Porzellantiegels wird eine Spatelspitze der Papieraschenprobe mit 5 Kaliumhydroxid-Plätzchen in ein Becherglas aus Duran gegeben und gerade bis zur Schmelze auf dem Magnetrührer erhitzt. Man lässt die Lösung abkühlen, gibt 5 ml destilliertes Wasser zu und rührt gut um. Ist die Lösung nicht klar, wird abfiltriert. Danach wird die Lösung vorsichtig mit konz. Salzsäure neutralisiert und der pH-Wert nach jedem Tropfen mit Universalindikatorpapier kontrolliert. Anschließend werden 2 ml Eisessig und so viel Morin-Lösung (2',3,4',5,7-Pentahydroxyflavon) zugegeben, bis die Lösung deutlich gelb ist. Die Probe wird dann unter UV-Licht betrachtet.

## Beobachtungen

Papiere die nur aus Cellulose bestehen – wie z.B. Filterpapier – verbrennen rückstandsfrei. Bei Illustriertenpapier, Druckerpapier und Pappe bleibt eine weiße bis graue Asche übrig.

Bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure zu der Illustriertenpapier-Asche fällt ein Gel aus. Die Probe mit Deo-Kristallen und Illustriertenpapier-Asche fluoresziert grünlich unter der UV-Lampe, bei der Probe ohne Asche und Kristalle ist keine Fluoreszenz zu beobachten.

## Auswertung

Papier besteht in der Regel nicht ausschließlich aus Cellulose. Je nach Verwendung werden dem Zellstoff noch Füllstoffe und Bindemittel beigemischt, die beim Veraschen als Rückstand zurückbleiben. Filterpapier ist sehr wasseraufnahmefähig und nicht beschreibbar, während Druckerpapier oder Illustriertenpapier wenig wasseraufnahmefähig, dafür aber gut beschreib- bzw. bedruckbar ist. Bedruckbare Papiere sind geleimt. Dabei werden die Cellulosepolymere an der Oberfläche durch Anheftung hydrophober Substanzen teilweise wasserabweisend und das Papier damit beschreibbar. Bei ungeleimtem Papier verlaufen die Farben aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cellulose und dem in der Farbe enthaltenen Wasser. Zur Leimung werden meist Harzsäuren (z.B. Abietinsäure) verwendet, welche selbst allerdings schlecht an der Cellulose haften. Die Harzsäuren werden deshalb in ein wasserlösliches Salz, die sogenannte Harzseife überführt. Durch Komplexierung mit z.B. Aluminium-Ionen können die Harzseifen dann auf die Cellulose gefällt werden (Abb. 1).

Diese Aluminium-Ionen lassen sich mit Morin-Lösung nachweisen. Morin bildet mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in essigsaurer Lösung unter Deprotonierung einen Chelatkomplex (siehe Abb. 2), welcher unter UV-Licht grünlich fluoresziert. Da Natrium-Ionen mit Morin ebenfalls einen Chelatkomplex bilden, müssen bei dem Versuch Kaliumhydroxid-Plätzchen verwendet werden.

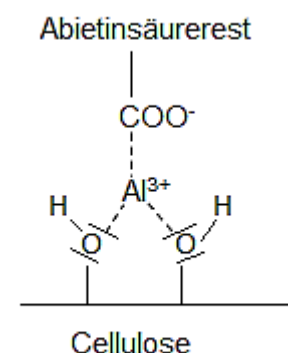


Abb. 1: Schematische Darstellung der Komplexbildung von Harzsäuren mit Cellulose

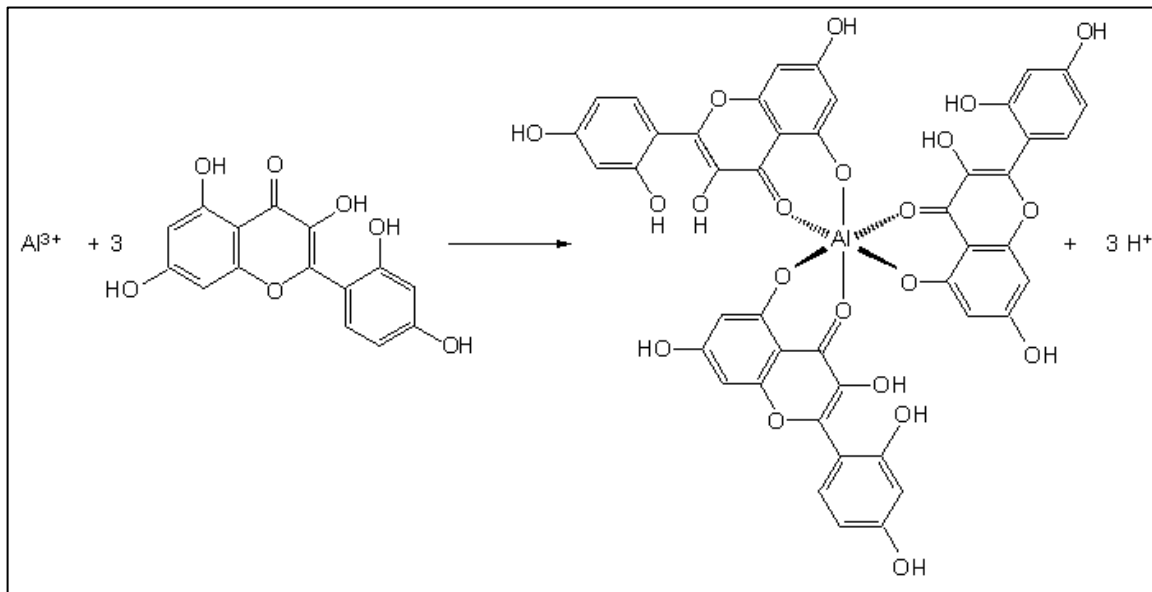


Abb. 2: Chelatbildung von Aluminiumionen mit Morin [1]

- [1] [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/\\_vlu/aluminium.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/aluminium/nachweis.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/_vlu/aluminium.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/versuche/kationen/aluminium/nachweis.vscml.html)