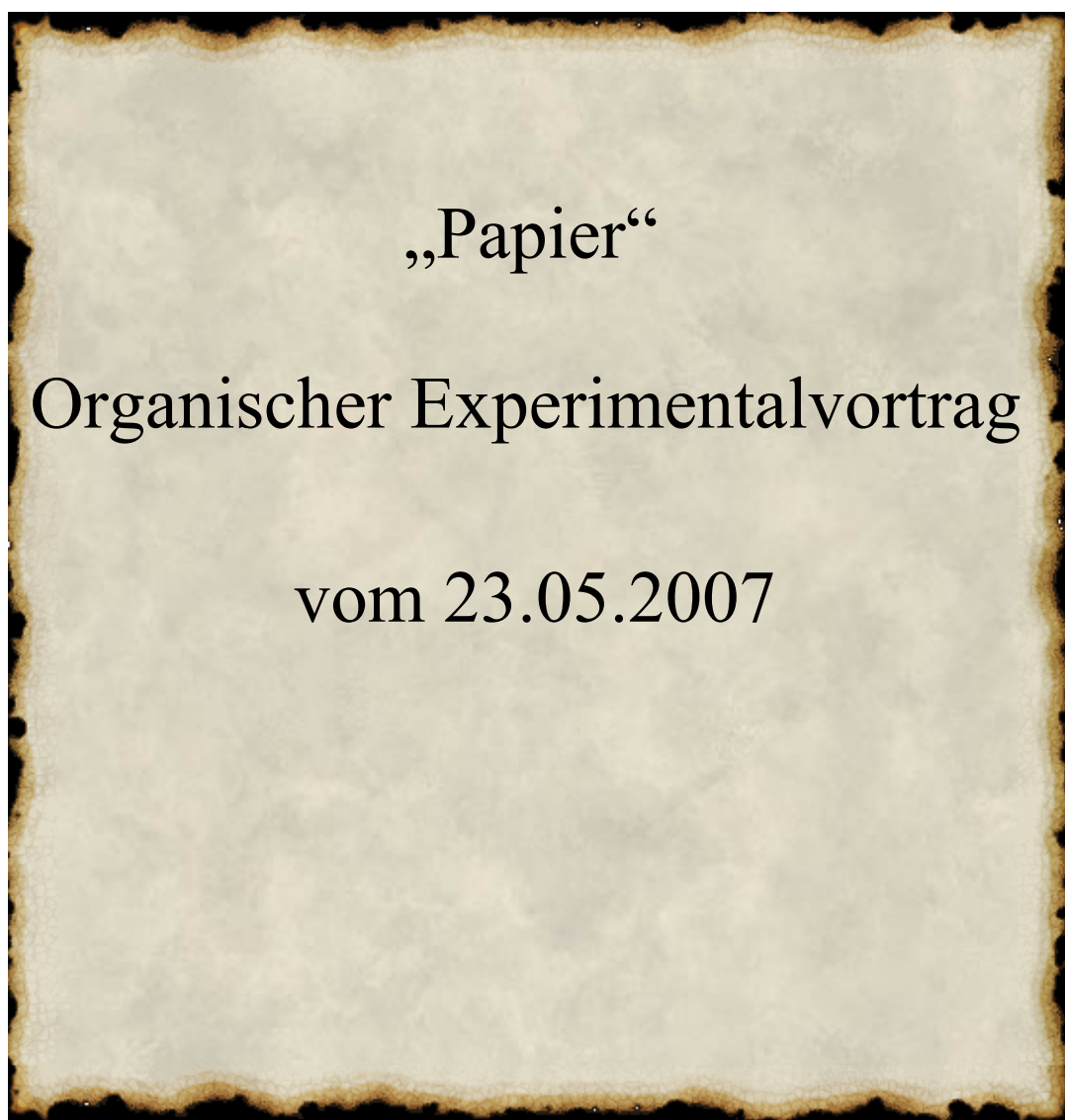


Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich: Chemie  
Seminar: Übungen im Experimentalvortrag (OC)  
Leitung: Dr. Philipp Reiß  
Ausgearbeitet von: Esther Schröder  
SS 2007

---



## Inhalt

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>2. FACHDIDAKTISCHE ÜBERLEGUNGEN.....</b>	<b>2</b>
<b>3. DIE GESCHICHTE DES PAPIERS .....</b>	<b>3</b>
3.1 DIE VORLÄUFER DES PAPIERS.....	4
3.2 PAPIERHERSTELLUNG IN CHINA .....	5
3.3 DIE VERBREITUNG DES PAPIERS .....	6
DEMO 1: HERSTELLUNG VON BÜTTENPAPIER .....	7
<b>4. PAPIERHERSTELLUNG HEUTE.....</b>	<b>10</b>
4.1 FUNKTIONSWEISE EINER PAPIERMASCHINE.....	10
4.2 DIE STOFFAUFBEREITUNG .....	11
VERSUCH 1: AUFSCHLUSS VON STROH MIT DEM ACETOSOLV-VERFAHREN .....	12
VERSUCH 2: BLEICHEN MIT WASSERSTOFFPEROXID.....	16
4.3 VERARBEITUNG VON SEKUNDÄRFASERN.....	17
VERSUCH 3: DEINKING VON ZEITUNGSPAPIER .....	17
4.4 VEREDELUNG VON PAPIER.....	20
DEMO 2: PAPIERLEIMUNG .....	21
<b>5. BESTANDTEILE DES PAPIERS .....</b>	<b>22</b>
VERSUCH 4: ZUCKERNACHWEIS NACH MOLISCH.....	23
VERSUCH 5: LIGNIN-NACHWEIS, EINE BLUTRÜNSTIGE ZEITUNG .....	26
<b>6. LITERATUR- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>29</b>

## 1. Einleitung

Der Mensch benutzt seit seinem ersten Lebenstag den Werkstoff Papier: Als Kind hat er in die Windeln gemacht, der erwachsene Mensch benutzt Toilettenpapier. Menschen benutzen Papiertaschentücher um sich die Nase zu putzen, schwere Gegenstände werden in Pappkartons transportiert und auch Eier werden in einer Pappschachtel vor dem Zerschlagen geschützt. Täglich bereichern wir Menschen unser Wissen durch das Lesen von Büchern. In unserem Computerzeitalter werden viele Texte auf Papier gedruckt. Auch die täglichen Nachrichten erhalten wir jeden Morgen auf Papier gedruckt zum Frühstück.

Dies sind nur einige wenige Situationen, in denen wir den Werkstoff Papier in unserem Alltag verwenden. Doch wissen die wenigsten, wie dieser Werkstoff hergestellt und beschreibbar gemacht wird. Dies soll anhand verschiedener Versuche verständlich gemacht und erklärt werden. Die Versuche sind so angelegt, dass sie in der Schule als Lehrer- oder viele auch als Schülerversuche durchgeführt werden können.<sup>1</sup> So bekommen die Schüler die Möglichkeit sich den Werkstoff, der sie Tagtäglich begleitet, zu untersuchen, zu verstehen und ihn kennen zu lernen.

## 2. Fachdidaktische Überlegungen

Das Thema „Papier“ ist in der Schule vorrangig in der Oberstufe zu behandeln. Viele kleine Versuche können aber schon in niedrigeren Jahrgangsstufen durchgeführt werden, um das Papier zu entdecken, erfahren und kennenzulernen. Viele Schüler benutzen Papier Tagtäglich in der Schule und zu Hause, sie wissen sicher nicht, welche Inhaltsstoffe Papier ausmachen und welche Eigenschaften Papier besitzt. Welches Papier wird gekauft, wenn „holzfrei“ auf der Verpackung steht, oder wo liegen die Unterschiede zwischen Hygienepapier und Schreibpapier? Allein durch diese Fragestellungen wird ein Alltagsbezug zu dem Thema „Papier“ geschaffen, der das Thema für die Schüler oft um einiges interessanter macht.

Die Versuche zur Veranschaulichung des Themas „Papier“ sind in der Durchführung einfach und anschaulich. Auch die nötigen Chemikalien sind in einer gewöhnlichen Schulausstattung, manche auch im Haushalt zu finden. Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure sollten nur vom Lehrer durchgeführt werden.

---

<sup>1</sup> Zu Gunsten einer vereinfachten Lesbarkeit habe ich mich für die Verwendung der männlichen Form und nicht für die beider Geschlechter entschieden. Die Begriffe wie Schüler oder Lehrer implizieren immer auch das weibliche Geschlecht.

In der Grundschule lassen sich bereits künstlerische Versuche wie „das Herstellen von Büttenpapier“ auch in Verbindung mit dem Kunstunterricht als fächerübergreifendes Projekt durchführen. Die Schüler erfassen den Recycling-Gedanken „aus Alt mach Neu“ und können ihr Papier durch Farbzusätze oder Konfetti künstlerisch gestalten. Außerdem kann hier schon die verschiedene Reißfestigkeit unterschiedlicher Papiersorten angesprochen werden.

Ein Blick in den hessischen Lehrplan (G8) verrät uns in welchen Jahrgangsstufen das Thema „Papier“ von Bedeutung ist und behandelt werden kann:

In Klasse sieben können physikalische und chemische Eigenschaften des Papiers getestet werden. Solche Versuche werden in diesem Vortrag nicht vorgestellt.

In Klasse zehn wird dann die Kohlenstoffchemie eingeführt. Es bieten sich Versuche zur Zusammensetzung des Papiers an, wie Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffnachweise. Auch diese Versuche werden im Rahmen dieses Vortrags nicht durchgeführt.

In der 11. Klasse werden Carbonyle und Alkansäuren thematisiert. Hier kann der Versuch „Acetosolv-Verfahren“ durchgeführt werden. Als Reaktionsmechanismus liegt hier unter anderem eine Veresterung vor. Auch wenn das an der Reaktion beteiligte Lignin ein sehr komplexer Naturstoff ist, kann die Veresterung exemplarisch durchgeführt werden.

Weiter werden in der 11. Klasse Naturstoffe und Kohlenhydrate thematisiert. Cellulose ist ein Naturstoff und Polysaccharid. Sie kann in Form ihrer Monomere nachgewiesen werden. Hier kommt die Chemie der Kohlenhydrate ins Spiel. Wie ist Cellulose verknüpft, aus welchen Molekülen besteht sie? Diese Fragen können im Versuch „Zuckernachweis nach Molisch“ veranschaulicht und diskutiert werden.

Zuletzt werden in der 11. Klasse modifizierte Naturstoffe und natürliche Fasern thematisiert. Die in der Industrie genutzten Verfahren wie „Papierleimung“, „Deinking von Altpapier“ und „Bleichen mit  $H_2O_2$ “ sowie die „Blutrünstige Zeitung“ als Ligninnachweis können hier als Versuche durchgeführt und besprochen werden.

Wie zu sehen ist, bietet das Thema „Papier“ eine Vielzahl an Möglichkeiten, im Unterricht thematisiert zu werden. Wünschenswert ist eine fächerübergreifende Projektwoche, in der auch die künstlerischen Aspekte der Papierherstellung besprochen und erfahren werden können. Also: packen wir es an!

### **3. Die Geschichte des Papiers**

In diesem Kapitel wird sowohl auf die Vorläufer sowie auf die Entstehung des Papiers in China und die anschließende Verbreitung in Europa eingegangen.

Menschen hatten schon immer das Verlangen zu kommunizieren oder ihr Wissen schriftlich festzuhalten. Dafür suchten sie Beschreibmaterialien. Es wurden Bilder in Höhlen gemalt, Schriften in Stein oder Holz geritzt. Doch das Verlangen nach Kommunikation und Wissen wurde immer größer, so dass leichtere und flexiblere Beschreibmaterialien gesucht wurden. Und so kam es zu den Vorläufern des Papiers.

### 3.1 Die Vorläufer des Papiers



Abb. 1: Tapa

Ein unmittelbarer Vorläufer des Papiers ist die *Tapa* (siehe Abb. 1). Dies ist ein Rindenbaststoff, der aus frisch abgezogenem Rindenbast hergestellt wird. Der Rindenbast wird gewässert, gegoren und anschließend über einen Holzstamm mit einem gekerbten Schlagholz geschlagen und geklopft. Dadurch wird der Bast dünn und dehnt sich in die Länge und Breite aus. Mehrere geschlagene Baststreifen werden durch Verfilzen verbunden.

Die Tapa wurde um den Äquator hergestellt und fand Verwendung für textile Gewebe sowie als Beschreibstoff.



Abb. 2: Papyrus

Der *Papyrus* (siehe Abb. 2) fand seine Verbreitung im Orient und Mittelmeerraum. Bereits seit dem 3. Jh. v. Chr. nutzte man Papyrus in Ägypten zur Herstellung von Booten, Flechtwerk, Kleidern und zur Herstellung des Beschreibmaterials Papyrus.

Zur Herstellung des Beschreibmaterials wird das Stängelmark der Pflanze in dünne Streifen geschnitten, längs und quer übereinander gelegt und mit einem Hammer glatt geklopft. Die noch nassen Fasern werden unter Druck getrocknet.



Abb. 3: Pergament

Im Mittelmeerraum und in Europa findet das *Pergament* (siehe Abb. 3) seine Verwendung. Seine Bedeutung als Beschreibmaterial erhält das Pergament im 2. Jh. v. Chr. Einige Jahrhunderte später, ab dem 3. Jh. n. Chr., wird es für die abendländische Buchproduktion verwendet. Das Pergament ist die erste Möglichkeit, Texte in Buchform zusammenzufassen, da es von beiden Seiten beschrieben werden kann. Pergament wird aus Tierhäuten hergestellt. Diese werden mechanisch gereinigt, enthaart, mit Kalk gebeizt, mit Bimsstein geglättet und weiß

gemacht.

Die Herstellung von Tapa und Papyrus erfordert einen hohen Arbeitsaufwand sowie stets frisch bereitete Ausgangsmaterialien. Durch den erhöhten Bedarf an Beschreibmaterialien war es erforderlich neue Naturstoffe und Materialien zu finden, die den Papyrus und den Bast ersetzen. Dies gelingt erstmals in China, hier beginnt die Entwicklung des Papiers.

### 3.2 *Papierherstellung in China*

Papier ist von allen bisher erfundenen Beschreibstoffen das am weitesten verbreitete. Im Jahr 105 n. Chr. entdeckte der Chinese Tsai-Lun, wie man aus Textilabfällen, z.B. Hadern, Leinen, alten Tauen und Hanf, Papier herstellen kann. Tsai-Lun gilt demnach als Erfinder des Papiers. Papier ist ein auf dem Sieb durch Entwässern einer Fasersuspension gebildetes Vlies. Es unterscheidet sich von seinen Vorläufern, da es nicht durch mechanische Einwirkung auf einen natürlichen Faserverbund gebildet wird. Papier wird aus einzelnen Cellulosefasern hergestellt. Der Aufbereitungsprozess dieser Fasern ist sehr aufwendig und arbeitsintensiv. Die einzelnen Fasern verfilzen beim Entwässern. Der Zusammenhalt der Fasern ist nicht nur durch das Verfilzen gegeben, auch Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte halten die Fasern zusammen.

Die ersten Papiere werden mit einem auf einem Teich starr schwimmenden Sieb hergestellt. Das Sieb besteht aus einem Holzrahmen, welcher mit einer Gewebeschicht bespannt ist. Der aufbereitete Faserbrei wird auf das Sieb gegossen und gleichmäßig verteilt. Zum Trocknen wird das Sieb in die Sonne oder an das Feuer gelegt. So kann das Sieb erst wieder verwendet werden, wenn das Papier trocken ist.



Abb 4.: Moderne asiatische Blattbildung mit Arbeitsteilung

Die moderne asiatische Blattbildung beruht auf einem flexiblen Sieb (siehe Abb. 4). Die Entwicklung dieses Siebes wird auch auf Tsai-Lun zurückgeführt. Dieses Sieb besteht aus dünnen, parallel liegenden Bambus- oder Chinagrassstäben, die mit Pferdehaar zusammengebunden sind. Dieses Sieb wird auf einen Holzrahmen mit Querverstrebungen gelegt. Ein zweiter Rahmen, der auf den ersten gelegt wird, verhindert das Ausfransen und Auslaufen der Papiermasse. Die geschöpften Papiere werden auf einen Papierhaufen gestapelt und am Ende des Tages gepresst und in der Sonne getrocknet.

Durch diese Methode ist das Papier im heutigen Sinne entstanden.

### 3.3 Die Verbreitung des Papiers

Die Chinesen versuchen die Kunst der Papierherstellung geheim zu halten. Dies gelingt ihnen bis zum 6. Jh., dann erreicht die Kunst Korea. Im Jahr 610 n. Chr. verbreitet der buddhistische Priester Dokyo die Methode des Papierschöpfens in Japan. Hier wird noch heute das traditionelle Japanpapier mit der Hand geschöpft. Die Methode wurde schnell in Zentralasien, Tibet und Indien verbreitet. Chinesische Kriegsgefangene stellen in arabischen Heeren Papier her. Die Araber stellen sehr dünnes Papier her und bestreichen es mit Stärkekleister. So wird das Papier gut beschreibbar und erhält ein schönes Aussehen.

Im 11. und 12. Jh. n. Chr. vermittelten die nach Spanien eingedrungenen Araber die Kunst der Papierherstellung an die Europäer. Schnell entwickelten die Spanier diese Technik der Papierherstellung weiter. In Fabriano (Italien) wird die erste Papiermühle im Jahr 1276 gebaut. So wird die herkömmliche Technik verbessert. Die Italiener entwickeln ein durch Wasserkraft angetriebenes Lumpenstampfwerk (siehe Abb. 5) und eine Schöpfform mit Drahtsieb und Leim aus tierischer Herkunft. Das Lumpenstampfwerk zerlegt die gefaulten Lumpen in ihre einzelnen Fasern. Ein Stampfwerk besteht aus mehreren, nebeneinander angeordneten Steintrögen. Die Lumpen werden zwischen einer eisernen Grundplatte und der Eisenbewehrung der Hämmer zerlegt. Dieser Vorgang dauert etwa 36 Stunden.

Die Papierherstellung wird in arbeitsteiligen Handlungen aufgeteilt. Das Papier wird aus zerlegten Lumpen geschöpft, anschließend gegautscht, gepresst und an Leinen getrocknet. Zur Nachbehandlung kann es mit Leim veredelt werden. Diese Neuerungen ermöglichen eine erhöhte Arbeitsgeschwindigkeit und Produktionsqualität.



Abb. 5: Lumpenstampfwerk



Abb. 6: Papierpresse

## DEMO 1: Herstellung von Büttenpapier

Material:

30 g Altpapier, Mixer, große Plastikschaale, Schöpfrahmen, Schraubzwingen, Filz oder Küchentücher, 2 Bretter

Durchführung:

30 g Altpapier werden in kleine Stücke gerissen und im Mixer mit Wasser fein püriert. Anschließend gibt man den Faserbrei in eine große Schüssel und füllt mit so viel Wasser auf, dass insgesamt ca. 5,5 L Wasser mit dem Altpapier die Suspension bilden. Nun wird das Papier geschöpft. Hierzu wird der Schöpfrahmen vollständig in die Fasersuspension gehalten. Die Suspension wird durch das Bewegen des Rahmens aufgemischt. Der Rahmen wird langsam, mit leichten Vor- und Rückbewegungen, waagrecht aus der Suspension genommen. Bevor die Fasern auf das Vlies gegautscht werden, wird das Sieb solange in der Hand gehalten bis die Fasern nicht mehr auf dem Sieb schwimmen. Ist genügend Wasser abgelaufen, so wird der Holzrahmendeckel abgenommen und das Papier wird auf das Vlies übertragen. Hierfür wird eine Querkante auf das Vlies gesetzt, der Rahmen wird langsam und mit Druck auf das Vlies abgerollt, so dass letztlich das ganze Papier auf dem Vlies liegt. Der Rahmen wird langsam und mit Druck auf und ab bewegt, bis sich das Papier von diesem löst. Dieser Vorgang wird auch Gautschen genannt.

Im Anschluss wird der Bogen zwischen zwei Holzplatten mit Hilfe von Schraubzwingen gepresst.

Erklärung:

Die im Papier enthaltene Cellulose besteht aus vielen Glucosemolekülen die  $\beta$ -1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind. Dabei ist jedes zweite Molekül um  $180^\circ$  gedreht. Zwei Glukosemoleküle bilden die Cellobiose. Daher wird diese als Untereinheit der Cellulose beschrieben.

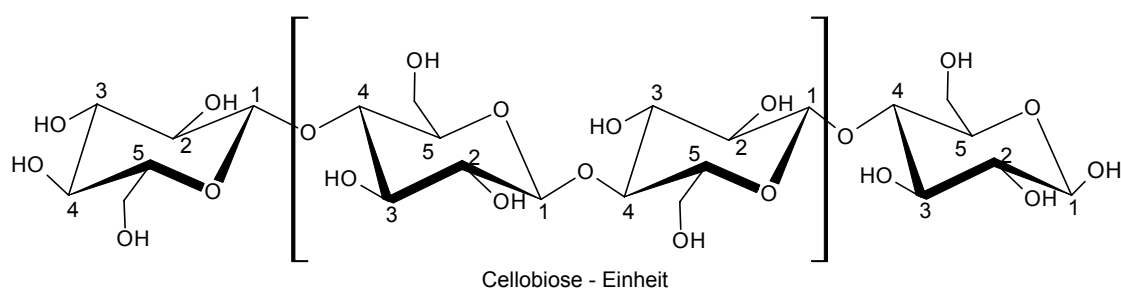


Abb. 7: Chemischer Aufbau der Cellulose

Die nassen Cellulosefasern besitzen die Eigenschaft, sich beim Trocknen zu verfilzen. Um eine bessere Verfilzung zu gewährleisten, muss die Oberfläche der Fasern durch Fibrillierung (Zerfaserung) vergrößert werden. So bekommen die einzelnen Cellulosefasern die Möglichkeit, sich an vielen Berührungspunkten zu verfilzen. Das Verfilzen findet unter Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen statt. Cellulosemoleküle können sowohl inter- als auch intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbauen. Es entstehen stabile übermolekulare Ordnungszustände, die zur Ausbildung langer, flacher, bandartiger Ketten führen.

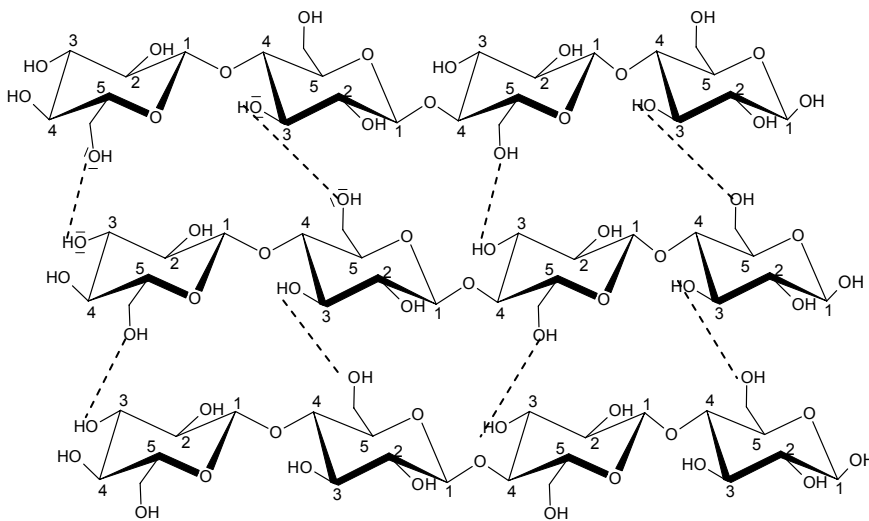


Abb. 8: Inter-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O(6)H und O(3)

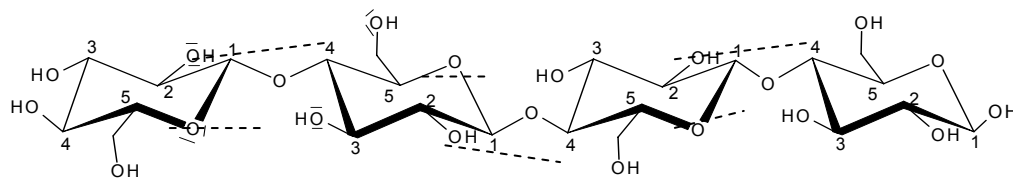


Abb. 9: Intra-molekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der 3-Hydroxygruppe und dem Ringsauerstoff

Durch die intramolekularen Wasserstoffbindungen zwischen der 3-Hydroxygruppe und dem Ringsauerstoff des benachbarten Glucosemoleküls wird die freie Drehbarkeit an der glykosidischen Bindung verhindert.

In der Fasersuspension ist ca. 99 % Wasser enthalten. Durch das Sieben der Fasersuspension und den anschließenden Pressvorgang wird der Wassergehalt auf ca. 60 % reduziert.

Das fertig getrocknete Papier enthält einen Wassergehalt von 6 bis 10 %.



Abb. 10: Der „Holländer“

Im Spätmittelalter wird Papier zum Hauptkommunikationsträger in Europa. In vielen Ländern werden Papiermühlen gebaut. In Deutschland wird die erste Mühle im Jahr 1390 in Nürnberg erbaut.

Durch die Entwicklung des Buch- und Bilddrucks (Ende des 15. Jh.) steigt der Papierbedarf. Die Produktionsstätten reichen nicht mehr aus.

Einen Schritt zur Industrialisierung tragen die Niederländer mit ihrem „Holländer“ bei (siehe Abb. 10). Durch diese Stoffmühle wird die aufwendige Zerfaserung von Lumpen in großen Stampfwerken ersetzt. Der Holländer erledigt diesen Arbeitsgang mit seiner rotierenden Messerwalze.

Der Holländer zerkleinert und zerstampft die Lumpen in einem Arbeitsschritt. Er arbeitet schneller als das bisherige Lumpenstampfwerk. Das Mahlwerk besteht aus dem Grundwerk und einer stumpfen Messerwalze. Die Fasersuspension läuft während des Vorgangs kreisförmig durch die Form des Trogbodens und gelangt dadurch immer wieder durch das Mahlwerk. Nach ca. fünf Stunden sind die Lumpen so zerkleinert, dass sie zu Papier verarbeitet werden zu können.

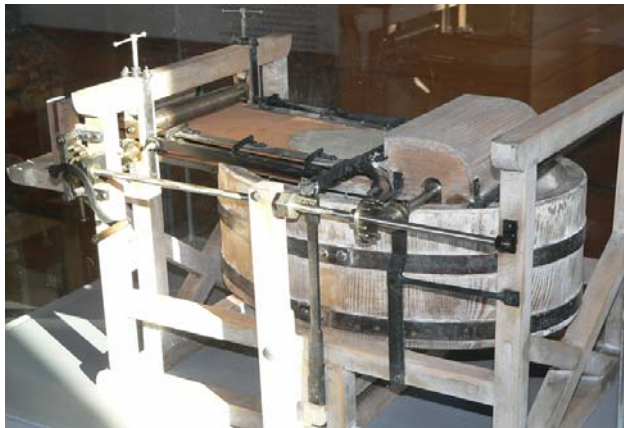


Abb. 11: Langsiebpapiermaschine nach Nicolas-Louis Robert

Den Wendepunkt von dem Handwerk des Papierschöpfens zu den Produktionsstätten bringt der Franzose Nicolas-Louis Robert, im 19. Jh. mit dem Bau einer handbetriebenen Langsiebpapiermaschine. Mit dieser Maschine ist es möglich, fortlaufende Papierbahnen herzustellen. Die Fasersuspension wird mit einem Schaufelrad aus der Bütte auf ein

endloses Metallsieb gebracht. Durch Rüttelbewegungen wird das Faservlies auf dem Sieb gebildet. Zur Entwässerung gelangt das Vlies durch zwei Walzen und wird anschließend aufgerollt. Die Papierbahn wird geschnitten und auf herkömmliche Weise an Leinen aufgehängt getrocknet.

## 4 Papierherstellung heute

Für die Papierherstellung stehen heutzutage hochentwickelte Maschinen und qualifizierte Mitarbeiter zur Verfügung. Auch die Ausgangsstoffe haben sich geändert. Die Cellulose wird aus Primärfasern (Holz) und Sekundärfasern (Altpapier) gewonnen. Die Fasersuspension wird mit Füllstoffen und Pigmenten aufbereitet, um die Qualität des Papiers zu gewährleisten. Das Papier wird nicht mehr mit einzelnen Sieben geschöpft oder mit einer manuell betriebenen Langsiebmaschine hergestellt. Heute kommen große Maschinen zum Einsatz, die am Ende das fertig geschnittene Papier liefern.

### 4.1 Funktionsweise einer Papiermaschine

Papier wird heute noch mit den wesentlichen Produktionsschritten dem Schöpfen, Pressen, Trocknen und Glätten, wie zu Zeiten Tsai-Luns hergestellt. Allerdings wird diese Arbeit von Maschinen in Massenproduktion getätigt. Die Maschinen sind bis zu 10 m breit und laufen mit Geschwindigkeiten von bis zu 2000 m/min.

Bevor das Papier geschöpft werden kann, muss der Zellstoff aufbereitet werden. Auf die Stoffaufbereitung wird näher in Kapitel 4.2 eingegangen.

Die Papiererzeugungsanlage (siehe Abb. 12) besteht aus einer Sieb-, Press- und Trockenpartie, einem Glättewerk und einer Aufrollung. Die Papierbahn wird durch das Abfiltrieren von Wasser aus der Fasersuspension auf einem umlaufenden Siebband erzeugt. In der Presspartie wird die nasse Partie unter Druck zwischen Walzen und Filztüchern gepresst. Dabei wird die nasse Papierbahn so weit wie möglich entwässert. Die Partie verfilzt bei diesem Vorgang und gewinnt an Festigkeit. In der Trockenpartie wird das restliche Wasser ausgetrieben, bis das Papier den gewünschten Feuchtigkeitsgehalt besitzt. Im nachstehenden Glättewerk wird das Papier eingeebnet und die Bahndicke kalibriert.

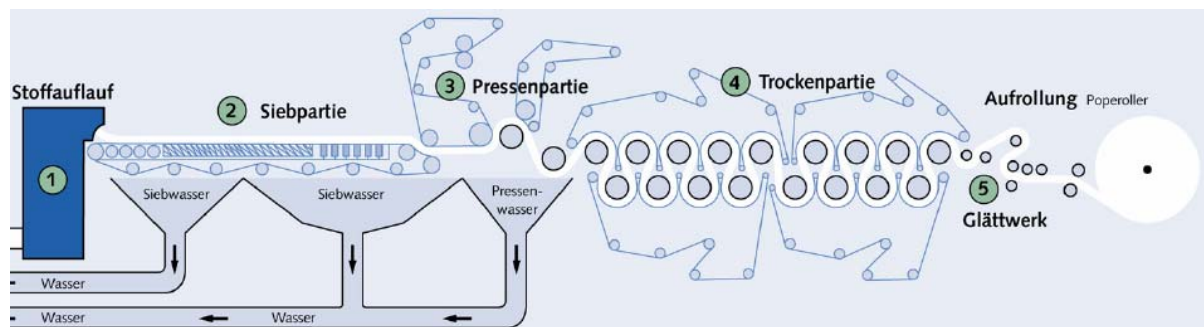


Abb. 12: Arbeitsablauf in einer Papiermaschine

Der wichtigste Stoff in der Papierherstellung ist Wasser. Durch einen ausreichenden Wassergehalt erhält die Suspension möglichst viel Freiraum zur ungestörten Eigenbewegung. Somit wird das Zusammenballen von Fasern zu Flocken verlangsamt. Durch das Verdrängen von Wasser in der Presse ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen möglich.

## **4.2 Die Stoffaufbereitung**

Die für die Papierherstellung verwendeten Hölzer bestehen zu ca. 40 bis 50 % aus Cellulose und zwischen 5 bis 20 % aus Lignin. Weitere Bestandteile sind Hemicellulosen und Mineralstoffe. Dabei fungieren Lignin und Cellulose als Gerüstsubstanz und geben der Pflanze die Festigkeit. In holzarmen Regionen werden Einjahrespflanzen, Gräser, Schilf und Getreidestroh zur Papierherstellung verwendet. Auch diese haben einen Cellulose- und Ligninanteil.

Bei der Stoffgewinnung gilt es, die Cellulosefasern aus dem Holz oder Stroh zu isolieren. Das Heteropolymer Lignin erschwert mit seinen aromatischen Untereinheiten diesen Vorgang. Das Lignin soll in mehreren Arbeitsschritten von der Cellulose getrennt werden. Wird es nicht vollständig abgelöst, so vergilbt das Papier mit der Zeit.

Das in Deutschland produzierte Papier besteht zu 45 % aus Primärfasern (Holzstoff wird mechanisch hergestellt, Zellstoff wird chemisch aufgeschlossen), zu 40 % aus Sekundärfasern (diese werden aus Altpapier gewonnen) und zu 15 % aus Füllstoffen, Pigmenten und chemischen Hilfsstoffen.

Auf drei Möglichkeiten Holz chemisch aufzuschließen soll im Folgenden eingegangen werden.

### **Das Acetosolv-Verfahren**

Beim Acetosolv-Verfahren wird der Zellstoff mit Essigsäure, 5 % Wasser und 0,5 % Salzsäure aufgeschlossen. Das dann im Zellstoff enthaltene Restlignin (ca. 3 %) kann durch eine Bleiche entfernt werden. Der durch dieses Verfahren gewonnene Zellstoff besitzt eine gute Festigkeit. Der Zellstoff ist aber empfindlich gegenüber alkalischen Nachbehandlungen. Dieses Verfahren ist aufgrund der verwendeten Chemikalien biologisch unbedenklich. Außerdem kann unterhalb der Siedetemperatur der Essigsäure gearbeitet werden, was die Arbeit mit Druckgefäßen ausschließt.

Die Essigsäure kann durch Destillation zurückgewonnen werden. Erschwert wird die Destillation durch die Bildung eines Azeotrops.

## Versuch 1: Aufschluss von Stroh mit dem Acetosolv-Verfahren

Chemikalien:

Essigsäure ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ ) ( $w = 0,96$ ), Gefahrensymbol: C; R10-35; S1/2-23-26-45

Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) ( $w = 0,36$ ), Gefahrensymbol: C; R34-37; S26-36/37/39-45

Stroh, Fichten- oder Buchenspäne

Geräte:

Dimrothkühler, Rundkolben mit Schliff (500 mL), Heizpilz, Magnetrührer mit Rührfisch, Pipetten, Saugflasche, Büchnertrichter, Rundfilter, Vakuumpumpe, Exsikkator

Durchführung:

5 g Stroh, 65 mL Essigsäure und 5,5 mL Salzsäure werden eine Stunde im Rückflusskühler erhitzt. Dabei wird stark gerührt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Hilfe des Büchnertrichters abgesaugt. Der Zellstoff wird zweimal mit 15 mL Essigsäure gewaschen und über Nacht im Exsikkator getrocknet.

Beobachtung:

Während des Kochvorgangs wird die Lösung braun gefärbt, das Stroh wird aufgehell.

Auswertung:

In Holz und in Stroh sind Cellulose, Lignin und Hemicellulose enthalten. Beim Zellstoffaufschluss soll reine Cellulose gewonnen werden. Es gilt die großen, schwerlöslichen, über Etherbrücken verknüpfte Ligninmoleküle zu spalten und aus dem Holz zu lösen.

Lignin besteht aus den drei Monomeren Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapinalkohol. Diese sind je nach Holzart in unterschiedlicher Häufigkeit über Etherbrücken miteinander verknüpft.

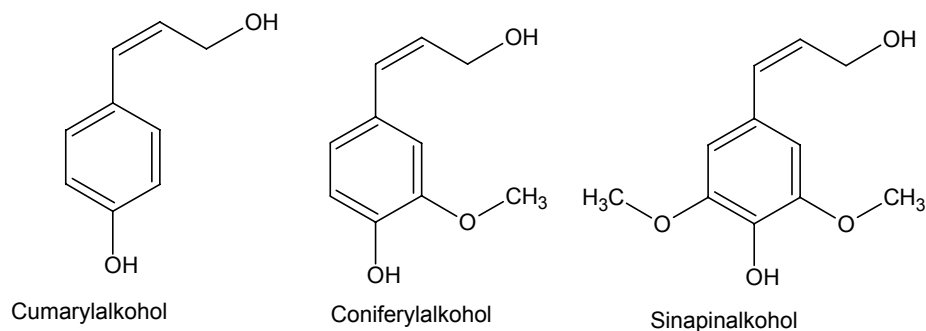


Abb. 13: Monomere des Lignins

Die nächste Abbildung zeigt eine mögliche Struktur des Lignins. Jedoch sind die Verknüpfungen unterschiedlicher Holzarten noch nicht vollständig erforscht. Die einzelnen Monomere sind überwiegend an  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atomen der Propanketten über Etherbrücken verknüpft.

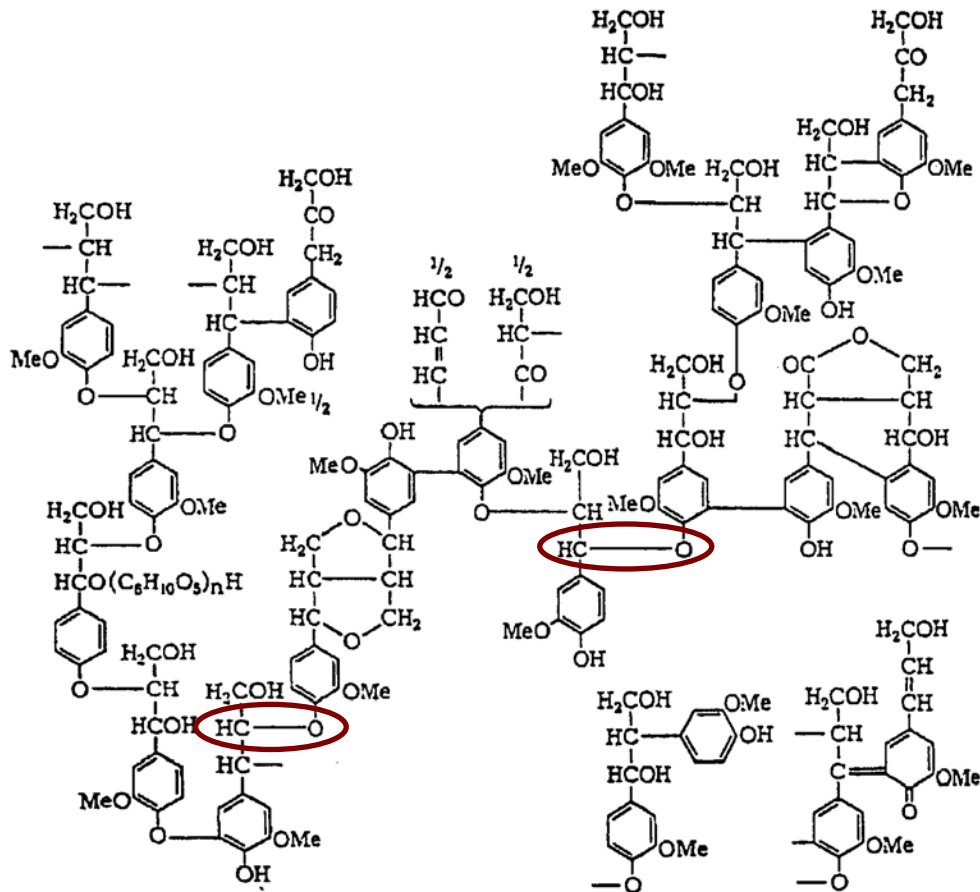
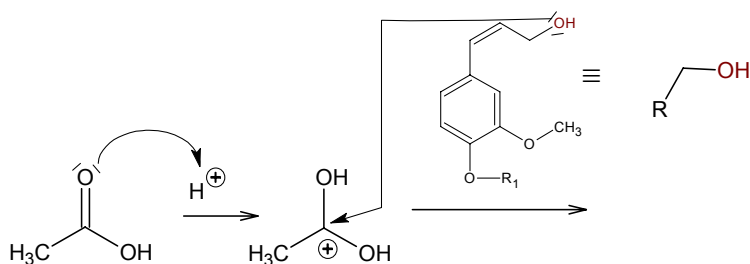


Abb. 14: Ligninausschnitt eines Fichtenlignins nach Freudberg. Markiert sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryl-Ether-Bindungen.

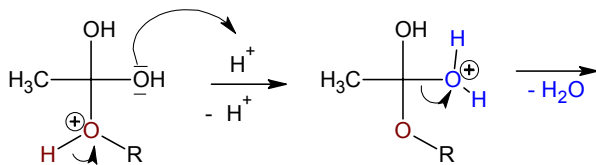
Die

Trennung des Lignins erfolgt katalytisch durch die Etherspaltung. Außerdem findet eine Veresterung der Hydroxygruppen des Lignins durch Essigsäure statt.

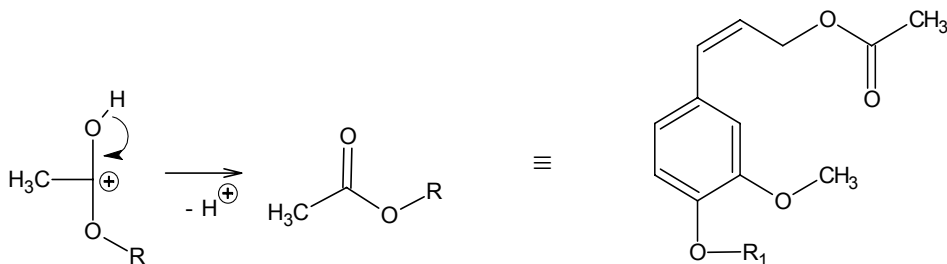
Bei der Acetylierung wird Essigsäure protoniert. Das gebildete Carbokation wird nucleophil von den freien Elektronenpaaren einer Hydroxygruppe des Lignins angegriffen. Das hier gezeigte Lignin ist vereinfacht dargestellt.  $R_1$  entspricht einem weiteren gebundenen Monomer.



Es entsteht eine tetraedrische Zwischenstufe, ein Proton wird abgespalten. Hingegen wird eine der Hydroxygruppen protoniert, um Wasser als gute Abgangsgruppe zu erhalten.

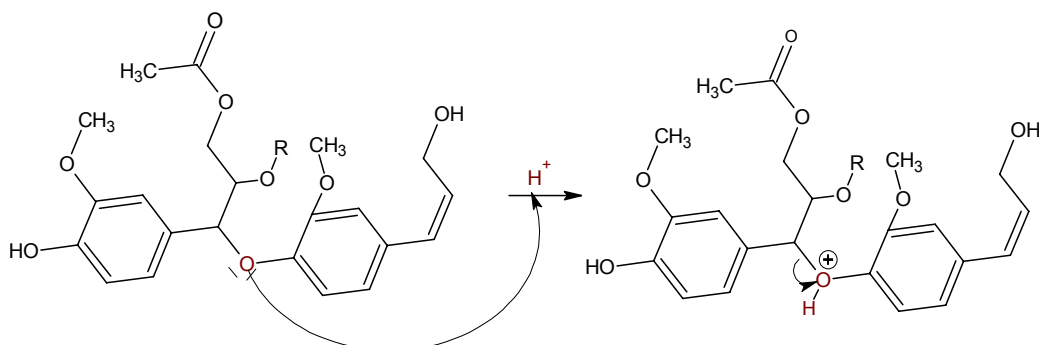


Das nun entstandene Carbokation wird deprotoniert. Es entsteht ein Ester anstelle der Hydroxygruppe.

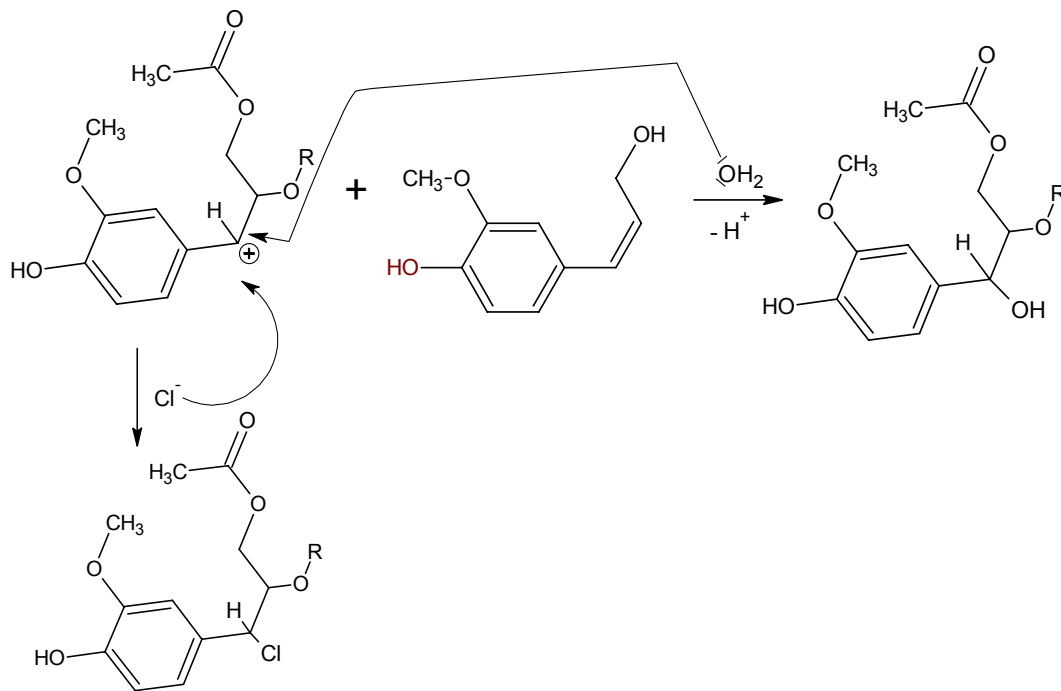


In dem Mechanismus der Etherspaltung werden nur zwei miteinander verbundene Monomere betrachtet. Sie sind über das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom verknüpft. Bei einem der Monomere ist hier bereits die Hydroxygruppe durch einen Ester ausgetauscht.

Im ersten Schritt der Etherspaltung wird die Etherbrücke protoniert und die Bindung wird zu einem der Monomere gespalten. Da das hierbei entstehende Carbokation am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch Hyperkonjugation und das  $\pi$ -System des Phenols besser stabilisiert ist als ein Carbokation im Phenol selbst, wird diese Etherbrücke gespalten.



Es entsteht nun ein Lignin-Monomer und ein Carbokation. Dieses kann von Wassermolekülen oder den in der Salzsäure enthaltenen Chlorid-Ionen nucleophil angegriffen werden. Dabei wird das halogenierte Produkt als Nebenprodukt entstehen.



Das gesplattene Lignin ist in der Essigsäure löslich. Die Lösung ist braun gefärbt.

### Das Sulfitverfahren

Die Holzschnitzel werden beim Sulfitverfahren mit einer Lösung von Calcium- oder Magnesiumhydrogensulfit bei pH-Werten von 0,5 bis 6 und Temperaturen von 120 bis 160° C behandelt. Bei der Reaktion entstehen Ligninsulfonsäuren, deren Salze wasserlöslich sind.

Die entstandenen Ligninsulfonsäuren sollten für die Rückgewinnung des Schwefeldioxids verbrannt werden.

Aufgrund des sauren Aufschlusses kann es zur Hydrolyse der Cellulose kommen. Dies hat eine negative Wirkung auf die Festigkeit des Zellstoffes. Daher findet das Sulfitverfahren durchaus Verwendung bei der Herstellung von Schreib- und Hygieneartikeln, weniger jedoch bei der Herstellung von Packpapier.

### Das Sulfatverfahren

Der Zellstoffaufschluss mit Natriumsulfat ist mit 75 % das weltweit bedeutendste Verfahren. Natriumsulfat wird als preiswerte Schwefelverbindung eingesetzt. Gekocht wird etwa vier bis sechs Stunden bei 160 bis 180° C, in einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und Natriumsulfid im Verhältnis 4:1.

Die Wirkung des Verfahrens beruht auf einer alkalischen Spaltung von Etherbrücken im Lignin, katalysiert durch Sulfid-Ionen, und auf der guten Löslichkeit der entstehenden

Bruchstücke des Lignins. Die Löslichkeit ist vor allem durch den hohen Anteil an phenolischen Gruppen gegeben.

Bei dem Sulfit- sowie dem Sulfatverfahren beträgt die Ausbeute an gebleichtem Zellstoff weniger als 50 %.

Durch die besonders hohen Betriebskosten bei dem Sulfatverfahren lohnt es sich nur bei einem Tagesumsatz von etwa 500 t Zellstoff. Aus diesem Grund wird das Sulfatverfahren fast ausschließlich in holzreichen Gegenden verwendet.

Der aus dem chemischen Aufschluss gewonnene Zellstoff enthält noch einen Restligningehalt von ca. 2-7 %. Dies erkennt man an der Braunfärbung des Zellstoffes. Ungebleichter Zellstoff findet nur noch in der Herstellung für Verpackungen, technischen Spezialpapieren und Hygieneartikeln Bedeutung.

Das restliche Lignin wird durch einen weiteren Arbeitsschritt, dem Bleichen, herausgelöst. Der Bleichvorgang ist komplizierter als der Aufschluss und setzt sich aus bis zu fünf Arbeitsgängen zusammen. Als Bleichstoff wurde früher Chlor eingesetzt. Heute wird es wegen der entstehenden chlorierten Ligninabbauprodukte durch die Sauerstoffbleiche ersetzt. Als Bleichchemikalien werden Chlordioxid, Hypochlorid, Wasserstoffperoxid und Ozon verwendet.

Im nachfolgenden Versuch soll das Bleichen mit Wasserstoffperoxid gezeigt werden.

## **Versuch 2: Bleichen mit Wasserstoffperoxid**

Chemikalien:

Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ( $w = 0,3$ ), Gefahrensymbol: C, O; R8-34; S1/2-28-36/39-45

Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) ( $w = 0,98$ ), Gefahrensymbol: C; R35; S1/2-23-26-45

Aufgeschlossenes Stroh (aus dem Acetosolv-Verfahren)

Geräte:

Erlenmeyerkolben, Wasserbad, Thermometer, Vakuumpumpe. Büchnertrichter mit Filterpapier

Durchführung:

Auf die in Versuch 1 hergestellten Fasern (Ausgangssubstanz: 5g Stroh) gibt man in einem Erlenmeyerkolben 6 mL ention. Wasser, 12 mL Wasserstoffperoxid und 40 mL Ameisensäure. Der Erlenmeyerkolben wird für 30 Minuten in ein Wasserbad bei  $70^\circ\text{C}$

gestellt und gelegentlich umgeschwenkt. Anschließend kann die Suspension abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden.

Beobachtung:

Schon nach kurzer Zeit ist zu erkennen, dass der Faserstoff aufgehellt wird.

Auswertung:

Durch die Bleiche mit Wasserstoffperoxid wird das Restlignin aus dem Zellstoff entfernt. Der Zellstoff wird somit aufgehellt. Bei guter Bleiche entsteht ein weißer Zellstoff.

Der Mechanismus des Bleichens ist nicht bekannt, da die Chromophore des Lignins noch nicht gefunden wurden und somit nicht ersichtlich ist, wo die bleichenden Komponenten des Wasserstoffperoxids oxidieren und die Chromophore zerstören.

### **4.3 Verarbeitung von Sekundärfasern**

Sekundärfasern gewinnen in der Papierstellung eine immer größere Bedeutung. Durch den Einsatz von Massenspapieren wie Zeitungen und Verpackungen wird ein relativ hoher Grad der Wiederverwertung erreicht. Mittlerweile ist ein Sekundärfaseranteil von über 48 % erreicht. Eine weitere Steigerung des Sekundärfaserstoffanteils ist nicht möglich, da das Papier sonst an Reißfestigkeit und Helligkeit verliert. Die Sekundärfasern sind stets geschädigt und müssen durch Primärfasern ergänzt werden.

Bei der Aufbereitung der Sekundärfasern machen mechanische Verunreinigungen wie Metallteilchen keine Probleme. Komplikationen gibt es beim Entfernen von Etiketten und Heftrücken, die oft im Altpapier gefunden werden. Somit ist der erste Schritt der Aufbereitung von Altpapier die Abtrennung von groben Verunreinigungen. Im Anschluss wird das Papier chemisch aufbereitet: Die dispergierbaren Feinstoffe, vor allem Druckfarbenpartikel werden abgelöst. Dieses geschieht durch Zugabe von Seife und mechanischer Behandlung. Die endgültige Trennung wird durch die Flotation unterstützt. Das Prinzip des „Deinkings“ (chemisch-mechanische Reinigung) soll in der nächsten Demonstration veranschaulicht werden.

### **Versuch 3: Deinking von Zeitungspapier**

Chemikalien:

Natriumhydroxid-Plätzchen (NaOH), Gefahrensymbol: C; R35; S1/2-26-37/39-45

Ölsäure ( $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )

Wasserglaslösung (Natriumsilikatlösung), Gefahrensymbol: C; R20/21/22-34;

S2-26-28-36/37/39-45

Wasserstoffperoxidlösung ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (c = 6 g/l)

Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Gefahrensymbol: Xi; R41; S2-22-24-26-39

Geräte:

Magnetrührer mit großem Rührfisch, Gaseinleitungsrohr oder Gaswaschflasche, hohes Becherglas, Uhrglas, Büchnertrichter mit Saugflasche

Durchführung:

Vorbereitung der Lösungen

a) Seifenlösung

10 g Natriumhydroxid-Plätzchen werden in Wasser gelöst. Anschließend gibt man 5 g Ölsäure und nach 10 Minuten 15 g Wasserglaslösung hinzu. Die Seifenlösung wird auf 1000 mL aufgefüllt.

b) Bleichlösung

0,6 g Wasserstoffperoxidlösung werden auf 100 mL aufgefüllt.

c) Wasser

Als Verdünnungswasser wird ention. Wasser durch Zugabe von Calciumhydroxid auf eine Härte von 2,5 mmol/l eingestellt. Hierzu werden 175 mg Calciumhydroxid auf 1 l aufgefüllt.

5 g Altpapier werden in etwa zweimal zwei cm große Stücke gerissen und mit 200 mL Wasser und 42 mL Bleichlösung versetzt. Nach Zugabe von 175 mL Seifenlösung wird das Gemisch für 90 Minuten bei 40° C belassen und gerührt. Schließlich wird flotiert. Hierfür wird ein Gaseinleitungsrohr an eine Pumpe angeschlossen und Luft durch die Suspension geblasen. Dabei sollte gerührt werden. Anstelle eines Becherglases und Einleitungsrohrs kann auch eine Gaswaschflasche benutzt werden. Der sich bildende Schaum kann mit einem kleinen Uhrglas oder einem Spachtel abgefangen und entfernt werden. Durch Zugabe des Verdünnungswassers kann die Suspension immer wieder auf das Ausgangsvolumen aufgefüllt werden.

Nach Beendigung der Flotation wird die Suspension abgesaugt.

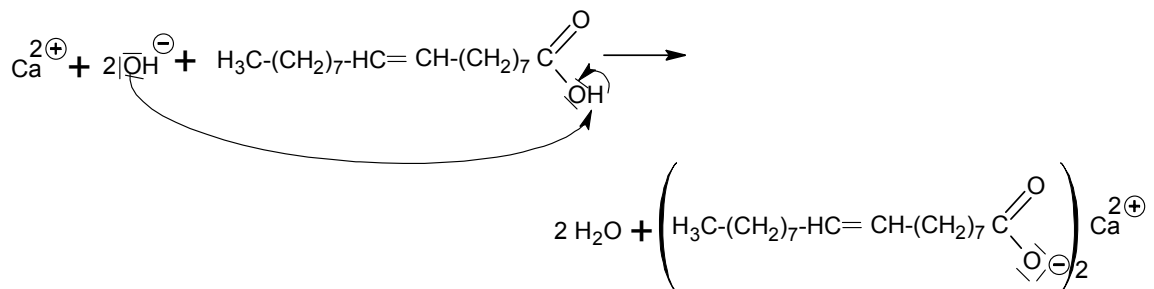
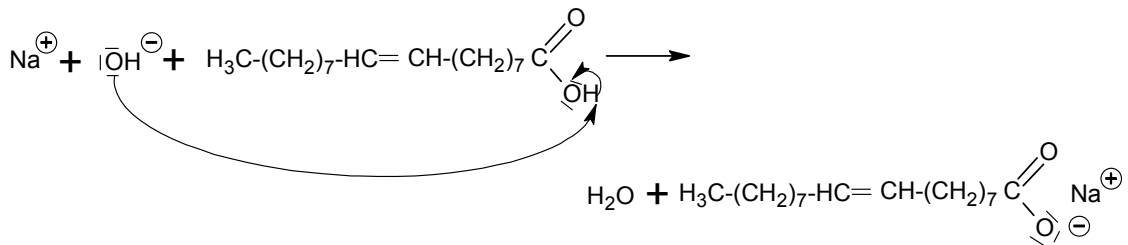
Beobachtung:

Wird das Zeitungspapier gerührt, bildet sich langsam eine graue Suspension. Bei der Flotation sammeln sich graue Blasen an der Oberfläche der Suspension.

## Auswertung:

Die Flotation ist eine Schwimmaufbereitung. Die zerkleinerten Stoffe werden einem Luftstrom ausgesetzt, durch den eine Trennung von hydrophoben Druckfarbenpartikeln und der hydrophilen Umgebung stattfindet. Die unterschiedliche Benetzbarkeit der einzelnen Bestandteile ist ausschlaggebend für die Trennung. Durch die Anlagerung der hydrophoben Teilchen an die Gasbläschen entstehen leichtere Aggregate, die an die Oberfläche flotieren.

Beim Ansetzen der Seifenlösung findet eine Säure-Base-Reaktion statt. Dabei wird die Ölsäure von der Base Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid deprotoniert. Es entsteht das entsprechende Salz.



Klassische Druckfarben sind hydrophob. Sie werden von der Calciumseife zusätzlich hydrophobiert und bilden Micellen. Die gebildeten Aggregate lassen sich durch das Einblasen von Luftbläschen aus der hydrophilen Umgebung heraustragen und an der Oberfläche als Schaum sammeln. Das veranschaulicht die nachstehende Abbildung.

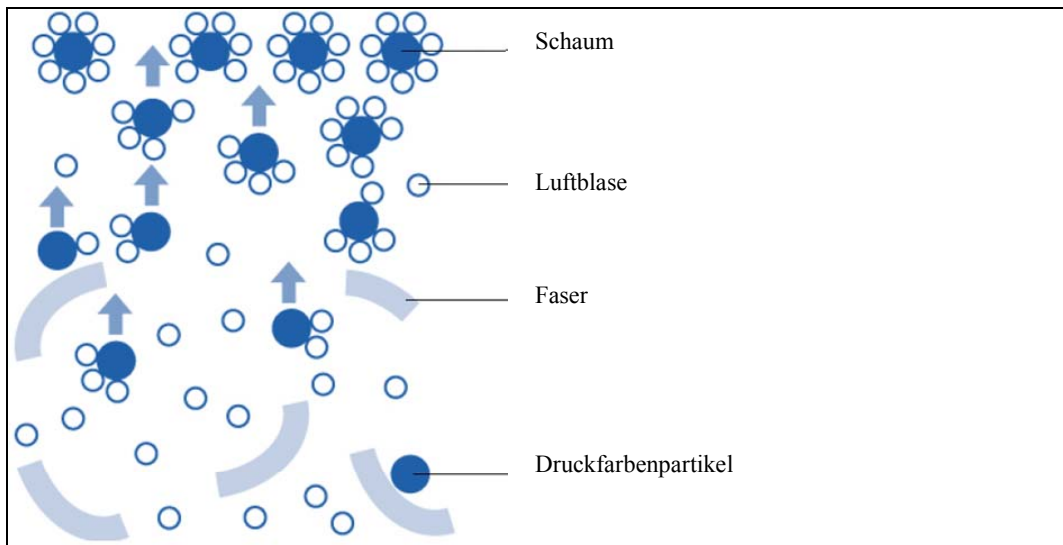


Abb. 15: Prinzip des Deinkings durch Flotation

#### 4.4 Veredelung von Papier

Das geschöpfte und unbehandelte Papier ist für viele Druckverfahren und das Beschreiben mit Tinte nicht geeignet. Es saugt das in der Tinte enthaltene Wasser auf. Naturpapier besitzt eine poröse Oberfläche. Die Hydroxygruppen der Cellulose bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser aus. Außerdem bilden die Fasern ein Kapillarsystem mit vielen Hohlräumen, so dass das Papier sehr saugfähig ist. Bei Löschpapieren und Hygieneartikeln ist dieser Effekt oft erwünscht. Aber wie ist es möglich das Papier mit Tinte beschreibbar zu machen?

Wichtig ist, dass das Papier einen Teil der Saugfähigkeit beibehält. Sonst wäre es vollständig hydrophobiert und nicht beschreibbar – die Tinte würde abperlen. Es gibt drei Möglichkeiten das Eindringen von Wasser in das Papier zu steuern:

- Verstopfen der Poren des Kapillarsystems durch den Einsatz von Füllstoffen (z.B. feingemahlene Calciumcarbonat), so wird die Oberfläche gleichmäßig glatt.
- Hinzufügen von hydrophobierenden Leimungsmitteln in den Faserbrei, so wird die Benetzbarkeit des Fasergefüges herabgesetzt („Masseleimung“).
- Die Oberflächenporen werden durch Imprägnieren des Blattes geschlossen („Oberflächenleimung“).

Unter der Leimung versteht man eine partielle hydrophobe Belegung der Faser- bzw. Papieroberfläche. Die Oberflächenleimung soll in der nachstehenden Demonstration veranschaulicht werden.

## DEMO 2: Papierleimung

### Chemikalien:

Papierleim, Basoplast® 2030 LC (gespendet von der Firma BASF Ludwigshafen)

Wasser

Filterpapier

### Geräte:

Petrischalen oder Bechergläser, Pinzette, Standzylinder, Trockenschrank

### Durchführung:

Man stellt drei Leim-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration (0,25%, 1%, 3%) her. Dazu gibt man in die Petrischalen jeweils 0,25 mL, 1 mL und 3 mL Leim und füllt auf 100 mL mit ention. Wasser auf. Dann taucht man jeweils einen Streifen Filterpapier in jede Lösung, streicht ihn am Gefäßrand ab und trocknet ihn im Trockenschrank. Um die Qualität der Leimung zu beurteilen, beschreibt man jedes Filterpapier mit einem Füller und versetzt sie mit einem Tropfen Wasser. Als Vergleich kann die Probe auch mit einem ungeleimten Filterpapier durchgeführt werden.

### Beobachtung:

Bei der 0,25 %igen Leimlösung wird die Tinte noch von dem Filterpapier aufgesogen. Das mit 1 %iger Lösung getränkte Filterpapier nimmt fast keine Tinte mehr auf. Bei dem mit 3 %iger Leimlösung behandelten Filterpapier perlt die Tinte nahezu ab.

### Auswertung:

Durch die Oberflächenleimung wird die Grenzflächenenergie herabgesetzt. So wird das Eindringen von Flüssigkeiten in die Cellulosehöhlräume verzögert.

Der von der Firma BASF Ludwigshafen kostenlos zur Verfügung gestellte Leim Basoplast® 2030 LC ist ein Dialkylketen. Es hydrophobiert das Papier so weit, dass nur ein Teil der Flüssigkeit aufgenommen wird, aber nur so wenig, dass sie nicht verläuft.

Wird das Papier mit dem Leim bestrichen, so befinden sich die hydrophilen und hydrophoben Enden des Dialkylketens ungeordnet auf der Papieroberfläche. Erst durch das Trocknen im Trockenschrank lagert sich der Leim so an, dass die hydrophoben Alkylketten von der Faseroberfläche wegorientiert sind. So entsteht eine hydrophobe Oberfläche. Dies veranschaulicht Abb. 17.

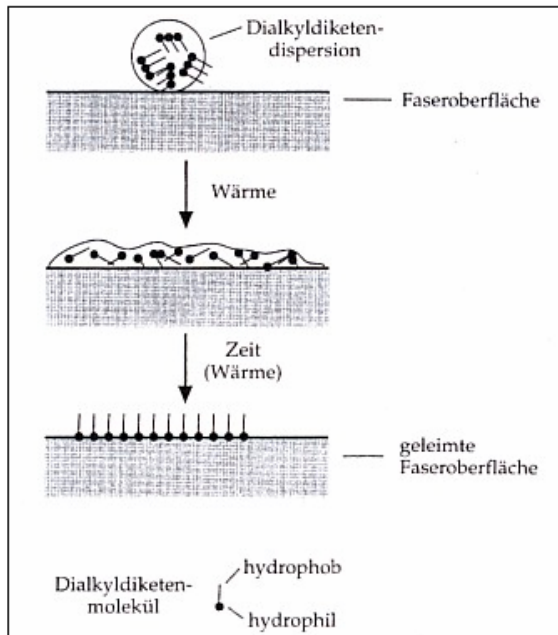


Abb. 16: Vorgang beim Leimen von Papier mit Dialkyldiketen

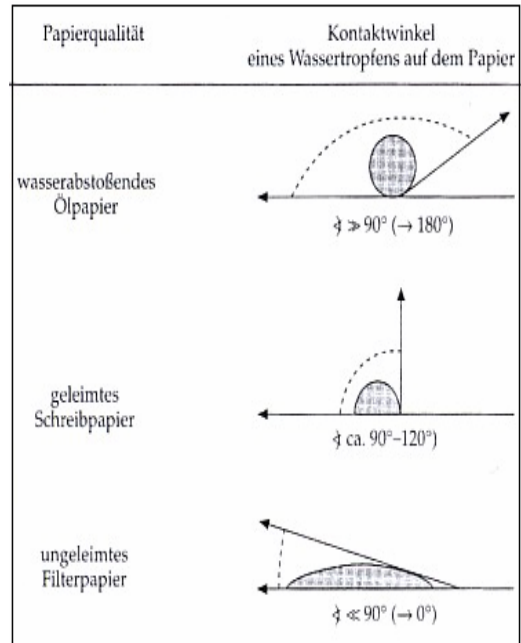


Abb. 17: Definition der Papierleimung

Um zu testen wie gut das Papier geleimt ist kann ein Wassertropfen auf das Blatt aufgetragen werden. Je größer der Kontaktwinkel des Tropfens auf dem Papier ist, desto Wasser abstoßender ist das Papier. Bei einer optimalen Papierleimung beträgt der Kontaktwinkel etwa  $90^\circ$  (Abb. 18). Wie gut das Papier beschreibbar ist, kann im Rahmen des Unterrichts auch mit einem Füllfederhalter getestet werden. Beim Beschreiben des Papiers wird darauf geachtet, wie sehr die Tinte verläuft oder abperlt. Als Vergleich kann ein Filter- oder Löschpapier herangezogen werden.

## 5 Bestandteile des Papiers

Papier besteht hauptsächlich aus Cellulose. In der ersten Demonstration haben wir gelernt, dass Cellulose aus vielen Glucosemolekülen besteht. Das Vorhandensein von Cellulose im Papier kann über die Spaltung der Cellulosemoleküle in Glucosemoleküle mit anschließendem Glucosenachweis nachgewiesen werden. Dies wird in dem nächsten Versuch gezeigt.

## Versuch 4: Zuckernachweis nach Molisch

Chemikalien:

1-Naphthol ( $C_{10}H_7OH$ ), Gefahrensymbol: Xn; R21/22-37/38-41; S2-22-26-37/39

Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), Gefahrensymbol: F; R11; S2-7-16

Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) ( $w = 0,96$ ), Gefahrensymbol: C; R35; S26-30-45

Filterpapier oder Watte

Geräte:

Becherglas, Reagenzgläser, Handschuhe, Pipetten, Glasstab

Durchführung:

Ansetzen der Naphthol-Lösung:

1,5 g 1-Naphthol werden in 10 mL Ethanol gelöst ( $w = 0,19$ )

0,5 g Filterpapier werden in einem Becherglas mit 2 mL Schwefelsäure vorsichtig übergossen und ca. 2 Minuten mit einem Glasstab gerührt. Die bräunliche Lösung wird mit etwa 2 mL Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen der 1-Naphthol-Lösung versetzt. Anschließend werden 1-2 mL Schwefelsäure hinzugegeben.

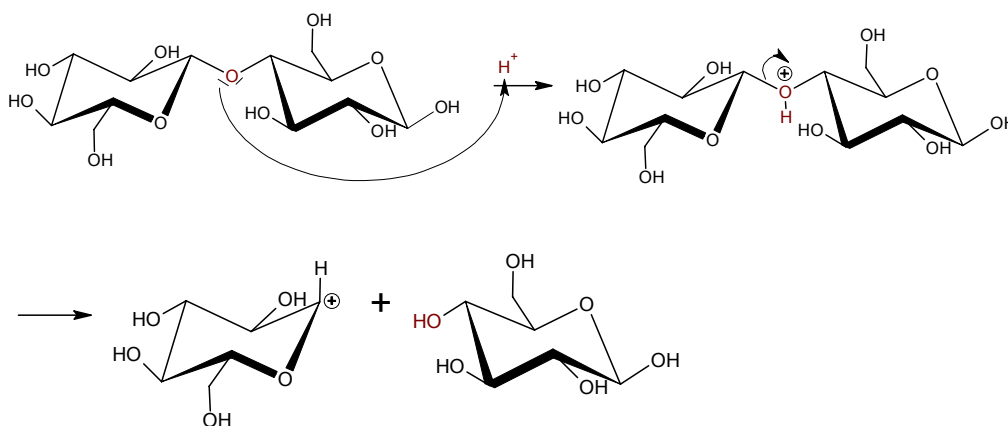
Beobachtung:

Nach Zugabe der Schwefelsäure auf das Filterpapier löst sich dieses zum Teil auf. Die Lösung ist braun gefärbt. Durch Zugabe der Naphthol-Lösung entsteht eine Graufärbung, die durch Zugabe von Schwefelsäure in eine Blaufärbung umschlägt.

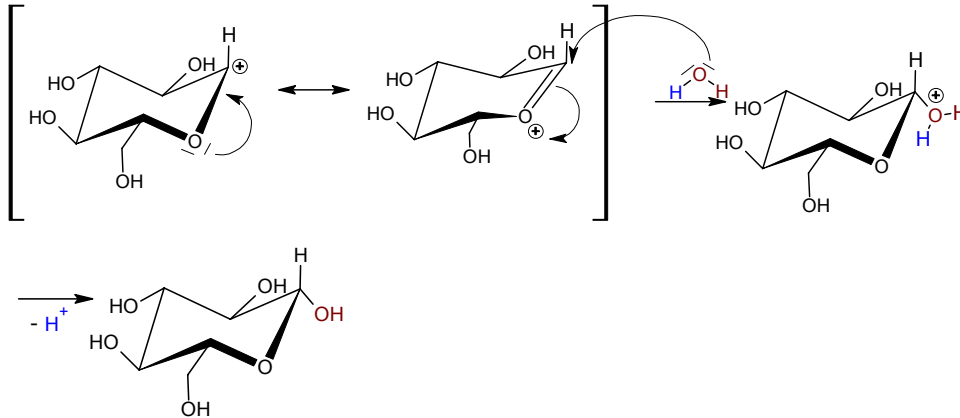
Auswertung:

Wird Schwefelsäure auf ein Filterpapier gegeben so wird die Cellulose in ihre Bestandteile, die Glucosemoleküle, zersetzt. Hierbei handelt es sich um die Hydrolyse von Cellulose.

Das Sauerstoffatom der glycosidischen Bindung wird durch die Schwefelsäure protoniert. Die glycosidische Bindung wird gespalten und es entsteht ein Glucosemolekül sowie ein Carbokation.

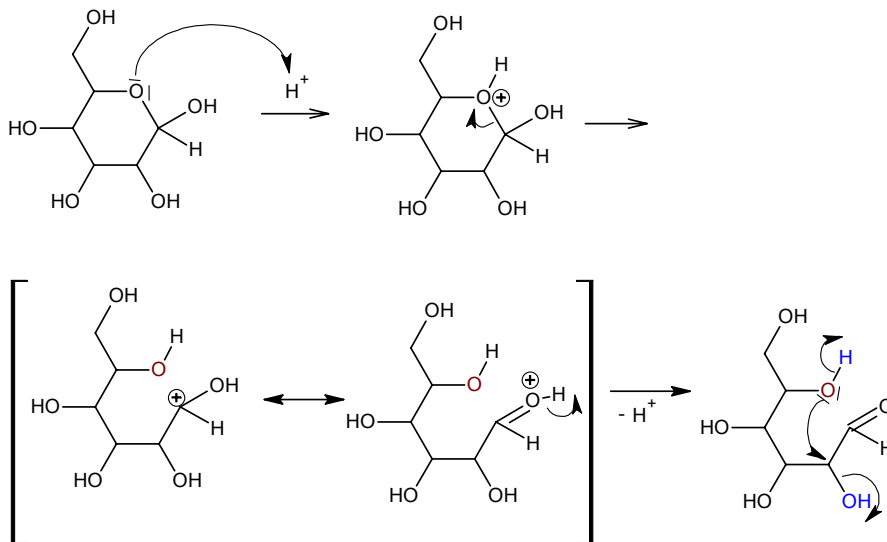


Das Carbokation wird durch Mesomerie mit einem Oxoniumion stabilisiert. Ersteres wird durch Wasser nucleophil angegriffen. Anschließend wird ein Proton abgespalten, es entsteht ein Glucosemolekül.

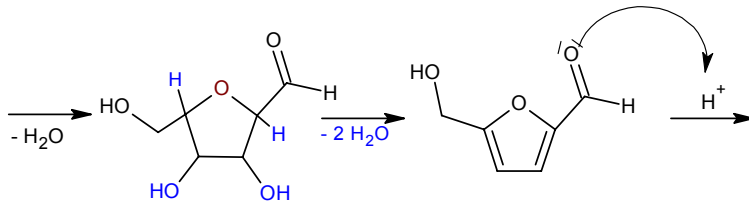


Als Nachweisreagenz für Glucose wird 1-Naphthol-Lösung verwendet. Diese reagiert mit der Glucose nach folgendem Mechanismus:

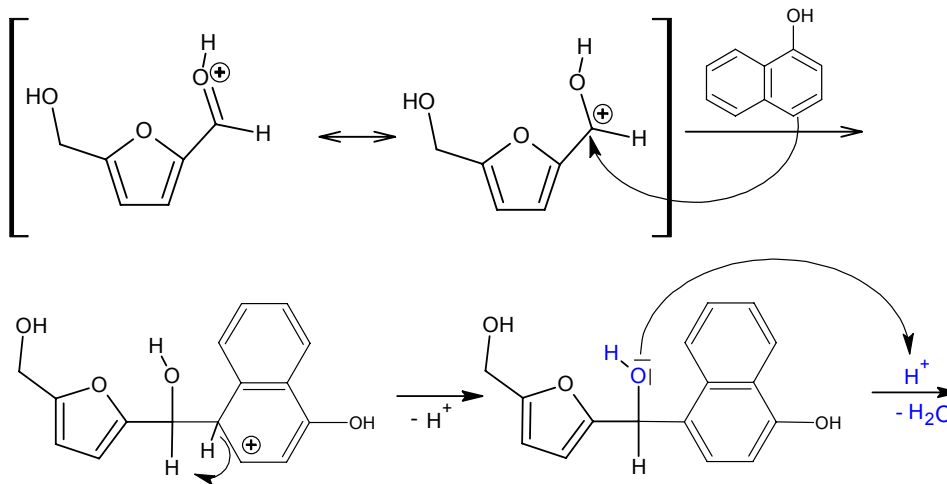
Glukose wird von der Schwefelsäure protoniert. Es entsteht ein Oxoniumion, anschließend wird der Sechs-Ring gespalten.



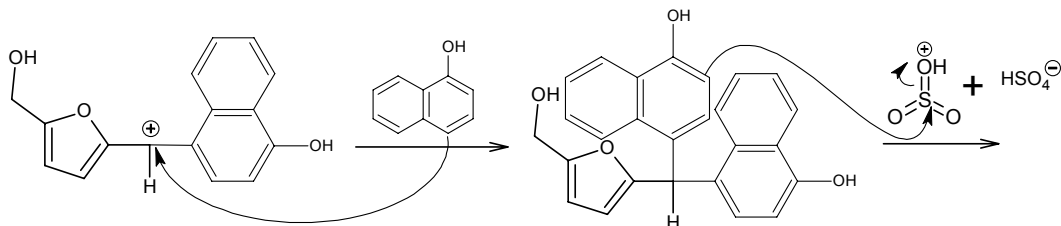
Der gesplante Ring ist stabilisiert durch die Mesomerie eines Carbokations und Oxoniumions. Die Schwefelsäure protoniert laufend die Hydroxygruppen der Glucose. Jedoch sind die protonierten Gruppen so instabil, dass sie gleich deprotoniert werden. Wird das C-2-Atom der Glucose protoniert, so kann Wasser als gute Abgangsgruppe austreten und es erfolgt ein Ringschluss zum Fünfring.



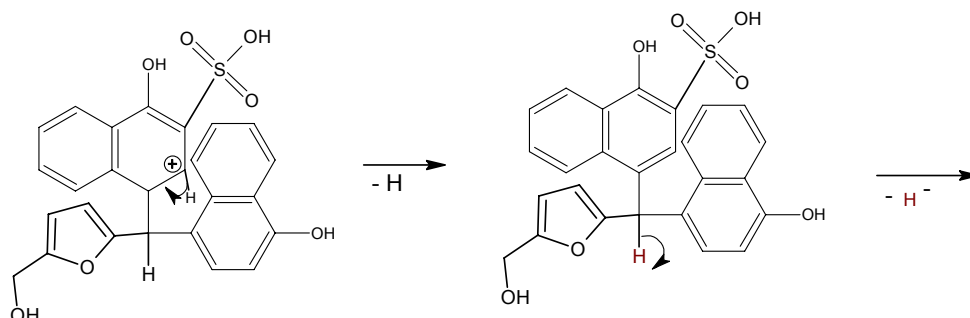
Die Carbonylgruppe des 5 Hydroxymethylfurfural wird protoniert. Das entstandene Oxoniumion wird durch ein Carbanion mesomeriestabilisiert. Im nächsten Schritt greift der  $\pi$ -Komplex des 1-Naphthol das Carbanion nucleophil an. Es entsteht ein  $\sigma$ -Komplex als Zwischenstufe. Die Bindung wird in para-Stellung geknüpft.



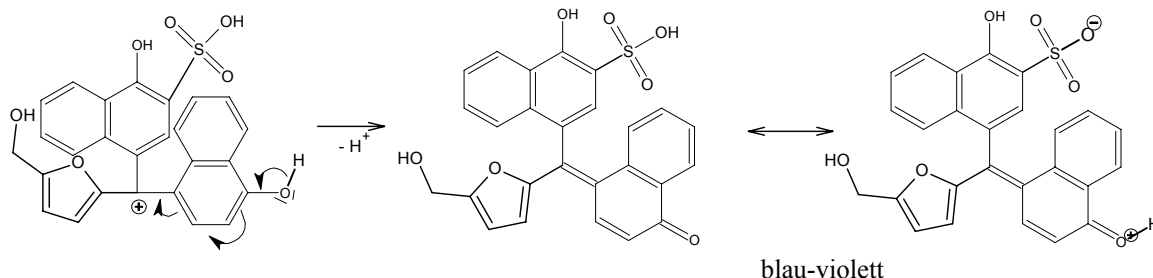
Im nächsten Schritt wird wieder protoniert, Wasser wird als gute Abgangsgruppe abgespalten. Ein weiteres 1-Naphthol-Molekül kann das Carbanion nucleophil angreifen. Der Angriff erfolgt nach dem gleichen Mechanismus wie der erste Angriff.



Das Reaktionsprodukt wird sulfoniert. Hierzu greift der  $\pi$ -Komplex, in ortho-Stellung zu einer Hydroxygruppe, die Sulfonsäure nucleophil an. Es entsteht wieder ein  $\sigma$ -Komplex. Dieser wird deprotoniert, um das konjugierte  $\pi$ -System wieder herzustellen.



Im nächsten Schritt wird ein Hydrit abgespalten. Eine Hydroxygruppe wird deprotoniert, so dass sich die Elektronen verschieben können und wieder ein konjugiertes  $\pi$ -System gebildet wird. Dieses absorbiert Licht der komplementären Farben, so dass er für uns in blau-violetter Farbe zu sehen ist.



Obwohl der Zellstoff zur Papierherstellung durch verschiedene Verfahren von Lignin befreit sein sollte, ist der Nachweis auf Lignin im Papier einen Versuch wert. So kann geprüft werden, ob das Papier hochwertig ist oder einmal vergilben wird.

Im nächsten Versuch wird eine Zeitung auf Lignin getestet. Als Proben können auch weitere Papierarten herangezogen werden.

### Versuch 5: Lignin-Nachweis, eine blutrünstige Zeitung

Chemikalien:

Phloroglucin ( $C_6H_3(OH)_3$ ), Gefahrensymbol: Xi; R36/37/38

Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), Gefahrensymbol: F; R11; S2-7-16

Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) (w = 0,5), Gefahrensymbol: C; R35; S26-30-36/37/39-45

Zeitung

Geräte:

Bechergläser, Pinsel, Schutzhandschuhe

Durchführung:

Es wird eine Lösung von 1 g Phloroglucin in 50 mL Ethanol hergestellt. Die Zeitung wird auf einer Seite mit der Phloroglucinlösung bestrichen. Man rollt die Zeitung so zusammen, dass die bestrichene Seite nach innen zeigt. Nun gießt man die Schwefelsäure so durch die Zeitung, dass sie die Innenseite benässt. Die Schwefelsäure wird in einem Becherglas wieder aufgefangen.

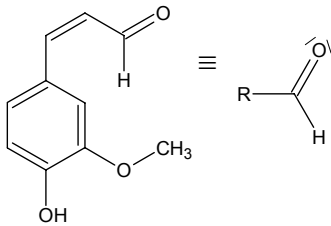
Alternativ kann auch ein mit Phloroglucinlösung bestrichenes Zeitungspapier in ein Becherglas mit Schwefelsäure getaucht werden.

## Beobachtung:

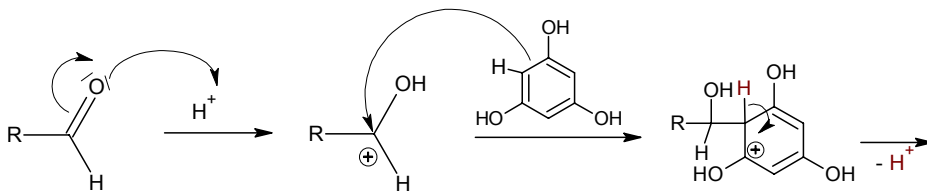
Die Zeitung ist an den Stellen, an denen Phloroglucin und Schwefelsäure miteinander in Berührung kommen, lila-rot gefärbt.

## Auswertung:

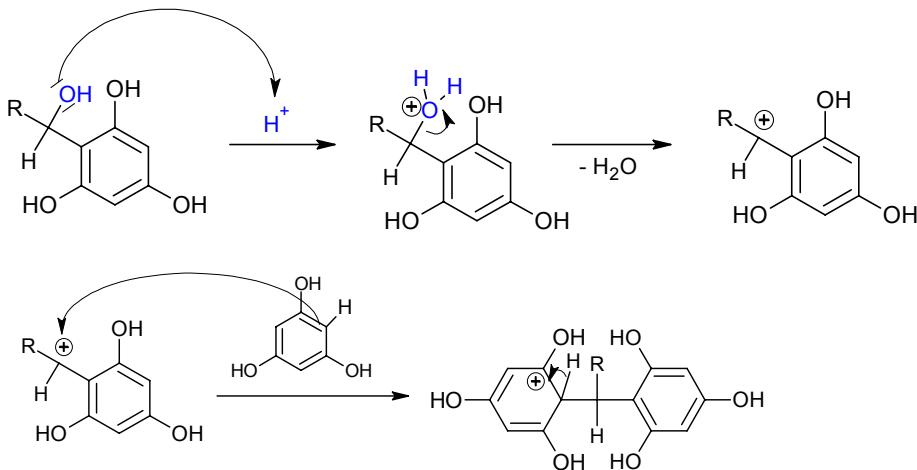
Als Nachweisreagenz für Lignin wird Phloroglucin eingesetzt. Die Ligninmodifikation liegt als Aldehyd vor. Im nachfolgenden Reaktionsmechanismus ist das Ligninmolekül wie folgt abgekürzt:



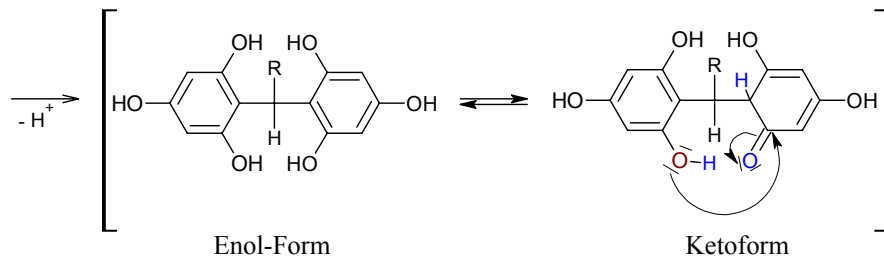
Der Carbonylsauerstoff wird in einer elektrophilen aromatischen Substitution von der Schwefelsäure protoniert. Es entsteht ein Carbokation welches von dem Phloroglucin nucleophil angegriffen wird. Der Wheeland-Komplex wird deprotoniert.



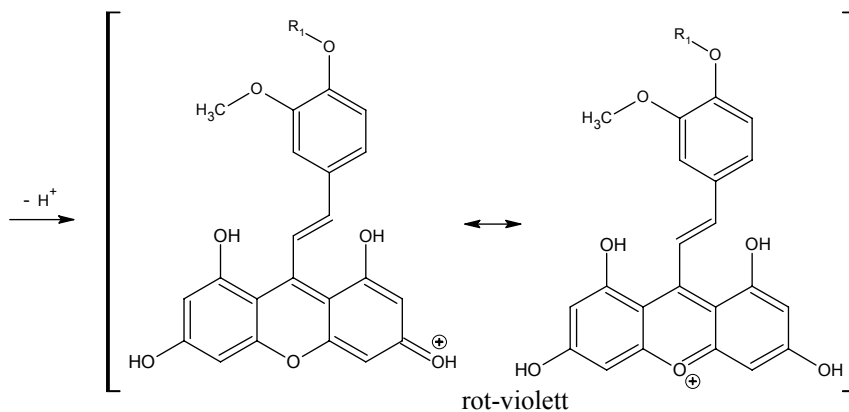
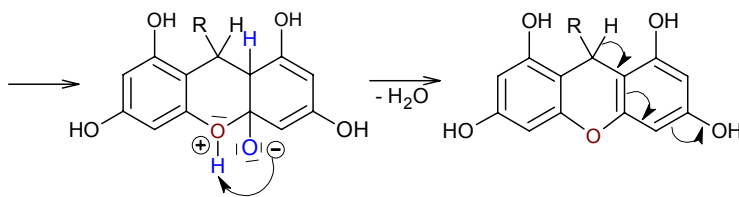
Im nächsten Schritt wird die Hydroxygruppe protoniert, Wasser als gute Abgangsgruppe wird abgespalten. Es entsteht wieder ein Carbokation, welches von dem  $\pi$ -System des Phloroglucins in einer elektrophilen aromatischen Substitution angegriffen wird.



Nachdem das  $\pi$ -System wieder hergestellt wird, erhalten wir eine Keto-Enol-Tautomerie, wobei die Ketoform die thermodynamisch stabilere Form ist.



Durch einen intramolekularen Angriff der Hydroxygruppe an das Carbonylkohlenstoffatom entsteht ein Sechsringschluss. Um ein konjugiertes  $\pi$ -System herzustellen, werden Wasser und ein Proton abgespalten. Das konjugierte  $\pi$ -System erscheint uns rot-violett.



## 6. Literatur- und Abbildungsverzeichnis

FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE IM VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V. (Hrsg.)  
(1999) Fotografie, Frankfurt am Main (1999).

FUCHS-WASER, ANGELIKA: Papier Schöpfen und Gestalten.

HÄUSLER, KARL (HRSG.): Naturwissenschaften im Unterricht Chemie, Papier. Heft 29,  
September 1995, 6. Jahrgang.

KUNZ, INA: Papier Schöpfen einfach schöpferisch, Ein Werkbuch für handgeschöpftes Papier.

LATZEL, GERT (HRSG.): Praxis der Naturwissenschaften Chemie, Holz-Zellstoff-Papier. Heft  
7/41, Oktober 1992, 41. Jahrgang.

### Internetverzeichnis

[http://www.containerhandbuch.de/chb/scha/index.html?chb/scha/scha\\_19\\_03.html](http://www.containerhandbuch.de/chb/scha/index.html?chb/scha/scha_19_03.html)  
(1.5.2007)

<http://www.buchmueller.com/paperpage/mainheadpage.shtml> (24.6.2007)

<http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/> (24.6.2007)

<http://www.portal-schule-wirtschaft.de/materialien/umaterial/KIS/zanders.pdf> (24.6.2007)

[http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit\\_kompakt.pdf](http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit_kompakt.pdf) (24.6.2007)

### Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: [http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit\\_kompakt.pdf](http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit_kompakt.pdf)  
(24.6.2007)

Abb. 2: [http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit\\_kompakt.pdf](http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit_kompakt.pdf)  
(24.6.2007)

Abb. 3: [http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit\\_kompakt.pdf](http://mitglied.lycos.de/paperproduction/Facharbeit/Facharbeit_kompakt.pdf)  
(24.6.2007)

Abb. 4: <http://www.packpapierverlag.de/kataloghtmls/b41papier.jpg> (24.6.2007)

Abb. 5: eigene Fotografie

Abb. 6: eigene Fotografie

Abb. 7: selbst entworfen

Abb. 8: selbst entworfen

Abb. 9: selbst entworfen

Abb. 10: eigene Fotografie

Abb. 11: eigene Fotografie

Abb. 12: [www.vdp-online.de](http://www.vdp-online.de) (20.4.2007)

Abb. 13: selbst entworfen

Abb. 14: <http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/315/> (20.4.2007)

Abb. 15: verändert, nach [www.vdp-online.de](http://www.vdp-online.de) (20.4.2007)

Abb. 16: NiU-Chemie 6, S.32

Abb. 17: NiU-Chemie 6, S.31