

Organisch-chemisches Praktikum für das Lehramt (LA)

Torsten Lasse

Leitung: Dr. P. Reiß

WS 2008/09

Assistent: Tobias Gerhardt

**Schulversuch (Gruppe 9/Selbst):
Holzverzuckerung**

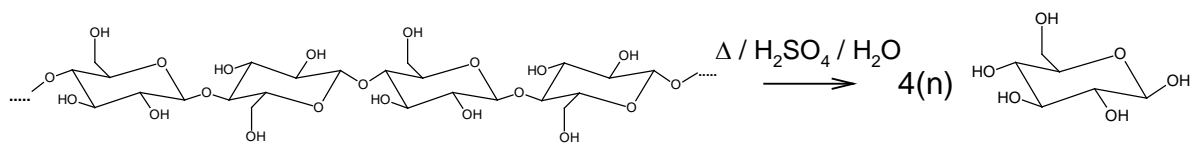
Aus der säurekatalysierten Spaltung der Cellulose von Holz wird Glucose gewonnen und als Zucker nachgewiesen. Dieser Prozess wird als Holzverzuckerung bezeichnet.

Zeitbedarf

Vorbereitung: 5 min (ohne Gewinnung des Sägemehls)

Durchführung: etwa 30 min

Nachbereitung: 10 min

Reaktion

Ausschnitt aus einem Cellulose-Molekül

Glucose

Chemikalien und eingesetzte Substanzen

Eingesetzte Stoffe	Summenformel	Menge	R-Sätze	S-Sätze*	Gefahrenkennzeichnung	Schuleinsatz*
Sägemehl (aus Fichtenholz)	-	etwa 6 Esslöffel	-	-	-	- (unbedenklich)
Schwefelsäure c = 1 mol/L	H ₂ SO ₄ *H ₂ O	40 mL	35	26-30-45	C	SI
Natronlauge c = 1 mol/L	NaOH*H ₂ O	nach Bedarf	34	26-37/39-45	C	SI
Wasser (entionisiert)	H ₂ O	etwa 25 mL	-	-	-	SI
Fehling-I-Lsg. (7 g CuSO ₄ in 100 mL H ₂ O)	CuSO ₄ * H ₂ O	1,5 mL	-	-	-	SI
Fehling-II-Lsg. (Kaliumnatriumtartrat (Seignette-Salz) mit 1 g Natriumhydroxid in 100 mL H ₂ O)	KNa in NaOH * H ₂ O	1,5 mL	35	26-27-37/39	C	SI
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	entsprechend Ergebnis	-	-	-	SI

* = nach HessGiss 2006/07

Geräte und Materialien

Esslöffel
Bechergläser 100 mL und 250 mL
Messzylinder 100 mL
Magnetrührer mit Thermofühler, Rührfisch
Saugflasche mit Büchnertrichter, Filterpapier
Membranvakuumpumpe
Pasteurpipette
pH-Indikatorpapier
Wasserbad
Messpipette mit Piläusball
Bunsenbrenner
Reagenzgläser 3x
Reagenzglasständer

Versuchsaufbau

~

Durchführung und Beobachtung¹

Etwa 5 Esslöffel feines Sägemehl wurden in ein 250 mL Becherglas gegeben und mit 40 mL Schwefelsäure ($c=1 \text{ mol/L}$) versetzt. Ein Rührfisch wurde zugegeben, und es erfolgte ein Erhitzen und Rühren des Ansatzes auf einem Magnetrührer. Es wurde eine Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt und dabei mit einem Thermofühler kontrolliert (s. Abb. 1).

¹ Aus praktischen Gründen wurde an dieser Stelle eine Auftrennung nach Durchführung und Beobachtung vermieden



Abb. 1: Mit Schwefelsäure versetztes Sägemehl

Beim Erreichen der Temperatur wurde dem Ansatz 25 mL entionisiertes Wasser zugeführt, der Ansatz schließlich bis zum Sieden erhitzt und etwa 3 Minuten gekocht. Im Anschluss erfolgte eine Abkühlung des Ansatzes auf Raumtemperatur im (kalten) Wasserbad (s. Abb. 2).



Abb.2: Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt

Der Ansatz wurde nun in eine Saugflasche unter Membranpumpenvakuum abgenutscht und anschließend in ein 100 mL Becherglas überführt (s. Abb. 3).

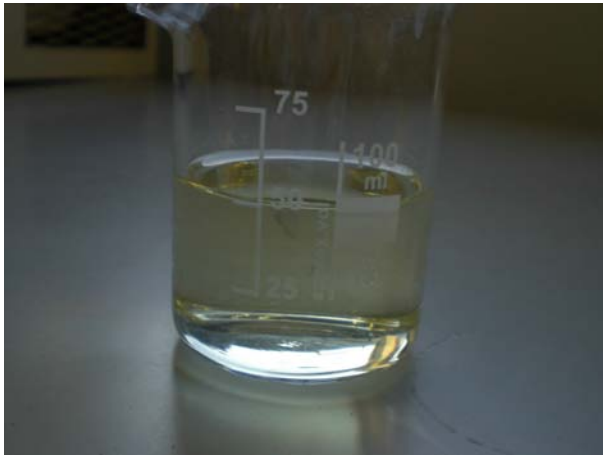


Abb.3: Das saure Filtrat

Unter ständigem Umschwenken wurde der noch saure Ansatz mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert. Dazu wurden etwa 9 gefüllte Pasteurpipetten benötigt. Der pH-Wert wurde bei der schrittweisen Zugabe der Natronlauge ständig mit pH-Indikatorpapier überprüft. Beim Erreichen des neutralen pH-Wertes fiel eine etwas dunklere Färbung des Ansatzes auf. Im Folgenden wurde der Ansatz aufgrund ausgefallener Schwebeteilchen während der Neutralisation erneut wie zuvor abgenutscht und in ein Becherglas überführt (s. Abb. 4).

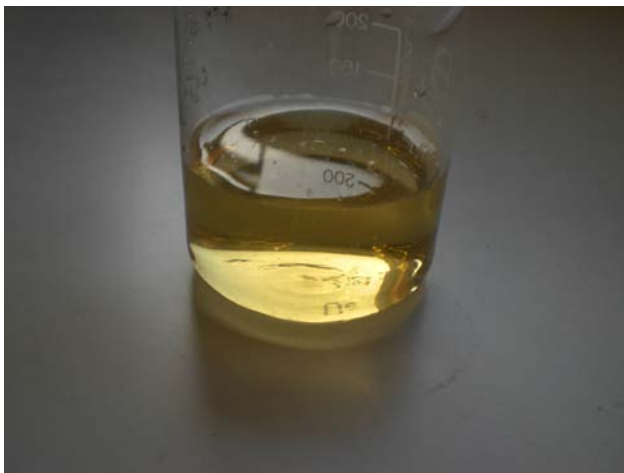


Abb.4: Die gewonnene Flüssigkeit mit Glucose

Nachweis

Für den Nachweis wurde Fehling-Lösung vorbereitet, indem 1,5 mL Fehling-I-Lösung mit 1,5 mL Fehling-II-Lösung vermischt wurde. In 3 Reagenzgläser wurden jeweils 1 mL der Fehling-Lösung gegeben sowie 1 mL der gewonnenen Flüssigkeit, 1 mL eines Sägemehl/Wasser-Gemisches (eine Spatelspitze Sägemehl mit Wasser auf ein Volumen von 1 mL aufgefüllt) bzw. 1 mL einer wässrigen Glucoselösung (eine Spatelspitze Glucose mit Wasser auf ein Volumen von 1 mL aufgefüllt). In den Ansätzen mit der gewonnenen Flüssigkeit und der Glucoselösung

konnte eine positive Nachweisreaktion durch einen rötlichen Niederschlag festgestellt werden. Im Ansatz mit dem Sägemehl wurde kein Niederschlag beobachtet (s. Abb. 5).



Abb. 5: Fehling-Probe mit der gewonnenen Flüssigkeit (links), Sägemehl in Wasser (Mitte) und reiner Glucose in Wasser (rechts). Die gewonnene Flüssigkeit sowie die reine Glucose zeigen einen positiven Nachweis durch Auftreten eines farbigen Niederschlages.²

Entsorgung

Die getrockneten Reste des Sägemehls wurden im Feststoffabfall entsorgt. Alle flüssigen Abfälle wurden neutral im organischen Lösungsmittelabfall entsorgt.

Fachliche Analyse

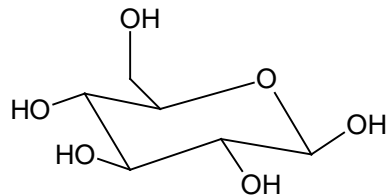
Im Holz (Nadel- und Laubholz) ist ein Massenanteil von etwa 50 % Cellulose vorhanden. Durch hydrolytische Spaltung der Cellulose kann Glucose erhalten werden – ein Prozess, den man als Holzverzuckerung (oder Holzhydrolyse) bezeichnet. Dieses Verfahren wurde von dem Chemiker Friedrich Bergius (1884-1949) (s. Abb. 6) großtechnisch umgesetzt. Bereits in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde in Mannheim die erste Anlage zur Holzverzuckerung unter seiner Leitung entwickelt.



Abb. 6: Friedrich Bergius (Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Bergius)

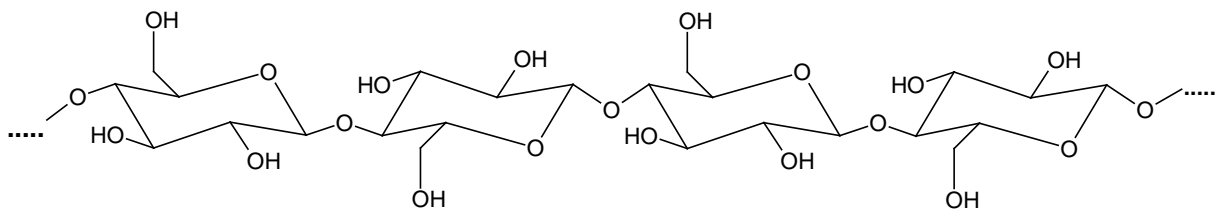
² Die unterschiedlichen Flüssigkeitsstände sind auf eine irrtümlich vorangegangene Teilentsorgung zurückzuführen.

Die bei dem Prozess gewonnene Zuckerlösung kann vielfältig weiterverwendet werden. So kann sie zum Vergären zu Alkohol und der Herstellung von biologischen Treib- und Brennstoffen genutzt werden. Die Reingewinnung der Glucose setzt jedoch eine vorhergehende Aufreinigung des Ansatzes voraus, da sich viele andere Bestandteile des Holzes (sowie deren Abbauprodukte) ebenfalls im Ansatz befinden.



Glucose

Die Cellulose ist als mengenmäßig größte Komponente der pflanzlichen Zellwände die häufigste organische Verbindung auf dieser Welt. Die Struktur kennzeichnet sich als aus zwischen vielen Hundert bis Tausenden Glucose-Einheiten aufgebautes, unverzweigtes Polysaccharid $((C_6H_{10}O_5)_n)$. Kürzere – jedoch verzweigte – Ketten werden als Hemicellulose bezeichnet.



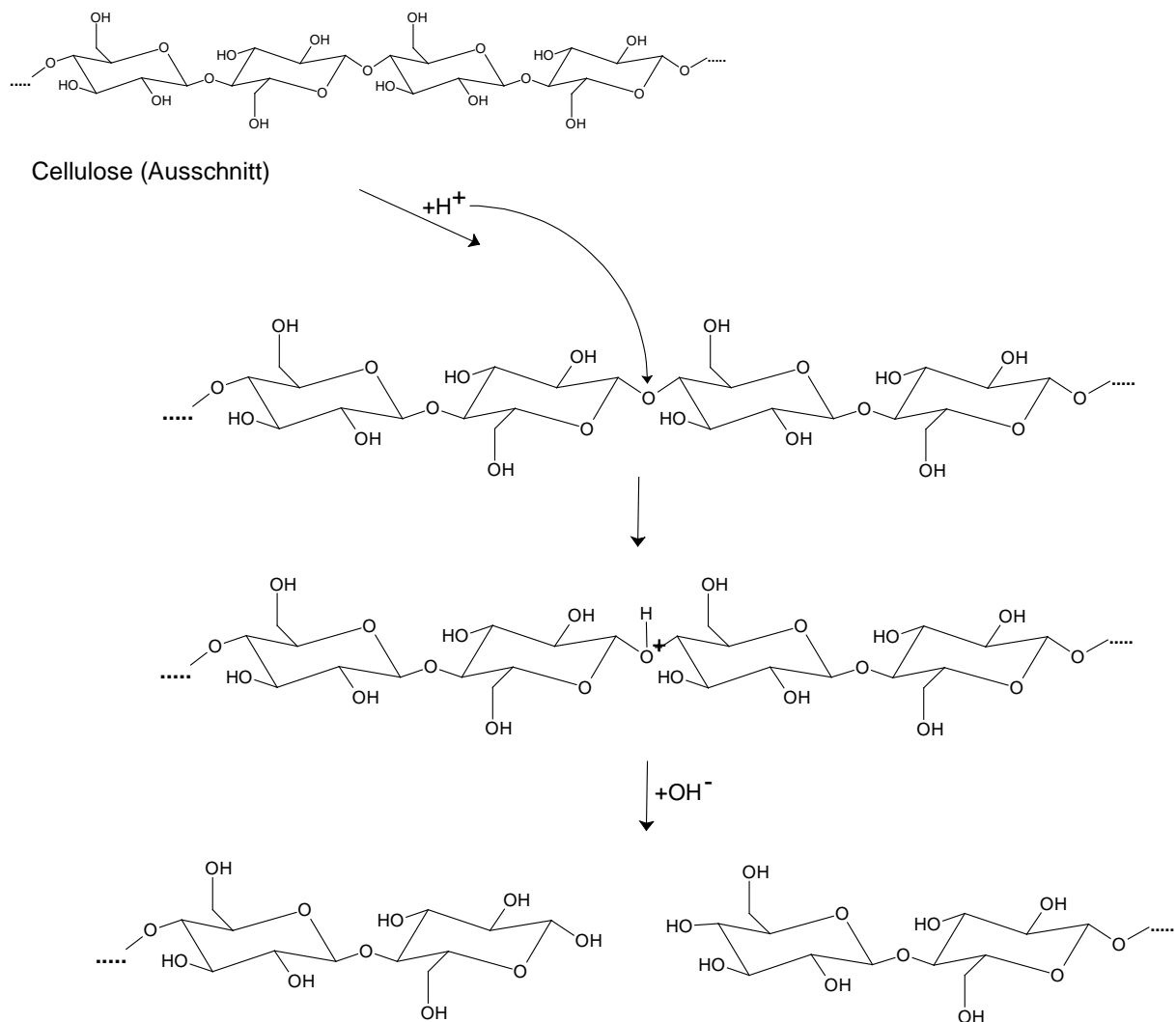
Cellulose (Ausschnitt)

Die Verknüpfung der hier zugrunde liegenden β -D-Glucose-Einheiten erfolgt durch β -1,4-glycosidische Bindungen, die im einfachsten Falle – nämlich der Verknüpfung lediglich zweier Glucose-Einheiten – die so genannte Cellobiose ausbilden.

Die Bildung der Cellulose bzw. deren Zusammenbau zum Polysaccharid erfolgt an der Plasmamembran pflanzlicher Zellen und wird in der nachfolgenden Orientierung zu Fibrillen durch Bestandteile des Cytoskelettes (Mikrotubuli) reguliert. Im Verlauf der Bildung der sekundären Zellwand – der Verholzung höherer Pflanzen – nimmt der mengenmäßige Anteil an Cellulose relativ zum sich bildenden Lignin (Holzstoff) rapide ab.

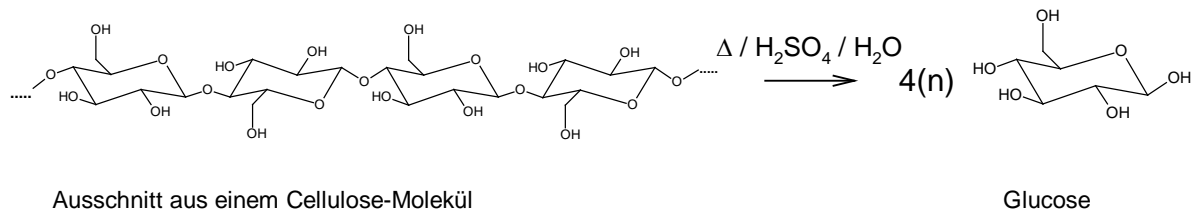
Die Cellulose kann vom menschlichen Organismus nicht verdaut werden und gilt daher neben Pektinen³ sowie dem Lignin als Ballaststoff. Das zum Verdau erforderliche Enzym (Cellulase) ist beim Menschen nicht vorhanden. Wiederkäuer sowie einige Mikroorganismen besitzen dieses Enzym und können die Cellulose (mindestens bis zu Hemicellulose-Einheiten) abbauen.

Im hier durchgeführten Fall wurde feines Sägemehl von Fichtenholz mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Dabei findet zunächst eine Anlagerung von Protonen an den Sauerstoff der glycosidischen Bindungen statt. Durch Reaktion mit Wasser werden schließlich die glycosidischen Bindungen gespalten (Hydrolyse). Bei diesem Vorgang wird die Cellulose in kleinere Einheiten – und schließlich in den Einfachzucker Glucose gespalten. Die Schwefelsäure fungiert in diesem Fall als Katalysator – die Hydrolyse ist säurekatalysiert.



³ Pektine sind α -1,4-glycosidisch verknüpfte D-Galacturonsäure-Einheiten.

Zusammenfassend lässt sich folgende Übersicht formulieren.



Die Glucose besitzt, im Gegensatz zur Cellulose, eine Aldehydgruppe⁴, die durch eine spezifische Nachweisreaktion für Aldehyde aufgezeigt werden kann. Die hier verwendete Fehling-Probe⁵ erzeugt im Fall einer vorliegenden Aldehydgruppe einen rötlichen Niederschlag, der im hier durchgeführten Test bei der gewonnenen Glucose-Lösung (sowie der Vergleichssubstanz (reine) Glucose in Wasser) positiv und in der Vergleichslösung mit frischem Sägemehl in Wasser negativ ausfiel.

Mit der hier verwendeten Methode lassen sich aus Nadelholz bis zu 40 Massen-% Glucose isolieren. Da vielfach Holzabfälle ausreichen, ist eine wirtschaftliche Nutzung sehr naheliegend. Vor allem während des 2. Weltkrieges hatte eine derartige Gewinnung von Glucose sowie die anschließende Vergärung zu Ethanol und Verarbeitung zu entsprechenden Treibstoffen eine große Bedeutung, da durch Handelsblockaden eine Verknappung an regulären Treibstoffen eintrat. Umgerechnet können aus einer Tonne Holz etwa 200 Liter Ethanol gewonnen werden.

Im Zusammenhang mit der zunehmenden Rohstoffverknappung könnte der Holzverzuckerung in Zukunft bei der Entwicklung von Bioraffinerien (Gewinnung von Zucker aus diversen organischen Rohstoffen) wieder eine größere Rolle zukommen. Hierbei bietet sich jedoch die entsprechende Hydrolyse auf mikrobieller Ebene durch den Einsatz von Cellulasen an.

⁴ Die Aldehydgruppe der Glucose (Aldose) wird erkenntlich in einer Keilstrichformel. Durch intramolekulare Halbacetal-Bildung wird die Aldehydfunktion bspw. in der Haworth- oder Sessel-Darstellung nicht ersichtlich.

⁵ Nähere Erläuterungen zur Fehling-Probe vgl. Protokoll „Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen“.

Methodisch-didaktische Analyse

Im Themengebiet der Kohlenhydrate gibt es ein breites Spektrum an sehr unterschiedlichen, faszinierenden Versuchen für den schulischen Alltag. Die durchgeführte Holzverzuckerung hat hierbei einen besonderen Stellenwert, da durch diese auch im großtechnischen Maßstab durchgeführte Methode aus normalem Holz Glucose gewonnen werden kann. Diese Tatsache dürfte den meisten Schülern interessant erscheinen. Die Kohlenhydrate werden nach Lehrplan in der 11. Jahrgangsstufe im Rahmen der Naturstoffe thematisiert. Voraussetzung für das Verständnis seitens der Schüler ist eine vorangegangene Einführung in den Aufbau der Kohlenhydrate, da die Behandlung von höhermolekularen Kohlenhydraten (etwa Cellulose) ein Grundverständnis des Aufbaus v.a. auch einfacher Zucker sinnvoll erscheinen lässt. Einige grundlegende Informationen zum Aufbau des Holzes sollten ebenfalls erfolgen. Hierzu könnte fächerübergreifend ein Bezug zum Biologieunterricht hergestellt werden. Im Zuge der zunehmenden Rohstoffverknappung könnten zudem die Möglichkeiten des Rohstoffes Holz und deren Bedeutung in der nahen Zukunft etwa für die Energie- oder Kraftstoffgewinnung erörtert werden.

Der Versuch erfordert eine Vorbereitungszeit von 5 Minuten, wobei die Erzeugung der erforderlichen Menge des Sägemehls (durch Zersägen von Fichtenholz) diese Zeit entsprechend verlängern kann. Für die Durchführung sind etwa 30 Minuten einzuplanen, die Nachbereitung erfordert weitere 10 Minuten. Der Versuch ist somit problemlos in einer Einzelstunde durchzuführen, wobei die kurzen Wartezeiten mit der Behandlung von Hintergrundinformationen oder der Durchführung weiterer Versuche überbrückt werden können. Die verwendeten Chemikalien sollten alle im schulischen Labor vorhanden sein. Beachten sollte man bei einer möglichen Durchführung als Schülerversuch die Gefahr durch die verwendete Schwefelsäure. Ein Umgang der Schüler mit der ätzenden Substanz sollte generell nur nach vorhergehender Sicherheitsbelehrung erfolgen!

Mit der so gewonnen Glucose könnten ebenfalls weitere Experimente durchgeführt werden. So kann beispielsweise eine Isolierung der Glucose als Feststoff angestrebt werden. Die durchgeführte Fehling-Probe ist obligatorisch, ein qualitativer Nachweis des entstehenden Zuckers jedoch für eine sinnvolle Durchführung m.E. notwendig.

In weiterführenden Experimenten könnte die quantitative Ausbeute an Glucose bestimmt werden. Eventuell wäre hierzu auch ein Vergleich der effektiven Verzuckerung verschiedener Holzarten interessant.

Literatur

McMurry J: Organic Chemistry; 4. Auflage 1996, Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, CA, USA

Peter K , Vollhardt C, Schore NE: Organische Chemie, 4. Auflage, 1. korrigierter Nachdruck 2007, Wiley-VCH, Weinheim

Sitte P, Weiler EW, Kadereit JW, Bresinsky A, Körner C: Straßburger: Lehrbuch der Botanik, 35. Auflage 2002, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin

Idee aus:

<http://www.swisseduc.ch/chemie/labor/holzverzuck/docs/holzverzuck.pdf>; Zugriff am 17.12.08

Weitere Quellen:

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

Hessischer Lehrplan Chemie G8; unter <http://www.kultusministerium.hessen.de/>; Zugriff am 18.12.08

<http://de.wikipedia.org/wiki/Holzverzuckerung>; Zugriff am 24.2.09

[http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/Deutsch/Vorlesungen_und_Veranstaltungen/Vorlesungen/Zellstoffherstellung\(BA\)/Texte/05Cellulose.pdf](http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/Deutsch/Vorlesungen_und_Veranstaltungen/Vorlesungen/Zellstoffherstellung(BA)/Texte/05Cellulose.pdf); Zugriff am 24.2.09