

Klebstoff aus Lignin

1. Vorbehandlung des Holzes

Geräte:

- Kaffeemühle
- Heizpilz
- Becherglas (1000 mL)
- Filterpapier
- Magnetrührer
- Rundkolben (500 mL)
- Rückflusskühler
- Trichter
- Porzellanschale
- Magnetrührer mit Heizfunktion

Chemikalien:

- Holzspäne (Fichte, 30 g)
- Aceton

Durchführung:

30 g Holzspäne, die zuvor mit einer Kaffeemühle fein gemahlen wurden, werden in ca. 200 mL Aceton unter Rückfluss 4 h lang gekocht. Danach werden die Holzspäne in ein Becherglas überführt, ca. 500 mL Wasser zugefügt und erneut ca. 2 ½ h lang unter starkem Rühren gekocht. Die Suspension wird filtriert und die Holzspäne (z.B.: im Trockenschrank) getrocknet.

Beobachtung und Deutung:

Die erste Extraktionslösung nimmt eine intensiv und die wässrige Lösung eine schwach gelbe Farbe an, da Harze und weitere Inhaltsstoffe des Holzes extrahiert werden.

2. Gewinnung von Willstätter-Lignin

Geräte:

- durchbohrter Stopfen mit Glasrohr
- Heizpilz
- Säurefeste Verbindungsschläuche
- Gebogenes Glasrohr
- Bechergläser (2x 400 mL, 200 mL)
- Thermometer
- Filterpapier
- Rundkolben (500 mL)
- Rückflusskühler
- Gaswaschflasche
- Fritte
- Magnetrührer mit Heizfunktion
- Büchner-Trichter
- Saugflasche

Chemikalien:

- Natriumcarbonat
- Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/L}$)
- Salzsäure ($w = 37\%$)

Durchführung:

Herstellung von konz. Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 40\text{-}42\%$

In dem Rundkolben werden mithilfe eines Heizpilzes ca. 250 mL konz. Salzsäure stark erhitzt. Der hierdurch entstehende Chlorwasserstoff wird durch einen säurefesten Schlauch über eine leere Gaswaschflasche und einem gebogenen Glasrohr, an dessen Ende sich eine Fritte befindet, in ein Becherglas mit 200 mL konz. Salzsäure eingeleitet, deren Temperatur mittels eines Eis-/Kochsalzbades zuvor auf 0°C eingestellt wurde. Das Becherglas befindet sich beim Einleiten des Gases nach wie vor im Kältebad. Auf diese Weise wird Salzsäure hergestellt, die einen Massenanteil von 40-42% aufweist.

Holzaufschluss

In die 0°C kalte Salzsäure werden 10 g vorbehandelte Holzspäne in kleinen Portionen (1-2 g Portionen) eingebracht. Die Suspension wird 1 h lang bei 0°C gerührt. Nach dem Hinzufügen der Holzspäne erscheint die Suspension grün und nach etwa einer Viertelstunde grün-schwarz. Nach 1 h wird das Kältebad entfernt und 1 h lang weiter gerührt. Nun lässt man die Probe 18-24 h ruhen.

Aufbereitung des Willstätter-Lignins

Nach Ablauf der Ruhezeit wird mittels eines Büchnertrichters, einer Saugflasche sowie einer Wasserstrahlpumpe, die Suspension filtriert und der Rückstand in ein Becherglas mit 200 ml Wasser überführt und 10 min lang bei Siedetemperatur erhitzt. Abermals wird die Probe

abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und anschließend mit Wasser wie beschrieben erhitzt. Diese Arbeitsschritte werden danach ein drittes Mal durchgeführt. Schließlich wird der wässrigen Aufschlämmung Natriumcarbonat hinzugefügt, um die Lösung zu neutralisieren. Nach dem Absaugen wird die Probe getrocknet. Auf diese Weise wird braunes Willstätter-Lignin als feines Pulver erhalten.

Deutung:

Beim Aufschluss mit Salzsäure wird die Cellulose hydrolysiert und damit herausgelöst. Der Nachweis von Glucose im ersten Filtrat kann mit der Fehling-Probe geführt werden. Die Struktur des Lignins wird auch verändert, da ebenfalls Etherbindungen gespalten werden, dennoch verbleibt es als unlöslicher Rückstand. Bei den Versuchen werden 2,8 g bis 3,0 g Lignin erhalten.

Anmerkung:

1. Alternativ kann Chlorwasserstoff durch Auftropfen von konz. Schwefelsäure (100 mL) auf Natriumchlorid (40 g) erzeugt werden.
2. Die Verwendung von 37%iger Salzsäure führt zu einem Produkt, bei dem z.T. noch deutlich holzartige Strukturen zu erkennen sind. Darüber hinaus zeigt die Ausbeute von ca. 8 g an, dass noch ein erheblicher Anteil an Cellulose im Produkt enthalten sein muss.

Nachweis von Lignin

Lignin kann durch zahlreiche Farbreaktionen in Fichtenholzspänen nachgewiesen werden. Die meisten Aufschlussverfahren führen jedoch zu Veränderungen der chemischen Struktur des isolierten Lignins, sodass die Nachweise mitunter negativ ausfallen. Im folgenden Versuch sollen verschiedene Nachweisreaktionen mit Fichtenholzspänen, Willstätter-Lignin aus dem vorherigen Versuch, selbst hergestelltem Acetolignin und käuflich erworbenem Ligninsulfonsäure-Calciumsalz durchgeführt werden.

3. Nachweisreaktionen für Lignin

Geräte:

- Tüpfelplatte
- Messzylinder (25 mL, 100 mL)
- Erlenmeyerkolben (4x 100 mL)
- Tropfpipetten

Chemikalien:

- Acetolignin
- Willstätter-Lignin
- Fichtenholzspäne
- 1-Naphthol
- 2,5-Diaminotoluolsulfat
- Salzsäure (c= 2 mol/L)
- Ligninsulfonsäure-Calciumsalz
- Ethanol
- 4-Nitrophenol
- Phloroglucin
- Natronlauge (c= 2 mol/L)
- Salzsäure (w=37%)

Durchführung:

Herstellung der Nachweisreagenzien

Nr. 1: In einem Gemisch aus 25 mL Ethanol und 12,5 mL Salzsäure wird 0,5 g Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol) gelöst.

Nr. 2: 2,5 g Diaminotoluolsulfat werden in 25 mL Wasser gelöst.

Nr. 3: 0,5 g 4-Nitrophenol werde in 2 mL Ethanol gelöst.

Nr. 4: 0,5 g 1-Naphthol werden in 2 mL Ethanol gelöst.

Durchführung der Nachweisreaktionen

In den Vertiefungen der Tüpfelplatte wird jeweils eine Spatelspitze der zu prüfenden Substanz gegeben.

obere Reihe: Fichtenholzspäne

2. Reihe: Willstätter-Lignin

3. Reihe: Acetolignin

untere Reihe: Ligninsulfonsäure-Calciumsalz

In der ersten Spalte werden den Proben jeweils 2-5 Tropfen Nachweisreagenz Nr. 1, in der zweiten Spalte Nachweisreagenz Nr. 2, in der dritten Spalte Nachweisreagenz Nr. 3 und in der vierten Spalte Nachweisreagenz Nr. 4 hinzugefügt. Zusätzlich wird zu den Proben der ersten beiden Spalten 2-3 Tropfen Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$, und zu den Proben der dritten und vierten Spalte 2-3 Tropfen Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, gegeben.

Beobachtung und Deutung:

Die Nachweise bei Verwendung von Fichtenholzspänen und beim Willstätter-Lignin fallen positiv aus, während sie beim Acetolignin sowie beim Ligninsulfonsäure-Calciumsalz wenig befriedigende Ergebnisse liefern. Ursache hierfür sind vermutlich die vergleichsweise erheblichen Veränderungen in der chemischen Struktur der beiden letztgenannten Lignine, die bei ihrer Gewinnung hervorgerufen werden.

Die Erklärung der auftretenden Farben ist relativ komplex, daher soll an dieser Stelle nur der Nachweis mit der salzsauren Phloroglucin-Lösung kurz erläutert werden, da diese sogenannte Wiesner-Reaktionen ein sehr bekannter Nachweis für Lignin ist.

Bei diesem Nachweis reagiert die Carbonylgruppe des im Lignin enthaltenen Coniferylaldehyds mit Phloroglucin unter Ausbildung eines chinoiden Kondensationsproduktes, das für die rot-violette Färbung verantwortlich ist.

Ligninsulfonsäure wird auch als Rohstoff für die Gewinnung von Vanillin genutzt. Zu diesem Zweck wird die Ligninsulfonsäure bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Oxidantien und Alkalien behandelt. Hierbei kommt es zur oxidativen Spaltung im Lignin und u.a. zur Bildung von Vanillin.

4. Oxidation von Lignin zu Vanillin

Geräte:

- Zweihalsrundkolben (250 mL)
- Rückflusskühler
- Messpipette (5 mL)
- Glasstab
- Heizpilz
- Becherglas (50 mL, 100 mL)
- Kristallisierschale

Chemikalien:

- Natriumhydroxid
- Willstätter-Lignin
- blaues Kupfersulfat
- Salzsäure (c= 2 mol/L)

Durchführung:

10 g Natriumhydroxid werden in 20 mL und 12,5 g Kupfersulfat in 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden zusammengegeben und erwärmt, so dass sich das ausgefallene Kupferhydroxid wieder auflöst. Anschließend werden 5 g Willstätter-Lignin (oder Ligninsulfonsäure-Calciumsalz) hinzugefügt und das Gemisch 3 h lang unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird eine Probe (z.B.: 5 mL) entnommen und tropfenweise mit Salzsäure versetzt, wobei nach Zugabe jeden Tropfens eine Geruchsprobe durchzuführen ist.

Beobachtung:

Es ist ein deutlicher Vanillingeruch wahrnehmbar.

Deutung:

Beim Kochen mit Natronlauge wird Lignin in Gegenwart von (Luft-)Sauerstoff oxidativ gespalten. Die Cu^{2+} -Ionen haben eine katalytische Funktion, wobei ihre genaue Wirkungsweise nicht vollständig aufgeklärt ist.

Klebstoff auf Ligninbasis

Ein weiteres Forschungsgebiet zur Verwendung von Lignin ist die Entwicklung ligninbasierter Klebstoffe. Derartige Klebstoffe wurden schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts verwendet. Ziel der aktuellen Forschung ist es, die in der Holzwerkstoffindustrie verwendeten Klebstoffe auf Basis von Formaldehyd (Leimharze) vollständig durch einen gesundheitlich unbedenklichen Stoff zu ersetzen, der zudem aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird.

5. Herstellung eines Lignin-basierten Klebstoffs

Geräte:

- Heizplatte
- Becherglas (50 mL)
- Glasstab

Chemikalien:

- Ligninsulfonsäure-Calciumsalz
- Willstätter-Lignin
- Glycerin
- Kartoffelstärke
- Zitronensäure
- Fichtenkanthölzer

Durchführung:

Klebstoff auf Basis von Ligninsulfonsäure-Calciumsalz

In einem Becherglas wird ein Gemisch aus 1,5 g Ligninsulfonsäure-Calciumsalz, 1 g Kartoffelstärke, 4 g Zitronensäure und 0,3 g Glycerin 5-10 min lang auf einer Heizplatte bei 70°C unter ständigem Rühren mit dem Glasstab erwärmt. Nun können z.B.: Holzstücke verklebt werden.

Klebstoff auf Basis von Willstätter-Lignin

In einem Becherglas wird ein Gemisch aus 1,5 g Willstätter-Lignin, 1 g Kartoffelstärke, 8 g Zitronensäure und 1,5 g Glycerin 5-10 min lang auf einer Heizplatte bei 70°C unter ständigem Rühren mit dem Glasstab erwärmt.

Beobachtung:

Es entsteht jeweils ein braunes Gemisch, das sehr gute Klebeeigenschaften aufweist und zum Verkleben z.B.: von Fichtenkanthölzern geeignet ist.

Deutung:

Lignin wirkt als Klebgrundstoff, der die eigentliche Vernetzung im Klebstoff herstellt und das Haftvermögen (Adhäsion) sowie seine Eigenfestigkeit (Kohäsion) bestimmt. Glycerin hat als mehrwertiger Alkohol eine vernetzende Funktion. Als Lösungsmittel für Lignin dient die zugesetzte Zitronensäure. Wie die Untersuchungen zeigen, führt der Zusatz von Stärke zu einer

signifikanten Erhöhung der Klebeeigenschaften.

Um die Klebfestigkeit objektiv bewerten zu können, wurden Zugversuche in Anlehnung an DIN EN 205 zur Klebstoffprüfung durchgeführt. Hierzu wurden Prüflinge aus Fichtenkanthölzern gefertigt und mit Ponal Classic verklebt.

Auf die Prüffläche wird der selbst hergestellte Klebstoff aufgetragen. Nach dem Aushärten wird der Prüfling hochkant in eine Zugprüfmaschine eingespannt, um die Zugfestigkeit zu testen.

Diese Versuche haben ergeben, dass die Klebwirkung des Klebstoffes auf Basis von Ligninsulfonsäure-Calciumsalz mit über 0,2 kN pro 400 mm² Prüffläche der von Pattex Kraft-Mix Extrem Schnell entspricht. Die Klebwirkung von Ponal Classic, dem klassischen Holzleim, ist jedoch mit 2,8 kN pro 400 mm² Prüffläche noch erheblich höher.

Ausblick:

Die stoffliche Nutzung von Lignin wird auch in den nächsten Jahren Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen sein. So stehen dem mengenmäßig großen Vorkommen und Potential von Lignin zurzeit noch zahlreiche technische Hemmnisse gegenüber. Auch die dargestellten Versuche liefern für Schülerinnen und Schüler noch viele Ansätze, um forschersich tätig zu werden. **Ziel derartiger Bemühungen im Karlsruher Projekt „forsche SchülerInnen forschen“** ist es z.B.: die Klebwirkung des Öko-Klebers zu optimieren, zumal es *Das Lignin* gar nicht gibt: Es ist vielmehr ein uneinheitlicher, polymerer Naturstoff, der je nach Herkunft und Gewinnungsverfahren ganz unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften aufweist.

Quelle:

Obergfell M., Ducci, M. (2011). Der „Öko-Kleber“ Herstellung eines Klebstoffs auf Basis von Lignin im Schülerversuch. *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, 60(5).