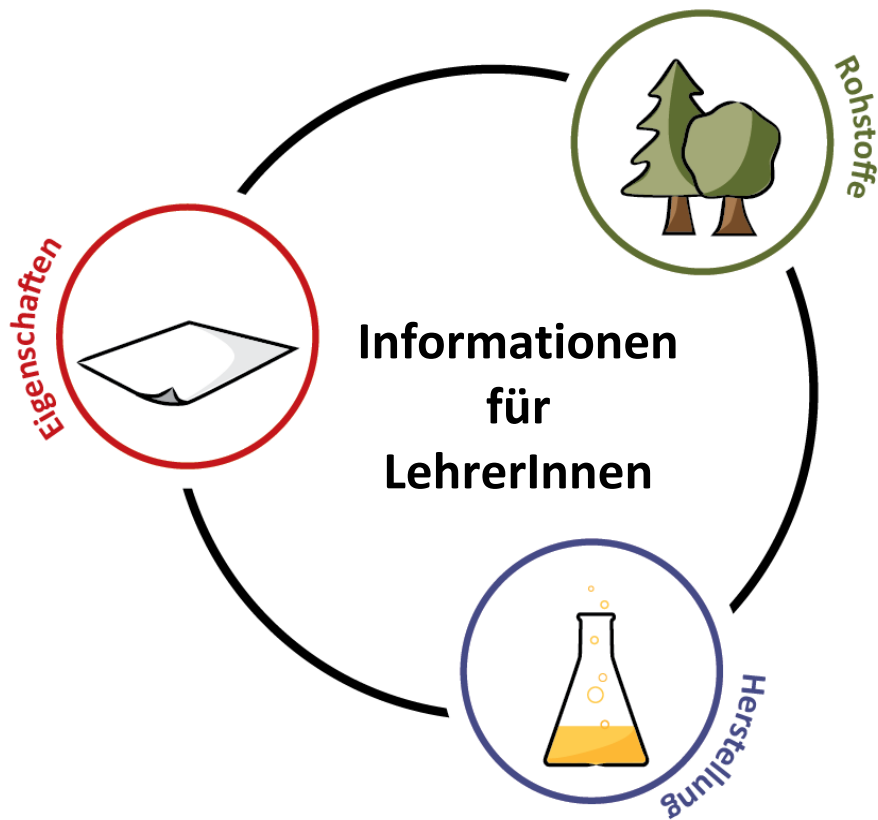


Workshop

# • Rund ums Papier •

an der KF Universität Graz

Februar 2014



## Liebe Kolleginnen und Kollegen!

Papier ist ein Werkstoff, der uns so oft wie kaum ein anderer tagtäglich begegnet – sei es z.B. als Druckmedium, als Packstoff, für die tägliche Hygiene, als Geldschein oder in Form von Preisschildern. Zudem ist die Papierindustrie in Österreich stark vertreten, die mit ihren zahlreichen Betätigungsfeldern einen großen wirtschaftlichen Beitrag leisten. Der Alltagsbezug könnte also kaum höher sein. Des Weiteren bietet das Thema zahlreiche Möglichkeiten in die verschiedensten naturwissenschaftlichen Bereiche einzutauchen.

Wir, Anja Arnfelser, Claus del Negro und Marion Fruhmann, haben es uns zur Aufgabe gemacht, diese verschiedenen Aspekte aus den drei naturwissenschaftlichen Fachrichtungen Chemie, Physik und Biologie im Rahmen unserer Diplomarbeiten so aufzubereiten, dass die Inhalte auch Einzug in den Schulalltag finden können. Dies kann entweder im Rahmen der Schulfächer Chemie, Physik und Biologie, oder auch in verschiedenen fächerübergreifenden Unterrichtsformen geschehen.

Die vorliegenden Unterlagen beinhalten pro Schwerpunkt je zwei Abschnitte zu den im Rahmen des Workshops „Rund ums Papier“ getesteten Materialien:

- **Informationen:** Fachinformationen, didaktische Hintergründe und Hinweise zur Durchführung der praktischen Teile für Lehrerinnen und Lehrer; anhand der Kompetenzspinnen wird für jeden Versuch gezeigt, welche Fähigkeiten die SchülerInnen erlangen können/sollen.
- **Arbeitsmaterialien:** Schülerblätter, die auch in der Arbeitsmappe für Schülerinnen und Schüler enthalten sind.

Vielen Dank, dass Sie durch die Teilnahme mit Ihren Schülerinnen und Schülern zur Entwicklung der Arbeitsmaterialien beitragen!

Viel Spaß, wünschen

**Marion Fruhmann** (Biologie)  
marion.fruhmann@edu.uni-graz.at



**Rohstoffe**

*ab S. 3*

**Anja Arnfelser** (Chemie)  
anja.arnfelser@edu.uni-graz.at



**Herstellung**

*ab S. 15*

**Claus del Negro** (Physik)  
claus.delnegro@edu.uni-graz.at



**Eigenschaften**

*ab S. 39*



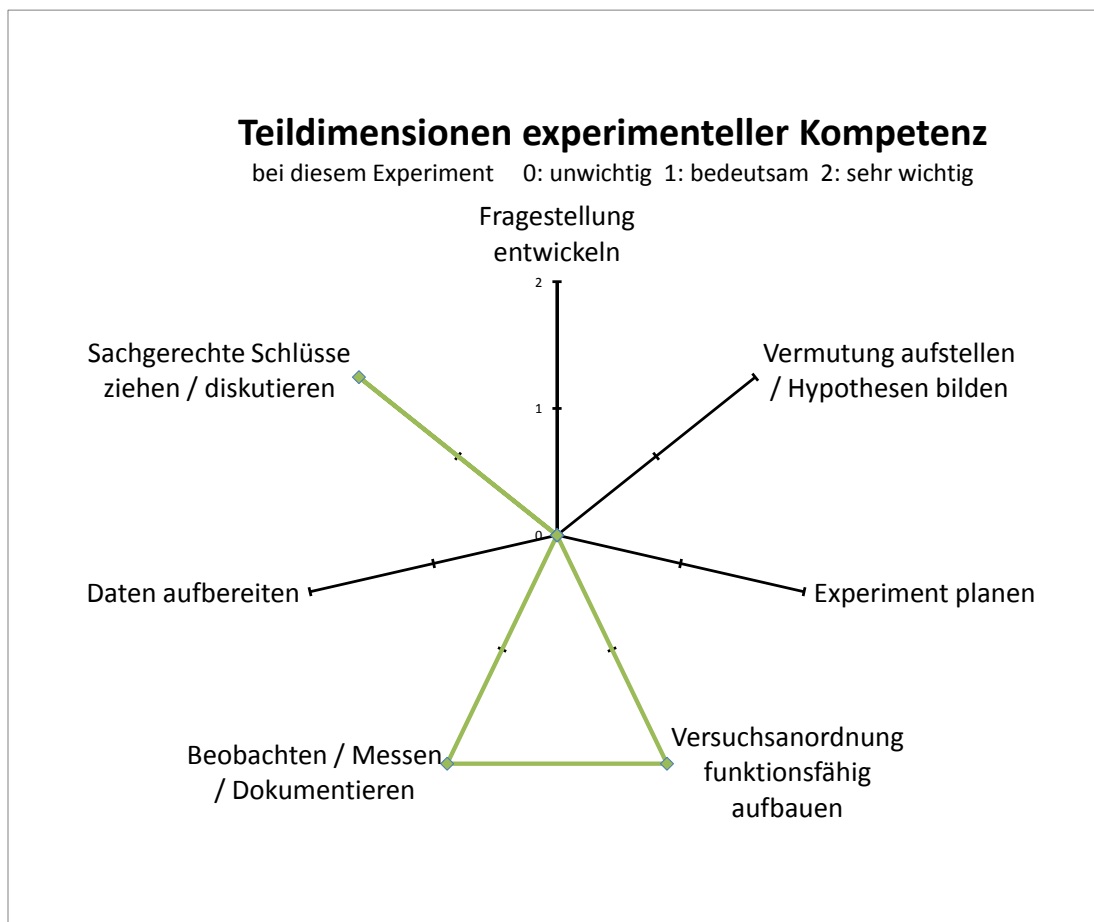
von  
**Marion Fruhmann**

# Vom Baum ins Papier

## Lehrziel und didaktischer Hintergrund

Im Vordergrund steht das selbstständige Arbeiten der Schülerinnen und Schüler. Dies betrifft sowohl den theoretischen, als auch den nachfolgenden praktischen Teil. Die Schülerinnen und Schüler sollen in der Lage sein, aus den vorhandenen Materialien die für das Arbeitsblatt nötigen Informationen herauszulesen.

Inhaltlich geht es um Holz und seine Elemente, von denen einige wertvolle Eigenschaften für den Einsatz als Papierfaser besitzen. Doch wozu braucht sie der Baum? Holz ist keine homogene Masse, sondern besteht aus verschiedensten Bestandteilen, die unterschiedliche wichtige Funktionen erfüllen. Der theoretische Teil führt in die Welt des Baumes ein, zeigt die Formen der Holzbestandteile und erklärt ihre Funktionen. Der praktische Teil soll die Theorie in die Wirklichkeit bringen. Das Rätsel um die Herkunft eines Stückes Holz soll die Motivation fördern, sich mit den Details näher vertraut zu machen.



**Abb. 1:** Teildimensionen experimenteller Kompetenz.

# Rohstoffe

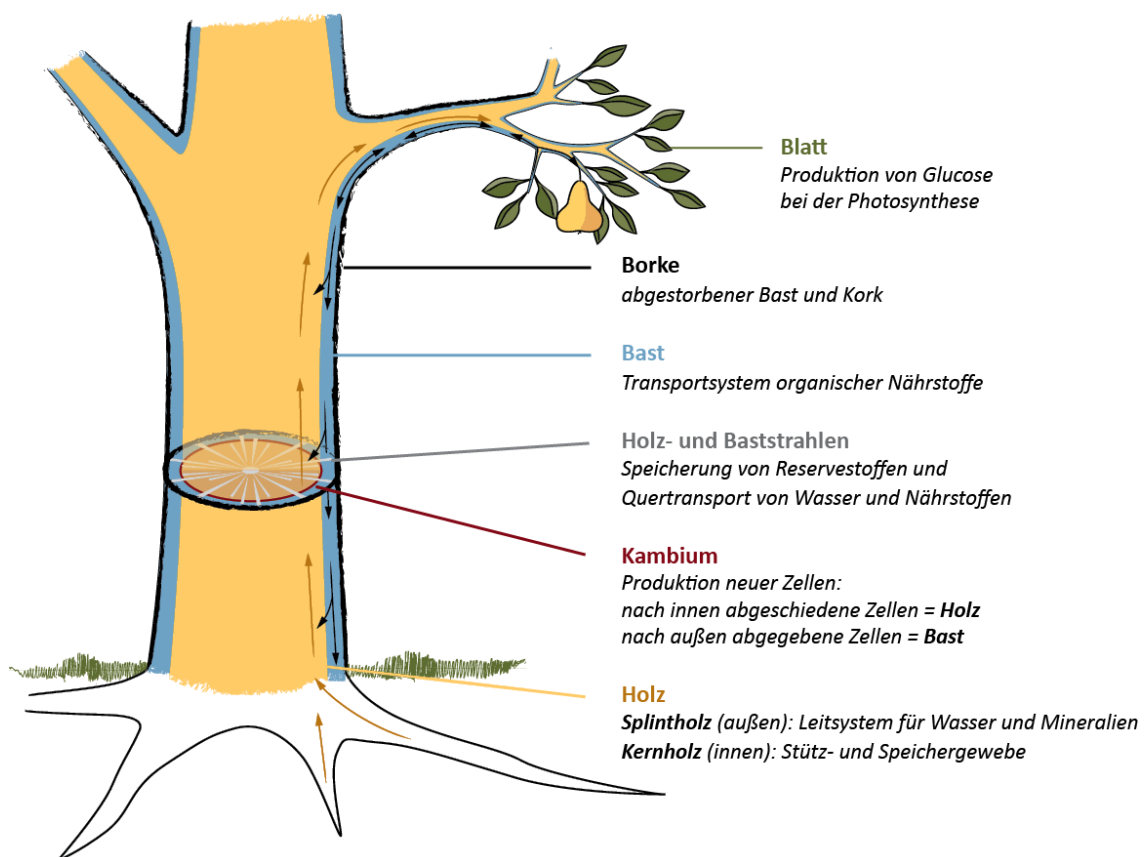
## Faserrohstoff Holz

Holz ist eines der wichtigen Rohstoffe in der Papiererzeugung. Zum Großteil wird auf Nadelhölzer – v. a. Fichte (*Picea*) und Kiefer (*Pinus*), aber auch Tanne (*Abies*) und Lärche (*Larix*), – zurückgegriffen, da sie ausgesprochen günstige Fasereigenschaften aufweisen. Ihre relativ langen und festen Fasern sorgen für die nötige Stabilität des Papiers. Die kürzeren Fasern der Laubbölzer – z. B. Buche (*Fagus*), Birke (*Betula*) oder Pappel (*Populus*) – sind hingegen für eine gute Blattstruktur ausschlaggebend.

Holz kommt entweder als Rundholz, oder als fertige Hackschnitzel in die Papierfabrik. Beim Rundholz handelt es sich im Allgemeinen um Durchforstungsholz, das bei der Waldpflege anfällt. Es wird zunächst entrindet, d. h. Bast und Borke werden entfernt, ehe es zerkleinert und weiterverarbeitet wird. Hackschnitzel werden als Restholz von Sägewerken bezogen. Hierbei handelt es sich vorwiegend um Teile des Splintholzes mit dem Kambium.

Wenn also von Holz als Rohstoff gesprochen wird, wird nicht der ganze Baum verwendet, sondern tatsächlich nur Holz im botanischen Sinn. Bast und Borke zählen nicht dazu.

## Aufbau eines Baumes

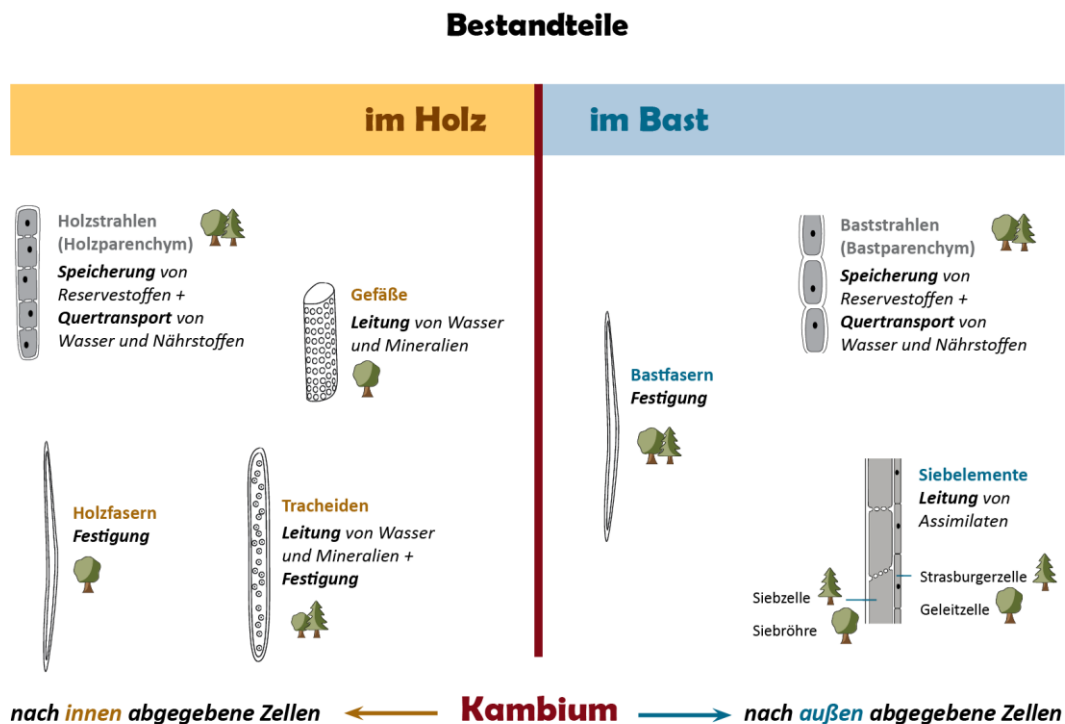


**Abb. 2:** Aufbau eines Baumes.

Für Wasser-, Mineralien- und Nährstofftransport haben sich differenzierte Leitsysteme entwickelt, um die enormen Distanzen zwischen den Pflanzenteilen zu überwinden.

In den äußeren Bereichen (zwischen Kambium und Borke) findet der Nährstofftransport organischer Stoffe statt. Dieser Bereich wird Bast (Phloem) genannt und beinhaltet verschiedene Bestandteile, die unterschiedliche Funktionen haben: Siebelemente (Siebzelle mit Strasburgerzelle bzw. Siebröhre mit Geleitzelle), Bastfasern und Baststrahlen (Bastparenchym).

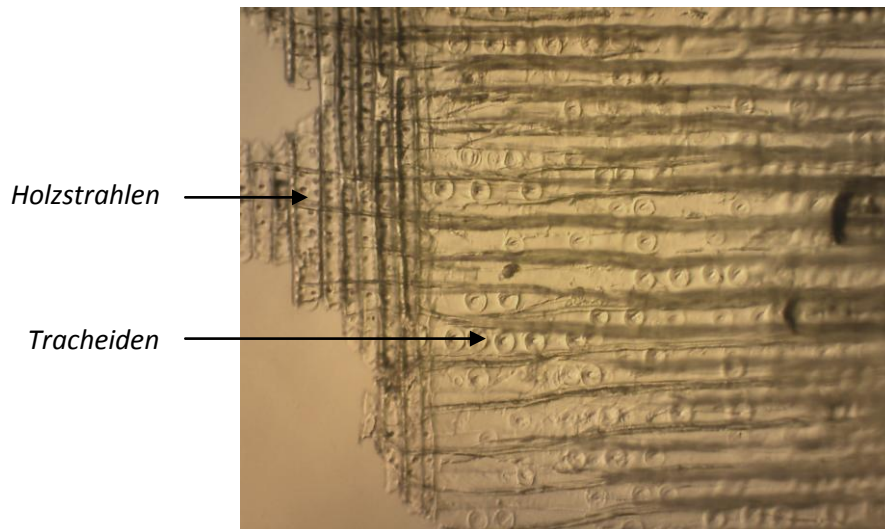
Beim Holz (Xylem) handelt es sich um das Wasserleitsystem des Baumes, in dem auch anorganische Mineralien mittransportiert werden. Zudem dient das Holz der Festigung und der Reservestoffspeicherung. Grundsätzlich sind der innere und der äußere Holzbereich eines Stammquerschnitts zu unterscheiden. Die Leitbahnen des inneren Bereichs werden häufig durch einwachsende Holzparenchymzellen (Thyllenbildung) oder die Einlagerungen anderer Substanzen verstopft; die wasserleitende Funktion geht zwar verloren, dieser sogenannte Kernholzbereich dient aber weiterhin der Festigung und Reservestoffspeicherung. Die Einlagerung von Gerbstoffen in das Kernholz dient dem Schutz vor mikrobieller Zersetzung und färbt diesen Bereich dunkler. Den äußeren Holzbereich nennt man Splintholz. Er ist heller gefärbt (keine Gerbstoffe) und dient hauptsächlich der Leitung von Wasser und der darin gelösten anorganischen Mineralien. Folgende Holzbestandteile sind grundsätzlich zu unterscheiden: Tracheiden, Tracheen, Holzfasern und Holzstrahlen (Holzparenchym).



**Abb. 3:** Schematische Darstellung der Bestandteile in Holz und Bast.

Nicht alle dieser Bestandteile sind in jedem Baum zu finden. Der Aufbau von Nadel- und Laubbäumen unterscheidet sich. Während im Laubholz alle oben genannten Bestandteile vorkommen, besteht Nadelholz lediglich aus Tracheiden und Holzstrahlparenchym. Zusätzlich ist der Holzkörper von Nadelbäumen von Harzkanälen in Längs- und Querrichtung durchzogen.

Die Erkennung dieser Bestandteile an mikroskopischen Präparaten macht daher eine Zuordnung zu diesen Großgruppen möglich!

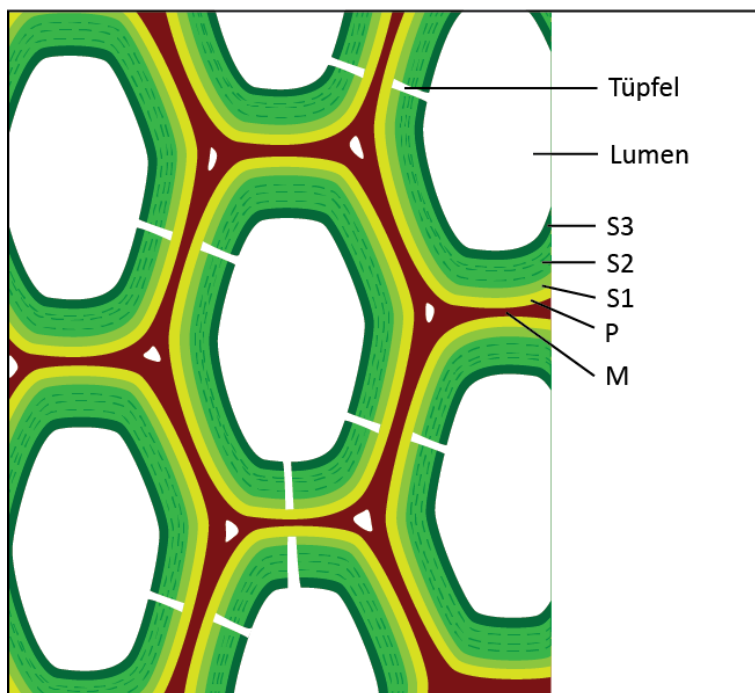


**Abb. 4:** Mikroskopische Aufnahme von Nadelholz (Radialschnitt, 100-fach vergrößert).

Für die Papierindustrie sind nicht alle Bestandteile des Holzes von gleicher Bedeutung. Wertvoll sind vor allem jene Elemente, die einen hohen Anteil an Cellulose und Hemicellulosen und eine gewisse Stabilität aufweisen – und dies hängt maßgeblich von der Zellwanddicke ab. Jene Elemente, welche für die Festigung des Baumes zuständig sind, sind mit besonders dicken Zellwänden ausgestattet: Tracheiden und Holzfasern. Sie sind die wichtigsten Fasern im Grundgerüst des Papiers.

## Zellwand

Die Zellwand der Pflanzen ist Stütze und Schutz zugleich. Ihr Aufbau besteht aus mehreren Schichten, die unterschiedliche chemische Zusammensetzungen und strukturelle Eigenschaften aufweisen. Ganz außen befindet sich die Mittellamelle (M), die als Kittsubstanz zu den Nachbarzellen dient und das Zellgefüge zusammenhält. Auf ihr werden nach innen weitere Schichten aufgelagert: Primärwand (P), Übergangslamelle (S1), Sekundärwand (S2) und Tertiärwand (S3).



**Abb. 5:** Schematische Darstellung eines Zellverbandes im Querschnitt:

Mittellamelle (M)  
 Primärwand (P)  
 Übergangslamelle (S1)  
 mehrschichtige Sekundärwand (S2)  
 Tertiärwand (S3)  
 Lumen und Tüpfel.

Chemisch gesehen ist sie grundsätzlich aus drei verschiedenen Gruppen von Kohlenhydratverbindungen aufgebaut: Pektine, Hemicellulosen und Cellulose, welche ein stabiles Gerüst bilden. Daneben befinden sich Proteine und je nach Zellart noch weitere Bestandteile, wie Lignin etc.

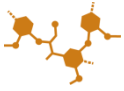


**Cellulose** verleiht der Wand die Festigkeit und eine besondere Biege- und Zugstabilität. Durch die besonderen chemischen Gegebenheiten kommt es zu hierarchischen Anordnungen der Celluloseketten, die äußerst strapazierfähige Fibrillen ergeben. Es ist das weltweit häufigste natürliche Biopolymer.



**Hemicellulosen** haben die Eigenschaft, Netzwerke mit den Cellulose-Fibrillen und den Pektinen zu bilden. Sie sind daher eine wichtige Grundsubstanz im Gesamtgerüst.





**Lignin** ist ein wesentlicher Bestandteil verholzter Zellwände. Es wird erst nachträglich aus Vorstufen gebildet und in die Zellwand eingelagert. Der Verholungsprozess beginnt in der Mittellamelle, von wo aus sich das Lignin zwischen die fibrillären Zellwandbestandteile über alle weiteren Wandschichten ausbreitet. Durch die starke Vernetzung kommt es zu einer erhöhten mechanischen Druckfestigkeit. Da Lignin zudem nur schwer enzymatisch abbaubar ist, dient der Stoff auch gleichzeitig als Schutz gegen den Abbau durch eindringende Mikroorganismen.



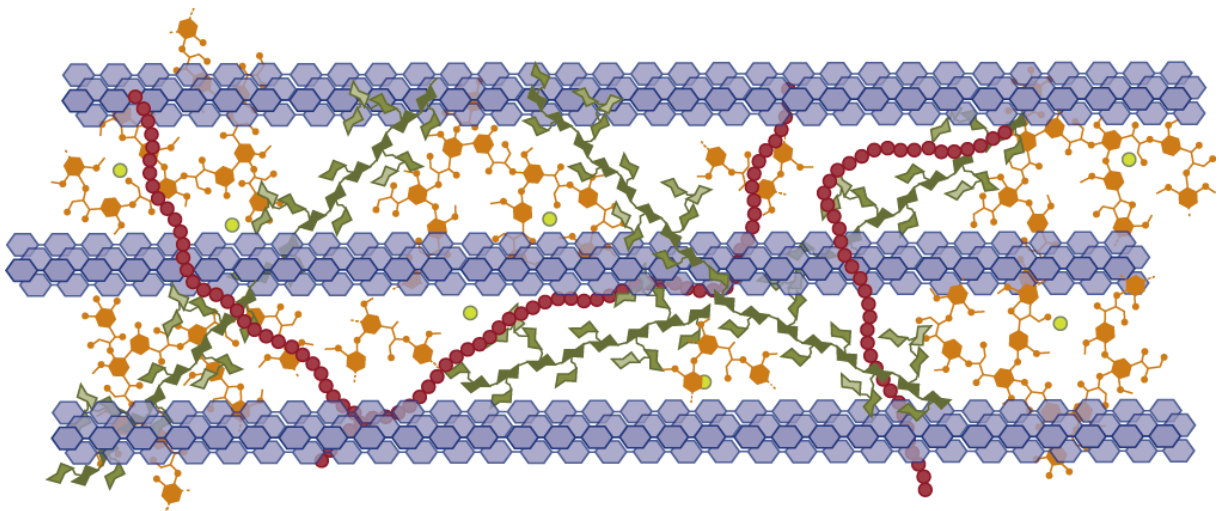
**Pektine** haben elastische und gelatineartige Eigenschaften. Sie kommen vor allem in der Primärwand und der Mittellamelle vor, die dadurch in der Lage ist, Nachbarzellen zusammenzukitten.



Bei den **Proteinen** handelt es sich entweder um Enzyme, die für Auf- und Umbauarbeiten zuständig sind, oder ebenfalls um strukturgebende Elemente. Diese sind dann zusätzlich mit Kohlenhydrat-Seitenketten versehen.

Abbildung 6 zeigt ein Modell der Zusammensetzung in einer Primärwand mit den oben genannten wichtigsten Komponenten. Neben den Bestandteilen der Zellwand befinden sich auch noch weitere Substanzen im Inneren einer Pflanzenzelle oder der Zellwand aufgelagert, wie etwa Gerbstoffe, Wachse, Fette und Öle oder Harze.

Nicht alle diese Bestandteile sind im Papier erwünscht. Einige müssen daher entfernt werden. Nähere Informationen dazu erhalten Sie im Teil „Herstellung“.



**Abb. 6:** Struktur der chemischen Zusammensetzung einer Zellwand am Beispiel der Primärwand (P). Das Modell ist nicht maßstabsgerecht und zeigt nur die wichtigsten Komponenten. Die Cellulose (blau) ist zu Fibrillen gebündelt.

## Materialienliste zum praktischen Teil

*pro Arbeitsplatz (siehe Abb. 7 und 8)*

- Mikroskop
- Holzspan (Anzündholz, Weichholz, Nadelholz): Radialfläche mit Bleistift mit X markiert (Radialfläche = Fläche, die im rechten Winkel zu den Jahresringen steht)
- Wasserglas mit Wasser, Pipette, Präpariernadel, Pinzette, Rasierklinge (für besseren Halt mit Malerkrepp umwickelt), Objektträger, Deckgläser, Handtuchpapier
- Unterlagen:
  - „Anleitung zum Mikroskopieren“
  - Informationsblatt „Vom Baum ins Papier“

*pro Schüler*

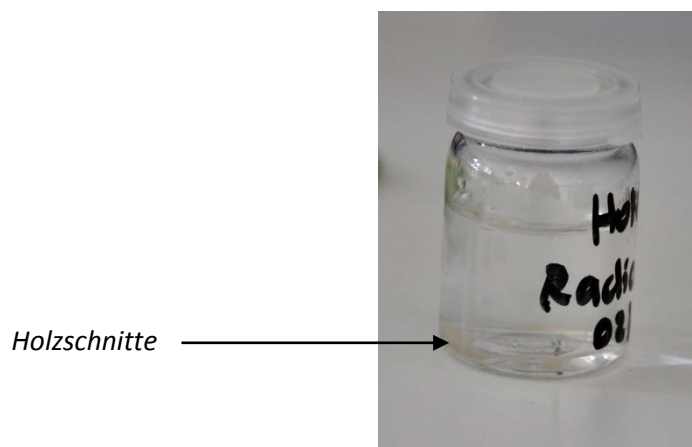
- Arbeitsblatt „Laub- oder Nadelholz?“

zusätzlich

- vorgefertigte Schnitte in Schnappdeckelgläsern mit Wasser (siehe Abb. 9)



**Abb. 7 und 8:** Arbeitsplatz mit den benötigten Materialien.



**Abb. 9:** Vorgefertigte Schnitte in Schnappdeckelglas mit Wasser









## LÖSUNGSBLATT: Laub- oder Nadelholz?

Das Grundgerüst von Papier besteht aus Fasern verschiedener Pflanzen. Wichtig ist dabei, dass die Faser eine gewisse Länge und Festigkeit aufweist. Geeignet sind krautige Pflanzen, wie Baumwolle, Flachs oder Stroh. Bei uns wird hauptsächlich **Holz** von einigen Laub- und Nadelbäumen verwendet.

**Nimm das INFOBLATT „Vom Baum ins Papier“ zur Hilfe, um folgende Aufgaben zu lösen!**

1. Holz ist aus verschiedenen Bestandteilen aufgebaut. Kreuze an ☒, ob der jeweilige Bestandteil bei Laub- oder Nadelbäumen, oder bei beiden Baumtypen vorkommt.

	 <b>A</b> Holzstrahlen	 <b>B</b> Gefäße	 <b>C</b> Holzfasern	 <b>D</b> Tracheiden
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

2. Welche Beschreibung passt zum Bestandteil? Lies genau und schreibe die passenden Buchstaben in die Kreise: **A: Holzstrahlen** **B: Gefäße** **C: Holzfasern** **D: Tracheiden**

<p>Diese Bestandteile haben einen großen Durchmesser. Wasser und Mineralien können daher gut durchfließen.</p> <p style="text-align: right;"><b>(B)</b></p>	<p>Sie dienen als Speicherorte und haben außerdem Transportfunktion in Querrichtung.</p> <p style="text-align: right;"><b>(A)</b></p>	<p>Sie sind lang mit dicken Wänden. Ihre Aufgaben sind Festigung und Leitung von Wasser und Mineralien.</p> <p style="text-align: right;"><b>(D)</b></p>	<p>Diese langgestreckten Bestandteile sind nahezu strukturlos. Mit ihren dicken Wänden dienen sie nur der Festigung.</p> <p style="text-align: right;"><b>(C)</b></p>
---	---	--	---

3. Nicht alle Bestandteile sind für Papier gleich wichtig. Kreuze an ☒, welche besonders wertvoll sind.

<input type="checkbox"/> Holzstrahlen	<input checked="" type="checkbox"/> Tracheiden	<input type="checkbox"/> Gefäße	<input checked="" type="checkbox"/> Holzfasern
---------------------------------------	--	---------------------------------	--

## Nun weißt du Bescheid – Jetzt geht's zum praktischen Teil!

Untersuche ein Stück Holz unter dem Mikroskop. Ist es Laub- oder Nadelholz? Nimm die **MIKROSKOPIER-ANLEITUNG** zur Hilfe und löse die nächsten Aufgaben!



4. Welche Bestandteile siehst du in deinem Holzschnitt? Kreuze diese an ☒!

<input checked="" type="checkbox"/> Holzstrahlen	<input checked="" type="checkbox"/> Tracheiden	<input type="checkbox"/> Gefäße	<input type="checkbox"/> Holzfasern
--	--	---------------------------------	-------------------------------------

5. Schließe daraus, um welches Holz es sich handelt! Kreuze dein Ergebnis an ☒!

<input type="checkbox"/> Laubholz	<input checked="" type="checkbox"/> Nadelholz
-----------------------------------	---









## Laub- oder Nadelholz?

Das Grundgerüst von Papier besteht aus Fasern verschiedener Pflanzen. Wichtig ist dabei, dass die Faser eine gewisse Länge und Festigkeit aufweist. Geeignet sind krautige Pflanzen, wie Baumwolle, Flachs oder Stroh. Bei uns wird hauptsächlich **Holz** von einigen Laub- und Nadelbäumen verwendet.

**Nimm das INFOBLATT „Vom Baum ins Papier“ zur Hilfe, um folgende Aufgaben zu lösen!**

1. Holz ist aus verschiedenen Bestandteilen aufgebaut. Kreuze an ☒, ob der jeweilige Bestandteil bei Laub- oder Nadelbäumen, oder bei beiden Baumtypen vorkommt.

		<b>A</b> Holzstrahlen		<b>B</b> Gefäße		<b>C</b> Holzfasern		<b>D</b> Tracheiden
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

2. Welche Beschreibung passt zum Bestandteil? Lies genau und schreibe die passenden Buchstaben in die Kreise: **A: Holzstrahlen** **B: Gefäße** **C: Holzfasern** **D: Tracheiden**

Diese Bestandteile haben einen großen Durchmesser. Wasser und Mineralien können daher gut durchfließen.	Sie dienen als Speicherorte und haben außerdem Transportfunktion in Querrichtung.	Sie sind lang mit dicken Wänden. Ihre Aufgaben sind Festigung und Leitung von Wasser und Mineralien.	Diese langgestreckten Bestandteile sind nahezu strukturlos. Mit ihren dicken Wänden dienen sie nur der Festigung.
---	---	--	---

3. Nicht alle Bestandteile sind für Papier gleich wichtig. Kreuze an ☒, welche besonders wertvoll sind.

Holzstrahlen     
  Tracheiden     
  Gefäße     
  Holzfasern

## Nun weißt du Bescheid – Jetzt geht's zum praktischen Teil!

**Untersuche ein Stück Holz unter dem Mikroskop. Ist es Laub- oder Nadelholz?**

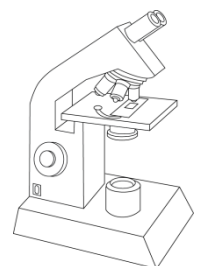
**Nimm die MIKROSKOPIER-ANLEITUNG zur Hilfe und löse die nächsten Aufgaben!**

4. Welche Bestandteile siehst du in deinem Holzschnitt? Kreuze diese an ☒!

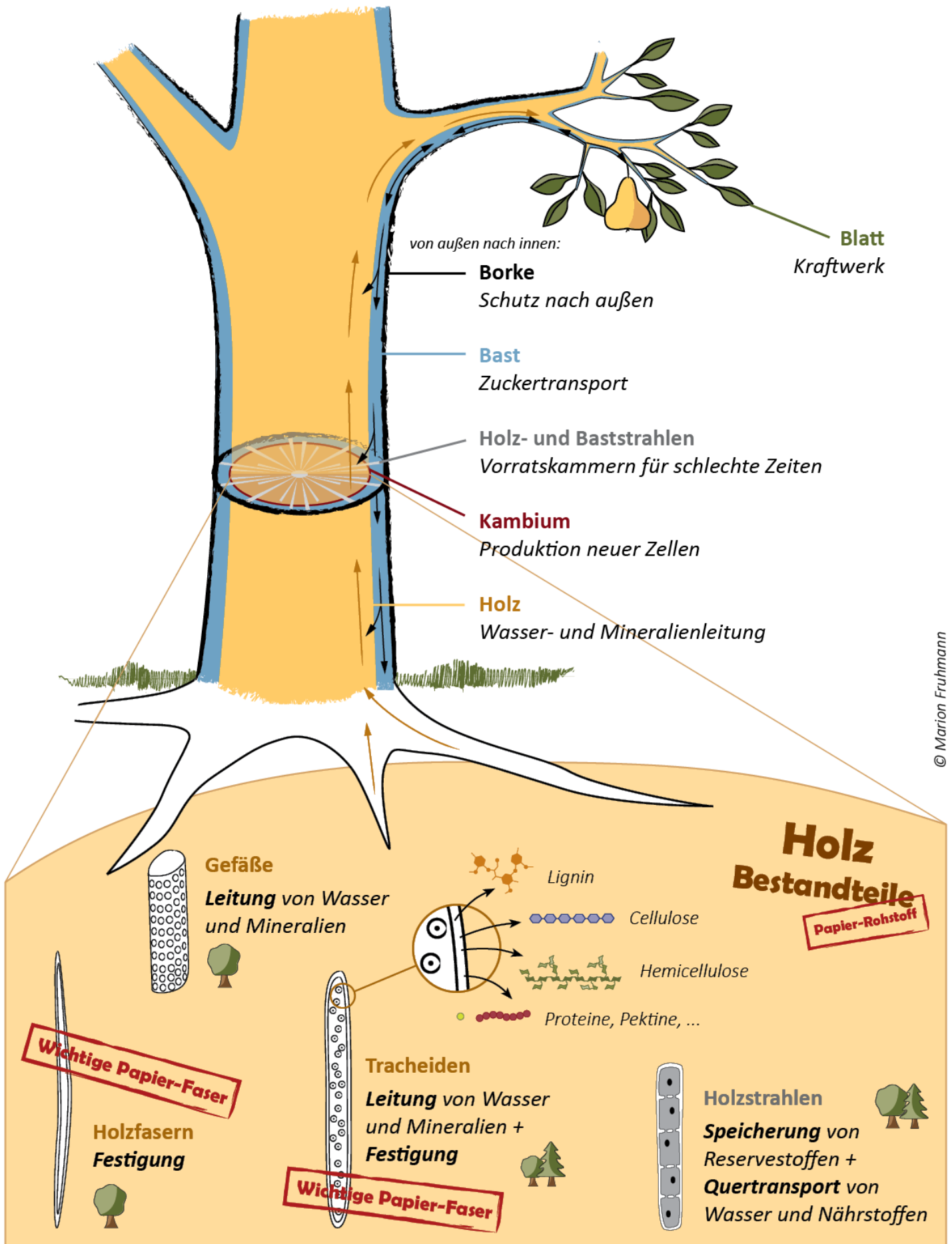
Holzstrahlen     
  Tracheiden     
  Gefäße     
  Holzfasern

5. Schließe daraus, um welches Holz es sich handelt! Kreuze dein Ergebnis an ☒!

Laubholz     
  Nadelholz



# Vom Baum ins Papier

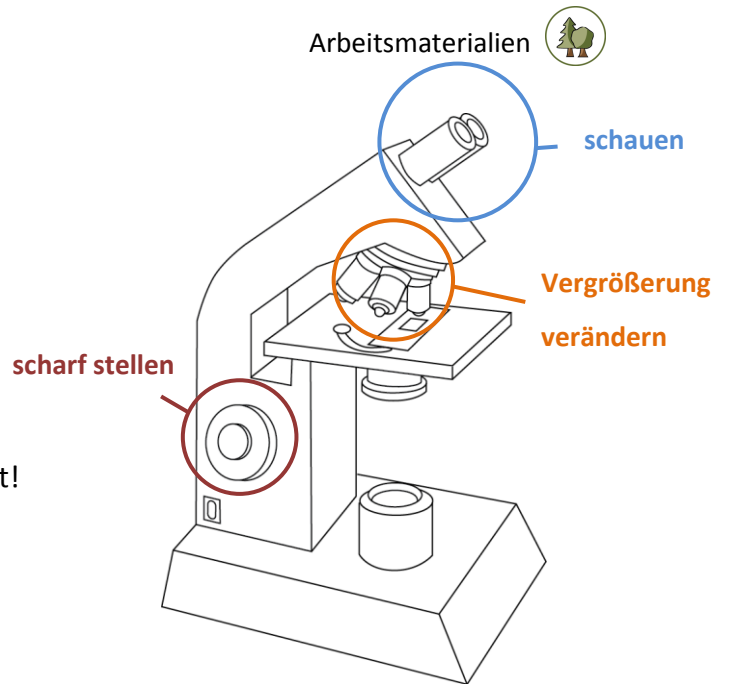




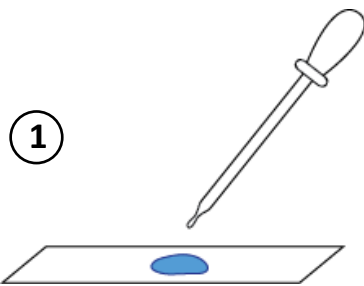
# Mikroskopier-Anleitung

## Was zuerst zu tun ist:

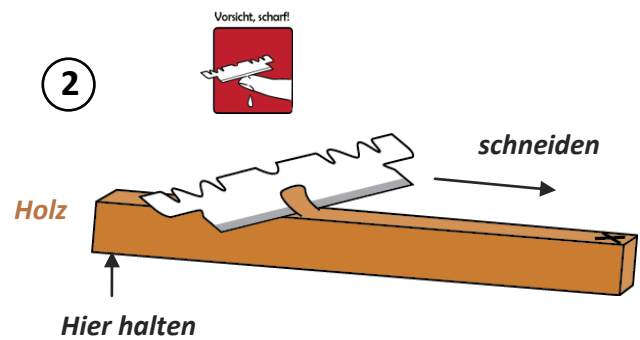
- Einschalten
- Sesselhöhe einstellen:  
Sitz gerade, wenn du ins Mikroskop schaust!



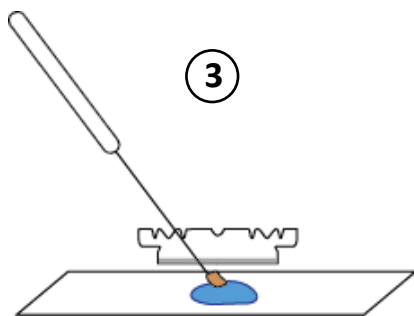
## Jetzt geht's ans Holz!



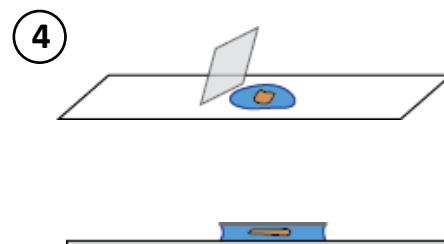
*kleiner Wassertropfen*



Kleines, hauchdünnes Stückchen von der mit X markierten Seite schneiden!



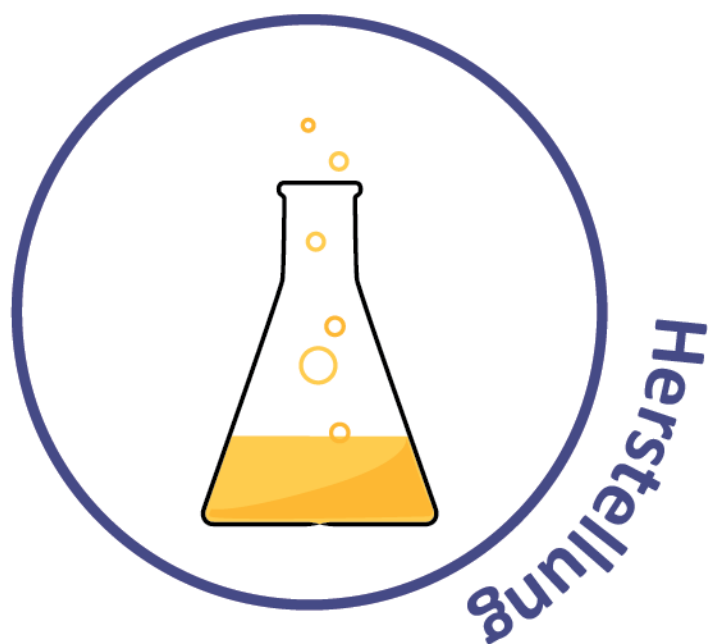
Stückchen in den Wassertropfen!



Deckglas drauf!

**fertig!**

## Betrachte deinen Schnitt unter dem Mikroskop!



von  
**Anja Arnfelser**



## Liebe Kolleginnen und Kollegen!

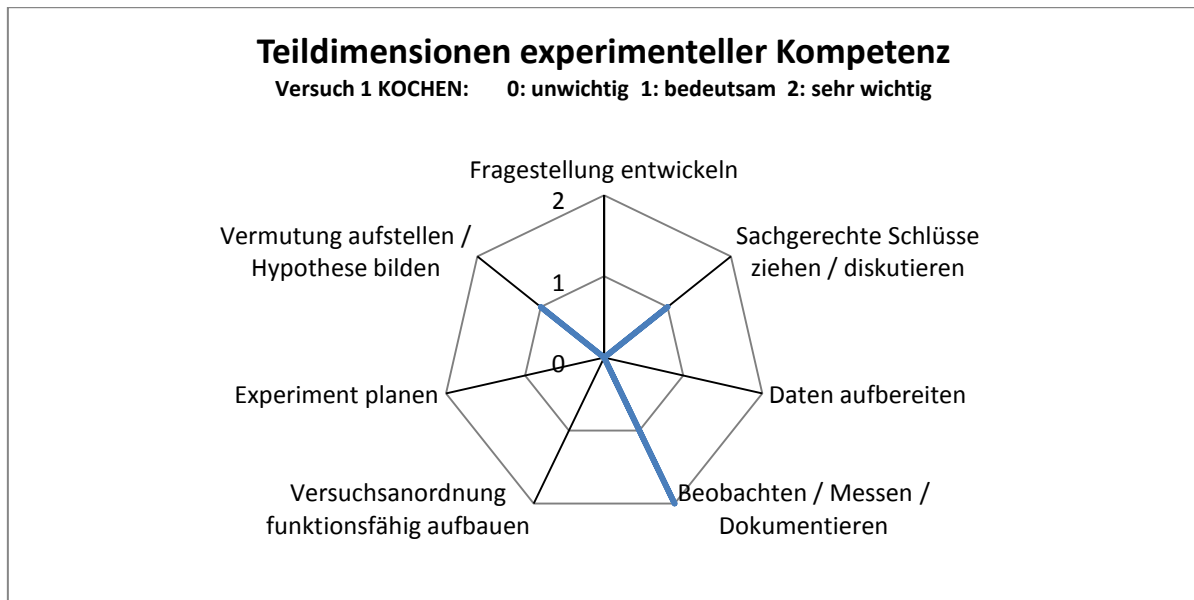
In Rahmen meiner Diplomarbeit habe ich Experimente zum Thema Zellstoffherstellung und Ligninnachweis für den Unterricht gesucht und erprobt. Als Ausgangsstoff für die Experimente eignet sich Stroh besser als Holz, da aus Stroh schneller der Zellstoff gewonnen werden kann.

Sie finden in den Unterlagen die Hintergrundinformationen zu den Versuchen, sowie praktische Hinweise zur Durchführung und Angaben für die Entsorgung. Eine Materialen- und Chemikalienliste inklusive aktueller Preise ist auch beigefügt, sowie ausgewählte Literaturangaben.

Fünf Rätsel, welche die SchülerInnen im Workshop ausgeteilt bekommen, finden Sie als Kopiervorlage mit den Lösungen. Es ist vorgesehen, dass die Schüler immer paarweise ein Rätsel mit Hilfe der Informationsblätter (siehe Schülerskript) lösen und dann gemeinsam im Gruppenverband mit den gefundenen Lösungswörtern den Lösungssatz bilden.

## Lernziele und didaktischer Hintergrund

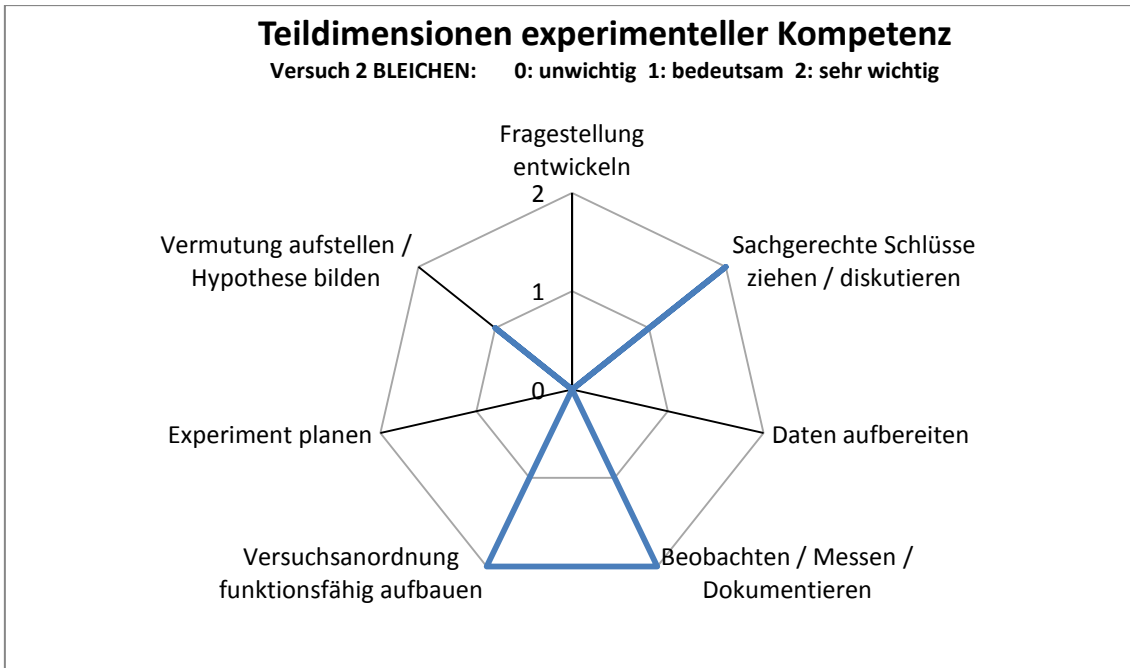
Mit dem Versuch 1 „Kochen“ soll gezeigt werden mit welchem Aufwand an Chemikalien, Energie und Zeit Rohzellstoff gewonnen wird.



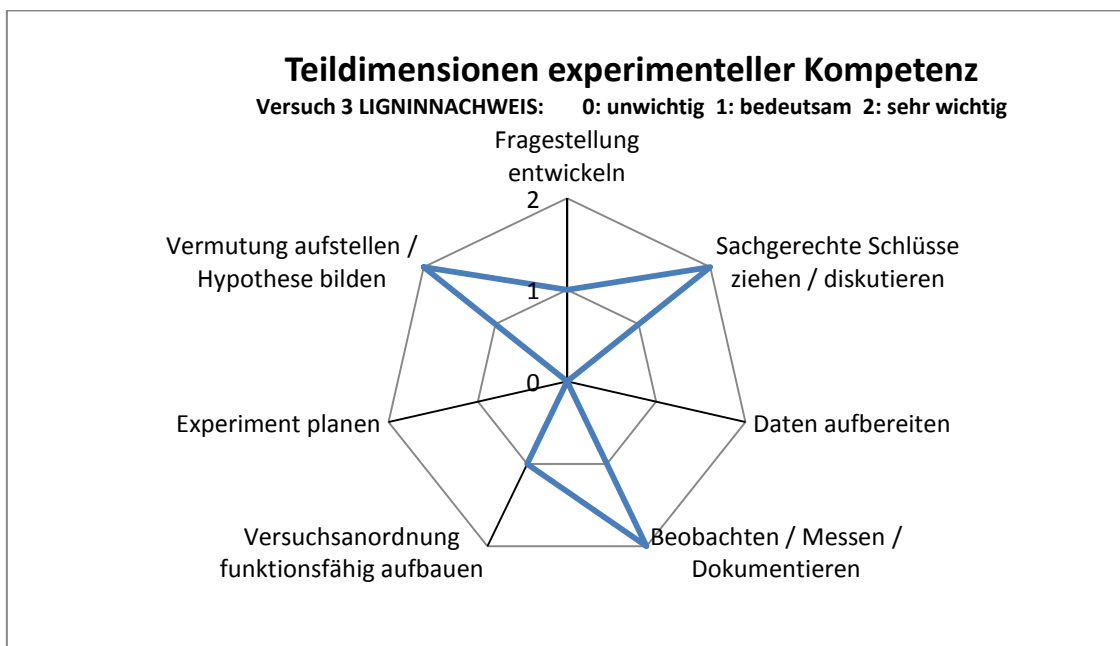




Der Versuch 2: „Bleichen“ soll den SchülerInnen die Notwendigkeit der Entfernung von Lignin aus Rohzellstoff bewusst machen.



Beim Versuch 3: „Nachweisen von Lignin“ sollen die SchülerInnen den Zusammenhang zwischen Papierqualität und Ligningehalt erkennen.





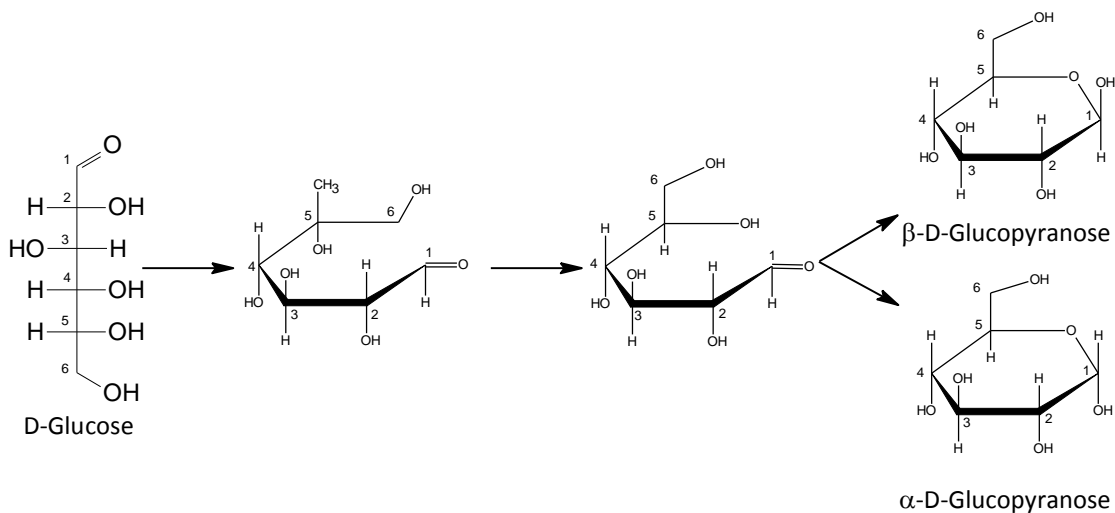
# 1. Holzinhaltsstoffe – chemisch betrachtet

Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Extraktstoffe (Harze, Fette, Silikate, Wachse)

## 1.1. Cellulose

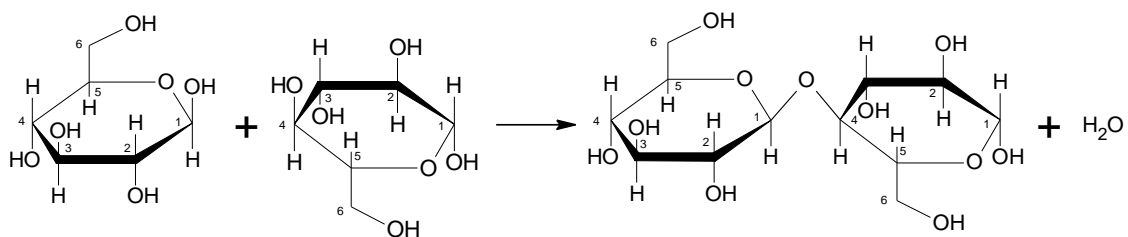
Cellulose ist ein Polysaccharid (= Vielfachzucker) und besteht aus  $\beta$ -1,4-glykosidisch verknüpften Glucosemolekülen.

Durch intramolekulare Halbacetalbildung wird aus der offenen D-Glucose ein Ringmolekül. Die offene Glucoseform kommt in der Natur eigentlich kaum vor (instabil) und reagiert sofort weiter. Hier kann es zu verschiedenen Anordnungen der Atome innerhalb des Moleküls kommen, es wird  $\alpha$ -D-Glucopyranose, aus der in weiterer Folge Stärke wird, und  $\beta$ -D-Glucopyranose, aus der in weiterer Folge die von uns benötigte Cellulose wird, gebildet. (Reaktionsgleichung 1 – Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glucopyranose)



Reaktionsgleichung 1 – Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glucopyranose

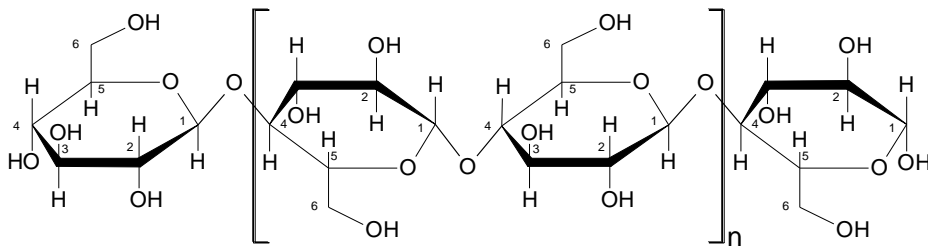
Die  $\beta$ -D-Glucopyranose bildet durch Kondensationsreaktion unter Wasserabspaltung das  $\beta$ -1,4-Cellulose-Molekül. (Reaktionsgleichung 2 – Kondensationsreaktion von  $\beta$ -D-Glucopyranose)



Reaktionsgleichung 2 – Kondensationsreaktion von  $\beta$ -1,4-D-Glucopyranose



Die Kettenlänge des Makromoleküls Cellulose ist pflanzenspezifisch (bis zu 15.000 Glucosemoleküle) und hat große Auswirkungen auf die Qualität des Papiers. Beim Aufschlussverfahren bleibt die Struktur der Cellulose weitgehend erhalten.

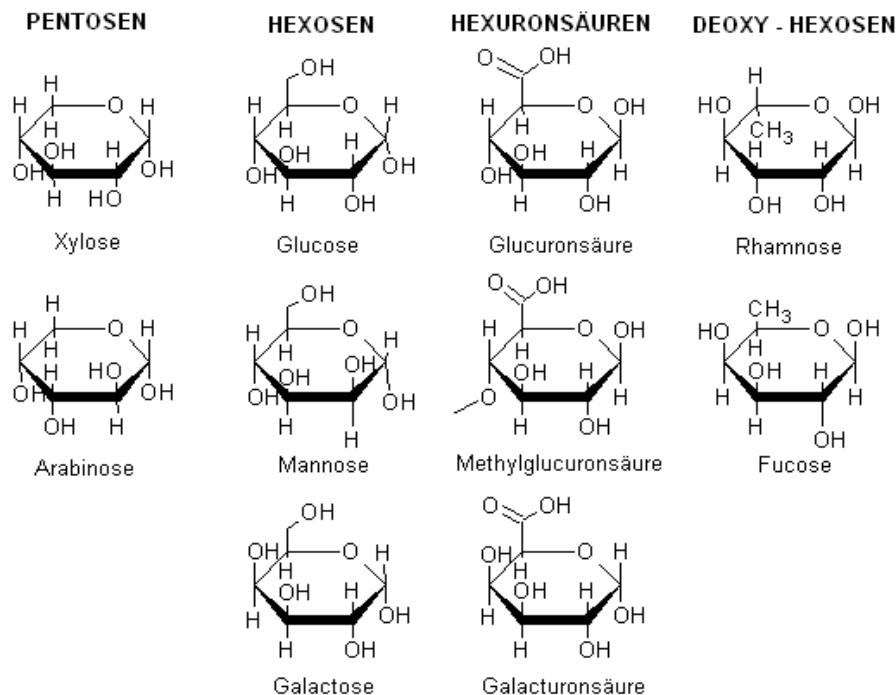


Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül

## 1.2. Hemicellulosen



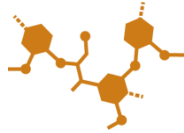
Auch die Hemicellulosen zählen zu den Polysacchariden, allerdings verbinden sich in diesen Molekülen nicht nur Glucoseeinheiten miteinander, sondern auch andere Monosaccharide bzw. deren Oxidations- und Reduktionsprodukte. Die Monomere der Hemicellulosen sind in vier Gruppen unterteilt:



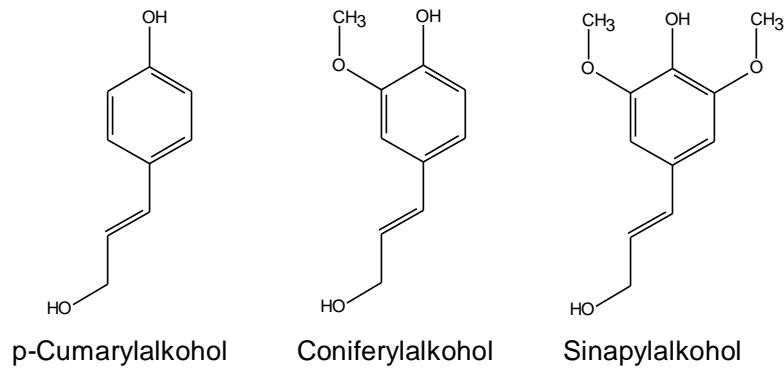
Die Hemicellulosen sollen beim Aufschlussverfahren weitgehend erhalten bleiben. Da die Hemicellulosen zweidimensional verzweigt aufgebaut sind, bilden sich Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, was zur Erhöhung der Reiß- bzw. Zugfestigkeit im Papier führt.



### 1.3. Lignin



Lignine sind dreidimensionale Polymoleküle. Diese setzen sich aus den drei Alkoholen **4-[(E)-3-Hydroxy-prop-1-enyl]-2-methoxyphenol** (Coniferylalkohol) **3(4-Hydroxyphenyl)-2-propen-1-ol** (p-Cumarylalkohol) und **4-(3-hydroxyprop-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenol** (Sinapylalkohol) zusammen.



Die Strukturen der Alkohole lassen erkennen, dass es sich hier um aromatische Verbindungen handelt. Jeder Benzenring hat eine Hydroxygruppe, eine ansteigende Anzahl an Etherbindungen und am Ende der ungesättigten Seitenkette wiederum eine Hydroxygruppe.

Durch die ungesättigte Seitenkette ist das Ligninmolekül instabil und reagiert leicht und verursacht so im Papier das Vergilben und die Sprödigkeit, was die Lebensdauer und die Weiße und damit die Qualität des Papiers herabsetzt.

Um dies zu vermeiden ist das Ziel des Aufschlusses (Kochen und Bleichen) das Lignin vollständig aus dem Zellstoff zu entfernen.

### 1.4. Extraktstoffe

Unter Extraktstoffen versteht man die hydrophoben Anteile der Hölzer und Einjahrespflanzen, die mit organischen Lösungsmitteln (Dichlormethan oder Aceton) extrahiert werden können. Zu den Extraktstoffen gehören alle niedermolekularen hydrophoben Verbindungen des Holzes, wie Fette, Wachse und Gerbstoffe. (Beringer, 2005).

Die Extraktstoffe machen im Holz einen Anteil von 3 – 5 % aus.

Da die Extraktstoffe sowie Proteine und Pektine der Zellwand (siehe Kapitel „Rohstoffe“) im Zuge des Aufschlussverfahrens restlos entfernt werden, ist eine vorausgehende Extraktion nicht notwendig.



## 2. Herstellung von Zellstoff

Zellstoff besteht vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulosen.

Bevor man Zellstoff erzeugen kann, muss das Rohmaterial gegebenenfalls entrindet und zerkleinert werden. Die Größe des zerkleinerten Rohstoffes richtet sich nach der Art der Pflanze. (Holz; Einjahrespflanzen wie Stroh, Zuckerrohr, Bagasse, ...; Textile Fasern wie Hanf, Flachs, Baumwolle, ...)

Zellstoff wird durch **chemischen Aufschluss** hergestellt. Dazu stehen verschiedene Aufschlussverfahren zur Wahl. Je nach Verfahren werden unter ganz bestimmtem Druck, Temperatur und Kochzeit (Reaktionsbedingungen) das Lignin und die Extraktstoffe so weit wie möglich aus dem Faserverband des zerkleinerten Pflanzenmaterials herausgelöst.

Vollaufschluss: Lignin < 5 %

Teilaufschluss: Lignin > 5 %

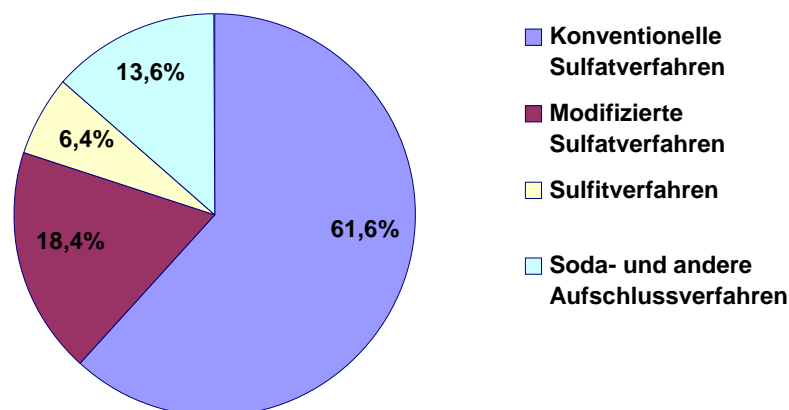
### 2.1 Der chemische Aufschluss

Das Ziel (das Lignin und die Extraktstoffe von der Cellulose und Hemicellulosen zu trennen) wird in zwei Schritten erreicht:

1. Schritt Gewinnen von Rohzellstoff (Kochen)
2. Schritt Bleichen

Ich möchte in diesem Rahmen nur einen kurzen Überblick über die Verfahren geben:

Die am häufigsten angewandten Verfahren zum chemischen Aufschluss von Zellstoff sind das Sulfatverfahren und das Sulfitverfahren. Weitere Verfahren nehmen in der weltweiten Papier- bzw. Zellstoffproduktion nur einen geringen Anteil ein.



Übersicht über Aufschlussverfahren



Da es den Rahmen dieses Skriptes sprengen würde, auf alle Aufschlussverfahren einzugehen, zeige ich hier nur die schulrelevanten Verfahren auf. Diese sind unter dem Punkt Soda- und andere Aufschlussverfahren berücksichtigt.

### 2.1.1. Kochen

#### Acetosolv-Verfahren:

Aufschlusschemikalie ist die Ethansäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Um die Reaktion voranzutreiben wird 1 % Chlorwasserstoffsäure (HCl) als Katalysator eingesetzt, damit bei der relativ niedrigen Temperatur ( $110^\circ\text{C}$ ) die Polysaccharid/Lignin-Bindungen teilweise gespalten werden. Dadurch wird das Lignin in der Ethansäure löslich. (Beringer, 2005)

#### Natural Pulping:

Aufschlusschemikalien sind Methansäure und Wasserstoffperoxid ( $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Der wesentliche Unterschied zum Acetosolv Verfahren besteht darin, dass Koch – und Bleichvorgang in einem Arbeitsgang passieren. Es ist ein druckloses Verfahren, mit dem man nur Einjahrespflanzen, aber kein Holz, in einem einstufigen Prozess und innerhalb ca. einer Stunde aufschließen kann. (Beringer, 2005)

#### **Praktisches zu Versuch 1 (Kochen):**

- An Vorbereitungszeit benötigt der Versuch in etwa 10 – 15 Minuten.
- Der Versuch muss unbedingt in **eingeschaltetem Abzug** durchgeführt werden und auch die Kühlung mittels **Rückflusskühler** muss einwandfrei funktionieren, da die Dämpfe stark reizend sind!
- Wenn der Versuch mit der doppelten Menge durchgeführt wird hat man ca. 50 g Zellulose (nass) als Ausbeute. Dies reicht für 25 Portionen für den Versuch 2: BLEICHEN.
- Man kann die Kochdauer auch auf 50 Min. verkürzen. Als Ergebnis hat man noch längere Faserstücke im Rohzellstoff da der Aufschluss nicht vollständig ist. Durch längeres Kochen (statt 5 – 8 Min. ca. 10 – 12 Min.) beim Bleichen wird das dann wieder ausgeglichen und man erhält ein vergleichbares Ergebnis.
- Da sich sowohl der Rührknochen als auch der Rundkolben beim Kochen schwarzbraun färben, empfiehlt es sich, diese zur Reinigung mit dem bereits abgesaugten, unverdünnten Bleichfiltrat aus Versuch 2 durchzuspülen, um wieder vollständig saubere Gefäße zu bekommen. (Im Labor wurde ein KOH-Bad verwendet, aber das abgesaugte Bleichfiltrat reicht auch aus um ein gutes Ergebnis zu erzielen und man erspart sich eine lange Reinigungsprozedur)
- Entsorgung: Die abgesaugte Kochflüssigkeit kann nach starkem Verdünnen mit Wasser (auf pH 7) in den Ausguss gegossen werden. Da hier nicht mit schwefelhaltigen Verbindungen aufgeschlossen wird ist das unbedenklich.



## 2.1.2. Bleichen

Ungebleichter Zellstoff ist braun oder schwarz gefärbt und so für die Papierherstellung noch nicht einsetzbar. Damit der Zellstoff die erforderliche Weiße erhält, muss er gebleicht werden.

Die Bleiche dient nicht nur der Weiße, sondern auch der Beständigkeit des Papiers. Das Bleichen setzt den Aufschluss fort und entfernt das Restlignin. Bleibt Lignin im Zellstoff erhalten, reduziert es mit der Zeit die Weiße und Haltbarkeit (Blattfestigkeit) des Papiers. Zusätzlich werden durch das Bleichen Gerüche und Geschmackstoffe aus dem Zellstoff entfernt, sodass es auch als Lebensmittel-Verpackungspapier einsetzbar ist.

Beim Bleichen handelt es sich um eine RedOx-Reaktion. Je nachdem, welches Bleichmittel man verwendet, kann dieses ein Reduktions- oder Oxidationsmittel sein.

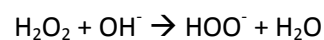
### Bleiche

Die erzielte Weiße ist dauerhaft. Diese Bleiche wird für Zellstoff-Produkte verwendet.

<b>Abkürzung</b>	<b>Bleiche</b>	<b>Bleichchemikalie</b>	<b>Nötiger pH-Wert</b>
O	Sauerstoffbleiche	O <sub>2</sub>	pH= 11 – 13
D	Chlordioxidbleiche	ClO <sub>2</sub>	pH= 3 - 4
Z	Ozonbleiche	O <sub>3</sub>	pH= 2 - 3
P	Peroxidbleiche	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH= 10 – 12

Im industriellen Bereich werden verschiedene Bleichverfahren in Serie geschaltet (Bleichstufen) um das Lignin zu lösen und die Cellulose und Hemicellulosen so wenig wie möglich zu schädigen.

Das im Workshop verwendete Bleichmittel ist Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ein starkes Oxidationsmittel. Aus dem Wasserstoffperoxid bildet sich das Perhydroxylanion.



Das Perhydroxylanion greift an der Doppelbindung der Seitenkette des Lignins an und oxidiert diese.



## Praktisches zu Versuch 2: Bleichen

- Man kann für den Versuch durchaus 1 – 2 g nassen Rohzellstoff nehmen und auch bis zu 20 ml Wasserstoffperoxid und 20 ml Natriumhydroxidlösung nehmen. Da die Reaktion aber recht heftig ist und es wirklich zu starkem Schäumen kommen kann, empfehle ich, ein Becherglas mit einem größeren Durchmesser zu nehmen und auf ein großes Volumen zu achten. (bei je 20 ml empfehle ich ein Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 600 ml)
- Man sollte zuerst den Rohzellstoff in das Becherglas geben und dann erst die Chemikalien hinzugeben, da die Reaktion bereits mit Zusammenführen der Chemikalien beginnt. Wenn diese Reihenfolge nicht eingehalten wird, verlängert sich die Kochdauer um fast das Doppelte.
- Die Saugflasche sollte mindestens ein Volumen von 500 ml haben – da ja mit ca. einem halben Liter Wasser nachgewaschen werden soll. (Wobei bei der in der Versuchsanleitung angegebenen Menge an gebleichtem Zellstoff auch 250 ml reichen.)
- Wenn man das Bleichfiltrat vor dem Waschen des gebleichten Zellstoffs unverdünnt aufbewahrt, kann man damit die verunreinigten Gefäße des Aufschlussverfahrens gut reinigen.
- Wenn man den leicht angetrockneten gebleichten Zellstoff vorsichtig vom Filterpapier löst und weiter trocknet, kann man ihn anschließend mit Kugelschreiber beschreiben – nicht mit Tinte, die Verläuft, weil keine Bindemittel (Leim) im Zellstoff enthalten sind. (löst man den Zellstoff nicht vor dem totalen Trocknen, bekommt man ihn kaum noch vom Filter)
- Entsorgung: Das in der Saugflasche enthaltene Filtrat ist nach dem Waschen des gebleichten Zellstoffs bis zu neutralen pH zu verdünnen und kann im Abfluss entsorgt werden.





### 3. Ligninnachweis mit 1,3,5-Trihydroxybenzen (Phloroglucin)

#### Chemikalien:

0,5 g 1,3,5-Trihydroxybenzen (Phloroglucin), 8 ml 37 % Chlorwasserstoffsäure (HCl), 8 ml destilliertes Wasser

#### Herstellen des Nachweisreagenz:

1,3,5-Trihydroxybenzen mit Chlorwasserstoffsäure und destilliertem Wasser vermischen. Die Lösung ist nicht lange haltbar, sie verfärbt sich innerhalb von 6 Monaten von klar nach bräunlich, funktioniert aber nach einem Jahr trotz der Verfärbung noch.

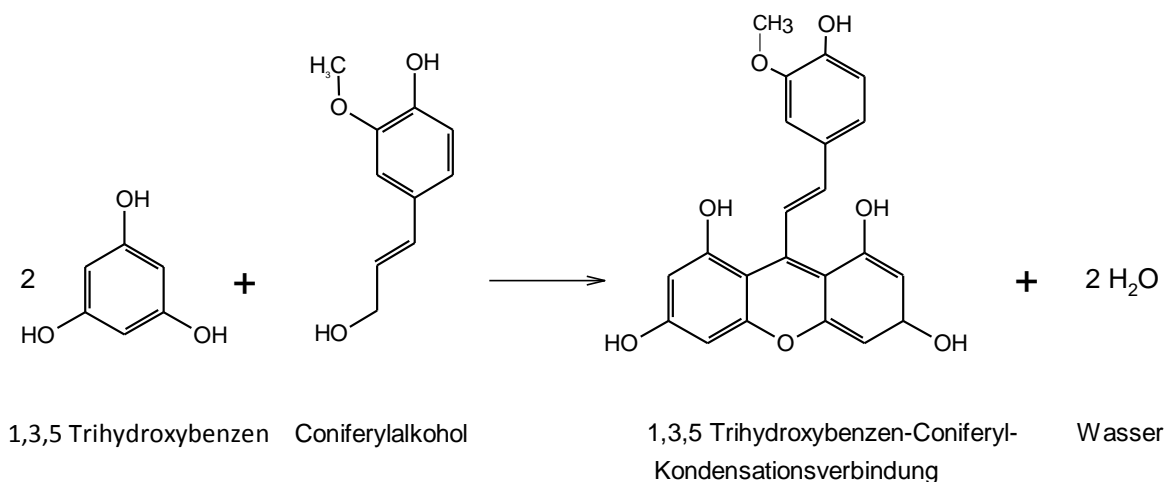
Die Lösung muss dicht verschlossen und unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

#### **Hinweis:**

Die hergestellte Lösung reicht bei tropfenweise Anwendung und ca. 5 – 6 Proben je Schüler für eine Klasse mit rund 25 Schülern.

#### **Reaktion:**

Lignin reagiert bei Kontakt mit dem 1,3,5-Trihydroxybenzen rot, weil das 1,3,5-Trihydroxybenzen mit dem Coniferylalkohol Lignins eine rotgefärbte 1,3,5-Trihydroxybenzen-Coniferyl-Kondensationsverbindung bildet.





### Praktisches zu Versuch 3: Nachweisen von Lignin

- Die Dämpfe der Lösung sollten nicht eingeatmet werden, daher sollen die Schüler die Tropfflasche nach dem Versuch wieder gut verschließend und die Lösung sparsam verwenden und kleine Tropfen machen. (reicht für den Nachweis leicht, da die Reaktion sofort eintritt)
- Man kann nicht nur Papiere auf Lignin untersuchen, je nach Jahreszeit eignen sich auch getrocknete Gräser, Blätter, Maisblätter und –stängel, ...) – gute Diskussionsgrundlage wo Lignin enthalten ist und wo nicht. Man muss nur darauf achten, dass man die Pflanzen anschneidet oder mörsert, damit das 1,3,5-Trihydroxybenzen auch eindringen kann – sonst sieht man keine Reaktion.
- Entsorgung: Die Lösung darf nicht in den Kanal entsorgt werden! Sowohl die Lösung als auch die Proben, die mit der Lösung untersucht wurden müssen im Abfallbehälter für organische Lösungsmittel entsorgt werden.

### 4. Chemikalienliste für die durchgeführten Versuche

Chemikalie	CAS-Nr.	Menge	Preis (Fa. Lactan, 11.02.2014)
Ethansäure (c = 100 %)	64-19-7	1 l	€ 16,85
Chlorwasserstoffsäure (c = 37 %)	7647-01-0	1 l	€ 14,70
Wasserstoffperoxid (c = 35 %)	7722-84-1	1 l	€ 16,60
Natriumhydroxid (Plättchen)	1310-73-2	1 kg	€ 19,90
1,3,5-Trihydroxybenzen (Phloroglucin) (fest)	108-73-6	50 g	€ 48,80

#### Weiters:

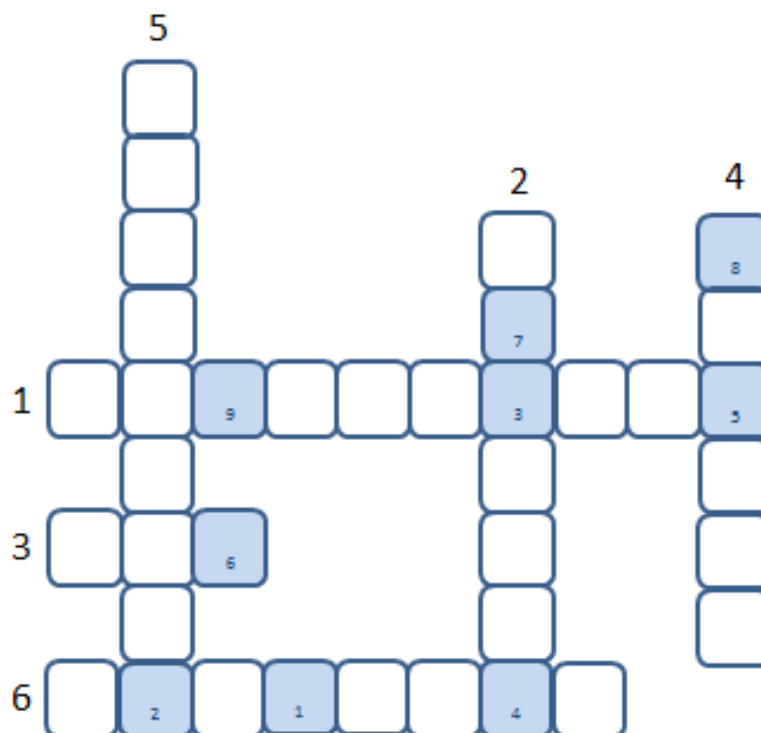
- Stroh (aus Zoohandlung oder vom Bauern)
- Holzstoff /Zellstoff (über Papierfabrik meist gratis erhältlich oder selbst hergestellt)
- Versch. Papierproben (z. B. Taschentuch, Filterpapier, Löschpapier, div. Bastelpapiere, Verpackungskarton ...)
- Versch. Naturproben (z. B. Blätter, Gräser, Zweige, ...)



# 1. Rätsel

## Fragen:

1. Wie nennt man das Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff?
2. Wie nennt man ein zwei- oder mehratomiges Teilchen?
3. Welche Farbe bekommen ligninhaltige Materialien durch Phloroglucin?
4. Wie nennt man die Zellverbände, in denen sich die Holzinhaltsstoffe befinden?
5. Womit bildet die Hemicellulose eine netzartige Bindung?
6. Durch welches Gerät wird der Ansatz zur Zellstoffherstellung erhitzt?



## Lösungswort:



### Lösung Rätsel 1

1. Aufschluss
2. Molekül
3. Rot
4. Faser
5. Cellulose
6. Heizpilz

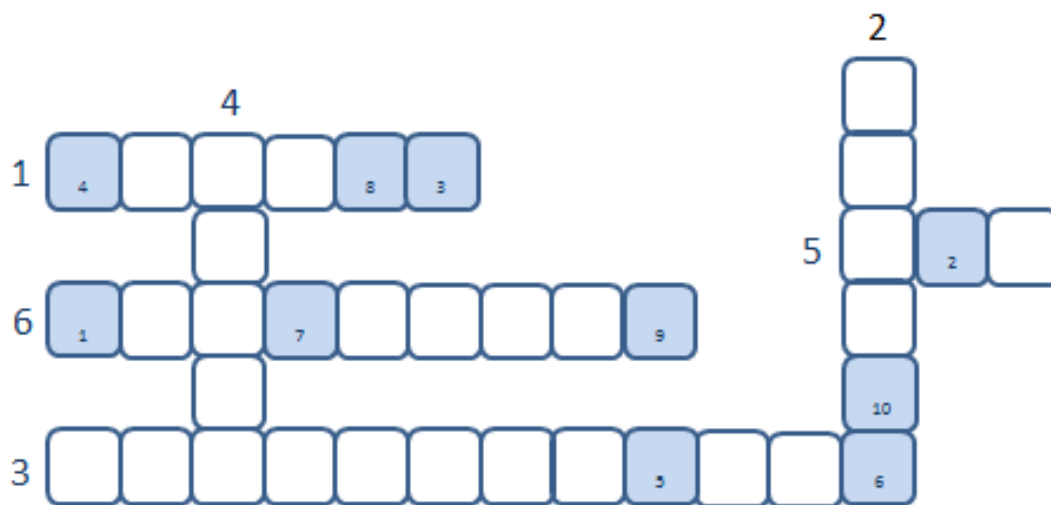
LÖSUNGSWORT: ZELLSTOFF



## 2. Rätsel

### Fragen:

1. Womit wird der fertige Zellstoff mehrmals gespült?
2. Durch das Lignin wird das Papier...?
3. Was muss man bei jedem Experiment tragen?
4. Aus welchem Rohstoff wurde der Zellstoff im Aufschlussverfahren hergestellt?
5. Welche Farbe bekommen ligninhaltige Materialien durch Phloroglucin?
6. Was bewirkt das Lignin im Papier?



### Lösungswort:



### Lösungen Rätsel 2:

1. Wasser
2. Spröde
3. Schutzbrille
4. Stroh
5. Rot
6. Vergilben

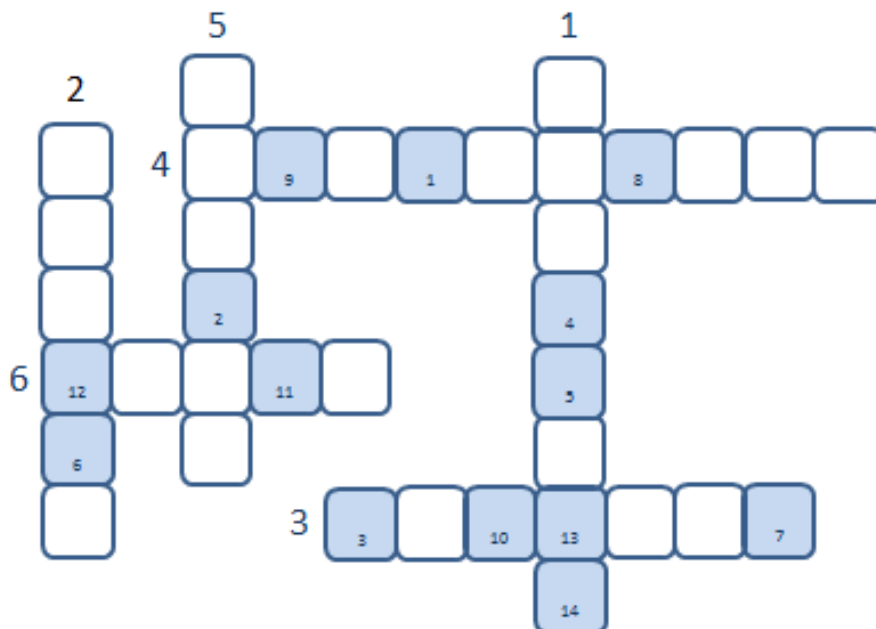
LÖSUNGSWORT: VORWIEGEND



## 3. Rätsel

### Fragen:

1. Wie nennt man das Verfahren zur Aufhellung und Erhöhung der Lebensdauer von Zellstoff?
2. Womit wird der fertige Zellstoff mehrmals gespült?
3. Wie nennt man ein zwei- oder mehratomiges Teilchen?
4. Das Bleichen bewirkt beim Zellstoff eine...?
5. Wie nennt man die Zellverbände, in denen sich die Holzinhaltsstoffe befinden?
6. Aus welchem Rohstoff wurde der Zellstoff im Aufschlussverfahren hergestellt?



### Lösungswort:



© Anja Antleber, 2014

### Lösung Rätsel 3

1. Bleichen
2. Wasser
3. Molekül
4. Aufhellung
5. Faser
6. Stroh

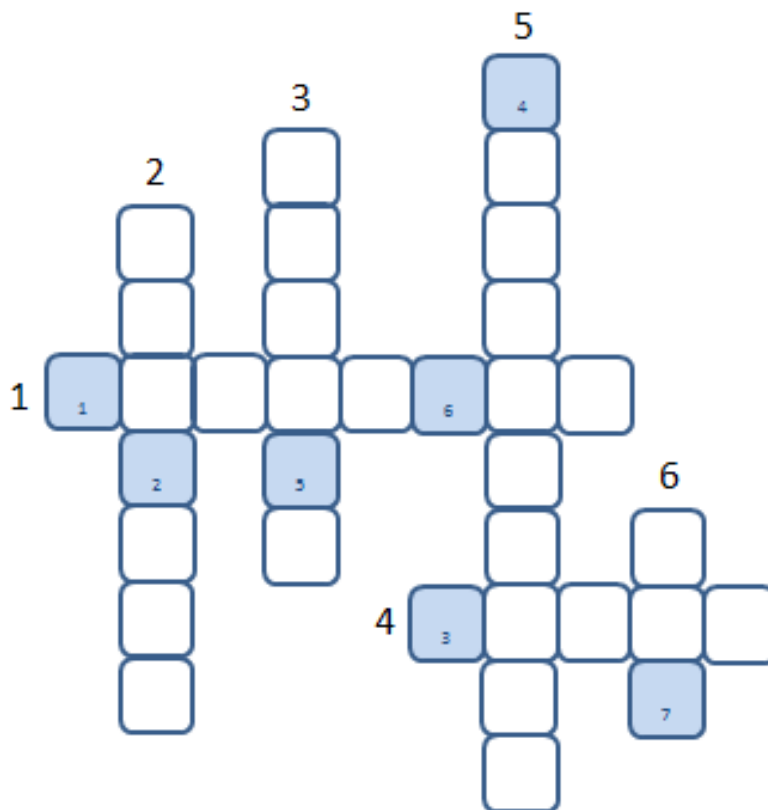
LÖSUNGSWORT: HEMICELULOSEN



## 4. Rätsel

### Fragen:

1. Wie nennt man das Verfahren zur Aufhellung und Erhöhung der Lebensdauer von Zellstoff?
2. Wie nennt man ein zwei- oder mehratomiges Teilchen?
3. Worum dreht sich alles in diesem Workshop?
4. Aus welchem Rohstoff wurde der Zellstoff im Aufschlussverfahren hergestellt?
5. Nenne eine der Reaktionsbedingungen für die Zellstoffherstellung?
6. Welche Farbe bekommen ligninhaltige Materialien durch Phloroglucin?



### Lösungswort:



### Lösungen Rätsel 4:

1. Bleichen
2. Molekül
3. Papier
4. Stroh
5. Temperatur
6. Rot

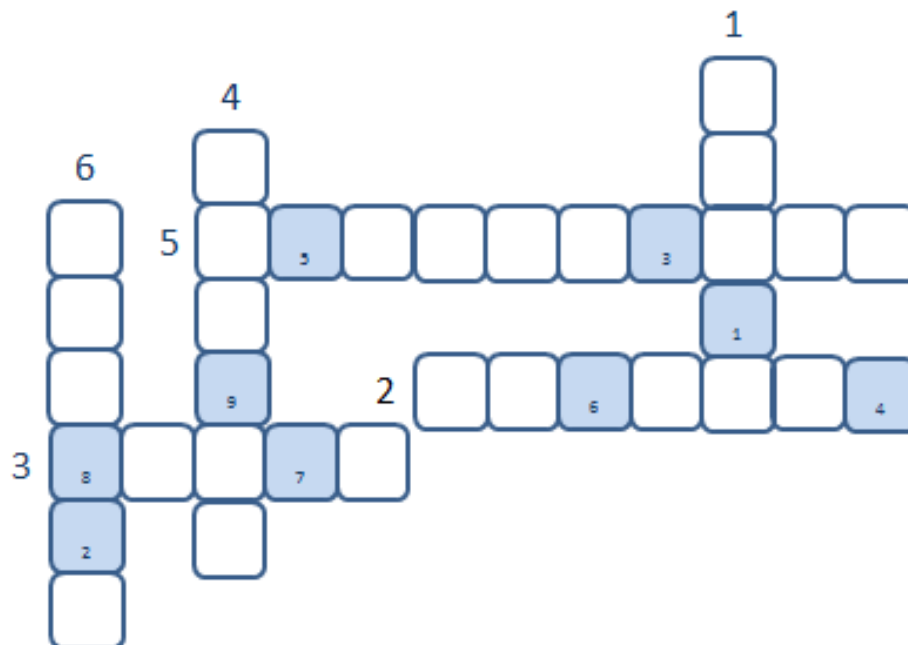
LÖSUNGSWORT: BESTEHT



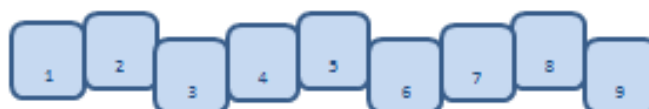
## 5. Rätsel

### Fragen:

1. Nenne eine der Reaktionsbedingungen für die Zellstoffherstellung?
2. Wie nennt man ein zwei- oder mehratomiges Teilchen?
3. Aus welchem Rohstoff wurde der Zellstoff im Aufschlussverfahren hergestellt?
4. Wie nennt man die Zellverbände, in denen sich die Holzinhaltstoffe befinden?
5. Das Bleichen bewirkt beim Zellstoff eine ...?
6. Womit wird der fertige Zellstoff mehrmals gespült?



### Lösungswort:



### Lösungen Rätsel 5:

1. Druck
2. Molekül
3. Stroh
4. Faser
5. Aufhellung
6. Wasser

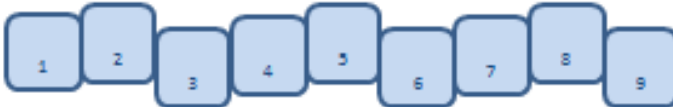
LÖSUNGSWORT: CELLULOSE



# Lösungs-Zettel

Fügt nun die fünf Lösungswörter zu einem sinnvollen Satz zusammen

Lösungswort 1:



Lösungswort 2:



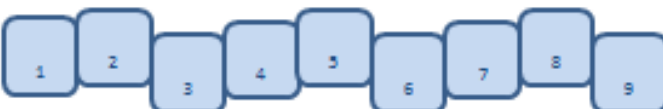
Lösungswort 3:



Lösungswort 4:



Lösungswort 5:



LÖSUNG:

\_\_\_\_\_ und \_\_\_\_\_  
aus \_\_\_\_\_

LÖSUNGSSATZ: Zellstoff besteht vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulosen





# Gewinnen von Rohzellstoff

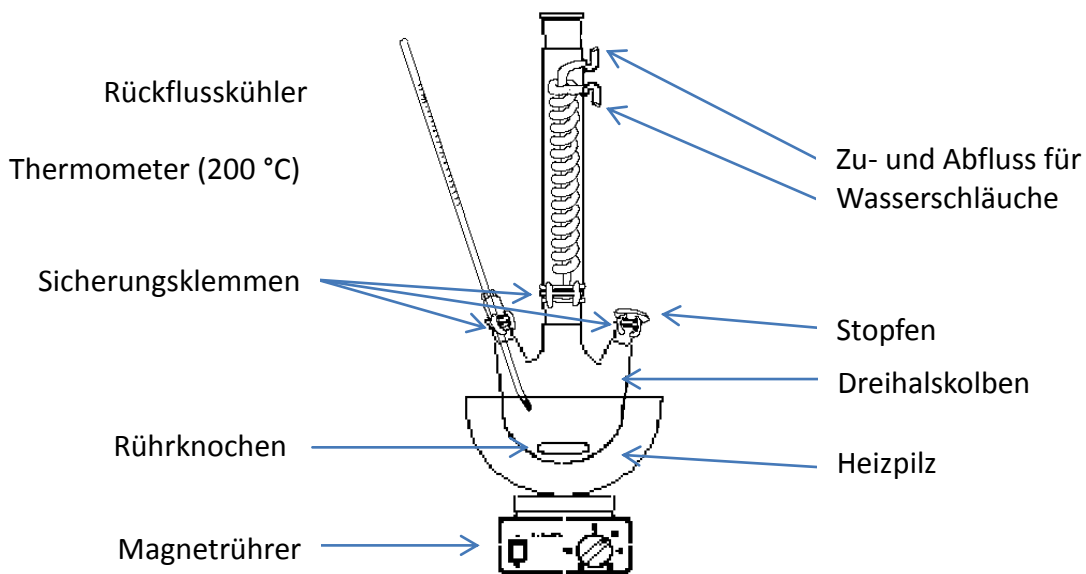
Lehrerexperiment (~ 90 Min)

## Chemikalien:

65 ml Ethansäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (c = 100 %), 20 ml Chlorwasserstoffsäure  $\text{HCl}$  (c = 37 %),  
5 g Stroh (2 – 4 cm lang)



## Versuchsaufbau:



## Durchführung:

Stroh in den Dreihalskolben geben, 65 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 20 ml  $\text{HCl}$  hinzufügen, Rührknochen hineingeben, Öffnungen verschließen;

Magnetrührer einschalten, Wasserzufuhr für Rückflusskühler kontrollieren. Mit Heizpilz bis zum Siedepunkt (~ 110 °C) erhitzen.

Ca. 60 Min kochen und abkühlen lassen.

Faserbrei im Büchnertrichter ( $\varnothing$  5,5 cm) mit Saugflasche und Membran-Vakuumpumpe absaugen. Mit 10 ml – 15 ml Ethansäure nachspülen.

Anschließend so lange mit Wasser nachwaschen, bis der pH der

Waschlösung neutral ist.



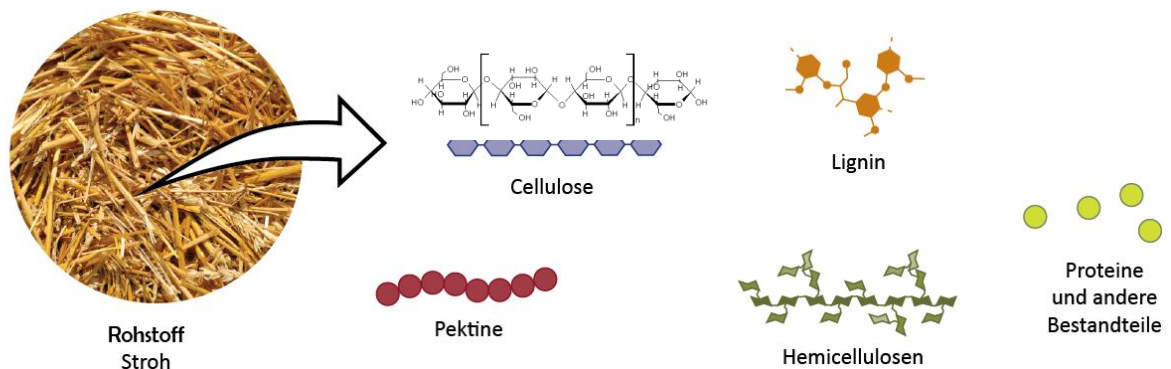


# Gewinnen von Rohzellstoff

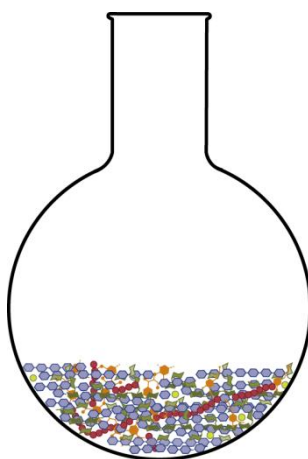
## Information (1)

Die Gewinnung von Zellstoff aus pflanzlichen Rohstoffen nennt man „Aufschluss“. Dies findet in zwei Schritten statt: **1. Kochen**, **2. Bleichen**

Beim Aufschluss geht es darum, die Cellulose und Hemicellulosen von den anderen Bestandteilen der Pflanze (Lignin, Proteine, Wachse, Fette, Silikate u.a) zu trennen.



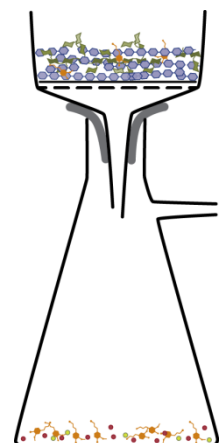
Dies ist möglich, weil die Cellulose zusammen mit den Hemicellulosen in den Pflanzenfasern ein starkes Netz bildet, um das die andern Inhaltsstoffe angeordnet sind. Die Bindungen innerhalb der Cellulose und Hemicellulosen sind stärker als die Bindungen zwischen der Cellulose und den restlichen Inhaltsstoffen.



1. Kochen mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
und  $\text{HCl}$

Durch das **Kochen** mit Säuren oder Basen (in unserem Fall Ethansäure und Chlorwasserstoffsäure) gelingt es, die meisten dieser Inhaltsstoffe aus den Pflanzen herauszulösen. Sodass schließlich nur noch die Cellulose und die Hemicellulosen (= Zellstoff) in fester Form vorliegen und von der Lösung getrennt werden können.

Durch das **Absaugen** der Lösung erhält man Rohzellstoff, der vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulosen besteht und nur noch wenige andere Bestandteile, wie Restlignin, enthält.



2. Absaugen



# Bleichen von Rohzellstoff

Schülerexperiment (~ 15 Min)

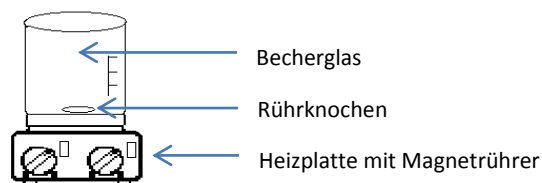
## Chemikalien:

10 ml Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  (c = 33 %), 10 ml Natriumhydroxidlösung NaOH (c = 10 %),  
1 g Rohzellstoff, destilliertes Wasser



## Versuchsaufbau

### Teil 1: Bleichen

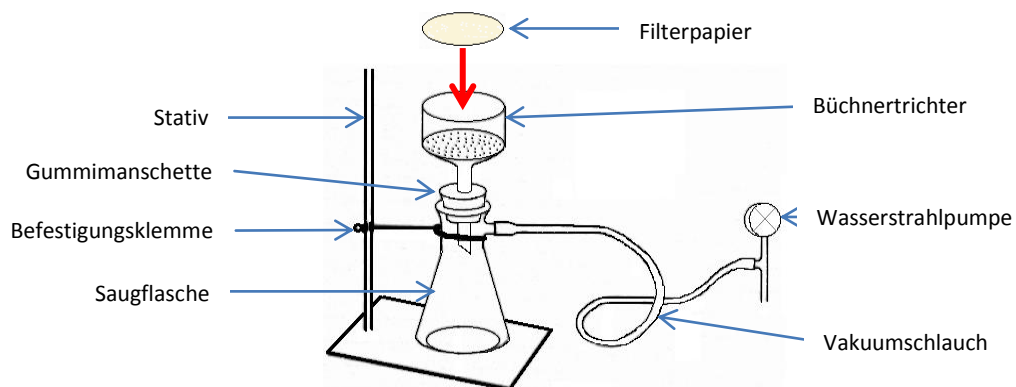


### Durchführung:

Rohzellstoff aus Versuch 1 mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 10 ml NaOH ins Becherglas geben.

Gemisch auf Heizplatte solange **VORSICHTIG** erhitzen, bis der Zellstoff weiß ist. (Kochfeld auf 100 °C)  
SCHÄUMT STARK .

### Teil 2: Absaugen



### Durchführung:

Ein Filter in den Büchnertrichter ( $\varnothing$  5,5 cm) geben, den abgekühlten Zellstoff vorsichtig hineinschütten und mit der Wasserstrahlpumpe absaugen. Mehrmals mit Wasser spülen (~ ½ l)



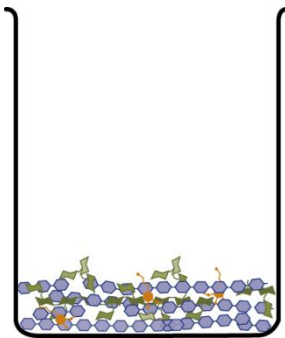


# Bleichen von Rohzellstoff

## Information (2)

Das Bleichen setzt den Aufschluss fort und hat folgende Aufgaben:

- Entfernung des Restlignins – Erhöhung der Lebensdauer des Papiers
- Oxidation der färbigen Verunreinigungen – Aufhellung des Zellstoffs
- Beseitigung von Geruchs- und Geschmacksstoffen – Lebensmittelverpackungen

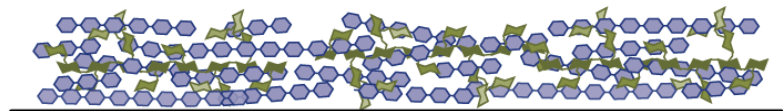


Wir verwenden Wasserstoffperoxid als Bleichmittel. Dieses reagiert mit dem Lignin und den anderen färbigen Bestandteilen und oxidiert diese zu Produkten, die aus dem Zellstoff ausgewaschen werden können. Die Reaktion läuft bei pH-Wert 10 (alkalisch) ab, daher wird Natriumhydroxidlösung zugefügt.

1. Bleichen mit  $H_2O_2$   
und  $NaOH$



2. Absaugen



3. Zellstoff auf Filterpapier



# Nachweisen von Lignin

Schülerexperiment (~ 10 Min)

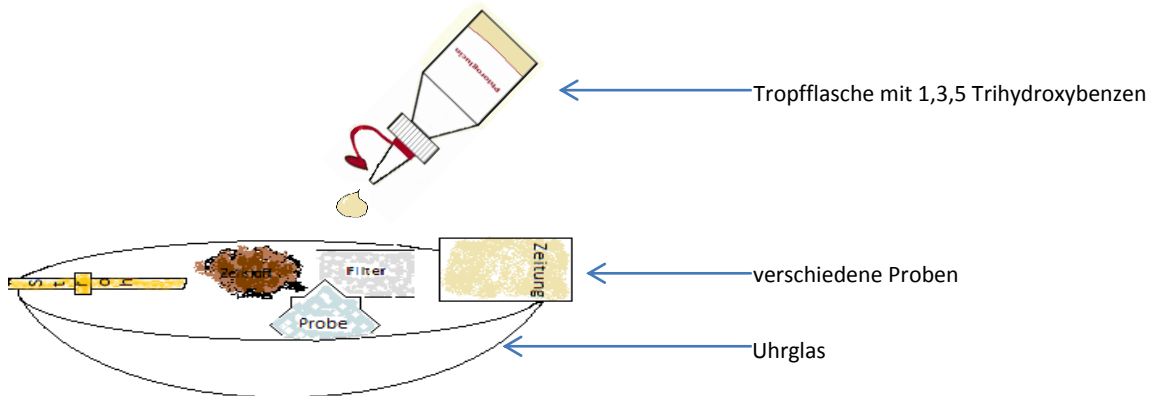
## Chemikalien:

1,3,5 Trihydroxybenzen (Phloroglucin) (c = 0,6 % in 18,5 % HCl)



## Durchführung:

Aus den vorhandenen Proben auswählen und sie auf ein Uhrglas legen. Überlege, in welchen Proben du Lignin vermutest und in welchen nicht und trage deine Vermutung (Hypothese) in die Tabelle ein, bevor du die Untersuchung durchführst. Mit der Tropfflasche einen Tropfen 1,3,5 Trihydroxybenzen auf jede Probe geben. Veränderungen beobachten.



Schreibe in die nachfolgende Tabelle als erstes, in welchen Proben du Lignin vermutest, anschließend trage ein was du beobachten konntest. Hinweise findest du auf der Rückseite (Infozettel 3).

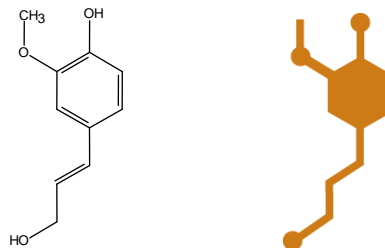
Probe	Vermutung	Farbveränderung		Schlussfolgerung
		Ja	Nein	
Strohzellstoff				
Holzstoff				
Zeitungspapier				
Filterpapier				
Stroh				
Recyclingpapier				



# Nachweisen von Lignin

## Information (3)

Lignin wird in Pflanzenfasern (z.B. von Bäumen, Sträuchern, Gräsern) gebildet, um diese zu festigen (bzw. zu verholzen). Es besteht vorwiegend aus drei verschiedenen Alkoholen (einer davon ist z.B. 4-[(E)-3-Hydroxy-prop-1-enyl]-2-methoxyphenol, der auch Coniferylalkohol genannt wird), die in unterschiedlicher Anordnung miteinander verknüpft sind.

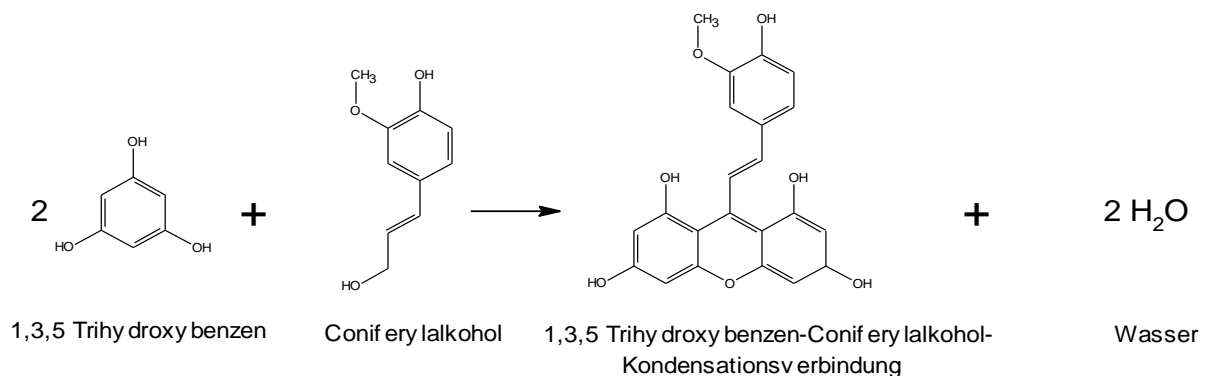


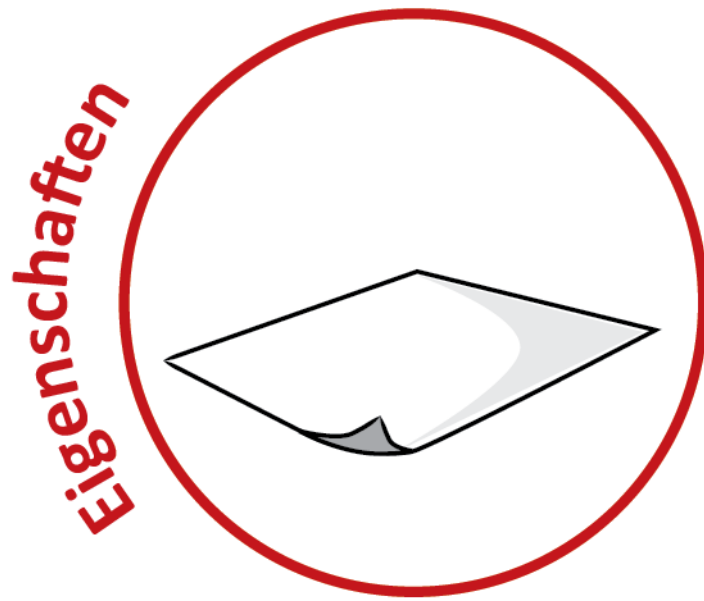
Coniferylalkohol

Lignin ist nicht stabil. Es reagiert zum Beispiel mit dem Sauerstoff der Luft und ist lichtempfindlich. Wenn das Lignin bei der Papierherzeugung nicht entfernt wird, vergilbt das Papier und wird brüchig (spröde).

Papier, das eine lange Lebensdauer und hohe Weiße haben soll, darf kein Lignin enthalten. Papier für Zeitungen und Verpackung, wo Weiße und lange Lebensdauer keine Rolle spielen, enthält Lignin.

Beim Nachweis von Lignin mit 1,3,5-Trihydroxybenzen entsteht eine rotgefärbte Kondensationsverbindung.





von  
Claus del Negro



# Papierschöpfen

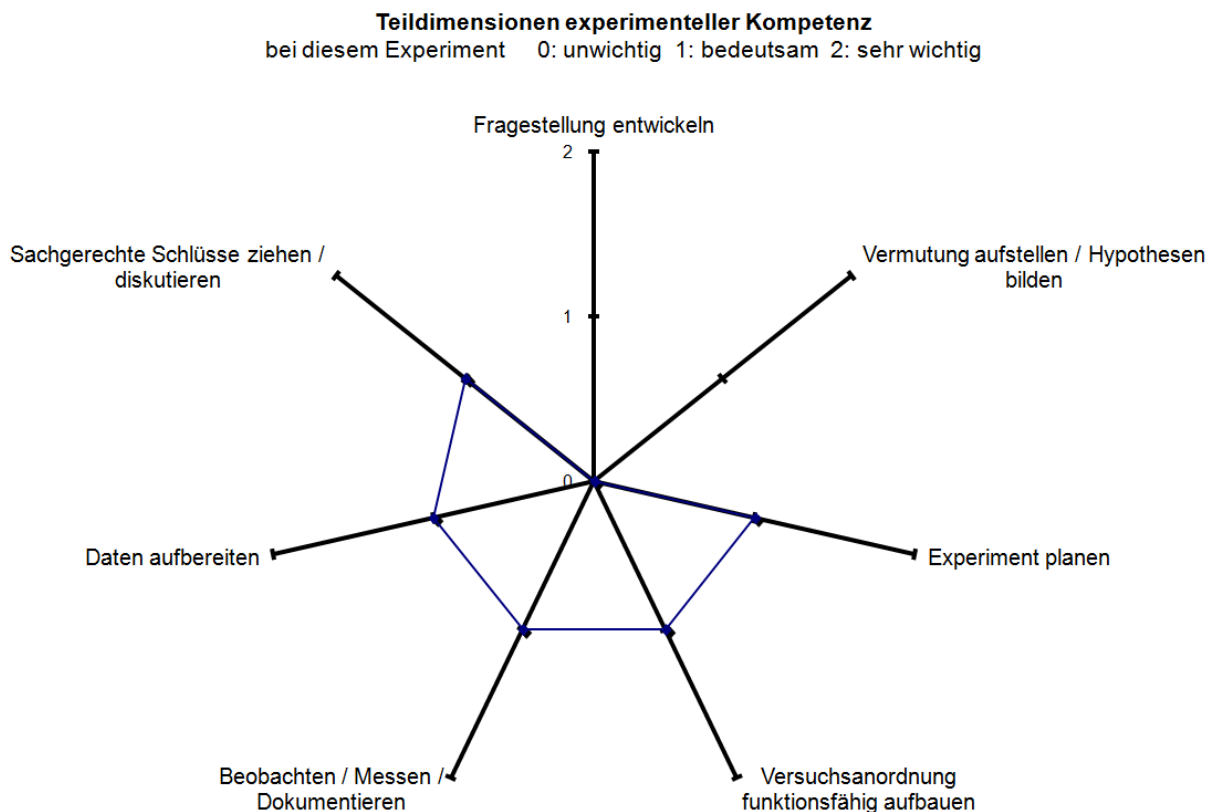
**Arbeitsform:** 2er Gruppen

## Ziel der Aufgabenstellung

Die Durchführung des Versuchs soll möglichst selbstständig erfolgen, wobei das Hauptaugenmerk hierbei nicht auf der Herstellung eines handgeschöpften Blatt Papiers liegt, sondern beim Trocknungsvorgang.

Das Ziel des Experiments ist, dass Schüler sich bei diesem Versuch überlegen, wie Papier möglichst ohne Hilfe von Wärmeenergie getrocknet werden kann.

Didaktisch orientiert sich diese Form des Experimentierens am Modell experimenteller Kompetenz. Hierzu wird die u.a. Kompetenzspinne herangezogen, die beschreibt welche Kompetenzen im Rahmen dieses Versuchs gefördert werden könnten. Bei den in diesem Versuch geförderten Kompetenzen handelt es sich lediglich um einen Vorschlag. Abhängig von der Einbettung in den Unterricht, der Durchführungsmethode, dem fachlichen Kontext und der Nachbearbeitung können sich die angesprochenen Kompetenzen verändern.



**Abb.1:** Mögliche angesprochene Kompetenzen





## Theorie

Die Papierproduktion sowie andere industrielle Herstellungsprozesse benötigen bei der Verarbeitung ihrer Produkte eine große Menge Wasser. Würde man versuchen das gesamte Wasser am Ende des Prozess mit Hilfe von Wärmeenergie zu verdampfen, wären die Endprodukte nicht mehr bezahlbar.

Die Erklärung, warum die Energiekosten explodieren würden, liegt in der hohen Wärmekapazität von Wasser (4,18 kJ/gK) sowie seiner hohen Verdampfungswärme von 2257 kJ/g. Daraus folgt, dass Wasser zunächst mechanisch aus dem Papier entfernt werden muss.

In Tabelle 1 ist der Wassergehalt während der Papierproduktion im Zuge der einzelnen Verfahrensschritte aufgezeigt. Hierzu sei zu erwähnen, dass der Energiebedarf bei der Entfernung des Wassers aus der Fasersuspension bis zum Aufrollen der fertigen Papierrolle progressiv ansteigt, d.h. etwa 95% des Energiebedarfs einer Papiermaschine wird für die Entfernung von 2% der gesamten Wassermenge als Wärmeenergie verbraucht.

**Tab.1:** Wassergehalt des Papiers im Laufe der Papierproduktion

Verfahrensschritt	Wassergehalt / %
Stoffzufuhr	>99
Siebpartie	75 – 84
Presspartie	45 - 50
Trockenpartie	2 - 10

Zum Papierschöpfen selbst sei lediglich zu erwähnen, dass die Fasern des Papiers nicht ausgerichtet werden und damit im Unterschied zu industriell gefertigtem Papier gleiche physikalische Eigenschaften in Längs – und Querrichtung haben (z.B. Zugfestigkeit).

## Geräte/ Materialien

- Papierschöpfrahmen (Sieb)
- 2 Vliese
- Pumpe
- Diverse PET-Flaschen
- Handmixer
- Schere
- Kunststoffgefäße
- Bügeleisen
- Waage



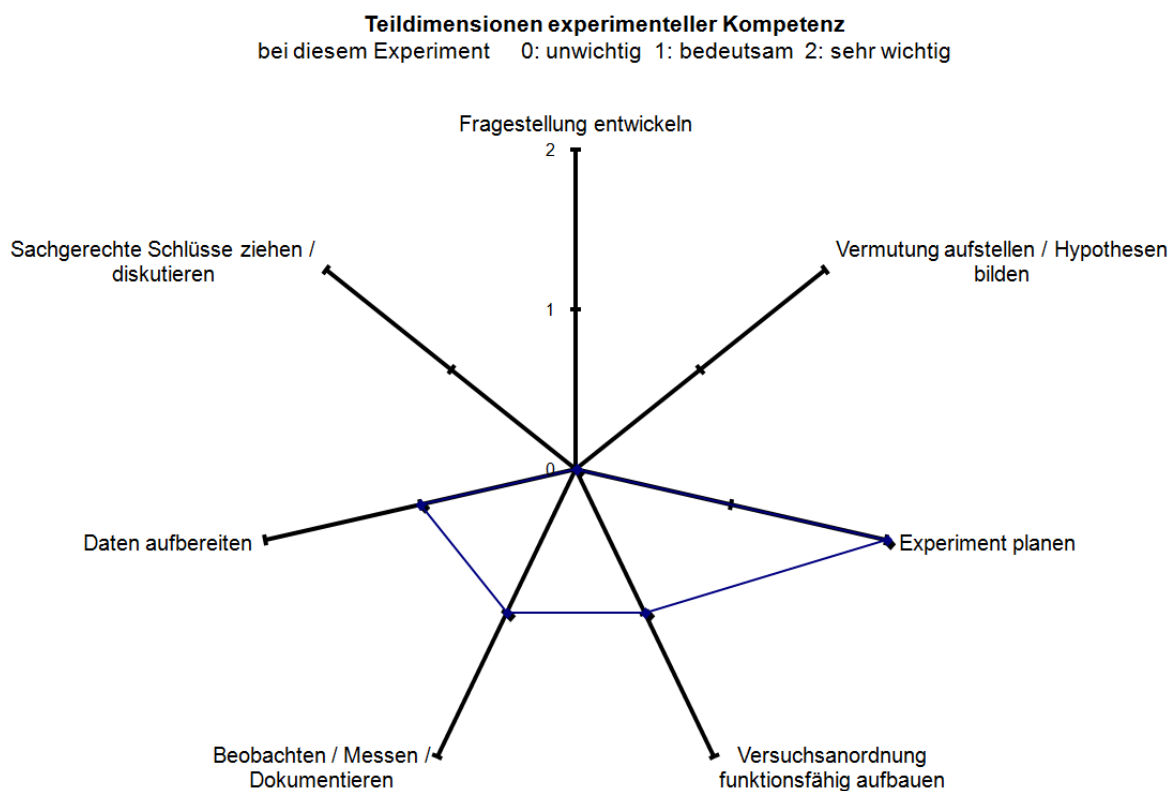
# Flächengewicht von Papier

Arbeitsform: 2er Gruppen

## Ziel der Aufgabenstellung

Die Schüler sollen eigenständig ein Experiment zur Bestimmung des Flächengewichts durchführen. Im Gegensatz zu den klassischen Experimenten wird keine Material – bzw. Geräteliste vorgegeben.

Didaktisch orientiert sich dieses Experiment am Modell der experimentellen Kompetenz. Hierzu wird die u.a. Kompetenzspinne herangezogen, die beschreibt welche Kompetenzen im Rahmen dieses Versuchs gefördert werden könnten. Bei den in diesem Versuch geförderten Kompetenzen handelt es sich lediglich um einen Vorschlag. Abhängig von der Einbettung in den Unterricht, der Durchführungsmethode, dem fachlichen Kontext und der Nachbearbeitung können sich die angesprochenen Kompetenzen verändern.



**Abb.2:** Mögliche angesprochene Kompetenzen



## Theorie

Das Flächengewicht, auch Grammatur genannt, stellt eine Grundeigenschaft von Papier dar, die als Quotient aus Masse und Fläche eines Papiers definiert ist. Sie ist mit einfachen Mitteln zu bestimmen und wird in  $\text{g/m}^2$  angegeben. In Abhängigkeit von der Empfindlichkeit der Waage wird empfohlen, eine ausreichend große Papiermenge zu wählen.

Das Flächengewicht erweist sich als hilfreich um die Dicke von Papier im Produktionsablauf zu vergleichen, sofern die Papierrezeptur konstant gehalten wird. Umgekehrt können auch bei konstanter Dicke des Papiers Rückschlüsse auf die Papierzusammensetzung gezogen werden.

## Fachliches Vorwissen

- Umrechnen von Maßeinheiten

## Geräte/ Materialien

- Waage mit 0,1 g Einteilung
- Lineal
- Maßband
- Rechner



# Optische Eigenschaften von Papier

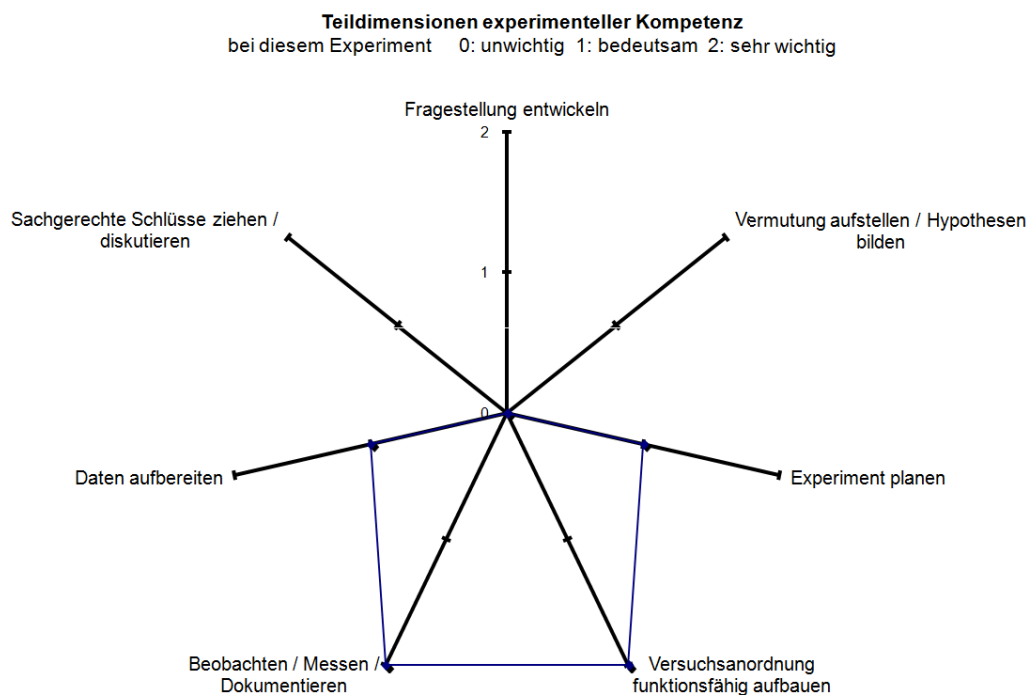
**Arbeitsform:** 2er Gruppen

## Ziel der Aufgabenstellung

Die Schüler bauen das Experiment funktionstüchtig auf und führen die Versuche durch. Mit Hilfe eines Sensors, der die Beleuchtungsstärke (Lux) misst, werden Lichtdurchlässigkeit und Reflexionsverhalten von Papiermustern untersucht. Bei der Messung von Transmission und Reflexion handelt es sich um Relativmessungen, d.h. es werden keine Absolutwerte erhalten, die zwischen Gruppen verglichen werden können. Daher ist lediglich eine Reihung der Papiermuster möglich.

Als Zusatzaufgabe können die Papiermuster auf das Vorhandensein optischer Aufheller untersucht werden, wobei die Ergebnisse dieser Aufgabe anschließend im Plenum diskutieren werden können.

Didaktisch orientiert sich diese Form des Experimentierens am Modell experimenteller Kompetenz. Hierzu wird die u.a. Kompetenzspinnne herangezogen, die beschreibt welche Kompetenzen im Rahmen dieses Versuchs gefördert werden könnten. Bei den in diesem Versuch geförderten Kompetenzen handelt es sich lediglich um einen Vorschlag. Abhängig von der Einbettung in den Unterricht, der Durchführungsmethode, dem fachlichen Kontext und der Nachbearbeitung können sich die angesprochenen Kompetenzen verändern.



**Abb.3:** Mögliche angesprochene Kompetenzen



## Theorie

Optische Phänomene von nicht-selbst-leuchtenden Körpern werden durch Wechselwirkung mit Licht verursacht. Diese Körper werden als Fremdstrahler bezeichnet. Das vom Fremdstrahler reflektierte Licht wird vom menschlichen Auge aufgenommen und vom Gehirn verarbeitet. Der für den Sehvorgang empfindliche Wellenlängenbereich liegt Menschen zwischen 400 und 700 nm, wobei sich die Empfindlichkeit des Auges, abhängig von der Wellenlänge, von Person zu Person unterscheiden kann.

Betrachtet man im speziellen einen weißen Körper wie z.B. Papier unter Sonnenlicht so nennt man dieses durchgehend weiß, wenn die Wellenlängen des sichtbaren Bereichs im gleichen Ausmaß, jedoch zu mindestens 70 %, reflektiert werden. Werden zwischen 10 und 70 % des Lichts reflektiert, so wird der Körper grau genannt. Unter 10 % Lichtreflexion erscheint der Körper grau bzw. schwarz.

Die optische Erscheinung von Materialien ist keine einfache physikalische Eigenschaft, sondern lässt sich in zwei Vorgänge unterteilen:

Aus physikalischer Sicht muss zunächst die Wechselwirkung zwischen Licht mit Materie betrachtet werden.

Zur Charakterisierung von Papier muss man verstehen wie das Auge mit dem vom Material abgestrahlten Licht wechselwirkt.

Wenn Licht einer bestimmten Wellenlänge auf ein Blatt Papier fällt finden unterschiedliche Vorgänge statt. Ein Teil des Lichts wird spiegelnd reflektiert während ein anderer Teil in das Papier eindringt. Ein Teil des vom Papier aufgenommen Lichts wird teilweise absorbiert und teilweise in unterschiedliche Richtungen gestreut. Der gestreute Lichtanteil kann entweder zurück an die Papieroberfläche reflektiert werden (diffuse Reflexion), oder das Papier auf seiner Rückseite verlassen (Transmission). Das Erscheinungsbild des Materials hängt davon ab, inwieweit das Licht unterschiedlicher Wellenlänge reflektiert und absorbiert wird.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Papier werden der Absorptionskoeffizienten,  $k$ , und der Lichtstreuungskoeffizienten,  $s$ , herangezogen, die folgende Bedeutung haben:

Der Lichtabsorptionskoeffizient ist ein Maß für den Anteil des absorbierten Lichts. Werden die einzelnen Wellenlängen des Lichts unterschiedlich stark absorbiert erscheint das Material farbig. Ungebleichtes Papier besitzt einen sehr hohen Absorptionskoeffizient, speziell im blauen Wellenlängenbereich, wohingegen gebleichtes Papier einen sehr niedrigen Absorptionskoeffizienten besitzt.



Der Lichtstreuungskoeffizient ist ein Maß für die freie Oberfläche der Fasern und anderer Partikel im Papier. Licht wird an den Grenzflächen zweier Phasen gestreut, die unterschiedliche Brechungsindizes besitzen. Grundvoraussetzung für die Lichtstreuung ist somit, dass das Material „porös“ ist. Das Licht wird dabei sowohl an den Faseroberflächen als auch im Inneren der Faser gestreut.

### **Fachliches Vorwissen**

- Die Schüler sollten bereits wissen, welchen Beitrag das Licht zum Sehvorgang leistet.
- Einteilung elektromagnetischer Wellen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

### **Geräte/ Materialien**

- Lampe (Glühbirne 40 Watt)
- Sensor €sense-Interface inkl. Software
- Computer
- UV-Lampe
- Spiegel



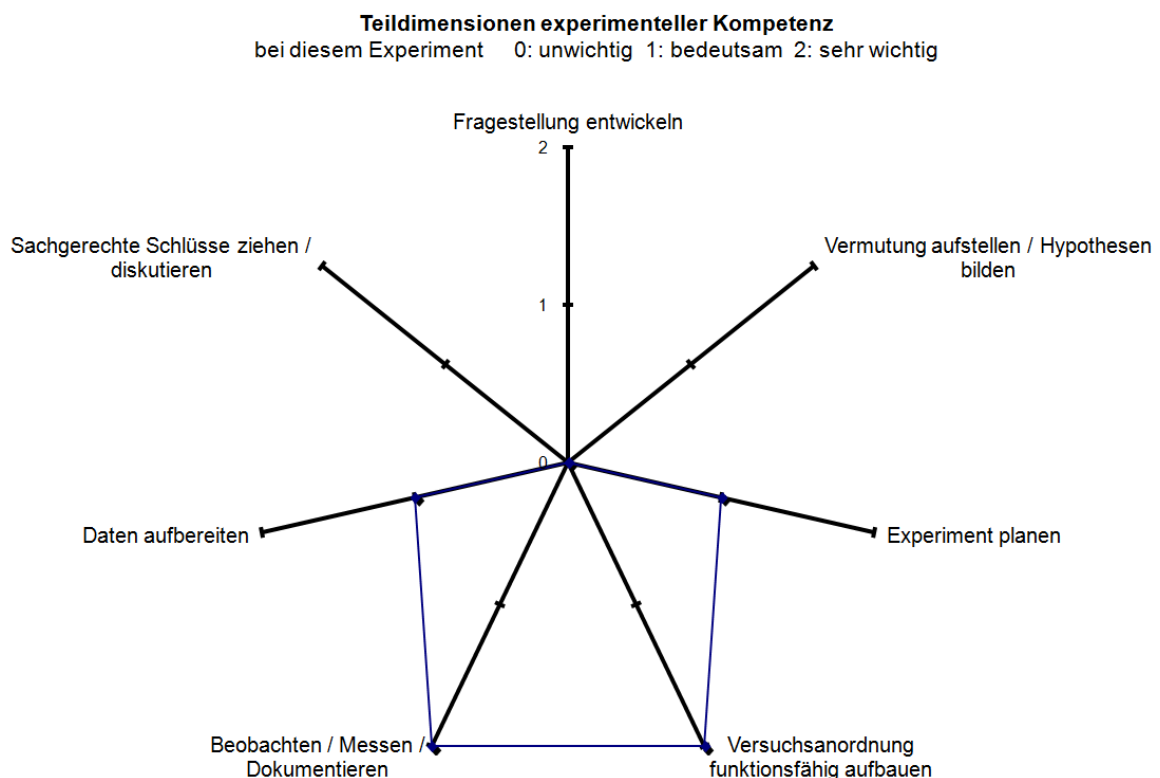
# Zugfestigkeit von Papier

Arbeitsform: 2er Gruppen

## Ziel der Aufgabenstellung

Primäres Ziel ist das Aufbauen und Messen von zumindest einem Papiermuster in Längs und Querrichtung. Im Anschluss kann das Zustandekommen der Messwerte in Längs – und Querrichtung erläutert werden. Der Versuch kann erweitert werden, indem man mehrere Papierstreifen einspannt und vor dem Messen Vermutungen dazu aufstellt.

Didaktisch orientiert sich diese Form des Experimentierens am Modell experimenteller Kompetenz. Hierzu wird die u.a. Kompetenzspinde herangezogen, die beschreibt welche Kompetenzen im Rahmen dieses Versuchs gefördert werden könnten. Bei den in diesem Versuch geförderten Kompetenzen handelt es sich lediglich um einen Vorschlag. Abhängig von der Einbettung in den Unterricht, der Durchführungsmethode, dem fachlichen Kontext und der Nachbearbeitung können sich die angesprochenen Kompetenzen verändern.



**Abb.4:** Mögliche angesprochene Kompetenzen



## Theorie

Die Festigkeit von Papier spielt bereits während der Produktion und Verarbeitung eine wichtige Rolle. Man denke nur an die während der Verarbeitung wirkende Zugspannung, die in Längsrichtung auf das Papier wirkt. Darüber hinaus ist die Festigkeit beim Einsatz von Papier ein wichtiges Kriterium.

Die Entstehung der Bindung zwischen zwei Fasern während der Papierproduktion, die zu einer Erhöhung der Festigkeit führt, kann wie folgt beschrieben werden. Während des Fertigungsprozesses werden die gequollenen Fasern durch die bei der Entwässerung entstehenden Kapillarkräfte zusammengedrückt. Diese Kapillarkräfte deformieren die Oberfläche der Fasern und verstärken damit den Kontakt zwischen den Fasern im trockenen Papier. Die Bindungskräfte zwischen den Fasern des fertigen Papiers sind durch folgende Parameter bestimmt:

- Kontaktfläche auf molekularer Ebene in der Kontaktzone
- Intermolekulare Kräfte (Wasserstoffbrückenbindungen, Van der Waals Wechselwirkungen, Ionische Bindungen)
- Mechanische Verflechtung von entgegengesetzten Fasern
- Etwaige Existenz von kovalenten Bindungen

Die industrielle Fertigung führt zu einem weiteren Phänomen, das zu einer Richtungsabhängigkeit der Zugfestigkeit des Papiers führt. Während der Blattbildung richten sich die Fasern in Längsrichtung aus und bewirken durch die o.a. Bindungskräfte eine höhere Zugfestigkeit in diese. In Querrichtung sind die Bindungskräfte folglich geringer und führen zu einer geringeren Zugfestigkeit.

## Fachliches Vorwissen

- Der Kraftbegriff sollte bereits bekannt sein.

## Geräte/ Materialien

- Apparatur zum Einspannen der Papierstreifen (siehe Abb.)
- Schere
- Maßband
- Rechner
- Wasserflaschen (anstelle der Federwaage)
- Korb (anstelle der Federwaage)
- Federwaage ( 40 N)
- Waage







# Papierschöpfen

## Aufgabe

Schöpfe ein Blatt Papier und versuche das Blatt zunächst mechanisch zu trocknen. Trockne das Blatt anschließend thermisch mit Hilfe eines Bügeleisens.

## Materialien:

- Papierschöpfrahmen (Sieb)
- 2 Vliese
- Pumpe
- Diverse PET-Flaschen
- Handmixer
- Schere
- Kunststoffgefäße
- Bügeleisen

## Experimentelle Durchführung

- Stelle einen Papierbrei her, indem du die Papierstücke (eine Doppelseite einer Tageszeitung) zerkleinerst und in einen Behälter mit lauwarmen Wasser (1/2 Liter) gibst. Der Papierbrei wird mit Hilfe eines Mixers solange gerührt, bis du einen Brei erhältst (ca. 3 Minuten). Sollte der Brei zu trocken sein fülle noch etwas Wasser dazu.
- Bereite den Papierschöpfrahmen vor, indem du ein Vlies auf das Gitter legst. Schneide den Boden einer PET Flasche ab und fülle den Papierbrei hinein.
- Nun wird die mit Brei gefüllte PET Flasche auf das Sieb mit Vlies aufgesetzt und das Wasser abfiltriert. Dabei bildet sich das Blatt am Sieb.
- Nimm das Papier vom Vlies ab und notiere das Gewicht. Versuche das Papier ohne Wärme möglichst gut zu trocknen. Nutze dazu die dir zur Verfügung stehenden Materialien. Notiere das Restgewicht des Papiers.
- Um das Papier vollständig zu trocknen, kann es am Ende noch gebügelt werden. Notiere das Endgewicht.
- Wieviel Feuchtigkeit konnte bei den beiden Trocknungsvorgängen jeweils entfernt werden. Gib deine Ergebnisse in Prozent an.



# Flächengewicht von Papier bestimmen

## Information

Das Flächengewicht von Papier wird in  $\text{g/m}^2$  angegeben und beschreibt das Gewicht eines Papiers bezogen auf seine Fläche.

## Aufgabe

- Bestimme das Flächengewicht der vorliegenden Papiermuster.
- Plane mit den dir zur Verfügung stehenden Materialien ein Experiment.
- Notiere deine Versuchsergebnisse tabellarisch und berechne das Flächengewicht.
- Vergleiche deine Ergebnisse mit den vom Betreuer ausgehändigten Lösungen.  
Was kannst du beobachten?

Papiermuster	Gewicht / g	Fläche / $\text{m}^2$	Flächengewicht / $\text{g/m}^2$

## Lösungsblatt für Schüler

Die Herstellerangaben der einzelnen Flächengewichte sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2:** Herstellerangaben: der Flächengewichte der Papiermuster

Papiermuster	Flächengewicht g/m <sup>2</sup>	Abweichung [%]

### Fragen

- Wie groß ist jeweils die Abweichung deiner Messwerte bezogen auf die Herstellerangaben ausgedrückt in Prozent (%)?
- Wiederhole den Versuch indem du mehrere Blätter von der gleichen Sorte abwiegst. Was kannst du beobachten?



# Optische Eigenschaften von Papier

**Arbeitsform:** 2er Gruppen

## Aufgabe

Ordne die vorliegenden Papiermuster computerunterstützt nach ihrer Lichtdurchlässigkeit und ihrem Reflexionsverhalten.

## Geräte, Materialien

Papiermuster, Lampe (Glühbirne 40 Watt), Sensor €sense-Interface, Computer, UV-Lampe

## Experimentelle Durchführung

- Schließe den Sensor an den Computer und starte das Programm *CMA 6 Lite*.  
Öffne die Aktivität *EuroSense* und anschließend den Ordner (2) *Licht erforschen*.
- Zur Untersuchung der Lichtdurchlässigkeit öffne den Ordner (5) *Wie viel Licht dringt durch?*
- Montiere den Sensor gegenüber der Lichtquelle und miss die Lichtintensität der Lampe (siehe Darstellung im Computerprogramm).  
**Achtung**, Sensor und Lampe dürfen sich während der gesamten Messungen nicht bewegen.
- Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit bringe ein Papiermuster zwischen Lichtquelle und Lampe. Notiere deine Werte.
- Berechne die Lichtdurchlässigkeit (T) in Prozent ( $T[\%] = \text{Messwert mit Papier} / \text{Messwert ohne Papier} * 100$ ).
- Um das Reflexionsverhalten zu untersuchen öffne den Ordner (6) *Reflektiertes Licht*.
- Beleuchte mit der Lampe den Tisch und fixiere den Sensor, so dass er auf den Tisch zeigt (siehe Darstellung im Computerprogramm).  
**Achtung**, Sensor und Lampe dürfen sich während der Messungen nicht bewegen.
- Lege einen Spiegel auf den Tisch und miss die vom Spiegel reflektierte Lichtintensität.
- Miss anschließend das Reflexionsverhalten der Papiermuster.
- Gib den Anteil des reflektierten Lichts (R) in Prozent an ( $R[\%] = \text{Messwert Papier} / \text{Messwert Spiegel} * 100$ ).

	Lichtdurchlässigkeit / %	Reflexion / %
Probe 1		
Probe 2		
Probe 3		
Probe 4		

## Lösungsblatt für Schüler

Abhängig vom Versuchsaufbau können sich die Messwerte unterscheiden. Ordne deine Messwerte und vergleiche die Reihenfolge mit den Vergleichswerten in Tabelle 3. Stimmt die Reihenfolge deiner Messwerte mit jenen aus Tabelle 3 überein?

**Tabelle 3:** Vergleichswerte

	Lichtdurchlässigkeit / %	Reflexion / %
Probe 1		
Probe 2		
Probe 3		
Probe 4		

## Fragen

Diskutiere mit deinem Partner die folgenden Fragen wenn noch genügend Zeit zur Verfügung steht.

- Bist du der Meinung, dass dein Experiment gut funktioniert hat? Begründe.
- Wie ändert sich die Lichtdurchlässigkeit wenn du zwei Blätter verwendest?
- (Vergleiche eure Ergebnisse mit denen anderer Gruppen. )

## Zusatzaufgabe

Beleuchte deine Papiermuster mit einer UV-Lampe und notiere deine Beobachtungen.

# Zugfestigkeit von Papier

**Arbeitsform:** 2er Gruppen

## Aufgabe

Bestimme die Zugfestigkeit von 2 Papiersorten.

## Geräte, Materialien

Aufgebaute Apparatur, Federwaage (40 N), Korb, Wasserflaschen, Küchenwaage, Schere

## Experimentelle Durchführung

- Mach dich mit der Apparatur vertraut.
- Zur Bestimmung der Zugfestigkeit sind Streifen mit der Abmessung 10x180 mm auszuschneiden. Schneide je einen Streifen längs und quer aus dem Papiermuster aus.
- Spanne die Papierprobe zwischen die Holzblöcke und fixiere das Papier.
- Der Streifen wird zunehmend bis zum Reißen belastet. Die Kraft, die zum Bruch des Papierstreifens führt, bezeichnet man als Bruchlast (F) ( $F = m \cdot g$  [N];  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ ).
- Berechne die Zugfestigkeit (T) ( $T = \text{Bruchlast [N]} / \text{Streifenbreite [mm]}$ ).
- Trage deine Ergebnisse in die unten stehende Tabelle ein.

Papiermuster Nr.	Bruchlast [N]	Streifenbreite [mm]	Zugfestigkeit [N/mm]

## Lösungsblatt für Schüler

Die folgenden Werte für die Zugfestigkeit wurden im Labor bestimmt und sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Zugfestigkeit der ausgegebenen Papiermuster

Papiermuster Nr.	Zugfestigkeit [N/mm]

### Fragen

- Ist Papier in alle Richtungen gleich stark belastbar, oder konntest du einen Unterschied bei deinen Messungen feststellen?
- Welche Messwerte, glaubst du, erhält man, wenn man zwei Papierstreifen gleichzeitig einspannt?

## Wichtigste Quellen

- Bresinsky A., Körner C., Kadereit J. W., Neuhaus G., Sonnewald U. 2008. *Strasburger – Lehrbuch der Botanik*. 36. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
- Bos J. H., Veenstra P., Verhoeven H., de Vos P. D. 1999. *Das Papierbuch – Handbuch der Papierherstellung*. übersetzt, überarbeitet und ergänzt v. Staberock M. 1. Aufl., Houten: EPN Verlag.
- Nawrath D., Maiseyenko V., Schecker H. 2011. *Experimentelle Kompetenz – Ein Modell für die Unterrichtspraxis*. Praxis der Naturwissenschaften - Physik in der Schule, 6(60):S.42-49.
- Maiseyenko V., Schecker H., Nawrath D. 2013. *Kompetenzorientierung des naturwissenschaftlichen Unterrichts, Symbiotische Kooperation bei der Entwicklung eines Modells experimenteller Kompetenz*. Physik und Didaktik in Schule und Hochschule, 1(12):S. 1-17.
- Treiber E. 1957. *Die Chemie der Pflanzenzellwand: Ein Beitrag zur Morphologie, Physik, Chemie und Technologie der Cellulose und ihrer Begleiter*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer.
- Weiler E. W. & Nover L. 2008. *Allgemeine und molekulare Botanik*. Stuttgart: Thieme.
- Beringer J. 2005. *Zellstoff aus Weizenstroh: Gewinnung durch Aufschlussverfahren mit Ameisen- und Essigsäure sowie Untersuchungen zur Zellstoffstruktur und Eignung als Papier- und Chemiezellstoff*, Berlin: Logos-Verlag, S 3-97.
- Blechschild J. 2010. *Taschenbuch der Papiertechnik*. München: Hanser-Verlag, S. 44-569.
- Siegle S. 2004. *IPW 3/2004, Science & Technology*, Frankfurt: IPW-Publishing and Editorial/Verlag & Redaktion, Kepler-Medien-Gruppe.
- Sommerfeld H. 1995. *Naturwissenschaften im Unterricht Chemie 6*, Nr. 29, Seelze: Friedrich Verlag, S. (177) 23.
- [http://www.bsgaarden.de/parts/projekte/2007\\_projektwoche/wasser/papierherstellung/papierhertellung.html](http://www.bsgaarden.de/parts/projekte/2007_projektwoche/wasser/papierherstellung/papierhertellung.html)
- [www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0351Papier\\_aus\\_Stroh.doc](http://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0351Papier_aus_Stroh.doc)