

# Untersuchungen zur gelchromatographischen Fraktionierung von Ligninsulfonaten

Von J. Böttger\*), Th. Krause\*\*) und J. Schurz\*\*\*)

Wilhelm-Klauditz-Institut für Holzforschung an der TU Braunschweig\*), Institut für Makromolekulare Chemie der TH Darmstadt\*\*), Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz\*\*\*)

Schlüsselwörter  
Gelchromatographie  
Ligninsulfonate  
Polyelektrolyte  
Sulfitablauge

Untersuchungen zur gelchromatographischen Fraktionierung von Ligninsulfonaten

## Zusammenfassung

Ligninsulfonate aus Ablaugen der Sulfitzellstoffherstellung sind dreidimensional vernetzte quellfähige Polyelektrolyte. Bei ihrer gelchromatographischen Fraktionierung spielt die Eigenkonzentration des Polyelektrolyten eine ausschlaggebende Rolle für die Reproduzierbarkeit der Elutionsdiagramme. Es wird gezeigt, daß neben der Auswahl eines geeigneten Gels Unterschiede in der Säulenbeladung selbst in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen noch deutlich Einfluß auf die Fraktionierung haben.

Keywords  
Gelchromatography  
Lignosulfonates  
Sulphite waste liquor

Gel-chromatographic Fractionation of Lignosulfonates

## Summary

Lignosulfonates, delivered during the sulfite process, are three dimensional cross-linked swellable polyelectrolytes. The concentration of polyelectrolytes in lignosulfonates plays a decisive part in the reproducibility of gel elution diagrams. The results show, that beside the choice of a suitable gel, differences in the gel charge have a significant influence on the fractionation results even at very low concentrations.

## 1. Einleitung

Ligninsulfonate sind Abfallprodukte der Sulfitzellstoffherstellung, die allein in der Bundesrepublik Deutschland in Mengen von etlichen 100000 t pro Jahr in den Ablaugen dieser Industrie anfallen. Es handelt sich um dreidimensional vernetzte Polymere, deren monomere Grundbausteine Phenylpropaneinheiten sind und die auf Grund ihres mehr oder weniger hohen Sulfonierungsgrades zu den Polyelektrolyten zählen. Die Untersuchung ihrer Molekulargewichtsverteilung kann sowohl Aufschlüsse über den Mechanismus der Delignifizierung bei der Zellstoffherstellung als auch Anhaltspunkte für ihre industrielle Verwertung erbringen. Wie Forss und Stenlund (1969) nachweisen, gelingt eine Fraktionierung nach abnehmendem Molekulargewicht an Sephadex-Säulen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die untersuchten Produkte, Ligninsulfonate aus dem sauren Bisulfitaufschluß von Fichtenholz, eine Molekulargewichtsdispersion von etwa 10000 bis 170000 aufwiesen. Am Beispiel der Ligninsulfonate klärte Stenlund (1970) einige bei der gelchromatographischen Fraktionierung von Polyelektrolyten auftretenden Besonderheiten auf. Eine äußerst wichtige Einflußgröße ist die Polyelektrolytexpansion, die den Quellungsgrad und damit die Molekülgröße der Ligninsulfonate stark beeinflusst. Wie Rezanowich und Goring (1960) zeigten, liegen Ligninsulfonate als quellfähige Mikrogele in Wasser vor. Das hydrodynamische Volumen eines Polyelektrolyten hängt von der Ionenstärke der Lösung ab, die ihrerseits von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Der Quellungsgrad der Ligninsulfonate wird somit durch die Ligninsulfonat-Konzentration in der Lösung bestimmt, sofern keine Fremdionen in nennenswerter Menge vorhanden sind. Bei geringer Konzentration haben die Polyelektrolytmoleküle einen hohen Quellungsgrad; sie nehmen dementsprechend ein

großes hydrodynamisches Volumen ein und können in bestimmte Porengrößen des Sephadex-Gels nicht mehr diffundieren. Bei höherer Konzentration wird durch die Wechselwirkung der negativen Ladungen der Quellungsgrad herabgesetzt und die Polyelektrolytmoleküle können nun in die Poren des Gels diffundieren (Ioneneinschlußeffekt). Diese Konzentrationsabhängigkeit der gelchromatographischen Vorgänge ist bei der Zugabe ausreichender Mengen von Fremdionen zu vernachlässigen, jedoch wird die Auflösung in diesem Falle erheblich schlechter. Da uns daran lag, ein möglichst genaues Bild der Molekulargewichtsverteilung und ihrer Änderung in Abhängigkeit von bestimmten Parametern der Delignifizierung zu erhalten, sollten die Fraktionierungen in Abwesenheit von Fremdionen vorgenommen werden. Im folgenden soll nun die Auswahl von Sephadex-Gelen geeigneter Porengröße sowie die Aufklärung von Konzentrationseinflüssen im hier interessierenden Bereich beschrieben werden.

## 2. Experimentelles

### a) Versuchsmaterial

Reine Natrium-Ligninsulfonate wurden aus den Ablaugen saurer Magnesiumbisulfitaufschlüsse von Fichtenholz nach einem an anderer Stelle (Böttger, Krause, Schurz 1975) beschriebenen Verfahren isoliert. Die Ligninsulfonate waren frei von Kohlenhydraten und anorganischen Verunreinigungen.

### b) Gelchromatographie

Es wurde eine Trennsäule benutzt, in der sich ein Gelbett von 1,10 m Länge und einem Durchmesser von 3 cm befand. Das Elutionsmittel, in diesem Fall dest. Wasser, wurde mittels einer peristaltischen Dosierpumpe mit einem Durchsatz von 48 ml/h durch das Gelbett gefördert. Am austretenden Eluat wurde kontinuierlich die Transmission bei einer Wellenlänge von 280 nm gemessen und registriert. Das Eluat wurde in einem automatischen Fraktionssammler aufgefangen. Die gesamte Elutionsdauer betrug in Abhängigkeit vom gewählten Gelbett zwischen 11 und 20 h. Die im folgenden gezeigten Elutionsdiagramme wurden durch diskontinuierliche Messung