

310. I. Sakurada: Über die Kinetik der Verkupferung von Cellulose-Fasern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.]
(Eingegangen am 10. Juli 1930.)

Nach den Untersuchungen von K. Hess und C. Trogus führt die Einwirkung ammoniakalischer Kupfer-Alkali-Lösungen auf Cellulosefasern zu einer Verkupferung der Faser, die dadurch zustande kommt, daß das Reagens durch ein die Faser durchsetzendes und umschließendes Hautsystem diffundiert und sich im Faser-Innern in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Lösung mit der Cellulose zu Kupfer-Alkali-Verbindungen umsetzt.

Die zeitliche Zunahme des Diffusionsweges der Kupferbase in die Faser kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden¹⁾:

$$\frac{dl}{dt} = K' \frac{l}{l} \dots\dots\dots (1)$$

wenn *l* die Dicke der durchtränkten Schicht in der Faser, *t* die Diffusionszeit und *K'* eine Geschwindigkeitskonstante bedeuten.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Verkupferungs-Geschwindigkeit der diffundierenden Kupfer-Menge und der noch verkupferbaren Cellulose-Menge proportional ist, gilt dann für die Verkupferungs-Geschwindigkeit in dem Bereich, in dem keine Auflösung der Faser eintritt:

$$\frac{dx}{dt} = K'' (a - x) (b - x) \frac{l}{l} \dots\dots\dots (2),$$

wenn *a* die verkupferbare Fasermenge in mgMol/100 ccm, *b* die Kupfer-Ausgangskonzentration in mgMol/100 ccm, *x* die nach der Zeit *t* von der Faser aufgenommene Kupfer-Menge in mgMol/100 ccm und *K''* eine Konstante bedeuten.

Durch Integrierung von (1) erhält man

$$l = \sqrt{2 K' \cdot t} \dots\dots\dots (3).$$

Dann ergibt sich aus Gleichung (1) und durch Integration

$$\frac{l}{a-b} \ln \frac{(a-x) b}{(b-x) a} = K t^{1/2} \dots\dots\dots (4),$$

wenn $K = \frac{K''}{\sqrt{2 K'}}$ ist.

Diese Gleichung entspricht recht genau der von K. Hess, C. Trogus und K. Uhl^{1a)} gefundenen Verkupferungs-Geschwindigkeit. Aus Fig. 1 und Tabelle 1 geht hervor, daß die gefundenen und berechneten Werte für die zeitliche Kupfer-Aufnahme befriedigend übereinstimmen. In Fig. 1 entsprechen

¹⁾ F. Voigtländer, Ztschr. physikal. Chem. **3**, 323 [1889]; M. Watanabe; Kolloid-Ztschr. **32**, 320 [1923].

^{1a)} Ztschr. physikal. Chem. (A) **145**, 401 [1930].

die ausgezogenen Kurven den berechneten Werten. Die Übereinstimmung ist übrigens gleich gut bei Versuchen, die mit und ohne Rühren durchgeführt worden sind.

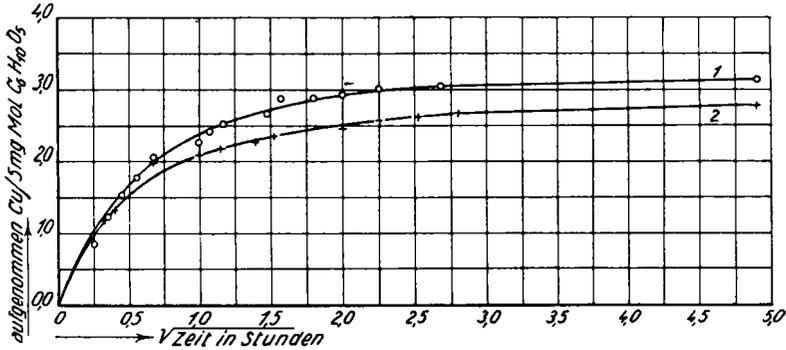


Fig. 1.

Vergleicht man diese Verkupferungs-Geschwindigkeit mit der Verseifungs-Geschwindigkeit der Cellulose-ester von höheren Fettsäuren²⁾, so gilt in diesem Falle im Gegensatz zur Verkupferung scheinbar die einfache bimolekulare Reaktionsformel¹⁾. Es sei darauf hingewiesen, daß der Reaktionsmechanismus in beiden Fällen noch ganz unklar ist³⁾.

Tabelle 1 (Verkupferungs-Geschwindigkeit — ohne Rühren — bei Anwendung von 6.17 mgMol C₆H₁₀O₅, 5.00 mgMol Cu und 53 mgMol NaOH in 100 ccm Lösung).

t in Stdn.	mgMol Cu/5 mgMol Cu		mgMol Cu (x) in Faser		0.4343 K × 1000
	gef.	ber.	gef.	ber.	
0.05	0.21	—	0.26	—	—
0.10	1.21	1.17	1.49	1.44	177
0.15	1.36	1.33	1.67	1.63	178
0.30	1.76	(1.60)	2.17	(1.97)	(207)
0.45	2.0	(1.74)	2.47	(2.17)	(231)
1.00	2.08	2.08	2.56	2.56	171
1.30	2.15	2.17	2.65	2.68	163
2.00	2.26	2.31	2.79	2.85	157
2.30	2.34	2.36	2.89	2.91	166
2.37	2.42	2.37	2.98	2.92	184
4.00	2.46	2.51	3.03	3.09	153
5.10	2.56	2.57	3.16	3.17	166
6.37	2.62	2.62	3.23	3.23	169
8.00	2.66	2.67	3.28	3.29	168
24.00	2.82	2.82	3.47	3.46	182
48.00	2.86	—	3.52	—	—
550.00	2.86	—	3.52	—	—
Mittel					169

²⁾ I. Sakurada, Scient. Papers of Phys. and Chem. Research 8, 21, 42 [1928].

³⁾ Diese Frage wird in einer demnächst a. a. O. erscheinenden Arbeit geklärt.