

103. Alf af Ekenstam: Über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäure-Lösungen, I. Mitteil.: Die Bestimmung des Molekulargewichts in Phosphorsäure-Lösung.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lund.]

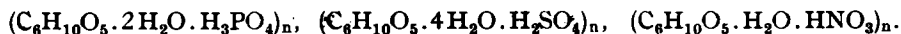
(Eingegangen am 22. Januar 1936.)

Nach mehrjährigen systematischen Arbeiten hat der Verfasser feststellen können, daß die Cellulose-Auflösung in Mineralsäuren unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten ist, um wirkliche Einsicht in die Verhältnisse zu bekommen. Vor allen Dingen habe ich feststellen können, daß es nur unter strenger Einhaltung von besonderen Bedingungen gelingt, eine homogene Lösung von hochmolekularer Cellulose in Mineralsäuren zu erhalten. Vor etwa zwei Jahren habe ich in einer zusammenfassenden Mitteilung¹⁾ einige Messungen mit Cellulose in homogenen Säure-Lösungen beschrieben. Seitdem sind mehrere wichtige neue Beobachtungen gemacht worden, die Unklarheiten beseitigt haben.

Es wird in dieser Mitteilung zuerst eine kurze Orientierung über die Beobachtungen bei der homogenen Auflösung von Cellulose in Säuren gegeben. Über das vorliegende experimentelle und theoretische Material und auch die Literatur auf diesem Gebiet wird in folgenden Mitteilungen näher berichtet.

Es muß zuerst hervorgehoben werden, daß meine Versuche mit Cellulose in Säuren eindeutig gezeigt haben, daß alle in der Natur vorkommenden Cellulose-Sorten in gewissem Sinn sehr uneinheitlich (polydispers) sind. Sie enthalten Gemische von verschiedenen Cellulose-Homologen die aber nur Unterschiede in der Molekül-Länge zeigen, d. h. die Größe von n in $(C_6H_{10}O_5)_n$ kann in derselben Faser sehr wechselnde Werte annehmen. Die Auflösungs-Schwierigkeiten sind mit dieser Inhomogenität in Verbindung zu bringen.

Der ganze Auflösungsprozess ist mit Quellungserscheinungen verbunden, worauf schon Schwalbe²⁾ aufmerksam gemacht hat. Um die Auflösung der Cellulose in Säuren klarer zu charakterisieren, werden in nachstehenden 4 Punkten einige Vorgänge zwischen Cellulose und Säure beschrieben: 1) In der Cellulose-Säure-Lösung existiert die Cellulose nicht als solche, sondern in der Form einer Oxoniumverbindung, d. h. einer Additionsverbindung zwischen Cellulose und hydratisierter Säure. Diese Verbindung hat in Phosphorsäure, Schwefelsäure bzw. Salpetersäure folgende Zusammensetzung:



Die Verbindung mit Salpetersäure ist als Knecht-Verbindung³⁾ schon in der Literatur bekannt⁴⁾. Die Zusammensetzung der beiden übrigen Additionsverbindungen habe ich einwandfrei beweisen können. 2) Die in Punkt 1) erwähnte Cellulose-Säure-Additionsverbindung ist in Säuren löslich. Dies gilt jedoch nicht ohne Einschränkung. Die Additionsverbindung einer niedrig-molekularen Cellulose — Hemikolloid nach Staudinger — ist schon in recht verdünnter Säure löslich. Die Additionsverbindung einer hoch-

¹⁾ A. af Ekenstam, Svensk kem. Tidskr. **46**, 157 [1934].

²⁾ C. G. Schwalbe, B. **43**, 913 [1910]; Ztschr. angew. Chem. **26**, 499 [1913], **37**, 218 [1924].

³⁾ E. Knecht, B. **37**, 552 [1904].

⁴⁾ C. Trogus, Cellulosechemie **15**, 104 [1934].

polymeren Cellulose erfordert mit wachsendem Molekulargewicht immer konzentriertere Säure. Auch die Temperatur spielt eine Rolle insofern, als die Additionsverbindung bei niedriger Temperatur von einer verdünnteren Säure gelöst werden kann als bei höherer Temperatur. Wir haben also bei der Cellulose-Auflösung in Säuren zwei Stadien: a) Bildung einer Additionsverbindung b) Auflösung der Additionsverbindung. 3) Ist die Cellulose-Additionsverbindung in einer Säure homogen aufgelöst, so kann sie, solange sie einigermaßen hochmolekular ist, in mehr oder weniger gequollener Form mit etwas Wasser oder verdünnter Säure wieder ausgefällt werden. Wäscht man die Fällung mit reinem Wasser genügend lange aus, so kann im allgemeinen ganz säure-freie Cellulose wieder erhalten werden. Die Oxoniumverbindung zwischen Cellulose und hydratisierter Säure ist, wie zu erwarten, unbeständig gegen Wasser. 4) Esterbildung findet bei diesen Auflösungs Vorgängen nicht statt. Ausnahme: Salpetersäure.

Im folgenden wird von der Auflösung der Cellulose in Säuren gesprochen, auch wenn es richtiger wäre von der Auflösung der Cellulose-Oxoniumverbindung zu reden.

Der Verfasser hat mit allen untersuchten sogenannten starken Mineralsäuren Cellulose-Lösungen erhalten können. Besonders untersucht wurde die Phosphorsäure und auch die Schwefelsäure. Die Phosphorsäure ist der Schwefelsäure in diesem Fall vorzuziehen, weil sie weniger abbauend auf die Cellulose wirkt. Es muß besonders hervorgehoben werden, daß alle hier beschriebenen Cellulose-Lösungen vollkommen homogen und ganz wasserklar sind. Homogene Lösungen, die hochmolekulare Cellulose in Phosphorsäure enthalten, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Cellulose-Lösungen in Phosphorsäure sind für Molekulargewichts-Bestimmungen hervorragend geeignet, da sich die Cellulose (nicht native) darin, besonders bei niedriger Temperatur, stundenlang unverändert hält. Die Cellulose ist in Phosphorsäure nicht im geringsten sauerstoffempfindlich und diese Säure ist deshalb dem Schweizer-Reagens als Lösungsmittel weit vorzuziehen.

Beschreibung der Versuche.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden nach der viscosimetrischen Methode von Staudinger ausgeführt. Es wurde besonders Wert darauf gelegt, die Bedingungen zu finden, unter denen die Messungen möglichst genau werden. Von den gemachten Erfahrungen ist besonders hervorzuheben, daß alle Viscosimeter-Messungen sehr oft wiederholt werden müssen. Die Temperaturkonstanz ist sehr wichtig (besonders bei der Phosphorsäure). Deswegen wurden beinahe alle Messungen nur bei 0° und 20° gemacht, weil nur diese Temperaturen längere Zeit mit einem Fehler von weniger als 0.01° konstant gehalten werden können. Alle Lösungen und Lösungsmittel wurden durch Jenaer Glasfilter (1 G 3 oder 1 G 4) filtriert. Besonders wichtig ist, daß die Waschflüssigkeiten (Bichromat-Schwefelsäure, destilliertes Wasser und Aceton) für die Viscosimeter doppelt filtriert sind. Besonders diese letzte Vorsichtsmaßnahme hat die Genauigkeit bedeutend gesteigert. Viscosimeter, die für Phosphorsäure verwendet werden sollen, müssen vor der Benutzung mit Phosphorsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden.

Das Molekulargewicht wurde nach der bekannten Formel von Staudinger berechnet: $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$. Die Konstante K_m für die Cellulose in Phosphorsäure wurde folgendermaßen berechnet: Hydrat-Cellulose wird nach der Methode von Berl und Rueff⁵⁾ (mit Hilfe von Phosphorsäure) nitriert. Die erhaltenen Werte von η_{sp} für die Nitrate in Aceton-Lösung und die Cellulosen in Phosphorsäure wurden verglichen und daraus K_m berechnet. In einigen Fällen wurden die η_{sp} -Werte sowohl für Cellulose-acetat als auch für daraus hergestellte Cellulose und Cellulose-nitrat verglichen. Für Cellulose-acetat wählte ich den niedrigsten bisher von Staudinger⁶⁾ bekannt gegebenen K_m -Wert $K_m = 6.8 \times 10^{-4}$. In Übereinstimmung mit den Messungen von Haas⁷⁾ wurde angenommen, daß K_m für Cellulose-nitrat sich zu K_m für Cellulose-acetat wie 10.2 zu 10.6 verhält. Die K_m -Konstante steigt etwas mit abnehmendem Molekulargewicht der Cellulose. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Endgruppen der Cellulose auch hydratisierte Phosphorsäure-Lösung addieren. Dies würde bei einem Molekulargewicht von 3000 einen um 8% höheren K_m -Wert als bei einem Molekulargewicht von 60000 geben. Für die größten Moleküle bekommt man aus den Tabellen 1 und 2 einen Mittelwert auf K_m von 12.4×10^{-4} . Dieser Wert ist im folgenden verwendet.

Tabelle 1.

K_m für Cellulose in Phosphorsäure-Lösung aus dem Polymerisations-Grad des entsprechenden Acetates. Temperatur 20.00°.

η_{sp}/c der Acetate in m-Kresol	Mol.-Gew. der Acetate aus $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$ $K_m = 6.8 \cdot 10^{-4}$	Polymeri- sations- Grad der Acetate	Mol.-Gew. der Cellu- lose aus d. Polymeri- sations- Grad des Acetates	η_{sp}/c der Cellu- lose in Phosphor- säure	K_m der Cellu- lose in Phosphor- säure aus $\eta_{sp}/c \cdot M$
63.9	94000	371	60200	74.3	12.4×10^{-4}
51.3	75400	293.5	47500	60.5	12.7×10^{-4}
3.78	5560	19.3	3130	4.17	13.3×10^{-4}

Tabelle 2.

K_m für Cellulose in Phosphorsäure-Lösung aus dem Polymerisations-Grad des entsprechenden Nitrates. Temperatur 20.00°.

η_{sp}/c der Nitrate in Aceton	Mol.-Gew. der Nitrate aus $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$ $K_m = 6.55 \cdot 10^{-4}$	Polymeri- sations- Grad der Nitrate	Mol.-Gew. der Cellu- lose aus d. Polymeri- sations- Grad des Nitrates	η_{sp}/c der Cellu- lose in Phosphor- säure	K_m der Cellu- lose in Phosphor- säure aus $\eta_{sp}/c \cdot M$
185	283000	969	157000	189	12.1×10^{-4}
71.25	109000	373	60400	74.3	12.3×10^{-4}
3.54	5400	18.5	3000	4.17	13.9×10^{-4}

Die in den beiden Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte von 5—10 Versuchen.

⁵⁾ E. Berl u. G. Rueff, B. **63**, 3212 [1930]; Cellulosechemie **14**, 115 [1933].

⁶⁾ H. Staudinger u. A. Staiger, A. **517**, 67 [1935].

⁷⁾ H. Staudinger, Cellulosechemie **15**, 65 [1935].

Wie in einem anderen Zusammenhang gezeigt wird, kann man aus den Auflösungs-Vorgängen mit Cellulose in Phosphorsäure beweisen, daß die Cellulose in der Form von $(C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O \cdot H_3PO_4)_n$ in der Lösung vorliegt. Dies würde eine 1.83-fache Erhöhung des Molekulargewichts der reinen Cellulose bedeuten. Aus den K_m -Werten in Tabelle 1 und 2 geht hervor, daß die K_m -Konstante der Cellulose in Phosphorsäure sich zu der K_m -Konstante des Cellulose-acetats wie $12.4/6.8 = 1.83$ verhält. Dies muß als eine ausgezeichnete Bekräftigung betrachtet werden, daß in der Phosphorsäure obenbenannte Additionsverbindung vorliegt.

Die höchstmolekulare Cellulose in obenstehender Tabelle 2 ist schwedisches Filtrierpapier. Dieses enthält nur ganz kleine Mengen native Cellulose, und man bekommt deshalb zuverlässige Molekulargewichte bei Messungen mit Filtrierpapier. Die Molekulargewichte hochmolekularer, nativer Cellulosen, wie Baumwolle, können nur sehr unsicher mit Hilfe von Lösungen in Phosphorsäure berechnet werden. Näheres hierüber im Zusammenhang mit der Beschreibung der Versuche über die Geschwindigkeit des Abbaus in Säuren. Es ist übrigens recht fraglich, ob die für Hydrat-Cellulose berechnete K_m -Konstante genau auch für native Cellulose gilt.

In Schweizer-Lösung erhält man mit nativen Cellulosen viel kleinere Molekulargewichte als in Phosphorsäure. Reine Hydrat-Cellulosen dagegen geben gut übereinstimmende Molekulargewichte in den beiden Lösungsmitteln. Man kann also durch gleichzeitige Molekulargewichts-Bestimmung sowohl in Phosphorsäure als in Schweizer-Lösung feststellen, ob eine Cellulose noch native Cellulose enthält oder nicht. Baumwolle einige Minuten in Salzsäure gelöst, wieder ausgefällt und gewaschen, gibt folgende Molekulargewichte:

Lösungsmittel:	Molekulargewicht:
Schweizer-Lösung	24600
Phosphorsäure	37700.

Wir schließen hieraus, daß die native Cellulose Valenzbindungen enthält, die in alkalischer viel schneller als in saurer Lösung aufgespalten werden.

Tabelle 3.

Die Abhängigkeit der spezifischen Viscosität von der Temperatur bei Cellulose und Cellulose-Derivaten verschiedenen Polymerisations-Grades in einigen Lösungsmitteln. Versuche bei 20.00° und 0.12° .

Cellulose oder Cellulose-Derivat	Lösungsmittel	Polymerisations-Grad d. Cellulose	$\eta_{sp} 20^\circ / \eta_{sp} 0^\circ$
Baumwolle	Phosphorsäure	unbekannt	0.855
Filtrierpapier	Phosphorsäure	969	0.842
Nitriertes Filtrierpapier..	Aceton	969	0.817
Diacetyl-cellulose (fraktion.)	Aceton	371	0.835
Diacetyl-cellulose (fraktion.)	Phosphorsäure	371	0.875
Trinitrat aus Filtrierpapier	Aceton	371	0.816
Trinitrat aus Cellulose ...	Aceton	19	0.883
Cellulose	Phosphorsäure	16	0.845
Mittelwert			0.846

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß für Cellulose in Phosphorsäure bei 0° gilt:

$$K_m = \frac{12.4 \times 10^{-4}}{0.846} = 14.7 \times 10^{-4}$$