

104. Alf af Ekenstam: Über das Verhalten der Cellulose in Mineralsäure-Lösungen, II. Mittel.: Kinetisches Studium des Abbaus der Cellulose in Säure-Lösungen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lund.]
(Eingegangen am 22. Januar 1936.)

In der vorhergehenden I. Mitteilung wurde beschrieben, daß Molekulargewichts-Bestimmungen an Cellulose in Säure-Lösungen nach der bekannten viscosimetrischen Methode von Staudinger ausgeführt werden können. Der Abbau der Cellulose kann auch nach der viscosimetrischen Methode kinetisch verfolgt werden. Ich habe die abfallende Viscosität von Cellulose-Lösungen gemessen und daraus das mittlere Molekulargewicht der Cellulose zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung berechnet. Die Geschwindigkeit des Cellulose-Abbaus kann durch Einsetzen der gefundenen Molekulargewichte in die unten abgeleitete Formel berechnet werden.

M = mittleres Mol.-Gew. der Cellulose zu Beginn des Versuches.

x = mittleres Mol.-Gew. der Cellulose nach der Zeit t.

m = mittleres Mol.-Gew. der Cellulose am Ende des Abbaus.

P = Anzahl aufspaltbare Bindungen zu Beginn des Versuches.

y = Anzahl aufgespaltene Bindungen pro mittlere Molekül-Kettenlänge nach der Zeit t.

$\frac{dy}{dt}$ = Aufgespaltene Bindungen im Molekül mittleren Molekulargewichts pro Zeiteinheit.

K = Konstante.

Nach der Zeit t sind (P-y-1) Bindungen von mittlerer Ketten-Länge noch vorhanden.

$$\frac{dy}{dt} = K(P-y-1) \dots\dots\dots (1)$$

$$P = \frac{M}{m} \dots\dots\dots (2) \qquad y = \frac{M}{x} - 1 \dots\dots\dots (3)$$

Werden (2) und (3) in (1) eingesetzt:

$$\frac{dy}{dt} = K \left(\frac{M}{m} - \frac{M}{x} \right) \dots\dots\dots (4)$$

Aus (3) wird erhalten:

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{M}{x^2} \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

Aus (4) und (5):

$$- \frac{M}{x^2} \frac{dx}{dt} = K \left(\frac{M}{m} - \frac{M}{x} \right) \qquad \frac{dx}{dt} = - \frac{K}{m} (x^2 - mx)$$

$$t = \int - \frac{m}{K} \frac{dx}{x^2 - mx} + \text{Konstant.}$$

Hieraus (wir führen M_t statt x ein):

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - \frac{m}{M}}{1 - \frac{m}{M_t}} \dots\dots\dots (6)$$

Entwickeln wir den Ausdruck auf der rechten Seite in der Formel (6) in einer unendlichen Reihe, so erhalten wir:

$$K = \frac{m M - M_t}{t M M_t} + \frac{m^2 M^2 - M_t^2}{t \cdot 2 M^2 \cdot M_t^2} + \frac{m^3 M^3 - M_t^3}{t \cdot 3 M^3 \cdot M_t^3} + \dots \quad (7)$$

Wenn wir uns im Anfang des Abbaus befinden und also M und M_t große Zahlen im Verhältnis zu m sind, braucht nur das erste Glied der Reihe (7) berücksichtigt zu werden. Die übrigen können vernachlässigt werden. Die Formel mit nur dem ersten Glied der Reihe ist schon in einer früheren Arbeit vom Verfasser¹⁾ als empirische Formel erwähnt worden. Es ist selbstverständlich, daß für diese Formel dieselben Einschränkungen gelten wie für die Staudingersche Formel.

K. Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeiter²⁾ haben den Abbau der Cellulose hauptsächlich in Schwefelsäure studiert. Sie haben dabei teils eine titrimetrische und teils eine polarimetrische Methode verwendet und übereinstimmende Werte mit den beiden Methoden erhalten. Die Auflösung der Cellulose in Schwefelsäure ist bedeutend einfacher als in Phosphorsäure, da die Abbau-Geschwindigkeit in der erstgenannten Säure etwa 200 Mal größer ist. Freudenberg hat vermutlich deshalb nicht so viel Wert auf die Technik der Auflösung der Cellulose gelegt. Die kleinen Trübungen, die er und seine Mitarbeiter in ihren Lösungen gehabt haben, dürften nur am Anfang der Versuche eine Rolle spielen.

Um den Abbau kinetisch zu studieren hat Freudenberg die Formel (8) aufgestellt:

$$P = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-a} \dots \dots \dots (8)$$

Hier wird $1-a$ durch folgende Formel berechnet:

$$1 - a = \frac{q_\infty - q_t}{q_\infty - q_0} \dots \dots \dots (9)$$

q_0 , q_t und q_∞ sind die von der neutralisierten Säure-Lösung verbrauchten Mengen Jod nach den Zeiten 0, t und ∞ .

Durch eine einfache Überlegung kann man die von Freudenberg aufgestellte Formel (8) in die von mir abgeleitete (6) verwandeln. Man kann nämlich sagen, daß die verschiedenen Ausdrücke für q in Formel (9) sog. Jodzahlen von M. Bergmann und Machemer³⁾ darstellen. Die Jodzahl einer abgebauten Cellulose ist nach diesen Verfassern umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Wir können hierdurch Freudenbergs Ausdruck für $1-a$ (9) verändern, wenn wir statt der Jodzahlen die in meiner Formel gebrauchten Molekulargewichte einführen:

$$1 - a = \frac{q_\infty - q_t}{q_\infty - q_0} = \frac{\frac{1}{m} - \frac{1}{M_t}}{\frac{1}{m} - \frac{1}{M}}$$

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

²⁾ K. Freudenberg u. G. Blomqvist, B. 68, 2070 [1935]. Siehe hier weitere Literatur.

³⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, B. 63, 316 [1930].

Auf diese Weise läßt sich die von Freudenberg aufgestellte Formel sehr leicht folgendermaßen verändern:

$$P = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - \frac{m}{M}}{1 - \frac{m}{M_t}} \quad \text{identisch mit} \quad \dots\dots\dots (6)$$

Wir sehen also, daß die von mir (6) und die von Freudenberg (8) aufgestellten Formeln identisch sind.

Die Kinetik des Abbaus der Cellulose verläuft recht verschieden je nachdem, ob eine native Cellulose oder eine Cellulose, der man die Bezeichnung Hydrat-Cellulose geben kann, verwendet wird.

Zuerst werden die Verhältnisse in Phosphorsäure beschrieben. Die Hydrat-Cellulose wird im Anfang mit konstanter Geschwindigkeit abgebaut. Wenn das Molekulargewicht sich einem Wert von einigen Tausend nähert, bemerkt man eine deutliche Veränderung der Abbau-Geschwindigkeit. Die nativen Cellulosen, wie Baumwolle, verhalten sich anders. Sie werden im Anfang kurz nach der Auflösung mit großer Geschwindigkeit abgebaut. Diese Geschwindigkeit nimmt aber bald ab und nähert sich allmählich der der Hydrat-Cellulose. Die untersuchten Hydrat-Cellulosen zeigen eine ganz kleine Abnahme der Abbau-Geschwindigkeit. Dies kann damit erklärt werden, daß die Präparate alle kleine Mengen nativer Cellulose enthalten.

Die Verhältnisse in Schwefelsäure sind ähnlich. Doch treten die Anfangs-Geschwindigkeiten nicht so deutlich hervor wie bei der Phosphorsäure, weil die anfängliche Abbau-Geschwindigkeit bei der Schwefelsäure etwa 200-mal größer ist als bei der Phosphorsäure. Bei der Hydrat-Cellulose wird mit Schwefelsäure keine konstante Geschwindigkeit im Anfang des Versuches beobachtet, sondern die Geschwindigkeit nimmt dauernd zu. Bei der nativen Cellulose nimmt die Geschwindigkeit im Anfang etwas größere Werte an als bei der Hydrat-Cellulose. Allmählich werden die Geschwindigkeiten für beide Cellulose-Sorten gleich groß. Es ist verständlich, daß die anfängliche Geschwindigkeit der nativen Cellulose recht lange einigermaßen konstant ist. Die frühere Behauptung des Verfassers, daß die Geschwindigkeits-Konstante der Cellulose der der Biose gleich sei, ist leicht verständlich. Die Behauptung hat aber, wie ersichtlich, einer näheren Überprüfung nicht stand halten können.

Freudenberg und Mitarbeiter haben, wie schon hervorgehoben, die Abbau-Geschwindigkeit in Schwefelsäure untersucht. Leider ist zu diesen Versuchen nur native Cellulose verwendet worden. Eine Übereinstimmung in der Größenordnung mit den von mir viscosimetrisch gefundenen Konstanten ist doch zu verzeichnen. Eigene Vergleichsversuche haben dies bestätigt. Zu der Änderung der Geschwindigkeits-Konstanten mit der Zeit haben Freudenberg und W. Kuhn eine theoretische Begründung gegeben. Wie unten klargelegt wird, kann diese Begründung nur für Hydrat-Cellulose gelten. Der Unterschied zwischen nativer Cellulose und Hydrat-Cellulose muß anders erklärt werden. Die kinetischen Messungen mit hochmolekularer Hydrat-Cellulose zeigen, daß diese Art von Cellulose nur eine einzige Art von mit Säuren aufspaltbaren Bindungen enthält. Wie man aus den Versuchen sowohl in Schwefelsäure-Lösung wie ganz be-

sonders in Phosphorsäure-Lösung ersieht, ist die anfängliche Zerfalls-Geschwindigkeit bei der nativen Cellulose viel größer als bei der Hydrat-Cellulose. Die nativen Cellulosen enthalten im allgemeinen viel größere Moleküle als die Hydrat-Cellulosen, denn Schätzungen bei der Baumwolle mit Hilfe der Abbau-Geschwindigkeiten geben Molekulargewichte von mindestens einer Million. Die große Abbau-Geschwindigkeit, die die native Cellulose zeigt, beweist, daß diese Cellulose außer der gewöhnlichen glucosidischen auch eine sehr viel schneller aufspaltbare Bindung enthält. Staudinger⁴⁾ hat im Anschluß an seine Arbeiten über Nitrate aus nativen Cellulosen die Vermutung ausgesprochen, daß die nativen Cellulosen auch ester-artige Bindungen enthalten.

Die Annahme von ester-artigen Bindungen ist gut vereinbar mit hier gefundenen Tatsachen. Solche Bindungen setzen Carboxylgruppen voraus. E. Schmidt und Mitarbeiter⁵⁾ haben auch Carboxylgruppen in der nativen Cellulose titrimetrisch festgestellt. Doch scheinen die gefundenen Mengen Carboxyl, im Hinblick auf die viscosimetrisch bestimmten Molekulargewichte, etwas zu hoch zu sein. Dies kann damit zusammenhängen, daß Endgruppen-Bestimmungen und die viscosimetrische Methode für ausgeprägt polydisperse Stoffe wie die Cellulose durchaus nicht dasselbe Molekulargewicht liefern, worauf Kraemer und Lansing⁶⁾ und etwas später Kern⁷⁾ aufmerksam gemacht haben.

Sehr genau ausgeführte Elementaranalysen an besonders gereinigten Cellulosen geben zu kleine C- und H-Werte, was mit der Carboxyl-Theorie übereinstimmt.

Beschreibung der Versuche.

Für die Berechnung der Geschwindigkeits-Konstanten der Abbau-Reaktion wurde die an anderer Stelle abgeleitete Formel:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - \frac{m}{M}}{1 - \frac{m}{M_t}}$$

verwendet. In diese geht eine Größe m ein, die das Molekulargewicht der Cellulose am Ende der Abbau-Reaktion bedeutet. Nach alter Auffassung sollte m dem Molekulargewicht der Glucose gleich sein. Weit getriebene Versuche in Säure-Lösungen sowohl mit Cellulose als auch mit Zucker zeigen, daß m vermutlich etwas höher liegt. Deswegen wurde $m = 240$ gewählt. Dieser Wert scheint annähernd richtig zu sein. Die genaue Bestimmung von m ist sehr schwierig und dürfte für diese Untersuchung von geringerer Bedeutung sein.

In den Tabellen bedeutet t die Zeit, die seit dem Auflösungs-Augenblick verflissen ist, K (ohne Index) bedeutet die mittlere Geschwindigkeits-Konstante beim Abbau; sie wird immer von dem obersten in der Tabelle angegebenen Wert berechnet.

4) H. Staudinger, Cellulosechemie **15**, 66 [1934].

5) E. Schmidt, M. Hecker, W. Jandebaur u. M. Atterer, B. **67**, 2037 [1934].

6) E. O. Kraemer u. W. D. Lansing, Journ. physical. Chem. **39**, 153 [1935]; Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1369 [1935].

7) W. Kern, B. **68**, 1439 [1935].

Versuche mit Phosphorsäure.

Für die unten beschriebenen Versuche wurden nur Ostwald-Viscosimeter verwendet.

Tabelle 1.

Abbau von Filtrierpapier in 13.64-m. Phosphorsäure. Temperatur 0.12° . $c = 0.001842$. $K_m = 14.7 \times 10^{-4}$.

t Ausfluß-Zeit		η_{sp}	M	K
Min.	Sek.			
420	137.6	0.3705	137 000	
4820	133.4	0.3285	121 000	0.052×10^{-6}
5960	132.5	0.320	118 000	0.051
7420	131.4	0.309	114 000	0.051
8840	130.4	0.300	111 000	0.049
10210	129.5	0.290	107 000	0.051
11720	128.6	0.281	104 000	0.049
13100	127.8	0.273	101 000	0.049
Lösungsmittel	100.4			

Tabelle 2.

Abbau von Filtrierpapier in 13.64-m. Phosphorsäure. Temperatur 20.00° . $c = 0.001842$. $K_m = 12.4 \times 10^{-4}$.

t Ausfluß-Zeit		η_{sp}	M	K
Min.	Sek.			
12	222.2	0.343	150 000	
44	220.5	0.332	145 000	1.7×10^{-6}
747	198.0	0.196	85 800	1.63
1400	189.4	0.1445	63 300	1.58
2170	184.0	0.112	49 000	1.53
2770	181.2	0.095	41 600	1.51
Lösungsmittel	165.5			

Tabelle 3.

Abbau von Cellulose aus fraktionierter Acetyl-cellulose in 13.42-m. Phosphorsäure. Temperatur 20.00° . Ausfluß-Zeit des Lösungsmittels: 148.0 Sek. $K_m = 12.4 \times 10^{-4}$.

t Min.	η_{sp}	M	K
265	0.311	55 000	
598	0.282	49 900	1.4×10^{-6}
1540	0.221	39 100	1.40
3640	0.151	26 700	1.40
4840	0.128	22 600	1.40
6070	0.111	19 600	1.39
7160	0.099	17 500	1.37
8560	0.087	15 400	1.36

Tabelle 4.

Abbau von gereinigter Baumwolle in 14.80-m. Phosphorsäure. Temperatur 0.12° . $c = 0.000665$. $K_m = 14.7 \times 10^{-4}$. Ausfluß-Zeit des Lösungsmittels: 658.0 Sek.

t Min.	η_{sp}	M	K
510	0.2010	206 000	
1340	0.1898	194 000	0.087×10^{-6}
2780	0.1740	178 000	0.080

Tabelle 5.

Abbau von gereinigter Baumwolle in 14.80-m. Phosphorsäure. Temperatur 20.00°. $c = 0.000665$. $K_m = 12.4 \times 10^{-4}$. Ausflußzeit des Lösungsmittels: 219.6 Sek.

t Min.	η_{sp}	M	K
15	0.1665	202000	
32	0.159	193000	4.0×10^{-6}
117	0.130	157500	3.30
380	0.090	109000	2.78
1060	0.051	62000	2.55
1480	0.041	49500	2.50
1810	0.036	43500	2.40
2740	0.027	33000	2.25

Extrahiert man die Baumwolle mit Phosphorsäure passender Konzentration, so daß die niedrig-molekularen Cellulosen entfernt wurden, so erhielt Verf. etwa 3-mal größere Anfangs-Werte von K für native Cellulose.

Versuche mit Schwefelsäure.

Es wurde eine 65.0-proz. Schwefelsäure gewählt. Bei der Berechnung des Molekulargewichtes der Cellulose wurden folgende K_m -Werte verwendet:

bei 20.00° $K_m = 13.9 \times 10^{-4}$, bei 0.12° $K_m = 16.5 \times 10^{-4}$.

K_m für Schwefelsäure-Lösung ist in ähnlicher Weise wie für Phosphorsäure-Lösung bestimmt (vgl. I. Mittel.).

Tabelle 6.

Abbau von gereinigter Baumwolle in Schwefelsäure. Temperatur 20.00°, $c = 0.01267$ (Auflösung bei 0°). Ausflußzeit des Lösungsmittels: 107.8 Sek.

t Min.	η_{sp}	M	K
50	0.501	28400	
56.6	0.391	22200	3.8×10^{-4}
62.9	0.319	18100	3.8
69.3	0.267	15200	3.8
75.15	0.236	13400	3.8
92.85	0.165	9370	4.0
173.3	0.068	3850	4.5
254	0.041	2350	4.9
318	0.031	1750	5.2
396	0.024	1350	5.4

Tabelle 7.

Abbau von Filtrierpapier in Schwefelsäure. Temperatur 20.00°, $c = 0.01324$ (Auflösung bei 0°). Ausflußzeit des Lösungsmittels: 116.6 Sek.

t Min.	η_{sp}	M	K
50	0.481	26100	
57.1	0.388	21100	3.2×10^{-4}
60.0	0.357	19400	3.2
72.0	0.269	14600	3.3
75.1	0.250	13600	3.4
93.1	0.184	10000	3.5
137	0.106	5760	3.8
168	0.081	4400	4.0
483	0.021	1150	5.2

Tabelle 8.

Abbau von gereinigter Baumwolle in Schwefelsäure. Temperatur 0.12°. $c = 0.0565$.
Ausflußzeit des Lösungsmittels: 1041.2 Sek.

t Min.	η_{sp}	M	K
240 (18°)	0.496	5320	
1500	0.371	3980	0.128×10^{-4}
4280	0.231	2480	0.139
7630	0.156	1670	0.148
11900	0.112	1200	0.152
13350	0.100	1070	0.158

Aktivierungswärme.

Aus den Anfangs-Werten von K für Filtrierpapier bei 20° bzw. 0° (Tabelle 1 und 2) kann die Aktivierungswärme q berechnet werden.

Wir finden $q = 27600$ Cal/Mol für Cellulose in Phosphorsäure. Die Aktionskonstante $\alpha = 6.10^{14}$.

Elementaranalyse.

(Die Analysen wurden unter Mitwirkung von Hrn. Egon Hansson ausgeführt.)

Die große Schwierigkeit bei der Ausführung von Elementaranalysen an Cellulose-Präparaten ist, daß diese im trocknen Zustand ungeheuer leicht Wasser aufnehmen. Es wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen. Die nach den allgemeinen Vorschriften unter ganz sauerstoff-freiem Stickstoff in verdünnter Natronlauge usw. gereinigten Präparate werden in luft-trocknem Zustand mehrere Monate in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Dann werden einige Proben nach Liebig verbrannt und mit einigen größeren Quantitäten werden Wasser-(Hochvakuum, P₂O₅, 60°) und Aschengehalt-Bestimmungen ausgeführt.

Baumwolle: Feuchtigkeit: 7.02%. Asche: 0.02%.

0.1205 g Sbst. (0.0089 g Feuchtigkeit): 0.1814 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 44.34, H 6.06.

Filtrierpapier: Feuchtigkeit: 3.19%. Asche: 0.27%.

0.1244 g Sbst. (0.0042 g Feuchtigkeit und Asche): 0.1956 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

Ber. C 44.43, H 6.22. Gef. C 44.39, H 6.11.