

ÜBER DIE UNTERSUCHUNG VON CELLULOSEREAKTIONEN MIT HILFE EINER ADSORPTIONSWAAGE

I. RUSZNÁK, GY. LÉVAI und M. TÓTH

Institut für Praktische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Vorgetragen auf der Jubiläums konferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958)

Im Laufe der Untersuchung der Celluloseoxydation mit NO_2 führten wir zur Klärung des Reaktionsmechanismus kinetische Messungen und Rechnungen durch. Die anfangs erhaltenen widersprechenden Ergebnisse ließen es als notwendig erscheinen, auch den, in der Reaktion beteiligten Adsorptionsvorgang zu studieren. Zu diesem Zweck diente eine mit einer Wolframspirale versehene und mit einer speziellen Hilfseinrichtung ergänzte Adsorptionswaage.

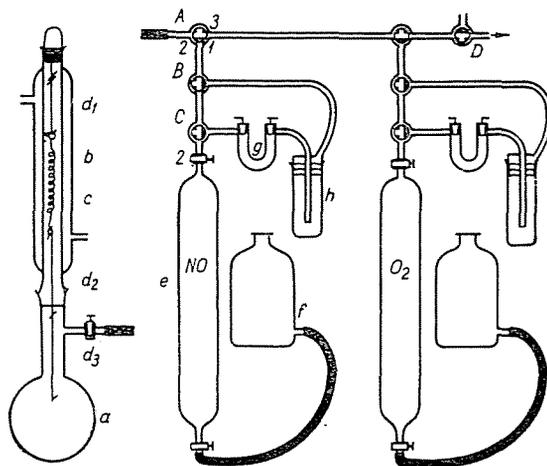


Abb. 1. Einrichtung für die Adsorptionsmessungen

Erläuterung der Zeichen :

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
| a = Reaktor | e = Gasbürette |
| b = Kühler | f = Niveaugefäß |
| c = Feder | g = U-Rohr mit CaCl_2 -Füllung |
| d_1, d_2, d_3 = Glaskapillaren | h = Waschgefäß mit Silikagelfüllung |
| | A, B, C, D = Dreivehgeahn |

Eine bekannte Menge der präparierten Cellulose wurde am tiefsten Punkt der an den Enden gebogenen Glaskapillaren befestigt, wobei die Temperatur des Reaktors und der Feder konstant gehalten wurde. Hierauf erfolgte das

Evakuieren des Reaktionsraumes. Sodann wurde aus den Gasbüretten im gewünschten Verhältnis NO und O₂ in das System eingesaugt. Der Feuchtigkeitsgehalt des entstandenen NO₂ konnte mit der Feuchtigkeit der ursprünglichen Komponenten geändert werden. Die günstigste Geschwindigkeit der Gasfüllung betrug 300 ml/min.

Die Dehnung der Feder wurde mittels eines Kathetometers nach Befestigung der Cellulose in dem System, sowie im Laufe der Adsorption und Oxydation abgelesen. Der Messung ging natürlich eine Kalibration voran, welche ergab, daß ein Skalenteil des Kathetometers einem Gewicht von 0,423 mg entsprach.

Nach beendeter Oxydation wurde das Gasgemisch abgesaugt, die Einrichtung zerlegt und nach den erforderlichen Spülungen der Karboxylgehalt der entstandenen Celluronsäure gemäß der etwas geänderten Methode von LÜDTKE bestimmt [1].

Weiterhin haben wir mit Hilfe der beschriebenen Einrichtung den Verlauf der Adsorption in Systemen aus regenerierter Cellulose und NO₂-haltigen Gasgemischen, ferner den Fortschritt der gleichzeitigen Celluloseoxydation untersucht. Besondere Aufmerksamkeit schenken wir der Klärung der Beteiligung des im System vorhandenen Wassers bzw. Wasserdampfes.

Zu allererst konnten wir feststellen, daß regenerierte Cellulose — innerhalb der Empfindlichkeitsgrenzen der Waage — weder trockenen Sauerstoff, noch NO adsorbiert. Die Wasseradsorption aus indifferenten Gasen konnte nachgewiesen, doch nicht eindeutig ausgewertet werden. Trockene Cellulose hingegen bindet die Feuchtigkeit der Luft in großem Maße.

Der Feuchtigkeitsgehalt des zugeführten Gases wurde durch Änderung des Wassergehaltes des NO geregelt.

Es wurde in dem auf Abb. 1 dargestellten System 0,162 g Cellulose (1 mmol Glycoseanhydrid) mit 1000 ml NO₂ (aus 500 ml O₂ und 1000 ml NO erhalten) bei 18° C 4 Stunden hindurch oxydiert. Diese Mengen entsprechen dem Verhältnis 42 mol NO₂ : 1 mol Glycoseanhydrid und erzeugen im Reaktor die Konzentration 1,92 NO₂/l. Den gesamten Feuchtigkeitsgehalt des Systems haben wir zwischen den Grenzen 0—41,2 mg variiert.

Wird die zehnmünütlich, später stündlich abgelesene Gewichtszunahme graphisch dargestellt, so erhalten wir, abhängig vom Wassergehalt des Systems, die auf Abb. 2 dargestellten drei verschiedenen Kurventypen.

Bei der Prüfung des Zusammenhanges zwischen dem Verlauf der Kurven und des Feuchtigkeitsgehaltes konnte festgestellt werden, daß den Kurven vom Typus I ein großer, dem Typus III ein kleiner Feuchtigkeitsgehalt entspricht; die Kurven vom Typus II erhielten wir bei mittleren Wassergehalten. Der gesamte Wassergehalt betrug bei den Kurven I 29,6, im Falle II 24,9, bei III 20,0 mg; diese Durchschnittswerte wurden aus sämtlichen Meßergebnissen berechnet. In welchem Maße die beiden Reaktionskomponenten (die

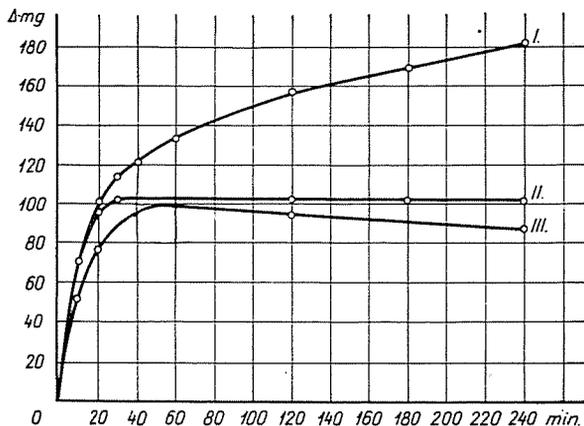


Abb. 2. Verschiedene Typen der Adsorptionskurven

Cellulose bzw. das Gasgemisch) bei der Zuführung des Wassers in das System beteiligt sind, ist hierbei von keiner Bedeutung. Ferner konnte beobachtet werden, daß sich das Maß sowie die Geschwindigkeit der Gewichtszunahme mit Zunahme der Feuchtigkeit erhöht.

Den Zusammenhang zwischen dem COOH-Gehalt der durch Oxydation erhaltenen Celluronsäure und dem Wassergehalt des Systems stellt Abb. 3 dar.

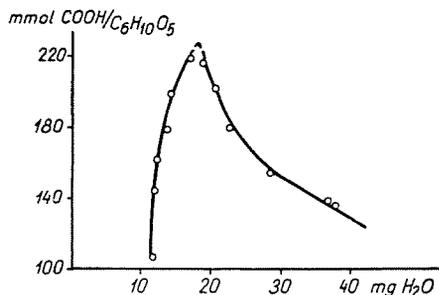


Abb. 3. Änderung des COOH-Gehaltes der Celluronsäure in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Systems

Abb. 3 zeigt bei 18 mg Gesamtwassergehalt ein auffallend scharfes Maximum, welches umsomehr Aufmerksamkeit verdient, da es eben dem Verhältnis 1 mmol Glycoseanhydrid : 1 mmol Wasser entspricht und unter den gegebenen Verhältnissen offenbar das Optimum der Cellulosequellung und zugleich das Maximum der Reaktionsfähigkeit sichert. Hieraus folgt die Tatsache, daß der Vorgang durch den Wassergehalt erst gefördert, bei größeren Werten aber behindert wird.

Wird die Oxydation, unter sonst gleichen Bedingungen, bei 50° C durchgeführt, und die Gewichtszunahme als die Funktion der Zeit aufgetragen,

so erhalten wir Kurven, welche dem, einem Grenzwert zustrebenden Typus II ähnlich verlaufen, doch den stets wachsenden Charakter der Kurven I zeigen. Die absoluten Werte der Gewichtszunahme sowie die COOH-Gehalte liegen niedriger, als die bei 18° C erhaltenen entsprechenden Größen. Hieraus erhellt, daß der wesentliche Teil des Vorganges als eine physikalische Adsorption betrachtet werden kann. Die Adsorption, als ein, der Oxydation vorangehender Teilvorgang, spielt in der ganzen Reaktion eine wichtige Rolle. Dies ist daraus ersichtlich, daß sich mit steigender Temperatur, die den eigentlichen Oxydationsvorgang günstig beeinflusst, der COOH-Gehalt vermindert, offenbar infolge der durch die Temperaturerhöhung bekanntlich zurückgedrängten Adsorption.

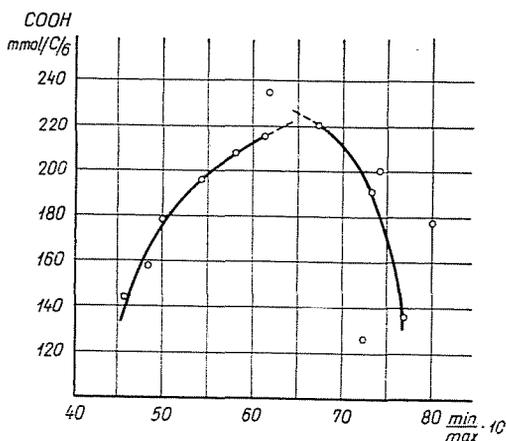


Abb. 4. Zusammenhang zwischen dem COOH-Gehalt und der Gewichtszunahme nach dem Absaugen (in Prozenten des während der Reaktion beobachteten Maximums ausgedrückt)

Nach der Oxydation wurde das System 30 Minuten hindurch abgesaugt und die anfangs rasche, später sich einem Grenzwert nähernde Gewichtsabnahme gemessen. Prüft man nun den Zusammenhang zwischen dem COOH-Gehalt der Celluronsäure und der Gewichtszunahme des nach dem Absaugen noch vorhandenen Restes (in Prozenten der maximalen Gewichtszunahme ausgedrückt), so erhält man die auf Abb. 4 dargestellte Kurve, die ein Maximum durchläuft.

Merkwürdigerweise hat sich die Streuung der Punkte auf Abb. 4 davon abhängig erwiesen, aus welchem Kurventypus sie berechnet wurden. Die größte Streuung zeigten die Punkte der Kurven vom Typus III, während diejenigen vom Typus II die Kurve überall berührten. Die Erklärung dieser Erscheinung ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die Abszisse der Abb. 4 die Resultante des Gleichgewichtszustandes darstellt, wofür die Punkte der Kurven vom Typus II (mit dem Grenzwert) mit den berechneten Werten

übereinstimmende, die beiden anderen Kurven aber abweichende Punkte lieferten.

Werden diese Resultate mit den Ergebnissen der — hier nicht ausführlich behandelten — reaktionskinetischen Messungen ergänzt, so kann festgestellt werden, daß die Oxydation der Cellulose durch NO_2 aus drei Stufen besteht, als deren erste die Adsorption des NO_2 an der Cellulose, als zweite die Bildung einer intermediären Substanz, als dritte die eigentliche Oxydation der Cellulose, die Bildung der Celluronsäure betrachtet werden kann.

Zusammenfassung

Es wurde die bedeutende Rolle der Adsorption in der Celluloseoxydation durch NO_2 festgestellt. Zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt des Systems und der beobachteten Gewichtszunahme zeigte sich bei den Messungen mit der Adsorptionswaage ein Zusammenhang: der erreichte COOH -Gehalt durchläuft, als die Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes, ein Maximum. Die Ergebnisse tragen zur Klärung des zusammengesetzten Reaktionsmechanismus der Celluloseoxydation mittels NO_2 bei.

Literatur

1. LÜDTKE, M.: Z. angew. Chemie 41, 650 (1935).

I. RUSZNÁK
GY. LÉVAY
M. TÓTH } Budapest XI., Egly József u. 20—22, Ungarn.