6.1
10

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLICATIONS FROM THE TECHNICAL UNIVERSITY OF ESTONIA AT TALLINN
Series A № 10 (September 1939)

Kalorimeetrilisi katseid tselluloosi hüdrolüüsi kohta

Zusammenfassung:

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE HYDROLYSE VON ZELLULOSE

EERO RANNAK

TALLINN

Ep. 6.1

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLICATIONS FROM THE TECHNICAL UNIVERSITY OF ESTONIA AT TALLINN
Series A № 10 (September 1939)

Kalorimeetrilisi katseid tselluloosi hüdrolüüsi kohta

Zusammenfassung:

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE HYDROLYSE VON ZELLULOSE

EERO RANNAK

Ep. 503
E 16030.
ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

TALLINN

Publications from the Technical University of Estonia at Tallinn, Series A № 10
September 1939.

E. 16030.

K. Mattieseni trükikoda o./ü., Tartu, 1939.

I. Sissejuhatus. *)

Juba 1819. a. õnnestus Braconnot'l (1) kontsentritud väävelhappe mõjul hüdrolüüsida tselluloosi suhkruks. Hüdrolüüsi produkti nimetas Braconnot ilma pikemata viinamarjasuhkruks, saades ligikaudu teoreetilise saagise.

Produkti puhtuse kohta avaldati hiljem õigusega kahtlust, kuna järgnevate uurijate katsetel ei saadud nii suurt suhkrusaagist.

Aastakümneid hiljem, 1883. a. Flechsig (2, 6) uuris põhjalikult tselluloosi hüdrolüüsi väävelhappe abil, kusjuures tekkiv suhkur juba täie kindlusega nimetati glükoosiks. Flechsig lahustas külmalt 72%-ses väävelhappes tselluloosi, laskis lahul teatud aeg seista, lahjendas veega ja keetis siis reaktsioonisegu suuremolekuliliste hüdrolüüsiproduktide üleviimiseks glükoosiks.

Kuigi Bergiuse (2) järele süsteemi $HCl + H_2O$ absortsiooni- ja aururõhukõverad ei näita hüppelisi muutusi, omab soolhape siiski üle 39%-se kanguse juures tähelepandava omaduse, nimelt lahustada tselluloosi.

Selle huvitava tähelepaneku tegi A. Béchamp juba 1856. a., kuid alles 1913. a. avaldasid R. Willstätter ja L. Zechmeister (3) põhjalikuma uurimuse tselluloosi hüdrolüüsi kohta kontsentritud soolhappe mõjul. Nemad tegid kindlaks, et harilik kontsentritud soolhape, erikaaluga 1.19 ei mõju märgatavalt tselluloosile, kuna aga 1.196 erikaaluga happe mõjul puuvillakiud želatineeruvad.

---

*) Käesoleva töö katseline osa on sooritatud Helsingi Ülikooli propedeutilise keemia laboratooriumis 1937. aastal.

Heade töötamisevõimaluste loomise ja suure huviga kaasaaitamise eest töötamisel, avaldan tõsist tänu mainitud laboratooriumi juhatajale prof. dr. Yrjö Kauko'le.

Ühtlasi on mul häämeel siinkohal meelde tuletada dekaan prof. dr. J. Kopwillem'i kaasabi ja vastutulekut, millega võimaldus töö algamine ja tulemuste teoreetiline läbitöötamine.

Kauko ja Erma (4) leidsid mitmesuguse kontsentratsiooniga soolhapetes lahustuvate tselluloosi hulkade põhjal, et soolhape erikaaluga 1.197 on piiriks, millest kangem hape lahustab tselluloosi ja nõrgem ei lahusta.

Willstätter'i ja Zechmeister'i (3) järele erikaaluga 1.204 soolhappes lahustub puuvill ehk filtripaber juba ühe minuti jooksul. Oma töös autorid ütlevad: „Esialgu puuvill želatineerub, siis tekib gaasimullidest vähe sogastunud viskoosne lahu, mis umbes veerand tunni kestel vedelaks muutub." Soolhappes erikaaluga 1.204 lahustab 7% tselluloosi ja soolhappes erikaaluga 1.212 juba 15%. Saadud tselluloosi lahule 30 kuni 45 min. jooksul vett juurde lisades, sadeneb tselluloos väliselt muutumatuna, ilma et lahusse jääks Fehlingi-lahu redutseerivaid aineid. Pikema aja vältel, mis oleneb temperatuurist, toimub soolhappes lahustunud tselluloosi hüdrolüüs suhkruks; 15°C juures hüdrolüüsub 1 g kuiva tselluloosi 100 ccm soolhappes erikaaluga 1.209 (39.9%HCI) 22 tunni jooksul 1.07 grammiks glükoosiks.

Bergiuse järele tselluloosi (2) lahustudes soolhappes ei toimu kohe hüdrolüüs glükoosiks, vaid lahuses leiduvad süsivesikud esinevad algul tselluloosile ligidal seisvate kompleksidena. Happe mõjul tselluloosi molekulid lagunevad väiksemateks, liitudes ühtlasi vajaliku hulga veega.

Suurema kontsentratsiooniga tselluloosi lahude puhul on Hägglund'i järele hüdrolüüsi lõpp-produktiks suhkruliik, mille reduktsioonivõime on vähem ja polarisatsioonivõime suurem kui glükoosil; see suhkruliik on võrreldav isomaltoosiga, mis E. Fischeri katsetel tekkis kontsentritud soolhappe mõjul glükoosist. Kui reaktsioonisegu lõpuks lahjendada veega ja soojendada, siis hüdrolüüsub mainitud suhkur kiiresti glükoosiks, mille reduktsiooni- ja polarisatsioonivõimed on normaalsed.

Kauko ja Lange (5) on 1 gramm tselluloosi ühes 10 ccm veega küllastanud HCl-gaasiga 13°C juures ja jälginud hüdrolüüsi. Reduktsiooni-võime mõõtmiste kaudu nemad leidsid selle saavutavat maksimumi 40 t. jooksul.

Soolhappe mõjul toimuva tselluloosi hüdrolüüsi, mille Heuser (6) nimetas klorolüüsiks (Chlorolyse), uurimine on soodustavalt mõjunud tselluloosi keemilise ehituse selgitamisele ja teisest küljest tselluloosikeemia areng on võimaldanud klorolüüsi paremat tundmist ja ka tööstusse rakendamist.

Karreri (7) kokkuvõtte järele on parimate katsekorralduste

juures tselluloosist võimalik saada hüdrolüüsi teel 90—95% glükoosi; suuremat saagist ei või ka puhta polüsahhariidi puhul oodata, arvestades eksperimentaalseid raskusi. Samuti ei ole leitud tselluloosi hüdrolüüsil peale glükoosi ühtegi teist monoosi, nii et Karreri arvates kahtluseta võib tselluloosi, $(C_6H_{10}O_5)n$, pidada glükoosi $C_6H_{12}O_6$ polümerisatsiooni produktiks.

Kauko ja Erma (4) määrasid tselluloosi ja glükoosi poolt 0° C t-l absorbeeritava HCl-i hulga, kusjuures reaktsioonisegu koosnes ühest grammist tselluloosist ehk vastavast hulgast glükoosist, ühest kuni kahest grammist veest ja kloorvesinikgaasist reaktsioonisegu küllastamiseks. Kloorvesiniku absorbimine reaktsioonisegu poolt kestis mitu päeva ja oli arvatavasti seoses segus toimuva reaktsiooniga. Nemad püstitasid hüpoteesi hüdrolüüsil tselluloosi ja HCl-i liitühendi (estri) tekkimise kohta, mis on lahustuv kontsentritud soolhappes.

Olavi Irjala (8) on kalorimeetriliselt jälginud tselluloosi hüdrolüüsi 0° C juures, määrates kontsentritud soolhappe tselluloosile toime termoefektiks 48.00 tunni jooksul $+31.0 \pm 0.2$ kalorit ühe tselluloosi grammi kohta.

Irjala tööd ligemalt tundma õppides, selgus, et tema katsekorraldus ei olnud otstarbekohane, kuna selle juures reaktsiooni alates sattus kontsentritud soolhappega ühendusse peale tselluloosi ka teatud hulk õhku ja vett. Viimased, kokku puutudes kontsentritud soolhappega, annavad aga termoefekti. Irjala seda viimast ei ole arvestanud.

Käesolevas töös on määratud soojusehulke, mis avalduvad küllastatud soolhappe reageerimisel tselluloosiga 0° C temperatuuril ja reaktsioonisegu kloorvesinikgaasiga järelküllastamisel, kusjuures on kõrvaldatud eelpoolmainitud meetodi viga. Selleks on aparatuuris käesolevateks katseteks tehtud vajalikud muudatused.

Sama muudetud seadeldise abil on käesolevas töös veel kalorimeetriliselt jälgitud küllastatud soolhappe ja reaktsioonisegu kloorvesinikgaasiga järelküllastuse mõju glükoosile 0°C juures, HCl-gaasi mõju tselluloosile ja vee mõju kuivale tselluloosile.

Mainitud töökava teostamiseks sooritati kolmteistkümmend katset Bunseni jääkalorimeetri abil.

Esimese katse sihiks oli kalorimeetri näitamiste stabiilsuse tundmaõppimine.

Teine ja kolmas katse selgitasid kontsentritud soolhappe toimet tselluloosile ja HCl-gaasiga järelküllastuse mõju reaktsioonisegule, kusjuures ka reaktsiooniruumis olev õhk ja niiskus võtsid reaktsioonist osa.

Neljas katse on korraldatud ilma tselluloosi reaktsioonist osavõtuta, kahe eelmise katse sooritamisel kasutatud seade reaktsiooniruumis oleva õhu ja niiskuse mõju kontsentritud soolhappele kindlaksmääramiseks.

Katsetel 5—7 on jälgitud kontsentritud soolhappe toimet tselluloosile ja HCl-gaasiga järelküllastuse mõju reaktsioonisegule, võimalikult vähese õhu reaktsioonist osavõtul ja hoopis ilma kõrvalise niiskuseta.

Kaheksas katse teostati ilma tselluloosita, katsete 5—7 tingimustel „reaktsioonist" osavõtva õhu toimel avalduva soojusefekti määramiseks.

Üheksas ja kümnes katse on korraldatud küllastatud soolhappe reageerimisel glükoosiga ja reaktsioonisegu HCl-gaasiga järelküllastamisel avalduvate soojusefektide jälgimiseks.

Üheteistkümnendal katsel määrati vee mõjul tselluloosi tursumisel avalduvaid soojusefekte.

Kahe- ja kolmeteistkümnendal katsel jälgiti kalorimeetriliselt kloorvesinikgaasi toimet kuivale tselluloosile.

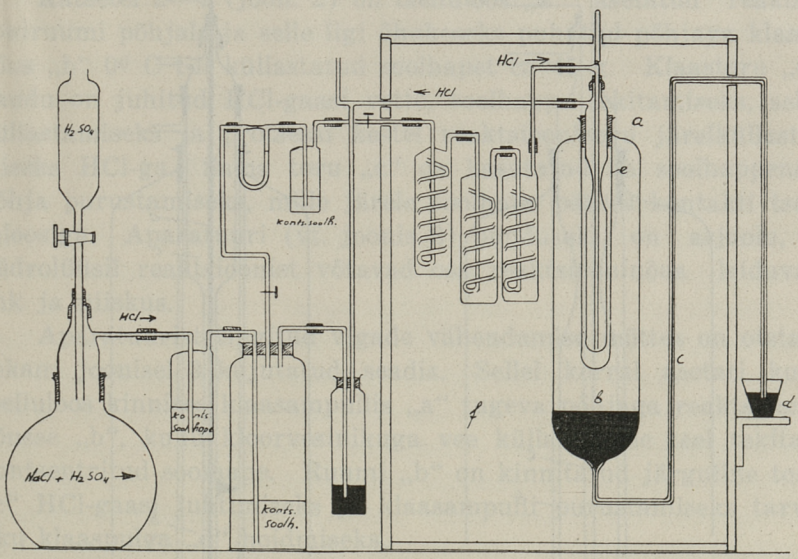
II. Katseline osa.

A. Aparatuur ja katsete korraldus.

Katsetel on kasutatud Bunseni jääkalorimeetrit (9), protsessidel avalduvate soojusemuutuste mõõtmiseks. Kalorimeetri töötamiseviis selgub jooniselt 1. Umbes liitrine ruum „b" on täidetud destillitud veega ja elavhõbedaga; viimane täidab (kuivalt) ka kapillaari „c", mille kaudu mainitud kinnine ruum on vahenditult ühenduses elavhõbedaga portselankausis „d". Reaktsiooniruumi moodustava klaastoru „e" ümber tekitatakse tugev jääkord, lastes selleks torus aurata söehappe-lund. Kogu kalorimeeter asetatakse statiivi külge kinnitatult kasti „f", jää sisse.

Soojusehulga mõõtmine jääkalorimeetri abil põhjeneb asjaolul, et jää ja vesi omavad erinevaid erimahte. Kui reaktsiooni-

ruumis avaldub positiivne soojuseefekt, siis sulab vastav hulk jääd reaktsiooniruumi seina välispinnal. Sellega ühenduses kahaneb ruumi „b" täitva aine maht, sest sulamisel tekkinud vee



Joon. 1. a — jääkolorimeeter, b — kalorimeetri suletud ruum, c — kapillaar, d— elavhõbedaga portselaankauss, e — reaktsiooninõu, f — jääkast

maht on väiksem sama massi jää mahust ja atmosfäärirõhk surub nõust „d" vastava hulga elavhõbedat ruumi „b". Negatiivse soojuseefekti puhul suureneb reaktsiooniruumi välisseintel jää hulk, millega käib kaasas ruumala suurenemine ruumis „b" ja vastava elavhõbeda hulga surumine nõusse „d".

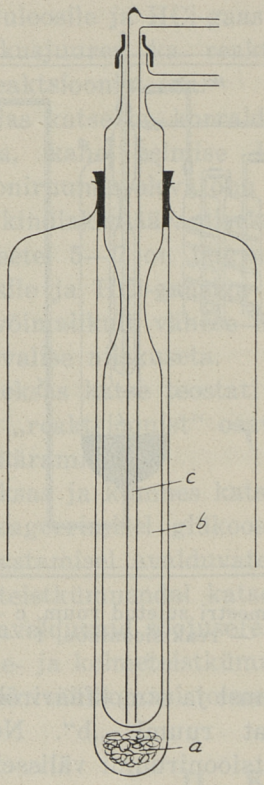
Küsimuses, kui suur elavhõbeda kaalumuutus nõus „d" vastab teatavale soojuseefektile reaktsiooniruumis, erinevad saadud andmed, mis seletatav paratamatute katsevigadega.

Ostwald-Luther (9, lk. 468) on esitanud vastavuse, 1 kal.=15.464 mg Hg, mis saadud jää sulamissoojusest ja kontraktsioonist arvutamise teel. Otsese võrdluse kaudu aga leidis Griffiths, et 1 kal. = 15.486 mg Hg.

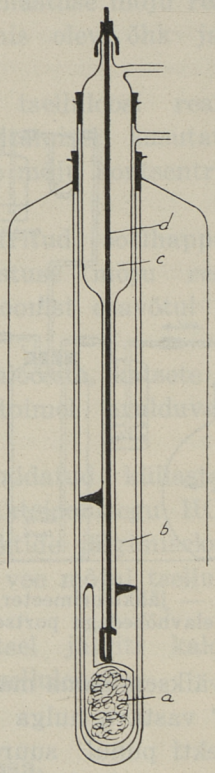
Arvutustes käesolevas töös on võetud diferents 15.486 mg Hg vastavaks 1 kalorilisele soojuseefektile. Katsetel avaldunud soojuseefektid määrati üksikutele ajaelementidele, elavhõbedaga nõu „d" kaalu diferentside abil.

Jääkalorimeeter omas kaks elavhõbeda nõud („d") soojuse-

efektide määramiseks katsetel. Kaalutult nõuga „d“ elavhõbe asetati kontakti jääkalorimeetri kapilaari „c“ elavhõbeda niidiga. Ajaelemendi lõpul vahetati elavhõbeda nõu teise samasuguse kaa-



Joon. 2. a — tselluloos, b — klaasnõu kontsentritud soolhappega, c — klaastoru HCl-gaasi juhtimiseks ja b-põhja purustamiseks.



Joon. 3. a — klaasampull tselluloosiga, b — reaktsiooniruum, c — kl.-toru HCl-i juhtimiseks, d — klaaspulk.

lutud nõu vastu ja kaaluti esimene nõu. Ajaelemendi pikkuseks, mille algul ja lõpul teostati elavhõbeda nõude kaalumist, võeti tavaliselt 15 minutit. Erijuhtudel oli ajaelement lühem või märksa pikem.

Katsed 2—4 on teostatud seadisega, nagu see kujutatud joonisel 2, mille juures reaktsioonist võtavad osa reaktsiooniruumis leiduvad õhk ja niiskus, raskesti kontrollitaval hulgal.

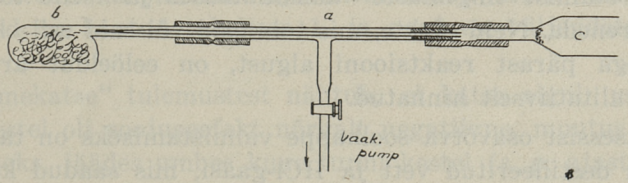
Katsed 5—13 on läbi viidud joonisel 3 kujutatud seadisega,

milline võimaldab teostada hüdrolüüsi katseid minimaalse ja seejuures enamvähem täpselt kontrollitava õhu hulga osavõtul ja hoopis ilma niiskuseta.

Katsetel 2—4 (joon. 2) on tselluloos „a" asetatud reaktsiooniruumi põhjale ja selle ligi õhukeseks puhutud põhjaga klaasnõus „b" 0° C t-il küllastatud soolhapet ca 45 g. Klaastoru „c" kaudu on juhitud HCl-gaasi vette, soolhappe tekitamiseks, selle küllastamiseks ja protsessi kestel reaktsioonisegu järelküllastamiseks HCl-ga. Sama toru „c" on kasutatud ka soolhappenõu põhja purustamiseks, mille järele soolhape pääses kontakti tselluloosiga. Aparatuuri (vt. joonis 2) puuduseks on asjaolu, et hüdrolüüsil reaktsioonist võtavad osa reaktsiooninõus leiduvad õhk ja niiskus.

Aparatuurist tingitud vigade vähendamise mõttes on otstarbekam joonisel 3 kujutatud seadis. Sellel korral asetati kuiv tselluloos kinnises klaasampullis „a" tugeva põhjaga reaktsiooninõusse „b", kuhu kloorvesinikuga vee küllastamise teel tekitati kontsentritud soolhape. Ruumi „b" on kinnitatud järguline toru „c" HCl-gaasi juhtimiseks ja klaasampulli purustamiseks tarviliku klaaspulga „d" hoidmiseks.

Tselluloosi kuivatamiseks „vaakuumis" 90—105° C j. on



Joon. 4. a T-toru, b klaasampull tselluloosiga, c toru naatronlubja ja kaltsiumkloriidiga.

kasutatud joonisel 4 kujutatud seadist. „T"-toru „a" oli ühendatud ühest otsast klaasampulliga, milles asetses tselluloos, teisest otsast kahe meetri pikkuse natronlubja ja kaltsiumkloriidi toruga. Külgtoru kaudu tekitati süsteemis „vaakuumit" veepumba abil. Kuiv õhk natronlubja torust liikus kapillaari kaudu tselluloosi juure, kust niiskust kaasa võttes lahkus külgtoru kaudu. Klaasampull, konstantse kaalu saavutades, sulatati kinni evakueeritult.

Protsessiks vajaliku kloorvesinik-gaasi valmistamiseks tilgutati väävelhapet soolhappega niisutatud naatriumkloriidile.

Tekkinud HCl-gaasi pesti kontsentritud soolhappega. Kloorvesinik-gaasi voolukiiruse jälgimiseks kasutati ventuuritoru ja ühtlase kiirusega voolu saamiseks elavhõbeda ventiili.

Eelpool, lk. 7, aluseks võetud side soojuseefekti ja elavhõbeda kaalu diferentsi vahel annab suhte, mille järele 0.0065 kalorit vastavad 0.1 mg Hg-diferentsile, millise täpsusega teostati kaalumist. Vaatamata kaalumisest tuletuvale suurele täpsusele esines siiski ajaühikul mõõdetud soojushulkade erinevus keskmisest väärtusest üksikutel juhtudel kuni ±0.9 kal., nagu selgub tabelist ja graafikust 1.

Tavaliselt on erinevus kuni ±0.4 kal. Selle kõikuvuse põhjustas asjaolu, et elavhõbeda nõude vahetamisel kapilaartoru all elavhõbeda niit ei katke alati ühel ja samal kohal. Tuleb aga arvestada sellega, et elavhõbeda niidi erinevatel kohtadel katkemisest tingitud vead saavad tasandatud vastassuunaliste vigade läbi.

Katsetel on reaktsioone alatud niisuguste mõõtmiste järele, mis erinevad keskmistest võimalikult vähe; samuti on seda asjaolu peetud silmas soojuseefektide arvutamisel ja nende lõpu määramisel. Selle ettevaatuse tulemusena ei saa kalorimeetrist tingitud viga suurem olla kui ±0.3 kal. Kui aga katse kestus kujuneb pikemaks kui 5 tundi, siis ei saa enam kindel olla kalorimeetri töötamise tingimuste konstantsuses ja selle tõttu võib viga suureneda. Neid efekte, mis toimusid või said esile kutsutud palju aega pärast reaktsiooni algust, on eelöeldut arvestades ainult kvalitatiivselt hinnatud.

Protsessist osavõtva soolhappe valmistamiseks on tarvitatud harilikku destilleeritud vett ja HCl-gaasi, mis saadud keedusoolast kontsentritud väävelhappe D.A.B.6 mõjul ja pestud kontsentritud soolhappega.

Tselluloosina on tarvitatud Schleicher-Schüll filtripaberit nr. 589 ja glükoosina I.O. Riedel-Ede Haen A/G produkti „Traubenzucker (Glukose) chem. rein, wasserfrei, D.A.B.6".

Iga katse kohta on koostatud mõõtmiste tulemuste tabelid ja neile vastavad graafikud.

Tabelites sisaldavad horisontaalread andmeid üksikute mõõtmiste kohta aegadel, mis märgitud vasakult esimesel püstreal, „aeg t." all. Teisel püstreal pealkirja all „aja dif. min." on märgitud minutites aja diferents kahe mõõtmise vahel, arvates eelmisest mõõtmisest. Kolmandas püstreas, pealkirja all „kal. dif. 15

min.“ on märgitud reaktsioonisegu soojuseefekt *) kalorites eelnenud 15 minuti s. o. ajaelemendi kohta, kusjuures 15-minutist pikema mõõtmiste vaheaja puhul on võetud sellel ajavahemikul keskmine soojuseefekt iga 15 minuti kohta.

Märkus „reaktsioon algas“ tähendab, et sel momendil on klaastoru põhi või ampull purustatud, ja sellega reageerivad ained omavahel viidud ühendusse.

Tabelite andmed on väljendatud graafikutes. Graafikutes on kantud horisontaalteljele aeg tabelite esimesest püstreast ja püsttelje kalorite arv tabelite kolmandalt püstrealt.

Tabelid ja graafikud kannavad katsete järjekorra numbreid.

B. Katsed.

Käesolevas töös on sooritatud järgmised 13 katset.

K a t s e 1. Katse on korraldatud kalorimeetri „ülalpidamise“ tundmaõppimiseks „pimekatsel“. Jälgiti elavhõbeda kaalumuutusi nõus „d“ (vt. joonis 1, lk. 7), kalorimeetri harilikul viisil jäässe pakitult, kuid tühja reaktsiooniruumi korral. Selles ruumis ei tekitatud mingit soojuseefekti. Elavhõbeda kaalumuutusi nõus „d“ määrati harilikult iga 15 minuti järele, või erijuhtudel ka pikemate ajavahemikkude järele. Määramiste tulemused on kantud tabelisse 1, ja need on väljendatud graafikus 1.

„Pimekatse“ tulemustest nähtub, et katse algul, umbes 26 tunni kestel oli soojuseefekt nõrgalt negatiivne, muutus aga siis positiivseks, jäädes umbes kuue tunni kestel (s. o. ajast 26 kuni 31) enamvähem stabiilseks, kuid tõusis lõpus märksa.

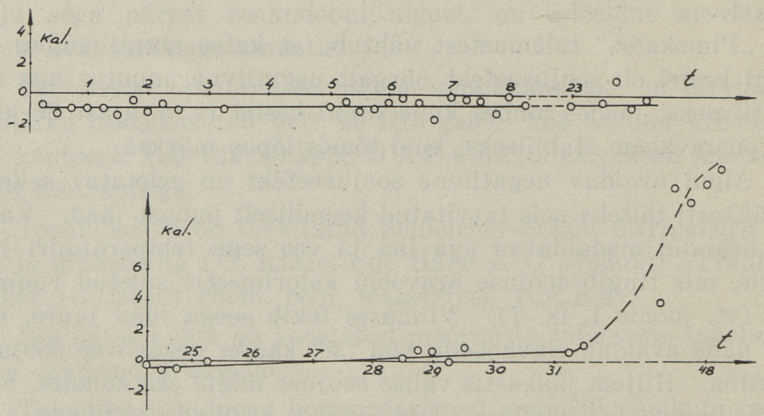
Algul avalduv negatiivne soojuseefekt on seletatav sellega, et jääkasti täiteks pole tarvitatud keemiliselt puhast jääd. Vähesed lisandid madaldavad aga jää ja vee segu temperatuuri jääkastis, mis tingib soojuse äravoolu kalorimeetri suletud ruumist „b“ (vt. joonis 1, lk. 7). Viimases tekib seega jääd juure, milline nähe avaldub elavhõbeda nõu „d“ kaudu negatiivse soojuseefektina. Hiljem jääkastis välise soojuse mõjul jää sulades, hakkab väline soojus, jääkasti alumisse ossa tekkiva vee kaudu, tungima kalorimeetri suletud ruumi „b“, sulatades seal jääd. Vii-

*) Positiivse soojuseefektina on märgitud reaktsioonisegust lahkunud soojushulk ja negatiivsena reaktsioonisegu poolt absorbitud soojushulk.

Tabel 1.

Kalorimeetri „käik".

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
0.—			
.15	15	—0.72	
.30	„	—1.29	
.45	„	—0.93	
1.—	„	—0.94	
	„	—0.94	
	„	—1.34	
	„	—0.40	
2.—	„	—1.21	
	„	—0.40	
	„	—1.04	
3.15	3×15	—0.94	
5.—	7×15	—0.81	
	15	—0.48	
	„	—1.08	
	„	—0.92	
6.—	„	—0.50	
	„	—0.19	
	„	—0.53	
	„	—1.59	
7.—	„	—0.09	
	„	—0.26	
	„	—0.30	
	„	—1.20	
8.—	15	—0.10	
	„	—0.62	
23.—	59×15	—0.67	
	15	—0.43	
	„	+1.03	
	„	—0.82	
24.—	„	—0.19	
	„	—0.31	
	„	—0.71	
	„	—0.66	
25.15	2×15	—0.06	
	13×15	+0.18	
	15	+0.73	
29.—	„	+0.68	
	„	—0.01	
	„	+0.91	
31.15	7×15	+0.61	
	15	+1.09	
47.15	63×15	+3.93	
	15	+11.60	
	„	+10.62	
48.—	„	+11.77	
	„	+12.76	



Graafik 1. Kalorimeetri „käik".

mane asjaolu avaldub elavhõbeda nõu „d" kaudu positiivse soojuseefektina, käesoleval katsel alates umbes 26-st tunnist.

„Pimekatsel" tähelepandud efektid ei oma iseloomu, mis või-

maldaks korrektuuride tegemist järgnevatel katsetel. Küll aga tõendab kõneall olev katse kalorimeetri näitamiste stabiilsust ja ühesuunalisust ühe katse kestusel.

Edaspidiste katsete korral on kalorimeetri pakke jää hulka suurendatud, mille tõttu kalorimeetri stabiilsuse perioodi kestus veelgi suurenes.

K a t s e 2. Katsel on õhukuiva tselluloosiga ühendusse viidud 0° C t-l kontsentritud soolhape ja reaktsioonisegu hiljem küllastatud HCl-gaasiga, joonistel 1 ja 2 näidatud seadeldiste abil. Reaktsiooninõu põhjale asetati 2.1025 g tselluloosi (vt. joonis 2, „a"), mis sisaldas kuiva tselluloosi 1.9888 g ja niiskust 0.1137 g. 23.75 g vett küllastati HCl-gaasiga ja saadud kontsentritud soolhape asetati nõuga „b" reaktsiooniruumi. Nõu „b" põhja purustamise läbi, toru „c"-ga, 0° C t-l küllastatud soolhape viidi ühendusse tselluloosiga „a". Reaktsiooni alates avaldus kohe positiivne soojuseefekt, mis aga veerandtunni järele asendus mitu tundi kestva negatiivse soojuseefektiga. 0° C t-le eel-

T a b e l 2.

Tselluloos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
0.15	15	—1.51	+HCl-gaasi
	„	—5.1	
	„	—2.5	
.30	„	—0.18	
.45	„	—0.56	
1.—	„	—0.32	
	„	—1.05	
	„	+0.19	
	„	—0.58	HCl-vool suletud
2.30	3×15	—0.57	
3.15	3×15	—1.12	
	15	+0.64	
3.45	„	—1.29	reaktsioon algas ajal 3.48
4.00	„	+28.6	
4.15	„	—3.5	
	„	—8.0	
	„	—7.0	
5.—	„	—4.3	
	„	—1.6	
6.—	15	—1.8	
	2×15	—1.6	
	15	—1.5	+HCl-gaasi ajal 6.50
7.—	„	+20.4	
	„	+38.3	
	„	+26.3	
	„	+17.3	
8.—	„	+10.2	
	„	+7.8	
	„	+5.5	
	„	+4.2	HCl-vool suletud ajal 8.43
9.—	„	—0.3	
	„	+0.2	
22.30	53×15	+0.55	

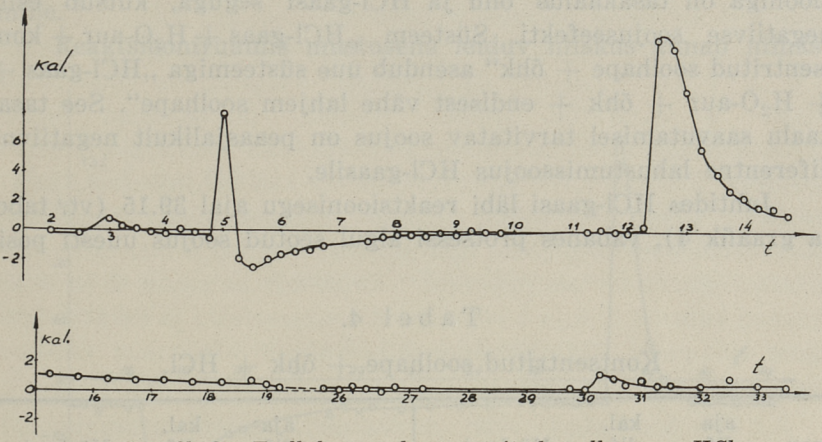
jahutatud HCl-gaasi selle järele reaktsioonisegust läbi juhtides avaldus kohe kestev tugev positiivne soojuseefekt. Katsetulemused on kokku võetud tabelisse 2.

Tabel 3.

Tselluloos + kontsentritud soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
2.—	„	—0.205	
	„	—0.59	+HCl-gaasi ajast 2.37
3.—	„	+1.80	
	15	+0.57	
	„	+0.05	
	„	—0.34	
4.—	„	—0.72	
	„	+0.10	
	„	—0.36	
	„	—1.46	HCl-vool suletud ajal 4.40
5.—	„	+20.20	reaktsioon algas ajal 4.46
	„	—4.94	
	„	—6.42	
	„	—4.79	
6.—	„	—4.12	
	„	—3.70	
	„	—3.62	
	„	—2.72	
	3×15	—1.89	
	15	—1.26	
8.—	15	—0.89	
	„	—0.83	
	„	—0.93	
	„	—0.34	
9.—	„	—0.69	
	„	0.00	
	„	—0.29	
	„	—0.22	
	6×15	—0.06	
	15	+0.26	
	„	—0.03	
12.—	„	—0.32	
	„	+0.83	+HCl-gaasi ajast 12.16
	„	+33.12	
	„	+31.48	
13.—	„	+24.28	
13.15	„	+14.24	
.30	„	+10.03	
.45	„	+7.22	
14.—	„	+6.14	
	„	+4.35	
	„	+4.30	
	„	+3.13	
15.15	2×15	+2.74	
	„	+2.35	
	2×15	+2.11	
	„	+1.86	
	„	+1.76	
	„	+1.59	
	„	+1.45	
	„	+1.63	HCl-vool suletud ajal 18.44
19.—	15	+1.02	
	„	+0.49	
25.30	25×15	+0.38	
	15	+0.04	
26.—	„	+0.68	
	„	+0.16	
	„	—0.07	
	„	+0.61	
	2×15	+0.36	
	10×15	+0.35	
30.—	15	+0.22	+HCl-gaasi ajast 30.—
	„	+2.73	
	„	+2.12	
	„	+0.99	
31.—	„	+1.80	
	„	+0.89	
	„	+0.95	
32.—	2×15	+0.65	
	„	+1.12	
33.—	„	+0.85	
	„	+0.71	HCl-vool suletud ajal 33.29
	15	+0.65	
34.—	„	+0.66	
	„	+0.41	
	„	+0.55	

K a t s e 3. Katse on eelmise katse kordamine, kusjuures võeti tselluloosi 1.9423 g, milles oli kuiva tselluloosi 1.8413 g ja niiskust 0.1010 g. Vett kontsentritud soolhappe valmistamiseks



Graafik 3. Tselluloos + kontsentritud soolhape + HCl.

võeti 23.73 g. Reaktsiooni alates avalduvale positiivsele soojuseefektile (vt. tabel 3 ja graafik 3) järgnes kiiresti nagu katse 2 puhulgi negatiivne soojuseefekt. Viimase kestus oli umbes viis tundi. Ajal 12.16 alati HCl-gaasi juhtimisega läbi reaktsioonisegu, mis kutsus esile tugeva ja kestva positiivse soojuseefekti, nagu katsel 2-gi.

K a t s e 4. Katse korraldati reaktsiooniruumis toimuvate, kõrvalmõjudest tingitud soojuseefektide tundmaõppimiseks kahel eelmisel katsel kasutatud seadega. Katsel kasutati 24.59 g vett, küllastades seda kloorvesinikgaasiga soolhappeks nõus „b" (vt. joonis 2). Käesoleval juhul tselluloosi ei kasutatud, millega katset tuleb lugeda selles mõttes „pimekatseks". 0° C t-il kontsentritud soolhape viidi, nõu „b" põhja purustamise läbi, ühendusse reaktsiooniruumiga, kus soojuseefektide põhjustajatena tulid kõne alla seal leiduvad õhk ja vähene niiskus. Katsekorraldus oli seega sama kui katsetel 2 ja 3, ainult tselluloos puudus.

Soolhappenõu põhja purustamise järele, mille juures soolhape pääses reaktsiooniruumi, avaldus kohe tugev negatiivne ja hiljem, HCl-gaasi läbi juhtimisel, positiivne soojuseefekt. Viimane oli arvuliselt vähe suurem esimesest. Eelnimetatud efektide tekkimist võib seletada järgmiselt. „Reaktsiooni alates", HCl-gaa-

siga tasakaalus olev soolhape sai ühendusse tselluloosiruumis (joonis 2) leiduva ca 50 ccm õhuga. Selle süsteemi liikumine uue tasakaalu poole, kus soolhape endisest vähema kontsentratsiooniga on tasakaalus õhu ja HCl-gaasi seguga, kutsub esile negatiivse soojuseefekti. Süsteem „HCl-gaas + H_2O-aur + kontsentritud soolhape + õhk“ asendub uue süsteemiga „HCl-gaas + + H_2O-aur + õhk + endisest vähe lahjem soolhape“. See tasakaalu saavutamisel tarvitatav soojus on peaasjalikult negatiivne diferentne lahustumissoojus HCl-gaasile.

Juhtides HCl-gaasi läbi reaktsioonisegu ajal 39.15 (vt. tabel ja graafik 4), vabanes protsessi algul seotud soojus uuesti posi-

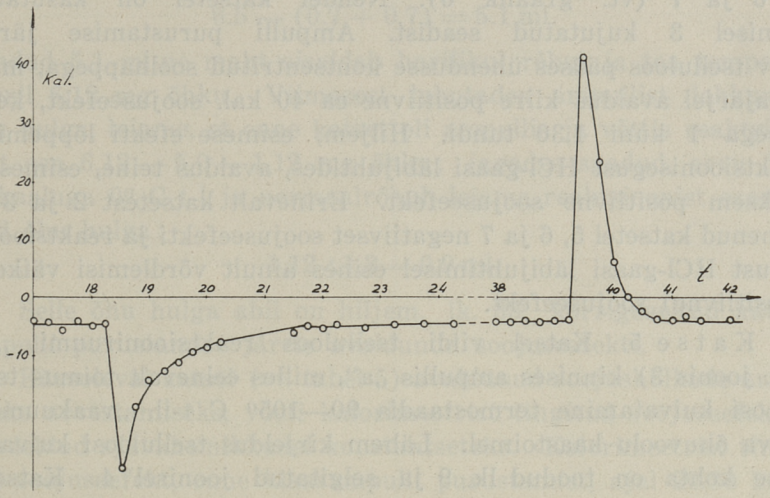
Tabel 4.

Kontsentritud soolhape + õhk + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
15.45			
16.—	15	—4.42	
.15	„	—4.42	
.30	„	—4.79	
.45	„	—4.60	+HCl-gaasi ajast 16.50
17.—	„	—4.12	
	„	—4.39	
	„	—5.53	
	„	—3.98	HCl-vool suletud ajal 17.44
18.—	„	—4.88	
18.15	15	—4.53	reakts. algas
.30	15	—29.50	
.45	15	—19.10	
19.—	15	—14.39	
	„	—12.64	
	„	—11.32	
	„	—9.40	
	„	—8.60	
	„	—7.78	
	5×15	—6.16	
	15	—4.98	
22.—	„	—5.49	
	„	—4.85	
	2×15	—5.14	
	„	—4.81	
	„	—4.59	
24.15	„	—4.63	
38.—	55×15	—4.35	
	15	—4.23	
	„	—4.05	
	„	—4.28	
39.—	15	—4.06	
.15	„	—3.83	+HCl-vool ajast 39.15
.30	„	+41.50	
.45	„	+23.48	
40.—	15	+6.06	
	„	+0.03	
	„	—2.27	
	„	—3.86	
41.—	„	—3.90	
	„	—3.32	
	„	—3.99	
42.—	2×15	—3.82	
	„	—4.47	
43.—	„	—4.22	
	15	—3.04	HCl-vool suletud ajal 43.13
	„	—3.75	
	3×15	—3.76	
	15	—3.75	
	4×15	—3.67	
	15	—2.85	
46.—	„	—3.61	+HCl-gaasi ajast 46.00
	„	—3.21	
	„	—3.94	

tiivse soojuseefektina nn. positiivse diferentse HCl-gaasi lahustumissoojusena, kuna puhas HCl-gaas asendas õhuga segatud gaasi soolhappe peal ja sellega võimaldus uuesti soolhappe küllastumine.

Reaktsiooniruumis mustusena leiduv niiskus annab niihästi



Graafik 4. Konts. soolhape + õhk + HCl.

soolhappe reaktsiooniruumi pääsemisel kui ka hiljem soolhappe HCl-gaasiga küllastamisel teatava väikese positiivse soojuseefekti. Katsest selgub, et soojuseefektid on küllalt ulatuslikud selleks, et nendega arvestada tuleb. Kõneall oleva katse soojuseefektid on avaldunud ligikaudu samadena ka katsete 2 ja 3 sooritamisel.

Arvestades nende efektide suurusega ja sellega, et eelmiste katsete korralduse juures kõrvalefekte andvaid õhu ja vee hulki on raske kindlaks teha, on edaspidistel katsetel kõrvalefekte eliminneerida püütud vastavate muudatustega aparatuuris. Modifitseeritud aparatuuri kujutab joonis 3 lk. 8, kus tselluloos asetatakse reaktsiooniruumi „b" kinnises „evakueeritud" klaasampullis „a". Samas ruumis „b" asetseb 0° C t-l kontsentritud soolhape.

Reaktsiooni algamiseks purustatakse ampull „a" klaaspulga „d" abil. Kuna soolhape asub reaktsiooniruumis ja on tasakaalus seal leiduvate gaasidega, ei muutu see tasakaal oluliselt ampulli purustamisel, ega või seega tekkida suuri kõrval-soojuseefekte reageerivate ainete kokkuviimisel.

Joonisel 3 kujutatud seadise puhul vesi kõrvalmõjutajana

ei tule arvesse ja tselluloosi juure klaasampulli jääv õhu hulk on väike, pealegi on ta igal katsel määratav. Kui 2-se ja 3-da katse tulemusi korrigeerida 4-da katse tulemuste abil, siis on võimalik saada pilti protsessi tõelisest kulgemisest.

Eeltoodud oletusele vastavad tulemused ongi saadud katsetel 5, 6 ja 7 (vt. graafik 6). Nendel katsetel on kasutatud joonisel 3 kujutatud seadist. Ampulli purustamise järele kuiv tselluloos pääses ühendusse kontsentritud soolhappega, mille tagajärjel avaldus kiire positiivne ca 40 kal. soojuseefekt, kestvusega 1 kuni 1.30 tundi. Hiljem, esimese efekti lõppemisel reaktsioonisegust HCl-gaasi läbijuhtides, avaldus teine, esimesest väiksem positiivne soojuseefekt. Erinevalt katsetest 2 ja 3 ei esinenud katsetel 5, 6 ja 7 negatiivset soojuseefekti ja reaktsioonisegust HCl-gaasi läbijuhtimisel esines ainult võrdlemisi väikene (positiivne) soojuseefekt.

K a t s e 5. Katsel viidi tselluloos reaktsiooniruumi „b“ (vt. joonis 3) kinnises ampullis „a“, milles eelnevalt toimus tselluloosi kuivatamine termostaadis 90—105° C t-il, „vaakuumis“ kuiva õhuvoolu kaastoimel. Lähem kirjeldus tselluloosi kuivatamise kohta on toodud lk. 9 ja selgitatud joonisel 4. Katseks võeti 0.9325 g kuiva tselluloosi. Reaktsiooninõusse „b“ asetati peale tselluloosiga ampulli 23.90 g vett ja küllastati see kloorvesinikgaasiga. Tekkinud 0° C t-il küllastatud soolhape viidi tselluloosiga ühendusse ampulli purustades ja tehti elavhõbeda kaalumisi soojuseefektide määramiseks.

Nagu mõõtmiste tulemustest (vt. tabel 5) nähtub, avaldus kohe reaktsiooni alates tugev positiivne soojuseefekt, mis kiiresti vaibus. Hiljem reaktsioonisegust kloorvesinikgaasi läbijuhtimine kutsus esile esimesele sarnaneva, kuid umbes kolm korda vähema positiivse soojuseefekti.

Võrreldes katsetega 2 ja 3 võttis siin reaktsioonist osa kõrvalainena ainult väike ja ühtlasi määratav õhuhulk, mille tõttu osutub võimalikuks katsete tulemusi korrigeerida. Mainitud õhuhulk on käesoleval katsel esimest efekti (ajal 23.00 kuni 24.30) vähesel määral vähendanud ja teist efekti (ajal 37.30 kuni 40.00) samal määral suurendanud.

Reaktsioonist osavõtnud õhu hulga arvutamiseks kasutati järgmisi mõõtmistel saadud või arvutatud andmeid:

klaasampullist, evakueerimise tõttu, lahkunud õhk . . 5,0 mg,
kinnisulatatud ampulli väline maht . . . . . 6,5 ml,

ampulli moodustava klaasi maht . . . . . 0.7 ml,
ampullis leiduva tselluloosi maht . . . . . 0.7 ml.
Kaks viimast arvu on saadud ainete kaalu jagamisel erikaalule.

Lahutades klaasampulli välisest mahust klaasi ja tselluloosi mahu, saame ampullis leidunud õhu mahu:

$$6.5 - (0.7 + 0.7) = 5.1 \text{ ml.}$$

Saadud 5.1 ml-ne maht sisaldab harilikul rõhul ja toa temperatuuril 6.12 mg õhku. Viimasest lahutades ampullist lahkunud õhu hulga, leiame, et enne katset oli ampullis ja võttis reaktsioonist osa $6.12 - 5.0 = 1.12$ mg õhku; jagades saadud arvu õhu erikaaluga 0^0 C t-l ja normaalrõhul, leiame reaktsioonist osavõtnud õhu hulga:

$$1.12 : 1.3 = 0.9 \text{ ml.}$$

Selle õhu hulga abil on hiljem, lk. 33, korrigeeritud katsel ampulli purustamise järele avaldunud soojuseefekti.

Käesoleval katsel (vt. tabel 5) avaldunud soojushulkade arvuliseks arvestamiseks, võeti kalorimeetrist tingitud soojuseefektid vaadeldud ajavahemikkudel konstantseteks. Kalorimeetrist tingitud soojuseefekt, enne klaasampulli purustamist, ajal 20.30 kuni 23.00 oli keskmiselt —0.9 kalorit iga 15 minuti kohta. Sama efekt kestis ka reaktsiooni ajal, ampulli purustamise järele, millal tabelis 5 kolmandas püstreas esitatud mõõtmiste tulemuste põhjal avaldus ajal 23.00 kuni 25.30 soojuseefekt +25.59 kalorit. Viimasest lahutades kalorimeetrist tingitud soojuseefekti, leiame ampulli purustamisele järgneva reaktsiooni soojuseefektiks:

$$+25.59 - 10(-0.9) = +34.6 \text{ kalorit.}$$

14.30 tundi reaktsiooni algusest hiljem HCl-gaasi reaktsioonisegust läbi juhtides on avaldunud ajal 37.30 kuni 39.00, nagu selgub tabeli kolmandast püstreast, soojuseefekt +14.43 kalorit. Võttes samal ajal kalorimeetrist tingitud soojuseefekti 15 minuti kohta võrdseks keskmise efektiga —0.71 kalorit iga 15 minuti kohta, mis avaldus 1.30 tunni kestel enne vaatlusaja algust, järgneb, et HCl-gaasi reaktsioonisegust läbijuhtimisest tingitud soojuseefekt oli:

$$+14.43 - 6(-0.71) = +18.7 \text{ kalorit.}$$

18.00 tunni järele reaktsiooni algusest (ajal 44.03) uuesti HCl-gaasi reaktsioonisegust läbi juhtides, avaldus veel väike positiivne ca 2 kaloriline soojuseefekt.

Tabel 5.

Tselluloos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
20.30			+HCl-gaasi
.45	15	—1.02	
21.—	„	—0.52	
.15	„	—1.15	
.30	„	—0.95	
.45	„	—0.56	
22.—	„	—1.30	HCl-vool suletud ajal 22.—.
	„	—0.47	
	„	—1.24	
	„	—0.67	
23.—	„	—1.09	reakts. algas ajal 23.01
.15	„	+29.49	
.30	„	+1.39	
.45	15	—0.08	
24.—	„	—0.52	
	„	—0.67	
	„	—0.69	
	„	—1.00	
25.—	„	—1.09	
	15	—0.38	
	„	—0.86	
	„	—0.97	
26.—	„	—1.11	
36.—	40×15	—0.79	
	15	—0.62	
	„	—1.07	
	„	—0.63	
37.—	„	—0.95	
	„	—0.58	
	„	—0.41	+HCl-gaasi ajast 37.31
37.45	„	+6.20	
38.—	„	+5.22	
	„	+1.81	
	„	+0.45	
	„	—0.15	
39.—	„	+0.90	
	„	—0.48	
	„	—0.95	
	„	+0.05	
40.—	„	+0.24	
	2×15	—0.31	
41.—	„	—0.61	HCl-vool suletud ajal 41.00
	10×15	—0.54	
	15	—0.58	
44.—	„	—0.61	+HCl-gaasi ajast 44.03
	„	—0.30	
	„	+0.43	
	„	—0.12	
	3×15	—0.22	
46.15	„	—0.17	HCl-vool suletud ajal 46.15
	15	—0.57	
	„	—0.29	
47.30	3×15	—0.32	
61.15	55×15	—0.19	

40.00 tunni järele, arvates reaktsiooni algusest, kalorimeetri reaktsiooniruumist reageerivate ainetega nõu välja võttes, selgus et tselluloos oluliselt lahustumatuna leidus reaktsiooninõu põhjas tursunud zelatiinitaolises olekus. Segamisel lahustus see mass kergesti peal olevas kontsentritud soolhappes. Katsetel 6 ja 7 jälgiti ka reaktsioonisegu segamisel ja selle juures HCl-gaasi segust läbijuhtimisel avaldunud soojuseefekte.

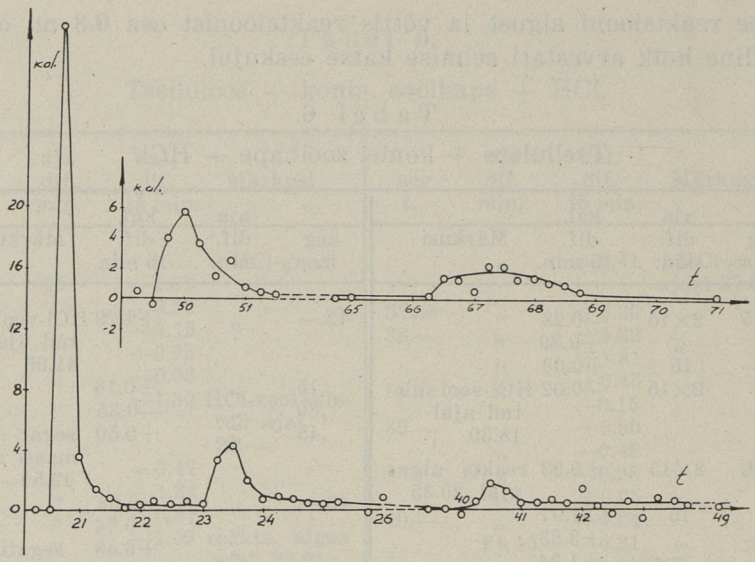
Katse 6. Katse on eelmise, nr. 5-da, kordamine ja selle sooritamiseks võeti 1.0139 g kuiva tselluloosi. Kontsentritud soolhappe valmistamiseks tarvitati 23.57 g vett. Ampullis oli

enne reaktsiooni algust ja võttis reaktsioonist osa 0.3 ml õhku, milline hulk arvestati eelmise katse eeskujul.

Tabel 6.

Tselluloos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
17.15	2×15	—0.28	
	„	+0.39	
18.—	15	+0.03	
	2×15	—0.02	HCl-vool suletud ajal 18.30
20.30	8×15	+0.03	reakts algas ajal 20.35
	15	+31.97	
21.—	„	+3.53	
	„	+1.34	
	„	+0.84	
	„	+0.14	
22.—	„	+0.34	
	„	+0.61	
	„	+0.40	
	„	+0.58	
23.—	„	+0.37	+HCl-gaasi ajast 23.05
	„	+3.23	
	„	+4.18	
	„	+1.91	
24.—	„	+0.65	
	„	+0.88	
	15	+0.67	
	„	+0.44	
25.—	„	+0.36	
	„	+0.48	HCl-vool suletud ajal 25.10
	2×15	—0.20	
26.—	15	+0.79	
39.30	54×15	—0.02	
	15	0.00	
40.—	„	—0.39	
	„	+0.45	+HCl-gaasi ajast 40.20
	„	+1.67	
	„	+1.14	
41.—	„	+0.41	
	„	+0.42	
	„	+0.63	
	„	+0.37	
42.—	„	+1.29	HCl-vool suletud ajal 41.55
.15	„	+0.16	
.30	„	—0.35	
.45	„	+0.50	segat. tsell. massi ajal 42.50—42.55
43.—	„	—0.63	
	„	+0.74	
	„	+0.48	segatud ... ajal 43.20—43.25
	„	+0.15	
49.—	21×15	+0.11	
	15	+0.48	
	„	—0.42	+HCl-gaasi ajast 49.30
	„	+3.97	iga mõõtmise vahel tsell. massi segatud
50.—	„	+5.69	
	„	+3.65	
	„	+1.43	
	„	+2.54	
51.—	„	+0.76	HCl-vool suletud ajal 50.55
.15	„	+0.45	
.30	„	+0.30	
64.45	53×15	+0.05	
65.—	15	+0.22	
	5×15	+0.23	+HCl-gaasi ajast 66.20
66.30	15	+1.41	
	„	+1.28	
67.—	„	+0.55	iga mõõtmise vahel segatud 2×
	„	+2.20	
	„	+2.16	
	„	+1.32	
68.—	„	+1.43	
	„	+1.10	
	„	+1.06	HCl-vool suletud ajal 68.30
	„	+0.49	
71.—	9×15	+0.16	
	7×15	+0.25	



Graafik 6. Tselluloos + kontsentritud soolhape + HCl.

Kalorimeetrist tingitud keskmine soojuseefekt (vt. tabel ja graafik 6) enne reaktsiooni algust 3.45 tunni kestel oli +0.01 kalorit iga 15 minuti kohta. Ampulli purustamise järele näitasid mõõtmiste tulemused aja kestel 20.30 kuni 23.00 soojuseefekti +40.12 kalorit. Seega ampulli purustamisele järgnenud reaktsioonist tingitud soojuseefekt oli:

$$+40.1 - 10(+0.01) = +40.0 \text{ kalorit.}$$

Selle järele reaktsioonisegust HCl-gaasi läbi juhtides, näitasid mõõtmised aja kestel 23.00 kuni 24.30 soojuseefekti +11.52 kalorit. Pidades kalorimeetrist tingitud soojuseefekti iga 15 minuti kohta endiseks, osutub HCl-gaasi läbijuhtimisest tingitud soojuseefektiks:

$$+11.52 - 6(+0.01) = +11.5 \text{ kalorit.}$$

Ajal 40.20, s. o. 20 tundi peale reaktsiooni algust, HCl-gaasi läbijuhtimine reaktsioonisegust põhjustas veel ca +3 kalorilise efekti. Peale HCl-voolu sulgemist segati klaaspulga „d" abil (vt. joonis 3, lk. 8) tselluloosi-massi lahustamise sihiga aegadel 42.50 ja 43.20. Segamine üksi ei põhjustanud tähelepandavat soojuseefekti, kuid selle järele reaktsioonisegust HCl-gaasi läbijuhtimine samaaegse segamisega tekitas tugeva positiivse soojuseefekti, nagu selgub tabelist ja graafikust 6, ajal 49.30 kuni 51.00. Hiljem veelkordselt HCl-gaasi läbijuhtimine reaktsioonisegust ja selle

segamine kutsus uuesti esile vähema positiivse soojuseefekti ajal 66.20 kuni 68.30.

70 tunni järele reaktsiooni algusest ja 47 tunni järele segamise algusest reaktsiooninõu välja võttes kalorimeetrist selgus, et väike osa tselluloosist, umbes 5—10% koguhulgast, oli nõu põhjal lahustumatuna, želatiinitaolisena, kuna suurem osa tselluloosist oli lahustunud kontsentritud soolhappes, milline lahus omas kollakat värvust. Lahjendamisel veega ei olnud lahuses märgata sademe tekkimist, selle vastu lahusest eraldatud želatiinitaoline osa andis vee mõjul sademe, mis oma välimuselt sarnanes tselluloosile.

Kõneall oleval katsel tselluloosi mittetäielik lahustumine on seletatav puuduliku reaktsioonisegu segamisega. Järgmisel katsel teostati segamist otstarbekamalt.

K a t s e 7. Käesolev on kahe eelmise katse kordamine. Selleks tarvitati 1.0142 g kuiva tselluloosi ja kontsentritud soolhappe tekitamiseks 25.30 g vett. Reaktsioonist võttis osa ampulli jäänud 0.2 ml õhku.

Kalorimeetrist tingitud keskmine soojuseefekt (vt. tabel 7) enne reaktsiooni algust 1.15 tunni kestel oli +0.12 kalorit iga 15 minuti kohta. Ampulli purustamise järele näitasid mõõtmised aja kestel 2.15 kuni 4.30 soojuseefekti +42.15 kalorit. Lahutades viimasest kalorimeetri poolt tingitud soojuseefekti, saame ampuli purustamisele järgnenud reaktsiooni soojuseefektiks:

$$+42.15 - 9(+0.12) = +41.1 \text{ kalorit.}$$

Ajast 17.20 alates, s. o. 15 tundi peale ampulli purustamist, juhiti reaktsioonisegust läbi HCl-gaasi, mis põhjustas 1.30 tunni kestel (ajal 17.15 kuni 18.45) soojuseefekti +18.34 kalorit. Võttes kalorimeetrist tingitud keskmiseks soojuseefektiks +0.34 kalorit iga 15 minuti kohta, mis mõõdetud 1.45 tunni kestel enne HCl-gaasi reaktsioonisegust läbijuhtimist, saame HCl-gaasist tingitud efektiks:

$$+18.34 - 6(+0.34) = +16.3 \text{ kalorit.}$$

Jatkuva HCl-gaasi läbijuhtimise puhul põhjustas tselluloosimassi segamine uue, umbes 25 kalorilise soojuseefekti, nagu selgub tabelist 7, ajal 19.15 kuni 22.00.

Ampulli purustamisest 23 tunni ja segamise algusest 6 tunni järele reaktsioonisegu osutus ühtlaseks ja värvusetuks vedelikuks. Seega oli toimunud täielik tselluloosi lahustumine, mis saavutati

pikema segaja abil põhjalikumalt segades. Selgele lahule vee juure lisades tekkis tselluloosi sade, millist nähet võib seletada sellega, et tselluloosi hüdrolüüs lühema aja tõttu ei olnud arenenud vastava astmeni.

Tabel 7.

Tselluloos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
1.—			
.15	15	—0.14	
.30	„	+0.37	
.45	„	—0.53	
2.—	„	+0.56	
	„	+0.32	reakts. algas ajal 2.20
	„	+32.90	
	„	+3.98	
3.—	„	+1.94	
	„	+0.19	
	„	+1.06	
	„	+0.44	
4.—	„	+0.53	
	„	+0.70	
	„	+0.41	
15.15	43×15	+0.37	
	15	+0.81	
17.15	7×15	+0.34	+HCl-gaasi ajast 17.20
	15	+3.74	
	„	+6.67	
18.—	„	+3.80	
	„	+1.45	
	„	+1.39	
	15	+1.29	
19.—	„	+1.01	
	„	+3.60	
	„	+8.22	
	„	+5.54	
20.—	„	+3.58	
	„	+2.96	iga 15 min. jooksul segatud 2×
	„	+1.92	
	„	+1.60	
21.—	„	+0.95	
	„	+1.48	
	„	+0.90	
	„	+0.86	HCl-vool suletud ajal 21.50
22.—	„	+0.88	
24.15	9×15	+0.59	
	2×15	+0.62	+HCl-gaasi ajast 24.50 ja segatud
25.—	15	+0.32	
	„	2.00	

Katse 8. Katse on korraldatud samuti kui kolm eelmist, kuid erinevalt neist — ilma tselluloosita, selleks et hinnata viga, mis tekkis klaasampulli jäänud õhu mõju tõttu kontsentritud soolhappele. Õhku jäi ampulli 0.5 ml, mis arvutati katsel 5 näidatud eeskujul ja kontsentritud soolhappe tekitamiseks tarvitati 24.01 g vett.

Ampulli, ajal 2.05, purustamise järele (vt. tabel ja graafik 8) näitasid elavhõbeda kaalumised aja kestel 2.00 kuni 3.15 soojuseefekti +0.40 kalorit. Sellest lahutades kalorimeetrist tingitud keskmise efekti, +0.40 kalorit iga 15 minuti kohta, saame

ampulli jäänud õhu toimel kontsentritud soolhappele avaldunud soojuseefekti:

$$+0.40 - 5(+0.40) = -1.6_0 \text{ kalorit.}$$

Alates ajast 4.50, HCl-gaasi „reaktsioonisegust" läbi juhtides, näitasid mõõtmised aja jooksul 4.45 kuni 6.00 avaldunud soojuseefektiks +3.63 kalorit. Lahutades sellest kalorimeetri poolt tingitud soojuseefekti, saame HCl-gaasi läbijuhtimisest tingitud soojuseefekti:

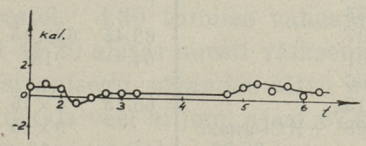
$$+3.63 - 5(+0.40) = +1.6_3 \text{ kalorit.}$$

Soojuseefekti abil, mis avaldus ampulli purustamise järele (-1.6_0 kalorit), on korrigeeritud lk. 33 katsetel 5, 6 ja 7 saadud vastavaid efekte.

Tabel 8.

Konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
1.—			+HCl-gaasi soolhappe lõplikuks küllastamiseks
.30	15	+0.54	
.45	„	+0.77	
2.—	„	+0.46	HCl-vool suletud, „reakts." algas ajal 2.05
	„	—0.45	
	„	—0.04	
	„	+0.30	
3.—	„	+0.28	
	„	+0.31	
	6×15	+0.40	+HCl-gaasi ajal 4.50
5.—	15	+0.81	
	„	+1.02	
	„	+0.54	
	„	+0.98	
6.—	„	+0.28	
		+0.56	



Graafik 8. Konts. soolhape + HCl.

Katse 9. Katse korraldati kontsentritud soolhappe toime glükoosile ja reaktsioonisegu HCl-gaasiga järelküllastuse mõju tundmaõppimiseks kalorimeetriliselt. Selleks tarvitati 1.2484 g glükoosi ja 24.36 g vett kontsentritud soolhappe tekitamiseks.

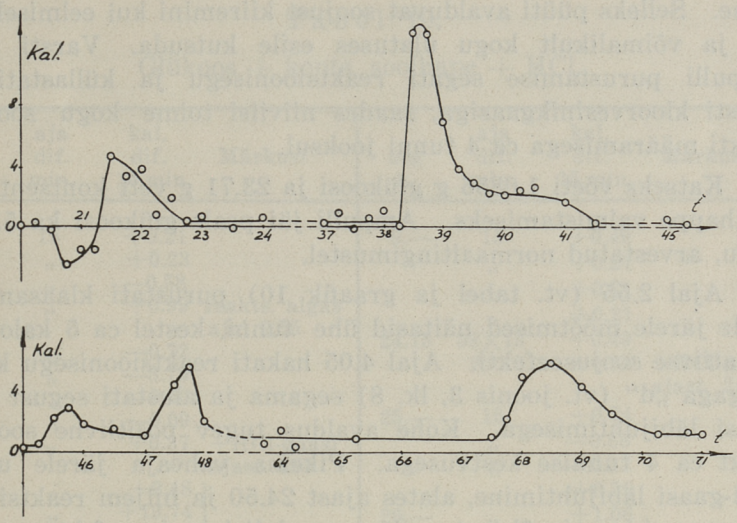
Katsel kasutati joonisel 3 kujutatud seadet. Glükoosiga ampull sulatati kinni harilikul rõhul, kuna katsetel 5, 6 ja 7 tarvitatud tselluloosiga ampulli kinnisulatamise tingimuste juures ei oldud kindel glükoosi püsivuses. Samuti ei olnud glükoosi kiirema lahustuvuse tõttu oodata ka nimetatud katsetel avaldunud esimeste efektidega võrreldavat soojuseefekti, mida olnuks põhjust kaitsta õhu mõju eest.

Kinnisulatatud ampulli jäi peale glükoosi 5.0 ml õhku, arvestades normaalseid tingimusi.

Tabel 9.

Glükoos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
17.15			
20.—	11×15	+0.12	+HCl-gaasi ajast 20.05
	15	+0.30	
	„	—0.21	HCl-vool suletud ajal 20.30 reakts. algas ajal 20.35
20.45	„	—2.52	
21.—	15	—1.54	
	„	—1.50	
	„	+4.74	iga mõõtmise vahel segatud
	„	+3.36	
22.—	„	+3.78	
	„	+0.88	
	„	+1.89	
	„	+0.41	
23.—	„	+0.70	
	2×15	—0.03	
24.—	„	+0.59	
37.—	52×15	+0.33	
	15	+0.97	
	„	—0.01	
	15	+0.56	
38.—	„	+1.13	
	„	+0.08	+HCl-gaasi ajast 38.20
	„	+12.86	
	„	+12.83	
39.—	„	+6.97	
	„	+3.87	
	„	+3.04	
	„	+2.33	
40.—	„	+2.23	
	„	+2.52	
	„	+2.74	
41.—	2×15	+1.70	HCl-vool suletud ajal 40.55
	„	+0.85	
44.45	13×15	+0.54	
45.—	15	+0.32	
	„	+0.59	+HCl-gaasi ajast 45.20
	„	+2.30	
	„	+2.97	
46.—	„	+1.90	
	2×15	+1.55	
47.—	„	+1.08	
	„	+4.55	... segatud ajal 47.05 ja 47.15
	15	+5.72	
48.—	„	+2.14	HCl-vool suletud ajal 47.55
63.45	63×15	+0.60	
64.—	15	+1.49	
	„	+0.36	
65.15	4×15	+0.95	
	9×15	+1.01	
	15	+2.32	+HCl-gaasi ajast 67.35
68.—	„	+5.12	
	2×15	+5.99	
69.—	„	+4.43	
	„	+2.61	
	3×15	+1.32	
	2×15	+1.35	
71.—	15	+1.31	



Graafik 9. Glükoos + konst. soolhape + HCl.

Klaasampulli purustamise järele, ajal 20.35, avaldus kohe negatiivne soojuseefekt ca 6 kalorit, nagu näha tabelist ja selgub jooniselt 9. Selle esimese efekti, mis tingitud ampulli jäänud õhu reageerimisest kontsentritud soolhappega, ületas varsti positiivne soojuseefekt glükoosi ja soolhappe reageerimisest, avaldudes ca 15 kalorilise soojuseefektina ajast 21.05 kuni 22.45. Reaktsioonisegu on viimasel ajavahemikul segatud, kuna igal juhul kohe reaktsiooni alates hakkab glükoos lahusse minema tselluloosist kiiremini ja selle tõttu ei olnud glükoosi puhul oodata sarnast esimest efekti, mis oleks võrreldav vastava efektiga tselluloosi puhul.

Alates ajast 38.20 reaktsioonisegust HCl-gaasi läbijuhtimine kutsus esile esimesest suurema ligi 50 kalorilise positiivse soojuseefekti 2.30 tunni kestel. 4.30 tunnise vaheaja järele HCl-gaasi vool põhjustas ajast 45.20 alates uuesti väiksema positiivse efekti, mis suurenes reaktsioonisegu segamise tõttu ajavahemikul 47.00 kuni 47.30. Samuti tekkis veel hiljem, ajast 67.35 HCl-gaasi voolu tõttu kaunis tunduv soojuseefekt.

Käesoleva katse tulemused näitavad, et tselluloosile analoogiliselt, ka glükoosi puhul on kontsentritud soolhappe toime ühenduses positiivse soojuseefektiga.

K a t s e 10. Sihiks oli siin glükoosi ja kontsentritud soolhappe reageerimisel avalduva soojuseefekti arvuline määra-

mine. Selleks püüti avalduvat soojust kiiremini kui eelmisel katsel ja võimalikult kogu ulatuses esile kutsuda. Varsti peale ampulli purustamise segati reaktsioonisegu ja küllastati see uuesti kloorvesinikgaasiga, saades niiviisi toime kogu soojuseefekti määramisega ca 4 tunni jooksul.

Katseks võeti 1.0856 g glükoosi ja 23.71 g vett kontsentritud soolhappe valmistamiseks. Ampulli jäi peale glükoosi ka 5.4 ml õhku, arvestatud normaaltingimustel.

Ajal 2.55 (vt. tabel ja graafik 10) purustati klaasampull, mille järele mõõtmised näitasid ühe tunni kestel ca 5 kalorilise negatiivse soojuseefekti. Ajal 4.05 hakati reaktsioonisegu klaaspulgaga „d" (vt. joonis 3, lk. 8) segama ja alustati segust HCl-gaasi läbijuhtimisega. Kohe avaldus tugev positiivne soojuseefekt ca 4 tunnise kestvusega. Pikema vaheaja järele uuesti HCl-gaasi läbijuhtimine, alates ajast 24.50 ja hiljem reaktsioonisegu segamine ei põhjustanud enam olulisi soojuseefekte.

Ajal 2.55 klaasampulli purustamise järele ampulli jäänud õhust tingitud negatiivne soojuseefekt avaldus sama suure positiivse soojuseefektina HCl-gaasi reaktsioonisegust läbijuhtimisel hiljem. Seda peab järeldama katsete 4 ja 8 tulemuste põhjal. On siis loomulik, et süsteemi: „glükoos + kontsentritud soolhape + HCl-gaas-"i soojuseefekti arvutamisel tuleb saadud üksikefektid algebraliselt liita ja nagu harilikult, arvestada kalorimeetrist tingitud efektiga.

Elavhõbeda mõõtmiste kaudu saadi aja kestel 2.45 kuni 7.00 soojuseefektiks:

$$-4.36 + 98.32 = +93.96 \text{ kalorit.}$$

Lahutades sellest kalorimeetrist tingitud efekti, mis oli ühe tunni vältel enne ampulli purustamist keskmiselt +0.21 kalorit iga 15 minuti kohta, saame soojuseefekti glükoosi ja kontsentritud soolhappe reageerimisel, kusjuures reaktsioonisegu ühtlasi segati ja HCl-gaasiga järelküllastati:

$$+93.96 - 17(+0.21) = +90.4 \text{ kalorit.}$$

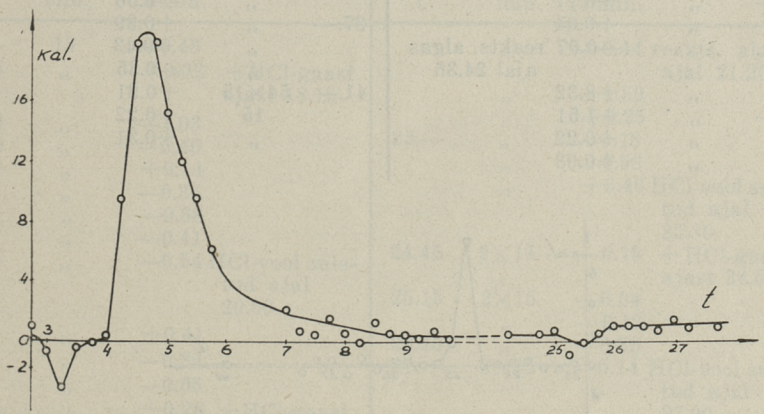
Selle järele on sama efekt:

$90.4 : 1.0856 = +83.3$ kalorit 1.00 g glükoosi kohta ja $\frac{90.4 \times 1.11}{1.0856} = +92.5$ kalorit 1.11 g glükoosi kohta.

Tabel 10.

Glükoos + konts. soolhape + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
2.—	15	+0.21	
.15	„	+0.23	
.30	„	—0.58	
.45	„	+0.99	reakts. algas ajal 2.55
3.—	„	—0.72	
	„	—3.15	
	„	—0.40	
	„	—0.09	
4.—	„	+0.37	+HCl-gaasi ajast 4.05
	„	+9.48	
	„	+19.74	
	17	+19.82	segatud iga
5.—	13	+15.32	mõõtmise
	15	+11.99	vahel 2×
	„	+9.56	
	„	+6.20	
7.—	5×15	+1.17	
	15	+0.67	
	„	+0.52	
	„	+1.55	segatud iga
8.—	„	+0.64	mõõtmise
	„	—0.03	vahel 2×
	„	+1.32	
	„	+0.59	
			HCl-vool suletud ajal 8.50
9.—	15	+0.49	
	„	+0.21	
	„	+0.71	
	„	+0.21	
24.15	58×15	+0.49	
	2×15	+0.54	+HCl-gaasi ajast 24.50
25.—	15	+0.74	
	„	—0.88	
	„	—0.12	
	„	+0.50	
26.—	„	+1.06	
	„	+1.06	segatud iga
	„	+1.04	mõõtmise
	„	+0.71	vahel.
27.—	„	+1.43	HCl-vool suletud ajal 27.00
	„	+0.88	
	2×15	+0.93	
30.30	11×15	+0.89	
35.—	18×15	+1.09	



Graafik 10. Glükoos + konts. soolhape + HCl.

K a t s e 11. Katse on korraldatud vee ja kuiva tselluloosi kokkusattumusel avalduva soojuseefekti nn. tursumisesoojuse (Quellungswärme) määramiseks. Selleks võeti 0.9694 g kuiva tselluloosi ja 23.92 g vett. Katse sooritati joonisel 3 kujutatud seadme abil.

Klaasampulli purustamisele ajal 24.35 järgnes kohe (vt. tabel ja graafik 11) positiivne soojuseefekt, kestvusega umbes üks tund. Reaktsiooni algusest 1.30 tunni jooksul näitasid elavhõbeda mõõtmised soojuseefekti +10.44 kalorit. Kalorimeetrist tingitud soojuseefekt enne reaktsiooni algust 1.45 tunni jooksul oli keskmiselt +0.01 kalorit 15 minutis. Koguefektist lahutades selle, ka protsessi ajal kestnud kõrvalefekti, saame tselluloosi tursumisest vee mõjul tingitud soojuseefekti:

$$+10.44 - 6(+0.06) = +10.38 \text{ kalorit.}$$

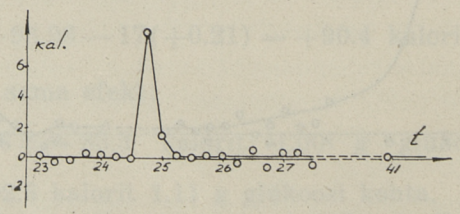
Seega oli tursumisesoojus ühe grammi tselluloosi kohta:

$$+10.38 : 0.9694 = +10.7 \text{ kalorit.}$$

T a b e l 11.

Tselluloos + vesi.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
23.—	15	+0.12	
	„	—0.30	
	„	—0.19	
	„	+0.30	
24.—	„	+0.17	
	„	+0.04	
	„	—0.07	reakts. algas ajal 24.35
	„	+8.32	
25.—	„	+1.51	
	„	+0.22	
	„	+0.03	
	„	+0.19	
26.—	„	+0.17	
	„	—0.30	
	„	+0.61	
	„	—0.56	
27.—	„	+0.39	
	„	+0.43	
	„	—0.35	
41.—	54×15	+0.21	
	15	+0.22	
	„	+0.31	



Graafik 11. Tselluloos + vesi.

Katse 12. Katse korraldati soojuseefekti määramiseks, mis tekib kuiva tselluloosi mõjutades 0° C t-il veeauruga küllastatud HCl-gaasiga. Joonisel 3 kujutatud seadme abil sooritatud katseks võeti 0.8960 g kuiva tselluloosi. Vajalik kloorvesinikgaas enne kasutamist juhiti läbi kolme kontsentritud soolhappega täidetud gaasipesija, mis olid asetatud jäässe kalorimeetri juure (vt. joonis 1, lk. 7). Selle läbi saavutas gaas 0° C t-il veeauruga küllastatud olukorra (nagu teiste katsetegi puhul).

Kinnine klaasampull tselluloosiga asetati kuiva reaktsioonisõusse „b" (vt. joonis 3). Viimasest tõrjuti õhk välja HCl-gaasi voolu abil, mille järele ampulli purustamise teel klaaspulga „d" abil tselluloos viidi ühendusse HCl-gaasiga.

Ampulli purustamisele ajal 21.20 (vt. tabel ja graafik 12) järgnes väike positiivne soojuseefekt, mille suurus 1.15 tunni jooksul oli elavhõbeda kaalumiste kaudu saadult +1.59 kalorit. Kalorimeetrist tingitud soojuseefekt enne ampulli purustamist 1.45 tunni kestel oli keskmiselt —0.22 kalorit 15 minuti kohta. Lahutades koguefektist kalorimeetrist tingitud soojuseefekti, saame reaktsioonisoojuseks 1.15 tunni kestel:

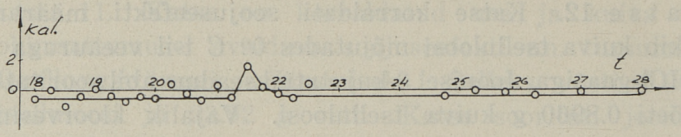
$$+1.59 - 5(-0.22) = +2.69 \text{ kalorit.}$$

Sama soojuseefekt arvatud 1 g tselluloosi kohta on:

$$+2.69 : 0.8960 = +3.0 \text{ kalorit.}$$

Tabel 12.
Tselluloos + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
18.—	15	—0.46	
.15	„	+0.02	+HCl-gaasi ajast 18.15
.30	„	—1.03	
.45	„	—0.40	
19.—	„	+0.14	
	„	—0.36	
	„	—0.68	
	„	—0.41	
20.—	„	—0.54	HCl-vool suletud ajal 20.00
	„	+0.41	
	„	—0.24	
	„	—0.65	
21.—	„	+0.28	+HCl-gaasi ajast 20.59
	„	—0.44	reakts. algas ajal 21.20
	„	+1.59	
	„	+0.25	
22.—	„	—0.18	
	„	—0.53	
	„	+0.46	HCl-vool suletud ajal 22.30
24.45	9×15	—0.18	+HCl-gaasi ajast 24.50
25.15	2×15	—0.04	
	„	—0.13	
26.15	„	—0.36	
27.—	3×15	—0.14	HCl-vool suletud ajal 27.00
28.—	4×15	—0.08	



Graafik 12. Tselluloos + HCl.

K a t s e 13. Katse on eelmise kordamine ja selleks võeti 1.0062 g kuiva tselluloosi.

Ampulli purustamise järele ajal 21.20 avaldus 1.15 tunni kestel soojuseefekt +1.08 kalorit (vt. tabel 13). Sellest lahutades kalorimeetrist tingitud keskmise soojuseefekti —0.45 kalorit iga 15 minuti kohta, mis avaldus 1.15 tunni kestel enne reaktsiooni algust, saame HCl-gaasi toimest tselluloosile tingitud soojuseefekti:

$$+1.08 - 5(-0.45) = +3.3 \text{ kalorit.}$$

Sellele vastav soojuseefekt ühe grammi tselluloosi kohta on:

$$+3.3 : 1.0062 = +3.3 \text{ kalorit.}$$

T a b e l nr. 13.

Tselluloos + HCl.

aeg t.	aja dif. min.	kal. dif. 15 min.	Märkusi
19.—	15	—0.28	
.15	„	—0.48	+HCl-gaasi ajast 19.15
.30	„	—0.57	
.45	„	—0.17	
20.—	„	—0.75	
.15	„	—0.10	
	„	—0.89	
	„	—0.41	HCl-vool suletud ajal 20.44
21.—	„	+0.05	
	„	—0.89	reakts. algas ajal 21.20
21.30	„	+1.28	+HCl-gaasi ajast 21.30
	„	+0.31	
22.—	„	—0.18	
	„	—0.25	
	„	—0.08	
	„	—0.33	
23.—	„	—0.59	
	„	+0.08	HCl-vool suletud ajal 23.15
25.—	7×15	—0.22	
	15	—0.93	
	„	+0.47	
	„	—0.92	
26.—	„	+0.41	
27.45	7×15	—0.32	
28.30	3×15	—0.29	

Täiesti analoogilisi katseid võrreldes torkab silma, et vastavad graafikud ei ühtu täielikult, eriti katsete keskmistel ja lõpuaegadel (võrdle katseid 5, 6 ja 7, samuti 9 ja 10). Nähe on

seletatav sellega, et teatava rühma üksikud katsed teostati erinevatel tingimustel. Näiteks katsetel 5, 6 ja 7, samuti katsetel 9 ja 10 on vastavate graafikute erinevus seletatav sellega, et reaktsioonisegu segamist ja samuti sellest HCl-gaasi läbijuhtimist toimetati erinevatel aegadel.

III. Ülevaade katsetulemustest.

A. Olulisi arvulisi resultaate.

Olulisemate arvuliste resultaatide kohta on koostatud tabel 14:

Tabel 14.

Katse nr.	5	6	7	10	11	12	13
Protsessist osavõtnud ained	tselluloos + konts. soolhape			glükoos + k.-soolhape + + HCl-gaas	tselluloos + H_2O	tselluloos + HCl-gaas	
Soojusefekt 1 g tselluloosi või 1.11 g glükoosi kohta kalorites	+40.2	+40.4 +50.8	+41.1	+92.5	+10.7	+3.0	+3.3

Tabelisse 14 on kantud katsete 5, 6 ja 7 puhul vastavad korrigeeritud soojusefektid, mis avaldusid reaktsioonide algul. Nende katsete 5, 6 ja 7 puhul on soojusefektid korrigeeritud katse 8 efekti põhjal, s. t. mõõdetud efektidest on kõrvaldatud viga, mis tekkis ampulli jäänud õhu tõttu.

Katse 7-e korrigeerimiseks vajalikud andmed on:

katse 8, esimene efekt	—1.6 kal
„ 8, ampulli jäänud õhk	0.5 ml
„ 7, „ „ „	0.2 „

Katsel 7 ampulli jäänud õhust tingitud efekt on:

$$\frac{-1.6 \times 0.2}{0.5} = -0.64 \text{ kal.}$$

Korrigeeritud soojusefekt on seega:

$$+41.1 - (-0.6) = +41.7 \text{ kal.}$$

Ühe grammi tselluloosi kohta arvates on korrigeeritud soojusefekt:

$$+41.7 : 1.0142 = +41.1 \text{ kal.}$$

Samuti on ka teiste katsete puhul toimitud.

Tabelis katse 6 kohale kantud „+50.8“ väljendab esimese ja teise, s. o. ampulli purustamisele järgneva ja HCl-gaasi reaktsioonisegust läbijuhtimisel avalduvate soojusefektide summat kalorites, arvatud ühe grammi tselluloosi kohta.

Sissejuhatuses on tähelepanu juhitud Olavi Irjala uurimuse (8) puudusele tselluloosile kontsentritud soolhappe toimel avalduva soojusefekti määramisel; kui nüüd võrrelda katse 11 resultaati Irjala tselluloosi „Benetzungswärmega“ (kostuttamislämpö), siis selgub järgmine olukord:

1. Irjala nimetas vee mõjul tselluloosile avalduvat soojusefekti „Benetzungswärme'ks“.

J. R. Katz (11, 12) oma uurimuses aga defineeris tursumist: „man die Quellung definieren kann als die Aufnahme einer Flüssigkeit in einen homogenen festen Körper, ohne dass dieser dadurch seine Homogenität verliert.“

Toodud J. R. Katz'i definitsiooni kohaselt ongi käesolevas töös tselluloosi puhul tarvitatud mõiste „tursumine“ (Quellung).

2. J. R. Katz (11) määrates tselluloosi tursumissoojust „*w*“, leidis selle olevat tursumisastmega „*i*“ (Quellungsgrad) seoses, mis selgub tabelist:

Tabel 15.

i	0.—	0.014	0.041	0.054	0.074	0.261	max
w	0.—	3.5	6.9	7.6	9.0	10.5	10.7

Sellejuures tursumissoojus „*w*“ tähendab soojushulka kalorites, mis vabaneb kui 1 g kuiva tselluloosi seob „*i*“ g vett.

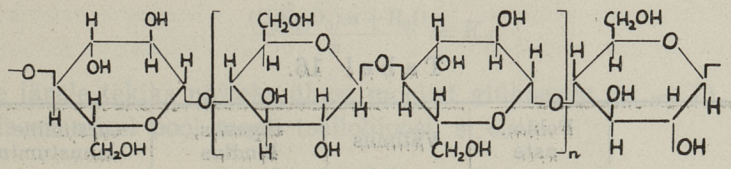
Katz nimetas kuivaks tselluloosiks 110° C j., kontsentritud väävelhappe abil vaakuumis kuivatatud ainet. Kuna käesolevas töös kuiv tselluloos andis sama tursumissoojuse +10.7 kal., siis tuleb selle kuivuseastet pidada võrdseks Katz'i poolt kuivatatud tselluloosiga.

Irjala (8) aga sai vastavaks soojuseks +3.2 kalorit. Sellega tema nähtavasti tarvitas ca 5.5% vee sisaldusega tselluloosi, nagu tabelist 15 järeldada tuleb.

B. Tselluloosi hüdrolüüsisoojuse seos polümerisatsiooni astmega.

Staudinger'i (10, 12, 13) järele koosneb tselluloos suurtest nn. makromolekulidest, mis moodustunud glükoosi molekulidest hapniku sildade kaudu.

1927. a. Haworth (10, 13) esitas glükoosi molekulide polümeriseerumise kava, mis vastab hästi tselluloosi iseloomule:



Joon. 5. Tselluloosi molekul.

Juba varemalt õpiti tundma tselluloosi hüdrolüüsil tsellobioosi $C_{12}H_{22}O_{11}$. See disahariid koosneb Havorth'i järele (10, 12) kahest glükoosi molekulist β-modifikatsioonis.

Viimastel aastatel Staudinger (10), on mitmesuguste tselluloosiliikide lahude viskoossuste mõõtmiste kaudu teinud järeldusi tselluloosi molekuli *) suuruse kohta. Tema (19) on leidnud et α-tselluloosil, s. o. naatriumhüdroksüüdis lahustumatul, on molekulis glükoosiüksuste arv üle 150 ja näiteks ramie-tselluloosil mõõdetud polümerisatsiooni astmeks on juba 3400.

Üksikutel tselluloosi liikidel on Staudinger määranud polümerisatsiooni astme (glükoosi-jääkide arv molekulis) järgmiselt:

toores puuvill	2020
lina (Belgia)	2390
sulfiittselluloos nõrgalt pleegitud . .	1010
sulfiittselluloos tugevalt pleegitud . .	550

Neid andmeid tuleb vaadelda kui alampiire; sest Staudingeri järele tselluloosil on vase-ammoniaagi-lahuses, mille viskoossusi mõõdetakse, suur kalduvus depolümeriseeruda ehk hüdrolüüsuda väiksemateks molekulideks.

*) W. Hückel'i (14) järele tuleb suure molekuliliste ühendite puhul „molekuli" all mõista aine keskmist molekuli.

Ühel Jaapani päritoluga tselluloosi proovil, mis andis hästi painduva ja sitke paberi, saadi polümerisatsiooni astmeks 1200,

kuuse sulfiittselluloosil . . . 700—900 ja
sellest valmistatud viskoossiidil 300—400,
tsellofaanil . . . . . 300.

Tselluloosi füüsikaliste omaduste sõltuvust polümerisatsiooni-astmest s. o. glükoosiüksuste arvust molekulis peegeldab tabel 16 Routala'lt (13):

Tabel 16.

	Polüm. aste	Välimus	tugevus, kindlus	tursumine ja lahustumine.
Väikse molek. tselluloos, tsellodekstriin	10	jahu	habras	lahustub tursumata.
Hemikolloidne tselluloos,	100	ebaselge kiud	vähe kindel	tursub vähe, lahustub aeglaselt.
Eukolloidne tselluloos	1000	kiuline	väga vastupidav	tursub tugevasti, väga aeglaselt lahustudes.

Kui tselluloosi molekul on ehitatud nii et selles glükoosirõngaste ketis on kõik glükoosiüksused üksteisega seotud ühesuguselt (samaväärselt), siis on mõeldav, et energiamuutused iga hapnikusilla tekkimisel (tähendab ühe molekuli vee eraldumisel) on võrdsed.

Kuna neid energiamuutusi ei ole kerge mõõta, siis on võimalik nendele ligineda kaudselt Hessi seaduse põhjal, kasutades selleks tselluloosi ja selle hüdrolüüsiproduktide põlemissoojusi.

W. Hückel (14) käsitab põlemissoojust homoloogse rea ühendite puhul kui aditiivset omadust, mille järele iga üksuse liitumine ehk lahkumine molekulist on seotud ligikaudu sama energia muutusega.

Mõeldaval glükoosi polümeriseerumisel tselluloosiks oleks esimeseks vaheproduktiks tsellobioos; selle ja glükoosi vahelise

energia sisalduse muutuse saame nende põlemissoojustest. Karrer'i (7) järele on tsellobioosi ja glükoosi põlemissoojused vastavalt 3944 ja 3743 kalorit ühe grammi kohta.

Korrapärase „kettehituse" puhul on tselluloosi täpne brutovalem „$(C_6H_{10}O_5)n + H_2O$" (16, 17), kusjuures „n" võib omada väärtusi ühest kuni umbes kahe tuhandeni (1—2000). Selle homoloogilise rea ühendite polümerisatsioonil või depolümerisatsioonil tekkivate polümeersete süsivesikute kaaluliste hulkade „K_n" ja polümerisatsiooniastme „n" vahel valitseb side:

$$\frac{(C_6H_{10}O_5).n + H_2O}{n} = K_n$$

Selle järele tekiks näiteks ühest moolist glükoosist (n = 1) polümeriseerumisel pool mooli tsellobioosi, s. o.

$$\frac{(C_6H_{10}O_5) \cdot 2 + H_2O}{2} = \frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2}$$

Edasi polümeriseerudes süsivesikuks, mille polümerisatsiooniaste ligineks lõpmatusele, vastaks tekkinud polümeeri hulk kaaluliselt:

$$\lim_{n \to \infty} \frac{(C_6H_{10}O_5) \cdot n + H_2O}{n} = C_6H_{10}O_5$$

Samad vahekorrad kehtivad ka tselluloosi depolümeriseerumisel ehk hüdrolüüsil.

Esitatu põhjal ühest grammist tselluloosist, mille polümerisatsiooniaste „n" ligineb lõpmatusele, tekiks depolümeriseerumisel:

$1 \times \frac{171.085}{162.084} = 1.0555$ grammi tsellobioosi ehk

$1 \times \frac{180.09}{162.084} = 1.11109$ grammi glükoosi. Nende hulkade põlemisel vabaneb vastavalt soojust:

$1.0555 \times 3944 = 4163.01$ kal. tsellobioosi ja

$1.11109 \times 3743 = 4158{,}81$ kal. glükoosi puhul.

Esitatud hulga tsellobioosi hüdrolüüsil glükoosiks peaks vabanema soojust:

$$4163.01 - 4158{,}81 = +4.20 \text{ kal.}$$

Tselluloosi hüdrolüüsudes glükoosiks seotakse „$\frac{n-1}{n}$" molekuli vett, arvatud ühele glükoosiringile, kusjuures iga vee molekuli sidumine on ühenduses ühe glükoosiringe ühendava hap-

nikusilla katkemisega ja teatud energiasisalduse muutusega süsivesikus. Nimetatud energiasisalduse muutuste suurus ja arv on seoses hüdrolüüsisoojusega:

$$H_n = \frac{n-1}{n} \times a, \qquad \text{(I)}$$

kusjuures H_n on vabanev soojus, ühele grammile lõpmatu suure polümerisatsiooniastmega tselluloosile vastava hulga polümeeri hüdrolüüsil glükoosiks, „n“ on polümerisatsiooniaste ja „a“ tähendab konstanti.

Eelpool on glükoosi ja tsellobioosi põlemissoojuste kaudu vastava hulga tsellobioosi ($n = 2$) hüdrolüüsisoojuseks arvestatud 4,20 kal. Asetades selle valemisse I leiame „a“:

$$4.20 = \frac{2-1}{2} \times a; \quad a = 2 \times 4.20 = 8.40 \text{ kal.}$$

Sellega muutub valem I järgmiseks:

$$H_n = \frac{n-1}{n} \times 8.40 \qquad \text{(II)}$$

Valemist arvutatud „H_n“ ja „n“ väärtused on esitatud tabelis 17.

Tabel 17.

n	1	2	3	5	10	50	100	500	1000	2000	∞
H_n	0	4.20	5.60	6.73	7.56	8.23	8.32	8.38	8.39	8.396	8.40

Nagu esitatud tabelist selgub, on tegelikkude, polümerisatsiooniastmega 100 kuni 1000 ja enam, tsellulooside vaheline hüdrolüüsisoojus niivõrd väike, et ta jääb täiesti katsevigade varju, kui määrata hüdrolüüsisoojust põlemissoojuste kaudu ehk otseselt.

Veeslahustuva tselluloosini (19), nn. tsellodekstriinini, mille molekulis on glükoosiüksusi alla 10-ne, hüdrolüüsus kontsentritud soolhappe toimel tselluloos 0° C juures alles mitme päeva jooksul, mis selgus katsetel 3, 5, 6 ja 7.

Eeltoodut arvesse võttes võib öelda, et katsetel 5, 6 ja 7 reaktsiooni algusest arvates esimestel tundidel mõõdetud soojusavaldused ei sisalda eneses tselluloosi hüdrolüüsisoojust märgataval hulgal. Nende soojusefektide põhjustena tulevad kõne alla tursumissoojus, tselluloosi esterdumissoojus soolhappega ja reaktsioonisegu muutusest tingitud soojus.

Ühele grammile lõpmatusuure polümerisatsiooniastmega

tselluloosile vastava hulga mingi polümeeri põlemisel vabanev soojus P_n väljendub avalduses:

$$P_n = 4158.81 + H_n = 4158.81 + \frac{n-1}{n} \times 8.40 \quad \text{(III)}$$

mille abil saadud „n“ ja „P_n“ väärtused on esitatud tabelis:

Tabel 18.

n	1	2	3	5	10	50	100
P_n	4158.81	4163.01	4164.41	4165.54	4166.37	4167.04	4167.13
n	500	1000	2000	∞			
P_n	4167.19	4167.20	4167.206	4167.21			

Siit tuletuv tselluloosi põlemissoojus erineb ainult katsevigade piirides kalorimeetriliselt saadud arvudest; näiteks puuvilla põlemissoojusest 4159 ± 3 kal./g (15).

O. Faust ja E. Grauman (18), määrates mitmesuguste ühendite põlemissoojusi, leidsid:

Kunstsiid	4157 ± 12 kal.
Kunstsiidi sulfiittselluloos	4163 „
Mertseris. selluloos värske	4171 „
„ „ kahepäevase küpsemise järele . .	4168 „
„ „ neljapäevase küpsemise järele . .	4176 „

C. Kokkuvõte.

1. Tselluloosi või tselluloosi sisaldavate ainete hüdrolüüsi, kontsentritud soolhappe toimel, tööstusliku rakendamise puhul on oluline põhjalikult tunda kõiki esinevaid soojusavaldusi. Nende soojuseefektide tundmaõppimiseks on käesolevas töös uuritud kalorimeetriliselt Bunseni jääkalorimeetri abil: a) kontsentritud soolhappe toimet tselluloosile, ühtlasi reaktsioonisegu HCl-gaasiga järelküllastades ja segades; b) veeauruga küllastatud HCl-gaasi toimet tselluloosile ja c) kontsentritud soolhappe toimet glükoosile, ühtlasi reaktsioonisegu HCl-gaasiga järelküllastades ja segades.
2. Kuiva tselluloosi reageerides kontsentritud soolhappega 0° C t-l osutus soojuseefektiks 2.30 tunni jooksul keskmiselt +40.6 kalorit ühe grammi tselluloosi kohta. HCl-gaasiga reaktsiooni-

segu järelküllastamisel oli kogu soojuseefekt, arvates tselluloosi ja kontsentritud soolhappe ühendusse viimisest 4.00 tunni kestel, +50.8 kalorit ühe grammi tselluloosi kohta.

3. Veeauruga küllastatud HCl-gaasi toimel kuivale tselluloosile 0^0 C t-l avaldus keskmiselt 1.15 tunni kestel soojuseefekt $+3.1_5$ kalorit ühe grammi tselluloosi kohta.
4. Glükoosi reageerides kontsentritud soolhappega 0^0 C t-l, ühtlasi reaktsioonisegust HCl-gaasi läbijuhtides, avaldus 4.00 tunni jooksul soojuseefekt + 92.5 kalorit 1.11 grammi glükoosi kohta.
5. Arvestades teoreetiliselt tuletatud tselluloosi hüdrolüüsisoojust (vt. tabel 17), tuleb järeldada, et hüdrolüüsisoojus ei võtnud osa märgataval määral käesolevatel katsetel saadud soojuseefektide arvulistest väärtustest. Määratud soojuseefektid seega võisid olla tingitud tselluloosi tursumisest, tselluloosi-soolhappe-estri tekkimisest ja reaktsioonisegu koosseisu muutusest (vt. katsed 5, 6 ja 7).

Kirjanduse loetelu.

1. Braconnot, Ann. Chim. et Physique 12, 172. 1819.
2. Max Le Blanc, Ergebnisse der Angewandten Physikalischen Chemie. Bd. 1. Leipzig 1931.
   Friedrich Bergius'e artikkel: Die Herstellung von Zucker aus Holz- und ähnlichen Naturstoffen.
3. R. Willstätter und L. Zechmeister, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2405. 1913,
4. Yrjö Kauko und Otto Erma, Beiträge zur physikalischen Chemie der Hydrolyse der Cellulose durch Chlorwasserstoffsäure.
   Suomalaisen Tiedeakatemian toimituksia. Sarja A. Nid. XXVI. Nr. 12. 1927.
5. Y. Kauko und H. Lange, Beiträge zur Kenntnis der quantitativen Verzuckerung der Zellulose. Helsinki 1924.
   Suomalaisen Tiedeakad. toimit. S. A. Nid. XX, Nr. 12.
6. Emil Heuser, Lehrbuch der Cellulose-Chemie. Berlin. 1921
7. Paul Karrer, Einführung in die Chemie der Polymeren Kohlenhydrate. Leipzig 1925. lk. 218, 220, 85, 233.
8. Olavi Irjala, Eine kalorimetrische Untersuchung über die Chlorolyse der Cellulose.
   Avaldamata, kuid esialgne kokkuvõte (Vorläufige Mitteilung) töötulemustega on ilmunud: Suomen Kemistilehti A, IX, 71 (1936).
9. Luther-Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1931, lk. 465.

10. N. J. Toivonen, Sellulosan rakennekemiasta. Suomen Kemistilehti Nr. 11, 1937.
11. J. R. Katz, Die Gesetze der Quellung. Kolloid Ch. Beihefte 13, 47, 56, IX, 1917.
12. H. Staudinger, die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.
13. Oskari Routala, Puukemia ja puukemiallinen teollisuus. Porvoo- Helsinki 1936.
14. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie Bd. 2. Leipzig 1935.
15. E. Heisenberg, W Raudenbusch u. R. Koslovsky, Veröff. Wiss. Zentr.-Lab. Phot. Abt. Agfa 1, 135, 1930.
Tsiteeritud: Landolf-Börnstein II E. g. 1931. lk. 1653.
16. Karl Freudenberg (Heidelberg), Aus der Geschichte der Celluloseforschung. Der Papierfabrikant vereinigt mit Cellulosechemie, 247. 1937.
17. H. Staudinger und J. Jurich, Ueber Oxycellulosen. Der Papierfabrikant vereinigt mit Cellulosech., lk. 459, 1937.
18. Dr. O. Faust, Kunstseide (in Dr. Raph. Ed. Liesegang: Kolloidchemische Technologie, Steinkopf) 1927.
19. H. Staudinger und J. Jurich, Kunstseide und Zellwolle, 21. 6—9, 1939; tsiteeritud: Chemical Abstracts, U. S. A., 33, 1926 (1939).

Kalorimetrische Untersuchungen über die Hydrolyse von Zellulose.

(Zusammenfassung).

1. Für die industrielle Anwendung der Hydrolyse von Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure ist eine genaue Kenntnis aller dabei auftretenden Wärmeeffekte von grosser Wichtigkeit. Zur Erforschung dieser Wärmeeffekte ist in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Bunsenschen Eiskalorimeters folgendes untersucht:

a) die Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Zellulose, wobei zugleich das Reaktionsgemisch mit gasförmigem HCl nachgesättigt und gerührt wurde;

b) die Einwirkung von mit Wasserdampf gesättigtem gasförmigem HCl auf Zellulose;

c) die Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf Glucose, wobei zugleich das Reaktionsgemisch mit gasförmigem HCl gesättigt und gerührt wurde.

2. Die Reaktion von trockener Zellulose mit konzentrierter Salzsäure bei 0^0 C lieferte einen Wärmeeffekt innerhalb 2.30 Stunden von durchschnittlich +40.6 Kalorien pro 1 g Zellulose.

Bei der Nachsättigung des Reaktionsgemisches mit gasförmigem Chlorwasserstoff betrug der gesamte Wärmeeffekt, gerechnet vom Beginn der Reaktion zwischen konzentrierter Salzsäure und Zellulose, innerhalb 4.00 Stunden +50.8 Kalorien pro 1 g Zellulose.

Weiteres Rühren des Reaktionsgemisches (resp. Lösen der Zellulosesubstanz) ergab keinen nennenswerten Wärmeeffekt mehr. Erneutes Zuleiten von HCl-Gas rief wieder einen starken positiven Wärmeeffekt hervor.

3. Die Einwirkung von mit Wasserdampf gesättigtem Chlorwasserstoff-Gas auf trockene Zellulose bei 0^0 C ergab einen Wärmeeffekt innerhalb 1.15 Stunden von +3.1$_5$ Kalorien pro 1 g Zellulose.

4. Die Reaktion von Glucose mit konzentrierter Salzsäure bei 0^0 C, wobei gleichzeitig Chlorwasserstoff-Gas durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, ergab innerhalb 4.00 Stunden einen Wärmeeffekt von +92.5 Kalorien auf 1.11 g Glucose.

5. Wenn man die theoretisch abgeleitete Hydrolysierungswärme der Zellulose (siehe Tabelle 17) berücksichtigt, ist man gezwungen zu folgern, dass diese keinen nennenswerten Beitrag für die in den vorliegenden Versuchen erhaltenen Werte der Wärmeeffekte liefern kann.

Die gemessenen Wärmeeffekte könnten bedingt sein durch Quellung der Zellulose, Bildung des salzsauren Zelluloseesters, Veränderung der Konsistenz des Reaktionsgemisches u. ä. (siehe Versuch 5, 6 und 7).

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU
1 0200 00065598 9