

Das eigenartige Verhalten beim Aufziehen eines auf Leitfähigkeitswasser gespreiteten Films ist offenbar so zu deuten, daß in sehr ionenarmem Substrat die Bindungskräfte der apolaren Oberfläche der ersten Schicht ausreichen, die Molekeln der 2. Schicht auch bei geringem Schub gleich fest zu verankern, daß dagegen (Diagramm 1) bei größerem Ionengehalt merklich Ionen adsorbiert werden und die Verankerung bei der Bildung der 2. Schicht erschweren.

Diese Untersuchungen sollen so bald als möglich weitergeführt und verfeinert werden, da die Methodik sehr ergiebig zu sein scheint. Vor allem erscheint es möglich, quantitative Aussagen über die Bindungskräfte in sehr übersichtlicher Weise zu gewinnen.

Bemerkung zum Abschluß

Zwei Jahre nach Abschluß dieser Untersuchung erhalte ich jetzt durch die Freundlichkeit der Verfasserin eine Arbeit von Fräulein *Denard* in Paris von 1939, um die ich mich seit 6 Jahren vergeblich bemüht hatte^{*)}. In dieser sehr interessanten Arbeit bearbeitet die Verfasserin das hier uns vorliegende Problem und be-

dient sich einer ganz ähnlichen Methode. Nur ist ihre Filmwaage etwas unempfindlicher (Modell mit vertikalem Torsionsdraht nach *Guastalla*). Sie beginnt ihre Versuche mit einem Eintauchhub und kommt dadurch zu Ergebnissen, die sich mit den unsrigen nicht ohne weiteres vergleichen lassen. Es entspricht den Eigenarten des untersuchten Systems aber besser, mit einem Austauschhub zu beginnen. Als Flächenverhältnis definiert sie den reziproken Wert des hier definierten. Aus den von ihr gefundenen sprunghaften Veränderungen des Flächenverhältnisses mit wachsendem Schub leitet sie interessante Parallelen zu den verschiedenen Kristallmodifikationen der festen Stearinsäure ab. In diesem Teil geht ihre Arbeit über die hier vorliegende hinaus. Ein Teil ihrer Befunde deckt sich mit unseren (das Verhalten links und rechts von P_x). Unsere Befunde über das Aufziehen der ersten Schicht (links von P_0) sind dagegen neu. Ebenso die über das Verhalten bei konstantem niedrigem Schub und das Verhalten auf Leitfähigkeitswasser. (Fräulein *Denard* arbeitete auf 1/100 n HCl).

Eingeg. am 10. Juli 1947. [A 58].

^{*)} *Line Denard*, J. Chim. physique 36, 210 [1939].

Beiträge zur Oxydation von Cellulose mit Stickstoffdioxid (Auszug)^{*)}

Von Dr. OSKAR PFEIFFER, Darmstadt

*K. Maurer*¹⁾ fand mit *G. Reiff* den von ihm mit *G. Drefahl*²⁾ an monomeren Zuckern erprobten Reaktionstyp der endständigen Oxydation unter Erhaltung der Carbonyl-Gruppe durch Anwendung von Stickstoffdioxid ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) auch an dem Polysaccharid Cellulose bestätigt. Die bevorzugt auf die primäre Alkohol-Gruppe „gerichtete“ Oxydation führt zu NO_2 -Oxycellulosen von Polyglucuronsäure-Charakter. Diese Feststellung von *Maurer* und die Angaben über charakteristische Eigenschaften der NO_2 -Oxycellulosen stimmen im Wesentlichen mit den Ergebnissen der grundlegenden Arbeiten von *E. C. Yackel* und *W. O. Kenyon*³⁾ und *C. C. Unruh* u. *Kenyon*⁴⁾ überein. *Unruh* und *Kenyon*⁵⁾ stellten in einem historischen Überblick über die Bildung und Eigenschaften oxydierter Cellulosen den neuesten Stand der Erforschung der Natur der NO_2 -Oxycellulosen, die sie Celluronsäuren nennen, dar. Bis auf die allgemeine Angabe, daß selbst Produkte mit hohem Carboxyl-Gehalt Faserstruktur bewahren, ist über die Gebrauchseigenschaften dieser Fasersäuren nichts Genaueres ausgesagt worden.

Gleichzeitig und parallel mit den Untersuchungen von *Maurer* haben *O. Pfeiffer* u. Mitarbeiter u. *D. Krüger* die Oxydation von Fasern aus regenerierter Cellulose mit Stickstoffdioxid unter besonderer Berücksichtigung der textilen Auswirkung durchgeführt. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten, die als Beiheft dieser Zeitschrift erscheinen werden, wird im folgenden zusammenfassend berichtet.

I. Reaktionsverlauf und Fasereigenschaften

(Dr. O. Pfeiffer u. Mitarb.)

Die Oxydation von Fasern aus regenerierter Cellulose mit Stickstoffdioxid wurde am Ausgangsmaterial Zellwolle statisch im Exsiccator, mit Bewegung des Fasermaterials in der Sulfidiertrommel, in Durchströmungsversuchen und mit Gasumwälzung im geschlossenen System in einer Großapparatur durchgeführt.

Die Abhängigkeit textiler wichtiger Eigenschaften von den Reaktionsbedingungen, welche die Bildung von Carboxyl-Gruppen einerseits und den Ablauf faserschädigender Nebenreaktionen andererseits bestimmen, und die Zusammenhänge zwischen den Kennzahlen der NO_2 -Oxydationsprodukte aus Zellwolle („Carbozell“ genannt) werden in Tabellen, Diagrammen, Röntgen- und Mikroaufnahmen dargestellt. Die Bildung von Carboxyl-Gruppen

wird durch die NO_2 -Konzentration und nicht durch das Molverhältnis bestimmt.

Die typischen Abbaumerkmale wie Festigkeitsabfall, Sprödigkeit, hohe Kupferzahl, niedriger Polymerisationsgrad, und die charakteristische Beeinflussung des Quellwertes lassen die neben der Carboxylierung einhergehende Hydrolyse durch die sich aus der Faserfeuchtigkeit und dem Reaktionswasser bildende Salpetersäure erkennen, für deren Menge Zahlenbeispiele gegeben werden. Alle Carbozellprodukte weisen einen geringen Stickstoffgehalt auf, der darauf schließen läßt, daß eine oberflächliche Nitrifizierung stattfindet.

Der textilen Ausnutzung der herabgesetzten Quellung und der wasserabweisenden Eigenschaft der Carbozellprodukte sind durch die Einbuße an Festigkeit Grenzen gezogen.

Die hochcarboxylierten Produkte haben trotz Erhaltung der Faserstruktur wegen ihrer starken Faserschädigung und hohen Alkalilöslichkeit keine textile Bedeutung. Der kristalline Verband wird nach Röntgendiagrammen von einem Carboxylierungsgrad von ca. 30% an aufgehoben.

Die heterogene Reaktion zwischen der Zellwolle und dem gasförmigen Stickstoffdioxid ist nicht als einheitliche, gerichtete Oxydation nach Art des von *K. Maurer* an einfachen Zuckern aufgefundenen Reaktionstyps anzusehen und wird von einer Säurehydrolyse überlagert.

II. Salzbildung und andere Eigenschaften der NO_2 -Oxycellulosen

(Dr. Deodata Krüger†)

Mit dem Ziel einer textiltechnischen Anwendung wurden Art und Umfang der Reaktion der Carboxyl-Gruppen in den NO_2 -Oxycellulosen aus Zellwolle mit Kationen und der Einfluß der Salzbildung auf die Eigenschaften untersucht.

Zur Erfassung der Veränderungen, die Carbozellprodukte bei der Säurebehandlung zur Herstellung kationfreien Ausgangsmaterials für die Salzbildung erleiden, wurden Untersuchungen über die Einheitlichkeit und das allgemeine chemische Verhalten des Carbozells gegenüber den Reagenzien, die bei der Herstellung der Salze und bei der Bestimmung der chemischen Kennzahlen angewandt werden, ausgeführt. Sie ergaben Grenzen der Möglichkeit, oxydativ veränderte Cellulosen hinsichtlich Kettenlänge und Zahl der reduzierenden und der oxydativ gebildeten sauren Gruppen zu charakterisieren.

Die NO_2 -Oxycellulosen weisen außer Uronsäure-Gruppen noch andere oxydative Veränderungen auf. Die Gegenwart echter Aldehyd- und Keto-Gruppen wurde nachgewiesen. Die hohe Em-

^{*)} Die vollständige Arbeit erscheint demnächst als Beiheft (Nr. 55) dieser Zeitschrift. Umfang ca. 88 Seiten mit 32 Abbildungen und 28 Tabellen. Bestellungen an Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., Hauptstr. 127

¹⁾ J. makromol. Chem. 1, 27 [1943].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 75, 1489 [1942].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 121 [1942].

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 127 [1942].

⁵⁾ Text. Res. J. 16, 1 [1946].

pfindlichkeit von Carbozell gegen chemische Einwirkungen jeder Art kann nicht allein solchen instabilen Gruppierungen zugeschrieben werden, sondern die Gegenwart der Carboxyl-Gruppen selbst ist als eine latente Schädigung zu betrachten.

Die Salzbildung der Carbozellprodukte folgt dem Massenwirkungsgesetz. Für den Kationenaustausch ist außerdem das Gesetz der *Donnan*-Gleichgewichte zu beachten.

Die Aufnahme von Na, Ca, Ba, Ag durch Carbozell aus rein wäßrigen Acetat-Lösungen und von Cu und Pb aus verdünnten essigsäuren Acetat-Lösungen erfolgt durch reine Salzbildung. Sie erreicht mit steigender Metallkonzentration und steigendem Überschuß einen Grenzwert, der einem Äquivalent Metall auf eine Carboxyl-Gruppe entspricht. Die Kationenaufnahme ist reversibel.

Aus stark hydrolysierten Acetat-Lösungen nimmt Carbozell dagegen mehr Metall auf, als dem Verhältnis von einem Äquivalent auf ein Carboxyl entspricht (ausführlich untersucht in der Aufnahme von Al). Die Kationenaufnahme hängt außer von den Mengenverhältnissen von denjenigen Faktoren ab, die das Hydrolyse-Gleichgewicht in der Acetat-Lösung bestimmen, erreicht aber einen Grenzwert, der dem Carboxyl-Gehalt der Präparate nahezu proportional ist und einem Metall-Atom auf eine COOH-Gruppe entspricht.

Die Einwirkung der Metall-Acetat-Lösungen ist mit einer Faserschädigung verbunden. Schon in kalten verdünnten Metallacetat-Lösungen ist Carbozell etwas löslich und in starken Na- oder Ca-Acetat-Lösungen nimmt die Löslichkeit höher carboxylierter Präparate einen erheblichen Umfang an.

Der Quellwert von Carbozell mit freien COOH-Gruppen wird durch Umsetzung mit Na oder Ca erhöht, mit Ba, Ag, Pb, Cu und Al dagegen erniedrigt. Die Herabsetzung des Quellwertes durch Salzbildung führt absolut gesehen nicht zu Werten, die wesentlich unter denen nicht salzbehandelter, niedrig carboxylierter Zellwolle liegen.

Die Benetzbarkeit von Carbozell mit freien COOH-Gruppen wird durch die Salzbildung mit Na erhöht, durch Behandlung mit Al- oder Schwermetallsalzlösungen dagegen erheblich verringert.

Die Aussichten, auf dem Wege: Carboxylierung - Salzbehandlung zu Fasern mit besserer Wasserbeständigkeit bei sonst ausreichenden Gebrauchseigenschaften zu gelangen, sind eng mit der Frage verbunden, in wie weit es gelingt, die Oxydation mit Stickstoffdioxid ohne sofort oder erst bei späterer Naßbehandlung in Erscheinung tretende Faserschädigung durchzuführen.

Eingeg. am 12. Juli 1947 [A 54].

Analytisch-technische Untersuchungen

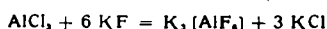
Neue Methode zur Bestimmung des Gesamtalkalis in Aluminatlaugen Ein Beitrag zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums¹⁾.

Von M. ROECKERATH und Dr. O. GLEMSE

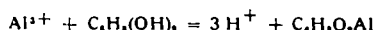
Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Die direkte Titration von Aluminiumsalzlösungen mit Säure oder Alkali liefert Werte, die um mehrere Prozent zu niedrig liegen²⁾. In Übereinstimmung mit anderen Forschern fanden wir, daß mit potentiometrischen Verfahren unter Anwendung von Natronlauge bzw. Salzsäure gute Aluminium-Werte erreicht werden, doch ist der Zeitaufwand hierbei viel größer als bei der gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd. Die Schwierigkeiten, die bei dem Verfahren auftreten, sind einerseits durch die Hydrolyse der Aluminium-Salzlösungen, andererseits durch die Adsorptionsfähigkeit des Aluminiumhydroxyds für die in Lösung befindlichen Ionen zu erklären. Um bei der Titration das Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, hat man versucht, mit organischen Säuren oder deren Salzen das Aluminium komplex zu binden. Diese Zusätze haben aber den Nachteil, daß sie puffernd wirken und die Indicatorumschläge stark verwischen.

Geeignete Komplexbildner können auch zur indirekten Bestimmung des Aluminiums aus der Differenz von freier und gesamter Säure dienen. Wir haben verschiedene, in der Literatur angegebene Verfahren zur Bestimmung der freien Säure und Gesamtsäure nachgeprüft und die freie Säure nach *Craig*³⁾ mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ titrieren können. Bei dieser Methode fügt man zu der sauren Aluminiumsalzlösung (Aluminatlaugen werden mit einer bestimmten Menge Säure im Überschuß versetzt) Kaliumfluorid hinzu, nach



wird Aluminium komplex gebunden; die freie, über die stöchiometrische Zusammensetzung des Aluminiumsalzes hinaus vorhandene, Säure, wird mit Natron- oder Kalilauge ermittelt. Das von *Pawlinowa*⁴⁾ mitgeteilte Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure, konnte, bzgl. Genauigkeit und schneller Durchführung, allein den geforderten Ansprüchen genügen. Als Komplexbildner wird Pyrogallol benutzt, das auf 1 Mol 1 Grammatom Al bindet, wobei gleichzeitig eine äquivalente Menge Säure nach



frei wird, die mit Natronlauge gegen Methylorange als Indicator

titriert wird. Pyrogallol puffert nicht, seine dunkel gefärbten Oxydationsprodukte beeinflussen aber den Indicator beim Erreichen des Neutralpunktes. Außerdem reagieren sie sauer und verbrauchen Lauge. Gute Werte lassen sich deshalb nur dann erzielen, wenn man eine Vergleichslösung für die Indicatorfärbung verwendet und gleiche Arbeitsbedingungen und gleiche Arbeitszeiten einhält. Weicht man hiervon ab, resultieren bei wechselnden Arbeitsbedingungen leicht erhebliche Fehlergebnisse. Für Aluminatlaugen, die beim *Bayer*-Prozeß anfallen, ist das Verfahren unbrauchbar; die meist vorhandenen organischen Beimengungen beschleunigen die Oxydation des Pyrogallols so stark, daß Veränderungen am Indicator nicht mehr wahrnehmbar sind.

Wir haben nun eine neue Methode zur Ermittlung des Gesamtalkalis (und damit auch der Gesamtsäure) in Aluminatlaugen gefunden, die sichere Ergebnisse bei einfacher Handhabung liefert. Man gibt zur Aluminatlauge Ammoniumchlorid, fügt zur komplexen Bindung des Aluminiums Lithiumchlorid zu und treibt das freiwerdende Ammoniak mit Wasserdampf in vorgelegte Säure über. Die Bestimmung des Gesamtalkalis (Gesamtsäure) von Aluminatlaugen wird also auf eine Ammoniak-Bestimmung zurückgeführt. Lithium bildet mit Ammoniak einen Komplex, der in schwach ammoniakalischem Medium unlöslich ist. Nach *Dobbins* und *Sander*⁵⁾ sowie von *Grothe* und *Savelsberg*⁶⁾ soll sich Li zu Al wie 2 : 5 in diesem Komplex verhalten. Der Säurerest des Lithiums muß in den Komplex eingehen, denn sonst würde Säure frei und die theoretische Menge Alkali könnte nicht gefunden werden.

Der notwendige Überschuß von Ammoniumchlorid muß, infolge der bei Siedehitze starken hydrolytischen Spaltung, die eine Ammoniak-Entwicklung bewirkt, begrenzt sein. Wir haben gefunden, daß der durch die Hydrolyse des Ammoniumsalzes auftretende Fehler bei Mengen von 20 cm³ 0,1 Mol Ammoniumchlorid-Lösung an, unter das Äquivalent von 0,1 cm³ 0,1 n Säure sinkt. Man muß sich also durch eine orientierende Vortitration über die Mengenverhältnisse unterrichten. Weil die Hydrolyse erst dann wirksam wird, wenn fast alles freie Ammoniak vertrieben ist, so prüft man gegen Ende der Destillation das ablaufende Destillat mit p_H-Papier (Universalindikator *Merck*). Beim p_H-Wert 6–7 ist die Destillation zu beenden.

¹⁾ J. T. Dobbins u. J. P. Sanders, J. Amer. chem. Soc. 54, 178 [1932].
²⁾ H. Grothe u. W. Savelsberg, Z. analyt. Chem. 110, 81 [1937].

¹⁾ Über unsere Erfahrungen mit den bekannten Methoden berichten wir demnächst ausführlicher in der Z. anorg. allg. Chem.

²⁾ Lit. in *Fresenius-Jander*: Handb. d. analyt. Chem. 3. Teil, 111, 202, Berlin 1942.

³⁾ T. J. I. Craig, J. Soc. chem. Ind. 30, 184 [1911].

⁴⁾ A. W. Pawlinowa, Chem. J. Ser. B 10, 1718 [1937]; Chem. Zbl. 1939, I, 193.