

**360. Wilhelm Weltzien und Gerhard zum Tobel:
Die Oxydation der Alkali-cellulose mit gasförmigem Sauerstoff.
(II. Mitteilung¹⁾).**

[Aus d. Textilforschungsanstalt Krefeld.]

(Eingegangen am 22. Juli 1927.)

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Alkalien²⁾ auf Cellulose sind im allgemeinen nur bis zur Entstehung der Alkali-cellulose einigermaßen aufgeklärt. Die Mitwirkung des Luft-Sauerstoffs bei dieser Reaktion ist zwar schon längere Zeit bekannt³⁾, insbesondere auch seine Einwirkung auf die in der Viscose-Fabrikation verwendete Alkali-cellulose; doch hat man aus der meist nur geringfügigen Veränderung und insbesondere aus dem angeblich gleichen Ablauf der sog. „Vorreife“ der Alkali-cellulose auch unter Luft-Ausschluß⁴⁾ den Schluß gezogen, daß diese Reaktion mit Sauerstoff von geringer Bedeutung sei. Einige Umstände, so besonders die von verschiedenen Seiten bestätigte Abhängigkeit des Ablaufes der Vorreife vom Abpressungsgrad, ferner der positive Temperaturkoeffizient der Vorreife gegenüber dem negativen der Quellung, sowie endlich der ungünstige Einfluß des Luft-Sauerstoffes bei der sog. „Bäuche“ der Baumwolle mit Natronlauge gaben jedoch trotzdem zu denken und veranlaßten uns, im Zusammenhang mit den oben erwähnten mangelhaften Kenntnissen über die chemische Einwirkung von Alkalien auf Cellulose, die Reaktion der Alkali-cellulose bei Gegenwart von reinem Sauerstoff messend zu verfolgen.

I. Reaktionsverlauf.

Die Reaktion verläuft, wie einige Versuche zeigten, sehr langsam schon bei Zimmer-Temperatur. Da jedoch der Umsatz nur etwa den 10. Teil der bei 60° aufgenommenen Sauerstoff-Menge ausmacht, wurde bei dieser letzteren Temperatur gearbeitet. Die Cellulose kam in Form von Baumwolle und Kupferstreckseide (Hydrat-cellulose) zur Verwendung; sie wurde durch Quellung in Natronlauge verschiedener Konzentration (10–50 Vol.-Proz.) und nachheriges Abpressen der überschüssigen Lauge mit Alkali beladen der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt und hierbei die nach bestimmten Zeiten aufgenommene Sauerstoffmenge quantitativ bestimmt.

Der Faser stand somit nur ein begrenzter Alkalivorrat zur Verfügung, der sich nach folgender Überlegung ermitteln ließ: Bedeutet a das von der Cellulose chemisch gebundene Alkali (nach Vieweg u. a.⁵⁾ 0.5 Mol. auf 1 C₆H₁₀O₅ bei einer Konzentration der Tauchlage von 16% an aufwärts) und A die übrige in dem gequollenen System vorhandene Alkalimenge („Quellungs-NaOH“⁶⁾), G das Gewicht der gequollenen Alkali-cellulose und c das der

¹⁾ I. Mitt.: Papierfabrikant **24**, 413 [1926].

²⁾ Wir unterlassen eine eingehendere Literatur-Zusammenstellung wegen Raum-mangels.

³⁾ Witz, Bull. Soc. ind. Rouen **10**, 472 [1882]; Schwalbe, Thiess und Herzig, Schwalbe, Cellulose, S. 50.

⁴⁾ vergl. Rassow und Wadewitz, Journ. prakt. Chem. **106**, 266 [1923]; Waentig, Kolloid-Ztschr. **51**, 154 [1927].

⁵⁾ B. **57**, 1917 [1924]; Ztschr. angew. Chem. **37**, 1008 [1924].

⁶⁾ Weltzien und zum Tobel, Seide **31**, 132 [1926].

Cellulose (Trockensubstanz), so beträgt die Konzentration der Lauge auf der Faser in Gewichtsprozenten $\left(\text{Verhältnis } \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}} \right) = \frac{(a + A) 100}{G - c}$

Der Betrag des „Quellungs“-Natriumhydroxydes läßt sich errechnen unter Zugrundelegung der von Vieweg angegebenen Natriumhydroxyd-Aufnahme aus der Konzentration der angewandten Tauchlauge, ihrer Menge (ccm) und dem nach dem Abpressen der Lauge durch Wägung festgestellten Quellungsgrad der Faser. Diese Werte sind für die Versuche mit Baumwolle in Tabelle 1, für die mit Kunstseide in Tabelle 2 aufgeführt, wobei zu erwähnen ist, daß die zur Äquivalenz notwendige Menge an gebundenem Natriumhydroxyd bei Kupferseide schon bei einer Konzentration der Tauchlauge von 10% erreicht wird?).

Tabelle 1.
Sauerstoff-Aufnahme von Baumwolle.

Laugen-Konzentration der Tauchlauge in Vol.-%	10.02	17.95	25.40	29.95	34.60	39.80	49.90
in Gew.-%	9.09	15.34	20.63	23.68	26.66	29.90	35.85
„Quellungsgrad“	193	282	240	270	276	337	330
Berechnete Anzahl Moleküle „Quellungs-NaOH“ auf der Faser ...	0.71	1.74	1.99	2.58	3.00	4.12	4.85
Konzentration der Natronlauge auf der Faser in Gew.-%	11.3	18.3	23.8	26.3	29.1	31.8	37.4
Aufgenommene Sauerstoffmenge in Atom. auf 1 C ₆ H ₁₀ O ₅ n. 24 Stdn.	0.231	0.608	0.680	0.651	0.622	0.506	0.260
nach 48 Stdn.	0.362	0.970	1.23	1.13	1.05	0.853	0.477
„ 72 „	0.433	1.21	1.60	1.60	1.37	1.11	0.665
„ 360 „	0.795	1.88	2.43	2.88	2.62	2.44	2.21

Tabelle 2.
Sauerstoff Aufnahme von Kupferstreckseide.

Konzentration der Tauchlauge in Vol.-%	18.2	25.4	29.9	34.8	40.2	50.0
„ „ „ „ Gew.-%	15.4	20.6	23.6	26.8	30.1	35.9
„Quellungsgrad“	498	367	367	350	363	359
Berechnete Moleküle „Quellungs-NaOH“ auf der Faser	3.28	3.20	3.68	3.97	4.65	5.98
Konzentration der Natronlauge auf der Faser in Gew.-%	16.9	22.4	25.2	28.4	31.5	36.9
Aufgenommene Sauerstoffmenge in Atomen auf 1 C ₆ H ₁₀ O ₅ nach 24 Stdn.	0.607	0.867	1.11	1.18	0.795	0.477
„ 48 „	0.796	1.33	1.72	1.79	1.23	0.838
„ 72 „	0.926	1.56	2.05	2.10	1.52	1.07
„ 360 „	1.26	2.37	2.90	2.98	2.84	3.06

?) Weltzien und zum Tobel, a. a. O.

Der Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Alkali-(Tauchlaugen-) Konzentrationen in Volumprozent ist für alkalisierte Baumwolle in Figur 1 wiedergegeben. Man sieht, daß die Sauerstoff-Aufnahme bei den Konzentrationen bis zu 30.0% ganz erheblich ansteigt und auffallend hohe Werte erreicht; nach 15 Tagen kommt die Reaktion fast zum Stillstand. Bei noch höheren Konzentrationen ist die Aufnahme wieder geringer, kommt jedoch nicht so rasch zum Stillstand. Diese Tatsachen werden verständlich, wenn man die bei den verschiedenen Laugen-Konzentrationen auf der Faser befindlichen Natriumhydroxyd-Mengen betrachtet. Bei Bildung saurer Oxydationsprodukte müssen diese Natriumhydroxyd-Mengen mit fortschreitender Oxydation abnehmen, da sie zur Neutralisation der entstandenen Carboxylgruppen verbraucht werden. Bestände die erste Oxydationswirkung in der

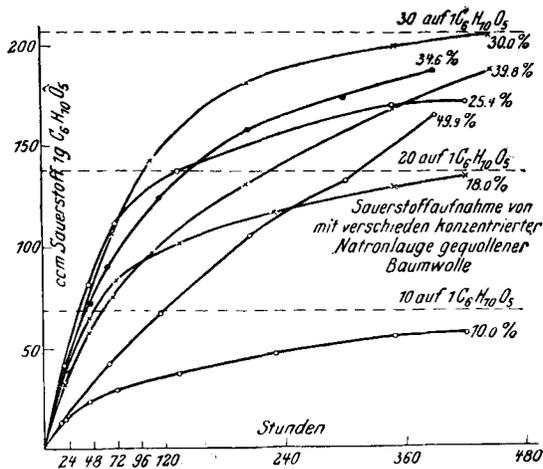


Fig. 1.

Bildung einer Carboxylgruppe aus einer in der Cellulose vorhandenen Carbonylgruppe, die durch das Alkali neutralisiert wird, so müßte auf 1 Atom aufgenommenen Sauerstoff 1 Mol. NaOH verbraucht werden. Dasselbe Verhältnis würde auch die vollständige „Verbrennung“ der Cellulose und die Bindung der dabei entstehenden Kohlensäure nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_5 + 6 O_2 + 12 NaOH \rightarrow 6 Na_2CO_3 + 11 H_2O$ bedingen. Andere Oxydationsprodukte, wie z. B. die Bildung von Oxalsäure, erfordern weniger Alkali auf dieselbe verbrauchte Sauerstoffmenge. Nach den unten näher geschilderten Versuchen beträgt der Alkaliverbrauch sicher mehr als $\frac{2}{3}$ der jeweils aufgenommenen Sauerstoffmenge. Vergleicht man nun die bei 10.0-, 18.0- und 25.4-proz. Lauge nach Unterbrechung des Versuchs aufgenommenen Sauerstoffmengen: 0.74, 1.92 und 2.45 Atome mit den zur Verfügung stehenden Natriumhydroxyd-Mengen von 0.96, 2.24 und 2.49 Mol., so ist das Erlahmen der Reaktion, die an eine gewisse Alkali-Konzentration gebunden ist, nach dem Verbrauch des größten Teiles des vorhandenen Alkalis vollkommen verständlich.

Während infolge dieser Zusammenhänge hochkonzentrierte Laugen bei noch längerer Versuchsdauer auch eine höhere Sauerstoff-Aufnahme ermög-

lichen, kommt man zu ganz anderen Ergebnissen bei vergleichender Betrachtung der in den ersten Zeiten (24, 48 und 72 Stdn.) aufgenommenen Sauerstoffmengen, aus denen sich ein Bild der Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt. Die entsprechenden Werte (ermittelt durch Interpolation aus den Kurven der Figur 1), umgerechnet auf Atome Sauerstoff pro 1 $C_6H_{10}O_5$, sind für Baumwolle in Figur 2 in ihrer Abhängigkeit diesmal von der Alkali-Konzentration auf der Faser (s. oben) in Gewichtsprozenten eingetragen. Man erkennt ein starkes Ansteigen mit der Konzentration, bei einer 23.8-proz. Lauge wird ein Maximum erreicht, dann erfolgt merkwürdigerweise wieder ein Abnehmen; dasselbe Verhältnis ist auch noch nach 48 und 72 Stdn. ausgeprägt. Diese verminderte Reaktionsfähigkeit der Faser bei höheren Alkali-Konzentrationen ist vielleicht damit zu erklären, daß sich in diesem Gebiet eine noch nicht ganz einwandfrei festgestellte weitere Alkali-Verbindung der Cellulose mit höherem Alkaligehalt bildet, die die reaktionsfähigen Sauerstoffbrücken bzw. Hydroxylgruppen der Einwirkung des Sauerstoffs verschließt.

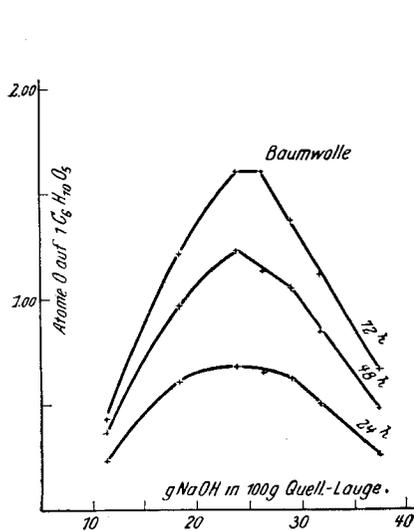


Fig. 2.

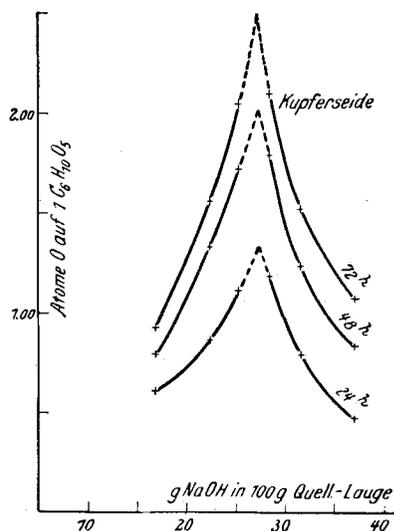


Fig. 3.

Entsprechende Resultate wurden bei unseren Versuchen mit Hydrat-cellulose (Kupferstreckseide) erzielt; zur Anwendung kamen hier Laugen-Konzentrationen, bei denen die Kupferseide keine merkliche Löslichkeit zeigte. Infolge ihres größeren Quellungsvermögens enthält die getauchte Kupferseide besonders bei den niederen und mittleren Laugen-Konzentrationen erheblich mehr Quellungs-Alkali als die Baumwolle bei diesen Konzentrationen. Daher sind die aufgenommenen Sauerstoff-Mengen und die Reaktionsgeschwindigkeiten im allgemeinen etwas größer. Die höchste aufgenommene Sauerstoff-Menge betrug hier 3.32 Atome (bei einer Konzentration der Tauchlauge von 50.0%), während bei Baumwolle der höchste Wert 2.96 Atome (30.0-proz. Lauge) betrug. Doch sagen diese Zahlen über die Reaktionsfähigkeit der Cellulose aus den schon erwähnten Gründen nichts aus. Die Werte sind in

Tabelle 2 eingetragen, das Maximum, das hier noch ausgeprägter als bei Baumwolle auftritt, zeigt Figur 3, es entspricht hier einer Laugen-Konzentration auf der Faser von etwa 26%, ist also im Gegensatz zur Baumwolle nach der höheren Konzentration hin verschoben. Die Lage des Maximums zwischen den beiden gemessenen Konzentrationen, wie sie durch die Verlängerung des Kurvenzugs erhalten wird, ist übrigens durch eine andere Versuchsreihe sichergestellt, bei der diese Konzentration tatsächlich angewandt worden war und eine relativ höhere Sauerstoff-Aufnahme ergeben hatte.

Eine weitere Bestätigung der Rolle, die die vorhandene Alkalimenge auf der Faser für die Sauerstoff-Aufnahme spielt, besteht in der Tatsache, daß mit der gleichen Natronlauge gequollene, aber verschieden stark abgepreßte Baumwolle, verschiedene Mengen Sauerstoff aufnimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Während die Versuche mit dem Quellungsgrad 200, 246 und 270 innerhalb der ersten 72 Stdn. ziemlich übereinstimmende Werte liefern (die Abweichungen fallen hier bei der noch erheblichen Reaktionsgeschwindigkeit weniger ins Gewicht), zeigen sie nach einer Dauer von 360 Stdn. erhebliche Unterschiede, die der auf der Faser vorhandenen Alkalimenge direkt proportional sind. Ein weiterer Versuch mit einem erheblich höheren Quellungsgrad (470) läßt sich indes

Tabelle 3.
Sauerstoff-Aufnahme bei Tauchlaugen-Konzentration
30.0 Vol.-Proz. und verschiedenen Quellungsgraden.

„Quellungsgrad“	200	246	270	470
Berechnete Anzahl Moleküle „Quellungs-NaOH“ auf der Faser	1.89	2.35	2.58	4.59
Konzentration der Natronlauge auf der Faser in Gew.-%	28.8	27.7	26.3	25.7
Aufgenommene Sauerstoffmenge in Atomen auf 1 C ₆ H ₁₀ O ₅ nach 24 Stdn.	0.695	0.650	0.651	0.376
„ 48 „	1.17	1.23	1.13	0.650
„ 72 „	1.55	1.60	1.60	0.867
„ 360 „	2.27	2.67	2.88	1.92

nicht in diese Reihe einordnen; er bleibt in seiner Sauerstoff-Aufnahme besonders am Anfang erheblich hinter der bei den anderen Versuchen beobachteten zurück. Wie indes der Verlauf des hier nicht wiedergegebenen Aufnahme-Diagramms zeigt, ist die Abnahme der Aufnahme-Geschwindigkeit nach 360 Stdn. erheblich geringer als bei den anderen Versuchen; die Reaktion erinnert in dieser Hinsicht an die der mit Natronlauge höherer Konzentration gequollenen Baumwolle. Der Grund für die anfangs verminderte Sauerstoff-Aufnahme muß darin gesucht werden, daß bei der stark gequollenen Faser, die sich in diesem Fall noch feucht anfühlte und auch die Wände des Reaktionskolbens mit Lauge benetzte, durch den Überschuß der Lauge eine Verstopfung der reaktionsfähigen Oberfläche herbeigeführt wurde. Dieses Resultat berührt sich mit den Ergebnissen von Rassow und Wadewitz, sowie von Waentig, die feststellten, daß der Alterungs-Effekt an Alkali-cellulose ausbleibt, wenn dieselbe nicht abgepreßt wurde.

Von ähnlicher Bedeutung ist ferner die Dichte der Packung, in der das gequollene Material mit dem Sauerstoff in Berührung kommt. Gibt man die gequollene Faser nach dem Abpressen ohne Auflockerung in den Reaktionskolben, so erweist sich die Sauerstoff-Aufnahme als bedeutend geringer, wie wenn man die Reaktionsmasse vorher durch Zerfasern aufgelockert hat.

II. Reaktionsprodukte.

Die Produkte der Sauerstoff-Einwirkung erweisen sich als schwach gelb bis braun gefärbte (bei den höchsten Alkali-Konzentrationen ist die Verfärbung sehr gering), mehr oder weniger gallert-artige Massen, die in 10-proz. Natronlauge zum größten Teil löslich sind. Bei den Reaktionsprodukten aus Baumwolle betrug der alkali-unlösliche Anteil je nach der angewandten Konzentration 2–7% des Ausgangsmaterials; diejenigen aus Kupferseide hinterließen nur bei den beiden höchsten Laugen-Konzentrationen einen alkali-unlöslichen Rückstand, der noch Faserstruktur besaß. Die nur schwach gelb gefärbten Lösungen entwickelten beim Ansäuern mit verd. Salzsäure reichliche Mengen Kohlensäure, dabei fiel alkali-lösliche Cellulose als weißer voluminöser, schwer filtrierbarer Niederschlag aus, die nur mäßige Oxydationsmerkmale (Kupferzahl 1.93, Silberzahl 9.02) aufwies. Die Hauptmenge der entstandenen Oxydationsprodukte muß sich daher in der wäßrigen Lösung befinden, hierfür spricht auch schon die der aufgenommenen Sauerstoffmenge proportionale Zunahme der Wasser-Löslichkeit (bis zu etwa 70%). Ein wichtiges Oxydationsprodukt ist zweifellos die Kohlensäure; direkte quantitative Bestimmungen sind notwendig und im Gange. In zwei Fällen wurden weiterhin die Reaktionsprodukte, die bei einer Laugen-Konzentration von 30% nach verschiedenen Zeiten erhalten worden waren, durch Titrieren mit *n*-Salzsäure unter Zusatz von Phenol-phthalein und Methylorange als Indicator untersucht (Tabelle 4). Das Phenol-phthalein zeigte dabei einen scharfen Umschlag von rot zu farblos (Bildung des Bicarbonats aus dem Carbonat), doch war, wie bei Bildung auch anderer saurer Oxydationsprodukte zu erwarten stand, der Umschlag von Methylorange nicht scharf, ebensowenig ließ sich das ursprünglich vorhandene Alkali vollständig durch die Titration erfassen.

Tabelle 4.

a) Konzentration der Tauchlauge in Vol.-%	30.0	30.0
b) Mol. chem. gebundenes Alkali (durch Versuch bestimmt) ...	0.552	0.552
c) Quellungsgrad	238	246
d) Moleküle Quellungs-NaOH + chemisch gebundenes NaOH ..	2.67	2.75
e) Aufgenommene Atome Sauerstoff auf 1 C ₆ H ₁₀ O ₅	1.83	2.64
f) Mol. Alkali auf der Faser nach der Reaktion (nach Umschlags- punkten von Phenol-phthalein berechnet)	1.42	0.93
g) Alkalitäts-Abnahme (d—f)	1.25	1.82
h) Verhältnis e/g	1.47	1.45

Da durch die angewandte Titrationsmethode die Hälfte des vorhandenen Carbonats als unverbrauchtes Alkali mitbestimmt wird, ist die Alkalitäts-Abnahme, die hier ungefähr $\frac{2}{3}$ Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Atom Sauer-

stoff beträgt, in Wirklichkeit noch größer. Da das Verhältnis von Alkali-Verbrauch zu Sauerstoff-Aufnahme bei den beiden verschiedenen aufgenommenen Sauerstoffmengen konstant ist, so kann man schließen, daß die Reaktion in ihren Phasen unabhängig von der Zeit ziemlich gleichmäßig abläuft, d. h. so, daß verhältnismäßig rasch schon weitgehend oxydierte Spaltstücke gebildet werden. Dafür spricht auch, daß selbst bei den höchsten aufgenommenen Sauerstoffmengen noch chemisch wenig veränderte Cellulose zurückbleibt.

III. Reaktionsverlauf unter Ausschluß von Sauerstoff.

Um zu prüfen, ob die beobachtete Bildung saurer Reaktionsprodukte nur der Einwirkung des Sauerstoffs zuzuschreiben war, wurden die entsprechenden Versuche mit 30.0-proz. Lauge auch in Stickstoff-Atmosphäre bei 60° angestellt. Die Versuche wurden nach verschiedenen Zeiten unterbrochen, die Reaktionsprodukte wie oben mit *n*-Salzsäure gegen Phenol-phthalein und Methylorange titriert und der in 10-proz. Natronlauge lösliche Anteil des Rückstandes, sowie seine Kupfer- und Silberzahl bestimmt (Tab. 5). Wie man

Tabelle 5.

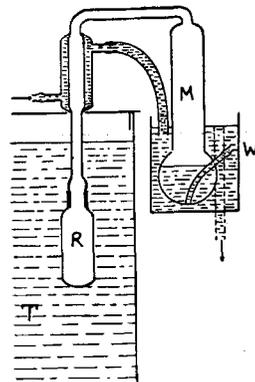
„Quellungsgrad“	—	228	245	297
Versuchsdauer in Tagen	0	5	12	23
Berechnete Anzahl von Molekülen NaOH (Gesamtalkali) auf der Faser	—	2.71	2.88	3.42
Nach Beendigung des Versuchs vorhandene Anzahl Moleküle auf der Faser ermittelt durch Titration mit a) Methylorange ...	4.19	2.87	3.05	3.58
b) Phenol-phthalein	4.16	2.71	2.88	3.42
alkali-löslicher Anteil in %	1.60	11.98	14.02	13.00
Kupferzahl	0.335	0.442	0.634	0.486
Silberzahl	2.41	4.47	4.95	3.34

bemerkt, besteht bei den drei in Stickstoff-Atmosphäre behandelten Versuchen zwischen dem durch Methylorange und dem durch Phenol-phthalein erfaßbaren Alkali ein geringer, aber konstanter Unterschied von etwa 0.16 Mol.; die durch Titration ermittelten Alkalitäts-Werte sind etwas höher als die berechneten. Schon nach 5 Tagen ist die Alkali-Löslichkeit von 1.6 auf ca. 12.0% gestiegen, von da an nimmt sie selbst nach 23-tägiger Versuchsdauer nur noch wenig zu. Die Kupferzahl hat sich gegenüber dem ursprünglichen Wert nur unbedeutend erhöht, die Silberzahl hat sich dagegen nach 5 Tagen schon fast verdoppelt; sie steigt darauf bis zu 12 Tagen nicht mehr in demselben Maße. Dieser Befund läßt vielleicht die Annahme zu, daß ein Teil der Cellulose-Substanz größere Reaktionsfähigkeit zeigt als die Hauptmenge. Die abweichenden Werte von dem nach 23 Tagen unterbrochenen Versuch sind wohl durch den stark abweichenden Quellungsgrad (vergl. oben) zu erklären. Die Reaktion der Alkali-cellulose in Stickstoff ist somit von der in Sauerstoff grundverschieden, die Alkalitäts-Abnahme bei den mit Sauerstoff behandelten Alkali-cellulosen daher so gut wie ausschließlich der Wirkung des Sauerstoffs zuzuschreiben.

Beschreibung der Versuche.

Absorptionsversuche.

Als Versuchsmaterial diente abgekochtes, gebleichtes Baumwollgarn (Feuchtigkeit 5.24%; Kupferzahl 0.335; Silberzahl⁸⁾ 2.40) und Kupferstreckseide (120 den. 90 Einzelfasern. Feuchtigkeit 8.20%). 2.0000 g des jeweils fein zerschnittenen Materials wurden in einem 100-ccm-Erlenmeyer-Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 80 ccm Lauge (kohlen säurefreie Natronlauge aus „Natriumhydroxyd aus Natrium“ hergestellt) übergossen und unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. (Kupferstreckseide 1 Stde.) bei 18° in der Lauge belassen. Hierauf wurde die alkalisierte Faser in einem Jenaer Glasfilter-Tiegel unter Nachwaschen mit etwas Lauge scharf abgesaugt, die nun sich kaum mehr feucht anfühlende Masse mit Pinzetten zerzupft und in diesem Zustand in den 100 ccm fassenden Reaktionskolben eines besonderen gasvolumetrischen Apparates gebracht, den sie meistens locker vollkommen ausfüllte. Das Gewicht der aufgenommenen Lauge wurde durch Wägung bestimmt. Hierauf wurde der Kolben mit Picein luftdicht mit dem eigentlichen Apparat verbunden, dessen Konstruktion und Wirkungsweise aus der nebenstehenden Abbildung hervorgeht (T = Thermostat, R = Reaktionskolben, M = Meßgefäß, W = Wanne für das Sperrwasser), die gesamte Apparatur mit Sauerstoff gefüllt und in den Thermostaten gebracht.



Reaktionsprodukte.

Der Kolbeninhalt wurde mit ca. 50 ccm 10-proz. Natronlauge durchgeschüttelt, nach einigem Stehen die Lösung durch einen Jenaer Glasfilter-Tiegel 3/5—7 abfiltriert. Das erst klare Filtrat lief später besonders bei den aus Natronlauge niedriger Konzentrationen erhaltenen Oxydationsprodukten trüb durch das Filter; der zurückbleibende, noch Faserstruktur aufweisende Anteil wurde noch 2-mal mit 10-proz. Natronlauge behandelt, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° getrocknet. Die Berechnung des Verlustes geschah durch Beziehung auf das ursprüngliche trockene Material, dessen Trockensubstanz in zwei Proben bei 105° bestimmt worden war. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt, der voluminöse Niederschlag durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion behandelt; zum Schluß wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 105° getrocknet, wobei die Präparate vollständig farblos blieben.

Analysen: 0.3420 g und 0.2923 g reduzierten 0.00667 g Cu bzw. 0.0264 g Ag; Cu-Zahl 1.93, Ag-Zahl 9.02. — 0.186 g Sbst. hinterlassen 0.0443 g Asche, entspr. 2.36%.

Ermittlung des bei 30-proz. Tauchlauge von der Faser chemisch gebundenen Alkalis⁹⁾: 4.9085 g Natronlauge, auf ca. 30 ccm mit ausgekochtem Wasser

⁸⁾ Götze, Seide **31**, 429, 470 [1926]; Mell. Textilberichte **8**, 624 [1927].

⁹⁾ Nach dieser Methode ist eine Nachprüfung der bekannten Vieweg-Kurve für verschiedene Cellulosen im Gange.

verdünnt, verbrauchen 28.0 ccm 1.0383-n. HCl (Umschlagspunkt gegen Phenol-phthalein und Methylorange identisch): 100 g Natronlauge enthalten somit 23.85 g NaOH. 7.0400 g mit dieser Lauge gequollene Baumwolle (aus 2.0000 g luft-trocknem Ausgangsmaterial durch Behandlung wie oben beschrieben erhalten), mit 100 ccm Wasser verdünnt, verbrauchen 35.13 ccm 1.0383-n. HCl gegen Methylorange, 34.44 ccm gegen Phenol-phthalein: somit 28.97 g NaOH in 100 g Lauge. 100 g Quellungslauge enthalten daher $28.97 - 23.85 = 5.12$ g NaOH chemisch gebunden. 1 Mol. NaOH auf 1.8952 g (Trockensubstanz) $C_6H_{10}O_5$ ist $= \frac{40.01 \times 1.8952}{162.1} = 0.4678$ g. 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ absorbiert hiermit

$\frac{5.040 \times 0.0512}{0.4678} = 0.5517$ Mol. NaOH. Aus einem zweiten Versuch (die gequollene Baumwolle war nach dem Abpressen hierbei noch zerfasert worden) ergibt sich aus dem HCl-Verbrauch von 36.82 ccm gegen Methylorange und 36.10 ccm gegen Phenol-phthalein, dem Laugengewicht von 5.9327 g der Betrag des chemisch gebundenen NaOH zu 0.5527 Mol.

Titration der Reaktionsprodukte.

Zwei mit 30-proz. Lauge angesetzte Versuche, die auf 2.0000 g Baumwolle 4.7650 und 4.9222 g Lauge aufgenommen hatten, wurden nach der Aufnahme von 1.83 Atomen (84 Stdn.) und 2.64 Atomen Sauerstoff (342 Stdn.) unterbrochen und in der angegebenen Weise mit *n.*-HCl titriert. Verbrauch an 1.038-n. HCl: 15.95 ccm (gegen Phenol-phthalein) und 38.58 ccm (gegen Methylorange) bzw. 10.47 ccm (gegen Phenol-phthalein) und 26.42 ccm (gegen Methylorange). Umschlag gegen Methylorange unscharf.

Versuche in Stickstoff.

Die Baumwolle (Trockensubstanz 1.8644 g) wurde in der beschriebenen Weise in 29.90-proz. Lauge gebracht und genau wie bei den Sauerstoff-Absorptionsversuchen in der angegebenen Apparatur behandelt, die diesmal mit kohlen säure- und sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt war. Das Stickstoff-Volumen blieb hierbei unverändert. Die Versuche wurden nach verschiedenen Zeiten (5, 12 und 23 Tagen) unterbrochen und der Inhalt wie beschrieben mit *n.*-HCl titriert. Hierauf wurden die Fasern abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit je 100 ccm 10-proz. NaOH-Lauge mehrere Stunden stehen gelassen, die Lauge darauf abgesaugt, noch 2-mal mit 10-proz. Lauge behandelt, dann bei 105° getrocknet.

Analysen: Versuch, nach 5 Tagen unterbrochen, verbrauchte 31.78 ccm HCl ($f = 1.038$) gegen Methylorange, 30.06 ccm gegen Phenol-phthalein; alkali-unlöslicher Rückstand 1.6409 g; davon reduzieren 0.4030 g 0.00178 g Cu, Cu-Zahl: **0.44**; 0.3963 g reduzieren 0.0177 g Ag, Ag-Zahl: **4.47**. Versuch, nach 12 Tagen unterbrochen, verbrauchte 33.80 ccm HCl gegen Methylorange, 31.95 ccm gegen Phenol-phthalein; alkali-unlöslicher Rückstand 1.6032 g; davon reduzieren 0.4072 g 0.00258 g Cu, Cu-Zahl: **0.63**. 0.4071 g reduzieren 0.0201 g Ag, Ag-Zahl: **4.95**. Versuch, nach 23 Tagen unterbrochen, verbrauchte 39.62 ccm HCl gegen Methylorange, 37.8 ccm gegen Phenol-phthalein; alkali-unlöslicher Rückstand 1.6223 g; davon reduzieren 0.3764 g 0.00183 g Cu, Cu-Zahl: **0.49**; 0.4162 g reduzieren 0.0139 g Ag, Ag-Zahl: **3.34**.