

5-Bromo-2-naphtylamine (V).

On dissout 2,6 gr. de N-acétyl-5-bromo-2-naphtylamine dans 20 cm³ d'alcool bouillant, ajoute peu à peu 50 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et continue à chauffer à l'ébullition pendant deux heures. Le chlorhydrate de l'amine cristallise par refroidissement en longues aiguilles incolores; on essore, redissout dans l'eau et précipite l'amine par alcalinisation.

Produit incolore, fondant à 38°.

D'après *v. Braun, Hahn et Seemann*¹⁾, la 5-(ou 8-)bromo-2-naphtylamine fond à 35°; en travaillant d'après les indications de ces auteurs, nous avons obtenu un produit fondant à 37°. En mélangeant ce produit avec notre 5-bromo-2-naphtylamine, nous n'avons observé aucun abaissement du point de fusion. L'identité des deux produits nous paraît donc certaine.

(5-Bromo-2-naphtyl)-éthyl-uréthane (VI).

On chauffe 0,3 gr. de 5-bromo-2-naphtazide avec 10 cm³ d'alcool absolu pendant deux heures à l'ébullition, puis on ajoute de l'eau jusqu'à formation d'un léger trouble; l'uréthane cristallise par refroidissement. On recrystallise dans l'alcool.

Aiguilles incolores, fondant à 86° (corr.).

3,168 mgr. subst. ont donné 0,128 cm³ N₂ (22,5°, 750 mm.)

C₁₃H₁₂O₂NBr Calculé N 4,76 Trouvé N 4,61%

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

100. Mikrochemische Bestimmung des Reduktionswertes von Cellulose, Oxycellulose und Hydrocellulose (Mikro-kupfer-, Mikro-ferricyan- und Mikro-jodzahl)

von Ernst Geiger und Georg Müller.

(21. VI. 40.)

Zur Bestimmung des Reduktionswertes von Cellulose, Oxycellulose und Hydrocellulose können alkalische Kupfer(II)-sulfatlösungen, alkalische Kaliumferricyanidlösungen²⁾, alkalische Jodlösungen³⁾ und Silbernitratlösungen⁴⁾ verwendet werden. Ein grosses Bedürfnis, diese an sich schon bekannten Methoden auch mikrochemisch durchzuführen, bestand ganz besonders auf textilem Gebiet, wo es gilt, Faserschädigungen auf kurzen Fadenpartien quantitativ zu erfassen. Das Oxydationsvermögen der zur Bestimmung verwendeten Lö-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ *M. Freiburger, Mellian's Textilber.* **11**, 127 (1930).

³⁾ *M. Bergmann und H. Machemer, B.* **63**, 316, 2304 (1930).

⁴⁾ *K. Götze, Mellian's Textilber.* **8**, 624, 696 (1927).

sungen ist ungleich, so dass, umgerechnet auf den Sauerstoffverbrauch, ganz verschiedene Werte erhalten werden, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Kupfer-Zahl	Jod-Zahl	Ferricyan-Zahl
Regenerierte Cellulose (Kunstseide)	0,79	1,0	17,3
cm ³ 1-n. KMnO ₄ , 1-n. J,			
1-n. K ₃ [Fe(CN) ₆] pro 100 g Cellulose	12,40	10,0	56,9
Anzahl O-Atome pro 100 Glucose-Reste	1,00	0,81	4,6
Oxycellulose (oxydierte Kunstseide)	3,45	1,9	40,6
cm ³ 1-n. KMnO ₄ , 1-n. J,			
1-n. K ₃ [Fe(CN) ₆] pro 100 g Cellulose	54	19,0	133,6
Anzahl O-Atome pro 100 Glucose-Reste	4,37	1,54	10,8
Verhältnis: $\frac{\text{Oxycellulose}}{\text{regen. Cellulose}}$	4,37	1,90	2,35

Das Verhältnis $\frac{\text{Oxycellulose}}{\text{reg. Cellulose}}$ gibt für jede Bestimmungsart einen andern Wert. Das Reduktionsvermögen der Oxycellulose ist je nach der verwendeten Lösung verschieden gross. Am grössten ist es für alkalische Kupfersulfatlösungen. Beim Vergleichen von Ferricyanzahl und Kupferzahl hatte dies schon *M. Freiberger* loc. cit. festgestellt. Umgerechnet auf den Sauerstoffverbrauch ergibt jede Methode einen andern Wert. Wird bei derselben Methode die Alkalinität der Lösung variiert, die Konzentration oder vor allem der Überschuss des Oxydationsmittels geändert, so werden verschiedene Resultate erhalten. Wenn die Mikrobestimmung die gleichen Resultate liefern muss wie die Makrobestimmung, so müssen sich die anzuwendenden Flüssigkeitsmengen im gleichen Verhältnis verringern lassen wie die Fasermengen. Dies ist bei der Kupferzahl möglich, bei der Jodzahl hingegen nicht. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist bei der Mikro-kupferzahl am grössten. Mikro-ferricyanzahl und -Jodzahl sind als Subtraktionsmethoden mit kleinen Titrationsflüssigkeitsvolumen viel ungenauer. Die Fehler von 4 Ablesungen können sich addieren, wobei ein Maximalfehler von 10 % entstehen kann. Der mikrochemischen Ausführung der Kupferzahlbestimmung nach *T. Dokkum*¹⁾ haftet derselbe Fehler an. Die Mikro-Silberzahl erscheint unzuverlässig, da schon die reine Lösung beim Kochen Silber ausscheidet und bisweilen unangegriffene Kunstseide durch induzierte Fällung ebensoviel Silber ausscheidet wie oxydierte. Das auf der Faser abgeschiedene Silber wurde in Salpetersäure aufgelöst

¹⁾ Mitt. des niederl. Reichsfaserforschungsinstitutes Nr. 14, 5. März 1925.

und mit Dithizon bestimmt. Infolge der Unzuverlässigkeit der Methode für Viscosekunstseide wurde von einer Beschreibung derselben Abstand genommen.

I. Mikro-kupferzahl.

Die Kupferzahl¹⁾ ist ein Mass für den Reduktionswert einer Verbindung und wird in g Kupfer pro 100 g Substanz ausgedrückt. Für die Kupferzahlbestimmungen werden die *Fehling'sche*-²⁾, *Braidy'sche*-³⁾, die *Ost'sche* oder die *Luff'sche*⁴⁾ Kupfer(II)-oxydlösung verwendet. Das abgeschiedene Kupfer(I)-oxyd wird in einer schwefelsauren Eisen(III)-sulfat-⁵⁾ oder einer Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung⁶⁾ gelöst und das gebildete Eisen(II)-sulfat mit Kaliumpermanganat titriert. Um diese Bestimmungsmethode auch mikrochemisch durchführen zu können, musste die Kaliumpermanganattitration durch eine empfindliche, kolorimetrierbare Farbreaktion ersetzt werden. Auf kolorimetrischem Wege können in saurer Lösung Eisen(II)-salze sehr leicht neben Eisen(III)-salzen mit $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl⁷⁾ und o-Phenanthrolin⁸⁾ bestimmt werden. Diese beiden Verbindungen bilden stark farbige Komplexsalze folgender Konstitution:



Da das Eisen in nicht ionisierter Form vorliegt, sind diese Komplexsalze gegen Sauerstoff unempfindlich. Das $\alpha\alpha'$ -Dipyridylkomplexsalz ist tiefrot, während das o-Phenanthrolinkomplexsalz orangefarbig gefärbt ist. Das o-Phenanthrolin ist etwas empfindlicher und billiger⁹⁾ und ist deshalb dem $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl vorzuziehen. Kupfer(II)- und Kupfer(I)-salze geben mit den beiden Verbindungen keine Färbungen. Ihre Anwesenheit stört deshalb nicht. Im Vergleich zu der Makrobestimmung wird bei der Mikrobestimmung nur 1/2500 der Substanzmenge verwendet. Die angewandten Konzentrationen, der Überschuss an Kupfer(II)-salz, Behandlungszeit und Behandlungstemperatur sind die gleichen wie die der Makrobestimmung.

Zum Unterschied zur Makrobestimmung wird das vom Kupfer(I)-oxyd gebildete Eisen(II)-sulfat nicht mit Kaliumpermanganat titriert,

¹⁾ C. G. Schwalbe, B. **40**, 1347 (1907); R. Smit und J. Ph. Peper, *Melliand's Textilber.* **15**, 218, 263 (1934).

²⁾ A. 69,28 g kryst. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ im Liter; B. 346 g Seignettesalz und 100 g NaOH im Liter; Gebrauchslösung = 10 A + 10 B.

³⁾ Braidy, *Rev. gén. mat. color.* **25**, 35 (1921); A. 100 g kryst. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ im Liter; B. 50 g NaHCO_3 und 350 g Na_2CO_3 pro Liter; Gebrauchslösung = 5 A + 95 B.

⁴⁾ Wenzl, *Technologie und Chemie der Papier- und Zellstofffabrikation* 1929, S. 109.

⁵⁾ E. Hägglund, *Papierfabr.* **17**, 301 (1919).

⁶⁾ Knecht und Thompson, *J. Soc. Dyers Colourists*, **36**, 255 (1920).

⁷⁾ F. Blau, M. **19**, 647 (1898); F. Feigl und H. Hamburg, *Z. anal. Ch.* **86**, 7 (1931).

⁸⁾ A. Thiel und E. van Hengel, B. **70**, 2496 (1937); A. Thiel, H. Heinrich und E. van Hengel, B. **71**, 756 (1938).

⁹⁾ Diese beiden Verbindungen können von E. Merck, Darmstadt, bezogen werden. Preis pro Gramm $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl Fr. 13.60; o-Phenanthrolin Fr. 7.80.

sondern die mit $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl oder o-Phenanthrolin erhaltenen gefärbten Lösungen werden kolorimetriert. Je nach der Intensität der Färbung wird auf 5, 10 oder 50 cm³ verdünnt. Das Beer'sche Gesetz gilt nach A. Thiel, loc. cit., bis zu einer Eisen(II)-konzentration von 0,2 mg in 100 cm³. Bei höheren Konzentrationen benützt man eine Eichkurve. Zum Kolorimetrieren wurde ein *Hellige-Duboscq*-Kolorimeter verwendet. Verglichen wurde mit einer Eisen(II)-sulfatlösung von bekannter Konzentration. Je nach der Kupferzahl der zu prüfenden Substanz werden die folgenden Fasermengen angewendet:

$$\text{Einwaage: in mg Seide} = \frac{1}{\text{Kupferzahl}}$$

Bei 1 cm³ Kolorimeterinhalt kann die Einwaage auf 1/10 reduziert werden.

Ausführung der Bestimmung.

In ein Röhrchen aus Thüringerglas von 2,5 mm Durchmesser und 3 cm Länge bringt man 0,1—10 mg Faser entsprechend einer Kupferzahl von 10—0,1 und ferner mit einer Kapillarpipette 0,04 cm³ Kupfersulfat-Natriumcarbonat-Bicarbonatlösung nach *Braidy*, loc. cit. Das Röhrchen wird zugeschmolzen und untergetaucht während 3 Stunden in einem stark siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Röhrchen abgekühlt und aufgebrochen. Mit einem feinen Glashacken wird die Faser herausgenommen und auf eine Jenaer Mikrofilternutsche 30a 4G von 0,8 cm³ Inhalt gebracht. Das Röhrchen wird mit der *Braidy*'schen Natriumcarbonat-Natriumbicarbonatlösung gespült. Dann saugt man ab, wäscht nach jeweiligem Absaugen mit 1 Tropfen 2-n. Natriumcarbonatlösung und dreimal mit 3 Tropfen destilliertem kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird verworfen. Das Kupfer(I)-oxyd wird in einem Tropfen Eisen(III)-sulfatlösung¹⁾ (5 % Fe₂(SO₄)₃, 20 % H₂SO₄) aufgelöst. Man saugt ab, wäscht mit 3 Tropfen Wasser, 1 Tropfen 2-n. Schwefelsäure und dreimal mit 3 Tropfen destilliertem Wasser nach. Zum Filtrat gibt man 3 Tropfen 1-proz. o-Phenanthrolin-chlorhydrat- oder $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl-Lösung und 1 Tropfen 10-proz. Ammoniumacetatlösung hinzu und lässt die rote Farbe sich während 10 Minuten entwickeln. Dann füllt man unter Zusatz von 3 Tropfen 1-proz. Natriumfluoridlösung mit destilliertem Wasser auf 10 cm³ auf und kolorimetriert in einem *Hellige-Duboscq*-Kolorimeter.

Als Vergleichslösung wird eine mit 0,04-n. Kaliumpermanganat eingestellte Eisen(II)-sulfatlösung verwendet, die im Liter 152 mg FeSO₄ enthält. Zum Kolorimetrieren werden pro 10 cm³ Kolorimetrierlösung 20—80 γ FeSO₄ genommen. Von der erhaltenen Kupferzahl wird der Wert einer Blindbestimmung abgezogen.

¹⁾ Es kann auch eine Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung von entsprechender Konzentration verwendet werden.

Beispiele.

1. Regenerierte Cellulose (Viscosekunstseide).

Einwaage: 10,4 cm eines 100-Denier-Viscosefadens = 1,0 mg absolut trockene reg. Cellulose. Diese ergeben 10 cm³ Lösung zum Kolorimetrieren.

	Test	Probe	
		I	II
Tauchtiefen	25	32,9	37,2
γ FeSO ₄ pro 10 cm ³	30,4	22,6 ¹⁾	19,7 ¹⁾
γ Kupfer pro 1 mg Faser		9,48	8,28
Kupferzahl		0,95	0,83
Blindbestimmung		0,05	0,05
Korrigierte Kupferzahl		0,90	0,78

2. Oxycellulosehaltige Viscosekunstseide.

Einwaage: 10,4 cm eines 100-Denier-Viscosefadens = 1,0 mg absolut trockene regenerierte Cellulose. Diese ergeben 25 cm³ Lösung zum Kolorimetrieren.

	Test	Probe	
		I	II
Tauchtiefen	25	21,8	23,7
γ FeSO ₄ pro 25 cm ³	76	88,4 ¹⁾	80,6 ¹⁾
γ Kupfer pro 1 mg Faser		36,8	33,6
Kupferzahl		3,68	3,36
Blindbestimmung		0,10	0,10
Korrigierte Kupferzahl		3,58	3,26

Weitere Beispiele.

	Bestimmung	angew. Menge mg	Kupferzahl
Linters	Mikro	10	0,25
	Makro	2500	0,256
Zellstoff	Mikro	10	1,33
	Makro	2500	1,35
regen. Cellulose . .	Mikro	1	0,89, 0,83, 0,77, 0,83, 0,86 Mittel = 0,84
	Makro	2500	0,78
Oxycellulosehaltige Viscosekunstseide	Mikro	1	3,25, 3,57, 3,47, 3,41, 3,55 Mittel = 3,45
	Makro	2500	3,38
Hydrocellulosehaltige Viscosekunstseide . . .	Mikro	1	4,21, 4,08, 4,15, 4,15 Mittel = 4,16
	Makro	2500	4,21

¹⁾ Diese Konzentrationen wurden der Eichkurve entnommen.

Da der chemische Angriff auf einem Viscosefaden nicht gleichmässig erfolgt, werden bei der Analyse so kleiner Fadenpartien grössere Schwankungen in den Analysenergebnissen erhalten.

II. Jodzahl.

In einem Mikroreagenzglas werden 0,25—25 mg Faser entsprechend einer Jodzahl von 20—0,2 mit 1 cm³ 0,25-n. NaOH und 1 cm³ 0,005-n. Jodlösung versetzt. Nach 1½ Stunden wird unter Zusatz von 0,3 cm³ n. Schwefelsäure das unverbrauchte Jod mit 0,005-n. Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Jodzahl gibt an, wieviel cm³ 0,1-n. Jodlösung von 1 g Cellulose verbraucht werden.

Beispiele.

Bestimmung	angew. Menge mg	cm ³ 0,005-n. Jodlösung zugegeben	Zurücktitriert	Verbrauch	Jodzahl
Regenerierte Cellulose (Viscoseseide)					
Mikro. . .	5,0	0,92	0,83 0,78 0,85 0,83	0,09 0,14 0,07 0,09	0,9 1,4 0,7 0,9
Oxycellulosehaltige Viscoseseide					
Mikro. . .	2,5	0,92	0,815 0,83 0,835 0,83	0,105 0,09 0,095 0,09	2,1 1,8 1,9 1,8

III. Mikro-ferricyanzahl.

In einem Mikroreagenzglas werden 0,5—50 mg Faser entsprechend einer Ferricyanzahl von 200—2 mit 1 cm³ 0,005-n. Kaliumferricyanid und 1 cm³ 10-proz. Natronlauge übergossen und 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach dieser Zeit wird das Reagenzglas rasch abgekühlt und 0,5 cm³ 30-proz. Essigsäure,

Beispiele.

Einwaage mg	cm ³ 0,005-n. zugegeben	K ₃ [Fe(CN) ₆] zurücktitriert	Verbraucht	Ferricyanzahl
Regenerierte Cellulose (Viscoseseide)				
5	1 cm ³	0,44	0,56	18,4
		0,44	0,56	18,4
		0,54	0,46	16,1
		0,47	0,53	17,3
Oxycellulosehaltige Viscoseseide				
2,5	1 cm ³	0,38	0,62	40,8
		0,40	0,60	39,5
		0,37	0,63	41,4
		0,38	0,62	40,8
		0,39	0,62	40,6

1 cm³ einer Lösung enthaltend 50 g Zinksulfat und 10 g Natriumchlorid im Liter und einige Körnchen Kaliumjodid zugegeben. Das unverbrauchte Kaliumferricyanid wird mit 0,005-n. Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Eine Blindbestimmung ergibt die angewandte Menge Kaliumferricyanid. Die Ferricyanzahl gibt an, wieviel g Kaliumferricyanid pro 100 g Cellulose verbraucht werden.

Der Direktion der *Société de la Viscose Suisse*, die uns die Erlaubnis zur Publikation der vorstehenden Arbeit gegeben hat, möchten wir hiermit unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

Emmenbrücke, Chem. Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse S.A.

101. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIX. Production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac par l'arc électrique en haute et basse fréquences jaillissant dans les mélanges azote-oxyde de carbone-hydrogène à la pression ordinaire et en dépression

par E. Briner et H. Hoefler.

(28. VI. 40.)

Comme suite à plusieurs séries de recherches précédentes, qui ont porté sur la formation de l'acide cyanhydrique à partir de divers hydrocarbures¹⁾, nous avons été amenés à remplacer par l'oxyde de carbone les hydrocarbures faisant partie des mélanges gazeux traités. L'oxyde de carbone, de même que les mélanges oxyde de carbone-hydrogène et oxyde de carbone-hydrogène-azote étant des gaz industriels qui peuvent s'obtenir à très bas prix à partir de combustibles quelconques, il a paru intéressant d'examiner dans quelle mesure ce remplacement influençait le rendement énergétique de production de l'acide cyanhydrique.

Sur l'emploi de l'oxyde de carbone pour la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de la décharge électrique, nous ne connaissons qu'une étude, déjà ancienne, que l'on doit à *Gruszkiewicz*²⁾. Cet auteur, qui s'est servi de la décharge sous forme d'étincelle, a plus spécialement examiné l'effet, sur le rendement, des variations de la teneur des constituants du mélange oxyde de carbone-hydrogène-azote. Mais les résultats indiqués ne se rapportent qu'à des rendements relatifs et aucune donnée précise n'a été fournie sur les rendements absolus.

¹⁾ Voir notamment *Briner et Bärffuss*, *Helv.* **2**, 663 (1919); *Briner et Wakker*, *Helv.* **15**, 959 (1932); *Briner, Desbaillets et Paillard*, *Helv.* **21**, 115 (1938); (dans ce mémoire se trouve une brève bibliographie du sujet); *Briner, Desbaillets et Wertheim*, *Helv.* **21**, 859 (1938). ²⁾ *Z. El. Ch.* **9**, 83 (1903).