

Gesamtflüssigkeitsvolumen = 3 cm ³ . Versuchsdauer = a) 14 h; b) 20 h					
Versuch	Enzym (Trocken- pulver)	DL-Kynure- nin zugesetzt	Phosphat zugesetzt	Pyrophos- phat zugesetzt	Alanin: Mikromol. pro Gramm Eiweiss (abz. Enzymleer- wert)
a)	30 mg	m/200	0	0	8
	30 mg	m/200	m/200	0	61
	30 mg	m/200	0	m/200	110
b)	25 mg	m/200	0	0	0
	25 mg	m/200	m/100	0	103
	25 mg	m/200	0	m/100	120
	50 mg	m/200	0	0	37
	50 mg	m/200	m/100	0	130
	50 mg	m/200	0	m/100	144

Zusammenfassung.

1. Das in der Leber enthaltene Kynurenin-spaltende Enzym „Kynureninase“ ist durch Wasser extrahierbar. Durch fraktionierte Ammoniumsulfatfällung des Acetontrockenpulver-Extraktes ist eine Anreicherung des Enzymes möglich.

2. Das p_H -Optimum liegt zwischen p_H 7,3 und 8,0.

3. Durch das Enzym wird nur die L-Form abgebaut, D-Kynurenin hat einen hemmenden Einfluss.

4. Phosphat- und Pyrophosphationen aktivieren das Enzym.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel.

226. L'acidité de la cellulose

par A. J. A. van der Wyk et M. Studer.

(20 VI 49)

Un grand nombre de recherches ont déjà été effectuées pour déterminer le caractère acide de la cellulose. On s'est servi soit de l'alcalimétrie dont la marche est suivie par colorimétrie, conductibilité ou potentiométrie, soit de la formation de sels avec des colorants basiques tels que le bleu de méthylène. Le tableau 1 donne les résultats, trouvés par quelques auteurs pour le coton et exprimés en nombre de restes de glucose pour un groupe carboxyle («nombre de glucose»).

Tableau 1.

Produits	Coton de prov. diverses; coton régénéré de soln. cuproxame	Coton	Coton	Coton	Coton	Coton
Méthode	Titration par colorimétrie ou conductibilité dans l'eau sans électrolytes ¹⁾	Titration colorimétrique dans Ca(CH ₃ COO) ₂ 1-n. ²⁾	Titration colorimétrique dans NaCl 0,43-n. ³⁾	Absorption de violet cristallisé ⁴⁾	Méthode réversible au bleu de méthylène ⁵⁾	Titration potentiométrique dans KCl 1-n. et dans Ca(CH ₃ COO) ₂ 0,1-n. ⁶⁾
«Nombre de glucose»	toujours 95—100	470	3100	680	env. 2000	1470

Les méthodes basées sur l'absorption de colorants basiques ne peuvent pas être appliquées au coton natif qui tout au plus n'est que très faiblement acide, car la neutralisation de groupes carboxyle peut alors s'accompagner d'une absorption de colorants due à des liaisons d'hydrogène entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les groupes polaires du colorant. *Birtwell, Clibbens et Ridge*⁷⁾ trouvent en outre que l'absorption de bleu de méthylène dépend fortement du p_H. Ces méthodes présentent par contre un certain intérêt pour caractériser les oxy-celluloses.

La méthode de *Schmidt* qui consiste à titrer dans l'eau sans addition d'électrolyte n'est guère applicable, car *Neale*³⁾ a démontré que les protons dissociables ne peuvent pas être dosés quantitativement dans le système cellulose-eau en absence d'autres électrolytes.

On peut objecter à la méthode de *Lüdtke*²⁾ que l'emploi de cations bivalents rend possible la formation de sels basiques ou de complexes internes. Il est peu probable que les rares groupes ionisables soient disposés le long de la chaîne cellulosique de telle façon qu'ils puissent neutraliser deux à deux un cation bivalent. Il est vrai que *Heymann et Rabinov*⁶⁾ ont trouvé le même «nombre de glucose» en titrant dans une solution normale de KCl ou dans de l'acétate de cal-

¹⁾ *E. Schmidt et coll.*, B. **67**, 2037 (1934), **68**, 542 (1935), **69**, 366 (1936).

²⁾ *M. Lüdtke*, Z. angew. Ch. **48**, 650 (1935).

³⁾ *S. M. Neale et W. A. Stringfellow*, Faraday **33**, 881 (1937).

⁴⁾ *M. Rebek*, Kolloid-Z. **92**, 217 (1940).

⁵⁾ *O. H. Weber*, J. prakt. Ch. **158**, 33 (1941).

⁶⁾ *E. Heymann et G. Rabinov*, Faraday **38**, 209 (1942).

⁷⁾ *C. Birtwell, D. A. Clibbens et B. P. Ridge*, J. Textile Inst. **16**, 15 T. (1925).

cium 0,1-n.; mais ces mêmes auteurs ont montré que l'action de tampon dans une solution normale d'acétate de calcium fausse les résultats. D'ailleurs, nous reviendrons encore sur ce dernier point.

Neale et *Stringfellow*¹⁾ utilisent leur méthode — titrage en présence de NaCl — surtout pour l'étude de la dégradation oxydative de la cellulose.

Nous avons essayé en vain d'obtenir par leur procédé des résultats reproductibles. Surtout le point de virage est mal défini. On peut d'ailleurs objecter à cette méthode des défauts de principe. Puisque les auteurs n'obtiennent pas un point de virage net en titrant avec NaOH 0,02-n. en présence de NaCl avec le bromo-crésol-pourpre comme indicateur, ils travaillent avec un excès de soude qui correspond à un p_H d'environ 12 et ils titrent ensuite l'excès de soude par HCl 0,02-n. L'alcalinité atteint donc au cours de l'essai un degré où l'on ne peut plus exclure la possibilité d'une dégradation oxydative; la neutralisation de l'excès de soude demande une adjonction de presque 20 cm³ de HCl 0,02-n. dans les 40 cm³ de la solution, de sorte qu'une dilution considérable vient affecter l'équilibre au moment critique. En outre, le choix de l'indicateur est tout à fait arbitraire, car la constante de dissociation de «l'acide cellulosique» est inconnue et par cela même le p_H qui correspond au point d'équivalence. La méthode de *Neale* et *Stringfellow* peut rendre des services pour caractériser les oxycelluloses; pour le but de notre travail elle est inapplicable.

Les principes de l'acidimétrie de la cellulose.

C'est *Neale* qui le premier a reconnu l'importance de la théorie de *Donnan* lors du titrage d'un acide insoluble. Les anions de «l'acide cellulosique» sont attachés par des liaisons homéopolaires aux chaînes à valence principale. Ils ne peuvent donc pas diffuser librement dans la phase aqueuse et il se présente ainsi une situation analogue à celle envisagée par *Donnan* pour des ions qui ne peuvent pas traverser une membrane semiperméable. L'interface cellulose-eau joue donc le rôle de la membrane semiperméable de *Donnan*.

Dans les lignes suivantes nous avons esquissé la théorie de *Donnan* pour le cas spécial de l'acidimétrie. Nous nous basons sur le travail original de *Donnan*²⁾ et sur le résumé publié par *Bolam*³⁾ des travaux de *Donnan*. Nous allons admettre que la cellulose a des propriétés faiblement acides. *Donnan* lui-même a insisté sur le fait que sa théorie est approximative, puisqu'on néglige les forces électrostatiques entre les différents ions. Par conséquent cette théorie n'est strictement applicable qu'à des solutions infiniment diluées (voir *Scatchard*⁴⁾).

1) *S. M. Neale* et *W. A. Stringfellow*, *Faraday* **33**, 881 (1937).

2) *F. G. Donnan*, *Z. El. Ch.* **17**, 572 (1911).

3) *T. R. Bolam*, *Kolloid-Beihfte* **39**, 139 (1934).

4) *G. Scatchard*, *Chem. Rev.* **19**, 309 (1936).

Equilibre avec l'eau pure.

Lorsqu'on trempe la cellulose dans l'eau pure, les protons, qui se trouvent dans la phase cellulosique composée de cellulose et d'eau, ont tendance à diffuser dans la phase aqueuse. Mais cette diffusion n'a lieu que dans une mesure infinitésimale. Dès que quelques protons ont quitté la phase cellulosique, celle-ci se charge négativement (par exemple groupe R—COO⁻) et l'eau se charge positivement par la présence de ces protons; le p_H de la phase aqueuse ne change pas d'une manière appréciable; la phase cellulosique reste cependant acide.

Pour mettre en évidence cet effet, nous nous sommes servis d'une autre substance complètement insoluble, dans laquelle la présence de groupes acides ne fait aucun doute: c'est la Wofatite, une résine artificielle utilisée comme échangeur de bases. Après lavage à l'acide chlorhydrique, nous avons soumis une suspension de Wofatite à une électrodialyse prolongée, de sorte que tous les cations étaient remplacés par des ions H. Si l'électrodialyse est suffisamment poussée, la suspension devient neutre. A ce moment, on ajoute une solution neutre de NaCl: le p_H tombe alors instantanément de 7 à 2 ou 3, et il faut une quantité considérable de soude pour le ramener à 7. Cela montre que l'on ne peut guère doser l'acidité de la cellulose en la suspendant dans l'eau pure.

Equilibre avec des solutions d'électrolytes.

Il est relativement aisé d'éliminer quantitativement les ions métalliques contenus dans une cellulose, p. ex. par électrodialyse. Lorsqu'on trempe une telle préparation dans une solution d'un électrolyte mono-monovalent, tel que le NaCl, les ions Na peuvent s'échanger contre les ions H de la cellulose. En même temps une certaine quantité d'ions Na et une même quantité d'ions Cl peuvent pénétrer dans la phase cellulosique. L'équilibre s'établit donc suivant le schéma ci-dessous:

Etat d'équilibre.

Phase cellulosique (i)	Phase aqueuse (a)
Cell. H	H ⁺
Cell.-	OH ⁻
H ⁺	Na ⁺
OH ⁻	Cl ⁻
Na ⁺	
Cl ⁻	

D'après la théorie de *Donnan*, le produit des concentrations de n'importe quel couple d'ions mobiles (un couple consistant en un cation et un anion) dans l'une des phases est égal à ce même produit

pour n'importe quel couple dans l'autre phase. On peut écrire cette condition sous la forme suivante, où R , le coefficient de partage de *Donnan*, est une constante:

$$R = \frac{[H_a^+]}{[H_i^+]} = \frac{[Na_a^+]}{[Na_i^+]} = \frac{[OH_i^-]}{[OH_a^-]} = \frac{[Cl_i^-]}{[Cl_a^-]} \quad (1)$$

D'autre part, il est évidemment nécessaire que dans chaque phase la somme des charges positives égale la somme des charges négatives. Cette « condition d'électronéutralité » conduit immédiatement aux expressions suivantes, dans lesquelles C^- indique l'anion cellulosique: dans la phase cellulosique:

$$[Na_i^+] + [H_i^+] = [Cl_i^-] + [OH_i^-] + [C^-] \quad (2)$$

dans la phase aqueuse:

$$[Na_a^+] + [H_a^+] = [Cl_a^-] + [OH_a^-] = s \quad (3)$$

De (2) on déduit:

$$[C^-] = [Na_i^+] + [H_i^+] - [Cl_i^-] - [OH_i^-]$$

et cette expression se transforme à l'aide de (1) en:

$$[C^-] = \frac{[Na_a^+] + [H_a^+]}{R} - R([Cl_a^-] + [OH_a^-]).$$

En introduisant la grandeur s , définie par (3), on obtient:

$$[C^-] = \frac{s}{R} - Rs \quad \text{ou} \quad R[C^-] - s + sR^2 = 0$$

d'où

$$R = -\frac{[C^-]}{2s} + \sqrt{\frac{[C^-]^2}{4s^2} + 1}. \quad (4)$$

Cette expression se simplifie si $[Na_a^+] \gg [H_a^+]$. Cette condition peut être réalisée expérimentalement dans tous les cas: d'une part on peut tremper peu de cellulose dans beaucoup de solution de sorte que la concentration d'ions H^+ reste faible dans la solution, même si la cellulose est fortement acide et si l'échange est complet; d'autre part, on peut dissoudre une quantité suffisamment grande de $NaCl$. L'expression (3) devient alors $s = [Na_a^+]$, de sorte que R prend la valeur:

$$R = \frac{-[C^-] + \sqrt{[C^-]^2 + 4[Na_a^+]^2}}{2[Na_a^+]}$$

Admettons à titre d'exemple pour le « nombre de glucose » une valeur limite de 1500, valeur indiquée par *Heymann* et *Rabinov*¹⁾ pour le coton natif; cette valeur correspond donc à un groupe $-COOH$ sur 1500 restes de glucose ou 243 kg cellulose par équivalent-gramme. Le poids spécifique de la cellulose gonflée dans l'eau est plus petit que celui de la cellulose sèche, donc inférieur à 1,5. Le volume de la phase cellulosique est donc au minimum 162 l par équivalent-gramme d'acide. La concentration des anions cellulosiques C^- dans la phase cellulosique est donc certainement inférieure à 1/162 n.

¹⁾ *E. Heymann* et *G. Rabinov*, *Faraday* **38**, 209 (1942).

Choisissons maintenant comme concentration d'électrolyte (NaCl) dans la phase aqueuse une valeur de 0,6-n.; introduisons ces valeurs dans l'expression de R :

$$R = 1 - 0,0051 = 0,995.$$

Avec la concentration d'électrolyte choisie, R est donc pratiquement égal à l'unité. Même si l'on admettait que la concentration C est 100 fois plus grande, la valeur de R deviendrait 0,92; l'erreur ne serait que de 8%. Le coefficient de partage de *Donnan* étant l'unité, les concentrations de chaque ion sont les mêmes dans les deux phases. Il en résulte que *suspendu dans une solution de NaCl 0,6-n. nous pouvons titrer «l'acide cellulosique» comme un acide soluble, tandis que ce dosage est impossible dans l'eau pure.*

Cependant il ne faut pas perdre de vue qu'après chaque changement d'une concentration ionique dans la phase aqueuse, comme p. ex. par l'adjonction de la soude pendant le titrage, l'équilibre est détruit et ne se rétablit qu'au fur et à mesure que les concentrations des ions s'égalisent de nouveau dans les deux phases. La théorie de *Donnan* ne permet évidemment pas de calculer la vitesse de rétablissement de l'équilibre. D'une manière générale, on peut cependant prévoir que cette vitesse n'est pas très grande; seule l'expérience permet d'estimer sa valeur. Lors du titrage, il est donc indispensable d'attendre après chaque adjonction de soude jusqu'à ce que le p_H de la solution ne varie plus. C'est en ce point que notre mode de titrage diffère de celui qu'on applique à un acide vraiment soluble, où l'équilibre s'établit instantanément.

En titrant une faible quantité d'acide en présence d'une si grande concentration de sel, on peut craindre qu'une erreur de sel ne soit produite. Pour estimer cette erreur nous avons titré de l'acide acétique en présence et en absence de NaCl: nous n'avons trouvé aucune influence du sel et nous nous croyons justifiés d'admettre qu'il en est de même pour «l'acide cellulosique».

Détermination de la constante de dissociation.

Ni la constante de dissociation, ni le poids moléculaire de «l'acide cellulosique» d'une cellulose donnée ne sont connus. On ne sait donc pas à quel p_H correspond le point d'équivalence, même si l'on peut titrer notre acide comme n'importe quel acide monobasique soluble. Par conséquent, on ne peut pas calculer d'après la loi d'action de masse¹⁾ la constante de dissociation. On peut seulement établir une courbe de titrage en portant le p_H en fonction de la quantité de soude ajoutée à la suspension.

Heymann et *Rabinov*²⁾ ont essayé de calculer la constante de dissociation d'une cellulose en se basant sur la théorie de *Donnan*. Cette tentative a échoué, surtout parce que les auteurs ne tenaient pas compte du fait que l'équilibre de *Donnan* ne joue plus de rôle par suite de la concentration relativement élevée d'électrolyte lors du titrage. D'ailleurs dans leur travail plus récent³⁾, les auteurs eux-mêmes mettent en doute l'interprétation des résultats de leurs calculs.

¹⁾ *I. M. Kolthoff*, Farbindicatoren, Springer 1926.

²⁾ *E. Heymann* et *G. Rabinov*, J. phys. Ch. **45**, 1152, 1167 (1941).

³⁾ *E. Heymann* et *G. Rabinov*, J. phys. Ch. **45**, 1175 (1941).

Les mêmes objections doivent être formulées à l'égard des calculs de *Neale*¹⁾. En outre, *Neale* a introduit des valeurs pour les concentrations molaires de cellulose afin de pouvoir déterminer la constante de dissociation. Mais les valeurs admises par lui ne correspondent nullement à la réalité, car la suspension de cellulose dans l'eau est un système hétérogène.

La courbe de titrage d'un acide monobasique.

En comparant les courbes de titrage calculées pour des acides avec des *K* différents, à celle obtenue expérimentalement pour la cellulose, on trouve que la courbe expérimentale de la cellulose correspond à celle d'un acide monobasique soluble possédant une certaine valeur de *K*. Ainsi nous sommes en droit de considérer le titrage de la cellulose formellement comme celle d'un acide monobasique. Il faut donc considérer la grandeur que nous appelons « constante de dissociation de la cellulose » seulement comme une grandeur de substitution. Les valeurs indiquées sont celles de la constante d'un acide monobasique hypothétique dont la courbe de titrage se confond avec une courbe observée. Ces constantes sont donc bien une mesure exacte des propriétés acides de la cellulose, mais elles ne peuvent pas être interprétées comme une constante de dissociation dans le sens classique. De toute façon une autre conception ne se justifierait pas dans un système hétérogène, tel que la suspension aqueuse de la cellulose.

Nous allons montrer qu'on peut déduire cette constante de la cellulose à l'aide de la courbe de titrage, tout en ignorant le poids moléculaire.

La cellulose est suspendue dans un volume connu de NaCl 0,6-n. dont le p_H a été préalablement porté à une valeur voulue par adjonction d'une très faible quantité de soude ou d'acide chlorhydrique en présence d'un indicateur approprié. Ensuite on ajoute une quantité de NaOH de façon à ramener le p_H à la valeur initiale. En répétant ces opérations à différents p_H , plusieurs points de la courbe de titrage (p_H /consommation de NaOH) sont déterminés. Le volume de la solution peut être considéré comme constant. Si *K* est la constante de dissociation de l'acide cellulosique, C^- l'anion de ce même acide et *R* étant égal à 1, les expressions générales suivantes sont valables:

$$[Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [C^-] \quad (5)$$

$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+] \quad (6)$$

$$K = \frac{[C^-] \cdot [H^+]}{[CH]} \quad (7)$$

En désignant la concentration totale en acide cellulosique par *Z*, on peut définir:

$$Z = [C^-] + [CH] \quad \text{ou} \quad [C^-] = Z - [CH] \quad \text{---}$$

¹⁾ *S. M. Neale et W. A. Stringfellow*, *Faraday* **33**, 881 (1937).

En remplaçant par (7) on trouve:

$$[C^-] = Z - \frac{[C^-] \cdot [H^+]}{K}$$

ou

$$[C^-] = \frac{Z \cdot K}{K + [H^+]}. \quad (8)$$

La concentration de Na^+ en chaque point de la courbe est composée d'une part de $[Na_s^+]$ provenant du NaCl, d'autre part de $\delta[Na^+]$ provenant de la soude de titrage. Il faut encore tenir compte du fait que la solution neutre de NaCl a été portée à un p_H défini avant le titrage. Si le $p_H > 7$, il a fallu ajouter $[Na_0^+]$; si par contre le $p_H < 7$, il faut tenir compte de $[Cl_0^-]$ ajouté. De ce fait, il y a deux modes de calcul a) et b) à envisager:

a) $p_H > 7$

On a:

$$[Na^+] = [Na_s^+] + [Na_0^+] + \delta[Na^+]$$

et

$$[Na_s^+] = [Cl^-].$$

On introduit cette relation en (5), on remplace en outre $[C^-]$ par (8) et on élimine $[OH^-]$ par (6). Ainsi on trouve:

$$[Na_0^+] + \delta[Na^+] + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{Z \cdot K}{K + [H^+]}. \quad (9a)$$

D'autre part, on peut calculer $[Na_0^+]$. Pour porter le $p_H = 7$ de la solution neutre de NaCl à un p_H plus élevé, il a fallu ajouter des ions OH^- , par conséquent des ions Na^+ . La concentration $[Na_0^+]$, qui correspond à cette dernière quantité de soude, est donnée par:

$$[Na_0^+] = \frac{K_w}{[H^+]} - 10^{-7}$$

puisque $[Na_0^+]$ est égale à $[OH^-]$ ajoutée.

La valeur trouvée pour $[Na_0^+]$ est introduit dans (9a) et on trouve après transformation:

$$\frac{Z \cdot K}{K + [H^+]} = [H^+] - 10^{-7} + \delta[Na^+]$$

ou

$$Z = \left(\delta[Na^+] + [H^+] - 10^{-7} \right) \left(1 + \frac{[H^+]}{K} \right). \quad (10a)$$

b) $p_H < 7$

$$[Na^+] = [Na_s^+] + \delta[Na^+]$$

$$[Cl^-] = [Na_s^+] + [Cl_0^-]$$

Par introduction dans (5) on obtient d'une manière analogue:

$$\delta[Na_s^+] + [H^+] = [Cl_0^-] + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{Z \cdot K}{K + [H^+]}. \quad (9b)$$

De plus, nous avons

$$[\text{Cl}_0^-] = [\text{H}^+] - 10^{-7}$$

et en introduisant en (9b)

$$\frac{Z \cdot K}{K + [\text{H}^+]} = 10^{-7} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \delta[\text{Na}^+]$$

ou

$$Z = \left(\delta[\text{Na}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 10^{-7} \right) \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right). \quad (10b)$$

Les valeurs de Z et de K sont inconnues en (10a) ou (10b). Il faut éliminer Z pour pouvoir calculer K , ce qu'on fait en introduisant pour $[\text{H}^+]$ et $\delta[\text{Na}^+]$ deux paires de valeurs que nous choisissons sur la courbe de titrage déterminée expérimentalement. En opérant ainsi, la valeur de Z , qui est la concentration molaire totale de l'acide cellulosique, sera constante si $\delta[\text{Na}^+]$ se rapporte toujours au même poids d'acide cellulosique, car on peut procéder comme s'il s'agissait du titrage d'un acide soluble.

La grandeur de $\delta[\text{Na}^+]$ est donnée par le nombre de cm^3 de soude de titrage ajoutés et par le volume de la solution de NaCl . Suivant la grandeur du p_{H} donné, il faut calculer avec les équations (10a) ou (10b), qui sont toutes les deux valables pour le cas de $[\text{H}^+] = 10^{-7}$.

Dès que deux points de la courbe de titrage sont connus, K peut être calculé, à condition naturellement que l'allure de la courbe corresponde à celle d'une courbe d'un acide monobasique.

K peut également être trouvé par voie graphique. Nous avons déjà exposé que la courbe de titrage de la cellulose se confond avec la courbe calculée de l'acide monobasique soluble qui possède la valeur de K cherchée. Il faut cependant tenir compte de ce que de petites erreurs expérimentales peuvent causer des erreurs très variables selon la région de la courbe. Le calcul direct est préférable, puisque ces régions où l'erreur devient trop grande sont immédiatement mises en évidence par le calcul même.

Appareillage et mode opératoire.

Nous avons employé le titrage en présence de colorants comme indicateurs, car le titrage potentiométrique aurait demandé une complication notable de l'appareillage. Nous choisissons le NaCl comme électrolyte servant à détruire les effets de l'équilibre de *Donnan*. La diffusion des ions fut facilitée par un léger mouvement sur une secoueuse; l'établissement de l'équilibre fut ainsi accéléré.

Nous avons travaillé en absence totale d'oxygène et d'acide carbonique. Ce n'est que lorsque nous avons employé une capsule de platine très bien nettoyée, que la consommation de soude dans les essais à blanc cessa complètement. La teinte d'un indicateur, une fois établie, persiste pendant plusieurs jours, tandis que la teinte alcaline vire vers la teinte acide en quelques minutes quand on travaille dans des récipients en verre. Il se trouve que les parois de récipients en verre absorbent continuellement de la soude, ce qui est démontré par les trois premiers essais à blanc mentionnés ci-dessous (tableau 2).

Le quatrième essai prouve que le quartz, à un p_H de 9, est sensiblement attaqué, tandis que les trois derniers essais montrent qu'un revêtement du verre avec des substances réputées inattaquables rend la disparition de la soude encore plus rapide.

Tableau 2.

Récipient (Surface mouillée env. 60 cm ²)	Solution	Durée d'essai sur la secoueuse h	Consommation de NaOH 0,01-n. (1 ^{er} titrage et tous les suivants)
Erlenmeyer, Jena, nettoyé à l'ac. chromique et en- suite à la vapeur à 120°.	50 cm ³ NaCl 0,6-n.	67	0,63 (Ph. pht.)
idem	idem	114	0,84 (Ph. pht.)
idem	50 cm ³ H ₂ O	114	0,80 (rouge de méthyle)
Erlenmeyer en quartz, même net- toyage	50 cm ³ NaCl 0,6-n.	70	0,49 (Ph. pht.)
Erlenmeyer revêtu à l'intérieur de:			
polystyrène	idem	140	2,55 (Ph. pht.)
polyisobutylène	idem	120	1,23 (Ph. pht.)
paraffine purifiée	idem	120	0,91 (Ph. pht.)

Les adjonctions successives de soude ont été arrêtées après une durée arbitraire, de sorte que les résultats ne représentent pas des valeurs d'équilibre. Il serait beaucoup trop incertain de titrer la cellulose dans des récipients en verre et de soustraire des valeurs à blanc, car ces dernières sont beaucoup trop grandes et varient d'une manière irrégulière avec la durée et le p_H .

Les précautions essentielles de notre méthode consistent dans l'emploi de récipients en platine, dans le secouage et dans les adjonctions successives de soude jusqu'à ce que la teinte initiale de l'indicateur persiste. Nous constatons qu'il n'est pas possible de saisir le point de virage, si nous ne prenons pas ces précautions.

Substances.

Nous avons utilisé des celluloses natives telles que le coton brut Moarade et la pâte sulfitique «Lintra»¹⁾. Le coton a été purifié d'après une méthode standardisée²⁾. Après avoir été acidifié pendant une courte durée, le coton et la pâte de cellulose ont été électro-dialysés.

Les celluloses régénérées ont été préparées par précipitation de la solution cupro-ammoniacale selon Lottermoser³⁾. La solution a été injectée à travers un capillaire de 15 mm de long et de 1,8 mm de diamètre à l'aide d'azote sous une pression de 70 cm d'eau, dans une solution d'acide acétique à 8%. Ainsi aucune traction n'a été exercée sur le filament qui se forme. Ce mode de préparation de cellulose isotrope a été appliqué pour la première fois par Bungenberg de Jong⁴⁾. Cet auteur employa cependant des solutions de viscose; nous avons préféré employer des solutions cupro-ammoniacales parce que les précipités de celles-ci se laissent purifier plus facilement.

1) C'est une pâte de *Uddeholms A. B.* (Suède), une teneur en «alpha-cellulose» de 98%.

2) *Ch. Dorée*, The methods of cellulose chemistry, Chapman and Hall, 1933, p. 4.

3) *Lottermoser*, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).

4) *H.G. Bungenberg de Jong*, Z. physik. Ch. **130**, *Cohen-Festband*, 205 (1927); *P.H. Hermans*, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937).

Les celluloses régénérées contiennent après essorage sur le filtre environ 1500% d'eau tandis que le coton ne retient que 180%; la c. r. gonfle d'une façon remarquable. Un diagramme aux rayons X selon *Debye-Scherrer* d'un échantillon de c. r. séchée à température ordinaire montre une faible cristallisation. Les cations des produits sont soigneusement éliminés par un traitement à HCl 2-n. pendant ½ heure, puis lavage à l'eau, suivi d'une électrodialyse dans l'appareil d'après *Pauli*¹⁾. Nous appliquons une tension allant jusqu'à 250 V lors des dialyses. Le minimum de l'intensité du courant est atteint en 6 à 10 jours et est toujours d'environ 3 mA. Avec les dimensions de l'appareil (diamètre 12 cm, distance des électrodes 10 cm), on en déduit une conductibilité spécifique de $0,8 \cdot 10^6$ mho/cm, tandis que *Kohlrausch* indique une valeur limite de $0,7 \cdot 10^6$ mho/cm pour l'eau la plus pure.

Les produits ainsi purifiés et électrodialysés ont été conservés sous de l'eau bidistillée à 3°.

Dispositif.

La capsule de Pt est posée dans un récipient cylindrique en verre muni d'un couvercle avec des trous pour l'introduction de l'azote et de la soude de titrage. Le couvercle, placé sur un anneau de caoutchouc pour rendre l'appareil étanche, est maintenu par des ressorts (voir fig. 1).

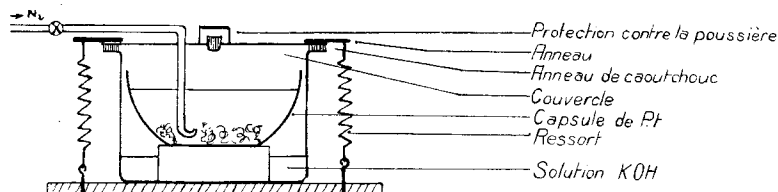


Fig. 1.

Le dispositif peut être fixé sur une secoueuse ayant un mouvement horizontal circulaire d'une amplitude de 2 cm à 90 tours/min. Avant chaque dosage on verse 25 cm³ de KOH à 7% au fond du récipient en verre afin d'absorber les traces de CO₂ qui pourraient s'introduire dans l'appareil malgré l'atmosphère d'azote qui y est maintenue. La tension de vapeur de la solution de KOH correspond à celle de la solution dans la capsule de Pt, de sorte que la solution à titrer ne subit aucun changement notable de concentration par évaporation. L'ouverture par laquelle on introduit la cellulose et la soude de titrage est protégée contre la poussière.

Le titrage.

Nous utilisons le NaCl pro analysi de *Merck*, recristallisé et calciné. Nous choisissons une concentration d'électrolyte de 0,6-m. L'eau employée est bidistillée sur du Ba(OH)₂ dans un appareil en étain pur. Peu avant l'emploi elle est portée à l'ébullition pour chasser le O₂ et le CO₂ qui y sont éventuellement dissous. La soude de titrage est préparée selon *Soerensen*²⁾.

Dans un courant d'azote (lavé dans une solution alcaline de pyrogallol) nous ajoutons, dans la capsule, à 50 cm³ de la solution de NaCl, du NaOH 0,01-n. pour un p_H > 7 et du HCl 0,01-n. pour un p_H < 7, jusqu'à ce que l'indicateur choisi indique le p_H voulu. L'appareil est fixé sur la secoueuse. Avant chaque dosage, nous vérifions si le p_H reste effectivement constant pendant deux jours. Ensuite la cellulose est rapidement lavée sur un filtre en verre avec de l'eau bidistillée exempte de CO₂. On essore et on introduit la cellulose immédiatement dans la capsule qui contient la solution saline. La première adjonction de soude se fait au plus tôt après 30 minutes, la première adjonction subséquente après plusieurs heures et les autres (si nécessaires) seront faites de préférence après 24 heures

¹⁾ *W. Pauli*, Elektrochemie der Kolloide, Wien 1929.

²⁾ *F. Pregl*, Die quantitative organ. Mikroanalyse, Springer, 1930, p. 127.

ou après un multiple entier de 24 heures. Nous titrons avec NaOH 0,01-n. qui est gardée dans une micro-burette automatique dont les ouvertures sont protégées par des tubes remplis de chaux sodée. Un faible courant d'azote barbote dans la solution pendant les adjonctions de soude. En ce qui concerne les indicateurs employés, voir tableau 3.

Tableau 3.

Indicateur	Quantité employée pour 50 cm ³ de solution	Région de virage exprimée en p _H ¹⁾	p _H visé lors du titrage
Phénolphtaléine 0,1% eau-alcool . . .	3 petites gouttes	8,2—10,0	8,6
Bleu de bromo- thymol 0,04% alcool . . .	4 petites gouttes	6,0—7,6	7,0
Pourpre de bromo- crésol 0,04% alcool . . .	5 petites gouttes	5,2—6,8	6,2
Rouge de méthyle 0,02% alcool . . .	3 petites gouttes	4,2—6,3	5,8

Le p_H de la suspension est déterminé par comparaison avec la teinte donnée par l'indicateur avec des mélanges tampons¹⁾. Ce p_H correspond à [H⁺] dans les équations (10a) et (10b).

La teinte de la solution dans la capsule de Pt se voit facilement à travers le couvercle en verre du dispositif. Lorsque la teinte persiste sans changement pendant deux jours (secoueuse), nous admettons que la fin du titrage est atteinte. On ouvre l'appareil et on détermine le poids de la cellulose après l'avoir lavée et séchée. Tous les dosages ont été effectués à température ordinaire. Nous avons examiné s'il faut apporter une correction pour l'eau introduite par la cellulose humide. Dans le cas où l'on emploie la phénolphtaléine, la plus grande correction est d'environ 0,01 cm³ de NaOH 0,01-n., valeur négligeable.

Résultats.

Notre méthode a été appliquée aux produits suivants:

coton non reprécipité,
coton reprécipité,
pâte de cellulose «Lintra» non reprécipitée,
pâte de cellulose «Lintra» reprécipitée.

Les résultats sont réunis dans le tableau 4.

Les données des tableaux 3 et 4 permettent de calculer la constante K des différents produits.

Il y a cependant des paires de valeurs qu'on ne peut pas utiliser pour le calcul. Tout d'abord, il ne faut pas se servir des valeurs où $\delta[\text{Na}^+] = 0$, car lorsque nous trouvons pour un p_H défini une consommation nulle de soude, nous ne savons pas si cette consommation n'est pas déjà zéro à un p_H plus élevé. En outre, les paires de valeurs dont la différence $[\text{H}^+]_1 \cdot \delta[\text{Na}^+]_1 - [\text{H}^+]_2 \cdot \delta[\text{Na}^+]_2$ devient très petite sont défavorables. (Par définition dans cette différence $[\text{H}^+]_1 > [\text{H}^+]_2$, c'est-à-dire les valeurs ayant l'indice 1

¹⁾ I. M. Kolthoff, Farbindicatoren, Springer 1926. Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln, Berlin 1941.

Tableau 4.

$-\log [H^+] =$ le p _H vers lequel on a titré	Durée du titrage h	Nombre des adjonctions de soude après la première	Poids de la cellulose sèche g	cm ³ NaOH 0,01-n. par poids employé	cm ³ NaOH 0,01-n. par g cellulose sèche	$\delta [Na^+] \cdot 10^5$	«Nombre de glucose»
<i>Coton non reprécipité</i>							
8,6	386	4	0,847	0,80	0,94	16,8	735
	215	5	1,254	0,92	0,74		
7,0	121	2	0,737	0,40	0,54	8,6	1440
	147	1	0,808	0,27	0,33		
6,2	68	0	0,581	0,04	0,07	1,4	8950
5,8	164	0	0,570	0,00	0,00	0	∞
<i>Coton reprécipité</i>							
8,6	49	0	0,309	0,11	0,36	5,0	2470
	71	0	0,671	0,10	0,15		
7,0	49	0	0,326	0,03	0,09	1,8	6850
6,2	70	0	0,257	0,00	0,00	0	∞
5,8	47	0	0,286	0,00	0,00	0	∞
<i>Pâte de cellulose «Linfra» non reprécipitée</i>							
8,6	114	0	0,148	0,20	1,35	27,0	470
5,8	49	0	0,353	0,10	0,28	5,6	2200
<i>Pâte de cellulose «Linfra» reprécipitée</i>							
8,6	114	0	0,585	0,57	0,98	19,6	630
6,2	48	0	0,179	0,00	0,00	0	∞
5,8	45	0	0,155	0,00	0,00	0	∞

doivent correspondre à des p_H plus petits que celles d'indice 2.) Lorsque cette différence est très petite, la constante K calculée dépend trop de petites erreurs expérimentales. Un tel cas défavorable se présente pour le coton non reprécipité, entre les paires $[H^+] = 10^{-7}$, $\delta[Na^+] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ et $[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-7}$, $\delta[Na^+] = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

Nous trouvons, à env. 20°, les constantes de dissociation suivantes:

Coton non reprécipité	$10 \cdot 10^{-8}$, $5,5 \cdot 10^{-8}$
	moyenne: $K = 8 \cdot 10^{-8}$
Coton reprécipité	$K = 5 \cdot 10^{-8}$
Pâte de cellulose «Lintra» non reprécipitée	$K = 4 \cdot 10^{-7}$

En travaillant avec les indicateurs les plus appropriés, la pâte cellulosique «Lintra» reprécipitée ne donne qu'une seule paire de chiffres à valeur finie pour $\delta[Na^+]$. K ne peut pas être calculé, mais sa valeur est certainement considérablement plus petite que celle de la «Lintra» non reprécipitée.

Les constantes de dissociation des celluloses examinées peuvent être comparées à celles d'acides solubles de constitution analogue:

acide α -D-galacturonique	$K = 3,25 \cdot 10^{-4}$ à $19^\circ C^1$)
acide glycolique	$K = 1,52 \cdot 10^{-4}$ à $25^\circ C^2$)
acide lactique	$K = 1,55 \cdot 10^{-4}$ à $25^\circ C^2$)

Ces acides hydroxycarboxyliques sont 10^3 à 10^4 fois plus forts que les celluloses examinées. Il faut en conclure: ou bien que la cellulose contient des groupes COOH dont les protons sont beaucoup moins mobiles que ceux des hydroxyacides, hypothèse entièrement gratuite; ou bien que la cellulose purifiée ne contient pas de groupes carboxyles et que son caractère acide est dû à l'accumulation de groupes hydroxyles dans les restes glucopyranose. Cette dernière interprétation conduit à envisager l'absorption de soude aux environs du point neutre comme une sorte de dissolution dans la cellulose ou, ce qui revient au même, comme un stade préliminaire à la formation de l'alcoolate. S'il en est ainsi, le «nombre de glucose» (nombre de groupes de glucose par équivalent de soude disparu) n'a aucune signification stoechiométrique. Le «nombre de glucose» varie suivant le p_H adopté, pour le coton reprécipité par exemple, entre 735 et l'infini. Cependant, il est possible de choisir rationnellement un p_H à l'aide du titrage: c'est le p_H au point d'équivalence, et c'est la consommation de soude au point d'équivalence que doit exprimer le nombre de glucose, si ce terme est choisi comme mesure de l'acidité. Or, on sait que la consommation de soude au point d'équivalence est égale au double de la consommation observée au $p_H = -\log K$. Ainsi, avec les valeurs de K citées et en nous reportant aux courbes de titrage observées, nous trouvons les valeurs suivantes:

¹) P. Karrer et G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 302 (1933).

²) I. M. Kolthoff, Farbindicatoren, Springer 1926.

	Nombre de glucose au point d'équivalence
Coton non reprécipité	690
Coton reprécipité	3100
Pâte de cellulose « Lintra » non reprécipitée . .	770

Il résulte de ce qui précède que ces chiffres ne doivent pas être comparés à ceux de la littérature (voir tableau 1) ou à ceux du tableau 4, qui sont dépourvus de signification.

Si la cellulose pure se comporte comme un acide très faible, il n'en est pas ainsi des celluloses techniques, mais il semble bien que leur acidité provienne de molécules séparées, que l'on peut en extraire.

Nous avons déterminé par la méthode décrite la courbe de titrage d'une hémicellulose extraite de la pâte « Lintra ». La méthode colorimétrique ne peut malheureusement pas être appliquée, car les teintes des indicateurs ne sont pas suffisamment nettes dans la suspension trouble. A l'aide de papier indicateur (Lyphan) nous avons cependant pu évaluer la courbe de titrage et obtenir pour la constante K une valeur d'environ 10^{-5} , et un nombre de glucose d'environ 40. Cette substance se comporte donc comme un acide à la fois beaucoup plus fort, comparable à un hydroxyacide, et beaucoup plus riche en groupes neutralisables que la cellulose pure. D'ailleurs elle est très mal définie chimiquement et contient sans doute une proportion élevée de molécules qui n'ont aucun rapport avec la cellulose (hémicelluloses, lignine): l'acidité observée ne prouve donc pas la présence, même dans l'hémicellulose, de molécules cellulosiques porteuses de groupes carboxyle.

RÉSUMÉ.

En tenant compte de l'effet *Donnan*, il est possible de titrer des acides insolubles. La théorie développée montre qu'un excès d'un électrolyte fort pendant ce titrage est essentiel. L'analyse des courbes de titrage obtenues avec les celluloses purifiées, natives et régénérées de leurs solutions cupro-ammoniacales, permet de calculer des « constantes de dissociation » formellement analogues aux constantes d'acides monobasiques, mais beaucoup plus faibles que les constantes d'hydroxyacides. On en déduit que les celluloses pures ne portent pas de groupes COOH ; le caractère acide de cette substance est dû à l'accumulation des groupes OH .

La petite quantité de soude consommée au point d'équivalence peut bien être utilisée comme mesure de l'acidité de la cellulose, mais non pas considérée comme l'équivalent du nombre de groupes carboxyle.

Laboratoires de chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.