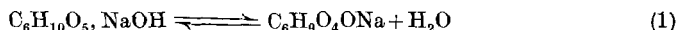


69. Alkoholatbestimmung in wasserfreier Natroncellulose

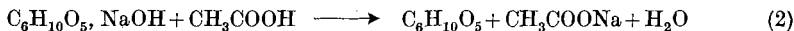
von Ernst Geiger und Horst Nobs.

(20. II. 57.)

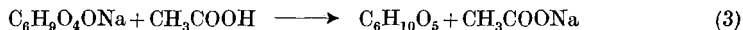
C. A. Kraus & G. F. White¹⁾ haben gezeigt, dass Alkohole mit Natrium in flüssigem Ammoniak Natriumalkoholate bilden. Der Umsatz kann mit dem gebildeten Wasserstoff messend verfolgt werden. P. C. Scherer, Jr. & R. E. Hussey²⁾ und später P. Schorigin & N. N. Makarowa-Zemljanskaja³⁾ haben diese Versuche auf Cellulose übertragen und dabei festgestellt, dass alle 3 OH-Gruppen des Pentosanringes umgesetzt werden. Bei dieser Umsetzung kann kein Zweifel darüber bestehen, dass Alkoholate gebildet werden. Komplizierter sind die Verhältnisse, wenn man Cellulose mit wässriger Natronlauge umsetzt. Hier ist man sich auch heute noch nicht einig, ob ein Alkoholat⁴⁾, eine Additionsverbindung oder ein Gleichgewicht zwischen Alkoholat und Additionsverbindung vorliegt.



Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Alkoholatmengen in wasserfreien Alkalicellulosen, welche in 10- bis 45-proz. NaOH hergestellt worden sind, mit neuen Methoden direkt zu bestimmen. Setzt man wasserfreie Alkalicellulose mit wasserfreier Essigsäure um, so bildet sich, wenn eine Additionsverbindung zwischen Cellulose und NaOH vorliegt, pro 1 Mol additiv gebundenem NaOH 1 Mol H₂O.



Liegt hingegen ein Alkoholat vor, so bildet sich kein Wasser.



Das Wasser, welches sich bei der Umsetzung gebildet hat, wird mit *Karl-Fischer-Lösung*⁵⁾ titriert. 1 Mol Wasser entspricht 1 Mol freiem oder additiv gebundenem NaOH. Wird dieses von dem gesamten Alkali abgezogen, so erhält man das als Alkoholat gebundene Alkali. Diese Methode gibt gut reproduzierbare Werte (s. Tab. 1).

Werden diese Zahlen graphisch aufgetragen (Fig. 1), so zeigt es sich, dass die Alkoholatbildung bis zu 4 Mol NaOH pro C₆H₁₀O₅ proportional der NaOH-Konzentration zunimmt.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **45**, 768 (1923).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **53**, 2344 (1931).

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 1713 (1936).

⁴⁾ K. Hess, K. E. Heumann & R. Leipold, Liebigs Ann. Chem. **594**, 130 (1955).

⁵⁾ Ernst Eberius, Wasserbestimmung mit *Karl-Fischer-Lösung*; Verlag Chemie, 1954.

Tabelle 1.

Tauchlaugen % NaOH	Alkalicellulose getrocknet		Mole NaOH pro C ₆ H ₁₀ O ₅	Alkoholat- gruppen pro C ₆ H ₁₀ O ₅
	% Cell.	% NaOH		
10	90,32	10,71	0,48	0,27
15	78,18	26,51	1,37	0,63
20	72,69	31,87	1,78	0,92
25	68,12	38,44	2,29	1,15
30	64,01	42,26	2,67	1,30
35	60,44	46,41	3,11	1,55
40	56,42	54,66	3,92	2,02
45	50,05	61,29	4,96	2,15

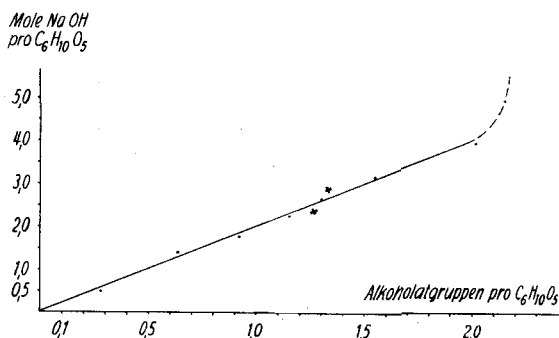


Fig. 1.

Alkoholatgruppen in Funktion des gesamten Alkali in Molen pro C₆H₁₀O₅.

• Tabelle 1. * Tabelle 2.

Die horizontal verlaufenden Teile (Podeste) der Sorptionskurve von Cellulose in verd. NaOH von *W. Vieweg*⁶⁾, *G. Champetier*⁷⁾ und *K. Lauer*⁸⁾, in welchen die Alkaliaufnahme bei steigender Laugenkonzentration stillsteht, wirken sich bei absolut trockener Alkalicellulose nicht aus. Arbeitet man mit noch grösseren NaOH-Überschüssen, so kann man unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen die Anzahl der umgesetzten OH-Gruppen nicht mehr steigern. Es scheint, dass bei dieser permutoiden Reaktion das freie NaOH nicht alle OH-Gruppen der Cellulosemolekel bzw. der Micelle erfassen kann. Wird wasserfreie Alkalicellulose in Verbindungen, die selbst Alkoholate bilden, z. B. Methylalkohol, suspendiert, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Cellulosealkoholat und dem Alkoholat des Alkohols ein.



⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 3876 (1904); **41**, 3269 (1908); **57**, 1919 (1924).

⁷⁾ C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **192**, 1593, 1932 (1931); **195**, 280, 490 (1932).

⁸⁾ Kolloid-Z. **121**, 33 (1951).

Schüttelt man beispielsweise wasserfreie Alkalicellulose mit wasserfreiem Methylalkohol, so kann man sehr rasch im Methylalkohol durch eine *Karl-Fischer*-Titration Methylalkoholat nachweisen.

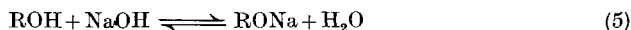
Eine Reindarstellung von Alkalicellulose durch Waschen mit wasserfreien Alkoholen ist deshalb nicht möglich. Die Alkalicellulosen, die *B. Rasso* & *L. Wolf*⁹⁾ der Elementaranalyse unterworfen haben, sind deshalb weitgehend alkoholysierte Alkalicellulosen. Das adsorbierte NaOH geht rasch heraus, während bei längerem Auswaschen mit Methylalkohol gemäss (3) Cellulosealkoholat in Methylalkoholat umgesetzt wird und in Lösung geht. Um zu einem gewissen Endpunkt gelangen zu können, bediente sich *H. Schwarze*¹⁰⁾ des Alizaringelbs G als Indikator. Unsere Versuche haben gezeigt, dass nicht die Konzentration der verwendeten Tauchlauge für den Alkoholatgehalt der getrockneten Alkalicellulose massgebend ist, sondern die Mole NaOH, die das abgepresste Material pro $C_6H_{10}O_5$ enthält. Schwächer abgepresste Alkalicellulose, welche in verdünnterer NaOH hergestellt worden ist, kann im getrockneten Zustand gleich viel Alkoholatgruppen aufweisen wie stärker abgepresste Alkalicellulose, welche in konzentrierterer wässriger NaOH hergestellt worden ist.

Tabelle 2.

Tauchlauge % NaOH	Zusammensetzung der wasserhaltigen Alkalicellulose		Zusammensetzung der wasserfreien Alkalicellulose		Mole NaOH pro $C_6H_{10}O_5$	Alkoholat- gruppen pro $C_6H_{10}O_5$
	NaOH	Cell.	NaOH	Cell.		
15	13,82	23,70 ^{a)}	40,04	68,41	2,37	1,25
18	16,30	23,13 ^{a)}	43,71	62,02	2,84	1,34
25	20,87	36,96 ^{b)}	38,44	68,12	2,29	1,15
30	24,1	36,50 ^{b)}	42,26	64,01	2,67	1,30

a) Zentrifugiert.
b) Zentrifugiert und gepresst.

Zwischen der Cellulose und der wässrigen Natronlauge besteht ein Gleichgewicht.



Beim Trocknen verschwindet das Wasser, so dass sich das Gleichgewicht nach rechts verschiebt. Mit dem Trocknen nehmen deshalb die Alkoholatgruppen zu. Die verschiedenen, bis heute angewandten Methoden zur Bestimmung des Alkoholatgehaltes hatten zu den folgenden Ergebnissen geführt:

⁹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 2949 (1929).

¹⁰⁾ Diss. Leipzig 1929; Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 2951 (1929).

	Umgesetzte OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$
<i>Vieweg</i> 'sche Sorptionskurve: 1. Podest	0,5
2. Podest	0,9
Xanthogenierung von Alkalicellulose mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff ¹¹⁾	1,0
Wasserfreie Alkalicellulose	2,15
Alkalicellulose, dargestellt aus Cellulose und Natrium in flüssigem Ammoniak ²⁾	3,0

Bei der Alkalicellulosedarstellung handelt es sich um eine Reaktion, welche an Fasern unter Erhaltung der Faserstruktur verläuft. Es sind topochemische Reaktionen, wobei sich micellare Oberflächenreaktionen (intermicellare Reaktionen) und permutoide Reaktionen (intramicellare Reaktionen) abspielen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Alkalicellulose. Verbandswatte mit einem Polymerisationsgrad von 1800 wird 5 Std. mit Äthylalkohol und 5 Std. mit Äther extrahiert und dann 24 Std. bei 105° getrocknet. Feuchtigkeitsgehalt 0,5%.

10 g \pm 0,5 g dieser Watte werden in einer Pulverflasche mit Schliff mit 550 ml Alkaliserlange 6 Std. geschüttelt. Dann wird der Inhalt der Flasche auf einer Jenaer Glasfilternutsche G 1 kurz abgesaugt und in einer Laborzentrifuge 15' zentrifugiert. Die zentrifugierte Alkalicellulose, in Nylongewebe eingehüllt, wird zwischen getrockneten Lintersblättern abgepresst. Die Lintersblätter dienen zum Aufsaugen der abgepressten Natronlauge. Man steigert den Druck langsam bis auf 1500 kg/cm². Totale Pressdauer 20', davon 5' bei 1500 kg/cm². Von der so abgepressten Alkalicellulose wird die obere und untere Schicht verworfen und die mittlere mit der Pinzette unter Stickstoffstrom (Kohlendioxyd frei) aufgelockert und in 4 Wägegläser verteilt. Die Wägegläser werden in Trockenpistolen, welche mit sauerstoffreiem Stickstoff gefüllt sind, bei ca. 64° (Heizflüssigkeit: Methanol) und max. 2 Torr über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Cellulosebestimmung. Bei einem Cellulosegehalt von 39% werden ca. 0,7 g (genau gewogen) getrocknete Alkalicellulose mit 20 ml Wasser quantitativ in einen 300 ml *Erlenmeyer*-Kolben gespült. Aus einer Bürette lässt man langsam 50,00 ml 1-n. Kaliumdichromatlösung (a) zulaufen¹²⁾, fügt noch ca. 50 ml konz. Schwefelsäure sowie 2 Glasperlen zu und kocht 5 Min. auf starker Flamme. Nach Erkalten verdünnt man auf ca. 800 ml, setzt Ferroin hinzu und titriert mit schwefelsaurer 1-n. (Faktor f) Eisensulfatlösung (b) zurück: $(a-bf) \cdot 0,675/\text{Einwage} = \% \alpha\text{-Cellulose}$.

3. Bestimmung des Alkaligehaltes. Ca. 1,5 g getrocknete Alkalicellulose, genau gewogen, werden quantitativ in ein 400 ml Becherglas gespült. Man fügt ca. 200 ml heisses Wasser sowie 5 Tropfen Methylorange hinzu und titriert mit 1-n. Salzsäure bis zum Farbumschlag von gelb auf rot. Nun gibt man nochmals 5 ml 1-n. Salzsäure zu und liest die Gesamtmenge (a) 1-n. HCl ab. Der Inhalt wird ca. 5 Min. gekocht, anschliessend abgekühlt und der Salzsäureüberschuss mit 1-n. Natronlauge (b) zurücktitriert: $(a-b) \cdot 4/\text{Einwage} = \% \text{NaOH}$.

¹¹⁾ *E. Geiger & B. Weiss*, *Helv.* **36**, 2009 (1953).

¹²⁾ Die Werte, die mit den üblichen Konventionsmethoden — Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure, Merkblatt III/5 1954 — erhalten werden, weisen eine grössere Streuung auf.

4. Titration mit *Karl-Fischer*-Reagens¹³). Man schüttelt eine bestimmte Menge getrockneter Alkalicellulose in einer 150 ml Schließflasche mit einem Überschuss von Essigsäure und 60 ml wasserfreiem Methanol 6 Std. auf der Maschine und titriert dann einen aliquoten Teil der Lösung.

Beispiel aus Tabelle 1: Konzentration der Tauchlauge 15%.

Wirkungswert der *Karl-Fischer*-Lösung: 1 ml entspricht 2,18 mg Wasser. Wassergehalt der Lösungsmittel: Methanol 12,8 mg Wasser/30 ml. Essigsäure 0,571% Wasser.

Einwägen: 1,7151 g Alkalicellulose (78,18% Cellulose, Alkalinität in NaOH ausgedrückt 26,51%); 3,517 g Essigsäure (enthaltend 20,08 mg H₂O); 60 ml Methanol (enthaltend 25,60 mg H₂O). Mittlere Wasseraufnahme beim Schütteln 2,76 mg; totaler Blindwert 48,44 mg. Totalvolumen unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion 62,75 ml. Berechnung: gef. 159,64 mg — Blindwert (48,44 mg) = 111,20 mg Neutralisationswasser. 100 g trockene Alkalicellulose bilden also 6,48 g Neutralisationswasser, welche 14,40 g NaOH entsprechen.

Alkoholatgruppen pro C₆H₁₀O₅ = (26,51 - 14,40) · 162/78,18 · 40 = 0,63.

Wir danken Herrn *E. Frommenwiler* für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten.

Zusammenfassung.

1. Es konnte gezeigt werden, dass in der getrockneten Alkalicellulose reine Alkoholate vorliegen. Die Menge der Alkoholatgruppen ist vom Alkaligehalt der Alkalicellulose abhängig.

2. Zwischen Alkoholen, die selbst Alkoholate bilden, und Cellulosealkoholaten stellen sich Gleichgewichte ein.

3. Der Alkoholatgehalt der Alkalicellulose wurde aus ihrem Alkaligehalt und aus dem Wasser, welches sich beim Umsatz mit wasserfreien Säuren bildet, berechnet. Dieses Wasser wurde mit *Karl-Fischer*-Lösung titriert.

Chem. Laboratorium der *Steckborn Kunstseide AG.*

¹³) Bezüglich Herstellung der benötigten Lösungsmittel, Blindbestimmungen sowie Einstellung des Reagenses siehe ⁵).

70. Über einige Dipyridyl- und Terpyridyl-Analoge

von *R. Menassé, B. Prijs* und *H. Erlenmeyer*.

(23. II. 57.)

Wir hatten bereits in früheren Mitteilungen über die Eigenschaften von Verbindungen berichtet, die als strukturanalogue mit 2,2'-Dipyridyl bzw. mit o-Phenanthrolin zu bezeichnen sind.

So wurden das 2,2'-¹) (I) und das 4,4'-Dithiazoly¹²) (II) dargestellt, später das mit o-Phenanthrolin isostere Thiazolo[5,4-h]chino-

¹) *H. Erlenmeyer & E. H. Schmid*, *Helv.* **22**, 698 (1939).

²) *H. Erlenmeyer & H. Ueberwasser*, *Helv.* **22**, 938 (1939).