

Mitteilung aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

263. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen¹⁾. Zugleich 66. Mitteilung über Cellulose

Eine neue Methode zur Bestimmung von Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und anderen Polyosen

Von **O. H. Weber**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Dezember 1940)

Zusammenfassung

Es wird eine neue Bestimmungsmethode der Carboxylgruppen in Cellulose, Cellulosederivaten und andern Polyosen beschrieben, die sich auf die Basenaustauscher-eigenschaft der Cellulose gründet. Die Methode gestattet, durch die Anwendung eines basischen Farbstoffs (Methylenblau), der von den Carboxylgruppen gebunden und reversibel durch Säuren wieder abgespalten und colorimetrisch gemessen wird, bei der Anwendung kleiner Substanzmengen die Bestimmung bis auf wenige Prozent genau durchzuführen. Zur Unterscheidung von der bisherigen Methylenblaumethode wird für die neue Arbeitsweise die Bezeichnung „Reversibel-Methylenblaumethode“ vorgeschlagen.

1. Einleitung

Es ist schon lange bekannt, daß Cellulosen Carboxylgruppen besitzen, und man weiß auch, daß durch Einwirkung oxydierender Mittel auf native Cellulose, wie z. B. Baumwolle, in den entstehenden Oxycellulosen der Carboxylgehalt erheblich gesteigert werden kann. Man hat mehrfach Versuche unternommen, auf Grund des Carboxylgehaltes die Kettenlänge der Cellulose zu bestimmen, von der Meinung ausgehend, daß

¹⁾ 262. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 157, 283 (1941); 65. Mittel.
über Cellulose: J. prakt. Chem. [2] 157, 238 (1941).

die Carboxylgruppe die Endgruppe der Cellulose sei. So wurde z. B. von E. Schmidt¹⁾, gestützt auf zahlreiche Carboxylbestimmungen, die Auffassung vertreten, daß der Cellulose ein Polymerisationsgrad von 96 zukommt. Andererseits ist durch zahlreiche Arbeiten des Freiburger Laboratoriums bekannt, daß die Cellulose in den nativen Fasern, wie Baumwolle, Ramie und Flachs einen Polymerisationsgrad von mindestens 3000 besitzt, die Cellulose im Holz einen solchen von mindestens 1500 aufweist²⁾. Die technischen Cellulosen in den Kunstfasern, wie Zellwollen, sind dagegen Produkte, die infolge der Einwirkung der bei ihrer Herstellung angewandten Chemikalien stark abgebaut sind und daher niedrigere Polymerisationsgrade in der Größenordnung von etwa 200—500 besitzen.

Es ist nun für die Klärung der Frage des Baues der Cellulose und der beim Abbau stattfindenden Veränderungen von erheblicher Bedeutung, ein möglichst genaues Bild von der Zahl und der Verteilung der Carboxylgruppen zu gewinnen. Man kann sich die Existenz etwa folgender Arten von Cellulosen vorstellen:

Es kann die COOH-Gruppe endständig vorliegen, als Ergebnis der Oxydation einer ursprünglichen Aldehydgruppe (Formel 1); sie kann ferner außerdem auch durch Oxydation einer primären Alkoholgruppe irgend einer der Glucosen der Kette sich gebildet haben (Formel 2); es besteht aber auch die Möglichkeit des Auftretens einer COOH-Gruppe (abgesehen von der endständigen Gruppe) durch einen nachträglichen Oxydationsvorgang, der zur Aufspaltung eines der Pyranringe und zur Bildung „fehlerhafter“ oder „geschädigter“ Cellulose führt (Formel 3)³⁾. Aus solchen Cellulosen kann durch Hydrolyse eine andere Monocarbonsäure mit endständiger COOH-Gruppe entstehen als die eingangs erwähnte (Formel 4)³⁾. Endlich kann eine Änderung in der Carboxylzahl einer Kette statt

¹⁾ Erich Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2037 (1934); 68, 542 (1935); 70, 2345 (1937); Cellulose-Chemie 13, 129 (1932).

²⁾ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3132 (1930); E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2502 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1711 (1939).

durch Oxydation auch durch hydrolytische (Säure-) Spaltung¹⁾ hervorgerufen werden, indem, wie in Formel 5 dargestellt, die Kette gespalten wird in ein Bruchstück, dem die endständige COOH-Gruppe verbleibt und ein anderes Bruchstück (oder mehrere solcher), das keine COOH-Gruppe mehr enthält, sondern mit einer Aldehydgruppe abschließt²⁾ (vgl. die nachstehenden Formeln 1—5, S. 36).

Ob die eine oder andere der hier angedeuteten Möglichkeiten im Einzelfall für eine Cellulose in Betracht kommt, wird sich durch Messung des Carboxylgehaltes und seiner Veränderung durch oxydierende, hydrolysierende oder andere Maßnahmen dann entscheiden lassen, wenn, als Ergänzung zur Feststellung der Polymerisationsgrade von Ausgangs- und Endprodukt, eine Methode verfügbar ist, die in allen Fällen mit hinreichender Genauigkeit den Carboxylgehalt zu bestimmen erlaubt. Die bestehenden Methoden reichen hierfür nicht aus, da sie schon bei Carboxylgehalten, die einer Kette von etwa 1000 Glucoseresten auf eine COOH-Gruppe entsprechen, versagen.

Wir haben uns zur Aufgabe gemacht, eine Methode zur Carboxylbestimmung auszuarbeiten, die bei Cellulosen jeder Kettenlänge selbst bei Anwendung kleiner Substanzmengen hinreichend genaue Ergebnisse liefert und die auch für den Fall anwendbar ist, daß die Carboxylgruppe verestert vorliegt.

Die Beschreibung dieser Methode ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. In einer nachfolgenden, gemeinsam mit E. Husemann durchgeführten Arbeit werden wir über Ergebnisse berichten, die unter Auswertung der neuen Methode im Zusammenhang mit Bestimmungen der Polymerisationsgrade gewonnen sind, und weiterhin über die Anwendung der Methode bei regenerierten Cellulosen, sowie bei technisch gewonnenen Zellstoffen.

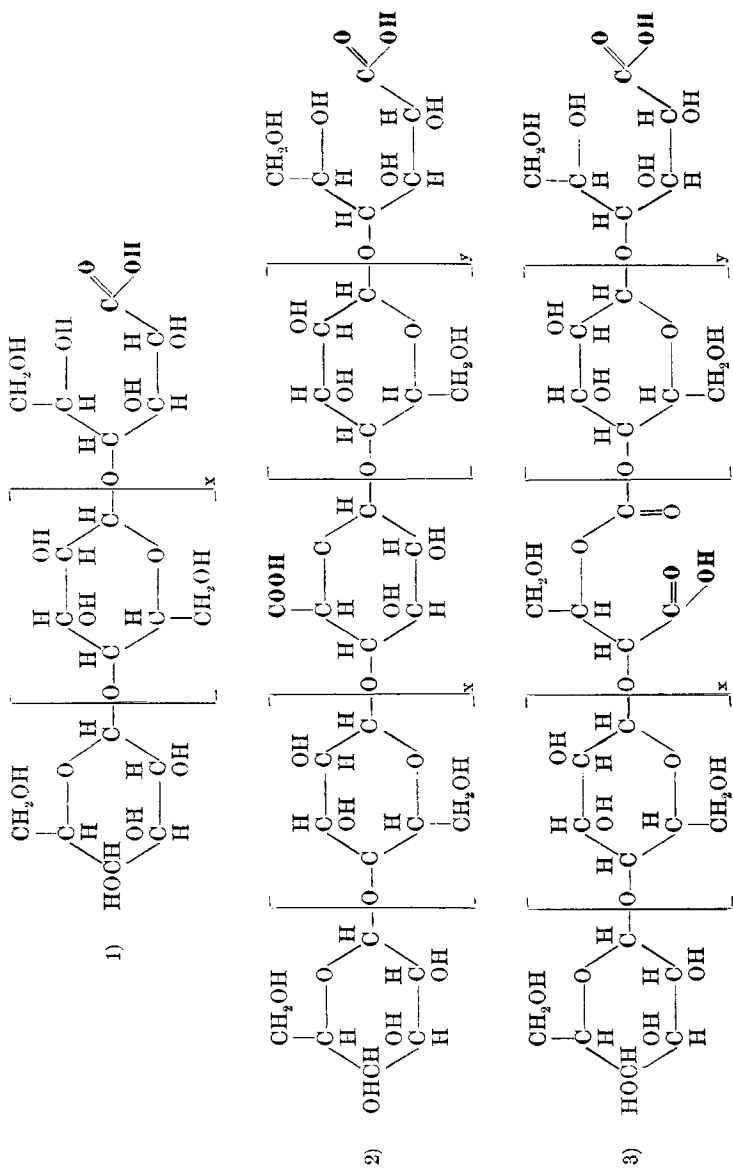
Einleitend seien die bisherigen Bestimmungsmethoden, ihre Leistungen und ihre Mängel kurz erörtert.

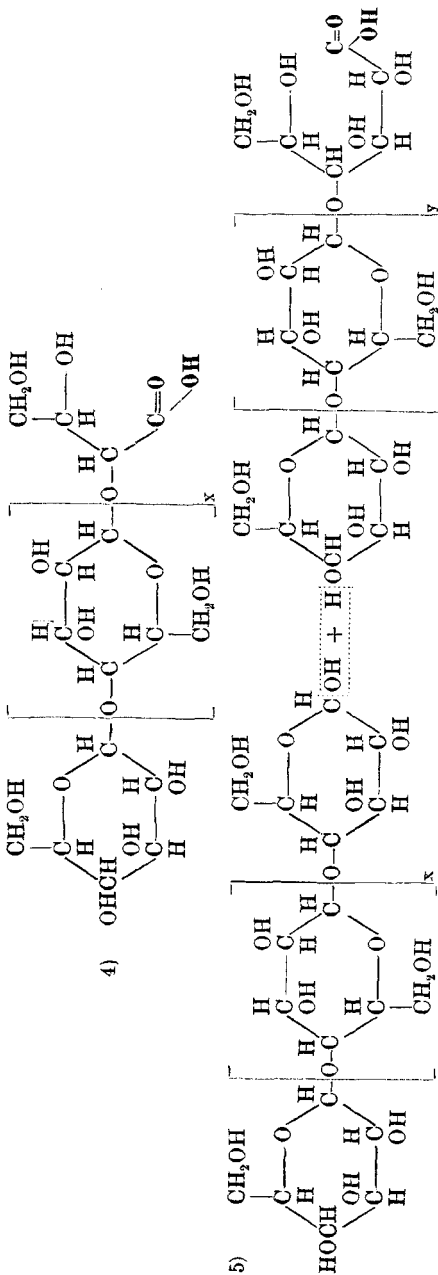
2. Frühere Bestimmungsmethoden

Die wesentlichen unter diesen Methoden, die hier erwähnt und zum Teil im einzelnen beschrieben werden sollen, beruhen auf verschiedenen Grundlagen:

¹⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1711 (1939).

²⁾ Auf die Komplikation durch Lactonisierung wird in einer späteren Arbeit eingegangen werden.





1. Auf der Zersetzung von Monocarbonsäuren (Glucuronsäurespaltung) durch Kochen mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 und Messung der abgespaltenen Kohlensäure^{1, 2)}.

2. Auf der unmittelbaren Titration der mit Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelten und auf Säurefreiheit ausgewaschenen Cellulose oder Oxycellulose, welche in Wasser oder besser in einer Neutralsalzlösung suspendiert mit 0,1 oder 0,01 n-Natrium- oder Bariumhydroxydlösung titriert wird. Man kann auch zur Beschleunigung der Titration die neutralsalzhaltige Lauge im Überschuß zusetzen und zurücktitrieren^{3, 4, 5)}.

¹⁾ Heuser u. Stöckigt, Cellulosechemie 3, 61 (spez. 72) (1922).

²⁾ Nanji, Paton u. Ling, J. Soc. Chem. Ind. 44, 253 (1925).

³⁾ Schwalbe u. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 545 (1921).

⁴⁾ Neale u. Stringfellow, Trans. Faraday Soc. 33, 881 (1937).

⁵⁾ Rath u. Dolmetsch, Klepzig's Textilzeitschrift 475 (1938).

3. Auf der doppelten Umsetzung von — wie unter 2. erwähnt — vorbehandelter Cellulose:

a) Mit verhältnismäßig starken Lösungen von Neutralsalzen wie Calciumacetat und Titrieren der freigesetzten Essigsäure („Säurezahl“ nach Lüdtkke)¹⁾;

b) mit Lösungen von Silberacetat und Titration des von der Faser unauswaschbar gebundenen Silbers mit Jodlösung („Silberzahl“ nach Rath und Rademacher)²⁾;

c) mit verdünnten Lösungen von Bleiacetat oder Bariumacetat unter gravimetrischer Bestimmung des Salzgehaltes der Lösungen vor und nach der Umsetzung mit der Cellulose³⁾;

d) mit verdünnten Lösungen von Methylenblau und Bestimmung des aufgenommenen Anteils aus dem Unterschied der Farbstoffgehalte, titrimetrisch oder colorimetrisch^{4, 5, 6)}. Die erste Anwendung des Methylenblaus zum quantitativen Nachweis von Oxycellulose erfolgte im Zusammenhang mit dem Studium der Nitrierung der Cellulose⁷⁾.

4. Auf der Leitfähigkeitstitation, wobei die vorbehandelte Cellulose in überschüssige etwa 0,1 n-Natronlauge eingebracht und nach Quellung der Cellulose die Änderung der Leitfähigkeit der Lösung bei der Titration mit 0,1 n-Salzsäure verfolgt wird; die Änderung im Kurvenverlauf (Knick vor und nach Verbrauch des an Cellulose gebundenen Na) ist maßgeblich für den Carboxylgehalt⁸⁾. Die Ergebnisse dieser Methode bei Baumwollcellulose werden vielfach angezweifelt bzw. bestritten^{9, 10, 11 und andere)}.

¹⁾ Lüdtkke, *Biochem. Z.* **285**, 78 (1936); *Angew. Chem.* **48**, 650 (1935).

²⁾ Rath u. Rademacher, *Melliands Textilberichte* 749 (1939).

³⁾ Brissaud, *Mémorial des Poudres* **26**, 93 (1934/35).

⁴⁾ Birtwell u. Mitarb., *J. Textile Inst.* **14**, 279 T. (1923); **17** 127 (1926).

⁵⁾ Dorée, *The Methods of Cellulose Chemistry*, London 1933, (S. 21 ff.).

⁶⁾ Brissaud, *Mémorial des Poudres* **28**, 43 (1938).

⁷⁾ Lunge u. Bebié, *Z. Angew. Chem.* **14**, 510 (1901).

⁸⁾ Erich Schmidt u. Mitarb., a. a. O.

⁹⁾ A. G. Norman, *Biochemistry of Cellulose, Polyuronides, Lignin etc.* Oxford 1937.

¹⁰⁾ Schwarzkopf u. Weiss, *Cellulosechemie* **15**, 29 (1934).

¹¹⁾ Neale u. Stringfellow, a. a. O.

5. Auf der potentiometrischen Titration in sinngemäßer Analogie zu 4¹⁾.

3. Kritik der bisherigen Bestimmungsmethoden

Alle diese Verfahren leiden zunächst unter dem Nachteil, daß sie unbequem große Substanzmengen [1—10 g und darüber²⁾] benötigen, sobald Stoffe von geringem Carboxylgehalt, wie z. B. hochgereinigte Cellulose, vorliegen, was insbesondere bei der Messung an Sonderpräparaten sehr störend sein kann. Sie zeigen weiter den von manchen Autoren selbst bereits erkannten Mangel, daß offenbar bei der Umsetzung [nach 3.a) bis 3.d)] nur Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen anstatt restloser Umsetzung, so daß also nur vergleichbare, nicht aber absolute Werte gefunden werden können.

Brissaud hat an Hand seiner umfangreichen Messungen an etwa 20 verschiedenen Baumwollsorten und etwa 25 Zellstoffen, verschieden nach Herkunft und Herstellung, Vergleiche angestellt zwischen den Ergebnissen nach den unter 1. und 3.b) oben erwähnten Methoden und denjenigen nach der von ihm bevorzugten Methylenblaumethode. Dabei zeigt sich: es stimmen zwar die Methylenblauwerte (bei dem gleichen p_H) bei Wiederholung der Messungen gut untereinander überein; es erscheint dort aber nicht begründet, warum der um das 1,5—2,6-fache höhere Wert (für $p_H = 7$ gegenüber $p_H = 2,7$) als maßgebend gelten soll. Andererseits ist aber die Übereinstimmung der Ergebnisse der Methoden 1., 2. und 3.c) untereinander mangelhaft und selbst innerhalb der gleichen Methode zeigen sich bei wiederholter Bestimmung Abweichungen von 30—50%. Für die Verhältniszahlen der Werte, die nach den verschiedenen Methoden erhalten werden, ergeben sich Ziffern, die von dem theoretisch zu erwartenden Wert 1 nach oben und unten bis um 80% abweichen³⁾.

¹⁾ Du Rietz, Das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe, Diss. Stockholm 1938.

²⁾ So bei Rath u. Dolmetsch, a. a. O.

³⁾ Hier spielt allerdings mit, daß, wie aus dem Vergleich der früheren mit den späteren Arbeiten von Brissaud sich ergibt, diesem ein Rechenfehler unterlaufen ist, indem er der Berechnung der Glucuronsäure, als

Eine Erklärung für die Unstimmigkeiten findet Brissaud, dem die wesentlich einheitlicheren Werte bei der Messung an hochgereinigten Cellulosen und Oxycellulosen aufgefallen sind, darin, daß bei dem an sich sehr kleinen Gehalt an Carboxylgruppen jeder Gehalt an Fremdstoffen, die zum Teil ebenfalls Methylenblau aufnehmen, wie z. B. Lignin, sich störend auswirkt. Damit ist bereits die grundsätzliche Möglichkeit, eine Carboxylbestimmung auf der Verwendung von Methylenblau aufzubauen, erkannt.

4. Grundlage der neuen Bestimmungsmethode

Die Cellulose als Basenaustauscher

Wir machten uns nun zur Aufgabe, eine Methode auszuarbeiten, die zuverlässig zu quantitativen Ergebnissen führt. Es erschien dabei besonders wünschenswert, das Bestimmungsverfahren so zu gestalten, daß es auch noch bei Anwendung kleiner Substanzmengen selbst für Cellulosen mit niedrigsten Carboxylgehalten hinreichend genaue und zuverlässige Werte ergibt und dadurch auch ermöglicht, größere oder kleinere Änderungen im Carboxylgehalt, beispielsweise bei teilweiser oder vollständiger Veresterung der Carboxylgruppe zu verfolgen. Hierzu war es erforderlich, das Verfahren soweit zu verfeinern, daß es sowohl an die Stelle der praktisch nicht mehr durchführbaren Titration mit wesentlich schwächer als 0,001 n-Alkalilösungen treten kann und eine größere Genauigkeit sichert, als die bisherige Arbeitsweise mit den $\frac{1}{250}$ -molaren Methylenblaulösungen.

Die Grundlage der neuen Methode bildet die von den oben erwähnten Autoren der bestehenden Bestimmungsmethoden nichtberücksichtigte Tatsache, daß in der Cellulose ein basenaustauschender Stoff zu erblicken ist, da sie die kennzeichnenden Eigenschaften eines solchen aufweist: es liegt eine unlösliche Carbonsäure vor, die unlösliche Salze zu bilden vermag.

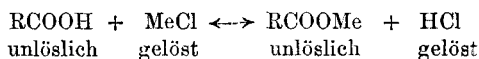
Die Cellulose läßt sich einbeziehen in die Reihe der zahlreichen bisher bekannten Basenaustauscher, von welchen die

der Carboxylgruppe gleichwertige Vergleichsbasis, das eine Mal die Methylenblauindexzahl (mg-Mol. Methylenblau auf 100 g Cellulose), das andere Mal die Methylenblaumenge (mg) zugrunde legt.

bekanntesten Vertreter auch erhebliche technische Bedeutung haben; von anorganischen Austauschern nennen wir hier die Zeolithe und die technisch hergestellten „Permutite“, als Salze von (zum Teil für sich nicht isolierbaren) komplexen Tonerde-Kieselsäuren; von organischen Basenaustauschern sind die erst neuerdings bekannt gewordenen sauren, harzartigen Kondensationsprodukte aus bestimmten Phenolen und Phenolderivaten mit Formaldehyd („Wofatite“ der I. G. Farbenindustrie A.-G.) hervorzuheben¹⁾.

Man hat daher die für den Basenaustausch geltenden Regeln für die Herbeiführung eines vollständigen Umsatzes folgerichtig anzuwenden.

Für die umkehrbare Umsetzung nach der Gleichung



gelten unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse in den festen Stoffen RCOOH und RCOOMe die Konzentrationsbeziehungen

$$\frac{\text{RCOO}'\cdot\text{H}'}{\text{RCOOH}(\text{undiss.})} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{\text{RCOO}'\cdot\text{Me}'}{\text{RCOOMe}(\text{undiss.})} = k_2$$

aus denen sich durch Division ergibt

$$\frac{\text{RCOOH}\cdot\text{Me}'}{\text{RCOOMe}\cdot\text{H}'} = \frac{k_2}{k_1} = K$$

Da jede Umsetzung in einer gegebenen Menge der Lösung des zugeführten Austauschmittels (MeCl) nur zu einem bestimmten Gleichgewicht zwischen RCOOH und RCOOMe führt, muß die Umsetzung, wenn RCOOH völlig verschwinden und RCOOMe als einziges festes Reaktionsprodukt entstehen soll, unter jeweiliger Entfernung der Lösung nach der Umsetzung hinreichend oft wiederholt werden, demnach unter Anwendung erheblicher Überschüsse an Austauschmittel. Mit anderen Worten: die Umsetzung findet ihr Ende erst durch völlige Verdrängung des austauschenden Kations durch das einzutauschende Kation.

¹⁾ Vgl. R. Griessbach, Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis; Berlin 1939. Verlag Chemie (Beiheft 31 zur Angew. Chem.). Hier auch eingehende Literaturangaben zur Theorie und Praxis der Austauschstoffe.

Dies geschieht nun auf die einfachste Weise dadurch, daß die Austauschlösung über den festen Austauschstoff filtriert wird, so daß sie nacheinander in allen Teilen der Filterschicht in immer stärkerem relativem Überschuß auf die immer kleiner werdenden Reste des zu entfernenden Kations auftrifft, und zwar so lange, bis die ablaufende Lösung in ihrem Gehalt an Austauschmittel von der zulaufenden Lösung sich nicht mehr unterscheidet. Nach der vollendeten Absättigung der Cellulose durch das einzuführende Kation und Auswaschen anhaftender Lösung wird dann umgekehrt durch analoges Überfiltrieren von verd. Säure, z. B. 0,01 n-Salzsäure, das eingeführte Kation durch das Wasserstoffion bis zur Erschöpfung der Cellulose verdrängt, wieder in Lösung gebracht und seine Menge gemessen. Nur diese reversibel gebundene Menge Austauschmittel kann als Maß für die vorhandene Menge Carboxyl in Betracht kommen.

5. Grundsätze der Bestimmungsmethode

Wir wählten als Austauschmittel Methylenblau als einen basischen Farbstoff einheitlicher Zusammensetzung und hoher Farbstärke, dessen Lösung sich durch gute Haltbarkeit auszeichnet und für eine colorimetrische Gehaltsbestimmung sehr geeignet ist.

Es dürfte selbstverständlich sein, daß bei diesem Austauschverfahren für die Vermeidung aller Störungen im Austauschvorgang gesorgt wird. Solche würden vorliegen, wenn die Methylenblaulösung nicht völlig frei von anderen Elektrolyten gehalten wird. Zu den Grundfehlern der früheren Methoden gehörte die Annahme, die Methylenblaulösung müßte gepuffert sein, vorzugsweise auf $p_{\text{H}} = 7$; bei einer solchen Pufferung muß natürlich das Na^+ der Phosphatlösung die Ausschließlichkeit der Bindung des Methylenblaukations verhindern. Die Abhängigkeit der Methylenblaubindung vom p_{H} -Wert veranlaßte 1937 Neale und Stringfellow (a. a. O.) ganz richtig zur Ablehnung einer auf gepufferte Methylenblaulösungen gestützten Methode zur Carboxylbestimmung. (Dorée [a. a. O.] hat übrigens den „Methylen-blue-value“ nur als ein Maß für nicht näher definierte Oxydationsvorgänge eingeschätzt.)

Weitere Störungen können durch Fremdstoffe verursacht werden.

Den Verlauf der Aufnahme des Methyleneblaus durch Cellulose zeigt folgendes Beispiel:

0,0925 g einer Baumwollcellulose mit freien Carboxylgruppen, die bei völliger Absättigung 110 γ -Methyleneblau aufzunehmen vermögen (entsprechend 1190 γ /g oder 0,1666 mg COOH/g), wurde mit einer wäßrigen Lösung, enthaltend 1870 γ Methyleneblau in 100 ccm, behandelt und zwar so, daß im Falle a) die Umsetzung mit 10 ccm Lösung während 6 Minuten vorgenommen wurde, b) die gleiche Umsetzung nach Absaugen der Lösung nochmals vorgenommen wurde, c) die Umsetzung 3-mal nach jeweiligem Absaugen der Lösung nach je 6 Min. Einwirkung durchgeführt wurde und d) die Umsetzung in 6 Absätzen mit insgesamt 100 ccm Lösung durchgeführt wurde.

Es ergaben sich dabei

	a)	b)	c)	d)
Aufgenomm. Methyleneblau (γ)	90	98	108	110
Angewandtes Methyleneblau (γ)	187	374	561	1870
% der Sättigung	81,8	89	98,2	100
Aufgenomm./angewandt (%/o)	48,1	26,2	19,3	5,88

Mit dem Gehalt an Carboxylgruppen und mit der Konzentration des Methyleneblaus ändert sich naturgemäß der Verlauf der Aufnahmeverhältnisse, in keinem Falle aber ist es möglich mit einer einzigen Umsetzung eine vollständige Absättigung der Carboxylgruppen zu erreichen; man würde so stets einen zu niedrigen Carboxylgehalt ermitteln.

Dabei spielen naturgemäß auch die Diffusionsverhältnisse eine Rolle. Bei der durch Holzaufschluß gewonnenen, d. h. durch Behandlung mit Chlordioxydlösung und Natronlauge gereinigten Cellulose, die auch bei Feinmahlung noch Holzstruktur aufweist, verläuft die Diffusion der Lösung merklich langsamer als bei den verhältnismäßig sehr viel dünneren Fadenzellen der Baumwolle. Folgende Zahlenreihe und die zugehörige Abb. 1 zeigen die Aufnahmeverhältnisse bei einer Fichtenholzcellulose. Hier wurden auf 0,500 g Cellulose je 20 ccm einer Lösung von 350 γ Methyleneblau im ccm aufgegeben und die Aufschwemmung der Cellulose des öfteren während der Filtration umgerührt; wenn nach 15—20 Minuten die Lösung

bis auf den Spiegel der Aufschwemmung abgesunken war, wurde abgesaugt und vom umgeschüttelten Filtrat eine Probe von 1 ccm entnommen und der Methylenblaugehalt bestimmt. Es waren 8 Filtrationen erforderlich, bis zulaufende und ablaufende Lösung den gleichen Gehalt aufwiesen, d. h. bis völlige Absättigung der Cellulose eingetreten war. Der Verlauf der Gehaltsanreicherung ist folgender:

Übersicht

Probe-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
γ /ccm im Filtrat . .	100	224	277	308	322	335	342	350
γ absorb. pro ccm .	250	126	73	42	28	15	8	0
Gesamtaufn.*) durch 0,5 g	5000	7520	8980	9820	10 380	10 680	10 840	10 840
γ angew.	7000	14 000	21 000	28 000	35 000	42 000	49 000	56 000
% Aufn.	71,4	53,7	42,8	35,0	28,8	25,4	22,2	19,4
% Sättigung. . . .	46,1	69,4	83,0	90,5	95,8	98,5	100	100

*) Überschlägig berechnet.

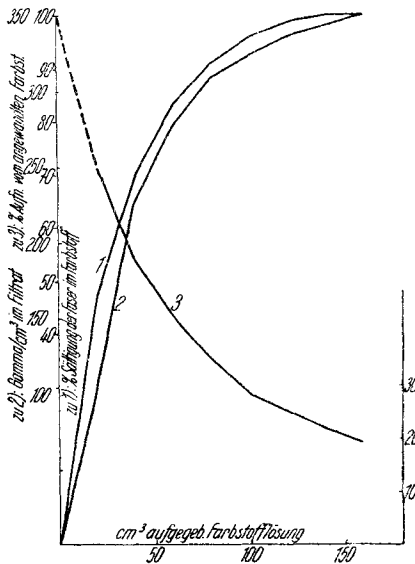


Abb. 1. Fichtenholzcellulose Verlauf

1. der Absättigung der Carboxylgruppen
2. der Anreicherung des Filtrats
3. der prozent. Aufnahme des angewandten Farbstoffs durch die Faser

Der erforderliche Überschuß an Methylenblau beträgt demnach etwas mehr als das 5-fache der gebundenen Menge.

Die Rückgewinnung des Methylenblaus ergab die Bindung von 10 mg Farbstoff, entsprechend einer COOH-Menge von 2,80mg/g Cellulose, d. h. eine Zahl von rund 100 Glucosemolen auf 1 COOH.

In jedem Fall müssen in den Celluloseproben die Carboxylgruppen vor der Bestimmung mit Sicherheit frei vorliegen; wo dies auf Grund der Vorgeschichte der Cellulose noch nicht der Fall ist, behandelt man die Proben während 1/2 Std.

mit etwa 0,1 n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwecks Aufspaltung etwa vorhandener Lactone (vgl. Neale und Stringfellow, a. a. O.). Veresterte Carboxylgruppen können auch durch verd. Lauge (etwa 0,1 n-NaOH) in Stickstoffatmosphäre verseift werden.

Die Anwesenheit anderer Polyosen (z. B. Xylane), die ebenfalls durch COOH-Gehalt reversibel Methylenblau binden, gestattet zwar aus der regenerierten Methylenblaumenge den Carboxylgehalt der Substanz zu berechnen, jedoch nicht, die Verhältniszahl Glucosereste/COOH zu ermitteln (Grundmol. der Glucose = 162, des Xylans = 132).

6. Die Bestimmungsmethode

Die nunmehr folgende Darstellung der Ausführungsweise der neuen Methode zur Carboxylbestimmung in Cellulose und verwandten Stoffen gründet sich auf die Erfahrungen an einer ausgedehnten Reihe von Versuchen und Prüfungen auf Abwandlungsmöglichkeiten der Arbeitsweise.

Diese Darstellung enthält nicht „Vorschriften“, sondern Anweisungen, die im einzelnen der Anpassung an jeden Sonderfall bezüglich der Konzentrationen der Lösungen fähig sind.

1. Hilfsmittel

a) Eine Stammlösung von Methylenblau wird hergestellt, indem man 0,3—0,4 g reinstes Methylenblau B extra (Merck, für Mikroskopie) i. V. durch Erhitzen auf 100° vollständig entwässert und nach genauem Abwiegen in destilliertem Wasser zum Liter löst. Diese Stammlösung wird nach Bedarf verdünnt (vgl. unten). Für Serienanalysen empfiehlt es sich, wegen des starken Anhaftens der neutralen Methylenblaulösung (nicht der sauren!) am Glas, für die aufzugebende Lösung andere Gefäße (z. B. Kölbchen zu 100 ccm) zu verwenden, als für die regenerierte Methylenblaulösung (Meßkolben mit Schliffstopfen).

b) Filtriervorrichtungen. 1. Für die Behandlung von langfaseriger Cellulose verwendet man ein Ventilrohr, bestehend aus einem Glasrohr von etwa 20 cm Länge und 15—20 mm lichter Weite, das in ein enges Rohr ausläuft (sog. Chlorcalciumrohr); in das enge Rohrstück wird ein gerade in das

Lumen einpassender kurzer Glasstab, der am einen Ende durch Stauchen etwas verdickt ist, eingelassen. Das so erhaltene Ventilrohr soll bei Füllung mit Wasser bis zur halben Höhe zwei bis drei Tropfen in der Sekunde austropfen lassen. Das Ventilrohr wird mittels Gummistopfen auf ein Absaugrohr aufgesetzt, das ein nutzbares Volumen von etwa 100 ccm aufweist.

2. Für die Behandlung von kurzfasriger Cellulose, wie Zellstoff oder von pulverigen Stoffen, wie Umfällungsprodukten aus Cellulose u. dergl., verwendet man Glasfrittenfilter (*G 2* oder *G 3*) an Röhren von etwa 20—25 ccm Inhalt, wobei indessen, wie unten noch erwähnt wird, besondere Maßnahmen zu treffen sind wegen der störenden basenaustauschenden Eigenschaften von Gläsern mit rauher Oberfläche.

2. Arbeitsweise

Etwa 50—250 mg der Substanz (über die Größe der Einwaage vgl. unten) werden in das Ventilrohr eingebracht und mit destilliertem Wasser gewaschen. Darauf werden 50 bis 100 ccm einer 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je etwa 15 bis 20 ccm unter wiederholtem Umziehen mit Hilfe eines bis zum Boden des Rohres reichenden Glasstabes mit kurzem Haken aufgegeben. Nach Ablauf des letzten Anteils Säure wird mit Wasser die am Rohr anhaftende Säure abgewaschen. Hierauf werden 5 ccm, bei hohen Carboxylgehalten 10 ccm oder ein mehrfaches davon, der Methylenblau-Stammlösung im Kölbchen auf etwa 100 ccm verdünnt und in Anteilen von 10—15 ccm durch die Probe unter häufig wiederholtem Umziehen filtriert; die Lösung wird jeweils gegen Ende des Ablaufs abgesaugt. Nach vollendeter Aufgabe der Methylenblaulösung wird das Ventilrohr mit Hilfe eines Glasstabes, der mit Filtrierpapier umwickelt ist, von anhaftenden Tropfen der Lösung befreit, ebenso der Glasstab. Es folgt nun eine Waschung mit zwei bis dreimal je 1 ccm Wasser, das einen dem Hydrolysegrad entsprechenden Gehalt von etwa 80 bis 100 γ Methylenblau in 100 ccm enthält, zur Entfernung von der Probe anhaftenden Resten der Lösung. Das Ventilrohr wird nun abgenommen und das Absaugrohr entleert und gründlich gespült (eventuell Prüfung mit verdünnter Salzsäure). Nach der Verbindung von Ventilrohr und Absaugrohr wird nunmehr das

Methylenblau von der Faser abgelöst, indem man mindestens etwa 90 ccm 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je 10—15 ccm aufgibt und abtropfen läßt; die letzten 1—2 ccm jedes Anteils werden abgesaugt. Die Entfärbung schreitet anfangs rasch unter Anreicherung des Methylenblaus (Bildung hochkonzentrierter dunkelblauer Lösung), weiterhin langsamer fort und wird durch häufiges Umziehen mittels des Glasstabes gefördert. Bei Aufgabe des letzten Anteils Säure muß diese völlig farblos ablaufen und die Probe bis auf einen leichten bläulichen Ton (durch irreversibel gebundenen Farbstoff) entfärbt sein. Das Filtrat wird in der Regel in einen 100 ccm-Meßkolben übergeführt und dieser mit 0,01 n-Säure aufgefüllt; bei hoher Intensität der Färbung kann auch unmittelbar auf ein größeres Volumen verdünnt werden. Damit ist die Lösung für die colorimetrische Messung vorbereitet. Die ausgezogene Probe wird mit etwa 50 ccm Methanol in 2—3 Anteilen gewaschen, abgesaugt und zur Vorbereitung der Wägung im Hochvakuum etwa 12 Stunden getrocknet. Für die Berechnung der Analyse ist die Auswaage maßgeblich.

Im Falle der Behandlung der Probe im Frittenfilter ist folgende Abänderung vorzunehmen: Der gefärbte, abgesaugte Stoff wird vom Filter nach Befeuchten über einen Trichter in ein anderes mit verdünnter Säure gewaschenes Frittenfilter gespült und etwa noch an der Fritte haftende Teile mittels Glasstab abgelöst. Er kann auch unter Anwendung eines Zwischenbehälters auf das durch Salzsäure vom aufgenommenen Methylenblau ausgewaschene und von Faserresten durch Spülen befreite bisherige Filter gebracht werden. Es wird nunmehr mit der 0,01 n-Säure erschöpfend ausgezogen. Der Auswaage wird dementsprechend nach der Methanolauswaschung nur die Masse unterworfen, aus der das Methylenblau ausgezogen wurde.

Aus der colorimetrisch bestimmten Menge des ausgezogenen Methylenblaus und der Auswaage wird die aufgenommene Menge Farbstoff pro Gramm Substanz errechnet; diese Menge mal 0,14 ergibt das Gewicht des COOH pro Gramm. Aus diesem ergibt sich 1. das auf 1 Äquivalent COOH entfallende Molekulargewicht nach $\text{mg COOH} : 1000 \text{ mg} = 45 (\text{COOH}) : x (\text{Mol.-Gew.})$ zu

$$X = \frac{45\,000}{\text{mg COOH}}$$

und 2. die Zahl der Glucosereste (Mol.-Gew. = 162) pro COOH zu

$$Z = \frac{45000}{\text{mg COOH} \cdot 162} = \frac{277,5}{\text{mg COOH}}.$$

7. Die colorimetrische Bestimmung von Methylenblau

Für die colorimetrische Bestimmung des Methylenblaus hatte ich zunächst das Dubosq-Tauchcolorimeter in der Ausführung der Firma Hellige u. Co. Freiburg/Br. (große Form mit 100-teiliger 10 cm Skala) benutzt. Für die Messungen wurde eine Anzahl Farbtüplösungen in den Verdünnungen von 1 Mol zu 50000, 75000, 100000, 150000, 250000 und 625000 vorrätig gehalten, da das Methylenblau Lösungen liefert, deren Farbstärkenverhältnis dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht gehorcht.¹⁾

Die ausgezogenen Methylenblaulösungen wurden gegen eine Typlösung der nächst benachbarten Verdünnung oder gegen die nächst höhere und nächst niedrigere Verdünnung colorimetriert. Es zeigte sich aber bald, daß schon Verhältnisse der Schichthöhen, die von 1:1 um mehr als 20% abweichen, merkliche Fehler in den Ergebnissen aufweisen, da selbst in großen Verdünnungen die Abweichungen vom erwähnten Gesetz sich noch geltend machen und mit der Konzentration veränderliche Korrekturen erfordern.

Dieser Umstand, wie auch die mit der Ermüdung des Auges wachsende Unsicherheit, die mit der einwandfreien Einstellung des „weiß“ der beiden reflektierenden Platten und der blauen Vergleichslösungen auf völlige Übereinstimmung verbunden ist, veranlaßte mich, eine objektive Meßmethode zu suchen. Ich fand eine solche in der Benutzung des „Neo-Helcometers“ der Firma F. Hellige & Co. in Freiburg/Br. In diesem Instrument²⁾ ist die Schichthöheneinstellung auf Grund des Farbvergleichs durch subjektive Beobachtung vermieden; an dessen Stelle tritt die objektive Messung der Lichtabsorption einer Lösungsschicht mit Hilfe einer Photozelle. Die

¹⁾ Kortüm, Z. physik. Chem. Abt. B. 34, 255 (1936).

²⁾ Herrn Dr. F. Hellige möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Freundlichkeit aussprechen, mir ein Instrument zur Verfügung zu stellen.

Beschreibung des Instruments und der Einzelheiten seiner Betriebsweisen kann ich hier unterlassen, da ich darüber an anderer Stelle berichtet habe ¹⁾.

Ich möchte mich darauf beschränken, auf den hier vorliegenden Fall der Colorimetrie des Methylenblaus näher einzugehen und sie durch einige Beispiele näher zu erläutern. Beim Neo-Helcometer fällt der von einer mit konstanter Spannung betriebenen Beleuchtungsbirne und einer Kondensorlinse ausgehende Strahlengang durch eine Meßblende mit verstellbarer Öffnung auf eine Sperrschichtphotozelle; die zu messenden Lösungen werden in Küvetten auf einer Wechselbühne in den Strahlengang eingeschaltet. Man stellt den Ausschlag des den Photostrom messenden Galvanometers für eine bestimmte Ausgangslösung (Wasser oder Lösung bekannter Konzentration) auf 100,0 Skalenteile ein; wird die zu messende farbstärkere Lösung statt jener eingeschaltet, so ergibt sich ein Rückgang des Ausschlags um x Skalenteile, entsprechend der Größe der Extinktion. Für den Bereich des zu messenden Konzentrationsgebietes der Farbstofflösung stellt man in jedem Fall eine Eichkurve auf. Die Empfindlichkeit des Meßinstruments kann man durch Vorschaltung bestimmter FarbfILTER in gewissen Grenzen steigern. Ist einmal die empirische, auf eine größere Reihe von Meßpunkten sich stützende Eichkurve festgelegt, so können sich dann, da die Einstellung des Galvanometerzeigers fast momentan erfolgt, Einzel- und insbesondere Serienmessungen des Gehalts von Methylenblaulösungen in kürzester Zeit und recht genau durchführen lassen. Bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen bei Aufstellung der Eichkurve und Messung der gleichartig zusammengesetzten Lösungen kann der zu bestimmende Gehalt einer Lösung nur demjenigen Gehalt entsprechen, der den gleichen Ausschlag bei der Eichkurve hervorgerufen hat.

Die nachstehend aufgeführten Beispiele zeigen, daß jeder praktisch vorkommende Carboxylgehalt nach der neuen Methode bestimmt werden kann.

¹⁾ Angew. Chem. 54, Januar 1941. — Außerdem finden Interessenten darüber auch Auskunft in dem Prospekt 7010 D der genannten Firma.

Beispiele

1. Baumwollcellulose

4 Parallelbestimmungen an demselben Muster (amerikanische Baumwolle) mit Alkohol, Aceton, Benzol extrahiert und mit 2 n-Natronlauge unter Stickstoff 8 Stunden gekocht

Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) in Schweizer Reagens = 2500

	I	II	III	IV
Ausschlag (Meßblende 65) ¹⁾	48,2	25,5	72,7 ²⁾	75,0 ²⁾
Differenz gegen 100	51,8	74,5	27,3	25,0
γ /100 ccm nach Eichkurve	80	147	102	99
Volumen in ccm	100	100	100	100
Auswaage in g.	0,0812	0,1496	0,1022	0,1022
γ Methylenblau/g Substanz	987	984	998	968
Entspricht COOH mg/g	0,1383	0,1379	0,1397	0,1355
Glucosereste/COOH (277,5/mg)	2006	2010	1987	2048

2. Baumwoll-Hydrocellulose

Mit n-Bisulfatlösung abgebaute Baumwollcellulose³⁾

DP in Schweizer Reagens = 270

Ausschlag (Meßblende 65)	54,7	Auswaage in g	0,1100
Differenz gegen 100	45,3	γ Methylenblau/g Substanz	618
γ /100 ccm nach Eichkurve	68	Entspricht COOH mg/g	0,0866
Volumen in ccm	100	Glucosereste/COOH	3210

3. Baumwoll-Oxycellulose

a) mit H₂O₂ abgebaut (dasselbe Muster 2-mal bestimmt)

DP in Schweizer Reagens = 750

	I	II
Ausschlag (Meßblende 65)	50,0	10,6
Differenz gegen 100	50,0	89,4
γ /100 ccm nach Eichkurve	146	374
Volumen in ccm	250	100
γ Methylenblau regeneriert	365	374
Auswaage in g.	0,1730	0,1730
γ Methylenblau/g Substanz	2110	2160
Entspricht COOH mg/g	0,298	0,3025
Glucosereste/COOH	930	918

b) abgebaut mit NaOBr in Sodalösung

DP in Schweizer Reagens = 160

Ausschlag (Meßblende 100)	43,2	Auswaage in g	89
Differenz gegen 100	56,8	γ Methylenblau/g Substanz	46 100
γ /100 ccm nach Eichkurve	164	Entspricht COOH mg/g	6,45
Volumen in ccm	2500	Glucosereste/COOH	43
Summe γ Methylenblau reg.	4100		

¹⁾ Bei allen Messungen wurde mit denselben Rotfilter gearbeitet.

²⁾ Mit Meßblende 100.

³⁾ H. Staudinger u. M. Sorkin, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1565 (1937).

4. Veresterte Oxycellulosen (zwei verschiedene Proben)

Ausschlag (Meßblende 65) . . .	57,4	83,0
Differenz gegen 100	42,6	17,0
$\gamma/100$ ccm	60	21
Volumen in ccm	100	100
γ Methylenblau regeneriert . .	60	21
Auswaage in g	0,1240	0,1262
γ Methylenblau/g Substanz . .	483	166
Entspricht COOH mg/g	0,0678	0,0233
Glucosereste/COOH	4070	10 900

5. Pappelholzcellulose, aufgeschlossen durch ClO_2 -Lösung (0,3%-ig) und Natronlauge (8%-ig) bei gewöhnlicher Temperatur
DP in Schweizers Reagens = 1300

Ausschlag (Meßblende 100) . .	25,0	79,8
Differenz gegen 100	75,0	20,2
$\gamma/100$ ccm nach Eichkurve . . .	232	91
Volumen in ccm	1250	3125
γ Methylenblau regeneriert . .	2900	2840
Auswaage in g	0,1470	0,1470
γ Methylenblau/g Substanz . .	19 700	19 330
Entspricht COOH mg/g	2,76	2,705
Glucosereste/COOH	100,5	102,3

6. Pappelholzcellulose von Nr. 5, nach Veresterung mit Diazomethan

Ausschlag (Meßblende 65)	92,0
Differenz gegen 100	8,0
$\gamma/100$ ccm nach Eichkurve	10
Volumen in ccm	100
Auswaage in mg	100
γ Methylenblau/g	100
Entspricht COOH mg/g	0,014
Glucosereste/COOH	19 700
Glucosereste vor Veresterung	102
Unverestert in %	11,7

7. Abgebaute Ramiecellulose, DP in Schweizers Reagens = 300

Ausschlag (Meßblende 65) . . .	78,6	36,6
Differenz gegen 100	21,4	63,4
$\gamma/100$ ccm nach Eichkurve . . .	92,5	184
Volumen in ccm	500	250
Summe γ Methylenblau reg. . . .	4625	4600
Auswaage in g		0,0954
γ Methylenblau/g	4847	4820
Entspricht COOH mg/g	0,679	0,675
Glucosereste/COOH	409	411

Dieselbe, mit Diazomethan veresterte Probe

Ausschlag (Meßblende 65) . . .	55,0	γ Methylenblau/g	595
Differenz gegen 100	45,0	Entspricht COOH mg/g	0,0833
$\gamma/100$ ccm nach Eichkurve . . .	66	Glucosereste/COOH	3330
Volumen in ccm	100	Unverestert in %	9,0
Auswaage in g	0,1108		

Da bei Meßblende 65 eine Differenz gegen 100 im Betrag von 1 Skt. noch mit Sicherheit ablesbar ist, kann die Bindung von 0,2 γ Methylenblau noch festgestellt werden. Dies entspricht bei einer Auswaage von 0,100 g einem COOH-Gehalt von 0,28 γ COOH/g oder einem Verhältnis Glucosemol/COOH von 1 Million, oder mit anderen Worten:

45 g COOH könnten in 162 Tonnen Cellulose nachgewiesen werden. (Die Abwesenheit saurer Fremdstoffe vorausgesetzt.)

8. Einwaage

Dank der im vorausgehenden Abschnitt nachgewiesenen Möglichkeit, den Gehalt von Methylenblaulösungen jeder Konzentration in dem Gebiet zwischen 0 und etwa 200 γ /100 ccm mit einer Genauigkeit von 1 γ /100 ccm zu bestimmen, hat man reichlich Spielraum in der Wahl der zur Messung zu verwendenden Cellulosemengen zur Verfügung.

Man richtet sich dabei nach der zu erwartenden, meist der Größenordnung nach abschätzbaren Aufnahmefähigkeit des Stoffes. Wenn beispielsweise carboxylreiche Oxycellulosen vorliegen, kann man mit einer Einwaage von 40—80 mg sich begnügen; bei sehr carboxylarmen Cellulosen, wie hochgereinigter Baumwolle oder Baumwollen, deren Carboxylgruppen durch teilweise oder vollständige Veresterung noch weiter vermindert sind, so daß auf beispielsweise 5000—10 000 Glucosemole nur eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, erhöht man zweckmäßig die Einwaage auf 100—250 mg. Erscheinen die zunächst anfallenden 100 ccm regenerierter Methylenblaulösung noch zu stark gefärbt, so verdünnt man sie nach Bedarf, entweder als Ganzes oder einen aliquoten Teil davon, auf ein solches Volumen, daß die Färbung einem Farbtonmuster von z. B. 100 bis 200 γ /100 ccm annähernd entspricht und nimmt dann die colorimetrische Vergleichsmessung vor.

9. Prüfung des Verfahrens

a) Identität der Ergebnisse

In zahlreichen Einzelfällen wurde die Übereinstimmung der Ergebnisse des Verfahrens bei Anwendung verschiedener Mengen des gleichen Stoffes überprüft. (Vgl. hierzu als Belege die Beispiele S. 50 u. 51.)

Es wurde die Übereinstimmung der Werte innerhalb weniger als 2% festgestellt; bei sehr niedrigen Carboxylgehalten (unterhalb 0,1 mg COOH/g Substanz) sind die Differenzen etwas größer als bei carboxylreicheren Stoffen, da die Fehler, z. B. Spuren anhaftenden Methylenblaus am Ventilrohr relativ mehr ins Gewicht fallen als bei letzteren. In der Regel überschritten aber auch bei den carboxylarmen Stoffen die Abweichungen wiederholter Messungen nicht die Grenze von 2% vom Mittel.

b) Prüfung durch Vergleich mit anderen Austauschverfahren

Wenn es zutreffend ist, daß das neue Methylenblauverfahren auf den Grundsätzen des Basenaustausches beruht, so muß bei Ausübung des Verfahrens unter Anwendung einer Metallsalzlösung anstatt der Methylenblaulösung der gleiche Gehalt an Carboxylgruppen gefunden werden.

Wir haben an einer größeren Zahl von Cellulosen diese Nachprüfung vorgenommen und unsere Annahme bestätigt gefunden. Naturgemäß eignen sich für diese Prüfung vorzugsweise Stoffe mit verhältnismäßig hohem Carboxylgehalt, da mit abnehmender COOH-Menge die durch den Austausch entstehenden Säuremengen immer kleiner werden und z. B. als n/1000- oder n/10 000-Lösungen wenig zuverlässig meßbar sind. Wir greifen hier 2 Beispiele für den Nachweis der Übereinstimmung heraus:

1. 0,499 g (Trockengewicht) einer aus Fichtenholz durch Aufschluß und weitgehende Reinigung mit Chlordioxydlösung und Natronlauge gewonnenen Cellulose in Form eines feingemahlten und gesiebten Pulvers wurden im Frittenfilter mit 150 ccm 0,01 n-Salzsäure in Anteilen von je etwa 20 ccm zwecks Freilegung aller Carboxylgruppen gewaschen und hierauf nach Auswaschen mit dest. Wasser der erschöpfenden Behandlung mit einer n/1000-molaren Methylenblaulösung unterworfen. (150 ccm). In der durch Salzsäureauszug bis zur Farblosigkeit des Filtrats wiedergewonnenen Methylenblaulösung wurde colorimetrisch der Gehalt zu 10 000 mg bestimmt. Auf 1 g Cellulose bezogen, entspricht dieser 2,80 mg COOH. Hierauf wurde die Cellulose, die durch irreversibel gebundenen Farbstoff eine schwache blaugraue Färbung aufwies, ohne Entfernung vom Frittenfilter mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit des Filtrats ausgewaschen

und nunmehr mit 200 ccm einer genau neutralisierten $n/10$ -molaren Chlorbariumlösung in Anteilen von 15—20 ccm unter häufigem Umrühren und jeweils längerem Stehenlassen umgesetzt. Die ersten etwa 80 ccm verbrauchten bei der Titration mit 0,01 Barythydratlösung und Phenolphthalein auf erste Rötung 2,75 ccm, die zweiten 70 ccm noch 0,25 ccm und die Nachwaschung mit 50 ccm noch weitere 0,15 ccm, insgesamt also 3,15 ccm. Auf 1 g Cellulose bezogen entspricht dies $6,3 \cdot 0,46 = 2,835$ mg COOH. Diese Zahl stimmt mit der ersterwähnten bis auf rund 1% überein; es dürfte damit der Nachweis der grundsätzlichen Übereinstimmung der Verfahren mit hinreichender Genauigkeit geliefert sein. Die zugehörigen Zahlen für Glucosereste/COOH sind 99 und 98.

2. In einer anderen Vergleichsbestimmung ergab eine stark abgebaute Baumwollcellulose (Oxycellulose):

	Methylenblau- methode	Chlorbarium- methode
Angewandte Menge in mg	80	1500
Revers. geb. Methylenblau in γ	514	—
Freiges. HCl aus $m/10$ -BaCl ₂ -Lösung in mg	—	1,083
Entspricht COOH in mg.	0,072	1,335
mg COOH/g Substanz.	0,900	0,890
Glucosereste/COOH	308	312

10. Erörterung der Ergebnisse der Versuche

Die Erkenntnis, daß es sich bei der neuen Reversibel-Methylenblaumethode um eine Meßmethode handelt, die sich lediglich auf die Säurenatur der Carboxylgruppe des Basenaustauschers „Cellulose“ stützt, erlaubt nun auch, gewisse ältere Versuche zur Ermittlung von Zusammenhängen unter einem anderen Gesichtspunkt zu betrachten. So wird man verstehen, daß das Bestreben (vgl. Dorée, a. a. O., S. 138), bei Oxycellulosen eine Abhängigkeit zwischen Methylenblauwert und Änderung der Kupferzahl unter dem Einfluß der Kochung mit Alkalilauge aufzufinden, nicht zu einer Feststellung der Gleichläufigkeit der Werte führen kann, da Acidität und Reduktionsvermögen der ursächlichen Verbindung ermangeln. Auch das Aufsuchen einer Beziehung zwischen Methylenblauwert und Jodzahl¹⁾ mußte ergebnislos bleiben. Dagegen muß zwischen „verbleibender

¹⁾ Brissaud, Mem. Poudres **26**, 93 (1934/5).

Aschenalkalität“ und Methylenblauwert (Dorée, a. a. O., S. 138) in Übereinstimmung mit der Beobachtung ein konstantes Verhältnis bestehen. Die Erkenntnis der Austauschereigenschaft der Cellulose läßt auch die Erklärungsversuche der Vorgänge mit Hilfe von Membranpotentialen jetzt wohl gesucht erscheinen¹⁾.

Wie aus den Konzentrationsbeziehungen (S. 41) sich ableiten läßt, ist es in keinem Falle möglich, mit einer einzigen Umsetzung eine völlige Absättigung aller Carboxylgruppen zu erreichen. Hiervon bildet aber — vom praktischen Standpunkt aus gesehen — der Fall der Neutralisierung der Carboxylgruppe insofern eine Ausnahme, als die rückläufige Umsetzung



d. h. die Hydrolyse des Salzes der Cellulose, eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle spielt. z. B. gibt eine Cellulose mit 300 Glucosereste/COOH, die völlig mit Methylenblau abgesättigt ist, an Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rund 100 γ Methylenblau pro 100 ccm ab; d. h. bei 1 g etwa 1% ihres Gehalts.

Man kann daher mit hinreichender Genauigkeit wenigstens vergleichsweise bei Cellulosen, die (wie die Oxycellulosen) verhältnismäßig reich an COOH-Gruppen sind, nach den früher erwähnten Vorschlägen von Schwalbe und Becker (a. a. O.) mit stark verd. Natronlauge in Anwesenheit von NaCl die Titration vornehmen, wobei allerdings das Ergebnis noch vom p_{H} des Umschlagwertes des Indicators abhängig ist.

So haben z. B. auch Neale und Stringfellow (a. a. O.) an einer Reihe von verschieden stark oxydierten Cellulosen titrimetrisch nachweisen können, daß deren Carboxylgehalt dem Verbrauch an Sauerstoff bei der Oxydation proportional verläuft. Die gleichen Autoren haben dann auch die Umsetzung dieser Oxycellulosen mit freien Carboxylgruppen in neutraler NaCl-Lösung verfolgt und die Änderung des p_{H} -Wertes der Salzlösung festgestellt, wie folgende Tabelle (Spalten 1–4) zeigt.

Berechnet man hierzu, wie der gefundene Säuregehalt (Spalte 5) zu demjenigen sich verhält, der dem Carboxylgehalt der Cellulose äquivalent ist (Spalte 6), so findet man die in

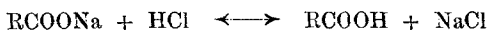
¹⁾ Neale u. Stringfellow, a. a. O.

Spalte 7 aufgeführten Zahlen, nach denen der Umsatz sich auf einen sehr mäßigen Betrag beschränkt. Merkwürdigerweise scheint den Autoren dieses Verhalten nicht aufgefallen zu sein, das eindeutig wieder auf die Basenaustauschereigenschaft der Cellulose hinweist.

COOH in Milliäq. pro g	Menge g	NaCl-Lös. 0,88 n ccm	p _H des Filtrats	mg HCl/L. aus p _H ber.	mg HCl/L. aus COOH ber.	% des ber. Ums.
3,69	1,000	25	3,55	10	134	7,4
6,32	1,000	25	3,15	26	230	11,1
8,42	1,000	20	3,00	36,5	306	11,9
20,00	1,000	25	2,63	88	730	12,0

Diese Eigenschaft tritt naturgemäß auch zutage, wenn man umgekehrt zur Titration von RCOOH versucht, RCOONa (Baumwolle in Natronlauge gequollen und bis zum Verbrauch des freien NaOH mit HCl austitriert) mit HCl zu titrieren, um die Menge des gebundenen Na zu bestimmen.

Es kann dann keine vollständige stöchiometrische Umsetzung mehr stattfinden, da nach



Gleichgewichte sich ausbilden müssen (vgl. S. 41); eine direkte Titration mit wohldefiniertem Endpunkt ist also unmöglich. Das gleiche gilt auch für die Leitfähigkeitstitration nach Erich Schmidt (a. a. O.), bei welcher während des Zulaufs der Meßsäure bereits lange vor dem scheinbaren Ende des Säureverbrauchs (beim Anstieg des Säureastes der Kurve) schon HCl in der Titrierlösung vorliegt, so daß viel zu hohe Werte für den Säureverbrauch, d. h. für den COOH-Gehalt, gefunden werden. An sich ist die Leitfähigkeitstitration, wie in zahllosen Fällen erwiesen ist, einwandfrei; unrichtig ist jedoch, wenn Schmidt die Anwendbarkeit dieser Meßweise bei Cellulose damit begründet, dieses Meßverfahren habe bei einer Reihe von benannten Carbonsäuren (Laurinsäure, Palmitinsäure, Cholsäure, Anthrachinon-2-carbonsäure) genaue Werte geliefert.

Diese Voraussetzung muß aus dem Grunde als unrichtig bezeichnet werden, weil sämtliche genannten Säuren ausgehend von ihren gelösten Natriumsalzen titriert werden, somit dem vollständigen stöchiometrischen Umsatz unterliegen, während

die Salze der Cellulose unlöslich sind und daher im Gegensatz zu jenen Salzen den Gleichgewichtsregeln der Basenaustauscher folgen.

Wir müssen daher feststellen: die auffällig weitgehende Übereinstimmung in den Meßergebnissen von E. Schmidt, die an Dutzenden von Baumwollproben der verschiedensten Herkunft erzielt wurden und fast ausnahmslos vom Mittelwert 0,280% nur um 1,4% maximal abweichen, bürgt nicht für die Richtigkeit der Bestimmung, sondern beweist lediglich, daß das angewandte Reinigungsverfahren praktisch restlos zum Ziel geführt hat, so daß der Messung gleichartige Stoffe unterworfen wurden. Im übrigen haben Nachprüfungen, die Dritte an der Leitfähigkeitstitation von Baumwolle vorgenommen haben¹⁾, keineswegs die hohe Annäherung an die „theoretische“ Form der Leitfähigkeitskurve erreicht, die in Schmidts Darstellung vorgeführt wird. Die englischen Verfasser haben vielmehr eine Kurvenform erhalten (a. a. O. S. 888), die sich ausgezeichnet mit derjenigen deckt, die für die Cellulose als Basenaustauscher sich ergeben muß, indem in ihr die mit der Zufuhr der Meßsäure wachsende Konzentration der nach der Gleichgewichtsformel unverbraucht vorliegenden H-Ionen deutlich zum Ausdruck kommt.

Demnach ist die von Schmidt festgestellte Zahl von 0,280% CO₂, entsprechend 96 Glucosereseten, um ein Vielfaches zu hoch; die richtige Zahl wird sich durch Verwendung der Reversibel-Methylenblaumethode leicht ermitteln lassen.

Wir haben im übrigen, der Vollständigkeit der Beweisführung halber, die Anwesenheit unverbrauchter Salzsäure in verschiedenen Gleichgewichtsstadien nachgewiesen. Für diesen indirekten Nachweis erweist sich das Methylenblauverfahren als sehr brauchbar. Dabei ist der Gedankengang folgender: genau so wie RCOONa in Gegenwart von NaCl als Reaktionsprodukt von RCOONa + HCl mit HCl titriert wird, vollziehen wir die Säurezufuhr zum Ausgangsstoff Methylenblaucellulose (=RCOOM) in einer Methylenblaulösung (MCl).

Eine gemessene Menge RCOOM (deren vollständige Ab-sättigung durch Nachweis der Identität der Konzentration von

¹⁾ Neale u. Stringfellow (a. a. O.).

aufgegebener Stammlösung und von ablaufendem Filtrat ver-
bürgt ist) wird mit einem gegebenen Volumen Stammlösung
verrührt, welchem eine gemessene Menge 0,01 n-HCl zugefügt
ist. Im Filtrat muß dann eine Steigerung des Methylenblau-
gehalts sich feststellen lassen, die der Entnahme von Methylen-
blau aus RCOOM entspricht; wäre die Umsetzung stöchiometrisch,
so müßten HCl angewandt und Methylenblau mehrgehalt äqui-
valent sein; ist zu wenig Methylenblau in Lösung gegangen, so
entspricht die Differenz dem Gehalt des Methylenblaufiltrats
an unverbrauchter HCl, entsprechend dem sich einstellenden
Gleichgewichtszustand:

$$\frac{\text{RCOOM} \cdot \text{HCl}}{\text{RCOOH} \cdot \text{MCl}} \quad \text{M} = \text{Methylenblaukation}$$

Ansatz 1. Angewandt 1,02 g einer mit ClO_2 gereinigten
Buchenholzcellulose, gesättigt an Methylenblau, mit einem Ge-
halt von 0,895 mg COOH/g oder 0,913 mg COOH in 1,02 g,
entsprechend 6520 γ Methylenblau (= Vorrat). Diese Cellulose,
behandelt mit 25 ccm Stammlösung Methylenblau, die pro ccm
402 γ enthielten (total 10 050) und mit Zusatz von 1,56 ccm
n/100-Salzsäure versehen war, ergab ein Filtrat von 12810 γ
oder eine Zunahme an Methylenblau um 2760 γ . 1,56 ccm
Salzsäure enthält 0,570 mg HCl, welche (Mol.-Gewicht 320
für Methylenblau) 5000 γ Methylenblau äquivalent sind. Dem-
nach wurden $\frac{2760}{5000} = 55,2\%$ der stöchiometrisch zu erwartenden
Menge freigesetzt, und es blieben

$$5000 - 2760 = 2240 \gamma \cdot \frac{36,5}{320} = 0,256 \text{ mg HCl}$$

in 25 ccm am Umsatz unbeteiligt; das sind 44,8% der an-
gewandten Säure. Das Filtrat war anstatt neutral (da ja ein
Unterschuß an Säure angewandt wurde, der stöchiometrisch nur
78,4% des Methylenblauvorrats hätte verbrauchen können) sauer,
im Ausmaß von 10,24 mg HCl/Liter = $0,28 \cdot 10^{-3}$ n.

Ansatz 2. Angewandt 1,54 g derselben Methylenblau-
gesättigten Cellulose wie in Ansatz 1), entsprechend 9856 γ
Methylenblau (= Vorrat). Behandelt mit 20 ccm Stammlösung
Methylenblau (total 8040 γ) mit Zusatz von 0,50 ccm 0,01 n-HCl,
ergab ein Filtrat mit 9380 γ , also Zunahme um 1340 γ .
0,50 ccm Salzsäure entsprechen 1600 γ Methylenblau, dem-

nach sind, entsprechend 260 γ Methylenblaufizit noch 29,6 γ HCl in dem Filtrat vorhanden = 16,2% der angewandten Säure oder 1,48 mg HCl/Liter Filtrat; dieses ist also trotz des großen Überschusses an Methylenblau im Vorrat bereits sauer. Daraus folgt, daß bei der analogen Titration von Baumwolle in alkalischer Suspension nach Schmidt die Titration mit n/10-HCl in NaCl-Lösung irgendeiner Normalität stets zu Lösungen führt, die HCl enthalten und daß kein Titrationsendpunkt existiert, der einem Umschlag in ein saures Gebiet entspricht, im Gegensatz zum Fall der Titration von löslichen Alkalisalzen von Carbonsäuren.

Nach der Ausarbeitung unserer Methode wurde uns die Arbeit von Rebek¹⁾ über den Nachweis saurer Gruppen in der nativen Cellulose durch Salzbildung mit Krystallviolettbase bekannt. Auch in diesen Untersuchungen bleibt unbeachtet, daß Basenaustauschverhältnisse den Erscheinungen zugrunde liegen; das spielt indessen hier insofern keine erhebliche Rolle in den quantitativen Angaben, als die von Rebek gewählte Maßnahme der Einwirkung der freien Base des Krystallvioletts auf die als frei vorliegend angenommenen Carboxylgruppen, d. h. also die Vornahme einer Neutralisation, wie oben erwähnt, nur soweit der Berücksichtigung des Basenaustauschvorgangs bedarf, als die hierbei eintretende schwache Hydrolyse des Reaktionsproduktes nicht übersehen werden darf. Im wesentlichsten Punkte weicht die Arbeitsweise von Rebek von der unsrigen ab: Die gebundene Farbstoffmenge wird zwar ebenfalls durch Ablösung von der Faser mit Hilfe verd. Schwefelsäure in Lösung gebracht, dann aber wird diese zum Zweck der Farbstoffbestimmung nicht colorimetrisch gemessen, sondern eingedampft und mit Schwefelsäureüberschuß bis zur Zerstörung des Farbstoffs gekocht, worauf dann die Bestimmung des aus dem Farbstoff abgespaltenen Ammoniaks nach einer Mikrokjeldahlmethode erfolgt. Dieses Verfahren, dessen Verwendbarkeit sich durch Beleganalysen als einwandfrei erwiesen hat, ist jedenfalls sehr viel umständlicher als das colorimetrische Verfahren und kann dessen Genauigkeit bei Carboxylmengen, die einem Verhältnis Glucosereste/COOH größer als 1000 entsprechen, nicht erreichen.

¹⁾ Rebek, Kolloid-Z. 92, 217 (1940).

Bei Anwendung von Äther, Wasser, Petroläther, Benzol, Äther-Wassergemischen als Lösungsmittel für die Krystallviolettbase wurden COOH-Gehalte von 0,33—0,89 mg/g gefunden. Diese Zahlen entsprechen, umgerechnet auf Glucosereste/COOH, den Werten 840—310; sie fallen damit nach unserer Erfahrung in das Gebiet derjenigen, die mittelmäßig gereinigten, also noch saure Fremdstoffe enthaltenden Baumwollcellulosen eigen sind.

Herrn Prof. Dr. H. Staudinger möchte ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank sagen, wie auch für die Gastfreundschaft, die er als Leiter der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie mir in seinem Laboratorium gewährt hat.