

Reaktion der Kristallviolettbase mit Baumwolle*

Ein Beitrag zum Problem der sauren Gruppen in nativen Cellulosen

Von

Marius Rebek und Hans Baumgartner

(Unter teilweiser experimenteller Mithilfe von **J. Wagner, H. Beck und A. Kirnbauer**)

Aus dem Institut für die Chemie und chemische Technologie des Papiers und des Zellstoffes an der Technischen Hochschule in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1957)

Nach einer Einleitung betreffend den Stand des Problems zur Bestimmung der Acidität von Cellulosen wird über die Experimente der Anfärbung von chemisch unbehandelter Baumwolle mit der Pseudobase des Kristallvioletts berichtet. Die Umsetzung fand im wasserfremden, organischen Medium (Benzol) statt und wurde bezüglich ihrer Mengen- und Zeitabhängigkeit untersucht.

Anschließend werden die Resultate der Anfärbung von vier standardisierten Baumwollproben mitgeteilt.

Aus dem Strukturbild des *Haworths*chen Cellulosemodells kann nicht ohne weiteres die experimentell nachgewiesene saure Natur der Cellulose abgelesen werden. Außer in Zellstoffen, die ihre Acidität zum Teil Beimengungen bzw. sekundären Einwirkungen (phenolische Hydroxyle oder Sulfogruppen) verdanken können, darf man auch in reiner Baumwolle das Vorhandensein von bestimmten funktionellen Gruppen, wahrscheinlich Carboxylen, annehmen.

Eine andere Deutungsmöglichkeit für die Acidität von Zellstoffen und Baumwollen läge in der Annahme, daß diese nicht durch eigentliche

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

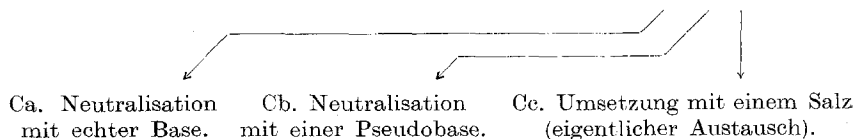
saure Gruppen, sondern durch die Häufung von Hydroxylen in den Makromolekülen verursacht würde¹. Man sah eine erste Stütze für diese Anschauung darin, daß Aciditätsbestimmungen an Baumwollen nach verschiedenen Methoden sehr divergente Resultate zeitigten, wobei Zahlenwerte aus einer Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher als Belege angeführt wurden. Da aber die Cellulose in keiner Weise als eine Substanz stets gleicher Zusammensetzung angesehen werden darf und ihre Eigenschaften stark — und oft in schwer reproduzierbarer Weise — von ihrer Vorbehandlung abhängig sind, können die verschiedenen Methoden nur dann direkt vergleichbare Resultate liefern, wenn die Bestimmungen unter möglichst gleichen Bedingungen, vor allem an demselben Material und von demselben Bearbeiter durchgeführt worden sind.

Häufung von Hydroxygruppen muß übrigens genau so in der Stärke und ihren Abbauprodukten angenommen werden. Trotzdem konnten wir mit Hilfe der Kristallviolettbase einen grundsätzlichen Unterschied zwischen der Reaktivität von dephosphorylierten Stärkeprodukten und gereinigten Baumwollen nachweisen: die letzteren wurden stark, die ersteren nur ganz schwach angefärbt. Wir dürfen diese Beobachtung wohl dahin auslegen, daß die saure Natur der Baumwolle doch durch bestimmte funktionelle Gruppen verursacht wird.

Die Frage nach dem Ursprung und der Größe der Acidität von Cellulose und Zellstoffen beansprucht theoretisches wie technisches Interesse. So geht die Suche nach einem exakten und zeitsparenden Bestimmungsverfahren weiter, wobei fast ausschließlich in wäßrigen Systemen nach dem Austauschprinzip gearbeitet wird. Eine Übersicht über die Methoden, deren eine ganze Anzahl vorgeschlagen wurden, gestattet folgendes Schema:

Methoden zur Bestimmung der sauren Gruppen in Cellulosen

A. Decarboxylierung (Messung des abgespaltenen CO ₂).	B. Infrarotspektroskopie.	C. Kationenaustausch (Salzbildung).
---	---------------------------	-------------------------------------



Zu A. Die Decarboxylierung ist eines der ältesten Verfahren. Es wurde von *Lefevre* und *Tollens* für die Bestimmung der Polygalakturonsäuren in Pektinen ausgearbeitet und von *Heuser*² und *Stöckigt*² bzw. *Nanji*, *Paton* und *Ling*³ auf Cellulose anwendbar gemacht. Diese Bestimmungsart erfaßt die Carboxyle polyuronider Natur.

¹ A. J. A. van der Weyk und M. Studer, *Helv. Chim. Acta* **32**, 1698 (1949).

² *Cellulosechem.* **3**, 61 (1922).

³ *J. Soc. Chem. Ind.* **44**, 253 (1925).

Zu B. Hierher gehört das Verfahren von *F. H. Forziati* und Mitarbeitern⁴, das auf der Anwendung der IR-Spektrophotometrie beruht. Nach den Angaben der Autoren hört die Anwendbarkeit bei einer Glukosezahl von über 62 auf⁵.

Zu C. Fast alle übrigen Bestimmungsarten kann man in die Gruppe der Austauschreaktionen einreihen. Dabei ergeben sich Untergruppen, je nachdem, ob echte Basen (Ca), Pseudobasen (Cb) oder Salze (Cc) als Austauschreagenzien zur Anwendung gelangen.

Zu Ca. Direkte Titration der „Cellulosesäure“ mit echten Basen. Konduktometrische Titration von *E. Schmidt*⁶.

Zu Cb. Reaktion mit der Base des Kristallvioletts und Messung der fixierten Menge des Kristallviolett-kations⁷ bzw. der Verarmung der Reaktionslösung an Kristallviolettbase.

Zu Cc. Reaktion mit Salzlösungen (eigentlicher Austausch) und Messung entweder der Menge des fixierten Kations oder der freigesetzten, ins Filtrat gelangten Säure des Austauschsalses bzw. Ermittlung der Verarmung der Lösung an der Base des Austauschsalses. Hierher gehören unter anderem die Methoden nach *M. Lüdtke*⁸, *K. Wilson*⁹, *O. Ant-Wuorinen*¹⁰, *O. H. Weber*¹¹ und *H. Doering*¹².

Gegen die Methoden nach dem Austauschprinzip wurden verschiedentlich Bedenken geäußert. Direkte Titration mit starken Basen (Ca) scheint sich aus mehreren Gründen zu verbieten. Bei den Verfahren der Gruppe Cc ergeben sich leicht Unstimmigkeiten in bezug auf das überschüssige Austauschreagens: ungenügendes Auswaschen beläßt Kation auf der Faser, das nicht durch acide Gruppen gebunden ist, zu weitgehendes Auswaschen kann gebundenes Kation durch einsetzende Hydrolyse wieder entfernen. Wird durch den Austausch eine schwache Säure freigemacht, so bereitet deren titrimetrische Bestimmung in der Lösung ihres Salzes beachtliche Schwierigkeiten.

Ist dagegen die Säure des Austauschsalses stark, dann besteht die Möglichkeit eines unvollständigen Austausches, die durch wiederholtes Aufgießen und Durchlaufenlassen der Austauschlösung vermieden werden muß, wobei allerdings die zu titrierende Lösung eine starke Verdünnung erfährt. Die Messung der Verarmung der Lösung an Austauschreagens kann durch Adsorptionseffekte zu falschen Resultaten führen.

⁴ J. Res. Natl. Bur Stand. 46, 288 (1951).

⁵ Die Glukosezahl (= GZ) gibt die Anzahl der Glukoseeinheiten an, auf die im Makromolekül eine COOH-Gruppe kommt. Es besteht die Beziehung $GZ = 27,78/\% \text{ COOH}$.

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2037 (1934).

⁷ *M. Rebek*, Kolloid-Z. 92, 217 (1940). — *M. Rebek*, *K. Klaus* und *H. Baumgartner*, Das Papier 10, 91 (1956).

⁸ Biochem. Z. 268, 372 (1934).

⁹ Svensk Papperstidn. 51, 45 (1948).

¹⁰ Paperi ja Puu 33, 105, 174 (1951); 36, 233 (1954).

¹¹ J. prakt. Chem. 158, 33 (1941).

¹² Das Papier 10, 140 (1956).

Einen schwachen Punkt aller Bestimmungsarten in wäßrigen Medien bedeutet die Möglichkeit der Wiederversalzung entsalzter Cellulosen durch das Wasch- bzw. Lösungswasser.

Man sieht somit, daß die Resultate durch viele, hinsichtlich ihres Gewichtes schwer abzuschätzende und oft in entgegengesetzter Richtung sich auswirkende Fehlerkomponenten beeinflußt werden können.

Nun haben *G. Jayme* und *K.-H. Neuschäffer* an sechs Zellstoffen verschiedener Provenienz und Vorgeschichte nachgewiesen, daß nach den Methoden von *M. Lüdtke*, *K. Wilson*, *O. H. Weber* (Methylenblau-methode) und *O. Ant-Wuorinen* brauchbare Resultate erhalten werden konnten¹³. Immerhin wurden beachtliche Unterschiede zwischen den Zahlen nach *M. Lüdtke* bzw. *O. Ant-Wuorinen* einerseits und *K. Wilson* und *O. H. Weber* andererseits festgestellt.

Die Acidität der 6 Zellstoffmuster lag zwischen 0,1 und 1,0% COOH.

Die Fehlerquellen, die den Arbeiten in wäßrigen Systemen anhaften, lassen sich weitgehend ausschalten, wenn man die Reaktionen zur Bestimmung der sauren Gruppen in wasserfremden Medien tätigt. Unter solchen Bedingungen ist die Verwendung von potentiellen Basen möglich, wobei kaum eine Aktivierung von potentiellen sauren Gruppen befürchtet werden muß, wie sie etwa durch echte starke Basen erfolgen kann. Ein Vergleich der auf dem angedeuteten Weg erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Austauschmethoden dürfte sehr wohl zur Klärung der Verhältnisse auf diesem Gebiete beitragen.

In diesem Sinne haben wir Experimente an Zellstoffen mit Kristallviolettbase in absolutem Benzol durchgeführt. Zum Vergleich wurden die Muster im wäßrigen Medium mit BaCl₂ als Austauschreagens auf ihre Acidität untersucht. Es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung⁷. Freilich handelte es sich dabei um Muster, deren Aciditäten die Glukosezahl von 400 (= 0,07% COOH) nicht überschritten. Mit abnehmendem COOH-Gehalt machen sich aber die unvermeidlichen Fehlerquellen des Austausches in wäßriger Lösung immer stärker geltend, so daß schließlich die Resultate der Versuche unbrauchbar werden müssen.

So konnten wir an standardisierter Baumwolle (Glukosezahl > 700) nach *M. Lüdtke*, *K. Wilson* und *H. Doering* trotz vieler Bemühungen keine gut reproduzierbaren Zahlen erhalten.

In den folgenden Zeilen soll über unsere Erfahrungen an Baumwollen berichtet werden.

Reaktion der Kristallviolettbase mit Baumwolle Vorbehandlung des Probenmaterials

Eine eingehende Beschreibung des Verfahrens mit der Pseudobase des Kristallvioletts ist vor kurzem veröffentlicht worden⁷. Wir können

¹³ Das Papier 9, 143 (1955).

uns daher zu seiner Charakterisierung auf einige Hinweise beschränken.

Die Methode unterscheidet sich in zwei wesentlichen Punkten von den anderen Bestimmungsarten. Zunächst kommt hier eine potentielle Base zur Anwendung, somit ein Reagens, das erst durch saure Gruppen bestimmter Acidität aktiviert wird. Es ist also anzunehmen, daß die Selektivität in diesem Falle ausgesprochener sein wird als im Falle der Anwendung von echten und starken Basen. Dann findet die Umsetzung im wasserfremden Medium statt, ein Umstand, der die Fehler, die sich durch die Anwesenheit von Wasser ergeben könnten, vermeiden läßt. Die Bildung eines Produktes mit stärkster Absorption aus einem farblosen System im Verlauf der Reaktion dürfte die Messung des Effektes mit optisch-elektrischen Geräten gestatten, eine Möglichkeit, die wir im Auge behalten wollen.

Die native Baumwolle enthält Fette und Wachse, die vor der Umsetzung entfernt werden müssen. Dazu wird sie durch mehrere Stunden mit einem Gemisch von Benzol und Äthanol im Verhältnis 1:1 und hierauf mit Äthanol allein extrahiert. Von da ab kann nach verschiedenen Gesichtspunkten vorgegangen werden.

1. Die Baumwolle kann nach einer Trocknung zur Gewichtskonstanz einer Reaktion mit der KVB (= Kristallviolettbase) zugeführt werden. Aus der Menge der fixierten Base darf auf die Anzahl der freien, oberflächlich zugänglichen, sauren Gruppen geschlossen werden.

2. Die Baumwolle wird entsalzt, das heißt, es werden die durch Metallkationen blockierten Säurereste freigelegt. Nach erfolgter Reaktion mit der KVB bildet die fixierte Menge Base ein Maß für die freien und versalzen, oberflächlich zugänglichen sauren Gruppen.

3. Die Baumwolle wird nach der Extraktion entkoppelt: dazu wird sie zunächst mit Wasser gequollen, hierauf mit Alkohol bzw. Aceton vom Wasser befreit; dann folgt eine gründliche Behandlung mit Benzol zur Entfernung des Alkohols bzw. Acetons. Man erhält auf diese Weise eine benzolgequollene Baumwolle (Inklusionscellulose nach *Staudinger*). Die nachfolgende Umsetzung mit der KVB trifft die Gesamtmenge der freien sauren Gruppen.

4. Wird die extrahierte Baumwolle sowohl einer Entaschung (Entsalzung) als auch einer Entkoppelung unterworfen, so können durch die KVB alle sauren Gruppen erfaßt werden.

Die Umsetzung mit der KVB erfolgte durch längeres Schütteln der Baumwolle mit einer benzolischen Lösung der Base. Hernach wurde die angefärbte Probe im Soxhlet mit Benzol extrahiert, um den Basenüberschuß zu entfernen. Nach Trocknung zur Konstanz bei 105° C und Ermittlung des Probengewichtes wird der Farbstoff durch Behandlung mit Methanol abgelöst, das Methanol verdampft, der Rückstand mineralisiert und sein Stickstoffgehalt nach *Kjeldahl* bestimmt.

Die Entaschung kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Wir entaschten durch 5maliges, je 1 Stünd. Stehenlassen der Probe mit 10 vol.-%iger Essigsäure (etwa 25 g lufttrockene Baumwolle und je 400 ml Essigsäure). Zwischendurch wurde auf dem *Büchner*-Trichter abgesaugt, abgepreßt und mit etwa 500 ml Essigsäure der gleichen Konzentration gewaschen. Nach der letzten Behandlung mit Essigsäure wird mit destilliertem Wasser bis zur Leitfähigkeitskonstanz säurefrei gewaschen.

Zur Entkoppelung behandelten wir die wassergequollene Baumwolle 5mal durch je 1 Std. mit kochendem Aceton, wobei die letzte Acetonportion nicht abgegossen, sondern abdestilliert wurde. Hernach übergossen wir den Rückstand mit trockenem Benzol, schüttelten gut um und destillierten hierauf das Lösungsmittel möglichst vollständig ab. Diese Operation wurde 5- bis 8mal wiederholt. Die Proben gelangten in benzolnassem Zustand zur Anfärbung.

Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach *Kjeldahl*

Die Mikro-N-Bestimmung nach *Kjeldahl* verlangte zur Eliminierung der Fehlerquellen eine Serie von besonderen Experimenten.

Nach zahlreichen Versuchen entschieden wir uns für den Aufschluß (Mineralisierung) mit 5 ml H_2SO_4 konz. unter Zusatz von Glykose als Reduktionsmittel sowie $(CH_3COOH)_2Hg$ und K_2SO_4 als Katalysatoren, wobei bis zur Entfärbung gekocht wurde.

Die sehr geringen Substanzmengen, welche der Mineralisierung unterworfen wurden, gestatteten die Benützung einer besonderen Destillationsapparatur, deren Destillationsgefäß vorher als Aufschlußkolben gedient hatte. Als Vorlage kam nicht 0,05 n H_2SO_4 , sondern 10 ml gesättigte Borsäurelösung, verdünnt mit 25 ml dest. Wasser zur Verwendung. Diese Lösung ist neutral gegen den Methylenblau-Methylrot-Indikator (12 mg Methylenblau + 7 mg Methylrot, gelöst in 100 ml 96% Äthylalkohol). Das nach der Destillation in der Vorlage gelöste Ammoniak wird direkt mit 0,05 n H_2SO_4 titriert.

Apparatur und Verfahren wurden durch Versuchserien mit Testsubstanzen sorgfältigst geprüft und als gut brauchbar befunden.

Versuchsergebnisse an einer nicht depectinisierten¹⁴ Baumwolle

Zunächst kam nur mechanisch vorbehandelte Baumwolle der Spinnerei Borkenstein bei Neudau zur Verwendung. Dazu wurden Proben von entkoppelter, nicht entaschter bzw. entkoppelter, entaschter Baumwolle mit KVB in der schon beschriebenen Weise behandelt und aus dem Stickstoffgehalt der fixierten Basenmenge die Glukosezahlen bzw. Gewichtsprocente Carboxyl errechnet.

Tabelle 1 zeigt die Aschenmengen der verschiedenen behandelten Baumwollproben. Bemerkenswert ist die Senkung des Aschengehaltes durch die Entkoppelungsreaktion.

¹⁴ Zum Unterschied von den weiter unten angeführten vier standardisierten Baumwollmustern wurde diese Baumwollprobe nicht mit Natronlauge behandelt, das heißt sie wurde nicht „depectinisiert“.

Tabelle 1. Aschengehalt der Baumwollproben

Versuchsnummer	Gehalt an Sulfatasche in % der Einwaage		
	Extrahierte BW	Extrahierte und entkoppelte BW	Extrahierte, entaschte und entkoppelte BW
1	1,49	0,369	0,128
2	1,54	0,372	0,144
3	—	—	0,109
Mittelwert	1,51	0,37	0,13

Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 zeigen die Mengen- und Zeitabhängigkeit der Reaktion der KVB mit entkoppelter, nicht entaschter Baumwolle.

Tabelle 2. Mengenabhängigkeit der Reaktion der KVB mit entkoppelter, nicht entaschter Baumwolle

Versuchsnummer	Reaktionsdauer (Schüttelzeit) 8 Stdn.			
	KVB-Einsatz in mg je g Probe	Glukosezahl	% COOH	Sättigung in % des Sättigungswertes
1	4	1490	0,019	51
2	9	1485	0,019	52
3	12	1133	0,024	67
4	164	825	0,034	92
5	215	788	0,035	97
6	333	710	0,039	100
7	653	772	0,036	—
Sättigungswert	300	760	0,037	100

Tabelle 3. Zeitabhängigkeit der KVB mit entkoppelter, nicht entaschter Baumwolle

Versuchsnummer	KVB-Einsatz etwa 450 mg je Gramm Baumwolle			
	Reaktionsdauer in Min.	Glukosezahl	% COOH	Sättigung in % des Sättigungswertes
1	5	1650	0,017	44
2	15	1645	0,017	45
3	30	1033	0,027	71
4	60	942	0,029	78
5	120	958	0,029	77
6	480	772	0,036	96
7	720	757	0,037	100
8	1200	692	0,040	—
Sättigungswert	480	740	0,037	100

Tabelle 4 bzw. Tabelle 5 zeigen die Mengen- und Zeitabhängigkeit der Reaktion der KVB mit entkoppelter, entaschter Baumwolle. Hier

Tabelle 4. Mengenabhängigkeit der Reaktion der KVB mit entkoppelter, entaschter Baumwolle

Versuchsnummer	Reaktionsdauer (Schüttelzeit) 8 Stdn.			
	KVB-Einsatz in mg je g BW	Glukosezahl	% COOH	Sättigung in % des Sättigungswertes
1	6	1110	0,025	40
2	8	825	0,034	54
3	39	588	0,047	76
4	316	486	0,057	92
5	353	442	0,063	100
6	711	459	0,060	—
7	750	444	0,063	—
Sättigungswert	330	450	0,062	100

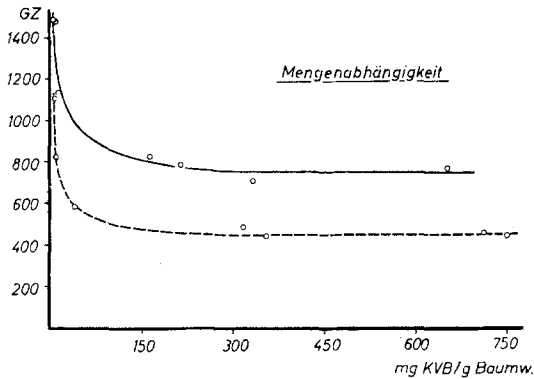


Abb. 1. Mengenabhängigkeit der Reaktion der KVB mit nicht entaschter, aber entkoppelter (—) bzw. entaschter und entkoppelter (----) Baumwolle

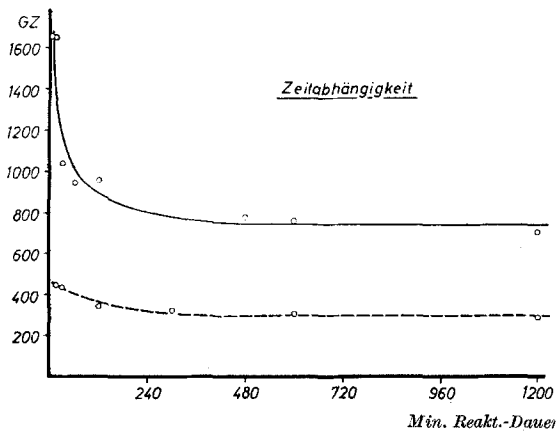


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Reaktion der KVB mit nicht entaschter, aber entkoppelter (—) bzw. entaschter und entkoppelter (----) Baumwolle

ist der erreichte Sättigungswert der Tabelle 4 verschieden vom Sättigungswert der Tabelle 5. Wir hoffen, diese Diskrepanz durch weitere Versuche zu klären.

Die Abb. 1 und 2 bringen die Werte der Tabellen 2 und 4 bzw. 3 und 5 in graphischer Darstellung.

Tabelle 5. Zeitabhängigkeit der Reaktion der KVB mit entkoppelter, entaschter Baumwolle

Versuchsnummer	KVB-Einsatz etwa 450 mg je Gramm Baumwolle			
	Reaktionsdauer in Min.	Glukosezahl	% COOH	Sättigung in % des Sättigungswertes
1	15	441	0,063	66
2	30	428	0,065	68
3	120	338	0,082	86
4	300	315	0,088	92
5	600	296	0,094	100
6	1200	286	0,097	—
Sättigungswert	450	290	0,096	100

Vergleichshalber bestimmten wir die Acidität der wassergequollenen und entaschten Baumwolle nach der Bariumchloridmethode, wie sie von *O. H. Weber* angegeben worden ist.

Es ergaben sich als Mittel von vier sehr gut übereinstimmenden Resultaten eine Glukosezahl von 462 bzw. 0,060% Carboxyl.

Untersuchung von vier verschiedenen, standardisierten Baumwollen

Vier verschiedene Baumwolltypen, die lediglich mechanisch vorbehandelt waren, wurden nach einem von *Corey* und *Gray*¹⁵ angegebenen Verfahren standardisiert, hernach entsalzt, entkoppelt, mit KVB angefärbt und die Menge der fixierten Base ermittelt.

Die Baumwollmuster trugen folgende Bezeichnungen¹⁶:

I. Baumwolle amerikanischer Provenienz — Baumwollspinnerei Borkenstein und Söhne, Neudau.

II. Mako-Baumwolle, Type Ashmouni — Pottendorfer Spinnerei und Felixdorfer Weberei A. G.

III. Syrische Baumwolle, Klasse middling bis strict middling — Baumwollspinnerei und Weberei Ing. R. Kastner, Thüringen, Voralberg.

IV. Syrische Baumwolle, Extrasize — Theresienthaler Baumwollspinnerei und Weberei A. G.

¹⁵ Ind. Eng. Chem. 16, 853 (1924).

¹⁶ Wir möchten auch an dieser Stelle den oben genannten Firmen für die liebenswürdige Überlassung der Baumwollmuster bestens danken.

Die Standardisierung wurde folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst unterwarfen wir die Baumwollmuster einer Extraktion mit Äthanol und hierauf mit Äther, um die Harze, Wachse und Fette herauszulösen. Hernach kochten wir unter Vermeidung von Luftzutritt die Muster mit wiederholt erneuerter 0,25 n NaOH, um die pektinartigen Stoffe zu entfernen; die darauffolgende Entaschung wurde mit 10 Vol.-% Essigsäure vorgenommen. Wir suspendierten die Baumwollen 5mal durch je 1 Std. in der Säure und saugten dazwischen jedesmal ab. Daraufhin behandelten wir die Muster 5mal durch je 1 Std. mit dest. Wasser; dazwischen saugten wir jedesmal ab und wuschen mit je 1 l dest. Wasser.

Die so behandelten Baumwollen waren silbrig weiß; lediglich die Baumwolle II zeigte einen leichten braunen Farbton.

Die Asche wurde als Sulfatasche bestimmt.

Tabelle 6. Aschegehalt der standardisierten und entaschten Baumwollen

Versuchsnummer	Sulfataschegehalt in % der Einwaage			
	Baumwolle I	Baumwolle II	Baumwolle III	Baumwolle IV
1	0,052	0,097	0,107	0,074
2	0,061	0,100	0,106	0,070
Mittel	0,056	0,099	0,106	0,072

Zur Entkoppelung brachten wir die Muster im feuchten, wassergequollenen Zustand in trockenes Aceton, kochten 4mal je 1 Std. mit jedesmal erneuertem Aceton aus und destillierten die letzte Acetonportion ab. Sodann behandelten wir die Proben 7mal mit absol. Benzol und entfernten es jedesmal durch Destillation. Das so erhaltene Probengut verwahrten wir unter absol. Benzol.

Zur Anfärbung schüttelten wir je etwa 2 g der Proben mit je 1 g KVB in 200 ml absol. Benzol durch 8 Stdn. Den Basenüberschuß entfernten wir durch Extraktion mit Benzol im Soxhlet, trockneten die Proben bei 105°C und bestimmten dann ihr Gewicht. Die Ablösung des Farbstoffes, seine Mineralisierung und Mengenbestimmung erfolgte auf die schon oben beschriebene Weise.

Aus der fixierten Farbstoffmenge errechneten sich folgende Glukosezahlen bzw. Prozente Carboxyl:

Tabelle 7. Säuregehalt der standardisierten, entaschten und entkoppelten Baumwollen, ermittelt mit KVB

Versuchsnummer	Baumwolle I		Baumwolle II		Baumwolle III		Baumwolle IV	
	GZ	% COOH	GZ	% COOH	GZ	% COOH	GZ	% COOH
1	600	0,046	1590	0,017	1570	0,018	775	0,036
2	617	0,045	1570	0,018	1560	0,018	787	0,035
3	604	0,046	—	—	—	—	814	0,034
Mittel	607	0,046	1580	0,018	1565	0,018	792	0,035

Auswertung der Resultate

Mit NaOH nicht behandelte Baumwolle I wies viel höhere Prozentzahlen für Carboxyl auf als das standardisierte Muster. Offenbar wird durch die Natronlauge Material von höherem COOH-Gehalt herausgelöst.

Auf Grund der für die standardisierten Muster erhaltenen Zahlen könnte man den Schluß ziehen, daß sich die einzelnen Baumwolltypen hinsichtlich ihrer Acidität unterscheiden. Diese Folgerung setzt jedoch voraus, daß tatsächlich alle sauren Zentren der Baumwollen entsalzt sind, das heißt im freien Zustand vorliegen. Die nach der Behandlung mit Essigsäure und destilliertem Wasser in den Baumwollen noch vorgefundenen Aschenmengen müßte man auf einen Natriumgehalt der Muster zurückführen, da man wohl annehmen darf, daß eine so gründliche Behandlung mit NaOH andere Kationen und vielleicht auch Kieselsäure entfernt hat. Rechnet man nun aus den Sulfataschen die entsprechenden COOH-Mengen und addiert sie zu den durch die KVB erfaßten Carboxylen, so erhält man Gesamtsäurezahlen, welche sich an den einzelnen Baumwollen nur wenig unterscheiden.

Tabelle 8

	Sulfatasche (Na ₂ SO ₄)	Carboxyl in % ger. aus Na ₂ SO ₄	Carboxyl in % ermittelt mit KVB	Gesamtacidität in % COOH bzw. GZ
Baumwolle I bzw. IV	~ 0,06	~ 0,04	~ 0,04	~ 0,08 347
Baumwolle II bzw. III	~ 0,1	~ 0,06	~ 0,018	~ 0,078 356

Wir sind der Ansicht, daß solche Probleme des Feinbaues des Cellulosemoleküls nur durch eine neben den Aciditätsbestimmungen einhergehende genaue Aschenanalyse einer Lösung nähergebracht werden können.

Die Untersuchungen sollen in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden.