

## **Austauschreaktionen der Cellulose im wasserfremden Medium\***

Das Verhalten von beaschten und veresterten Carboxylgruppen im Zellstoff gegenüber der Kristallviolettbase

Von

**Marius Rebek und Manfred F. K. Semlitsch**

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

*(Eingegangen am 20. Dezember 1961)*

Es wird das Verhalten der Kristallviolettbase in absol.-benzol. Lösung gegenüber benzolgequollener Cellulose mit neutralisierten (versalzten bzw. veresterten) COOH-Gruppen untersucht.

Der Einfluß des Kations auf die Umsetzung wird einer ersten Prüfung unterzogen.

Als wir es unternahmen, die Acidität der Cellulose mit Hilfe der Pseudobase des Kristallvioletts (KVB) zu messen<sup>1</sup>, gingen wir von der Annahme aus, daß die Pseudobase, als ein Stoff von Carbinolcharakter, ein äußerst mildes Mittel zur Bestimmung von sauren Gruppen darstellen muß, daher weder veresterte noch anhydrierte Carboxyle erfassen wird. Da außerdem die Umsetzung der KVB mit der Cellulose im wasserfreien und wasserfremden Medium stattfindet, durfte man auch vermuten, daß versalzte Carboxyle (Alkali- oder Erdalkalisalze) nicht in Reaktion treten würden und somit in der Pseudobase ein Mittel vorläge, welches nur die tatsächlich freien COOH-Gruppen zu erkennen gestattete.

Die Erfahrungen mit Austauschstoffen, die sich selbst im absolut benzolischen Medium reaktionsfähig zeigten, ließen Zweifel an der Richtigkeit der eben dargelegten Auffassung aufsteigen, zumindest soweit sie die versalzten COOH-Gruppen betraf. Wir entschlossen uns daher, systematische Experimente zur Klärung der Verhältnisse durchzuführen.

\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> M. Rebek, Kolloid Z. **92**, 217 (1940); M. Rebek, K. Klaus und H. Baumgartner, Das Papier **10**, 140 (1956).

Einleitende Versuche wurden mit Zink- und Silber-beaschten Zellstoffproben unternommen. Obwohl wir die Versalzung der COOH-Gruppen möglichst vollständig durchgeführt hatten, färbte sich die Zellstoffprobe bei der darauffolgenden Reaktion mit der Pseudobase in Benzol sehr stark an. Man könnte argumentieren, daß durch die Auswaschung des Beaschungsmittels aus der Faser hydrolytische Spaltung und teilweise Regeneration der COOH-Gruppen stattgefunden hätte. Es gelang aber, durch geeignete Experimente die Haltlosigkeit dieser Ansicht zu beweisen.

### Reaktion von Zn-beaschten Carboxylen mit benzolischer KVB-Lösung im benzolgequollenen Zellstoff

Die erste, systematisch durchgeführte Versuchsreihe betraf die Versalzung der aciden Gruppen eines Zellstoffes mit Zink und die Reaktion des so gewonnenen Produktes mit der KVB. Die Wahl des Kations wurde in Hinblick auf die genaue und elegante Bestimmbarkeit des Zinks getroffen.

#### 1. *Beaschung des Zellstoffes und Bestimmung der vom Zellstoff fixierten Zinkmenge*

Elektrodialytisch entaschter, luftgetrockneter Zellstoff mit etwa 0,3% Carboxyl wurde mit 0,01 m wäßriger Zinkacetatlösung umgesetzt. Hierauf erfolgte die Ermittlung des von der Reaktion nicht verbrauchten  $Zn^{2+}$  nach *Doering* (Verarmungsmethode)<sup>2</sup>. Man erfährt auf diese Weise die Menge des an der Faser fixierten Zinks. Die Berechnung geschieht so, daß 1 g-Atom Zn zwei Äquivalenten Carboxyl gleichgesetzt wird.

#### 2. *Ermittlung des Zinks in den Waschwässern und auf dem gewaschenen Zellstoff*

Der Zink-beaschte Zellstoff wurde auf einer Glasfritte möglichst vollständig von der wäßrigen Zinkacetatlösung abgetrennt und in einem trockenen Rundkolben mit 50 ml ionenfreiem Wasser 10 Min. lang durch intensives Rühren aufgeschlagen. Nach Entfernung des Waschwassers wiederholten wir die Operation noch zweimal. Die einzelnen Waschwasserportionen wurden gesondert gesammelt und die darin enthaltenen Zinkmengen komplexometrisch ermittelt. Ebenso konnte die auf dem beaschten und gewaschenen Zellstoff verbliebene Zinkmenge nach Veraschung eines gewogenen Zellstoffanteiles und Auflösung seiner Asche in HCl bestimmt werden.

#### 3. *Umsetzung des beaschten Zellstoffes mit der KVB*

Einen zweiten Anteil der wassergequollenen, beaschten und gewaschenen Zellstoffprobe befreiten wir, nach der Vorschrift für die KVB-Mikromethode<sup>3</sup>, zunächst durch Digerieren mit Aceton vom Wasser und hierauf durch Be-

<sup>2</sup> *H. Doering*, Das Papier **10**, 140 (1956); 1. Eucepa-Symposium, Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Band **27**, S. 15.

<sup>3</sup> *M. Rebek, A. Kirnbauer und M. Semlitsch*, Das Papier **14**, 510 (1960).

handlung mit Benzol vom Aceton, und brachten die nun benzolgequollene Probe mit benzol. KVB-Lösung zur Reaktion. Die Entfernung des Überschusses an KVB erfolgte im Rührsoxhlet.

#### 4. Ermittlung des Zinks und des Farbstoffes auf der angefärbten Faser

Nach dem Trocknen des violett angefärbten Zellstoffes bei 110° C erfolgte die Veraschung durch Verbrennen und Glühen und Ermittlung des Zinkgehaltes in der Asche. Ein anderer Anteil des angefärbten Zellstoffes diente zur Bestimmung des fixierten Farbstoffes. Dazu wurde der Farbstoff abgelöst und kolorimetriert.

### Versuchsergebnisse

Durch die aufgezeigten Experimente wurde zunächst festgestellt, daß nach drei- bis viermaligem Waschen mit ionenfreiem Wasser der Zinküberschuß entfernt ist und dann nur noch ganz geringe und konstante Mengen des fixierten Zinks herausgelöst werden (Tab. 1, Spalte 2, 3, 4, und Tab. 2).

Tabelle 1

Spalte 1	Zellstoff								
	Entascht. COOH-Best. nach Doering		Zn-beascht und gewaschen		Zn-beascht, gewaschen und angefärbt				
Zellstoffproben	Zn (COOH)	% COOH	Zn (COOH)	% COOH	Zn (COOH)	% COOH	Fixierter Farbstoff in Milliäqu. COOH, bzw. % COOH	Durch KVB erfaßte COOH in % der Gesamtmenge	
	2		3		4		5	6	
I	6,58	0,296	6,42	0,289	—	—	—	—	—
II	6,80	0,306	—	—	6,40	0,288	4,76	0,2143	74,4
III	6,22	0,280	6,20	0,279	6,28	0,282	4,96	0,2232	78,9
IV	6,38	0,287	5,90	0,266	5,86	0,264	4,76	0,2143	81,2

Zur Tabelle 1: Die in den Spalten 2, 3 und 4 unter Zn bzw. (COOH) stehenden Zahlen sind Milliäquivalente je 100 g Zellstoff. Spalte 2 zeigt die Zn- bzw. COOH-Werte nach der *Doeringschen* Methode, Spalte 3 die Zn- bzw. COOH-Werte für Zn-beaschten und gewaschenen, Spalte 4 für Zn-beaschten, gewaschenen und angefärbten Zellstoff. Spalte 5 zeigt die COOH-Werte aus der Menge des — trotz quantitativer Beaschung — an der Faser fixierten Farbstoffes und Spalte 6 das durch KVB am beaschten und gewaschenen Zellstoff erfaßte COOH als Prozent der Zahlen von Spalte 4.

Tabelle 2. Zinkgehalt in mg Zn je Waschwasserportion = 50 ml

	Waschfolge						
	1	2	3	4	5	6	7
I	0,988	0,079	0,039				
II	1,325	0,111	0,039				
III	1,046	0,078	0,020				
IV	1,490	0,111	0,078	0,059	0,020	0,020	0,020

Der nächste Schritt galt der Untersuchung, wie sich in dem beaschten und violett angefärbten Zellstoff die Zinkmengen zu den Mengen fixierten Farbstoffes verhalten.

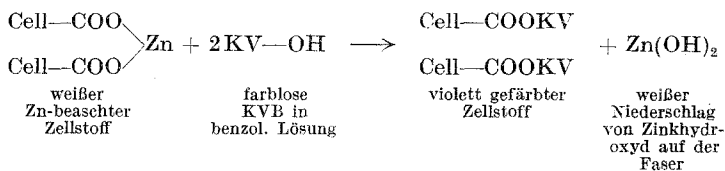
Zwischen den Zahlen der Spalten 2 und 3 bzw. 4 der Tab. 1 beträgt der Unterschied durchschnittlich etwa 6%, d. h. die durch die indirekte Zinkbestimmung (*Doeringsche* Methode) erhaltenen Aciditätswerte sind nur wenig höher als jene, die sich durch die direkte Ermittlung des an der Faser fixierten Zinks finden lassen.

Im Sinne der KVB-Methode geschieht die Vorbereitung des Zellstoffes zur Anfärbung durch Verdrängung des Quellwassers mit Aceton und weiter des Acetons mit absol. Benzol. Die Befürchtung, daß bei diesen Operationen (Entkoppeln der Cellulose) Zink von der Faser abgelöst würde, ist, wie die Zahlen der Tab. 1 zeigen, gegenstandslos. Auch ergab die Untersuchung der organischen Lösungsmittel nach ihrer Verwendung keine nachweisbaren Zinkmengen. Somit befand sich das durch die Beaschung aufgebrauchte Zink nach Waschung und Entkoppelung noch immer auf der Faser. Trotzdem konnte eine starke Anfärbung des Zellstoffes mit der KVB festgestellt werden (Tab. 3).

Tabelle 3. Acidität der Zn-beaschten, gewaschenen und entkoppelten Zellstoffproben II, III und IV, ermittelt nach der KVB-Mikromethode, in Milliäquiv. COOH/100 g Zellstoff (Acidität des Zellstoffes mit freien COOH-Gruppen bestimmt nach der KVB-Mikromethode = 6,26 Milliäquiv. COOH/100 g)

II	III	IV
4,80	4,73	4,76
4,75	4,69	4,71
4,73	5,02	4,76
	5,03	4,80
	5,11	
	5,09	
	5,06	

Die Auswertung der Analysenergebnisse läßt erkennen, daß der nahezu quantitativ mit Zink beaschte Zellstoff sehr wohl imstande ist, im benzolgequollenen Zustand mit der KVB zu reagieren. Von den vorhandenen, mit Zn blockierten Carboxylgruppen setzen sich 76—80% mit der KVB um. Demnach sollte ein Austausch im Sinne des Reaktionsbildes möglich sein:



Beaschung des Zellstoffes mit Na, Ag, Ni und Cu und  
Umsetzung der versalzten COOH-Gruppen mit KVB

Die eben geschilderten Versuche mit Zn-beaschtem Zellstoff wurden in analoger Weise mit Natrium, Silber, Nickel und Kupfer durchgeführt.

Zur Beaschung des Zellstoffes verwendeten wir folgende Lösungen:

1.  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  (0,01n + 0,1n im Mischungsverhältnis 1:1)<sup>4</sup>
2.  $\text{AgClO}_4$  (3,70 g/1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ )
3.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (0,01 molar)
4.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (0,01 molar)

Auswaschen und Anfärben geschah in gleicher Weise wie bei den Zn-beaschten Proben.

Na-beaschter Zellstoff: Die Anfärbung fiel schwächer aus als beim Zinkanalogon. Als Mittel von vier Bestimmungen resultierten 4,15 mMol mit KVB erfaßbares COOH je 100 g Zellstoff.

Ag-beaschter Zellstoff: Mittelwert 4,73 mMol mit KVB erfaßbares COOH je 100 g Zellstoff. Die Zellstoffproben blieben nach der Ablösung des Farbstoffes mit Methanol braun gefärbt zurück. Offenbar handelte es sich um  $\text{Ag}_2\text{O}$  aus der Reaktion des Silberions mit der KVB, da Löslichkeit in Ammoniak und KCN konstatiert werden konnte.

Ni-beaschter Zellstoff: mit KVB erfaßbare Acidität ergab sich zu 4,88 nMol COOH je 100 g Zellstoff. Eine Ni-beaschte und gut gewaschene Zellstoffprobe reagiert mit einer alkohol. Dimethylglyoximlösung unter Bildung des rosa gefärbten Komplexsalzes auf der Faser.

Cu-beaschter Zellstoff: Die Umsetzung des Zellstoffes mit der KVB erzeugt freies  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , da die Faser, nach Ablösung des KV-Farbstoffes, blau gefärbt zurückbleibt. Das Hydroxyd löste sich in Ammoniak mit blauer Farbe.

Tab. 4 zeigt eine Zusammenstellung der Werte. Die Zahlen stellen die Mittel von jeweils vier Einwaagen dar.

Tabelle 4

Beaschung mit	Fixiertes KV-Ion in mMol COOH/100 g	% der Gesamtmenge COOH (100% = 6,26 Milliäqu.)
Na	4,15	66
Ag	4,73	76
Zn	4,83	77
Ni	4,88	78
CU	5,38	86

Es sieht so aus, als würden die Anfärbungen mit der KVB um so stärker ausfallen, je schwächer die Base des beaschten Metalls ist.

<sup>4</sup> K. Wilson, Svensk Papperstidn. 51, 45 (1948).

### Veresterung der Carboxylgruppen im Zellstoff mit Diazomethan

Methylierungen des Zellstoffs mit Diazomethan sind von *F. S. H. Head*<sup>5</sup> und *D. A. Sitch*<sup>6</sup> durchgeführt worden. Sie benützten als Medium feuchten Äther und ließen darin getrockneten bzw. luftfeuchten Zellstoff mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  reagieren.

*Head* bemerkt, daß zur Veresterung der Carboxyle die Gegenwart von Wasser nicht notwendig sei, dagegen verlange die Methylierung der Hydroxyle unbedingt Zugabe von Wasser, um die Zugänglichkeit der Cellulose zu erhöhen.

Wir veresterten den wasserfreien, entkoppelten und äthergequollenen Zellstoff mit einer absol.-äther.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Lösung. Der Arbeitsgang sei hiermit kurz geschildert:

Elektrodialytisch entaschter Zellstoff mit 0,023% Reinsulfatasche und 0,01%  $\text{SiO}_2$  wurde im ionenfreien Wasser aufgeschlagen und nach dem Absaugen der Großteil des Wassers mit Aceton entfernt. Hierauf erfolgte möglichst vollständige Verdrängung des Wassers durch wiederholtes Kochen mit absol. Aceton, dann Verdrängung des Acetons durch mehrmalige Behandlung mit absol. Äther. Es resultiert ein äthergequollener Zellstoff.

Etwa 0,6 g des so vorbereiteten Materials methylierten wir mit 100 ml einer  $2 \cdot 10^{-2}$  molaren absol.-äther. Lösung von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in einer Mensur mit Schließverschluß bei Zimmertemp. Nach halbstündigem Schütteln ließen wir die Mensur und ihren Inhalt 112 Stdn. stehen. Während der Verweilzeit wurden, zur Kontrolle des Reaktionsganges, zu bestimmten Zeiten Proben entnommen.

Nach der Entnahme jeder Probe entfernten wir daraus das überschüssige  $\text{CH}_2\text{N}_2$  durch wiederholtes Schütteln mit Äther. Hierauf folgte die Carboxylbestimmung nach der KVB-Mikromethode. Die erhaltenen Resultate zeigt Tab. 5.

Tabelle 5

Einwirkungsdauer des $\text{CH}_2\text{N}_2$	Freie COOH		Glucoseeinheiten je COOH	Erfäßbare Acidität in %
	Milliäqu. je 100 g	% COOH		
0 Min. ....	6,26	0,282	98	100
5 Min. ....	2,35	0,106	262	37,6
30 Min. ....	1,75	0,079	352	28,0
12 Stunden ....	1,53	0,069	403	24,5
36 Stunden ....	0,95	0,043	646	15,2
112 Stunden ....	0,85	0,038	731	13,6

Die Veresterung bewirkt somit einen starken Abfall der Acidität. Daß mit der KVB selbst nach 112 Stdn. noch immer, wenn auch schwache Anfärbung stattfindet, dürfte mehrere Gründe haben:

<sup>5</sup> *F. S. H. Head*, Journ. Text. Inst. **43**, T 1 (1952).

<sup>6</sup> *D. A. Sitch*, Journ. Text. Inst. **44**, T 407 (1953).

1. Die Reaktion mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  ist selbst nach 112 Stdn. noch nicht beendet.

2. Die ermittelte Reinsulfatasche läßt auf geringe Mengen versalzter COOH-Gruppen schließen, die zwar mit der KVB, jedoch nicht mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  reagieren.

3. Der Zellstoff enthält  $\text{SiO}_2$ . Es ist festgestellt worden, daß  $\text{SiO}_2$ -haltiger Zellstoff erhöhtes KVB-Bindungsvermögen zeigt.

Aus der Reinsulfatasche und dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt kann man überschlagsmäßig die ihnen entsprechenden Mengen KVB und daher auch COOH errechnen. Man findet 0,66 Milliäquivalente. Die Acidität des Zellstoffes nach 112stdg. Methylierung beträgt 0,85 Milliäquivalente je 100 g Zellstoff.

### Zusammenfassung

Als Resultat der durchgeführten Versuche kann festgestellt werden, daß acide Gruppen der Cellulose auch in versalzter Form und selbst im absol.-benzol. Medium mit der KVB zu reagieren vermögen. Zwar wird durch die KVB, bei vollständiger Versalzung, eine geringere Menge Carboxyl erfaßt, doch werden immerhin 65—80% der vorhandenen versalzten Gruppen umgesetzt. Somit verbietet sich die Anwendung der KVB zur Bestimmung der unversalzten aciden Zentren. Im Gegensatz dazu blockiert die Veresterung der COOH-Gruppen ihre Reaktion mit der KVB. Dieses experimentelle Ergebnis darf als ein zusätzlicher Beweis dafür gelten, daß sich die KVB tatsächlich mit den COOH-Gruppen der Cellulose umsetzt und die Ursache für die Anfärbung des Zellstoffes mit KVB nicht etwa in der Anhäufung von Hydroxylgruppen in der Cellulose zu suchen ist.