

Tabelle 4.

| Produkt          | Viscosität der Ausgangscellulosen<br>in Kupferamminlösung |                  |   | Viscosität der Nitrocellulose<br>in Aceton |                  |   | Spez. Viscosität der regener. Cellulose, 0,01 g mol. Lösung | $\eta_{sp}$<br>C | Anmerkung                                     |
|------------------|---|------------------|---|--|------------------|---|---|------------------|---|
|                  | Spez. Viscosität<br>0,01 g mol. Lösung                    | $\eta_{sp}$<br>C | Viscosität der 2%igen Lösung<br>in sec. | Spez. Viscosität<br>0,01 g mol. Lösung     | $\eta_{sp}$<br>C | Viscosität der 2%igen Lösung<br>in sec. |   |                  |   |
| Linters I. . . . | 0,34  | 34               | 21,0                                    | 0,78                                       | 78               | 183                                     | 0,063   | 6,3              | Mischsäure I<br>% N in Nitrocellulose = 11,4  |
| Linters II. . .  | 1,21  | 121,0            | 337,0                                   | 1,87                                       | 187              | 2000                                    | 0,063   | 6,3              |   |
| Linters III. . . | 1,395   | 139,5            | —                                       | 2,37                                       | 237              | 2730                                    | 0,06  | 6,0              |   |
| Linters I. . . . | 0,34  | 34,0             | 21,0                                    | 1,75                                       | 175              | 137 (?)                                 | 0,120   | 12,0             | Mischsäure II<br>% N in Nitrocellulose = 12,8 |
| Linters II. . .  | 1,21  | 121,0            | 337,0                                   | 5,6  | 560              | 2177                                    | 0,115   | 11,5             |   |
| Linters III. . . | 1,395   | 139,5            | —                                       | 5,5  | 550              | 3095                                    | 0,116   | 11,6             |   |

Gründen unmöglich ist, kann man auf Grund der Daten in Tabelle 4. doch die Schlußfolgerung ziehen, daß bei den gewöhnlichen Nitrierungsbedingungen kein Nivellieren der Viscosität der Cellulose eintritt. Die Nivellierung der Viscosität und der starke Abbau der Cellulose finden beim Denitrierungsprozeß statt. Die Behauptung von Okada (2), daß beim Denitrieren kein bedeutendes Sinken der Viscosität beobachtet wird, ist also unrichtig.

3. Die in Tabelle 4 angeführten Daten bestätigen erneut die Unmöglichkeit der Bestimmung des Abbaugrades der Cellulose durch Viscositätsmessungen an 2%igen Kupferamminlösungen. Während sich z. B. die spezifischen Viscositäten von 2 Cellulosemustern wie 3:1 bis 3,5:1 verhalten, beträgt das Verhältnis der Viscositäten der 2%igen Kupferamminlösungen derselben Muster 15:1, was selbstverständlich keine Beurteilung der Intensität des Abbaus der Cellulose ermöglicht.

#### Schlußfolgerungen.

1. Bei der Denitrierung der Nitrocellulose findet ein bedeutendes Sinken der spezifischen Viscosität der Ausgangs-cellulose statt, derart, daß die aus Nitrocellulose durch Denitrierung regenerierte Cellulose unabhängig von der Viscosität der Ausgangs-cellulose und Nitrocellulose (bei denselben Denitrierungsbedingungen und demselben Esterifizierungsgrad der Cellulose) annähernd dieselbe spezifische Viscosität besitzt.

2. Zwischen den Jodzahlen der durch Denitrierung regenerierten Cellulose und den Kupferzahlen derselben Cellulose, sowie auch zwischen den Jodzahlen und der Viscosität von Kupferamminlösungen der Cellulose besteht keine direkte Abhängigkeit.

3. Die von Staudinger angenommene Unabhängigkeit der spezifischen Viscosität der Celluloseester vom Esterifizierungsgrad entspricht in einer Reihe von Fällen nicht der

Wirklichkeit. Der unmittelbare Vergleich des Abbaugrades der Cellulose und der daraus erhaltenen Ester durch Bestimmung der spezifischen Viscosität ist daher nicht zulässig.

#### Literatur:

(1) Vgl. die Daten von Wernner, Cellulosechem. 12, 320 [1931], die von ihm bei der Untersuchung der Eigenschaften der aus Acetylcellulose regenerierten Cellulose erhalten wurden. Lenze u. Rubens, Kunststoffe 21, 3 [1931], nach der Untersuchung der aus Nitrocellulose regenerierten Cellulose. Danilow u. Mirlass, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] IV, 829 [1934]. — (2) Okada, Cellulosechem. 10, 120 [1929]. — (3) Dieselbe Methode wurde auch in einer von unseren früheren Arbeiten verwandt, vgl. Rogowin u. Schlachover, Cellulosechem. 14, 17, 40 [1933]. — (4) Staudinger, Der Aufbau der hochmolekularen Verbindungen, 1932, S. 66, 368. — (5) Eine ausführlichere Bestimmungsmethode, S. Rogowin u. Ivanowa, Kolloid-Z. 72, 86 [1935]. — (6) Rabinowitsch u. Passynski, Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.] 4, 615 [1933]. — (7) Staudinger, loc. cit. S. 133. — (8) Brisaud, Mem. Poudres 25, 222 [1933]. — (9) Rassow u. Dörr, J. prakt. Chem. 108, 169 [1923]. — (10) Staudinger, loc. cit. S. 491. — (11) Staudinger, loc. cit. S. 56, vgl. auch den Vortrag von Staudinger auf der Tagung der Faraday-Society, Trans. Faraday Soc. 39, 1318 [1933], und auf der Bunsen-tagung, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 434 [1934]; vgl. a. diese Ztschr. 47, 502 [1934]. — (12) Aus den in der letzten Zeit veröffentlichten Arbeiten vgl. z. B. Obogi u. Broda, Kolloid-Z. 69, 172 [1934]; Schiemann u. Kühne, Cellulosechem. 15, 84 [1934]; Herz, Cellulosechem. 15, 98 [1934]; Lecus, diese Ztschr. 47, 777 [1934]. — (13) Staudinger, loc. cit. S. 506. — (14) Staudinger, loc. cit. S. 506. — (15) Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 92 [1934]. — (16) Vgl. z. B. Schiemann u. Kühne, Cellulosechem. 15, 94 [1934]. — (17) Berl u. Klaye, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 2, 403 [1907]. — (18) Krüger, Cellulosechem. 15, 87 [1934]. — (19) Bouchonnet, Trombe u. Petitpas, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, 63 [1933]. — (20) Sakurada, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2027 [1930]. — (21) Staudinger, loc. cit. S. 491, Anmerkung 1. [A. 56.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über den Säuregehalt von Kunstseiden und seine Bestimmung.

Von Priv.-Doz. Dr. MAX LÜDTKE.

(Eingeg. 26. Juli 1935.)

Aus dem Institut für Pflanzenkrankheiten der Universität Bonn.

In früheren Arbeiten war gezeigt worden, daß sämtliche Zell- und Faserstoffe in geringer Menge saure Substanzen organischer Natur und hochmolekularen Charakters bergen, deren Säuregruppen normalerweise natürlich durch Kationen abgesättigt sind<sup>1)</sup>. An einigen Beispielen konnte auch bereits gezeigt werden, daß Kunstseiden von diesem Befund keine Ausnahme machen. Diese Untersuchungen werden im folgenden fortgesetzt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> M. Lüttke, Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoff-fabrikation 31, 37 [1934]; Papierfabrikant 32, 508, 529 [1934]; Blochem. Z. 268, 372 [1934].

<sup>2)</sup> Das Material wurde mir zum allergrößten Teil von Herrn Prof. W. Weltzien, Leiter der Textilforschungsanstalt Krefeld, zur Verfügung gestellt. Ich danke auch an dieser Stelle verbindlichst für die Unterstützung.

Der Nachweis der Säure war seinerzeit dadurch geführt worden, daß die durch 0,5%ige Salzsäure von Kationen befreiten Proben in ein Gemisch von Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung gebracht wurden, in dem eine Umsetzung nach der Gleichung  $KJO_3 + 5KJ + 6RCOOH = 3J_2 + 6RCOOK + 3H_2O$  stattfindet. Andererseits konnte gezeigt werden, daß die freie „Fasersäure“ auch mit Salzen Umsetzung eingeht, z. B.:  $(CH_3COO)_2Ca + 2RCOOH \rightleftharpoons (RCOO)_2Ca + 2CH_3COOH$ . Diese Reaktion mit normaler Calciumacetatlösung wurde meistens benutzt, um die sogenannte Säurezahl, d. h. die Menge der vorhandenen Säure in einem Gramm trockenen Ausgangsmaterials, in  $cm^3 n/100$  Lösung ausgedrückt, anzugeben. Die Methode vermittelt, da der Umsatz nicht vollständig ist, nur Vergleichswerte, die aber

für viele Zwecke durchaus genügen. Den wirklichen Werten sehr nahe kommen dürfte ein drittes Verfahren, bei dem die Feststellung der Säurezahlen in alkoholischer Kaliumacetatlösung erfolgt.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde die Calciumacetatmethode benutzt, bei der die Messungen wie folgt vor sich gehen:

Etwa 1 g der Substanz (Trockenbestimmung in einem Parallelversuch) wurde genau eingewogen und mit 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser einige Stunden zur Durchtränkung und Entfernung leicht löslicher Stoffe stehengelassen. Es erfolgten Abtrennung des Wassers auf einem Jenaer Glasfilter 1 G 3, Aufbewahren des Fasermaterials in 100 cm<sup>3</sup> 0,5%iger Salzsäure während 1/2 h sowie Absaugen und Waschen mit 650 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser auf dem gleichen Filter, auf dem die Probe zum Schluß 1—2 h mit Wasser bedeckt stehenblieb. Dann wurde nochmals mit 650 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und mit einem Glasspatel abgepreßt. Die Fasern samt Filter wurden auf 1/10 g genau gewogen und erstere in eine gut schließende, trockne Pulverflasche gebracht. Nach Rückwaage des leeren Filters ergab sich aus den beiden Zahlen für Filter einschließlich bzw. ohne Material und der Einwaagezahl der trocknen Substanz die Menge des anhaftenden Wassers. Zum Zellstoff in der Stöpselflasche ließen wir genau 50 cm<sup>3</sup> einer normalen Calciumacetatlösung (es wurde Calciumacetat siccum von Merck benutzt) fließen und bewahrten die Mischung 1/2 h unter gelegentlichem Umschwenken auf. Danach wurde die Flüssigkeit durch das oben gebrauchte Glasfilter in eine kleine trockne Saugflasche gesaugt und in 20 cm<sup>3</sup> des Filtrats die gebildete Säure mit n/100 Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Eine Blindbestimmung ermittelte den Verbrauch der reinen Calciumacetatlösung an n/100 Natronlauge bzw. n/100 Salzsäure unter gleichen Bedingungen. Ihr Ergebnis wurde bei der Berechnung des Säuregehalts der Fasern berücksichtigt. Titriert wurde auf eben beginnende Rosafärbung. Zur Herstellung der Lösungen wurde kohlensäurefreies Wasser benutzt, wie denn überhaupt die Luftkohlensäure auszuschließen ist, gegebenenfalls durch Einleiten von Stickstoff in die Gefäße. Die Calciumacetatlösung ist kühl aufzubewahren, um Mikroorganismen fernzuhalten. Titrieren in heißer Lösung brachte keinen Vorteil, wohl aber oft beträchtliche Differenzen. Siehe im übrigen die genannten Arbeiten.

Auf diese Weise wurde nun eine Reihe von Kunstseiden verschiedener Herstellungsart und verschiedenen Ausgangsmaterials gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Den niedrigsten Wert zeigt eine aus Linters hergestellte Acetatseide (1). Sehr niedrig liegen auch die Werte für zwei aus Linters erzeugte Kupfer-

Tabelle 1.  
Säurezahlen von Kunstseiden.

| Bezeichnung  | Ausgangsmaterial | Trockengehalt % | Säurezahl in n Calciumacetatlösung |
|--|------------------|-----------------|------------------------------------|
| 1. Acetatseide 75 den. ....                          | Linters          | 96,73           | 1,00                               |
| 2. Kupferseide 120 den. ....                         | Linters          | 91,88           | 1,78                               |
| 3. Kupferseide, anderes Fabrikat                     | Linters          | 89,52           | 1,53                               |
| 4. Nitroside 100 den. ....                           | Zellstoff        | 90,25           | 3,66                               |
| Viscoseiden:   |                  |                 |                                    |
| 5. Fabrikat A, ungebleicht ....                      | Zellstoff        | 90,03           | 3,78                               |
| 6. Fabrikat A, gebleicht ....                        | Zellstoff        | 90,49           | 3,80                               |
| 7. Fabrikat A, matt ....                             | Zellstoff        | 89,10           | 3,71                               |
| 8. Fabrikat A, feinfädig ....                        | Zellstoff        | 89,62           | 1,87                               |
| 9. Fabrikat B, ungebleicht, 120/60 ....              | Zellstoff        | 90,66           | 4,28                               |
| 10. Fabrikat C, 120 den. ....                        | Zellstoff        | 90,45           | 4,97                               |
| 11. Fabrikat D, extra 90/15 den.                     | Zellstoff        | 90,26           | 4,14                               |
| 12. Fabrikat E, 100 den. Schuß Ia ungebleicht ....   | Zellstoff        | 90,45           | 4,32                               |
| 13. Fabrikat E, 180/36 den. gebleicht ....           | Zellstoff        | 90,18           | 4,23                               |
| 14. Fabrikat E, 100/40 den. Schuß Ia, gebleicht .... | Zellstoff        | 90,26           | 5,31                               |

seiden (2, 3). Hier bestätigt sich unsere frühere Beobachtung, daß gebleichte Baumwolle und daraus hergestellte Produkte gegenüber denen aus Zellstoffen eine viel kleinere Säurezahl besitzen. Baumwolle hatte z. B. eine Säurezahl von 1,30 und gebleichter Sulfitzellstoff eine solche von 4,72. Kunstseiden aus Linters und aus Zellstoff verhalten sich also analog. Es wäre noch zu prüfen, ob Linters im Viscoseprozeß auch einen höheren Säuregehalt erlangen können. Da die Säuregruppen zum guten Teil der Hautsubstanz<sup>3)</sup> zugehören, die sich schlecht in Kupferoxydammoniak löst, und da Baumwolle eine andere Hautsubstanz besitzt als Gewebefasern, so ist hierin einer der Gründe für die Differenz zu sehen und auch dafür, daß Holzzellstoff sich so schlecht als Ausgangsstoff für den Kupferoxydammoniakprozeß verwenden läßt.

Von den Viscoseiden zeigen diejenigen, von denen bekannt ist, daß sie eine lange Reifezeit durchmachen (z. B. 12, 13, 14) hohe Säurewerte. Eine ausführlichere Untersuchung im Hinblick auf diesen besonderen Fall ist beabsichtigt.

Die angegebenen Zahlen sind an Proben gewonnen worden, die im Handel zu erhalten sind bzw. waren. Bei gereinigten Seiden fallen die Zahlen z. T. etwas tiefer aus. Es muß dahingestellt bleiben, ob die Differenz, die im Höchstfalle 1 cm<sup>3</sup> n/100 Lösung betrug, nur den benutzten Textilölen zuzuschreiben ist oder auch der Entfernung saurer Faserbestandteile.

Tabelle 2.  
Säurezahlen der gleichen, mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Kunstseiden (Viscose).

|                                    | Trockengehalt % | Säurezahlen in norm. Calciumacetatlösung |
|------------------------------------|-----------------|--|
| 1. Benzoeblau G, fast ungefärbt .. | 92,50           | 4,37                                     |
| 2. Benzoeblau G, stark gefärbt ... | 92,29           | 4,54                                     |
| 3. Dianilgelb 3 G .....            | 92,07           | 5,08                                     |
| 4. Benzoblau 3 B .....             | 91,77           | 5,63                                     |
| 5. Oxaminrot .....                 | 91,74           | 6,14                                     |
| 6. Pyraminorange .....             | 91,55           | 5,25                                     |
| 7. Thiazinbraun G .....            | 91,59           | 4,62                                     |

Tabelle 2 gibt Ergebnisse wieder, die an einer Kunstseide, welche mit verschiedenen substantiven Farbstoffen gefärbt war, erhalten wurden. Die Säurezahl des Ausgangsmaterials dürfte ungefähr durch Probe 1 gekennzeichnet sein. Die übrigen Proben zeigen demgegenüber erhöhte Werte, die auf die anwesenden Sulfonsäurereste zurückzuführen sind.

Über das Verhalten der verwendeten Lösungen, des destillierten Wassers, der 0,5%igen Salzsäure und der normalen Calciumacetatlösung, zum Farbstoff sei bemerkt, daß in destilliertem Wasser bei allen Proben Bluten beobachtet wurde; die Filtrate der verdünnten Salzsäure blieben vollständig klar, und in Calciumacetatlösung gab nur die mit Pyraminorange gefärbte Probe Spuren von Farbstoff ab, die aber zu gering waren, um die Titration mit Phenolphthalein zu beeinträchtigen.

Die Carboxylgruppen werden durch den Farbstoff nicht verdeckt. Man hat in der Differenz der höheren Säurezahlen der gefärbten gegenüber den ungefärbten Produkten einen Maßstab für die aufgenommene Farbstoffmenge, wobei noch einmal bemerkt sei, daß die Werte nicht absolut quantitativ sind, also nur zum Vergleich untereinander benutzt werden können. [A. 94.]

<sup>3)</sup> M. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 466, 27 [1928]; Mellands Textilber. 10, 445, 525 [1929]; Cellulosechem. 13, 169, 191 [1932]; ebenda 14, 1 [1933]; Zusammenfassung siehe Technologie und Chemie der Papier- und Zellstofffabrikation 30, 65 [1933].