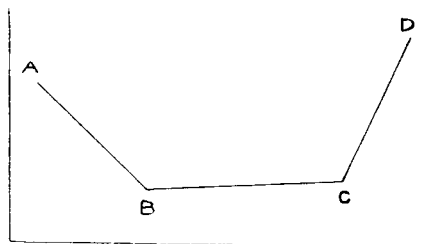


407. Erich Schmidt, Margarete Hecker, Wilhelm Jandebaur und Matthias Atterer: Die quantitative Bestimmung der Carboxyl-Gruppen von Cellulose durch konduktometrische Titration. (Mitbearbeitet von Wilhelm Simson und Robert Schnegg.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1934.)

I. Wir bedienen uns der konduktometrischen Titration, um die Carboxyl-Gruppen der Cellulose¹⁾ quantitativ zu bestimmen. Nach diesem Verfahren wird die zu untersuchende elektro-dialysierte Cellulose mit überschüssiger $n/15$ -Natronlauge versetzt. Hierauf wird zum Reaktionsgemisch $n/10$ -Chlorwasserstoffsäure in kleinen Anteilen gegeben und jedesmal die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in Gegenwart der Cellulose gemessen. Die graphische Darstellung der Titration von Cellulose stimmt mit der von mittelstarken organischen Säuren überein und ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Die Figur stellt die Änderung der Leitfähigkeit eines Reaktionsgemisches als Funktion der zugegebenen ccm Mineralsäure dar, wenn das Alkalisalz einer mittelstarken organischen Säure neben überschüssiger Lauge vorhanden war. Von A—B werden die OH-Ionen der überschüssigen Lauge durch die H-Ionen der Mineralsäure neutralisiert, von B—C wird das organische Säure-Ion des Alkalisalzes durch die H-Ionen der zugegebenen



Abbild. 1.

Mineralsäure in den Zustand der nicht-dissoziierten Säure übergeführt, an die Stelle des organischen Säure-Ions tritt das Anion der Mineralsäure. Von C—D steigt die Leitfähigkeit durch Zugabe von überschüssiger Mineralsäure wieder stark an. Nach diesen Darlegungen wird also bei der konduktometrischen Titration der Cellulose von B—C das Säure-Ion ihres Alkalisalzes in den Zustand der nicht-dissoziierten Säure übergeführt. Die von B—C verbrauchten ccm Mineralsäure sind ausschließlich ein Maß für die Carboxyl-Menge der Cellulose. Denn wir konnten nachweisen, daß die Größe des Mittelstückes BC weder von den alkoholischen Hydroxyl-Gruppen der Cellulose (vergl. V.), noch von einer chemisch nicht näher begründeten Adsorption des verwendeten Alkalis an Cellulose fehlerhaft beeinflusst wird (vergl. VI. und VII.). Da das Wasserstoff-Atom ihrer Carboxyl-Gruppe in ionisiertem und nicht-dissoziiertem Zustand durch äquivalente Mengen von Alkali und Methyl^{1a)} leicht ersetzt wird, so besteht kein Zweifel, daß die Carboxyl-Gruppen der Cellulose nach dem konduktometrischen Verfahren quantitativ bestimmt werden. 1.0000 g Cellulose nativer Zusammensetzung verbraucht unabhängig von dem jeweiligen Zustand ihrer Oberfläche und den Unterschieden ihrer micellaren Struktur 0.64 ccm $n/10$ -Mineralsäure.

¹⁾ E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebaur u. W. Simson, Cellulose-Chemie 13, 129 ff. [1932].

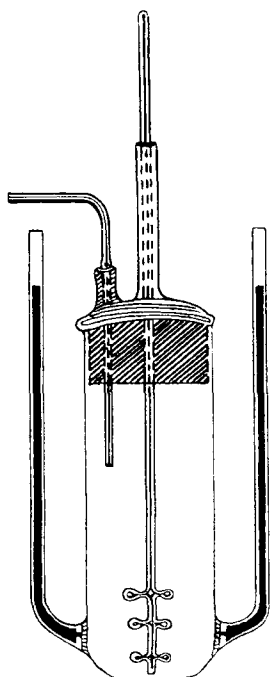
^{1a)} Nach gemeinsamen Untersuchungen mit J. Watson Pedlow.

II. Für die konduktometrische Titration verwenden wir:

1) die übliche Anordnung der Wheatstoneschen Brücke. Um die Lage des Tonminimums beim Titrieren möglichst deutlich wahrzunehmen, ist zwischen Meßbrücke und Telefon ein einfacher, mit Heiz- und Anoden-Batterie betriebener Einröhren-Verstärker geschaltet. Ein kleines Mückenton-Induktorium im Meßbrücken-Kreis liefert in Verbindung mit zwei Akkumulatoren den Wechselstrom. Als Vergleichswiderstand für das Leitfähigkeitsgefäß dient ein Stöpselwiderstand, der so eingestellt wird, daß man das Tonminimum ungefähr auf der Mitte der Meßbrücke wahrnimmt. Von der Meßbrücke wird der Meßstrom über einen kleinen Transformator dem Gitter der Verstärkerröhre (Telefunken R E 134) zugeführt und steuert dort den Anoden-Strom, in dessen Stromkreis der Kopfhörer eingeschaltet ist.

2) einen Thermostaten. Die Ergebnisse der konduktometrischen Titration stimmen bei Temperaturen von 0° — 25° quantitativ überein²⁾. Daher kann man einen Thermo-Regulator entbehren, wenn bei hinreichend großem Thermostaten die Temperatur des Wassers während der Dauer einer Messung von 1—2 Stdn. sich nicht um mehr als 0.1° ändert.

3) Titriergefäße (vergl. Abbild. 2). Die Höhe eines jeden Gefäßes beträgt vom Boden bis zum Beginn des Schliffes 11—12 cm, der Querschnitt des Gefäßes ist kreisförmig, sein Durchmesser und der Abstand der Elektroden betragen 4—5 cm. Die Elektroden bestehen aus 0.25 mm dickem Platinblech, das auf seiner Rückseite in der Mitte einen Platinstift trägt. Das Platinblech ist mit einem Überzug von Platinmohr³⁾ versehen und besitzt eine Oberfläche von etwa 0.5 qcm. Die Elektroden müssen in die Gefäßwand derart eingeschmolzen sein, daß sie auf ihr keinen Vorsprung bilden. Denn bei der Titration muß vermieden werden, daß sich der Bodenkörper zwischen den Rückseiten der Elektroden und der Glaswand oder an einem Vorsprung der Elektroden festsetzt. Die seitlichen Schenkel des Glasgefäßes enthalten Quecksilber, welches den Kontakt zwischen Zuleitungsdraht und Elektrode vermittelt. In der Führung des Rührers verwenden wir als Schmiermittel säure-freie Vaseline.



Abbild. 2.

4) $n/5$ -Natronlauge, die wir unter Wasserstoff⁴⁾ aufbewahren und unter dem Druck eines Kipp-schen Apparates für Wasserstoff⁴⁾ einer automatischen Pipette von 10 ccm Inhalt entnehmen. In derselben Weise wie Natronlauge können auch organische Basen (vergl. VI, 5) verwendet werden, wenn diese mit starken Säuren wasser-lösliche, neutral-reagierende Salze bilden.

²⁾ vergl. Abschnitt VI, 1.

³⁾ Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen (Akad. Verlags-Gesellschaft, Leipzig, 4. Aufl., 1925), S. 160.

⁴⁾ Der Wasserstoff wird mit Lösungen von Kaliumpermanganat, Quecksilberchlorid und 50-proz. Kalilauge gewaschen.

Die $n/5$ -Natronlauge wird bereitet durch Auflösen von Natriumhydroxyd (Natrium hydricum puriss. [e Natrio] in bacillis, E. Merck) in Wasser, das zuvor mehrmals destilliert wurde (vergl. II, 5). Für die konduktometrische Titration wird die $n/5$ -Lauge in den Titriergefäßen auf $n/15$ - oder $n/20$ -Lauge verdünnt; hierbei nimmt die Lauge geringe Mengen von Kohlendioxyd auf, welche sich bis zum Beginn der Titration vermehren. Da die Menge von Kohlendioxyd jeweils berücksichtigt werden muß, so bietet die häufig bevorzugte Verwendung einer kohlendioxyd-freien $n/5$ -Natronlauge keinen Vorteil.

5) Wasser, das nach mehrmaliger Destillation über Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd unter Wasserstoff⁴⁾ aufbewahrt wird und unter dem Druck eines Kippschen Apparates für Wasserstoff⁴⁾ einer automatischen Bürette entnommen wird. In derselben Weise wie Wasser verwenden wir häufig eine Lösung von 1 g Humectol CA⁵⁾ in 1000 ccm Wasser.

6) $n/10$ -Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Titer oder andere $n/10$ -Säuren (vergl. VI, 5), die mit den verwendeten Basen wasser-lösliche, neutral-reagierende Salze bilden.

III. Die konduktometrische Titration führen wir folgendermaßen aus: Wir verwenden elektro-dialysierte Cellulose (vergl. VIII.) in fein verteiltem Zustand, um zu vermeiden, daß die Oberfläche der Elektroden beschädigt wird oder die Fasern der Cellulose sich um den Rührer wickeln. Die Fasern der Cellulose werden mit einer Schere zerschnitten und durch ein Drahtnetz von 169 Maschen je qcm gesiebt. Die aus Kupferoxyd-Ammoniak umgefällte Cellulose wird vor dem Sieben in einer türkischen Kaffeemühle zerkleinert.

Bei der Titration der Cellulose wird zugleich die Menge von Kohlendioxyd in der verwendeten Lauge bestimmt; daher ist es notwendig, den Gehalt der Lauge an Kohlendioxyd in Abwesenheit von Cellulose zu ermitteln. Wir verwenden deshalb für 2 Titrationen von Cellulose 3 Titriergefäße, von denen wir 2 mit je 1 g gesiebter Cellulose beschicken, die unter 0.0001 mm Druck bei 77⁰, dem Sdp. des Tetrachlorkohlenstoffs, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden sind. In jedes der 3 Titriergefäße geben wir 20 ccm Wasser oder 30 ccm der 0.1-proz. Humectol-Lösung⁷⁾, verschließen die Gefäße und lassen in jedes Gefäß $n/5$ -Natronlauge unter den folgenden Bedingungen einfließen: Das Gaseinleitungsrohr eines jeden Gefäßes wird entfernt und jeweils durch die Öffnung das Ausflußrohr der automatischen Pipette eingeführt, aus der 10 ccm $n/5$ -Natronlauge in das Gefäß eingelassen werden. Die 10 ccm $n/5$ -Lauge werden durch das zugegebene Wasser auf $1/15$ -Normalität, durch die Humectol-Lösung auf $1/20$ -Normalität⁸⁾ verdünnt. Dann wird das Gaseinleitungsrohr eingesetzt und durch dieses in das Titriergefäß Stickstoff eingeleitet, den man in je 3 Waschflaschen mit Chromchlorür und 50-proz. Kalilauge von Sauerstoff und Kohlendioxyd befreit hat. Nach

⁵⁾ vergl. J. Hetzer, Textil-Hilfsmittel-Tabellen (J. Springer, Berlin 1933).

⁶⁾ Die Ergebnisse der konduktometrischen Titration sind unabhängig von der Anwesenheit des Benetzungsmittels Humectol (vergl. VI, 2).

⁷⁾ Bei geschnittener Baumwolle verwenden wir zwecks guter Verteilung und Benetzung für die 3 Titriergefäße je 30 ccm Humectol-Lösung, bei Cellulose, die aus Kupferoxyd-Ammoniak umgefällt wurde, genügen 20 ccm Wasser.

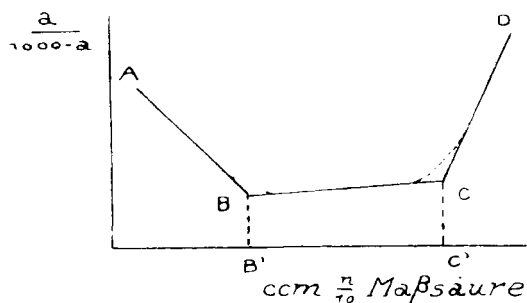
⁸⁾ Die Verwendung von $n/15$ - oder $n/20$ -Lauge liefert die gleichen Messungs-Ergebnisse (vergl. VI, 4).

10 Min. langem Einleiten von Stickstoff verschließt man das Gaseinleitungsrohr des Titriergefäßes und läßt die Cellulose quellen. Die Titriergefäße werden unter einer Glasglocke aufbewahrt, welche auf einer aufgeschliffenen Glasplatte ruht und mit Stickstoff gefüllt ist. Die Glasglocke trägt unten einen Tubus und oben einen Hahn, um die Glocke mit Stickstoff füllen zu können. Nach etwa 15 Stdn. wird das Gaseinleitungsrohr eines Titriergefäßes entfernt und durch die Öffnung das Ausflußrohr einer 15-ccm-Mikro-Bürette mit $n/10$ -Chlorwasserstoffsäure eingeführt. Durch Zugabe von etwa 15 ccm Maßsäure wird die Hauptmenge der Lauge neutralisiert und das wieder verschlossene Gefäß im Thermostaten befestigt. In gleicher Weise wird die Maßsäure in die beiden anderen Titriergefäße nacheinander gegeben. Zweckmäßig befestigt man die 3 Titriergefäße im Thermostaten in der Reihenfolge: Gefäß mit Cellulose, Gefäß ohne Cellulose, Gefäß mit Cellulose. Hierauf wird in die Gefäße etwa $1/4$ Stde. lang Stickstoff eingeleitet und der Inhalt der Gefäße zum Ausgleich der Temperatur mittels eines Elektromotors gerührt.

Nunmehr wird die Titration in jedem einzelnen Gefäß ohne Unterbrechung beendet, indem man nach Zugabe von jeweils 0.2 ccm Maßsäure das Tonminimum einstellt und die auf der Meßbrücke abgelesenen Millimeter vermerkt. Solange sich die Ablesungen auf der Meßbrücke nur wenig oder nicht ändern, ist es zweckmäßig, die Maßsäure in Anteilen von 0.1 ccm zuzugeben.

Nach beendeter Titration werden auf Millimeter-Papier die Verhältnis-zahlen $a/(1000 - a)$ (a = Ablesung auf der Meßbrücke in mm) auf der Ordinate gegen die zugehörigen ccm Maßsäure auf der Abszisse aufgetragen⁹⁾. Der Maßstab wird von uns so gewählt, daß 5 mm auf der Abszisse 0.2 ccm Maßsäure und 5 mm auf der Ordinate zwei Einheiten der zweiten Dezimale der Verhältnis-Zahlen $a/(1000 - a)$ entsprechen. Beim Auftragen der Punkte machen sich Ablesungsfehler auf der Meßbrücke und Ungenauigkeiten bei der Zugabe der Maßsäure geltend. Diese Fehler werden aber durch die Anzahl der gemessenen Punkte, etwa 30–50, ausgeglichen. Da die 3 Äste der Titrations-Kurve mit großer Annäherung geradlinig verlaufen, so verlängert man bekanntlich diese Geraden bis zu den Schnittpunkten, um die Ecken B und C des Diagramms zu erhalten.

Die Titrations-Kurve, welche zum Unterschied vom Diagramm bei B



Abbild. 3.

und C gerundet ist (vergl. Abbild. 3), läßt bei B die Hydrolyse des Natriumsalzes der Cellulose und bei C die Dissoziation des Säure-Ions der Cellulose erkennen. Die Vorgänge der Hydrolyse und der Dissoziation werden ebenfalls bei der konduktometrischen Titration von mittelstarken organischen Säuren bekannter Zusammensetzung beobachtet.

⁹⁾ J. M. Kolthoff, Konduktometrische Titrations (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1923), S. 92.

Die gesuchte Anzahl ccm Maßsäure, welche das Salz der Cellulose in die nicht-dissoziierte Säure überführt, ergibt sich aus der Geraden B C, wenn diese parallel zur Abszisse verläuft, oder aus der Projektion B' C' auf die Abszisse, wenn die Gerade unter schwachem Winkel ansteigt. Nachdem die Diagramme der 3 Titrationen in den gleichen Maßstabe gezeichnet worden sind, wird das Mittelstück B C der Leertitration von den Mittelstücken B C, die an der Cellulose beobachtet wurden, jeweils subtrahiert¹⁰⁾. Die Differenz der Mittelstücke ergibt die ccm Maßsäure, welche von der Cellulose verbraucht wurden.

Die Gültigkeit dieses Verfahrens begründen wir durch unsere Befunde an Carbonsäuren bekannter Zusammensetzung (vergl. IV.) und an Alkoholen (vergl. V.), welche unter den gleichen Bedingungen wie Cellulose konduktometrisch titriert wurden.

Folgendes Beispiel zeigt, wie die Werte für Carboxyl erhalten werden: Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle.

1) angew. Subst.: 1.1009 g; verbrauchte ccm n_{10} -Maßsäure.....	1.28
2) durch CO ₂ -Menge der Lauge verbrauchte ccm n_{10} -Maßsäure..	0.58
<hr/>	
1) — 2) durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -Maßsäure	0.70
% Carboxyl ¹¹⁾ gef. 0.280; ber. 0.282 ¹²⁾ .	

Wenn 1.0000 g Cellulose nativer Zusammensetzung nach dem konduktometrischen Verfahren titriert wird, so beträgt die Größe des Mittelstückes B C 0.64 ccm n_{10} -Maßsäure. Da bei der graphischen Darstellung der Titration 0.25 mm 0.01 ccm n_{10} -Maßsäure bedeuten, und weil 0.25 mm zuverlässig abzulesen sind, so kann die Menge der Carboxyl-Gruppen der Cellulose sehr genau bestimmt werden. Die Wahl eines größeren Maßstabes ermöglicht nicht den Verbrauch an n_{10} -Maßsäure zuverlässiger abzulesen.

Für die Cellulose nativer Zusammensetzung ergibt die Mehrzahl der Messungen 0.282 % Carboxyl¹¹⁾. Die übrigen Werte streuen von 0.278—0.286 und weichen somit um $\pm 1.4\%$ vom Wert 0.282 ab.

Wenn aber die Cellulose nativer Zusammensetzung mit sauren fett- oder wachs-artigen Begleitstoffen vergesellschaftet ist oder infolge Decarboxylierung oder durch Oxydation chemisch verändert wurde, so beobachtet man an diesen Cellulose-Präparaten Werte für Carboxyl, die sich häufig um 10 % oder mehr voneinander unterscheiden.

IV. Die Fehlergrenze von $\pm 1.4\%$ bei der konduktometrischen Titration von nativer Cellulose beobachtet man ebenfalls, wenn Carbonsäuren bekannter Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen wie Cellulose konduktometrisch titriert werden. Wir fanden z. B. bei der Titration von:

¹⁰⁾ Humectol CA (vergl. II, 5) vergrößert nur das Mittelstück B C um einen geringen Betrag, verändert aber zum Unterschied von anderen Benetzungsmitteln das Kurvenbild (Abbild. 1) im übrigen nicht.

¹¹⁾ Berechnet als CO₂.

¹²⁾ vergl. E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebaur u. W. Simson, Cellulose-Chemie 13, 135, VI. [1932].

a) Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, ber. 21.98 % CO_2 .

Angew. Subst.	durch Laurin- säure verbrauchte	gef. % CO_2	Fehler in %
	ccm n_{10} -HCl		
19.520 mg	0.97	21.94	—0.18
16.400 mg	0.81	21.76	—1.00
20.095 mg	0.99	21.76	—1.00
19.870 mg	0.98	21.78	—0.91

b) Palmitinsäure¹³⁾, $C_{16}H_{32}O_2$, ber. 17.17 % CO_2 .

Angew. Subst.	durch Palmitin- säure ver- brauchte ccm	gef. % CO_2	Fehler in %
	n_{10} -HCl		
25.360 mg	0.99	17.24	+0.41
21.390 mg	0.83	17.10	—0.41

c) Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5.OH$, ber. 9.68 % CO_2 .

Angew. Subst.	durch Cholsäure verbrauchte	gef. % CO_2	Fehler in %
	ccm n_{10} -HCl		
40.200 mg	0.88	9.65	—0.31
38.900 mg	0.85	9.64	—0.40
40.550 mg	0.90	9.78	+1.03
38.100 mg	0.83	9.61	—0.72

d) Anthrachinon-2-carbonsäure¹⁴⁾, $C_{15}H_8O_4$, ber. 17.46 % CO_2 .

Angew. Subst.	durch Anthra- chinon-2-car- bonsäure ver- brauchte ccm	gef. % CO_2	Fehler in %
	n_{10} -HCl		
28.380 mg	1.12	17.35	—0.63
28.830 mg	1.14	17.38	—0.46
28.600 mg	1.14	17.52	+0.34
26.450 mg	1.04	17.30	—0.92
28.650 mg	1.14	17.49	+0.17
19.700 mg	0.78	17.48	+0.11

V. Die Größe des Mittelstückes BC bei der konduktometrischen Titration von Cellulose nativer Zusammensetzung wird von den alkoholischen Hydroxyl-Gruppen der Cellulose nicht beeinflusst. Diese Behauptung begründen wir mit dem Befund, daß mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Pentaerythrit, Laevoglucosan, Mannit, α -Methyl-glykosid, Saccharose, Raffinose und Laevulan¹⁵⁾, auch nach längerer Einwirkung von Lauge bei der konduktometrischen Titration keine Maßsäure verbrauchen. Denn das Mittelstück BC, das in Anwesenheit jeder dieser Verbindungen

¹³⁾ Für die Titration wurde eine 4-proz. Humectol-Lösung verwendet.

¹⁴⁾ Für die Titration wurde eine 0.1-proz. Humectol-Lösung verwendet. Nach Zugabe der $n/8$ -Natronlauge wurde die Titration sofort ausgeführt.

¹⁵⁾ Dieses Fructosan wurde aus Rohrzucker mittels *Bacillus mesentericus* dargestellt.

beobachtet wird, ist jeweils gleich dem Mittelstück B C in Abwesenheit von Substanz und wird ausschließlich von der Kohlendioxyd-Menge der Lauge bedingt (vergl. III.). Nach diesem Befund wird bei der konduktometrischen Titration von Cellulose nativer Zusammensetzung der Wert von 0.28 % Carboxyl durch alkoholische Hydroxyl-Gruppen nicht fehlerhaft beeinflusst. Diesem Ergebnis widerspricht nicht das Verhalten von Glucose und Cellobiose bei der konduktometrischen Titration nach kurzer Einwirkung der $n/15$ -Lauge; denn bekanntlich werden diese Verbindungen als reduzierende Kohlenhydrate durch verd. Alkalien allmählich in Säuren gespalten.

Für die konduktometrische Titration der folgenden Verbindungen verwendeten wir Substanzen von großer Reinheit. In der für Cellulose beschriebenen Weise führten wir 2 Titrationen in Anwesenheit von je 1 g¹⁶⁾ Substanz aus und bestimmten in Abwesenheit von Substanz die Menge von Kohlendioxyd der verwendeten Lauge. Am Beispiel des Glycerins zeigen wir, wie die Befunde an den übrigen Verbindungen erhalten werden:

1) Glycerin, dopp. dest. 1.23 für analytische Zwecke (1 ccm).

Einwirkungs-Dauer der $n/15$ -NaOH in Stdn.	1	40
a) verbrauchte ccm $n/10$ -Maßsäure	0.35	0.54
	0.35	0.54
b) durch CO ₂ -Menge der Lauge verbrauchte ccm $n/10$ -Maßsäure ..	0.35	0.54
	0.00	0.00
a) — b) durch Glycerin verbrauchte ccm $n/10$ -Maßsäure	0.00	0.00

	Einwirkungs-dauer der $n/15$ -NaOH in Stdn.		durch Substanz ver- brauchte ccm $n/10$ -Maßsäure	
2) Pentaerythrit (1 g)	1	40	0.00	0.00
			0.00	—0.01
3) Laevoglucosan (1 g).....	1	15	0.00	0.00
			0.00	+0.01
4) Mannit (1 g).....	1	15	0.00	0.00
			0.00	—0.01
5) α -Methyl-glykosid (1 g).....	2	40	0.00	0.00
			—0.01	+0.01
6) Saccharose (1 g).....	1	40	0.00	0.00
			0.00	+0.01
7) Raffinose (1 g)	1	15	0.00	0.00
				0.00
8) Laevulan (0.5 g).....	1	40	0.00	0.00
			0.00	0.00

Der zuweilen beobachtete Verbrauch von ± 0.01 ccm Maßsäure ist als Ablesungsfehler zu bewerten.

VI. Bei der konduktometrischen Titration von Cellulose nativer Zusammensetzung wird aus der verwendeten Lauge Alkali von den Carboxyl-Gruppen der Cellulose unter Bildung ihres Alkalisalzes adsorbiert. Wenn neben der Salzbildung an der Cellulose noch eine Adsorption von Alkali stattfinden sollte, welche chemisch nicht näher begründet werden kann, so hat dieser Vorgang auf die Größe des Mittelstückes B C bei der konduktometrischen Titration einen Einfluß.

¹⁶⁾ Auf der Handwaage abgewogen.

metrischen Titration von Cellulose keinen Einfluß. Da diese Adsorption abhängig ist: 1) von der Temperatur, 2) von der Gegenwart löslicher, oberflächen-aktiver Substanzen, z. B. von Benetzungsmitteln, 3) von der verschiedenen Größe der Oberfläche des adsorbierenden, unlöslichen Stoffes, 4) von der Konzentration des Stoffes, welcher adsorbiert wird, 5) von der chemischen Zusammensetzung des adsorbierten Stoffes, untersuchten wir entsprechend diesen 5 Möglichkeiten das Verhalten von Cellulose nativer Zusammensetzung bei der konduktometrischen Titration und fanden stets 0.28 % Carboxyl.

Zu 1). An der Cellulose nativer Zusammensetzung stimmen die Ergebnisse der konduktometrischen Titration zwischen 0° und 25° quantitativ überein. Bei höheren Temperaturen wird die konduktometrische Titration unzuverlässig, weil die Konzentration im Titriergefäß durch das verdampfende Wasser merklich beeinflußt wird.

Man beobachtet bei 0° an:

a) Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9632 g	0.63	0.286

b) Amerikanischer Georgia-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.0397 g	0.67	0.285

Man beobachtet bei 25° an:

a) Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9914 g	0.64	0.282

b) Amerikanischer Georgia-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.0675 g	0.69	0.282

Zu 2). In An- oder Abwesenheit des Benetzungsmittels Humectol CA beobachtet man an Cellulose nativer Zusammensetzung die gleichen Werte für Carboxyl.

Man beobachtet in Anwesenheit des Benetzungsmittels Humectol CA an:

Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.1005 g	0.70	0.282

¹⁷⁾ Nach der quantitativen Trennung von ihren sauren Begleitstoffen.

Man beobachtet in Abwesenheit des Benetzungsmittels Humectol CA an:
Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9914 g	0.64	0.282

Zu 3). Vergleiche die übereinstimmenden Werte für Carboxyl:

a) an der Cellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle in Faserform und als Pulver nach dem Umfällen aus Kupferoxyd-Ammoniak.

Man beobachtet an:

Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle¹⁷⁾

1) in Faserform

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.1318 g	0.72	0.280
1.0616 g	0.68	0.282

2) nach dem Umfällen aus Kupferoxyd-Ammoniak

Angew. Subst. ¹⁸⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9960 g	0.64	0.283
1.0227 g	0.66	0.283

Amerikanischer Georgia-Baumwolle¹⁷⁾

1) in Faserform

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.0749 g	0.69	0.284
1.0833 g	0.69	0.281

2) nach dem Umfällen aus Kupfer-Ammoniak

Angew. Subst. ¹⁸⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
1.2433 g	0.80	0.282
0.9136 g	0.59	0.284

Ingold(Levadia)-Baumwolle¹⁷⁾

1) in Faserform

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9165 g	0.59	0.282
1.0004 g	0.64	0.283

¹⁸⁾ Unter Berücksichtigung des Aschen-Gehaltes.

2) nach dem Umfällen aus Kupferoxyd-Ammoniak

Angew. Subst. ¹⁸⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9540 g	0.61	0.283
0.9594 g	0.61	0.282

b) an der B-Cellulose¹⁹⁾ nativer Zusammensetzung in gemahlenem Zustand und als Pulver nach dem Umfällen aus Kupferoxyd-Ammoniak.Man beobachtet an B-Cellulose¹⁷⁾:

1) in gemahlenem Zustand

Angew. Subst. ¹⁸⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9674 g	0.61	0.279
1.0684 g	0.68	0.281

2) nach dem Umfällen aus Kupferoxyd-Ammoniak

Angew. Subst. ¹⁸⁾	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.8776 g	0.55	0.281
0.8886 g	0.56	0.280

Zu 4). Wenn die Carboxyl-Gruppen der Cellulose nativer Zusammensetzung mit n_{44} -Natronlauge und Thymol-phthalein titriert werden, so findet man eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der konduktometrischen Titrations (vergl. VII.).

Zu 5). Verwendet man für die konduktometrische Titration an Stelle von n_5 -Natronlauge (vergl. II, 4, 6) und n_{10} -Chlorwasserstoffsäure n_5 -Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und n_{10} -Perchlorsäure, so beobachtet man an Cellulose nativer Zusammensetzung die gleichen Werte für Carboxyl.

Man beobachtet bei Verwendung von n_5 -Natronlauge und n_{10} -Chlorwasserstoffsäure an:

a) Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9942 g	0.64	0.284

b) Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm n_{10} -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9848 g	0.63	0.282

Man beobachtet bei Verwendung von n_5 -Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und n_{10} -Perchlorsäure an:

¹⁹⁾ Dargestellt aus Rohrzucker mittels *Bacterium xylinum*.

a) Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm	% Carboxyl ¹¹⁾
	n_{10} -Perchlor- säure	
1.0108 g	0.65	0.284

b) Amerikanischer Middling-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm	% Carboxyl ¹¹⁾
	n_{10} -Perchlor- säure	
0.9230 g	0.59	0.281

VII. Nach unseren Befunden wird das Natriumsalz der Cellulose nativer Zusammensetzung durch einen Überschuß von verdünnter Natronlauge unter Bildung einer carboxyl-ärmeren Cellulose gespalten. Wir haben nun erwogen, ob nicht das lösliche, noch unbekannte Bruchstück der Cellulose weiterhin durch Lauge in saure Abbauprodukte zerfällt. Nach dieser Annahme müßte bei der konduktometrischen Titration der Wert für Carboxyl höher gefunden werden, als der Cellulose nativer Zusammensetzung eigentümlich ist.

Indes haben wir diese Folgerung als unrichtig erkannt, als wir die Carboxyl-Gruppen der Cellulose mittels n_{44} -Natronlauge und Thymol-phthalein bestimmten und nach diesem Verfahren an der Cellulose nativer Zusammensetzung in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der konduktometrischen Titration 0.28 % Carboxyl beobachteten.

Zum Unterschied von der konduktometrischen Titration wird bei dem maßanalytischen Verfahren mit n_{44} -Lauge und Thymol-phthalein nur soviel Lauge verwendet, als zur Salzbildung der Carboxyl-Gruppen erforderlich ist. Unter diesen Bedingungen der quantitativen Bestimmung der Carboxyl-Gruppen wird die Cellulose nativer Zusammensetzung nicht decarboxyliert und enthält daher auch, nach beendeter Titration gewaschen und elektro-dialysiert, 0.28 % Carboxyl. Diese Befunde widerlegen die oben gemachte Annahme und beweisen, daß 0.28 % Carboxyl der Cellulose nativer Zusammensetzung eigentümlich sind.

Die maßanalytische Bestimmung von Carboxyl-Gruppen der Cellulose mit n_{44} -Natronlauge und Thymol-phthalein.

Nach diesem Verfahren können nur asche-freie Cellulose-Präparate untersucht werden, weil die Carboxyl-Gruppen von asche-haltiger Cellulose in wechselnder Menge als Salz gebunden sind und demnach mit n_{44} -Lauge nicht quantitativ bestimmt werden können. Wir verwenden daher für die nachstehend beschriebene Titration Cellulose-Präparate, welche etwa 100 Stdn. bei 220 V asche-frei elektro-dialysiert wurden (vergl. VIII.).

In einer Pulverflasche von 100 ccm Inhalt werden 50 ccm Wasser (vergl. II, 5) unter Durchleiten von kohlendioxid-freiem Stickstoff und nach Zugabe von 6 Tropfen 2-proz. alkohol. Thymol-phthalein-Lösung mit n_{44} -Natronlauge bis zur schwachen Blaufärbung versetzt. Hierauf wird in die Pulverflasche etwa 1 g geschnittene, gesiebte, elektro-dialysierte und im Vakuum

getrocknete Baumwoll-Cellulose nativer Zusammensetzung in Faserform (vergl. III.) eingetragen; die Flasche wird mit einem Glasstopfen verschlossen und geschüttelt. Nachdem die Cellulose benetzt und der Indicator entfärbt ist, wird unter Durchleiten von Stickstoff erneut $n/_{44}$ -Natronlauge hinzugegeben. Die Titration ist beendet, wenn der Indicator nach 5 Min. langem Schütteln des Flaschen-Inhalts nicht mehr entfärbt wird. Zum Vergleich mit der anfänglichen Blaufärbung der Lösung vor der Zugabe von Cellulose dient ein Versuch ohne Cellulose.

Nach der Mehrzahl der Messungen beobachtet man für die Cellulose nativer Zusammensetzung 0.28 % Carboxyl; die übrigen Werte streuen von 0.271—0.293 und weichen um $\pm 4\%$ vom Wert 0.282 ab.

Man beobachtet an:

a) Ostindischer Superfine Scinde-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	verbrauchte ccm $n/_{44}$ -Natronlauge	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9507 g	2.79	0.293
0.9867 g	2.81	0.285
0.9460 g	2.65	0.280

b) Ingold (Levadia)-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	verbrauchte ccm $n/_{44}$ -Natronlauge	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9911 g	2.82	0.285
0.9915 g	2.90	0.292
1.0008 g	2.71	0.271
0.9987 g	2.83	0.283

Man beobachtet nach der konduktometrischen Titration an der mit $n/_{44}$ -Natronlauge und Thymol-phthalein titrierten, ausgewaschenen und elektro-dialysierten

Ostindischen Superfine Scinde-Baumwolle¹⁷⁾

Angew. Subst.	durch Cellulose verbrauchte ccm $n/_{10}$ -HCl	% Carboxyl ¹¹⁾
0.9426 g	0.61	0.284
1.0616 g	0.68	0.282

VIII. Die Cellulose wird mittels Elektro-dialyse von den anorganischen, salzartig oder adsorptiv gebundenen Begleitstoffen befreit. Wir bedienen uns der Apparatur von Wo. Pauli²⁰⁾ und benützen als Membran Pergamentpapier. Wir beschießen die mittlere Zelle des Apparates mit Cellulose, füllen alle 3 Zellen mit destilliertem Wasser, verwenden 110 oder 220 V Klemmen-Spannung und schalten in den Stromkreis ein Ampèremeter, um den Verlauf der Elektro-dialyse zu beobachten. Während der Elektro-dialyse wird das Wasser in den Elektroden-Zellen mehrfach erneuert, worauf der Ausschlag des Ampèremeters bei asche-haltigen Cellulose-Präparaten abnimmt. Wenn sich der Ausschlag des Ampèremeters nach mehrmaligem Wechsel des Wassers

²⁰⁾ vergl. P. H. Prausnitz u. J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten (Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1931), S. 15, 149 ff.

in den Elektroden-Zellen in 36—48 Std. nicht mehr ändert, wird die Cellulose im Exsiccator über schuppen-förmigem Ätznatron getrocknet.

Nach der Elektro-dialyse enthalten die Cellulose-Präparate 0.00—0.6 % Asche. Einen Aschen-Gehalt bis zu 0.6 % findet man zuweilen an elektro-dialysierten Cellulose-Präparaten, welche zuvor aus Kupferoxyd-Ammoniak umgefällt wurden. Durch die Asche elektro-dialysierter Cellulose-Präparate wird die quantitative Bestimmung ihrer Carboxyl-Gruppen nach der konduktometrischen Titration nicht fehlerhaft beeinflußt. Denn man beobachtet nach diesem Verfahren an elektro-dialysierter Cellulose von nativer Zusammensetzung auch mit verschiedenem Aschen-Gehalt stets 0.28 % Carboxyl.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitäts-Gesellschaft verwendet.

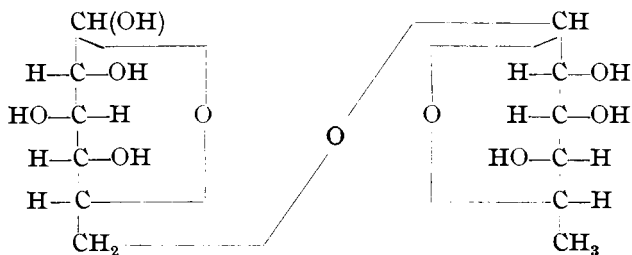
408. Géza Zemplén und Árpád Gerecs: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogen-zucker, IX. Mitteil.¹⁾: Synthese von Derivaten der β -1-*l*-Rhamnosido-6-*d*-glykose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 15. November 1934.)

In der Natur sind *l*-rhamnose-haltige zusammengesetzte Zucker als Komponenten von Glykosiden oft beobachtet worden, sie konnten aber bisher niemals in reinem Zustand isoliert werden. Deshalb war es wünschenswert, einen Repräsentanten dieser Klasse näher kennen zu lernen. Zu diesem Zweck konnte die in der VI. Mitteil. ausgearbeitete Methode²⁾ mit Erfolg angewendet werden.

Aceto-brom-1-rhamnose kann in Gegenwart von Quecksilberacetat mit 1-Chlor-2,3,4-triacetyl-glucose¹⁾ in Benzol-Lösung leicht und mit guter Ausbeute in α -Aceto-chlor- β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose übergeführt werden. Diese tauscht in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid mit Hilfe von Silberacetat Chlor gegen den Acetatrest aus, wobei die β -Hepta-acetyl- β -1-*l*-rhamnosido-6-*d*-glykose in vollkommen reinem Zustand isoliert werden konnte. Sie ist ein Derivat der β -1-*l*-Rhamnosido-6-*d*-glykose von folgender Konstitution:



¹⁾ VIII. Mitteil.: Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. 64, 2458 [1931].

²⁾ Géza Zemplén u. Árpád Gerecs, B. 64, 1545 [1931].