

## Beiträge zur Kenntnis der Cellulose.

### III. Mitteilung. Über Xyloidine.

Von H. JENTGEN.

(Eingeg. 2./8. 1912.)

Die Salpetersäureester der Cellulose erhält man gewöhnlich durch Einwirkung eines Salpeter-Schwefelsäuregemisches auf Cellulose. Die Rolle der Schwefelsäure besteht nun nicht nur in der Bindung des bei der Esterifizierung frei werdenden Wassers, sondern sie ist von starkem Einfluß auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Nitrierungsproduktes, wie Rassow und Bongé bereits gezeigt haben<sup>1)</sup>. Nitriert man ohne Schwefelsäure, so gelangt man je nach der Konzentration der angewandten Salpetersäure zu stickstoffhaltigen Celluloseverbindungen, die wesentlich verschieden von denen ersterer Art sein können. Von diesen Verbindungen sind in chemischer Hinsicht die interessantesten die Xyloidine.

Häubermann<sup>2)</sup>, der in neuerer Zeit über diese Körper einige Mitteilungen veröffentlicht hat, will mit diesem Namen, der ursprünglich von Vieille allgemein den Nitraten der Polysaccharide gegeben wurde, alle Körper bezeichnen, die man entweder beim Erwärmen der verschiedenen Cellulosearten bzw. ihrer Abkömmlinge mit  $\text{HNO}_3$  von über 1,4 spez. Gew. erhält, oder die beim Verflüssigen loser Baumwolle mit kalter Salpetersäure bzw. kalter Schwefelsäure und nachherigem Zufüßenlassen von Salpetersäure unter Kühlung entstehen. Hier nach würde der Begriff Xyloidine immerhin noch eine große Anzahl von Körpern umfassen. Vielleicht dürfte es sich empfehlen, als Xyloidine nur solche Körper zu bezeichnen, die durch Behandlung von Cellulose mit Salpetersäure aufgelöst und hierauf als amorphe Masse aus ihrer Lösung ausgefällt werden können.

Die Bedingungen zur Entstehung der Xyloidine sind einerseits von dem physikalischen Zustande der Cellulose und der Konzentration der angewandten Säure, andererseits von der Temperatur abhängig, und zwar derart, daß mit steigender Temperatur auch die Anzahl der möglichen Konzentrationsgrade sowohl nach oben wie nach unten wächst. Bei einer mittleren Temperatur von etwa 18° benutzt man am besten Konzentrationen von 1,469—1,479 spez. Gew. Unterhalb und oberhalb dieser Konzentrationsgrenzen hält es schwer, alle Cellulose zu verflüssigen, wenn man nicht unter bestimmten Bedingungen verfährt, wie im folgenden noch gezeigt wird.

Es wurde nun unter den verschiedensten Bedingungen eine Reihe von Xyloidinen bzw. von xyloidinhaltigen Cellulosenitraten dargestellt.

Als untere Konzentrationsgrenze der Salpetersäure wurde für die Darstellung eine solche von dem spez. Gew. von 1,460 gewählt. Der Versuch gestaltete sich folgendermaßen:

Ca. 10 g reiner entfetteter Watte (Kupferzahl 1,12) wurden in 300 ccm  $\text{HNO}_3$ , von der angegebenen Konzentration eingerührt und durch starkes Kühl-

len gesorgt, daß die Temperatur nicht über 20° stieg. Die Cellulose zerfiel in größere Faserfragmente, wobei sich ein Teil unter Bildung des für Xyloidinlösungen typischen viscosen Schleimes auflöste. Nach einer Nitrierdauer von 2½ Stunden wurde die Masse schnell in einen großen Überschuß von Wasser eingetragen und durch Kneten und Röhren der Cellulose dafür gesorgt, daß das Fällwasser sofort zu allen Teilen Zutritt fand. Geschicht dies nicht, so entstehen Säcke, deren Inhalt durch die aus gefalltem Xyloidin bestehenden Wandungen vor dem raschen Zutritt von Wasser geschützt ist. Ist ferner beim Fällen nicht Wasser in großem Überschuß vorhanden, so kann die Temperatur an solchen Stellen derartig steigen, daß eine Änderung des Stickstoffgehaltes erfolgt. Außerdem fallen die Xyloidine, wenn nur wenig oder warmes Wasser vorhanden ist, in einer weichen, käsigem Form aus. Arbeitet man dagegen mit kaltem Wasser, so erhält man zusammenhängende Filme. Die milchig-weiß ausfallende Masse bestand aus Fasern und strukturlosen Häutchen. Sie wurde auf der Nutsche abgesaugt und durch Auskochen und kaltes Auswaschen entsäuert.

Das Produkt enthielt 6,2% N und war in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Löslichkeit der Cellulose in Salpetersäure wird durch ihr mehr oder weniger lockeres Gefüge stark beeinflußt. So löst sich verwebte Baumwolle, ebenso wie Filtrierpapier nur sehr wenig, selbst bei entsprechenden Konzentrationen in Salpetersäure auf.

Beim folgenden Versuche wurde eine etwas verfilzte Baumwollcellulose, nämlich entfettete und mäßig stark gebleichte Baumwollabfälle, wie solche in der Technik zur Herstellung von Kolloidumwollen gebraucht werden, benutzt.

5 g dieser Baumwolle wurden mit 150 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,463 30 Minuten bei 20—25° behandelt. In Lösung gingen nur ganz geringe Anteile. Nach dem Auswaschen der Säure mit heißem und kaltem Wasser war die Struktur der Faser unverändert. Nur fühlte sich die Cellulose etwas hart an. Die Stickstoffbestimmung ergab 6,59% N. Äther-Alkohol, Amylacetat und Aceton ließen diese Faser unverändert. In Essigester quollen sie ein wenig, etwas mehr in Eisessig und Essigsäureanhydrid auf.

In einem weiteren Versuche wurde lockere Verbandwatte mit einer Säure von derselben Konzentration wie im vorhergehenden Versuche behandelt. Die Nitriertemperatur betrug 25°, und die Nitrierdauer 2½ Stunden. Die Cellulose löste sich vollständig auf. Nach dem Ausfällen betrug der Stickstoffgehalt 7,22%. Das erhaltene Nitrat war in den Lösungsmitteln für Cellulosenitrate unlöslich, nur in Schwefelsäure-Eisessiggemischen, sowie in heißem Eisessig löste es sich, fiel aber beim Erkalten wieder aus.

Bei einem weiteren Versuche wurde Salpetersäure von 1,470 spez. Gew. angewandt, indem 10 g Watte mit 300 ccm  $\text{HNO}_3$  bei 18° eine Stunde nitriert wurde. Das Verhältnis von Cellulose zu Salpetersäure war also hierbei, wie auch bei allen anderen Versuchen 1 : 30. Weniger Säure kann nicht genommen werden, da sonst klumpige Massen entstehen, deren Inneres aus weißer, unaufgelöster Cellulose besteht, die von aufgequollenen, teilweise

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 732 (1908).

<sup>2)</sup> Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 1, 39; 3, 121. Diese Z. 23, 161.

verflüssigten Fasern umgeben sind. Die gelöste Cellulose wurde in viel Wasser gefällt, abgesaugt und gut ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachweisbar war. Der Stickstoffgehalt des in trockenem Zustande harten und krümeligen Nitrates betrug 7,8%. Es zeigte nur in kalter Essigsäure, sowie in Essigsäureanhydrid und in Essigester Aufquellung. Sehr viscose löste es sich in einer gesättigten essigsauren Monochloressigsäurelösung. Mit Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. behandelt, nahm es ein knorpeliges, hornartiges Aussehen an. In heißem Eisessig löste sich das Nitrat auf, fiel aber nicht, wie beim vorhergehenden Versuche, beim Erkalten wieder aus.

Bei einem folgenden Versuche wurde eine etwas stärkere Säure von 1,472 spez. Gew. zum Nitrieren angewandt. Das entstandene Cellulosenitrat hatte dieselben Eigenschaften, wie das des vorigen Versuches.

Bei einem anderen Versuche wurden wieder Baumwollabfälle verwandt, welche 2½ Stunden mit Salpetersäure von 1,477 spez. Gew. bei 25° nitriert wurde. Wie vorauszusehen war, löste sich die Cellulose sehr schlecht und ungleichmäßig. Es entstanden Klumpen, die aus stark aufgequollenen glashellen Fasern bestanden. Nach dem Auswaschen ergaben sich harte, stark mit ungelösten Fasern durchsetzte Films, deren Stickstoffgehalt 8,61% betrug. In Aceton und Essigester quollen sie auf. Sehr starkes Aufquellen und teilweises Lösen erfolgte beim Behandeln mit kaltem Eisessig und Essigsäureanhydrid. In einer konz. Lösung von Monochloressigsäure in Eisessig löste sich das Nitrat zu einer hoch viscosen Flüssigkeit auf. In stärkster Salpetersäure quoll es auf und wurde knorpelig. Andere Lösungsmittel wie Äther-Alkohol, Amylacetat usw. blieben ohne Einfluß.

Als mit einer Säure vom spez. Gew. 1,479 bei 25° nitriert wurde, zeigte es sich, daß sich ein Teil der Cellulose nicht mehr auflöste. Der N-Gehalt war etwas geringer als beim vorhergehenden Versuche. Nach 15 Minuten Nitrierdauer betrug er 7,6%, nach einer Stunde 7,9%, nach 2 Stunden 8,2%, nach 2¼ Stunden 8,3%, nach 3 Stunden 8,2% und nach 12 Stunden 8,3%, so daß also nach einer Nitrierdauer von 2—3 Stunden das Maximum erreicht wurde. Die erhaltenen Nitrat waren alle in Eisessig und Essigsäureanhydrid löslich, in Aceton quollen sie auf, während die übrigen Lösungsmittel ohne Einfluß waren. Die Dauer der Nitrierung scheint also auf die Löslichkeitsverhältnisse von geringerem Einfluß zu sein.

Diesen Nitraten sehr ähnlich war ein anderes, bei dem zur Nitrierung Salpetersäure von 1,483 spez. Gew. angewandt worden war, und dessen Stickstoffgehalt 8,96% betrug.

Um möglichst homogene Xyloidine aus stärker konzentrierterer Salpetersäure ohne äußere Temperatursteigerung herstellen zu können, wurde folgender Weg eingeschlagen, der sich zur Herstellung typischer Xyloidine als der praktischste bewies.

10 g Baumwollcellulose wurden mit Wasser getränkt und dann so weit abgepreßt, daß die Gewichtszunahme ca. 20 g betrug. Die feuchte Baumwolle wurde darauf in 300 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,500, die sich in einem Stöpselglase befand, unter guter Kühlung eingetragen und mit

einem Thermometer verrührt; die Temperatur steigt hierbei auf 25—30°, sinkt aber bei gutem Kühlen sehr bald. Die Cellulose löst sich auf diese Weise sehr schnell und ziemlich gleichmäßig auf. Es entstehen etwa 315 ccm einer gelben, honigartigen Flüssigkeit von anfänglich hoher Viscosität, die aber sehr schnell abnimmt, wie aus folgenden Zahlenwerten hervorgeht:

Nach einer halben Stunde betrug die Viscosität 114, nach 1½ Stunden 97, nach 2½ Stunden 67, nach 5 Stunden 15, nach 19 Stunden 4 und nach 24 Stunden 3.

Die Viscositätsmessungen geschahen mit einem Viscosimeter nach C o c h i u s. Da der Viscositätswert für dest. Wasser bei dem angewandten Viscosimeter ebenfalls 3 betrug, war also die innere Reibung der Cellulolösung nach 24 Stunden gleich der des Wassers.

Eine absolute Lösung der Cellulose in Salpetersäure ist nie zu erzielen. Es bleiben immer oft mit dem bloßen Auge kaum sichtbare Fasern zurück. Zu ihrer Entfernung hat H ä u B e r m a n n<sup>3)</sup> die Xyloidinlösung über Schießbaumwolle filtriert. Abgesehen davon, daß hochviscose Lösungen auf diese Weise nicht filtriert werden können, geht von der Schießbaumwolle immer etwas in Lösung, so daß eine Änderung im Stickstoffgehalt der Xyloidinlösung gegebenenfalls eintreten könnte. Von einer Filtration der unlöslichen Bestandteile wurde deshalb Abstand genommen, zumal ihre geringen Mengen von keinem wesentlichen Einfluß auf die Versuchsergebnisse gewesen wären.

Der Stickstoffgehalt wurde nach 2½ und nach 24 Stunden bestimmt. Er betrug 8,82 bzw. 8,81%. Eine Zunahme an Stickstoff hatte also, wie zu erwarten war, nicht stattgefunden. Fällt man derart gelöste Cellulose mit Wasser aus, so erhält man Films, die in feuchtem Zustande weiß und bläulich durchscheinend sind. Getrocknet sind sie papiерähnlich, leicht zerreibbar, schneeweiss und stellenweise glänzend. In Äther-Alkohol ist das Nitrat nur wenig (4%) löslich, dagegen sehr gut in kaltem Eisessig und Essigsäureanhydrid. In Aceton ist es teilweise löslich, in Amylacetat quillt es auf, in allen übrigen Lösungsmitteln bleibt es unveränderlich. Die Lösung der Cellulose in Salpetersäure ist mit Eisessig mischbar. Versetzt man eine solche Mischung mit Wasser, so gelingt es nicht, zusammenhängende Films zu erzielen. Vielmehr erhält man ein weiches Gerinnsel.

Obwohl das Nitrat in Essigsäureanhydrid und in Salpetersäure von entsprechender Konzentration löslich ist, wird es von einem Gemisch dieser Säuren nicht gelöst. Löst man es in einer dieser Säuren und setzt zu dieser Lösung vorsichtig unter starker Kühlung etwas von der anderen Säure hinzu, so fällt das Nitrat aus.

Infolge des Wassergehaltes der angewandten Cellulose entspricht die Salpetersäure etwa einer solchen von 1,486 spez. Gew. Nitriert man trockene Baumwolle mit Salpetersäure von dieser Konzentration, so tritt nur eine teilweise Lösung ein. Es wurde deshalb in einem weiteren Versuche nach einer Nitrierdauer von einer Stunde Eisessig zugesetzt, worauf nach 2½ Stunden alles

<sup>3)</sup> A. a. O.

in Lösung gegangen war (bei einer Temperatur von 18°). Eine Stickstoffbestimmung des nach der Fällung als krümelige Masse erhaltenen Nitrates ergab 8,28%. Die Löslichkeit des Nitrates war bedeutend geringer, als bei der im vorigen Versuche erhaltenen Nitrocellulose.

Ferner wurde eine Baumwolle mit Säure von 1,488 spez. Gew. 3 Stunden bei 18° nitriert. Nur sehr wenig Cellulose löste sich hierbei. Das Nitrat enthielt 9,21% Stickstoff und war in Eisessig und Essigsäureanhydrid nur teilweise löslich.

Läßt man eine Säure von 1,500 spez. Gem. auf Baumwolle einwirken, so gehen nur Spuren in Lösung. Nach einer dreistündigen Nitrierdauer enthielt ein derartig dargestelltes Nitrat 11,0% N. Es war in allen Lösungsmitteln zum größten Teil löslich.

Die Einwirkung von höher konz. Salpetersäure auf Cellulose wurde nicht untersucht. R a s s o w und B o n g e<sup>4)</sup> haben bereits wasserfreie Salpetersäure (99,7%) auf Cellulose einwirken lassen. Sie erhielten hierbei eine schleimige Masse mit einem Stickstoffgehalt von 11%. Die Löslichkeit der Cellulose nahm also infolge der Einwirkung von höchst konz. Salpetersäure wieder zu. Das erhaltene Nitrat war in einem Äther-Alkoholgemisch unlöslich.

Siehtet man die Versuchsergebnisse, so ergibt sich zunächst, daß einheitliche Körper nicht zu erhalten sind, ebensowenig, wie bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure. Mit dem Anwachsen der Konzentration der Salpetersäure wächst auch, wie leicht erklärbar, der Stickstoffgehalt, sowie die Löslichkeit.

Während ein Nitrat, das mit Salpetersäure von 1,465 spez. Gew. hergestellt war, von kalter Essigsäure gar nicht beeinflußt wird, in heißer sich aber löst und beim Erkalten wieder ausfällt, quellen die Nitrat, welche mit einer Säure von 1,470 spez. Gew. erhalten wurden, in kalter Essigsäure stark auf und lösen sich in heißer, ohne beim Erkalten wieder auszufallen. Bei noch höheren Salpetersäurekonzentrationen werden Nitrat erhalten, die in Eisessig und Essigsäureanhydrid glatt löslich sind, in Aceton, Essigester usw. stark aufquellen, bis schließlich Nitrat resultieren, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind.

Die Verpuffungstemperatur der Xyloidine liegt bei 196—197°. Angezündet brennen sie verhältnismäßig langsam ab. Ihre Hygroskopizität ist etwas schwächer, als die der Baumwollcellulose. Ebenso wie die Pyroxylene, enthalten sie je nach der Luftfeuchtigkeit 2,5—4% Wasser. Im Gegensatz zu den Kolloidumwollen, welche mit Jodkalium braun werden, färben die Xyloidine sich mit diesem Reagens schmutziggelb bis grüngelb an.

Läßt man die in Salpetersäure gelöste Cellulose stehen, so wird, wie bereits erwähnt, die innere Reibung der anfangs so hoch viscosen Flüssigkeit gleich der des Wassers. Tritt Luft zu der Lösung, so trübt sie sich nach einigen Tagen, bis sich schließlich ein fester, pastenartiger Niederschlag bildet, von dem sich die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren entfernen läßt.

Da der Stickstoffgehalt der Xyloidine nach

2—3 Stunden seinen Höhepunkt erreicht, ist eine Stickstoffzunahme den nach einigen Tagen ausgefallenen Xyloidinen gegenüber den in Filmform gefällten nicht zu erwarten. So zeigte denn auch beispielsweise das im dritten der beschriebenen Versuche als Film erhaltene Nitrat einen Stickstoffgehalt von 7,22%, während die Paste, die aus derselben Lösung entstanden war, einen Gehalt von 7,24% N ergab. Vom kolloidchemischen Standpunkt aus betrachtet, löst sich die Cellulose als Emulsionskolloid auf, geht aber dann in ein Suspensionskolloid über, das an der Luft ausflockt. In zugeschmolzenem Glasrohr aufbewahrt, verringert sich ebenso schnell die Viscosität, dagegen erfolgt ein Ausflocken nicht. Das als Suspensionskolloid ausgeflockte Nitrat ist in einer Salpetersäure, deren Konzentration sonst zur Auflösung von Cellulose geeignet ist, unlöslich, ebenso auch in allen anderen Lösungsmitteln, die sonst für Cellulosenitrat angewandt werden. Bemerkt sei noch, daß ein Ausflocken nicht immer beobachtet werden konnte. Jedenfalls scheint hierbei Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine Rolle zu spielen. Das ausgeflockte Nitrat hat Acidcellulosecharakter.

Läßt man eine frische Lösung von Cellulose in Salpetersäure einige Stunden bei einer Temperatur von unter 10° stehen, so erstarrt sie zu einer Gallerte, ähnlich stark aufgequollener Gelatine. Die Gallerte löst sich bei Zimmertemperatur nur ganz allmählich, schneller dagegen bei Erhitzen. Befreit man sie durch Auswaschen von der in ihr enthaltenen Säure, so zeigt sie dieselben Eigenschaften wie die Xyloidine, welche man durch Ausfällen mit Wasser erhält. Ältere Lösungen trüben sich stark in der Kälte und lassen nach einigem Stehen das Xyloidin ausfallen.

H ä u ß e r m a n n<sup>5)</sup> hat die Xyloidine mit Alkalisulhydraten denitriert und gefunden, daß hierdurch Acidcellulose entsteht. Seine Beobachtung konnte bestätigt werden. Ob allerdings diese Acidcellulose mit der von B u m k e und W o l f f e n s t e i n gefundenen identisch ist, dürfte zweifelhaft sein, da ihr ein ausgeprägter saurer Charakter fehlt, und sie Reduktionswirkungen zeigt.

Im Gegensatz zu den Kolloidum- und Schießbaumwollen werden die nur mit Salpetersäure erhaltenen Nitrat viel schneller von konz. Salzsäure angegriffen. So lösen sich die Xyloidine innerhalb einiger Stunden vollständig auf. Hierbei entweicht Stickstoffdioxyd, und es hinterbleibt ebenso wie bei der Denitrierung mit Alkalisulhydrat Acidcellulose. Versetzt man nämlich die gelb gefärbte Lösung, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, mit Wasser, so tritt eine Trübung ein, die immer stärker wird, bis sich schließlich bläulichweiße Flocken abscheiden, die, gut ausgewaschen, in konz. Natronlauge nur schwer, dagegen in 10%iger Natronlauge, sowie in konz. Salzsäure leicht löslich sind. An der Luft oder im Wärmeschrank getrocknet, werden sie hart und erhalten ein hornartiges Aussehen, es entsteht wahrscheinlich ein Lacton. Läßt man die Lösung über Nacht stehen, so fällt beim Verdünnen kein flockenförmiger, sondern ein gut filtrierbarer, körniger Niederschlag aus, der, getrocknet, sein weißes, pulverartiges Aussehen be-

<sup>4)</sup> Diese Z. 21, 732 (1908).

<sup>5)</sup> A. a. O.

hält, im übrigen aber von dem Acidcelluloselacton sich nur wenig unterscheidet. Anrscheinend reduziert er stärker Fehling'sche Lösung, doch wurde eine quantitative Bestimmung nicht vorgenommen.

Läßt man die Lösung längere Zeit stehen, so tritt ein Abbau des Xyloidins bzw. der Acidcellulose ein, und beim Verdünnen erfolgt keine Fällung mehr. Eine stickstoffhaltige Acidcellulose erhält man direkt aus Cellulose, wenn man mit einem Gemisch von Eisessig und Salpetersäure nitriert. So wurden 10 g Verbandwatte mit einem Gemisch aus 150 g Eisessig und 150 g Salpetersäure von 1,500 spez. Gew. übergossen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Fasern wurden glasig und durchscheinend. Nach 10 Tagen waren sie vollständig in Lösung gegangen. Die dickflüssige Lösung wurde mit einem großen Überschuß von kaltem Wasser versetzt, wobei ein weißes Gerinnsel ausfiel. Ein Teil wurde mit Wasser aufgekocht bzw. mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Salpetersäure und Essigsäure mehr nachweisbar war. In feuchtem Zustande zeigte der Körper alle Eigenschaften der Acidcellulose, nur daß er nicht, wie auch die übrigen, aus Xyloidinen hergestellten Acidcellulosen, gerötete Phenolphthaleinlösung entfärbte, wie Bumke und Wolffenstein bei den von ihnen gefundenen Acidcellulosen angeben. Getrocknet bildete er eine weiße, zu Pulver zerreibbare Masse, die ihre früheren Eigenschaften, also auch ihre leichte Lösbarkeit in verd. Natronlauge behalten hatte. Er unterschied sich hierdurch von den anderen Acidcellulosen und bildete beim Trocknen kein Lacton. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 4% N. Gegen Hitze zeigte er sich ziemlich beständig und bräunte sich erst bei längerem Erhitzen auf 190°. Der Aschegehalt betrug 0,3%. Mit Fehlingscher Lösung erhitzt, schieden sich relativ beträchtliche Mengen von Kupferoxydul ab, da aber der Körper von heißer Natronlauge abgebaut wird, konnte die Reduktionswirkung auch durch die Abbauprodukte erfolgen. Mit den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose behandelt, zeigt er nur in Eisessig und Essigsäureanhydrid starkes Aufquellen, von den übrigen wurde er nicht angegriffen. Der andere Teil des ursprünglich ausgefällten Körpers wurde einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen. Er zeigte in nassem und trockenem Zustande sämtliche Eigenschaften der Acidcellulose.

Weder Häubermann, noch Bumke und Wolffenstein ist es gelungen, die Acidcellulose in aschefreiem Zustand zu erhalten. Trotz intensivstem, tagelangem Auswaschen fand Häubermann noch 2—2,5% Asche. Es zeigte sich, daß der hohe Aschegehalt auf die Behandlung mit Natronlauge zurückzuführen ist. Denn während der Aschegehalt der durch Auflösen von Xyloidin in Salzsäure erhaltenen Acidcellulose gleich der des Ausgangsmaterials war, nämlich 0,3—0,5%, stieg

er nach dem Auflösen in Natronlauge und Wieder-ausfällen der Acidcellulose trotz allem Auswaschen auf 3,2%. [A. 229.]

### Die stufenweise Verseifung von Fetten durch Schwefelsäure.

Von ADOLF GRÜN und OCTAVIAN CORELLI.

Berichtigung zu der Abhandlung  
in dieser Z. 25, 665—670 (1912).

(Eingeg. 30/4. 1912.)

Von Herrn Prof. Italo Bellucci wurden wir soeben in sehr freundlicher Weise aufmerksam gemacht, daß uns in der oben genannten Arbeit ein Rechenfehler unterlaufen ist, den wir sehr bedauern und unverzüglich richtig stellen wollen.

Wir haben bei der Berechnung des Molekulargewichtes von Tripalmitin und bei der Kontrolle dieser Rechnung immer denselben Additionsfehler gemacht, der uns veranlaßte, die Esterzahl (gleich Verseifungszahl) dieser Verbindung zu 238,3 anzugeben. Aus dieser falschen Zahl und der Verseifungszahl des Dipalmitins haben wir durch Interpolation die Esterzahl von 209,0 für ein Gemisch von 70% Dipalmitin und 30% Tripalmitin berechnet, während sie tatsächlich fast auf reines Tripalmitin stimmt. Dagegen sind in einem zweiten Reaktionsprodukt, aus dessen Esterzahl wir auf einen Gehalt von 75% Dipalmitin und 25% Tripalmitin schlossen, tatsächlich nur 15% Dipalmitin enthalten. Genauere Angaben werden wir nach eingehender Überprüfung unserer Arbeit in bezug auf die Quantität der Abbauprodukte, die man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tripalmitin und Tristearin erhält, machen. Eine solche Überprüfung erscheint uns um so nötiger, als die absoluten Mengen von Diglyceriden, die wir aus den Rohprodukten isolierten, mit dem geringeren Diglyceridgehalt der letzteren, der sich nunmehr bei der indirekten Ausbeutenbestimmung ergibt, wenig übereinstimmen. Wir glauben deshalb, daß nur die ersten Versuche so geringe Ausbeuten gaben, bei den späteren hingegen, bei denen die Rohprodukte nicht mehr analysiert, sondern direkt aufgearbeitet wurden, größere Mengen von Diglyceriden entstanden.

Durch den rechnerischen Irrtum wurden natürlich die wesentlichen Ergebnisse unserer Untersuchung nicht beeinflußt. Die Abbauprodukte sind durch Elementaranalysen, Schmelzpunktsbestimmungen, Vergleichung mit synthetischen Präparaten und Überführung in Derivate als Diglyceride charakterisiert.

Herrn Prof. Dr. I. Bellucci danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst dafür, daß er uns über den höchst bedauerlichen Irrtum aufklärte.

[A. 103.]