

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 673—688

Aufsatzteil

14. November 1913

## Über einige fettsäure Ester der Hydrocellulose und ihre Verseifung.<sup>1)</sup>

Von Dr. Ing. ALBRECHT STEIN.

Aus dem organ.-chemisch. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)  
(Eingeg. 18./9. 1913.)

### Hydrocellulose.

Die bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Cellulose entstehende Hydrocellulose ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Girard<sup>2)</sup>, Ost<sup>3)</sup>, Koerner<sup>4)</sup> und Büttner und Neuman<sup>5)</sup>, die Hydrocellulose nach dem Verfahren von Girard (Durchtränken von faseriger Cellulose mit 3—4%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, abpressen, trocknen an der Luft und erhitzen im geschlossenen Gefäß bei 70°) darstellten, fanden bei ihren Elementaranalysen, daß Hydrocellulose mehr Wasser enthält als Cellulose, also durch hydrolytischen Abbau von Cellulose entsteht. Stern<sup>6)</sup> konnte bei seinen Analysen keinen Abbau feststellen; jedoch wird ihm von Schwalbe<sup>7)</sup> entgegengehalten, daß er sein Ausgangsmaterial mit 5%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kochte, also eine andere Methode zur Darstellung seiner Hydrocellulose wählte.

Bei meinen Elementaranalysen von Hydrocellulose, die ebenfalls nach dem Verfahren von Girard dargestellt wurde, ergaben sich folgende Resultate nach dem Trocknen bei 120°:

0,1150 g Substanz:	0,1860 g CO <sub>2</sub>	entsprechend	44,11 % C
0,0869 " "	0,1408 " "	" "	44,19 " "
0,0714 " "	0,1169 " "	" "	44,65 " "

Der besseren Übersicht wegen sind in Tabelle 1 einige Kohlenwasserstoffbestimmungen von Girardscher Hydrocellulose zusammengestellt:

Tabelle 1.

Hydrocellulosen	Theorie		ge unden		Material	Name
	% C	% H	% C	% H		
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) · 2H <sub>2</sub> O	36,34	7,12	38,59	6,50	Watte	Koerner
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) · H <sub>2</sub> O	39,98	6,72	41,8	6,7	—	Girard
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	42,08	6,48				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	42,84	6,40	42,83	6,41	Watte	{ Büttner und Neuman
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	43,22	6,35				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	43,46	6,33	43,48	6,24	{ Filtrierpapier	{ Büttner und Neuman Ost
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	43,61	6,31	43,54	6,39		
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	43,73	6,30				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O	43,81	6,29				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>9</sub> · H <sub>2</sub> O	43,88	6,28	43,86	6,41	Watte	{ Büttner und Neuman
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>10</sub> · H <sub>2</sub> O	43,93	6,27				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>11</sub> · H <sub>2</sub> O	43,98	6,27				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>12</sub> · H <sub>2</sub> O	44,015	6,265				
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O	44,42	6,22	44,32	—	Watte	Stein

<sup>1)</sup> A. Stein, aus der Dissertation, Dresden 1911.

<sup>2)</sup> Girard, Ann. Chim. [5] **24**, 360 (1881).

<sup>3)</sup> Ost, Angew. Chem. **19**, 994 (1906).

<sup>4)</sup> Koerner, Dissertation, Dresden 1907, S. 34.

<sup>5)</sup> Büttner und Neuman, Angew. Chem. **21**, 2609 (1908).

<sup>6)</sup> Stern, J. Chem. Soc. **85**, 336 (1904).

<sup>7)</sup> Schwalbe, Chemie der Cellulose (1910), S. 220.

Die oben mitgeteilten Analysen zeigen, daß bei der Hydrocellulose nach Girards Verfahren elementaranalytisch eine Hydrolyse nicht unbedingt nachweisbar ist, womit jedoch ein stattgefundener hydrolytischer Abbau nicht verneint werden soll. Neuere Veröffentlichungen weisen auf ähnliche Ergebnisse hin<sup>8)</sup>.

### Hydrocelluloseester von Homologen der Essigsäure.

Zur Darstellung von Hydrocelluloseestern der Homologen der Essigsäure wurde nach den Patenten von Lederer (D. R. P. 118 538, Kl. 12o) und von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld (D. R. P. 159 524, Kl. 12o) in ein Gemisch von Säureanhydrid und konz. Schwefelsäure Hydrocellulose nach Girard eingetragen, wobei die sich steigende Temperatur durch Kühlung möglichst schnell wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde. Die Mischung wurde unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen (etwa 24 Stunden), der entstandene Celluloseester durch Eingießen in Wasser oder verd. Alkohol (1 : 1) ausgefällt, abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde zur Reinigung mit Chloroform behandelt und das Filtrat eingedunstet. Hierbei blieb gewöhnlich ein zäher, fest am Boden des Glases haftender Rückstand, der meist allmählich spröde wurde.

Tabelle 2 gibt die näheren Einzelheiten an.

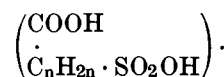
Belege für die Analysen siehe Dissertation S. 26.

Die Eigenschaften der Hydrocelluloseester von Homologen der Essigsäure sind ähnlich denjenigen der Acetylcellulosen.

Die Analysenzahlen zeigen, daß mit steigender Schwefelsäurekonzentration ein hydrolytischer Abbau der Hydrocellulose stattfindet. Vielleicht ist allerdings der gefundene Abbau nur ein scheinbarer, da nach Ost<sup>9)</sup> und Eichengrün<sup>10)</sup> die hochmolekularen Celluloseester Feuchtigkeit resp. Lösungsmittel schwer abgeben. Ferner ist zu erkennen, daß die Veresterung bis zur Triacylverbindung leicht vor sich geht, während sich einer weiteren Veresterung, wie sie Schliemann<sup>11)</sup> und später Klein<sup>12)</sup> bei ihren Untersuchungen über den acetyltischen Abbau der Cellulose hervorhoben, größerer Widerstand entgegengesetzt.

### Darstellung von Hydrocelluloseestern mittels Chloressigsäuren.

Um eine Bindung von Cellulose mit Säureanhydriden herbeizuführen, ist die Schwefelsäure das bekannteste Mittel. Ihre Wirkung beim Veresterungsprozeß ist daher auch am meisten untersucht, ob sie bei der Einwirkung des Säureanhydrids auf die Cellulose nur wasserentziehendes Mittel ist, oder ob sie die Rolle eines Katalysators spielt; ob sie im letzteren Falle eine Bindung mit der Cellulose eingeht, oder ob sie sich mit dem Säureanhydrid bindet unter Bildung von Acylschwefelsäure (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> · CO · O · SO<sub>2</sub>OH) oder Sulfofettsäure



Außer Schwefelsäure werden zur Darstellung von Estern aus Cellulose und Säureanhydriden noch die verschiedensten Mittel angewandt wie Salzsäure, andere Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäureanhydrid oder andere Mineralsäureanhydride, aromatische Sul-

<sup>8)</sup> Ost, Angew. Chem. **25**, 1996 (1912). Liebigs Ann. **398**, 313 (1913). Klein, Dissertation, Hannover (1912), S. 79—80.

<sup>9)</sup> Ost, Liebigs Ann. **398**, 323 (1913).

<sup>10)</sup> Eichengrün, Angew. Chem. **24**, 366 (1911).

<sup>11)</sup> Schliemann, Dissertation, Hannover 1910.

<sup>12)</sup> Klein, Angew. Chem. **25**, 1409 (1912).

Tabelle 2.

Nr.	Anhydrid der Säure	Menge desselben g	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Hydrocellulose g	Temp. °C.	Dauer der Reaktion	Eingegossen in	Aussehen nach dem Filtrieren	Gelöst in	Aussehen nach Verdunsten des Lösungsmittels
			ccm	g	Konzentration %							
1	Propionsäure	3,7	0,2	0,37	9	0,7	ca. 25	ca. 24 Std.	Wasser	—	{ Chloroform }	zäh, allmähl. spröde
2*)	Buttersäure	5	1	1,83	27	1	"**)	"	"	schmier., weiß	"	zäh, klebrig
3	"	6,3	0,5	0,92	13	1,5	"	"	{ verd. Alkoh. (1:1) }	körnig, weiß	"	zäh, allmähl. spröde
4	{ i-Valerian-säure }	4	0,5	0,92	18	0,7	"	7 Tage	Wasser	zäh, klebrig	Alkohol	zäh, klebrig

\*) Buttersäureanhydrid wurde zum Gemisch von Schwefelsäure und Hydrocellulose zugesetzt.

\*\*) Es wurde hier später gekühlt, sodaß die Temperatur spontan auf ca. 50–60° stieg, wodurch geringe Bräunung des Gemisches hervorgerufen wurde.

Nr.	Gefunden			Theorie									
	Smp.	% C	% Säure	[Cell · Srr] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O		[Cell · Srr] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O		[Cell · Srr] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O		[Cell · Srr] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O		[Cell · Srr] <sub>n</sub> · H <sub>2</sub> O	
				% C	% Säure	% C	% Säure	% C	% Säure	% C	% Säure	% C	% Säure
1	95	54,64	—	49,52	33,95	52,53	54,02	54,52	67,28	54,03	66,67	53,54	66,08
2	—	57,12	—	51,69	37,94	55,60	58,29	58,03	70,98	57,57	70,44	57,11	69,85
3	—	—	69,66	51,69	37,94	55,60	58,29	58,03	70,98	57,57	70,44	57,11	—
4	184	60,14	70,03	53,63	41,47	58,14	61,83	60,83	73,93	60,39	73,39	59,96	72,87

Es bedeutet Cell · Srr soviel wie Cellulose · Säurerest, also z. B. [Cell · Srr]<sub>n</sub> · H<sub>2</sub>O für Nr. 1 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub> · COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>n</sub> · H<sub>2</sub>O.

fonsäuren, insbesondere Phenolsulfonsäuren, Halogenfett-säuren, Sulfinsäuren, Zinkchlorid, saure und neutrale Sulfate, Dimethylsulfat, Ferrosulfat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat u. a. m.<sup>13)</sup> Wie weit diese Kontaktsbstanzten sich an der Reaktion beteiligen und selbst in dauernde Bindung mit der Cellulose treten, ist im einzelnen noch nicht näher bekannt. Ich habe daher einige Versuche mit Chloressigsäure ausgeführt.

Nach den Patenten 198 482, Kl. 120 und 203 642, Kl. 120 wurde in ein Gemisch von Säureanhydrid und Mono- oder Trichloressigsäure Hydrocellulose eingetragen und die Mischung unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen

oder durch Temperatursteigerung auf 50–55° die Reaktion beschleunigt. Mit fortschreitender Reaktion entstand eine klare, dicke Lösung. Beim Eingießen in Wasser oder verd. Alkohol (1 : 1) schied sich ein körniges Produkt ab. Dieses wurde mit kaltem, später mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator in Chloroform oder Pyridin gelöst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein schöner Film zurück, der nach Zerkleinerung zu Pulver untersucht wurde.

In Tabelle 3 ist alles Nähere über die Darstellung der Ester angegeben. Die gefundene Säure ist auf Essigsäure berechnet, nur bei Nr. 4 auf Buttersäure. Belege für die angegebenen Analysenresultate siehe Dissertation S. 31–33.

<sup>13)</sup> Vgl. Schwalbe, Angew. Chem. 23, 431 (1910).

Tabelle 3.

Nr.	Anhydrid der Säure	Menge desselben g	Chloressigsäure	Menge g	Konzentration der Chloressigsäure %	Hydrocellulose g	Zeit und Temperatur	Eingegossen und ausgewaschen	Lösungsmittel	Bemerkung über Filtration	Gefunden			
											% Säure	% Cl	% C	% H
1	Essigs.	10	Mono-	5	33	2	{ ca. 10 Std. 50–55° ca. 24 " 22° }	Wasser	{ Chloroform }	filtriert	47,28	—	—	—
2	Essigs.	20	Mono-	10	33	4	{ ca. 12 Std. 50–55° ca. 5 Tage 22° }	Wasser Alkohol	Chloroform	{ filtriert d. Glaswolle	33,98 32,02	2,44	46,61 46,28 46,22	6,17
										"	31,09	0,39	46,24 47,71	6,26*)
										"				
3	Essigs. Zusatz	18,5 9	Mono-Zusatz	9 3	33 30	5	{ ca. 14 Tage 25° ca. 7 Std. 55° ca. 5 " 55° }	Wasser Alkohol	Chloroform	filtr. Teil	46,08	—	—	—
										unfiltr. Teil	36,06	0,38	—	—
4	Butters.	3,5	Mono-	4,6	57	0,7	—	Wasser	Chloroform	filtriert.	43,70	—	—	—
5	Essigs.	15	Tri-	5	25	4	ca. 3 Tage 22°	{ Wasser Alkohol }	Chloroform Pyridin	filtriert	48,59	—	49,01	—
										{ filtriert d. Glaswolle	—	—	46,96	—
										unfiltriert	{ 21,55 19,69 }	0,30	46,96 46,58 46,70	{ 6,2 6,3 — }
6	Essigs.	20	Tri-	10	33	5	ca. 7 Tage 25°	{ Wasser Alkohol }	Chloroform	filtriert	52,49	2,82	—	—

\*) Vor der Analyse wurde die Substanz in einem Röhrchen unter gleichzeitiger Durchleitung von kalter, trockener Luft mehrere Stunden erhitzt, wobei die Temperatur der das Röhrchen umgebenden Luft allmählich bis ca. 180° gesteigert wurde. Die aus dem Röhrchen entweichende Luft wurde durch eine Waschflasche mit Silbernitrat geleitet. Hier schied sich ein wenig Chlorsilber aus.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Analyse sind einige theoretische Werte berechnet und in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Acetylhydrocellulosen	Theorie		
	% C	% H	% Säure
$[C_6H_9O_4(CO_2CH_3)]_n \cdot H_2O$	47,04	5,93	29,4
$[C_6H_9O_4(CO_2CH_3)]_6 \cdot H_2O$	46,35	6,00	29,0
$[C_6H_8O_3(CO_2CH_3)_2]_n \cdot H_2O$	48,76	5,73	48,8
$[C_6H_8O_3(CO_2CH_3)_2]_6 \cdot H_2O$	48,17	5,80	48,2
$[C_6H_7O_2(CO_2CH_3)_3]_n \cdot H_2O$	49,98	5,60	62,5
$[C_6H_7O_2(CO_2CH_3)_3]_6 \cdot H_2O$	49,46	5,66	61,8
Butyrylhydrocellulosen			
$[C_6H_9O_4(CO_2C_4H_9)]_n \cdot H_2O$	—	—	37,5
$[C_6H_8O_3(CO_2C_4H_9)_2]_n \cdot H_2O$	—	—	57,7
$[C_6H_7O_2(CO_2C_4H_9)_3]_n \cdot H_2O$	—	—	70,4

In einem Falle (Tab. 3, Nr. 52) wurde versucht, aus den Analysenresultaten einen Rückschluß auf das Molekulargewicht der Hydrocellulose zu ziehen. Es ergab sich, daß die Hydrocellulose etwa die Formel  $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot H_2O = C_{42}H_{72}O_{36}$  besaß; doch soll dieser Berechnung kein großer

Wert beigelegt werden, da wahrscheinlich keine einheitlichen Produkte vorlagen. Nur so viel hat sich ergeben, daß die mit Chloressigsäuren dargestellten Hydrocelluloseester kleine wechselnde Mengen Chlor chemisch gebunden enthalten.

#### Essigsäurebestimmung einiger Acetylcellulosen von unbekannter Darstellungsweise.

Einige Acetylcellulosen von unbekannter Darstellungsweise, die ich durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Geheimrat Ernst von Meyer Herrn Dr. Eichengrün verdankte, untersuchte ich auf Essigsäuregehalt. Die Ester wurden zur Reinigung in Aceton, Essigsäure oder Chloroform gelöst und bei Anwendung von Aceton oder Essigsäure als Lösungsmittel mit Wasser, bei Anwendung von Chloroform mit Alkohol und Äther im Filtrat wieder gefällt. Das Ausfällen ist dem Verdunsten des Lösungsmittels wegen der Zeitersparnis vorzuziehen; allerdings scheint ein Teil der Ester in Lösung zu bleiben, auch bilden sich keine Films. Der Essigsäuregehalt wurde zum Teil durch Umrechnen auf absolut trockene Substanz, zum Teil durch direkte Untersuchung der getrockneten Substanz bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde ermittelt durch Trocknen im Vakuum bei 80–85° bis zur Gewichtskonstanz.

Tabelle 5 enthält alle näheren Angaben.

Tabelle 5.

Nr.	Bezeichnung	Löslichkeitsangaben (nach Eichengrün)	gelöst in	ausgefällt mit	Essigsäuregehalt nach dem Trocknen im Vakuum
1	Acetylcellulose	löslich in verd. Aceton	Aceton	Wasser	$\left\{ \begin{matrix} 53,82 \\ 54,27 \end{matrix} \right\} 54,05$
2	Acetylcellulose	leicht löslich in Essigäther, Aceton	Aceton	Wasser	55,78
3	Norm. Cellulosetriacetat	löslich in Chloroform	Chloroform	Alkohol und Äther	$\left\{ \begin{matrix} 65,65 \\ 65,39 \end{matrix} \right\} 65,52$
4	Acetylcellulose (Sericoose)	löslich in verd. Essigsäure	Essigsäure	Wasser	47,56
5	Acetylcellulose (Cellit)	löslich in Aceton, Essigäther, Alkohol	Aceton	Wasser	58,13
6	Diacetat (?)	löslich in heißem Sprit	heißem Sprit	eingedunstet	55,94
7	Acetylcellulose in unveränderter Struktur	schwer löslich in Aceton	$\left\{ \begin{matrix} \text{extrahiert mit Aceton im} \\ \text{Soxhlet} \end{matrix} \right\}$	Rückstand analysiert	$\left\{ \begin{matrix} 66,45 \\ 65,58 \end{matrix} \right\} 66,02$

Belege für die Analysen siehe Dissertation S. 37.

Von den angegebenen Analysenresultaten erwecken besonders Interesse die hohen Werte 65,5 und 66,0 (Tab. 5, Nr. 3 u. 7). Sie stützen die Anschauung Schliemanns<sup>17)</sup>, daß bei jeder Spaltung des Cellulosemoleküls durch Wasseraufnahme eine Sauerstoffbrücke unter Bildung von zwei neuen Hydroxylgruppen gelöst wird und daher eine Hydrocellulose der Formel  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  nicht 3 n, sondern  $3 n + 2$  acetylierungsfähige Hydroxylgruppen besitzt.

Den nach seiner geforderten Essigsäuregehalt verschiedener acetylierter Hydrocellulosen  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  gibt Tabelle 6 an.

Tabelle 6.

n	∞	10·	6	4	3	2 (Cellobiose)
% Essigsäure	62,5	64,4	65,6	67,0	68,3	70,8

Schliemann stellte eine Reihe von Acetylcellulosen dar, deren Essigsäuregehalt sich nur im Sinne seiner Theorie erklären läßt. Auch weist er darauf hin, daß wir uns den Übergang der Bisen  $C_{12}H_{22}O_{11} = (C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$  mit  $8 = 3 \cdot 2 + 2$  Acetylgruppen schon jetzt so vorstellen.

Klein<sup>15)</sup> erklärt allerdings auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über den acetolytischen Abbau der Cellulose<sup>16)</sup> die oben angegebenen Werte 65,5 und 66,0 für zu hoch, da nach ihm Acetylcellulosen mit über 62,5%

Essigsäure völlig alkohollöslich sein müssen. Jedoch beschreiben auch Ost und Katayama<sup>17)</sup> ein Acetat mit 64,5% Essigsäure, das acetonlöslich ist.

#### Verseifung der Celluloseester nach Ost.

Zur Essigsäurebestimmung in Celluloseacetaten benutzte Ost<sup>18)</sup> die Methode der sauren Verseifung mit Schwefelsäure, indem er die Acetylcellulosen mit Schwefelsäure, die im Verhältnis von 1 : 1 verdünnt wurde, in der Kälte verseifte, die Lösung verdünnte, die abgespaltene Essigsäure im kohlenstofffreien Dampfstrom abdestillierte und durch Titration des Destillates mit  $\frac{1}{5}$ -n. Barytwasser und Phenolphthalein als Indicator den Prozentgehalt an Säure feststellte.

Während bei Acetylcellulosen eine Verdünnung von 1 Vol.  $H_2SO_4$  : 1 Vol.  $H_2O$  genügt, um eine Verseifung in 2 Tagen herbeizuführen, ist bei den Homologen der Essigsäure eine stärkere  $H_2SO_4$  notwendig, bei Butyrylcellulosen ca. 1,8 : 1, bei Valerylcellulosen ca. 3 : 1.

Vor der Wasserdampfdestillation der abgespaltenen Säuren wurden einige Vorversuche ausgeführt über das Wasser zur Dampfentwicklung, über das Verhalten von Hydrocellulose gegenüber kochender verd.  $H_2SO_4$  und über das Verhalten von Essigsäure und ihrer Homologen beim Destillieren mit Wasserdampf.

Das Wasser zur Dampfentwicklung: Da destilliertes Wasser Kohlensäure enthält, wurden zwei Ver-

<sup>14)</sup> Schliemann, Dissertation, Hannover (1910), S. 57.

<sup>15)</sup> Privatmitteilung.

<sup>16)</sup> Klein, Angew. Chem. 25, 1409 (1912).

<sup>17)</sup> Ost und Katayama, Angew. Chem. 25, 1467 (1912).

<sup>18)</sup> Ost, Angew. Chem. 19, 995 (1906).

suche angestellt, um zu sehen, mit welcher Schnelligkeit die Säure durch Kochen entfernt wird. Die Apparatur war die übliche der Dampfdestillation. Der Wasserdampf wurde in einer Kupferblase, die 4 l faßte, entwickelt, durch einen 1 l-Rundkolben, in dem während des Versuchs 100 ccm Wasser möglichst konstant erhalten wurden, geleitet und in einem mit dem Rundkolben verbundenen Liebig'schen Kühler kondensiert. Bei beiden Versuchen wurden jedesmal 3 l destilliertes Wasser in die Kupferblase eingefüllt. Der Säuregehalt des Wassers entsprach beim ersten Versuch 9,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, beim zweiten 29,4 ccm. Je 100 ccm Destillat wurden mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenolphthalein, das auch bei den Hauptversuchen als Indicator dienen sollte, titriert. Um kleinere Fehler, die etwa durch Übertitrieren hervorgerufen würden, zu vermeiden, wurden die Einzelproben vor der Titration zu dem schon titrierten Teil hinzugegossen.

Versuch I

Zeit min.	Destillat ccm (abgerundet)	$\frac{1}{10}$ -n. KOH ccm (abgerundet)
15	90	1,10
20	100	0,45
17	100	0,45
16	100	0,40
17	100	0,30
15	100	0,25
14	100	0,25

Versuch II

Zeit min.	Destillat ccm (abgerundet)	$\frac{1}{10}$ -n. KOH ccm
15	100	1,37
14	100	1,08
18	100	0,83
17	100	0,60
17	100	0,50
17	100	0,42

Selbst bei  $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen, nachdem schon über  $\frac{1}{6}$  des Wassers überdestilliert war, ließ sich mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH noch verhältnismäßig viel Säure nachweisen. Bei Zusatz von geringer Menge Kalk wurde die im Destillat nachweisbare Säuremenge bedeutend vermindert und gleich groß für gleiche Mengen Destillat, wie aus den Versuchen III und IV hervorgeht.

Versuch III

Zeit Min.	Destillat ccm (abgerund.)	$\frac{1}{10}$ -n. KOH ccm
15	100	0,12
14	100	0,12
14	100	0,09
14	100	0,10
—	100	0,10
		0,106 $\left\{ \begin{array}{l} \text{f. Durch-} \\ \text{schnitt} \end{array} \right.$

Versuch IV

Zeit Min.	Destillat ccm (abgerund.)	$\frac{1}{10}$ -n. KOH ccm
25	100	0,09
20	100	0,05
22	100	0,05
20	100	0,08
15	100	0,07
		0,07 $\left\{ \begin{array}{l} \text{f. Durch-} \\ \text{schnitt} \end{array} \right.$

Bei Versuch III kamen 2 l Wasser mit einem ursprünglichen Säuregehalt, der 18,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprach, zur Anwendung, bei Versuch IV 3 l Wasser mit einem Säuregehalt, der 23,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprach.

Aus beiden Versuchen ergibt sich als Gesamtdurchschnitt für 100 ccm Destillat 0,09 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, ein Betrag, der bei späteren Versuchen (V und VI) berücksichtigt wurde.

Das Verhalten von Hydrocellulose gegenüber kochender verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Zwei Versuche seien hier genauer angegeben; der eine wurde mit reiner Hydrocellulose, der andere mit Triacetylcellulose von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, ausgeführt.

Versuch V: 0,866 g entsprechend 0,840 g trockener Hydrocellulose wurden in einem Kölbchen mit 20 ccm verd. Schwefelsäure (1 : 1) 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann quantitativ in einen 1 l-Kolben gespült und wie bei der Wasserdampfdestillation weiterbehandelt. Das Volumen im Destillierkolben wurde möglichst konstant auf 125 ccm gehalten. Je 100 ccm Destillat wurden mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH und Phenolphthalein als Indicator titriert. Von dem erhaltenen Wert wurde der in Versuch III und IV fest-

gestellte Betrag von 0,09 ccm pro 100 ccm Destillat zur Korrektur abgezogen.

Versuch VI: 0,5204 g Triacetylcellulose [angenommene Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$ ] entsprechend 0,2928 g Cellulose ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) wurden verseift. Nach vollständiger Übertreibung der Essigsäure begann der Versuch, dessen Bedingungen dieselben wie bei Versuch V waren.

Versuch V.

De- stillat ccm	Zeit Min.	$\frac{1}{10}$ -n. KOH (korr.) ccm.
100	16	0,16
100	15	0,16
100	14	0,16
100	13	0,14
100	14	0,15
100	15	0,14
100	14	0,11
100	14	0,14
100	15	0,14
100	13	0,13
100	17	0,19
100	18	0,14
100	15	0,19
100	16	0,15
100	18	0,12
100	19	0,08
100	16	0,14
100	16	0,16
100	16	0,14
100	16	0,13

Versuch VI.

Destillat ccm	Zeit Min.	$\frac{1}{10}$ -n. KOH (korr.) ccm	Bemerkung
100	13	0,11	
100	13	0,11	
100	14	0,11	
100	12	0,11	
100	13	0,06	
400 (100)	77 (19)	0,24 (0,06)	
650 (100)	90 (14)	0,71 (0,11)	
230 (100)	40 (17)	0,34 (0,15)	
100	24	0,14	
100	17	0,11	
100	15	0,09	
100	15	0,10	
100	15	0,06	
100	19	0,11	
100	16	0,06	
250 (100)	40 (16)	0,18 (0,07)	
400 (100)	90 (22)	0,24 (0,06)	
500 (100)	67 (13)	0,25 (0,05)	
270 (100)	45 (17)	1,06 (0,39)	Volum. i. Destil- lierkolben auf ca. 50 ccm gesunken.
100	16	0,13	

Durchschnitt:

100 | 15,5 | 0,144

Durchschnitt:

100 | 16 | 0,090

1) Ausgenommen bei der Durchschnittsberechnung.

Die Angaben Ost<sup>19)</sup> werden also bestätigt, daß beim Kochen von Cellulosen oder Hydrocellulosen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter den entstehenden Zerfallprodukten Säuren enthalten sind, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, vermutlich Ameisensäure und homologe Säuren. Bei gleichem Volumen der destillierenden Flüssigkeit, d. h. bei konstanter Konzentration der Schwefelsäure, ist die Zersetzung gleichmäßig. Der Einfluß der Cellulose selbst ist daraus zu erkennen, daß bei Versuch V 1 g Substanz 0,17 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH  $\left(\frac{0,144}{0,840}\right)$ , bei Versuch VI 0,31 ccm  $\left(\frac{0,090}{0,293}\right)$  entspricht.

Verhalten der Essigsäure und ihrer Homologen bei der Destillation mit Wasserdampf: Destilliert man verdünnte, wässrige Lösungen von Substanzen, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind, bei Konstanz von Druck, Temperatur und Volumen im Destillierkolben, so geht der Prozeß mit einer bestimmten Regelmäßigkeit vor sich, und es läßt sich eine Destillationskonstante<sup>20)</sup>  $C = \frac{1}{v} \log \frac{a}{a-x}$  berechnen. Diese

Konstante ist bei einem Volumen von 150 ccm im Destillierkolben für Essigsäure  $C = 1,70$ ; für Propionsäure  $C = 3,54$ ; für Buttersäure  $C = 5,14$ ; für i-Valeriansäure  $C = 8,55$ . Sie steigt bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Destillationsflüssigkeit und fällt mit größerem Volumen im Destillierkolben. Da die Geschwindigkeit, mit der die Säuren überdestillieren, wächst mit zunehmender Destillationskonstante, so ergibt sich, daß die Homologen der Essigsäure noch schneller übergehen als diese selbst.

Die Destillation der durch Verseifung frei gewordenen Säuren und ihre Titra-

<sup>19)</sup> Ost, Angew. Chem. 19, 996 (1906).

<sup>20)</sup> Vgl. A. Stein, J. prakt. Chem. N. F. 88, 83 (1913).

tion: Da sich beim Destillationsprozeß aus der Cellulose durch die kochende Schwefelsäure flüchtige Säuren bilden, deren Menge abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure, so kann der Säuregehalt der Celluloseester leicht zu hoch ausfallen, wenn eine Korrektur unterbleibt. Ost<sup>21)</sup> und Schliemann<sup>22)</sup> destillierten bei gleichbleibendem Volumen der destillierenden Flüssigkeit 4 Stunden, in welcher Zeit bei ihren Versuchsbedingungen die Essigsäure vollständig übergetrieben wurde. Sie destillierten hierauf nochmals 4 Stunden, zogen den zweiten Titrationswert vom ersten ab und erhielten so den wahren Essigsäuregehalt.

Nach einer späteren Veröffentlichung<sup>23)</sup> ist alles in den ersten 4 Stunden Übergegangene beim Titrieren ohne Abzug in Rechnung zu ziehen, wenn das Wasser des Dampftopfs vorher ausgekocht und mit etwas Natronlauge versetzt ist, und ferner die Konzentration der Schwefelsäure entsprechend niedrig gehalten wird.

Da bei den Verseifungen der Celluloseester der Homologen der Essigsäure stärkere Konzentration als 1 : 1 angewandt wird, und ferner die organischen Säuren um so langsamer mit Wasserdampf überdestillieren, je größer das Volumen im Destillierkolben ist, so wurde bei den folgenden Versuchen von einer Korrektur nicht abgesehen; sie wurde jedoch nicht auf die Zeit, sondern auf die Menge Destillat bezogen. Einige, willkürlich aus der Reihe der Destillationen herausgegriffene Beispiele mögen alles Nähere zeigen.

### 1. Beispiel (Acetylcellulose).

Volumen der destillierenden Flüssigkeit ccm (abgerundet)	Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Zeit Min.	Ablesung an der Burette ccm	KOH ccm
150	100	6	0	15,00
150	200	13	26,90	11,90
155	100	7	28,90	2,00
155	100	7	30,00	1,10
155	100	8	30,68	0,68
155	100	6	31,22	0,54
150	100	6	31,69	0,47
150	100	7	32,03	0,34
150	100	7	32,34	0,31
150	100	7	32,58	0,24
150	100	6	32,88	0,30
155	100	21	33,12	0,24
155	100		33,40	0,28
155	100		33,64	0,24
150	100	—	33,91	0,27

0,26 i. Mittel

32,34 — 10 · 0,26 = 29,74 ccm KOH  
= 29,74 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (29,74 · 0,983).  
29,24 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 29,24 · 0,006 = 0,175 44 g Essigsäure.  
0,3931 g angewandte Substanz: also 44,63% Essigsäure.

### 2. Beispiel (Acetylcellulose).

Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Ablesung an der Burette ccm	KOH ccm
	0	
500	17,50	17,50
100	17,97	0,47
500	20,00	2,03
100	20,38	0,38
100	20,72	0,34
100	21,11	0,39
100	21,49	0,38

0,37 im Mittel

20,00 — 11 · 0,37 = 15,93 ccm KOH  
= 16,78 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH (15,93 · 1,053).  
16,78 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 0,100 68 g Essigsäure.  
0,1829 g angewandte Substanz: 55,05% Essigsäure.

<sup>21)</sup> Ost, Angew. Chem. **19**, 995 (1906).

<sup>22)</sup> Schliemann, Dissertation, Hannover 1910, S. 48.

<sup>23)</sup> Ost und Katayama, Angew. Chem. **25**, 1469 (1912).

### 3. Beispiel (Butyrylcellulose).

Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Zeit Minuten	Ablesung an der Burette ccm	KOH ( $\frac{1}{10}$ -n.) ccm
		0	
100	17	11,90	11,90
100	17	13,56	1,66
100	16	13,95	0,39
100	17	14,21	0,26
100	18	14,43	0,22
100	20	14,66	0,23
100	17	14,90	0,24
100	17	15,10	0,20
100	16	15,39	0,29
100	17	15,64	0,25

0,24 im Mittel

14,21 — 4 · 0,24 = 13,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.  
13,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 13,25 · 0,0088 = 0,116 60 g Buttersäure.  
0,2668 g angewandte Substanz; 43,70% Buttersäure.

Da Klein<sup>24)</sup> betreffs der Ausführung der Analysen einige Bedenken äußerte, so sei kurz auf folgendes hingewiesen. Für eine Analyse wurden mehrere Titrations von je 100 ccm Destillat ausgeführt, und so hätte leicht ein Fehler durch Übertitrieren entstehen können; um dies zu vermeiden, wurden die Einzelproben vor der Titration zu dem schon titrierten Teil hinzugegossen. Ob die angewandte  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge einen Vorteil vor  $\frac{1}{5}$ -n. Lauge bietet, möge dahingestellt bleiben. Barytwasser wäre wohl zweckmäßiger gewesen, weil bei Kalilauge geringe Mengen Kohlensäure vorhanden sind, die einen Farbumschlag des Phenolphthaleins unscharf machen und leicht Übertitrieren hervorrufen können. Kleinere Mengen als 1 g Substanz, wie Ost angab, liefern ebenfalls gute Werte, wenn auf konstantes Volumen der destillierenden Flüssigkeit geachtet und die Menge des Destillates zur Anbringung der Korrektur genau berücksichtigt wird.

Gr.-Mochbern bei Breslau.

[A. 197.]

## Über die Bestimmung des Säuregehaltes von Mehl, Grieß und Brot unter Berücksichtigung der Bakterien- und Enzymwirkung.

Von Dr. O. RAMMSTEDT.

(Eingeg. 27./9. 1913.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über Mais- und Maismahlprodukte<sup>1)</sup> hatte ich Säuregehaltsbestimmungen auszuführen. Von den bekannten Methoden befriedigte mich keine vollständig, weder bei Weizen und Roggen, noch bei Mais, am wenigsten die Methode von Hilger und T. Günther<sup>2)</sup>, welche auch scheinbar bei den Vff. des Artikels „Mehl und Brot“ der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel keine Gnade gefunden hat. Ferner habe ich die Methoden von Kreis-Arragon<sup>3)</sup>, Planchon<sup>4)</sup> und die von Josef Schindler<sup>5)</sup> durchgeprüft; die hierbei gesammelten Erfahrungen und Resultate mögen im folgenden mitgeteilt werden, vielleicht geben sie Veranlassung dazu, daß man sich mit diesem etwas vernachlässigten Thema der Nahrungsmittelchemie mehr beschäftigt und sich für die Festsetzung einer Einheitsmethode entschließt, deren Mangel auch von A. Beythien<sup>6)</sup> in seinem neuen „Handbuche

<sup>24)</sup> Klein, Privatmitteilung, vgl. auch <sup>15)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. öf. Chemie **19**, Heft 15, 16, 17 (1913).

<sup>2)</sup> Mitteilg. a. d. pharm. Institut Erlangen 1889, Heft II, S. 13. Vereinbarg. Heft II, S. 10. Springer, Berlin 1899.

<sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschrift 1900, 64; 1901, 304.

<sup>4)</sup> J. Pharm. Chim **20**, 299 (1889); Chem.-Ztg. **13**, Rep. S. 308 (1889).

<sup>5)</sup> Z. landwirtschaftl. Versuchswesen Österreichs **12**, 751 (1909).

<sup>6)</sup> A. Beythien, C. Hartwich, M. Klimmer, Handb. d. Nahrungsmittelunters. Tauchnitz, Leipzig, 1913, 393.