

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 673—688

Aufsatzteil

14. November 1913

Über einige fettsaure Ester der Hydrocellulose und ihre Verseifung.¹⁾

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. Girard²⁾, Ost³⁾, Koerner⁴⁾ und Büttner und Neuman⁵⁾, die Hydrocellulose nach dem Verfahren von Girard (Durchtränken von faseriger Cellulose mit 3—4%iger H_2SO_4 , 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. Stern⁶⁾ konnte bei seinen Analysen keinen Abbau feststellen; jedoch wird ihm von Schwalbe⁷⁾ entgegengehalten, daß er sein Ausgangsmaterial mit 5%iger H_2SO_4 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_2 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 funden | | Material | Name |
|----------------------------------|---------|-------|-----------|------|----------------|------------------------|
| | % C | % H | % C | % H | | |
| $(C_6H_{10}O_5) \cdot 2H_2O$ | 36,34 | 7,12 | 38,59 | 6,50 | Watte | Koerner |
| $(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$ | 39,98 | 6,72 | 41,8 | 6,7 | — | Girard |
| $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ | 42,08 | 6,48 | | | | Büttner und Neuman |
| $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$ | 42,84 | 6,40 | 42,83 | 6,41 | Watte | |
| $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot H_2O$ | 43,22 | 6,35 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_5 \cdot H_2O$ | 43,46 | 6,33 | 43,48 | 6,24 | Filtrierpapier | Büttner und Neuman Ost |
| $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ | 43,61 | 6,31 | 43,54 | 6,39 | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot H_2O$ | 43,73 | 6,30 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_8 \cdot H_2O$ | 43,81 | 6,29 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_9 \cdot H_2O$ | 43,88 | 6,28 | 43,86 | 6,41 | Watte | Büttner und Neuman |
| $(C_6H_{10}O_5)_{10} \cdot H_2O$ | 43,93 | 6,27 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_{11} \cdot H_2O$ | 43,98 | 6,27 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_{12} \cdot H_2O$ | 44,015 | 6,265 | | | | |
| $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$ | 44,42 | 6,22 | 44,32 | — | Watte | Stein |

¹⁾ A. Stein, aus der Dissertation, Dresden 1911.²⁾ Girard, Ann. Chim. [5] 24, 360 (1881).³⁾ Ost, Angew. Chem. 19, 994 (1906).⁴⁾ Koerner, Dissertation, Dresden 1907, S. 34.⁵⁾ Büttner und Neuman, Angew. Chem. 21, 2609 (1908).⁶⁾ Stern, J. Chem. Soc. 85, 336 (1904).⁷⁾ Schwalbe, Chemie der Cellulose (1910), S. 220.

Die oben mitgeteilten Analysen zeigen, daß bei der Hydrocellulose nach Girard's Verfahren elementaranalytisch eine Hydrolyse nicht unbedingt nachweisbar ist, womit jedoch ein stattgefunder hydrolytischer Abbau nicht verneint werden soll. Neuere Veröffentlichungen weisen auf ähnliche Ergebnisse hin⁸⁾.

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 Säureanhidrid und konz. Schwefelsäure Hydrocellulose nach Girard eingetragen, wobei die sich steigernde 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.

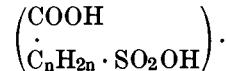
Belege für die Analysen siehe Dissertation S. 26.

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 Ost⁹⁾ und Eichengrün¹⁰⁾ 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 Schleemann¹¹⁾ und später Klein¹²⁾ bei ihren Untersuchungen über den acetolytischen Abbau der Cellulose hervorheben, größerer Widerstand entgegengesetzt.

Darstellung von Hydrocelluloseestern mittels Chloressigsäuren.

Um eine Bindung von Cellulose mit Säureanhidriden herbeizuführen, ist die Schwefelsäure das bekannteste Mittel. Ihre Wirkung beim Veresterungsprozeß ist daher auch am meisten untersucht, ob sie bei der Einwirkung des Säureanhidrids 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 Säureanhidrid bindet unter Bildung von Acylschwefelsäure ($C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot O \cdot SO_2OH$) oder Sulfofettsäure



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

⁸⁾ Ost, Angew. Chem. 25, 1996 (1912). Liebigs Ann. 398, 313 (1913). Klein, Dissertation, Hannover (1912), S. 79—80.⁹⁾ Ost, Liebigs Ann. 398, 323 (1913).¹⁰⁾ Eichengrün, Angew. Chem. 24, 366 (1911).¹¹⁾ Schleemann, Dissertation, Hannover 1910.¹²⁾ Klein, Angew. Chem. 25, 1409 (1912).

Tabelle 2.

| Nr. | Anhydrid der Säure | Menge derselben g | H ₂ SO ₄ | | | Hydro-cellulose g | Temp. °C. | Dauer der Reaktion | Eingegossen in | Aussehen nach dem Filtrieren | Gelöst in | Aussehen nach Verdunsten des Lösungsmittels |
|-----|---------------------|-------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|-----------|--------------------|---------------------------|------------------------------|--------------|---|
| | | | cem | 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 | “**)“ | “ | schräg., weiß | “ | “ | zäh, klebrig |
| 3 | “ | 6,3 | 0,5 | 0,92 | 13 | 1,5 | “ | “ | {verd. Alkohol.} (1:1) | “ | “ | 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] _n · H ₂ O | [Cell · Srr] _n · H ₂ O | [Cell · Srr] _n · H ₂ O | [Cell · Srr] _n · H ₂ O | [Cell · Srr] _n · H ₂ O | % C | % Säure | % C | % Säure | |
| | | % C | % Säure | % 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]_n · H₂O für Nr. 1 [C₆H₅O₅ · COC₂H₅]_n · H₂O.

fonsäuren, insbesondere Phenolsulfonsäuren, Halogenfettsäuren, Sulfinsäuren, Zinkchlorid, saure und neutrale Sulfate, Dimethylsulfat, Ferrosulfat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat u. a. m.¹³⁾. Wie weit diese Kontaktsubstanzen sich an der Reaktion beteiligen und selbst in dauernde Bindung mit der Cellulose treten, ist im einzelnen noch nicht näher bekannt. Ich habe dahereinige Versuche mit Chloressigsäure ausgeführt.

Nach den Patenten 198 482, Kl. 12o und 203 642, Kl. 12o 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.

Tabelle 3.

| Nr. | Anhydrid der Säure | Menge derselben g | Chlor-essigsäure g | Menge | Konzentration der Chloressigsäure % | Hydro-cellulose 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 {Glaswolle} | filtriert d. „ | 33,98 32,02 | 2,44 0,39 | 46,61 46,28 46,22 46,24 47,71 | 6,17 — — — 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 unfiltr. Teil | 46,08 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 filtriert d. unfiltriert | 48,59 — (21,55 19,69) | — — 0,30 | 49,01 46,96 46,96 46,53 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 |
| $[C_6H_9O_4(CO_2CH_3)_3]_n \cdot H_2O$ | 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 | | | |
| $[C_6H_9O_4(CO_2C_3H_7)]_6 \cdot H_2O$ | — | — | 37,5 |
| $[C_6H_8O_3(CO_2C_3H_7)]_6 \cdot H_2O$ | — | — | 57,7 |
| $[C_6H_7O_2(CO_2C_3H_7)]_6 \cdot H_2O$ | — | — | 70,4 |

In einem Falle (Tab. 3, Nr. 2) 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 verdanke, 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 Filme. 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 | $\{53,82\} 54,05$ $\{54,27\}$ |
| 2 | Acetylcellulose | leicht löslich in Essigäther, Aceton | Aceton | Wasser | 55,78 |
| 3 | Norm. Cellulosetriacetat | löslich in Chloroform | Chloroform | Alkohol und Äther | $\{65,65\} 65,52$ $\{65,39\}$ |
| 4 | Acetylcellulose (Sericose) | 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 | {extrahiert mit Aceton im Soxhlet} | Rückstand analysiert | $\{66,45\} 66,02$ $\{65,58\}$ |

Belege für die Analysen siehe Dissertation S. 37.

Von den angegebenen Analysenresultaten erwecken besonderes Interesse die hohen Werte 65,5 und 66,0 (Tab. 5, Nr. 3 u. 7). Sie stützen die Anschauung Schleimanns¹⁷⁾, daß bei jeder Spaltung des Cellulosemoleküls durch Wasser- aufnahme 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 (Cellulobiose) |
|--------------|------|------|------|------|------|------------------|
| % Essigsäure | 62,5 | 64,4 | 65,6 | 67,0 | 68,3 | 70,8 |

Schleimann 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 Biosen $C_{12}H_{22}O_{11} = (C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$ mit $8 = 3 \cdot 2 + 2$ Acetylgruppen schon jetzt so vorstellen.

Klein¹⁵⁾ erklärt allerdings auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über den acetolytischen Abbau der Cellulose¹⁶⁾ 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 Katayama¹⁷⁾ ein Acetat mit 64,5% Essigsäure, das acetonlöslich ist.

Verseifung der Celluloseester nach Ost.

Zur Essigsäurebestimmung in Celluloseacetaten benutzte Ost¹⁸⁾ 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 kohlensäurefreien Dampfstrom abdestillierte und durch Titration des Destillates mit $1/5$ -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-

¹⁴⁾ Schleimann, Dissertation, Hannover (1910), S. 57.

¹⁵⁾ Privatmitteilung.

¹⁶⁾ Klein, Angew. Chem. 25, 1409 (1912).

¹⁷⁾ Ost und Katayama, Angew. Chem. 25, 1467 (1912).

¹⁸⁾ 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 Liebigschen 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 |
| $\frac{0,106}{\text{I. Durch-}} \frac{\text{schnitt}}$ | | |

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 |
| $\frac{0,07}{\text{I. Durch-}} \frac{\text{schnitt}}$ | | |

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 H_2SO_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 Körbchen 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 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$] 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.

| Destillat ccm | Zeit Min. | $\frac{1}{10}$ -n. KOH (korrig.) ccm | Destillat ccm | Zeit Min. | $\frac{1}{10}$ -n. KOH (korrig.) ccm | Bemerkung |
|----------------------|--------------|--|----------------------|--------------|--|---|
| 100 | 16 | 0,16 | 100 | 13 | 0,11 | |
| 100 | 15 | 0,16 | 100 | 13 | 0,11 | |
| 100 | 14 | 0,16 | 100 | 14 | 0,11 | |
| 100 | 13 | 0,14 | 100 | 12 | 0,11 | |
| 100 | 14 | 0,15 | 100 | 13 | 0,06 | |
| 100 | 15 | 0,14 | 400 (100) | 77 (19) | 0,24 (0,06) | |
| 100 | 14 | 0,11 | 650 (100) | 90 (14) | 0,71 (0,11) | |
| 100 | 14 | 0,14 | 230 (100) | 40 (17) | 0,34 (0,15) | |
| 100 | 15 | 0,14 | 100 | 24 | 0,14 | |
| 100 | 13 | 0,13 | 100 | 17 | 0,11 | |
| 100 | 17 | 0,19 | 100 | 15 | 0,09 | |
| 100 | 18 | 0,14 | 100 | 15 | 0,10 | |
| 100 | 15 | 0,19 | 100 | 15 | 0,06 | |
| 100 | 16 | 0,15 | 100 | 19 | 0,11 | |
| 100 | 18 | 0,12 | 100 | 16 | 0,06 | |
| 100 | 19 | 0,08 | 250 (100) | 40 (16) | 0,18 (0,07) | |
| 100 | 16 | 0,14 | 400 (100) | 90 (22) | 0,24 (0,06) | |
| 100 | 16 | 0,16 | 500 (100) | 67 (13) | 0,25 (0,05) | |
| 100 | 16 | 0,14 | 270 (100) | 45 (17) | 1,06 (0,39) ¹⁾ | Volum. i. Destillierkolben auf ca. 50 ccm gesunken. |
| 100 | 16 | 0,13 | | | | |
| Durchschnitt: | | | Durchschnitt: | | | |
| 100 | 15,5 | 0,144 | 100 | 16 | 0,090 | |

1) Ausgenommen bei der Durchschnittsberechnung.

Die Angaben Ost¹⁹⁾ werden also bestätigt, daß beim Kochen von Cellulosen oder Hydrocellulosen mit verd. H_2SO_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 ($\frac{0,144}{0,840}$), bei Versuch VI 0,31 ccm ($\frac{0,090}{0,293}$) 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 Destillationskonstante²⁰⁾ $C = \frac{1}{v} \log \frac{a}{a-x}$ 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 H_2SO_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 freigewordenen Säuren und ihre Titra-

¹⁹⁾ Ost, Angew. Chem. **19**, 996 (1906).

²⁰⁾ 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 Korrektion unterbleibt. O s t²¹⁾ und S c h l i e m a n n²²⁾ 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 Veröffentlichung²³⁾ 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 Korrektion 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. | Ableseung an der Bürette ccm | KOH ccm |
|--|--|-----------|------------------------------|---------|
| 150 | 100 | 6 | 0 | |
| 150 | 200 | 13 | 15,00 | 15,00 |
| | 100 | 7 | 26,90 | 11,90 |
| 155 | 100 | 7 | 28,90 | 2,00 |
| | 100 | 8 | 30,00 | 1,10 |
| | 100 | 6 | 30,68 | 0,68 |
| 150 | 100 | 6 | 31,22 | 0,54 |
| | 100 | 7 | 31,69 | 0,47 |
| 150 | 100 | 7 | 32,03 | 0,34 |
| | 100 | 7 | 32,34 | 0,31 |
| | 100 | 6 | 32,58 | 0,24 |
| 155 | 100 | 21 | 32,88 | 0,30 |
| | 100 | 21 | 33,12 | 0,24 |
| | 100 | 21 | 33,40 | 0,28 |
| | 100 | 21 | 33,64 | 0,24 |
| 150 | 100 | — | 33,91 | 0,27 |

$$32,34 - 10 \cdot 0,26 = 29,74 \text{ ccm KOH}$$

$$= 29,24 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. KOH} (29,74 \cdot 0,983)$$

29,24 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KOH}$ entsprechen $29,24 \cdot 0,006 = 0,175$ 44 g Essigsäure.

0,3931 g angewandte Substanz: also 44,63% Essigsäure.

2. Beispiel (Acetylcellulose).

| Volumen des Destillates ccm (abgerundet) | Ableseung an der Bürette ccm | KOH ccm |
|--|------------------------------|---------|
| 500 | 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 |

$$20,00 - 11 \cdot 0,37 = 15,93 \text{ ccm KOH}$$

$$= 16,78 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. KOH} (15,93 \cdot 0,953)$$

16,78 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KOH}$ entsprechen 0,100 68 g Essigsäure.

0,1829 g angewandte Substanz: 55,05% Essigsäure.

²¹⁾ O s t, Angew. Chem. **19**, 995 (1906).

²²⁾ S c h l i e m a n n, Dissertation, Hannover 1910, S. 48.

²³⁾ O s t und K a t a y a m a, Angew. Chem. **25**, 1469 (1912).

3. Beispiel (Butyrylcellulose).

| Volumen des Destillates ccm (abgerundet) | Zeit Minuten | Ableseung an der Bürette ccm | KOH $\frac{1}{10}\text{-n.}$ ccm |
|--|--------------|------------------------------|----------------------------------|
| 100 | 17 | 0 | |
| 100 | 17 | 11,90 | 11,90 |
| 100 | 16 | 13,56 | 1,66 |
| 100 | 17 | 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 |

$$14,21 - 4 \cdot 0,24 = 13,25 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n. KOH.}$$

13,25 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KOH}$ entsprechen $13,25 \cdot 0,0088 = 0,116$ 60 g Buttersäure.

0,2668 g angewandte Substanz; 43,70% Buttersäure.

Da K l e i n²⁴⁾ betreffs der Ausführung der Analysen einige Bedenken äußerte, so sei kurz auf folgendes hingewiesen. Für eine Analyse wurden mehrere Titrationen 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 $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Lauge einen Vorteil vor $\frac{1}{5}\text{-n.}$ Lauge bietet, möge dahingestellt bleiben. Barytwasser wäre wohl zweckmäßiger gewesen, weil bei Kalilauge geringe Mengen Kohlensäure vorhanden sind, die einen Farbenumschlag des Phenolphthaleins unscharf machen und leicht Übertitrieren hervorrufen können. Kleinere Mengen als 1 g Substanz, wie O s t angab, liefern ebenfalls gute Werte, wenn auf konstantes Volumen der destillierenden Flüssigkeit geachtet und die Menge des Destillates zur Anbringung der Korrektion 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. R A M M S T E D T.

(Eingeg. 27.9. 1913.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über Mais- und Maismahlprodukte¹⁾ 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 H i l g e r und T. G ü n t h e r²⁾, 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 K r e i s - A r r a g o n³⁾, P l a n c h o n⁴⁾ und die von J o s e f S c h i n d l e r⁵⁾ 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. B e y t h i e n⁶⁾ in seinem neuen „Handbuche

²⁴⁾ K l e i n, Privatmitteilung, vgl. auch ¹⁵⁾.

¹⁾ Z. öff. Chemie **19**, Heft 15, 16, 17 (1913).

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

³⁾ Schweiz. Wochenschrift 1900, 64; 1901, 304.

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

⁵⁾ Z. landwirtschaftl. Versuchswesen Österreichs **12**, 751 (1909).

⁶⁾ A. B e y t h i e n, C. H a r t w i c h, M. K l i m m e r, Handb. d. Nahrungsmittelunters. Tauchnitz, Leipzig, 1913, 393.