

Ueber die Veresterung der Alkalicellulose. I.

VON

G. Kita, T. Mazume, T. Nakashima
und I. Sakrada.

(Eingegangen am 15. April 1926)

Die Veresterung der Alkalicellulose ist von verschiedenen Forschern¹ studiert worden. Bei all diesen Untersuchungen, bei denen es sich aber stets um Veresterung mit Benzoesäurechlorid handelte, war, die Versuche Viewegs ausgenommen, das Ziel die Gewinnung höher veresterter Produkte. Vieweg und Ost hatten sich die Aufgabe gestellt, die Beziehungen zwischen der Alkaliaufnahme der Alkalicellulose und dem Veresterungsgrad festzustellen. Die Resultate dieser Arbeiten finden sich in unserer früheren Mitteilung² angegeben. Wir haben nun in der vorliegenden Arbeit ähnlich wie diese Forscher Versuche mit höheren Fettsäuren angestellt und dabei gefunden, dass Alkalicellulose, die gleichviel sogenannten gebundenen Alkalis enthält, auch Ester mit gleicher Säuremenge ergibt, falls gegen die Gesamtmenge des Alkalis genügend Säurechlorid vorhanden ist, indem bei der Veresterung der mit Alkalilauge von verschiedener Konzentration hergestellten Alkalicellulose mit Fettsäurechlorid die veresterte Säuremenge von der Konzentration der Alkalilauge abhängt und sich die Kurve der gebundenen Säuremenge wie die der Aufnahme des Alkalis nach Vieweg verhält. Seitdem haben wir immer wieder die Bedingungen der Veresterung näher untersucht und durch Vergleichung mit den Fällen des Benzoesäure- bzw. Naphthensäurechlorides gefunden, dass zum Nachweise der gebundenen Alkalimenge Fettsäurechlorid am geeignetsten ist.

-
1. Cross und Bevan, Ber., 1901, **34**, 1514; O. Hauser und Muschner, Z. ang. Chem., 1913, **26**, 137; Briggs, Z. ang. Chem., 1913, **26**, 255; H. Ost und F. Klein, Z. ang. Chem., 1913, **26**, 437; W. Vieweg, Ber., 1907, **40**, 3876.
 2. Diese Zeitschrift, 1925, **4**, 29.

EXPERIMENTELLER TEIL.

ROHMATERIALIEN.

Wie bei den früheren Mitteilungen wurden folgende Rohmaterialien verwendet:

Stearinsäurechlorid.

Naphtensäurechlorid aus Fraktion 5, Säurezahl der Naphtensäure 199, mittleres Molekulargewicht dieser Säure 281, Verseifungszahl des Chlorides 375.

Benzoessäurechlorid (Kahlbaum).

Alkalicellulose. 1 g Baumwollpapier wurde in 25 g Alkalilauge getränkt und abgepresst.

Käufliches Benzol.

VERESTERUNG UND ANALYSE.

In den vorliegenden Versuchsreihen wurde die Veresterung, wenn nichts anderes angegeben, in folgender Weise ausgeführt:

Alkalicellulose aus 1 g Cellulose wird mit 5–6 g Säurechlorid in 20 ccm Benzol in einem Kolben verschlossen und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsprodukt wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, nochmals mit Alkohol im Soxhlet erschöpfend ausgezogen, im Dampfschrank getrocknet und zuletzt über 2 Stunden im Luftthermostat bei 105° getrocknet. Die Analyse der Fettsäure- und der Naphtensäureester wurde wie immer mit 0.5 g Probe und 25 ccm 0.5 n alkoholischer Lauge ausgeführt. Benzoessäureester genau nach Ost.

1. Einfluss der Reinheit des Fettsäurechlorides.

Fettsäurechlorid wird durch Feuchtigkeit leicht zersetzt, und daher ist es vorzuziehen, es gleich nach der Herstellung zu verwenden. Der Einfluss der kleinen Menge $POCl_3$ und HCl , die bei der Herstellung gebildet und im Vakuum verdunstet wird, wurde wie folgt untersucht.

Versuch A.

Stearinsäure und PCl_5 wurden in gleichem Molekularverhältnis hin-

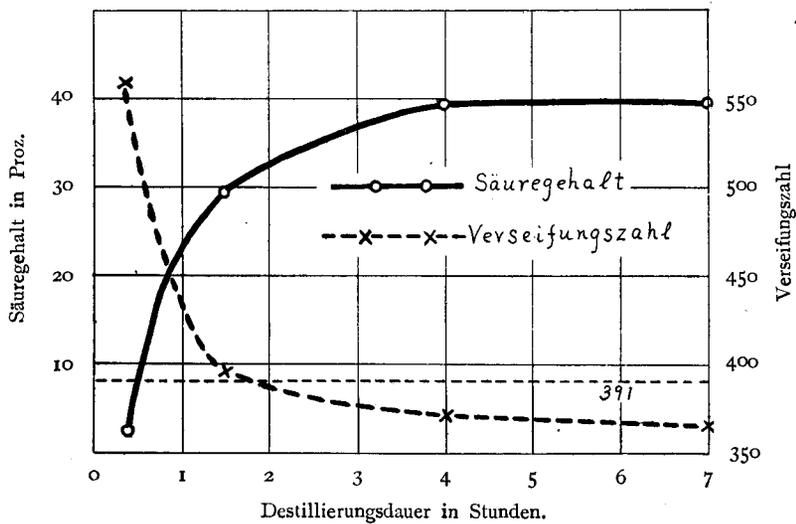
reichend gemischt und nach der Reaktion eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad unter 25 mm Druck $POCl_3$ und HCl durch übermässig lange Zeit abdestilliert. Während dieser Zeit wurden von Zeit zu Zeit Proben herausgenommen, ihre Verseifungszahl bestimmt und zur Veresterung verwendet. Das Resultat ist in Tabelle 1 und Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. (Versuch A)

4 g Cellulose wurde mit 20 vol. %iger Lauge behandelt. Nach dem Abpressen wurden 12 g Alkalicellulose erzielt, die in 4 Einzelmengen verwendet wurde. 5 g Säurechlorid.

Nr. des Versuchs.	1	2	3	4
Destillierungsdauer in St.	1/3	1.5	4	7
Vers. Z. des Chlorides	559	397	372	367
Ausbeute des Esters in g	1	1.3	1.4	1.4
Analyse:				
Probe in g	0.5012	0.5176	0.5538	0.5172
Säuregehalt in g	0.0112	0.1550	0.2200	0.2034
Säuregehalt in Proz.	2.23	29.94	39.72	39.31

Abb. I.



Ist die Verseifungszahl des Chlorides unter die berechnete Zahl 391 gefallen und sind $POCl_3$ und HCl nicht mehr vorhanden, so ist die Veresterung genügend fortgeschritten, und man gewinnt dasselbe Produkt. Dagegen wirkt eine kleine Menge von $POCl_3$ und HCl auf die Veresterung störend ein. Dieser störende Einfluss nimmt mit der Menge dieser Stoffe enorm zu.

2. Einfluss von überschüssiger Alkalimenge.

Dieser Einfluss wurde schon in der früheren Mitteilung angegeben, hier aber nochmals genauer untersucht.

Versuch B.

Alkalicellulose aus 1 g Cellulose wurde im verschiedenen Grade abgepresst und in verschliessbarem Kolben 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur veraltert und der Veresterung überlassen. Das Resultat ist in Tabelle 2 und Abb. 2 angegeben.

Tabelle 2. (Versuch B)

Je 1 g Cellulose, Konzentration der Lauge 20 vol. %ig. Je 6 g Säurechlorid mit V. Z. 336.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4
Abgepresste Alk. Cell. in g	2.6	2.7	3.6	5.5
Ausbeute des Esters in g	1.35	1.35	1.4	1.4
Analyse:				
Probe in g	0.4568	0.4959	0.5406	0.4940
Säuregehalt in g	0.1384	0.1602	0.1829	0.1412
Säuregehalt in Proz.	30.37	32.32	33.83	28.59

Versuch C.

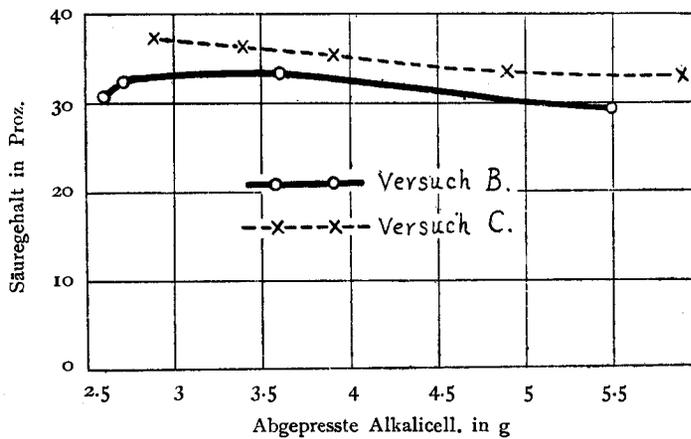
Anstatt die Alkalicellulose in verschiedenem Grade abzuessen, wurde der gleichartig gepressten Alkalicellulose Lauge in verschiedener Menge zugesetzt und nach der Alterung über Nacht wurde die Veresterung ausgeführt. Das Resultat ist in Tabelle 3 und Abb. 2 angegeben.

Tabelle 3. (Versuch C)

5 g Cellulose, 14 g abgepresste Alkalicellulose, in 5 Einzelmengen verteilt, Konzentration der Lauge 20 vol. %ig. 6 g Säurechlorid mit V. Z. 368.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Zugesetzte Lauge in ccm	0	0.5	1	2	3
Ausbeute des Esters in g	1.3	1.4	1.4	1.4	1.3
Analyse:					
Probe in g	0.4462	0.5024	0.4644	0.4052	0.4898
Säuregehalt in g	0.1680	0.1848	0.1680	0.1368	0.1620
Säuregehalt in Proz.	37.65	36.79	36.17	33.76	33.08

Abb. II.



Versuch B und C zeigen, dass überschüssiges Alkali die gebundene Säuremenge verringert und zwar nur ein wenig, so dass der Einfluss für die Praxis kaum von Bedeutung ist.

3. Einfluss der Menge des Säurechlorides.

Dieser Einfluss wurde auch hier nochmals näher untersucht.

Versuch D.

Mit verschiedenen Mengen von Chlorid wurde die Veresterung ausgeführt. Das Resultat ist in Tabelle 4 und Abb. 3 angegeben.

Tabelle 4. (Versuch D)

6 g Cellulose, 17 g abgepresste Alkalicellulose, auf 6 Portionen verteilt, Konzentration der Lauge 20 vol. %ig.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6
Säurechlorid in g	0.5	1	3	6	9	15
Analyse:						
Probe in g	0.4600	0.5298	0.4926	0.5388	0.4982	0.5338
Säuregehalt in g	0.0037	0.0262	0.1034	0.1166	0.1152	0.1548
Säuregehalt in Proz.	0.74	4.94	20.99	21.64	23.13	28.94

Wie in der früheren Mitteilung angegeben, fällt die Veresterung unvollkommen aus, falls zu wenig Chlorid vorhanden ist. Ist es jedoch den Alkalien gegenüber in genügender Menge vorhanden, so ist der Säuregehalt in den Estern immer derselbe; so ist es der Fall in diesem Beispiel für 3–9 g Säurechlorid. Für 15 g Säurechlorid ist der Säuregehalt im Ester jedoch höher. Die Ursache ist vielleicht in der Depolymerisation der Cellulose in konzentrierter Chloridlösung zu suchen, weil das Säurechlorid immer in 20 ccm Benzol gelöst worden war. In dem folgenden Versuche wurde Säurechlorid als 30 %ige Benzollösung verwendet, und hier wurde selbst mit 15 g Säurechlorid ein Ester von demselben Säuregehalt wie bei Verwendung von 3–9 g Säurechlorid erzielt. Diese Tatsache spricht für die Richtigkeit der obigen Anschauung.

Versuch E.

Das Resultat ist in Tabelle 5 und Abb. 3 angegeben.

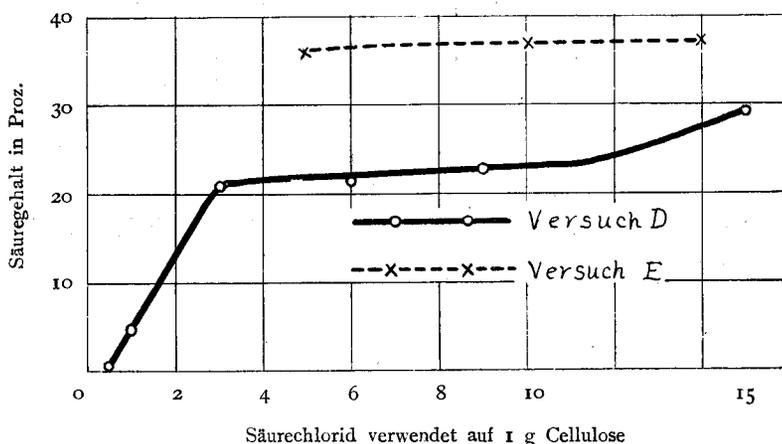
Tabelle 5. (Versuch E)

3 g Cellulose, 8.5 g abgepresste Alkalicellulose auf 3 Portionen verteilt. Konzentration der Lauge 20 vol. %ig. V. Z. des Säurechlorides 375.

Nr. des Versuchs	1	2	3
Säurechlorid in g	5	10	15
Ausbeute in g	1.5	1.5	1.5

Nr. des Versuchs	1	2	3
Analyse:			
Probe in g	0.4958	0.4910	0.4386
Säuregehalt in g	0.1780	0.1826	0.1654
Säuregehalt in Proz.	35.90	37.19	37.71

Abb. III.



4. Einfluss der Temperatur bei der Herstellung von Alkalicellulose.

Um den Einfluss der Temperatur beim Einlegen der Cellulose in Alkalilauge zu ermitteln, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch F.

In die Lauge wurde bei einer bestimmten Temperatur Cellulose gebracht und bei der betreffenden Temperatur 24 Stunden lang aufbewahrt, bei Zimmertemperatur überschüssiges Alkali abgepresst und wieder vor der Veresterung bei der anfänglichen Temperatur 1 Stunde lang aufbewahrt. Das Resultat ist in Tabelle 6 und Abb. 4 angegeben.

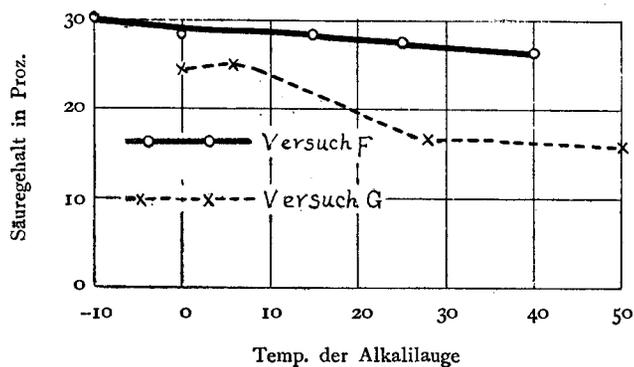
Tabelle 6. (Versuch F)

Je 1 g Cellulose, Konzentration der Alkalilauge 20 vol. %ig, V. Z. des Säurechlorides 366.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Temperatur °C	40±1°	25±1°	15±1°	0±1°	-10±2°
Abgepresste Alkalicellulose in g	2.3	2.3	2.4	2.5	2.7
Ausbeute in g	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Analyse:					
Probe in g	0.4707	0.6166	0.5352	0.5286	0.5018
Säuregehalt in g	0.1258	0.1702	0.1524	0.1506	0.1532
Säuregehalt in Proz.	26.73	27.60	28.46	28.49	30.54

Mit dem Fallen der Temperatur nimmt der Säuregehalt zu. Doch ist die Veränderung nur sehr gering.

Abb. IV.



Versuch G.

Der gleiche Versuch wie F. wurde mit 15 vol. %iger Lauge angestellt, von welcher Konzentration an die Alkaliaufnahme für ein gewisses Konzentrationsintervall hindurch konstant bleibt. (Vergleiche Versuch 8) Das Resultat ist in Tabelle 7 und Abb. 4 angegeben.

Tabelle 7. (Versuch G)

Je 1 g Cellulose, Konzentration der Alkalilauge 15 vol. %ig. Je 6 g Säurechlorid, V. Z. des Säurechlorides 398.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4
Temperatur °C	0±1°	6±1°	28±2°	50±2°
Abgepresste Alkalicellulose in g	2.7	2.7	2.2	2.3
Ausbeute in g	1.4	1.4	1.2	1.2
Analyse:				
Probe in g	0.5896	0.6338	0.4588	0.5322
Säuregehalt in g	0.1442	0.1608	0.0754	0.0838
Säuregehalt in Proz.	24.46	25.37	16.44	15.67

Im Transitionsunkt ist hier der Einfluss der Temperatur ziemlich hoch. Es ergibt sich also, dass der Einfluss der Temperatur beim Einlegen auf die Veresterung nur sehr gering ist, während er beim Transitionsunkt der Alkaliaufnahme sehr deutlich in Erscheinung tritt.

5. Einfluss der Temperatur bei der Veresterung.

Im vorhergehenden Versuche wurde der Einfluss der Temperatur bei der Herstellung der Alkalicellulose untersucht. Hier wurde der Einfluss der Temperatur bei der Veresterung studiert.

Versuch H.

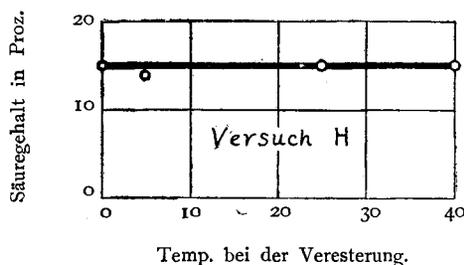
In der folgenden Tabelle ist die Veresterung 24 Stunden hindurch bei verschiedener Temperatur ausgeführt. Dabei wurde bemerkt, dass beim Beginn der Reaktion die Temperatur zeitweilig ansteigt. Wie Tabelle 8 und Abb. 5 zeigen, hat die Temperatur auf den Säuregehalt keinen Einfluss.

Tabelle 8. (Versuch H)

4 g Cellulose, 11 g abgepresste Alkalicellulose auf 4 Portionen verteilt, Konzentration der Alkalilauge 20 vol. %ig, je 6 g Säurechlorid, V.Z. des Säurechlorids 404.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4
Temperatur °C	$0 \pm 1^\circ$	$6 \pm 1^\circ$	$25 \pm 1^\circ$	$40 \pm 1^\circ$
Ausbeute in g	1.2	1.3	1.3	1.1
Analyse:				
Probe in g	0.5476	0.5859	0.4754	0.4632
Säuregehalt in g	0.0816	0.0804	0.0726	0.0700
Säuregehalt in Proz.	14.87	13.75	15.27	15.11

Abb. V.



Dass in diesem Versuch der Säuregehalt der Ester im allgemeinen niedrig ist, ist wahrscheinlich eine Folge einer Beimengung des Säurechlorids, worauf die Verseifungszahl hindeutet. Die Ursache der geringen Ausbeute des Versuchs 4 dürfte auch hier wieder in der bei höherer Temperatur zustande kommenden Depolymerisation zu suchen sein.

6. Einfluss der Alterung der Alkalicellulose.

Um den Einfluss der Alterung der Alkalicellulose kennen zu lernen, wurde der folgende Versuch angestellt.

Versuch I.

Cellulose wurde 24 Stunden lang in Alkalilauge eingelegt und nach

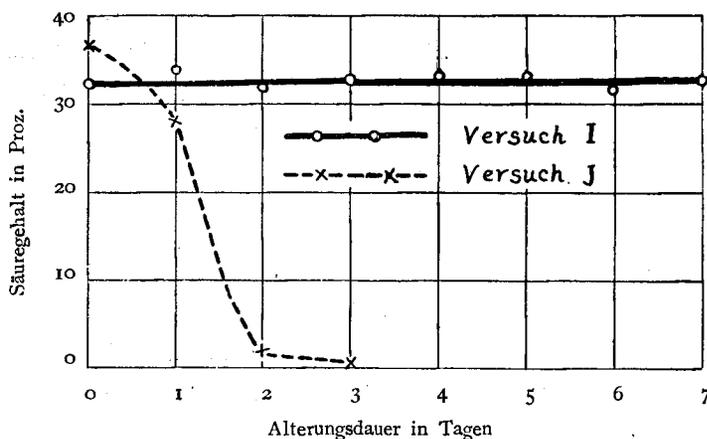
dem Abpressen in Kolben mit Gummistopfen verschlossen, 1-7 Tage so aufbewahrt und verestert. Wie Tabelle 9 und Abb. 6 zeigen, hat die Alterung der Alkalicellulose auf den Säuregehalt des Esters keinen Einfluss, sodass man schliessen darf, dass die gebundene Alkalimenge in der Alkalicellulose während der Alterung nicht verändert wird.

Tabelle 9. (Versuch I)

Je 1 g Cellulose, 2.7 g abgepresste Alkalicellulose, je 6 g Säurechlorid, V. Z. des Säurechlorids 369.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8
Alterungsdauer in Tag.	7	6	5	4	3	2	1	0
Ausbeute in g	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Analyse:								
Probe in g	0.4970	0.5034	0.4246	0.4548	0.5002	0.4922	0.5302	0.5376
Säuregehalt in g	0.1576	0.1708	0.1356	0.1488	0.1664	0.1632	0.1666	0.1740
Säuregehalt in %	32.11	33.92	31.93	32.72	33.27	33.15	31.42	32.36

Abb. VI.



7. Einfluss des Trocknens der Alkalicellulose.

Ueber diesen Einfluss ist schon früher berichtet worden, er ist hier aber nochmals studiert worden.

Versuch J.

Abgepresste Alkalicellulose wurde in Wasserstoffatmosphäre im Exsiccator mit $CaCl_2$ getrocknet, welcher Prozess 4 Tage in Anspruch nahm. Die Veresterung wurde wie gewöhnlich vorgenommen. Das Resultat ist in Tabelle 10 und Abb. 6 angegeben.

Tabelle 10. (Versuch J)

Je 1 g Cellulose, Konzentration der Alkalilauge 20 vol. %ig, je 6 g Säurechlorid, V. Z. des Säurechlorids 374.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4
Abgepresste Alkalicell. in g	2.9	2.9	2.9	2.9
Trocknungsdauer in Tagen	3	2	1	0
Getrocknete Alkalicell. in g	1.4	1.7	1.9	2.8
Ausbeute in g	1	1.2	1.4	1.5
Analyse:				
Probe in g	0.4626	0.5156	0.4984	0.4810
Säuregehalt in g	0.0020	0.0084	0.1396	0.1770
Säuregehalt in %	0.43	1.59	28.02	36.81

Völlig getrocknete Alkalicellulose wird so gut wie nicht verestert. Ob das an der Spaltung der Alkalicellulose beim Trocknen oder an der hornartigen Veränderung der Oberfläche der Alkalicellulose liegt, wodurch die Reaktion sehr schwierig wird, ist vorläufig noch ungewiss.

8. Einfluss der Konzentration der Alkalilauge.

Die obigen Versuche haben uns den Einfluss der äusseren Bedingungen ziemlich klar erkennen lassen. Hier nun wurde mit Alkalilauge von verschiedener Konzentration Alkalicellulose hergestellt und mit Fettsäurechlorid, Benzoesäurechlorid und Naphthensäurechlorid verestert, um das Verhalten dieser 3 Verbindungen bei der Veresterung zu vergleichen.

Versuch K.

Alkalicellulose wurde wie gewöhnlich mit Fettsäurechlorid verestert.

Das Resultat ist in Tabelle 11 und Abb. 7 angegeben.

Tabelle 11. (Versuch K)

Je 1 g Cellulose, je 6 g Säurechlorid, V. Z. des Säurechlorids 391.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8
Konz. der Lauge in Vol. %	5	10	15	20	25	30	35	40
Abgepr. Alkalicell. in g	1.6	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8
Ausbeute in g	1.0	1.1	1.3	1.4	1.3	1.4	1.6	1.7
Analyse:								
Probe in g	0.4924	0.4950	0.5758	0.6404	0.5330	0.5856	0.5858	0.5900
Säuregehalt in g	0.0132	0.0936	0.1848	0.2040	0.1508	0.1975	0.2232	0.2646
Säuregehalt in %	2.68	18.91	32.09	31.85	28.27	33.73	38.10	44.84
Gebundene Säure in Mol.	0.01	0.14	0.27	0.27	0.23	0.29	0.36	0.46

Versuch L.

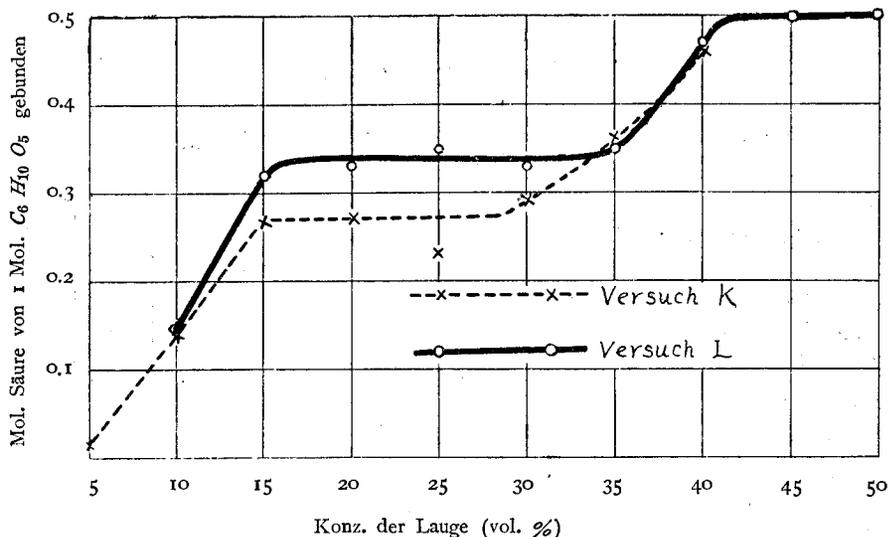
Abgepresste Alkalicellulose wurde 1 Tag gealtert und mit Fettsäurechlorid verestert. Das Resultat ist in Tabelle 12 und Abb. 7 angegeben.

Tabelle 12. (Versuch L)

Je 1 g Cellulose, je 6 g Säurechlorid für Versuch 1-7 und je 10 g Säurechlorid für Versuch 7-9.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	7'	8	9
Konz. der Lauge in Vol. %	10	15	20	25	30	35	40	40	45	50
Abgepr. Alkalicell. in g	2.5	2.9	2.9	3.0	3.0	3.1	3.4	3.0	3.0	3.4
Ausbeute in g	0.8	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.6	1.5	1.5	1.5
Analyse:										
Probe in g	0.5552	0.4458	0.4602	0.4608	0.4454	0.4706	0.4846	0.5296	0.4672	0.4732
Säuregehalt in g	0.1048	0.1574	0.1676	0.1750	0.1662	0.1788	0.2166	0.2362	0.2190	0.2224
Säuregehalt in %	18.87	35.30	36.42	37.97	36.46	38.00	44.71	44.60	46.87	47.00
Gebundene Säure in Mol.	0.14	0.32	0.33	0.35	0.33	0.35	0.47	0.47	0.50	0.50

Abb. VII.



Versuch M.

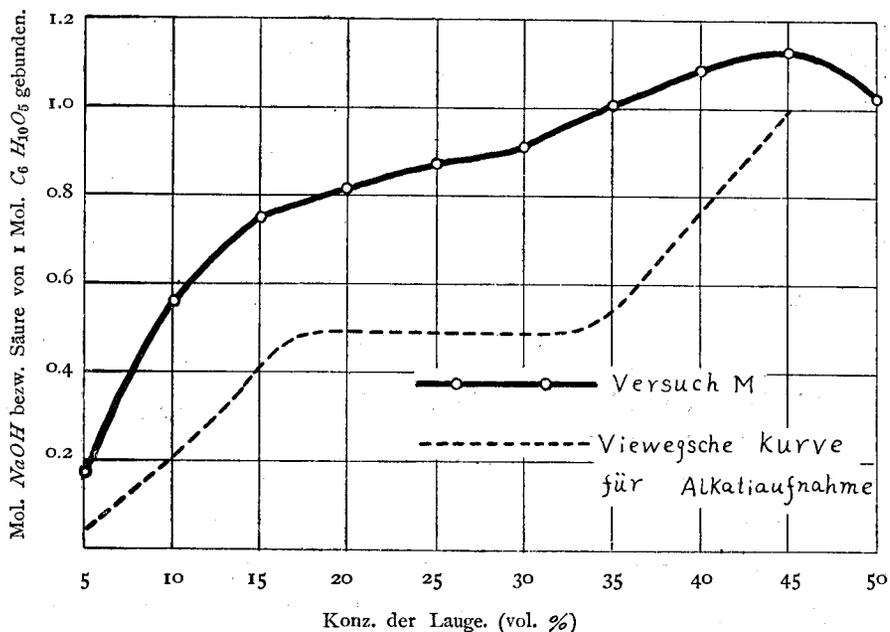
Abgepresste Alkalicellulose wurde 1 Tag gealtert und mit Benzoesäurechlorid verestert. Das Resultat ist in Tabelle 13 und Abb. 8 angegeben.

Tabelle 13. (Versuch M)

Je 1 g Cellulose, je 2.2 g Säurechlorid für Versuch 1-5 und 3.4 g Säurechlorid für Versuch 6-10. Je 20 ccm Benzol.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Konz. der Lauge in Vol. %.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Abgepr. Alk. C. in g	2.0	2.8	3.0	2.8	2.8	3.1	3.2	3.3	3.2	3.2
Ausbeute in g	1.1	1.2	1.5	1.6	1.6	1.8	1.8	1.9	1.7	1.7
Analyse:										
Probe in g	0.4274	0.5290	0.5076	0.4816	0.4618	0.5338	0.4596	0.5070	0.4852	0.4602
Säuregehalt in g (titr)	0.0475	0.1641	0.1934	0.1928	0.1940	0.2318	0.2135	0.2434	0.2404	0.2141
Säuregehalt in g (gewog)	0.0482	0.1632	0.1980	0.1948	0.1984	0.2184	0.2086	0.2354	0.2352	0.2092
Säuregehalt in % (titr)	11.41	31.01	38.11	40.04	42.02	43.44	46.45	48.01	49.55	46.51
Gebundene Säure in Mol.	0.17	0.56	0.75	0.81	0.87	0.91	1.01	1.08	1.13	1.02

Abb. VIII.



Versuch N.

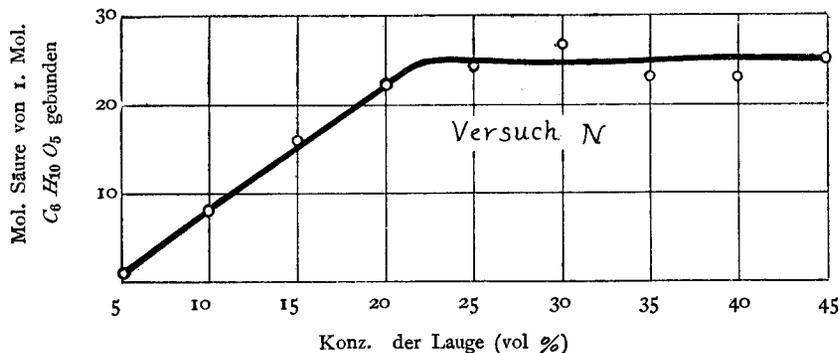
Abgepresste Alkalicellulose wurde 1 Tag gealtert und mit Naphthensäurechlorid verestert. Das Resultat ist in Tabelle 14 und Abb. 9 angegeben.

Tabelle 14. (Versuch N.)

Je 1 g Cellulose, Je 6 g Säurechlorid, V. Z. des Säurechlorids 340.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Konz. der Lauge in Vol. %	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Abgepr. Alkalicell. in g	1.8	2.8	2.9	2.8	2.9	2.9	2.9	3.1	2.9
Ausbeute in g	1.0	1.0	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.4
Analyse:									
Probe in g	0.5248	0.5070	0.5912	0.5774	0.4510	0.4460	0.4532	0.4582	0.4616
Säuregehalt in g	0.0108	0.0646	0.1302	0.1616	0.1354	0.1470	0.1302	0.1316	0.1406
Säuregehalt in %	2.06	12.75	22.02	27.99	30.02	32.96	28.72	28.72	30.45
Gebundene Säure in Mol.	0.01	0.08	0.16	0.22	0.24	0.27	0.23	0.23	0.25

Abb. IX.



Bei diesen Versuchen wurde je nach der verwendeten Säure bei der Veresterung die folgende Abweichung beobachtet.

Wie schon früher mitgeteilt worden, wurde bei der Veresterung von Fettsäurechlorid ein Einfluss der Konzentration der Alkalilauge auf die Herstellung von Alkalicellulose deutlich beobachtet, indem sich innerhalb zweier Konzentrationsbereiche die Alkaliaufnahme je auf ungefähr gleicher Stufe hielt, wie das schon bei der Viewegschen Kurve³ zum Ausdruck gekommen ist. Bei Alkalilauge von der Konzentration 15–35 vol. %, wo die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ angenommen wird, findet eine Verbindung von 1 Mol. Fettsäure mit 4 oder 3 Mol. $C_6H_{10}O_5$ statt, während für Lauge von höherer Konzentration als 35 vol. %iger, wo man $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ annimmt, sich 1 Mol. Fettsäure mit 2 Mol. $C_6H_{10}O_5$ verbindet.

Mit Benzoesäurechlorid steigt der Gehalt des Esters an Säure mit der Konzentration der Lauge bis zur 15 vol. %iger Lauge an und steigt dann sanfter weiter. Doch wurde weder eine Stufe konstanten Säuregehaltes, noch eine Tendenz zu steilerem Ansteigen mit konzentrierteren Laugen über 35 vol. % beobachtet. Ein deutliches Maximum, wie es Ost und Klein angegeben haben, wurde nicht festgestellt. Hier ist die gebundene Säuremenge grösser als bei den beiden anderen Säuren. So verbindet sich 1 Mol. Säure mit 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$.

Mit Naphthensäurechlorid verläuft die Verbindung wie bei Fettsäure-

3. Vieweg, Z. ang. Chem., 1924, 37, 1010.

chlorid, und für Alkalilauge von 20–45 Vol. % gibt es eine konstante Verbindung von 1 Mol. Säure mit 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Verschieden vom Fettsäurechlorid wird hier keine zweite Stufe der Verbindung beobachtet.

Vor allem lässt sich bei der Einwirkung von Säurechlorid auf Alkalicellulose nur mit Fettsäurechlorid eine Abweichung der Alkaliaufnahme der Cellulose erkennen. Die Ursache dafür dürfte vielleicht in der mittleren Veresterungsfähigkeit des Fettsäurechlorides zu suchen sein.

Zusammenfassung

1) Es wurden untersucht die Einflüsse der Reinheit des Fettsäurechlorides, der überschüssigen Alkalilauge in der Alkalicellulose, der Menge des verwendeten Säurechlorides, der Temperatur bei der Herstellung der Alkalicellulose sowie bei der Veresterung, der Alterung und des Trocknens der Alkalicellulose auf die Veresterung der Alkalicellulose mit Fettsäurechlorid.

2) Bei der Veresterung der Alkalicellulose mit verschiedenen Säurechloriden hängt der Veresterungsgrad von der Art der Säure ab.

3) Durch Veresterung der Alkalicellulose mit höheren Fettsäurechloriden lässt sich auf die in der Alkalicellulose gebundene Alkalimenge schliessen, während der gleiche Zweck mit Benzoesäurechlorid schwer erzielbar ist.
