

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

(III. Mitteilung)

von

M. J. Stritar und **R. Fanto**.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1907.)

Unsere Auffassung,¹ der zufolge bei Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Glyceride neben Umesterung² und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruch mit der von Kremann³ vertretenen Anschauung, nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist. Arbeitet man nämlich mit größeren Mengen von Alkali, so vollzieht sich die Umesterung praktisch momentan; kurz nach Beginn der Reaktion ist schon alles Glycerid verschwunden und die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich als die der Esterverseifung.

Bei geringerem Alkalizusatz hingegen kann man den dann bedeutend verlangsamten Prozeß bequem messend verfolgen. Während man bei Triacetin bis auf etwa 30% der zur vollständigen Verseifung nötigen Alkalimenge herabgehen muß,⁴ verläuft die Reaktion bei Rüböl schon dann hinreichend langsam,

¹ Festschrift Adolf Lieben, p. 529 (1906), *Liebig's Annalen* 351, 332.

² Unter Umesterung verstehen wir die Umwandlung eines Esters (z. B. eines Glycerides) in einen anderen (z. B. einen Alkylester); wir halten diese Bezeichnung für richtiger als die von Kremann gebrauchten Ausdrücke »Esterumsetzung« und »Ester-austausch«.

³ Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905) und 27, 607 (1906).

⁴ Kremann, Monatshefte für Chemie, 26, 788 (1905); 795 (Anfang) steht hiezu im Widerspruch.

wenn der anfangs 16% betragende Alkaligehalt auf rund 7% gesunken ist.

Zur Erläuterung geben wir in nachstehender kleinen Tafel eine Zusammenstellung der für die Beurteilung des Reaktionsverlaufes wichtigsten Zahlen unserer zweiten Versuchsreihe.

$$10 \text{ g Rüböl. } 5 \text{ cm}^3 < \text{ } \frac{n}{1}\text{-Lauge} = 82 \cdot 1 \text{ mg OH'}$$

t Zeit in Minuten.

a noch vorhandenes Hydroxyl (Anfangswert 16%).

b verbrauchtes Hydroxyl (16·0 — *a*).

c abgespaltenes Glycerin in Prozenten des vorhandenen.

d im unverseiften Anteil noch enthaltenes Glycerin (100 — *c*).

<i>t</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0.....	16·0	0·0	0·0	100·0
1.....	12·3	3·7	18·8	81·2
11/3.....	Klärung			
2.....	6·8	9·2	48·1	51·9
3.....	6·5	9·5	60·2	39·8
10.....	4·0	12·0	85·7	14·3
60.....	1·1	14·9	95·7	4·3

Da nach Kremann's Untersuchungen¹ »die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester eines zweiwertigen Alkohols mehr als die doppelte, die der Ester eines dreiwertigen Alkohols mehr als die dreifache der Ester einwertiger Alkohole« ist, erscheint es zum mindesten nicht ungereimt, anzunehmen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorgängige Umesterung dann in merklichem Maße stattfindet, wohlverstanden im homogenen System, wenn das Verhältnis der Glyceridkonzentration zur Esterkonzentration während eines entsprechenden Teiles der Reaktionsdauer einen gewissen Wert nicht unterschreitet; vorausgesetzt bleibt hier natürlich, daß ein ähnliches Verhältnis

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 610 (1906).

wie das Kremann'sche für alkoholische Lösungen gilt. Es ist uns zudem kaum möglich, die Tatsache, daß die Verseifung eines Triacins¹ auf dem Umwege über den langsamer verseifbaren Ester beschleunigt wird, anders als durch den Umstand zu erklären, daß die Umesterung die Bildung eines homogenen Systems ermöglicht; von dem Moment der Klärung angefangen bietet der Umweg keine Möglichkeit der Beschleunigung dar und es dürfte sich dann das Alkali auf Ester und Glycerid so ziemlich nach Maßgabe der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen verteilen.

Die Konzentration des zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandenen Glycerides und Esters wäre aus obigen Zahlen leicht zu entnehmen, wenn die beiden Reaktionen, Umesterung und — sagen wir vorläufig hypothetische — Verseifung von Glycerid praktisch direkt verliefen.

Abgesehen von der Umesterung, über deren stufenweisen Verlauf allerdings eine — unbewiesene — Angabe von Lewkowitzsch² vorliegt, ist es von vornherein wahrscheinlich, daß die Glyceridverseifung in diesem homogenen System sich auch als praktisch stufenweise herausstellt, während sie in inhomogener Lösung, wie es die Versuche des einen von uns,³ die in letzter Zeit durch die Arbeit von Marcusson⁴ eine Bestätigung erfahren haben, gezeigt hat, praktisch direkt verläuft; schon damals wurde darauf hingewiesen, daß die Reaktion in diesem Falle »mehr den Charakter einer quadrimolekularen annehmen wird, weil die Reaktion wohl größtenteils nur an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten stattfindet und bei relativ kleiner Diffusionsgeschwindigkeit die Weiterveränderung etwa gebildeten Di- oder Monoacylhydrins mehr begünstigt erscheint als die Spaltung frischen Fettes«. Die in diesem Satze der ersten Mitteilung mit der Annahme theoretisch stufenweise verlaufender Reaktion immerhin vereinbar

¹ Wir ziehen es vor, diese nach Analogie von Tristearin. . . . gebildete Form sowie Monacin, Diacin an Stelle der unrichtig gebildeten Triglycerid. . . . zu gebrauchen.

² Technologie der Öle, Fette etc., I, 56.

³ Fanto, Monatshefte für Chemie, 25, 919 (1904).

⁴ Berl. Ber., 39, 3466 (1906).

hingestellten Schlußfolgerungen wurden von Kremann¹ beanstandet unter Hinweis auf die Tatsache, daß die im homogenen System deutlich bimolekular verlaufende Verseifung von Äthylbenzoat und von Amylacetat sich in wässriger Lösung, also im inhomogenen System, als monomolekular darstellt. Wie wir bereits in der zweiten Mitteilung angedeutet haben, dürfte es sich hier nur um ein durch den etwas unglücklich gewählten Ausdruck »quadrिमolekular« verschuldetes Mißverständnis handeln. Die Wahl dieses Ausdruckes ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Bezeichnung direkt nicht deutlich genug das Wesen der Sache zu treffen schien, für die das gleichzeitige Aufeinanderwirken von 4 Molekülen kennzeichnend ist, im homogenen ebensowohl wie im inhomogenen System. Über die Ordnung der Reaktion sollte damit nichts ausgesagt werden.

Nun wird aber — und insoweit ist Kremann's Standpunkt wohl begründet — der Ausdruck *n*-molekular allgemein in einem anderen, hiemit ursächlich zusammenhängenden, aber hievon nicht selten verschiedenen Sinne gebraucht, indem damit nach van't Hoff eine Reaktion bezeichnet wird, »durch deren Fortschritt die Konzentration von *n* Molekül-gattungen geändert wird.«² Diese Diskrepanz hat schon Geitel³ bewogen, die Verseifung von Triacetin durch verdünnte Säuren wie folgt zu charakterisieren: »Die Reaktion verläuft monomolekular oder richtiger erscheint nur so.«

Wir möchten uns daher den Vorschlag erlauben, zur Vermeidung von Mißverständnissen *n*-molekular solche Reaktionen zu nennen, bei denen gleichzeitig *n* Moleküle aufeinander wirken, hingegen Reaktionen, bei denen *n* Molekül-gattungen ihre Konzentration ändern, dem Gebrauch Ostwald's folgend, als solche *n*^{ter} Ordnung zu bezeichnen, nach dem Grade der ihren Verlauf bestimmenden Differentialgleichung. Die erwähnte Reaktion Geitel's wäre also an sich bimolekular und bei Überschuß von Wasser von der ersten Ordnung, da

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 317 (1905).

² Nernst, Theoret. Chemie, 4. Aufl., p. 542 (1903).

³ Journal für prakt. Chemie [2], 55, 432 (1897).

dann die Konzentration der einen Molekülgattung (praktisch) konstant ist.

Der angezogene Satz aus Fanto's Publikation will sonach, wie früher angedeutet, nur besagen, daß der Umstand, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, Zwischenprodukte einwandfrei analytisch nachzuweisen, nicht als Argument gegen den theoretisch stufenweise erfolgenden Verlauf des Verseifungsprozesses verwertet werden darf, da das Nichtauftreten merklicher Mengen von Zwischenprodukten auch anders erklärt werden kann. Wenn Lewkowitsch¹ den wesentlichen Inhalt der Arbeit Fanto's, dem es hauptsächlich darum zu tun war, nachzuweisen, daß der Frage keineswegs die ihr von Geitel und Lewkowitsch beigelegte große praktische Bedeutung zukomme, durch Kremann widerlegt glaubt, so befindet er sich sehr im Irrtum.

Welche Bedeutung den von ihm in partiell verseiften Fetten gefundenen hohen Acetylzahlen beizulegen ist und ob sich diese, wie Marcusson (l. c.) mit Balbiano meint, ungezwungen durch Veränderungen im Acylrest erklären lassen, ist eine andere Frage, deren Untersuchung uns zur Zeit beschäftigt.

Um festzustellen, ob im Verlauf der Reaktion mit alkoholischem Kali Zwischenprodukte in analytisch bestimmbar Mengen auftreten, bedienen wir uns der folgenden Überlegung.

Unterbrechen wir die Einwirkung des Kalis im gewünschten Augenblick durch Zusatz einer bekannten Menge Essigsäure, deren Überschuß durch Rücktitration gemessen wird, so erfahren wir die Menge des durch Verseifung verbrauchten Hydroxylions.

Wird nun die im Reaktionsgemisch enthaltene Seife durch Essigsäure zersetzt² und die abgeschiedene Fettschicht nach dem Verjagen von Alkohol und Äther durch Waschen mit Wasser von Glyzerin, Salzen u. s. w. befreit und im sorgfältig getrockneten Rückstande Alkohol und Glycerin bestimmt, so

¹ Berl. Ber., 39, 4095 (1906).

² Das partiell verseifte Fett von der Seife durch Ausschütteln zu trennen, haben wir wegen der zu erwartenden dauerhaften Emulsionen nicht versucht.

wird im Falle, als beide Reaktionen praktisch direkt verlaufen, Zwischenprodukte also nicht auftreten, die Summe des verbrauchten Hydroxylions s , vermehrt um das Hydroxyläquivalent des gefundenen Alkohols a und des gefundenen Glycerins g gleich der Esterzahl des ursprünglichen Neutralfettes sein:¹

$$s + a + g = e.$$

Das Hydroxyläquivalent des Alkohols ergibt sich aus dem Ansatz:

$$a = \text{gefundene Alkoholmenge} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls}}{\text{Verbindungsgewicht des Alkohols}},$$

das des Glycerins:

$$g = \text{gefundenes Glycerin} \times \frac{\text{Verbindungsgewicht des Hydroxyls} \times 3}{\text{Verbindungsgewicht des Glycerins}},$$

während s den Hydroxylverbrauch zur Verseifung bedeutet, sämtliche Zahlen in Milligrammen für 1 g Öl.

Ist aber die Summe $s + a + g > e$ (kleiner kann sie natürlich, von Verlusten abgesehen, nicht sein), so verläuft wenigstens eine der beiden Reaktionen stufenweise.

Das von uns angewendete rohe Rüböl zeigte eine (zur Vereinfachung auf Hydroxyl in Milligrammen für 1 g Öl umgerechnete) Säurezahl von 0·7, einen Glyceringehalt von 9·33%, und die daraus berechnete Esterzahl 51·7.

Versuch 1. 10·00 g Rüböl wurden mit 5 cm^3 alkoholischer Kalilauge = 82·1 mg OH' geschüttelt. Klärung nach 1 Minute; nach weiteren 1·5 Minuten wurde die Reaktion durch 5 cm^3 Essigsäure entsprechend 86·0 mg OH' unterbrochen; beim Rücktitrieren (Alkohol-Ätherzusatz zur Erreichung homogener Lösung) wurden 5·7 cm^3 wässriger Lauge (1 cm^3 = 8·510 mg OH') gleich 48·5 mg OH' verbraucht. Gesamtalkaliverbrauch

¹ Unter Esterzahl wird im folgenden unter Anlehnung an den Vorschlag von Fanto (Zeitschr. für angew. Chemie, 1906, Heft 44, p. 1856) die zur vollständigen Verseifung der in 1 g Fett enthaltenen Glyceride nötige Menge Hydroxylion in Milligrammen verstanden.

bei der Verseifung daher $45 \cdot 0 \text{ mg}$, davon abzuziehen (10 g Substanz entsprechend) die zehnfache Säurezahl 7 mg , Verbrauch durch Verseifung allein daher $38 \text{ mg OH}'$. Die mit Essigsäure versetzte, vom Äther und vom größten Teile des Alkohols durch Abkochen befreite Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherlösung fünfmal mit Wasser (Emulsion durch Alkoholzusatz behoben) und die wässerigen Auszüge fünfmal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die wässerigen Auszüge wurden auf 70 cm^3 eingekocht und auf 100 cm^3 aufgefüllt. 5 cm^3 der Lösung lieferten $0 \cdot 0660 \text{ g AgJ}$, entsprechend $0 \cdot 518 \text{ g Glycerin}$ in 100 cm^3 .

Die klare Petrolätherlösung wurde in einem 100 cm^3 fassenden »Trockenkolben« (Fraktionierkolben mit kurzem Ansatzrohr), der mit Stopfen und Kapillare $56 \cdot 63 \text{ g}$ wog, im partiellen Wasserstoffvakuum eingedunstet und schließlich bei rund 15 mm Druck im siedenden Wasserbade getrocknet; das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, bis in 2 Stunden bloß $1 \cdot 5 \text{ cg}$ Abnahme stattfand (6 Stunden); Bruttogewicht $67 \cdot 01 \text{ g}$, Netto daher $10 \cdot 38 \text{ g}$.

$5 \cdot 006 \text{ g}$ wurden in einem langhalsigen Kolben von 100 cm^3 Inhalt mit eingehängtem Innenkühler mit 3 g KOH und 8 bis 10 cm^3 Wasser 2·5 Stunden schwach gekocht, da bei stärkerem Erhitzen lebhaftes Schäumen auftrat, dann herausgespült, mit Essigsäure angesäuert und von der unter 100 cm^3 betragenden Flüssigkeitsmenge 45 cm^3 in einen 50 cm^3 Meßkolben abdestilliert und zur Marke aufgefüllt.

5 cm^3 lieferten¹ $0 \cdot 2243 \text{ g AgJ}$, entsprechend $0 \cdot 9120 \text{ g}$ Alkohol im Gesamtrückstand.

Da dieser Wert den für direkten Reaktionsverlauf berechneten weit überstieg, glaubten wir uns durch fortgesetzte Trocknung davon überzeugen zu müssen, ob tatsächlich aller Alkohol fortgegangen war.

Der im Trockenkolben verbliebene Rest von $5 \cdot 39 \text{ g}$ verringerte nach achtstündigem Trocknen sein Gewicht auf $5 \cdot 36 \text{ g}$. Hievon wurden $5 \cdot 145 \text{ g}$, entsprechend $5 \cdot 17 \text{ g}$ nicht nachgetrockneter Substanz mit reinem Petroläther in den

¹ Vergl. Stritar, Zeitschr. für physiolog. Chemie, 50, 22 (1906).

Verseifungskolben gespült und nach dem Verjagen des Petroläthers wie früher verseift.

5 cm^3 des schließlich erhaltenen, auf 50 cm^3 aufgefüllten Destillates ergaben 0·2340 g AgJ, entsprechend 0·9210 g Alkohol im Gesamtrückstand von 10·38 g.

Das Nachtrocknen hatte also die Menge des Jodsilber liefernden Stoffes nicht verringert.

Die angewandten Reagentien auf ihre Reinheit zu prüfen diente

Versuch 2. 10 g Öl wurden mit 100 cm^3 $>^{n}/_2$ -Lauge verseift, eine halbe Stunde am Wasserbade erwärmt, Wasser und Essigsäure im Überschuß zugesetzt und das Ganze zweimal mit Petroläther ausgezogen. Die Lösung wurde fünfmal mit je 100 cm^3 Wasser gewaschen und wie bei Versuch 1 weiter behandelt. Die zur Konstanz getrockneten Fettsäuren wurden mit reichlich 2 g KOH und 6 cm^3 Wasser 2 Stunden gekocht und von der mit Essigsäure zersetzten Seifenlösung 50 cm^3 abdestilliert. 5 cm^3 Destillat lieferten 0·0012 g Jodsilber, während bei 5 g Einwage, den Bedingungen von Versuch 1 entsprechend, 0·0006 g, eine kaum wägbare Menge, erhalten worden wäre.

Versuch 3. Der bei Versuch 1 verwendete Äther (in 2 wurde keiner gebraucht) war nicht frisch destilliert, sondern nur mit KOH (zur Zerstörung von Äthylperoxyd) behandelt worden, konnte daher eine vor dem Kochen mit Ätzkali nichtflüchtige, Jodsilber liefernde Substanz enthalten. Ebenso war noch sicherzustellen, daß Esterglyceridgemenge nicht etwa Alkohol selbst beim Trocknen im Vakuum zurückhalten.

150 g Rohester wurden 2 bis 3 Stunden bei 100° C. und 15 mm Druck getrocknet, dann bei demselben Druck und 250° bis auf zwei Drittel abdestilliert. 25 cm^3 des (somit sicher alkoholfreien) Rückstandes wurden mit 25 cm^3 Rüböl vermischt und im Trockenkolben zur Konstanz getrocknet.

a) Ein Teil, 6·37 g, des Rückstandes wurde mit 3 g KOH und 9 cm^3 Wasser $2^{3}/_4$ Stunden verseift, der Rückstand in den Destillierkolben gebracht und mit Wasser verdünnt, wobei Trübung auftrat, auf unvollständige Verseifung hindeutend; nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurden 50 cm^3 abdestilliert, die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, bis die

wässrige Schicht nur 10 cm^3 betrug. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand neuerlich mit 6 g KOH 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, das erste Destillat zugefügt (Lösung opalisierte), angesäuert und der Alkohol abdestilliert. 5 cm^3 des wieder auf 50 cm^3 aufgefüllten Destillates lieferten $0\cdot1966\text{ g}$ AgJ, entsprechend $5\cdot92\%$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

b) Der größere Teil des Restes wurde mit dem in 10 cm^3 Alkohol gelösten Destillationsrückstand von 100 cm^3 Äther vermischt und im Wasserstoffstrom bei 100° und 15 mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Da die Verseifung mit wässrigem Kali auch hier sehr langsam und, wie die starke Trübung beim Auflösen des Seifenleims in Wasser bewies, unvollständig erfolgte — der Äthoxygehalt aus dem gewogenen Jodsilber blieb weit unter 6% — haben wir eine zweite Verseifung mit einer Mischung von 2 cm^3 Kalilauge 1:1 und 20 cm^3 Glycerin¹ durchgeführt, nachdem ein Blindversuch die Zulässigkeit dieser Arbeitsweise für unsere Zwecke dargetan hatte.

$4\cdot313\text{ g}$ Substanz wurden mit Glycerinkali bis zur klaren Lösung erhitzt, was 5 bis 10 Minuten dauerte; der überdestillierende, Glycerin enthaltende, wässrige Alkohol wurde nach dem Erkalten zum Rückstande gefügt, der sich in 200 cm^3 Wasser völlig klar löste; nach dem Ansäuern wurden 100 cm^3 abdestilliert und die übergegangene Lösung nochmals destilliert. 5 cm^3 des auf 50 cm^3 aufgefüllten Destillates gaben $0\cdot1353\text{ g}$ AgJ; hieraus berechneter Äthoxygehalt $6\cdot02\%$. Die $6\cdot02 - 5\cdot92 = 0\cdot10$, rund $1\cdot7\%$ der vorhandenen Menge betragende, nicht übermäßig große Differenz dürfte auf unvollständige Verseifung in *a* zurückzuführen sein.

Der höhere Alkoholgehalt des partiell verseiften Fettes in Versuch 1 beruht also nicht auf zurückgehaltenem Alkohol.

Versuch 4 gestaltete sich somit als eine Wiederholung von 1.

$10\cdot00\text{ g}$ Öl mit 5 cm^3 alkoholischer Lauge = $81\cdot1\text{ mg OH}^{\cdot}$ bis zur Klärung (1 Minute 50 Sekunden) geschüttelt, 1 Minute 30 Sekunden nach Klärung 5 cm^3 Essigsäure, entsprechend

¹ Leffmann und Beam, The Analyst, 16, 153 (1891).

85·1 *mg* OH' zugesetzt, zurücktitriert mit 6·35 *cm*³ Lauge à 8·51 *mg* OH' = 54·0 *mg* OH'. Verbrauch 50·0 *mg*; ab 10× Säurezahl (wie oben): 7·0 *mg*, gibt Verbrauch durch Verseifung 43 *mg*. Mit Essigsäure angesäuert und wie früher weiter behandelt. Die wässrige Glycerinlösung wurde eingekocht, filtriert, und auf 50 *cm*³ aufgefüllt.

5 *cm*³ gaben 0·1218 *g* AgJ, entsprechend 0·4776 *g* insgesamt abgespaltenen Glycerins.

Die vereinigten Petrolätherlösungen wurden wie in 1 weiter behandelt. Nettogewicht des zur Konstanz getrockneten Gemisches 10·37 *g*.

a) Davon 4·27 *g* zur Verseifung mit Glycerinkali verwendet; Verfahren wie bei Versuch 3 beschrieben. Zweites Destillat auf 50 *cm*³ gebracht.

5 *cm*³ gaben 0·1742 *g* AgJ, entsprechend 0·829 *g* Alkohol in der Gesamtmenge.

b) 5·679 *g* zur Verseifung mit alkoholischer Lauge (wie in Versuch 1); eingekocht, auf 50 *cm*³ aufgefüllt.

5 *cm*³ gaben 0·0631 *g* AgJ, entsprechend 0·4530 *g* Glycerin im Gesamtrückstand.

Ergebnisse.

1. Berechnung der entsprechenden Hydroxyläquivalente für 1 *g* Öl und Bilanz.

	Mit 10 <i>g</i> Öl gefunden bei Versuch		Für 1 <i>g</i> Öl berechnetes OH-Äquivalent in Milligrammen	
	I	II	I	II
Glycerin.....	0·4131	0·453	23·0	25·0
Alkohol.....	0·9165	0·830	33·8	30·6
Seife ²	0·038	0·043	3·8	4·3
Summe.....			60·6	59·9
Esterzahl <i>e</i>			51·7	51·7
Differenz Δ.....			+ 8·9	+ 8·2

¹ Indirekt bestimmt. Gesamtglycerin 0·933, abgespalten 0·518, daher im Rückstande noch vorhanden 0·413 *g*.

² Gesamthydroxylverbrauch weniger Hydroxyläquivalent der Säurezahl.

Die ansehnliche positive Differenz beweist das Vorhandensein reichlicher Mengen von Zwischenprodukten.

2. Annähernde Berechnung der Zusammensetzung des Rückstandes.

Eine genaue Berechnung ist selbstverständlich auf Grundlage der Versuchsdaten nicht möglich, da wir es nicht mit einem einheitlichen Glyceride zu tun hatten und daher mit einem mittleren Verbindungsgewicht der Fettsäuren rechnen müssen. Die Berechnung der im Rückstand enthaltenen freien Fettsäuren wird schon deswegen nicht genau stimmen können, weil beim Trocknen Verluste an leichter flüchtigen Säuren nicht auszuschließen sind. Oxydation wurde dadurch vermieden, daß der Rückstand nur in völlig kaltem Zustande und auch dann nur ganz kurze Zeit mit Luft in Berührung kam.

a) Ester. Dessen Verbindungsgewicht ergibt sich aus der Esterzahl des Rüböls zu 344; hieraus in Verbindung mit dem Alkoholgehalt des Rückstandes ein Estergehalt von I. $6 \cdot 84$ g, II. $6 \cdot 19$ g.

b) Freie Fettsäuren. Ihr Gewicht ergibt sich mit der früher berührten Einschränkung aus dem Gesamthydroxylverbrauch unter Zugrundelegung eines mittleren Verbindungsgewichtes von 316 zu I. $0 \cdot 84$ g, II. $0 \cdot 93$ g. Die der Säurezahl entsprechende Fettsäure ist hier als nicht flüchtig angenommen; diese nicht ganz berechnete Annahme bleibt ohne Einfluß auf die später zu ziehenden Schlüsse, wovon man sich durch Rechnung leicht überzeugen kann.

c) Glyceride. Zieht man die Summe von freier und Esterfettsäure von der im angewandten Öle enthaltenen Gesamtfettsäure ab, so erhält man die im Rückstand in Form von Glyceriden enthaltene Säure. Rechnet man diese auf Triacin um und addiert zum Resultat den noch verbleibenden Restbetrag an Glycerin, so erhält man die Summe der vorhandenen Glyceride.

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man Δ auf Glycerin, $g - \Delta$ auf Triacin umrechnet und beide Zahlen addiert.

I. $g = 23 \cdot 0$; $\Delta = 8 \cdot 9$, entsprechend Glycerin in $10\text{ g} \dots 0 \cdot 16\text{ g}$
 $g - \Delta = 14 \cdot 1$, entsprechend Triacin in $10\text{ g} \dots 2 \cdot 73\text{ g}$
 Summe der Glyceride $\dots 2 \cdot 89\text{ g}$

II. $g = 25 \cdot 0$; $\Delta = 8 \cdot 2$, entsprechend Glycerin in $10\text{ g} \dots 0 \cdot 15\text{ g}$
 $g - \Delta = 16 \cdot 8$, entsprechend Triacin in $10\text{ g} \dots 3 \cdot 25\text{ g}$
 Summe der Glyceride $\dots 3 \cdot 40\text{ g}$

3. Berechnung der Zusammensetzung für direkten Verlauf.

Bei praktisch direktem Reaktionsverlauf würde der Rückstand enthalten haben:

- a) Fettsäure, wie oben;
- b) alles Glycerin als Triacin, daher bei Versuch I $4 \cdot 45$,
II $4 \cdot 84\text{ g}$ Glycerid;
- c) den Rest der Fettsäure als Ester.

Aus der Gleichung $g + a + s = e$ (für direkten Verlauf) ergibt sich:

$$a = e - (g + s) = 51 \cdot 7 - (23 \cdot 0 + 3 \cdot 8) \text{ I,}$$

$$= 51 \cdot 7 - (25 \cdot 0 + 4 \cdot 3) \text{ II.}$$

I. $a = 24 \cdot 9$, entsprechend Ester für $10\text{ g} \dots 5 \cdot 04\text{ g}$

II. $a = 22 \cdot 4$, » » » $10\text{ g} \dots 4 \cdot 53\text{ g}$

4. Zusammenstellung.

	A. Gefunden		B. Berechnet für direkten Verlauf	
	I	II	I	II
Freie Säure.....	0·84	0·93	0·84	0·93
Ester.....	6·84	6·19	5·04	4·53
Glyceride.....	2·89	3·40	4·45	4·84
	<u>10·57</u>	<u>10·52</u>	<u>10·33</u>	<u>10·30</u>
Rückstand gewogen.....	10·38	10·37		

Die Differenz ($0 \cdot 19, 0 \cdot 15$) dürfte zum größten Teile auf die Verflüchtigung von Fettsäuren beim Trocknen zurückzuführen sein; denn daß — wenigstens beim zweiten Versuch — sonstiger Substanzverlust nicht stattgefunden hat, beweist die

Summe des im Rückstande vorgefundenen und des abgespaltenen Glycerins ($0\cdot453 + 0\cdot478 =$) $0\cdot931$, verglichen mit der im angewandten Öle enthaltenen Menge von $0\cdot933$ g.

Obige Zusammenstellung zeigt ferner deutlich den beträchtlichen Überschuß des gefundenen Alkohols (oder Esters) über den für direkten Verlauf berechneten:

$$\text{bei Versuch I: } \frac{6\cdot84 - 5\cdot04}{5\cdot04}, \text{ d. i. rund } 36\%,$$

$$\text{bei Versuch II: } \frac{6\cdot19 - 4\cdot53}{4\cdot53}, \text{ d. i. rund } 37\%.$$

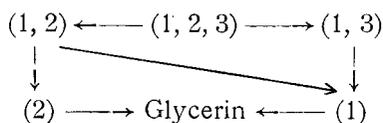
Weiters ergibt sich der mittlere Glyceringehalt der im Rückstande enthaltenen Glyceride zu:

$$\text{I. } \frac{0\cdot413}{2\cdot89} \times 100 = 14\cdot3\%; \quad \text{II. } \frac{0\cdot453}{3\cdot40} \times 100 = 13\cdot3\%;$$

während sich für Monacin $23\cdot6$, für Diacin $13\cdot4$ und für Triacin $9\cdot33\%$ berechnen. Das im Rückstand enthaltene Glyceridgemenge zeigt etwa die Zusammensetzung eines Diacins, womit natürlich keineswegs gesagt sein soll, daß es vorherrschend aus solchem besteht.

Es verläuft somit wenigstens eine der beiden Reaktionen (Umesterung und Verseifung von Glycerid, falls die letztere überhaupt stattfindet) im homogenen System stufenweise, und zwar sehr ausgesprochen. Vollzieht sich nun nur die Verseifung von Glycerid stufenweise, so kann der Überschuß über die Esterzahl einen gewissen, vom Hydroxylverbrauch abhängigen Betrag nicht überschreiten; diese Grenze ist durch den günstigsten Fall gegeben, daß nämlich alles Hydroxyl zur Bildung von Zwischenprodukten aus dem Triacin verbraucht wird, ohne Abspaltung von Glycerin, entsprechend den beiden ersten Stadien des Verseifungsprozesses; der dann vorhandene Überschuß wäre gleich s , im allgemeinen müßte also die Summe $g+a \cong e$ sein, während sie bei unseren Versuchen das eine Mal um $5\cdot1$, das andere Mal um $3\cdot9$ Einheiten größer ist. Demnach vollzieht sich die Umesterung stufenweise.

Durch diese Tatsache, die insoweit sichergestellt erscheint, als es auf analytischem Wege ohne Isolierung der Zwischenprodukte möglich sein dürfte, wird die von uns in der zweiten Mitteilung ausgesprochene Hoffnung, durch messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes in alkoholischer Lösung den Mechanismus der Verseifung im homogenen System aufklären zu können, ziemlich aussichtslos, selbst dann, wenn die Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umesterung in größerem Maßstabe stattfindet. Hiezu kommt noch als weitere Erschwerung, daß je zwei isomere Di- und Monacine, nämlich 1,2- und 1,3-Diacin und 1- und 2-Monacin angenommen werden müssen, mithin die Umesterung sicher, die Verseifung möglicherweise nach folgendem Schema verläuft:



Jede Gruppe setzt sich daher aus sieben Teilreaktionen zusammen, so daß (einschließlich der Esterverseifung) mit insgesamt 15 Reaktionen gerechnet werden muß, deren Konstanten vorläufig größtenteils unbekannt sind.

Wir werden mit diesen Schwierigkeiten auch bei der zunächst in Angriff zu nehmenden Isolierung der Zwischenprodukte zu rechnen haben, hegen daher nur geringe Hoffnung, die Trennung bis zur Isolierung chemischer Individuen mit Erfolg fortsetzen zu können. Jedenfalls wird aber die Bestimmung des Glyceringehaltes, der Ester- und Acetylzahl äthylesterfreier Glyceridgemenge zu der noch ungeschlossenen Beweiskette das letzte Glied liefern.