

Zur Theorie des Verseifungsprozesses

(IV. Mitteilung)

von

R. Fanto und M. J. Stritar.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1908.)

Wir haben in unserer letzten Mitteilung das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Umesterung¹ im homogenen System gezeigt und versuchten nun, diese Zwischenprodukte zu isolieren oder wenigstens in einem Anteil anzureichern. Zu diesem Zwecke faßten wir natürlich nur jene Fette ins Auge, die infolge ihrer Zusammensetzung wenig oder gar nicht der Oxydation oder sonstigen störenden Veränderungen unterliegen; vorher mußte natürlich ihr Verhalten bei der Umesterung studiert werden.

Demgemäß haben wir zunächst käuflichen Preßtalg der Umesterung unterzogen.

Er zeigte einen stark ranzigen Geruch und besaß nach dem Umschmelzen und Filtrieren eine Säurezahl² von $1\cdot8 \text{ mg OH'}$ und eine Verseifungszahl von $59\cdot8 \text{ mg OH'}$ pro Gramm; seine Esterzahl folgt hieraus zu $58\cdot0$.

$9\cdot981 \text{ g}$ Talg wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und die gesammelten Glycerinwässer auf 100 cm^3 gebracht; 5 cm^3 lieferten $0\cdot1383 \text{ g}$

¹ Oder, wie Haller (Comptes rendus, 143, 657; Chem. Zentralbl., 1907, I, 151) es nennt: Alkoholyse; beide Bezeichnungen decken sich zwar nicht vollkommen, sind aber im vorliegenden Falle gleich zutreffend.

² Vergl. III. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 28, p. 388 (1907).

Jodsilber,¹ entsprechend einem Glyzeringehalte von $10 \cdot 90\%$ und einer daraus berechneten Esterzahl von $60 \cdot 2$. Die Differenz $60 \cdot 2 - 58 \cdot 0 = 2 \cdot 2$ ist auf Vorhandensein von freiem Glyzerin nicht zurückzuführen, denn der mit Hartparaffin zusammengesmolzene Talg gab bei fünfmaligem Auswaschen mit heißem Wasser an dieses keine Spur Glyzerin ab; sie beruht möglicherweise auf der Gegenwart von Mono- oder Diacinen.

10 g dieses Talges bei 60° geschmolzen, gaben mit $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{2}$ alkoholischer Lauge² von Zimmertemperatur geschüttelt nach einer halben Minute ein homogenes System; nach 5 Minuten war die alkalische Reaktion verschwunden. Ähnlich verlief ein mit 5 cm^3 Lauge angestellter Versuch. Der bei höherer Temperatur stark beschleunigte Reaktionsverlauf befriedigte nicht, da er das rechtzeitige Unterbrechen durch Säurezusatz, das wir damals noch für nötig hielten, bedeutend erschwert. Wir lösten daher das Fett in Benzol und arbeiteten zunächst wieder bei Zimmertemperatur.

10 g Talg, in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit $5 \text{ cm}^3 \frac{n}{1}$ Lauge geschüttelt, klärten sich nach 15 Sekunden, dann trat eine schwache Trübung auf, die nach Zusatz von Benzol verschwand.

Es wurden nun zwei quantitative Versuche angestellt mit je 10 cm^3 , rund $8 \frac{2}{3} \text{ g}$ Talg, 10 cm^3 Benzol und 5 cm^3 Lauge = $84 \cdot 2 \text{ mg OH}'$, etwa 14% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, außerdem ein Vorversuch, der, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion sich selbst überlassen, 85% abgespaltenes Glyzerin ergab. Versuch 1 wurde nach einer, Versuch 2 nach 5 Minuten durch Zusatz titrierter Essigsäure unterbrochen und genau so wie in unserer III. Mitteilung zu lesen, weiter behandelt.

Versuch 1

$$g = 44 \cdot 8$$

$$a = 16 \cdot 5$$

$$s = 2 \cdot 6$$

$$63 \cdot 9$$

$$e = 58 \cdot 0$$

$$\Delta = 5 \cdot 9$$

Versuch 2

$$g = 29 \cdot 9$$

$$a = 28 \cdot 1$$

$$s = 4 \cdot 6$$

$$62 \cdot 6$$

$$e = 58 \cdot 0$$

$$\Delta = 4 \cdot 6$$

¹ Kürzer und hoffentlich nicht weniger verständlich: $9 \cdot 981 \text{ g}$ Talg lieferten $20 \times 0 \cdot 1383 \text{ g}$ AgJ, welcher Schreibweise wir uns künftig bedienen werden. Analog bedeutet z. B. $10 \times 0 \cdot 1463 \text{ g}$ AgJ, daß auf 50 cm^3 aufgefüllt und hievon der zehnte Teil, wiederum 5 cm^3 , in den Jodidapparat gebracht wurde.

² Wenn nichts anderes bemerkt, wird darunter stets eine aus 95prozentigem Weingeist bereitete Kalilauge verstanden.

Hier ist wiederum

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

das Hydroxyläquivalent des Alkohols,

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

das Hydroxyläquivalent des Glycerins, während s den Hydroxylverbrauch zur Verseifung bedeutet, sämtliche Zahlen in Milligramm für 1 g Fett.

Die im ursprünglichen Talg vorhandene Differenz 2·2 zeigt also eine nicht unwesentliche Erhöhung, welche uns gleichwohl nicht ausreichende Beweiskraft zu besitzen schien. Wir stellten daher weitere Versuche mit selbst ausgeschmolzenem, reinem Rinderfett (Säurezahl 0·4, Verseifungszahl 60·8, daraus Esterzahl 60·4; Glyzeringehalt 10·92%, entsprechend einer Esterzahl 60·5) an. Nachdem Versuche, das Esterglyzeridgemisch von der Seifenlösung zu trennen, die Zweckmäßigkeit des hiebei ermittelten, gleich zu beschreibenden Verfahrens dargetan hatten, verzichteten wir auf den Säurezusatz und fügten dafür nur die Hälfte der früher angewendeten Kalilauge zu, deren vollständiger Verbrauch jedesmal abgewartet wurde. Zur Erleichterung der Klärung diente ein Zusatz von Äther; die Versuchstemperatur schwankte zwischen 35° und 37° C.

Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion (Indikator: Phenolphthaleïn) wurde, analog der Methode von Hönig und Spitz,¹ soviel Alkohol, daß dessen Gesamtmenge das $1\frac{1}{2}$ fache von der des angewandten Fettes betrug, und eine dieser Gesamtmenge gleiche Quantität Wasser zugegeben, worauf stets glatte Scheidung eintrat. Die benzolische Fettlösung wurde viermal mit heißem Wasser gewaschen, filtriert und der nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wie früher getrocknet. Im Falle direkten Reaktionsverlaufes mußte seine Esterzahl e (gleich der Verseifungszahl v vermindert um die Säurezahl s) mit der Summe der Hydroxyl-

¹ Zeitschrift für analyt. Chemie, 31, 477.

äquivalente des darin enthaltenen Glycerins und Alkohols übereinstimmen:

$$e = g + a,$$

sämtliche Zahlen Milligramme OH' für 1 g partiell umgeestertes Fett.

Da die Übereinstimmung des Glyceringehaltes mit der aus der Verseifungszahl abgeleiteten Esterzahl für Triacine und deren Gemische charakteristisch, die obige von Fanto vorgeschlagene Berechnungsweise aber in die Praxis noch nicht eingedrungen ist, erscheint die Aufnahme nachfolgender Tabelle gerechtfertigt, die einerseits einen Überblick über die bei Fetten vorkommenden Esterzahlen in ihrem Zusammenhange mit dem Glyceringehalte zu bieten geeignet ist, andererseits die Berechnung von g aus dem Prozentgehalt an Glycerin erleichtert. Sie ist wie eine Logarithmentafel eingerichtet und enthält in der ersten Zeile die zur Interpolation der Hundertelprozente bestimmten Proportionalteile als Einheiten der zweiten Dezimale. So findet man z. B. für 10·25%₀ Glycerin

$$g = 56·53 + 0·01 \times 27·7 = 56·81.$$

Während uns früher die Verseifung mit Glycerinkali aus reinstem Kristallglycerin gute Resultate geliefert hatte, stießen wir dieses Mal auf Schwierigkeiten. Bei der Verseifung von alkohol- und esterfreiem Talg mit aus sogenanntem chemisch reinen Glycerin bereitetem Glycerinkali zeigte das letzte Destillat den charakteristischen Geruch ungesättigter Aldehyde, rötete fuchsinschweflige Säure und lieferte im Jodidapparate reichliche Mengen Jodsilber. Daraufhin haben wir nach mehreren Versuchen das folgende Verfahren endgültig angenommen.

5 cm^3 Fett, gegen 4·3 g, im Meßgläschen abgewogen, werden in einem wenigstens 250 cm^3 fassenden Rundkolben aus Jenaer Geräteglas mit angeschliffenem, an der Biegung mit einem Tubus versehenen Kühler verseift, der sowohl das Erhitzen unter Rückfluß als auch die Destillation ermöglicht; man verwendet 110%₀ der Theorie an reinem Kaliumhydroxyd in Lösung 1:11, wovon für die angegebene Menge 12·5 cm^3 bei einer Verseifungszahl von 60 ausreichend sind. Das Ende des Kühlrohres ist zur Vermeidung von Alkoholverlust durch ein mit etwas Wasser gefülltes Proberohr abgesperrt.

Tabelle.

P. P. →	5·5	11·1	16·6	22·2	27·7	33·2	38·8	44·3	49·9	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	49·88	50·43	50·99	51·54	52·10	52·65	53·21	53·76	54·31	54·87
10	55·42	55·98	56·53	57·09	57·64	58·19	58·75	59·30	59·86	60·41
11	60·96	61·52	62·07	62·63	63·18	63·74	64·29	64·85	65·40	65·95
12	66·51	67·06	67·62	68·17	68·72	69·28	69·83	70·39	70·94	71·50

Nach 2 bis 6 Stunden ist die Verseifung zu Ende, was man daran erkennt, daß der klare, durchsichtige Seifenleim bei beginnendem Erstarren sich nicht mehr trübt. Man läßt dann abkühlen, bringt den auf 80 cm^3 ergänzten Inhalt des Proberohres durch den Tubus in den Kolben, säuert mit Essigsäure an und destilliert 45 cm^3 in ein vorgelegtes Meßkölbchen ab, welches man bis zur Marke (50 cm^3) auffüllt. Der im Destillierkolben verbleibende Rückstand dient zur Bestimmung des Glycerins.

Versuch 3.

10 g Fett, in 10 cm^3 Benzol und 10 cm^3 Äther gelöst, mischten sich klar mit 5 cm^3 $n/2$ Lauge.

Esterzahl: $3\cdot718\text{ g}$ verbrauchten zur Neutralisation $0\cdot3\text{ cm}^3$ Lauge zu $1\cdot81\text{ mg} = 0\cdot54\text{ mg OH}'$; daraus $s = 0\cdot1$; $0\cdot851\text{ g}$ verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $25\cdot18 - 19\cdot22 = 5\cdot96\text{ cm}^3$ zu $8\cdot48\text{ mg} = 50\cdot5\text{ mg OH}'$; daraus $v = 59\cdot3$ und $e = 59\cdot2$.

Glycerin: $3\cdot033\text{ g}$ lieferten $5 \times 0\cdot1401\text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $0\cdot2747\text{ g}$ Glycerin; daraus $g = 50\cdot2$.

Alkohol: $3\cdot033\text{ g}$ lieferten $10 \times 0\cdot0583\text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $0\cdot1143\text{ g}$ Alkohol; daraus $a = 13\cdot9$.

Versuch 4

wurde infolge der bei Versuch 3 vergleichsweise geringfügigen Umesterung mit mehr Kali ausgeführt.

20 g Fett, 20 cm^3 Benzol, 20 cm^3 Äther und 10 cm^3 $3n/4$ Lauge gaben eine anfangs schwach getrübbte Mischung.

Esterzahl: $1\cdot039\text{ g}$ verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $25\cdot12 - 18\cdot06 = 7\cdot06\text{ cm}^3$ zu $8\cdot48\text{ mg} = 59\cdot9\text{ mg OH}'$; daraus $v = 57\cdot6$ und, da $s < 0\cdot1$ war, $e = 57\cdot6$.

Glycerin: $4\cdot295\text{ g}$ lieferten $10 \times 0\cdot0724\text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $0\cdot284\text{ g}$ Glycerin; daraus $g = 36\cdot6$.

Alkohol: $4\cdot295\text{ g}$ lieferten $10 \times 0\cdot1662\text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $0\cdot3258\text{ g}$ Alkohol; daraus $a = 28\cdot0$.

Zu den beiden nun folgenden Versuchen verwendeten wir Tripalmitin von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) vom Schmelzpunkte 66 bis $66\cdot5^\circ\text{ C}$. Bei der geringen Löslichkeit des Tripalmitins in Äther unterblieb der Zusatz desselben.

Konstanten des Tripalmitins.

Esterzahl: $5\cdot005\text{ g}$ verbrauchten zur Neutralisation $0\cdot7\text{ cm}^3$ Lauge zu $1\cdot81\text{ mg} = 1\cdot3\text{ mg OH}'$; daraus $s = 0\cdot3$; $1\cdot0015\text{ g}$ verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $24\cdot22 - 16\cdot73 = 7\cdot49\text{ cm}^3$ zu $8\cdot48\text{ mg} = 63\cdot5\text{ mg OH}'$; daraus $v = 63\cdot4$ und $e = 63\cdot1$; berechnet für Tripalmitin $63\cdot3$.

Glycerin: $5\cdot005\text{ g}$ lieferten $10 \times 0\cdot1452\text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $0\cdot5694\text{ g}$ oder $11\cdot37\%$ Glycerin; daraus $g = 63\cdot0$, $\Delta = g - e = 63\cdot0 - 63\cdot1 = -0\cdot1$; berechnet für Tripalmitin $11\cdot4\%$ Glycerin; $g = 63\cdot3$; $\Delta = 0$.

Versuch 5.

10 g Tripalmitin, in 10 cm³ Benzol gelöst, gaben mit 5 cm³ $3n/4$ Lauge aus 97 $\frac{1}{2}$ prozentigem Alkohol bei 37° sofort klare Mischung; nach einer halben Stunde war die alkalische Reaktion verschwunden.

Esterzahl nicht bestimmt. Verseifungszahl: 0·9995 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 7·5 cm³ zu 8·48 mg = 63·6 mg OH'; daraus $v = 63\cdot5$.

Glyzerin: 4·322 g lieferten $10 \times 0\cdot0485$ g Jodsilber, entsprechend 0·1902 g Glyzerin; daraus $g = 24\cdot4$.

Alkohol: 4·322 g lieferten $10 \times 0\cdot2470$ g Jodsilber, entsprechend 0·4842 g Alkohol; daraus $a = 41\cdot4$.

Versuch 6.

Da in Versuch 5 die Säurezahl mangels genügender Substanzmenge nicht bestimmt worden war und die abnorm hohe Verseifungszahl auf eine nicht geringe Säurezahl oder einen Analysenfehler schließen ließ, sollte eine Wiederholung des Versuches die Lücke ausfüllen. Um der klaren Mischbarkeit völlig sicher zu sein, haben wir diesmal die Lauge durch Auffüllen von vorrätiger, starker Lauge (16·5 cm³) auf 100 cm³ mit absolutem Alkohol bereitet; um die Umesterung nicht zu weit fortschreiten zu lassen, wurde die Konzentration etwas niedriger gehalten, annähernd halbnormal, an den übrigen Versuchsbedingungen aber nichts geändert.

Esterzahl: 0·946 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·1—18·3 = 6·8 cm³ zu 8·48 mg = 57·6 mg OH'; daraus $v = 61\cdot0$ und, da $s < 0\cdot1$ war, $e = 61\cdot0$.

Glyzerin: 4·373 g lieferten $10 \times 0\cdot0554$ g Jodsilber, entsprechend 0·2172 g Glyzerin; daraus $g = 27\cdot7$.

Alkohol: 4·373 g lieferten $10 \times 0\cdot2443$ g Jodsilber, entsprechend 0·4789 g Alkohol; daraus $a = 40\cdot5$.

Diese Versuche, unter Verhältnissen angestellt, die von den in der dritten Mitteilung zum Teil nicht unwesentlich abweichen, weisen sämtlich eine beträchtliche positive Differenz

$$\Delta = g + a - e$$

auf, die anders als durch das Vorhandensein entsprechender Zwischenprodukte, d. i. von Mono- oder Diacin, nicht erklärt werden kann; als Maß für den Gehalt des Gemisches an solchen ist das Verhältnis der freien Hydroxylgruppen zum gesamten Glyzerinhydroxyl, $\frac{3\Delta}{g}$, zu betrachten, das für reines Triacin = 0, für Diacin = 1, für Monacin = 2 beträgt.

Zusammenstellung.

	Material							
	Rübel ^{1, 2}		Preßfalz ²		Rinderfett	Tripalmitin		
	Versuch Nr.							
	I	II	1	2	3	4	5	6
g ³	23.0	25.0	44.8	29.9	50.2	36.6	24.4	27.7
a.....	33.8	30.6	16.5	28.1	13.9	28.0	41.4	40.5
s ³	3.8	4.3	2.6	4.6	—	—	—	—
	60.6	59.9	63.9	62.6	64.1	64.6	65.8	68.2
e.....	51.7	51.7	58.0	58.0	59.2	57.6	—	61.0
Δ.....	8.9	8.2	5.9	4.6	4.9	7.0	—	7.2
3Δ								
g ³	1.16	0.98	0.40	0.35	0.29	0.57	—	0.78

¹ Aus der III. Mitteilung herübergenommen.
² Zahlen bezogen auf 1 g ursprüngliches Fett.
³ Siehe p. 301.

So konnten wir, in Kenntnis der Bedingungen, deren Einhaltung uns eine günstige Ausbeute an glyzerinreichen Zwischenprodukten versprach, die Isolierung derselben in Angriff nehmen; als Ausgangsmaterial war Tripalmitin in Aussicht genommen; um aber nicht vielleicht nutzlos solches zu verschwenden, ließen wir Vorversuche mit Preßtalg und Rinderfett vorangehen, um die zweckmäßigste Arbeitsweise zu ermitteln.

Versuch A.

100 g Preßtalg, in 150 cm³ Benzol gelöst, wurden mit 50 cm³ $n_{1/2}$ Lauge geschüttelt; die Mischung wurde nach 40 Sekunden klar, trübte sich aber bald wieder und schied einen weißen, kristallinischen Niederschlag ab. Nach etwa 1 $\frac{1}{2}$ Stunden war die alkalische Reaktion verschwunden, worauf der Niederschlag durch Erwärmen gelöst, Alkohol und Wasser zugesetzt (auf 50 Teile Lösung 20 Teile Alkohol und 25 Teile Wasser) und die abgeschiedene Benzolschicht mit heißem Wasser dreimal gewaschen wurde.

Aus der so gewonnenen benzolischen Lösung schied sich beim ruhigen Stehen eine ziemlich reichliche Menge einer schwach gelblich gefärbten Kristallmasse ab, die sowohl durch Erwärmen als durch Zusatz von Benzol in Lösung gebracht werden konnte, doch zogen wir es vor, das feste Produkt von der Benzollösung zu trennen. Seine Reinigung bewerkstelligten wir durch Auflösen in möglichst wenig Benzol von Zimmertemperatur und Ausfällen dieser Lösung mit niedrig siedendem Petroläther (Siedepunkt unter 50° C.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmem Benzol, Aufstreichen auf Tonplatten und Trocknen über Öl im Vakuumexsikkator zeigte das Produkt einen unscharfen Schmelzpunkt von ungefähr 64°, der durch weiteres Umkristallisieren nicht beeinflußt wurde.

2·328 g lieferten 5×0.1623 g AgJ, entsprechend einem Glyzeringehalte von 13·70%.

Die vom festen Produkte durch Absaugen befreite Benzollösung gab auch nach dem Einengen mit Petroläther keine Fällung; ebenso verhielten sich versuchsweise hergestellte Lösungen von ursprünglichem sowie von gänzlich umgeestertem Preßtalg.

Versuch B.

100 g Rinderfett, in 150 cm³ Benzol gelöst und mit 50 cm³ $n_{1/2}$ Lauge geschüttelt, klärten sich nach 8 Minuten. Die von der Seife getrennte, gewaschene und klar filtrierte Fettlösung schied beim Stehen über Nacht (Temperatur über 20°) schöne Nadelchen in geringer Menge aus; sie wurden zusammen mit dem nach 24stündigem Stehen im Eisschranke gebildeten kristallinischen Niederschlage unter Eiskühlung abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Auf Ton getrocknet, zeigte die Substanz einen zwischen 58 und 65° liegenden Schmelzpunkt, der sich auch nach längerem Trocknen im Vakuum nicht änderte. Ihr Gewicht betrug an 5 g:

Säurezahl: 1·01 *g* verbrauchten zur Neutralisation 0·07 *cm*³ Lauge zu 1·81 *mg* OH'; daraus $s = 0\cdot13$.

Esterzahl: 1·01 *g* verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·25—18·20 = 7·05 *cm*³ zu 8·48 *mg* OH'; daraus $v = 59\cdot2$ und $e = 59\cdot1$.

Glycerin: 1·010 *g* lieferten 0·3436 *g* Jodsilber, entsprechend einem Glyceringehalte von 13·30%; daraus $g = 73\cdot9$ und $\Delta = g - e = 14\cdot8$;

$\frac{3\Delta}{g} = 0\cdot6$. — Tristearin enthält 10·3, Tripalmitin 11·40% Glycerin.

Schmelzpunkt der Fettsäuren 55 bis 56°. Stearinsäure schmilzt bei 69·2°, Palmitinsäure bei 62·6°.

Durch Konzentrieren und neuerliches Ausfrierenlassen der benzolischen Lösung erhielten wir eine zweite, etwas geringere kristallisierte Ausscheidung, die aber, in gleicher Weise wie das erste Produkt gereinigt, bereits bei 55° zu schmelzen begann und deshalb nicht weiter untersucht wurde. Die Lösung hinterließ nach dem Abdunsten einen sehr reichlichen Rückstand, in dem die Äthylester so stark angereichert waren, daß er durch wiederholte Behandlung mit warmem, 95prozentigen Weingeist zur Gänze in Lösung gebracht werden konnte.

Es war sonach gelungen, durch Ausfrieren und Ausfällen der benzolischen Lösungen mit Petroläther die gebildeten Zwischenprodukte vom Äthylester und einem Teile des unveränderten Triacins zu trennen; dieser Weg hat uns auch bei Tripalmitin zum Ziele geführt.

Versuch C.

50 *g* Tripalmitin, in 50 *cm*³ Benzol gelöst, wurden bei 37 bis 40° mit 25 *cm*³ nahe absolut-alkoholischer Lauge von halbnormaler Konzentration vermischt; die von der Seife befreite Benzollösung wurde zur Abscheidung der fein verteilten Wassertröpfchen abgekühlt, zur Lösung des abgeschiedenen Kristallbreies wieder erwärmt, vom Wasser abgegossen und über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen; die nun erfolgte Abscheidung wurde abgesaugt und mit Petroläther auf der Nutsche gewaschen; ihre Menge betrug nach dem Trockensaugen 15 *g*. Die Benzolmutterlauge gab auch nach dem Einengen mit Petroläther keine Fällung und wurde daher nicht weiter untersucht. Die feste Substanz wurde in Benzol von Zimmertemperatur gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt. Wir erhielten so etwa 10 *g* trockenes, schwach gelblich gefärbtes Produkt (1), dessen Schmelzpunkt bei 64 bis 68° lag; von der Mutterlauge wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wieder in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt, wodurch wir 4 *g* einer rein weißen, kristallisierten Substanz vom Schmelzpunkte 61 bis 62° gewannen (2). (1) wurde nun fünfmal mit je 100 *cm*³ Petroläther bei 30° ausgezogen und lieferte 5 *g* Rückstand (I) vom Schmelzpunkte 65 bis 69°, der sich auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol nicht merklich hob. Aus der Petrolätherlösung wurde das Lösungsmittel verjagt und der rein weiße, zwischen 62 und 63° schmelzende Rückstand (4 *g*) mit (2) vereinigt.

Die ursprünglich vorhandenen 15 g noch schwach feuchte Ausscheidung war somit in einen höher (I) und einen niedriger (II) schmelzenden Anteil zerlegt worden.

Anteil I.

Esterzahl: 1·0813 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $24\cdot20 - 17\cdot02 = 7\cdot18 \text{ cm}^3$ zu $8\cdot48 \text{ mg OH}'$; daraus (weil $s = 0$) $e = 56\cdot3$.

Glyzerin: 0·9996 g lieferten $5 \times 0\cdot1031 \text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $20\cdot2\%$ Glyzerin; daraus $g = 112\cdot1$.

Schmelzpunkt der Fettsäure: $62\cdot5^\circ$.

Anteil II.

Esterzahl: 1·003 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend $24\cdot35 - 16\cdot95 = 7\cdot40 \text{ cm}^3$ zu $8\cdot48 \text{ mg OH}'$; daraus (weil $s = 0$) $e = 62\cdot6$.

Glyzerin: 1·005 g lieferten $5 \times 0\cdot0658 \text{ g}$ Jodsilber, entsprechend $12\cdot8\%$ Glyzerin; daraus $g = 71\cdot1$.

Stellt man die gefundenen mit den für die verschiedenen Palmitine berechneten Zahlen zusammen,

	Prozent Glyzerin	g	e	Δ	$\frac{3\Delta}{g}$
Berechnet für Tripalmitin	11·4	63·2	63·2	0·0	0·0
Gefunden Tripalmitin Kahlb.	11·4	63·0	63·1	— 0·1	0·0
» Anteil II.	12·8	71·1	62·6	+ 8·5	0·36
» » I.	20·2	112·1	56·3	+ 55·8	1·49
Berechnet für Dipalmitin	16·2	89·8	59·8	+ 30·0	1·00
» » Monopalmitin	27·9	154·5	51·5	+ 103·0	2·00

so ergibt sich auf den ersten Blick, daß I wegen seines den des Dipalmitins bedeutend übersteigenden Glyzeringehaltes jedenfalls nicht wenig Monopalmitin, daneben Di- oder Tripalmitin oder auch ein Gemenge beider enthält.

Die in den 5 g des Produktes I enthaltenen freien Hydroxylgruppen berechnen sich zu $5 \times 55\cdot8 = 279 \text{ mg}$, die in den 8 g Produkt II enthaltenen zu $8 \times 8\cdot5 = 68 \text{ mg}$; die Summe beider beträgt 347 mg , ist also erheblich größer als die zugesetzte Menge Hydroxylion, rund $25 \times 8\cdot5 = 210 \text{ mg}$, kann daher durch Verseifung allein bei weitem nicht erklärt werden.¹

¹ Siehe unsere III. Mitteilung, p. 395.

Weiters ergibt sich Δ , bezogen auf 1 g angewandtes Tripalmitin, analog der bei den Versuchen I, II, 1 und 2 durchgeführten Berechnungsweise, zu $347 : 50 = 7 \cdot 0$; da ferner durch die zugesetzten 210 mg OH' höchstens $210 : 63 \cdot 2 = 3 \cdot 3$ g Fett verseift werden, die Umesterung aber eine geringe Gewichtszunahme bewirkt, ergibt sich die Menge des Esterglyceridgemisches zu mindestens $50 - 3 \cdot 3$, rund 47 g, daraus Δ , auf 1 g desselben bezogen, zu $347 : 47 = 7 \cdot 4$, stimmt also mit der bei Versuch 6 direkt bestimmten Differenz $\Delta = 7 \cdot 1$ vollkommen befriedigend überein.

Es ist ferner ausgeschlossen, daß diese Zwischenprodukte schon von vornherein dem Tripalmitin beigelegt waren und unsere Arbeitsweise nur ihre Anreicherung in einem Teile zur Folge hatte. Von I erhielten wir 5 g = 10%, von II 8 g = 16% des angewandten Tripalmitins; rechnen wir 74% Tripalmitin dazu, so bekommen wir ein Gemisch, das einen Glyzerin Gehalt von 12.5% und eine entsprechende Differenz zwischen g und e aufweisen müßte; da aber einerseits die Glyzerinbestimmung nach dem Jodidverfahren bei Abwesenheit irgend welcher störender Stoffe einen Fehler von höchstens 1% der vorhandenen Menge zuläßt,¹ die beobachtete Differenz aber

$$12 \cdot 5 - 11 \cdot 4 = 1 \cdot 1,$$

d. i. rund 10% der gefundenen Menge beträgt, andererseits $g - e$ sehr klein und außerdem negativ ist, erscheint die Bildung der isolierten glyzerinreichen Produkte während des Umesterungsprozesses sichergestellt.

Wir können mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sowohl I als II von Äthylester frei waren, da sich eine irgend merkliche Beimengung dieses bei $24 \cdot 2^\circ$ schmelzenden Stoffes mit dem gefundenen hohen, durch Umkristallisieren nicht mehr zu verbessernden Schmelzpunkte beider Produkte nicht wohl vereinbaren läßt. Übrigens würden unsere Resultate unter Berücksichtigung eines eventuellen Estergehaltes nur noch günstiger sich darstellen.

¹ Trotz der, beiläufig bemerkt, völlig beweislosen abfälligen Beurteilung durch Lewkowitsch (The Analyst, 28, 104; Chem. Techn. d. Öle, Fette etc. I, 315).

Von einer weiteren Trennung der Zwischenprodukte haben wir, als unwesentlich und zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes nichts beitragend, um so eher Abstand genommen, als die betreffenden Mono- und Diacine keineswegs unbekannt sind.

Wir erachten hiemit den experimentellen Beweis für den stufenförmigen Verlauf der Umesterung als einwandfrei erbracht und kehren zum Ausgangspunkte unserer Untersuchungen, zum Verseifungsprozesse, zurück.

Als Gegner der von uns vertretenen Anschauung, daß die Verseifung im heterogenen System praktisch direkt verlaufe, ist, von Geitel abgesehen, dessen einschlägigen Arbeiten durch die mangelnde Berücksichtigung der damals nicht bekannten Umesterung ihre Beweiskraft eingebüßt haben, nur Lewkowsch aufgetreten. Die von Kremann¹ geäußerten Bedenken theoretischer Natur haben auch wir gehegt; der eine von uns hat sie auch vor ihm geäußert² und damals darauf hingewiesen, welch ausschlaggebende Bedeutung in diesem Falle dem Umstände der Homogenität oder Inhomogenität des Systems zukomme. Der praktisch direkte Verlauf der Verseifung im inhomogenen System wurde damals durch eine Reihe von Versuchen bewiesen, von denen kein einziger für das Vorhandensein von Zwischenprodukten sprach. Daß dieser Vorgang theoretisch stufenweise, im homogenen System auch praktisch stufenweise verlaufe, ist wohl wahrscheinlich, aber auch von Kremann³ nur für Triacetin, keineswegs aber für Fette bewiesen worden. Über die bezüglichen Arbeiten von Lewkowsch dürfen wir wohl auch diesmal mit Stillschweigen hinweggehen; ihre zahlreichen Mängel haben Balbiano⁴ und neuerdings auch Marcusson⁵ in so treffender Weise hervorgehoben, daß uns nichts mehr zu tun übrig bleibt.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905); 27, 607 (1906).

² Ebenda, 25, 919 (1904).

³ Daß die Hydrolyse von Triacetin unter dem katalytischen Einflusse von Wasserstoffion stufenweise verläuft, hat bereits Geitel (Journ. f. prakt. Chemie, 55, 429) bewiesen.

⁴ Gaz. chim., 32 (1), 265 (1902); Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 1571 (1903); 37, 155 (1904).

⁵ Berichte der Deutschen chem. Ges., 39, 3466 (1906); 40, 2905 (1907).

Wenn die in der ersten Mitteilung geäußerte Mutmaßung über den Einfluß der Inhomogenität des Systems auf den Reaktionsverlauf dem wahren Sachverhalt entspricht, so muß sich der kurzerhand als Umesterung bezeichnete Reaktionskomplex im heterogenen System als praktisch direkt verlaufend charakterisieren.

Als Material für die diesbezüglichen quantitativen Versuche diene uns reines Olivenöl.

I. Homogenes System.

Versuch 7.

10 g Öl, 20 cm³ Benzol und 10 cm³ rund $n_{\frac{1}{4}}$ Lauge, 39·8 mg OH' enthaltend, klärten sich nach 3 $\frac{1}{2}$ Minuten; nach einer Stunde war die alkalische Reaktion verschwunden; der erste Teil des Prozesses hatte sich demnach im heterogenen, der zweite — zeitlich größere — im homogenen System vollzogen, ähnlich wie Kremann's¹ Verseifung von Amylacetat mit wässriger Kalilauge.

Die weitere Aufarbeitung dieses sowie der folgenden Versuche geschah in der gewohnten Weise.

Esterzahl: 1·0 g verbrauchte zur Neutralisation 0·05 cm³ $n_{\frac{1}{10}}$ Lauge, daraus $s = 0\cdot1$; 0·9943 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 24·25—17·55 = 6·7 cm³ zu 8·48 mg = 56·8 mg OH'; daraus $v = 57\cdot1$ und $e = 57\cdot0$.

Glycerin: 4·381 g lieferten $10 \times 0\cdot0858$ g Jodsilber, entsprechend 0·3364 g Glycerin; daraus $g = 42\cdot6$.

Alkohol: 4·381 g lieferten $10 \times 0\cdot1190$ g Jodsilber, entsprechend 0·2333 g Alkohol; daraus $a = 19\cdot7$.

Versuch 8.

10 g Öl, 20 cm³ Benzol und 10 cm³ rund $n_{\frac{1}{4}}$ absolut-alkoholische Kalilauge, 48·3 mg OH' enthaltend, klärten sich sofort und verloren die alkalische Reaktion nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Esterzahl: 0·9456 g verbrauchten zur Neutralisation 0·0, zur Verseifung Lauge entsprechend 63·0—47·4 = 15·6 cm³ zu 3·374 mg OH'; daraus $v = e = 55\cdot7$.

Glycerin: 4·325 g lieferten $10 \times 0\cdot0571$ g Jodsilber, entsprechend 0·2239 g Glycerin; daraus $g = 28\cdot7$.

Alkohol: 4·325 g lieferten $10 \times 0\cdot2041$ g Jodsilber, entsprechend 0·4001 g Alkohol; daraus $a = 34\cdot2$.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 317 (1906).

II. Heterogenes System.

Versuch 9.

10 g Öl und 10 cm³ rund $n_{1/4}$ Kalilauge aus 90prozentigem Alkohol, 48·3 mg OH' enthaltend, verloren die alkalische Reaktion nach sechsständigem Schütteln.

Esterzahl: 1·081 g verbrauchten zur Neutralisation 0·0; 0·9874 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 60·68—44·52 = 16·16 cm³ zu 3·37 mg = 54·5 mg OH'; daraus $v = e = 55·2$.

Glycerin: 4·382 g lieferten $10 \times 0·0723$ g Jodsilber, entsprechend 0·2835 g Glycerin; daraus $g = 36·0$.

Alkohol: 4·382 g lieferten $10 \times 0·1262$ g Jodsilber, entsprechend 0·2474 g Alkohol; daraus $a = 20·9$.

Versuch 10.

10 g Öl und 10 cm³ rund $n_{1/4}$ Kalilauge aus 95prozentigem Alkohol, 39·8 mg OH' enthaltend, verloren die alkalische Reaktion nach dreistündigem Schütteln.

Esterzahl: 1·258 g verbrauchten zur Neutralisation 0·1 cm³ $n_{1/10}$ Lauge; daraus $s = 0·1$; 0·9834 g verbrauchten zur Verseifung Lauge entsprechend 25·1—18·6 = 6·5 cm³ zu 8·48 mg = 55·1 mg OH'; daraus $v = 56·1$ und $e = 56·0$.

Glycerin: 4·315 g lieferten $10 \times 0·0569$ g Jodsilber, entsprechend 0·2231 g Glycerin; daraus $g = 28·7$.

Alkohol: 4·315 g lieferten $10 \times 0·1770$ g Jodsilber, entsprechend 0·3470 g Alkohol; daraus $a = 29·7$.

Zusammenstellung.

Material	Olivenöl			
	homogen		heterogen	
	7	8	9	10
<i>g</i>	42·6	28·7	36·0	28·7
<i>a</i>	19·7	34·2	20·9	29·7
	62·3	62·9	56·9	58·4
<i>e</i>	57·0	55·7	55·2	56·0
Δ	5·3	7·2	1·7	2·4

Eine merkliche Differenz ist also auch im heterogenen System vorhanden, wenn sie auch weit kleiner ist als im homogenen. Dieses auf den ersten Blick einigermaßen überraschende Ergebnis findet jedoch eine befriedigende Erklärung in der Tatsache, daß ein rein¹ inhomogenes System hier nur so lange besteht, als noch keine irgend größeren Mengen von Ester gebildet worden sind, weil diese die gegenseitige Mischbarkeit begünstigen. Ist dies jedoch in beträchtlichem Umfange geschehen, so enthält zum mindesten die Alkoholphase sämtliche Bestandteile, so daß sich auch hier ein Teil der Reaktion im homogenen System vollzieht. Übrigens ist es sehr wahrscheinlich, daß die unter diesen Umständen sich einstellende Diffusionsgeschwindigkeit einen relativ ansehnlichen Wert erreicht.

Um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, haben wir 10 g Äthylester aus Olivenöl, 20 g Olivenöl und 500 cm³ 95prozentigen Alkohol längere Zeit miteinander geschüttelt und bei 24° im Scheidetrichter getrennt. Die ungefähr 24·5 g wiegende, klare Ölschicht wurde dreimal mit je 50 cm³ Wasser ausgeschüttelt, die durch Stehen und Filtrieren geklärte Lösung destilliert und das Destillat auf 100 cm³ gebracht; 5 cm³ desselben lieferten 0·3800 g Jodsilber, woraus sich der Gehalt der Ölphase an Alkohol zu 6·08% ergibt.

Die an 498 cm³ betragende Alkoholschicht wurde durch Destillation vom größten Teile des Alkohols befreit; der Rückstand wog 10·7 g und enthielt 7·5 g Esterglyzeridgemisch (aus der Differenz bestimmt); er wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und lieferte 20 × 0·0341 g Jodsilber, entsprechend 0·2674 g Glycerin. Nimmt man den Glyzeringehalt des Olivenöls zu rund 10% an, so enthielt besagtes Gemisch 2·6 g, rund ein Drittel seines Gewichtes, Öl.

Hiebei blieb allerdings der Umstand unberücksichtigt, daß das Vorhandensein von Seife in der Alkoholphase die Löslichkeit des Fettes noch erhöht.

Bei Vergleichung der Resultate von Versuch 7 und 10 ergibt sich, daß Verringerung der Alkoholkonzentration durch Zusatz von Benzol die Esterbildung ungünstig beeinflußt, während ein Vergleich zwischen den Versuchen 7 und 8 einerseits, 9 und 10 andererseits die hemmende Wirkung des Wassers erkennen läßt.

¹ Dadurch gekennzeichnet, daß jeder Bestandteil nur in einer Phase vorkommt, die Reaktion also in der Trennfläche (idealer Grenzfall) oder in sehr dünnen Grenzschichten verläuft.

Es läge nun der Gedanke nahe, durch Verringerung der Alkohol- und Erhöhung der Alkalikonzentration die Verseifung gegenüber der Umesterung zu begünstigen, eine durch Umesterung allein nicht zu erklärende Differenz würde dann den stufenweise erfolgenden Verlauf der Verseifung beweisen. Leider besitzen wir aber kein Mittel, um die gesamte Menge des gebildeten Esters zu bestimmen, die jedenfalls größer als die schließlich vorhandene, durch a gemessene, aber kleiner, höchstens gleich der Summe von a und dem verbrauchten Hydroxylion s sein wird. Nun ist aber die durch Verseifung im günstigsten Falle erreichbare Differenz, wie in der III. Mitteilung gezeigt wurde, höchstens gleich s ; die durch Umesterung erreichbare analog höchstens gleich a , die totale Differenz daher höchstens gleich $a + s$. Auf diesem Wege ist also das Problem nicht zu lösen.

Einem Analogieschlusse aber vom Verlaufe der Umesterung auf den der (bis nun nicht verwirklichten) Verseifung von Fetten im homogenen System möchten wir das Wort nicht reden; er würde ebensowenig als vollgültiger Beweis für stufenweise erfolgenden Verlauf der Fettverseifung anzusehen sein wie Kremann's mit Triacetin (und Glycoldiacetat) erhaltene Resultate. Nicht minder bedenklich wäre es ja, vom Verhalten der Fette gegen Alkohol ohne weiteres auf das gegen Kaliumhydroxyd zu schließen, wie vom Verhalten eines niedrigen Gliedes der homologen Reihe auf das ihrer weitaus höheren.

Allerdings wird dieser stufenweise Verlauf durch die Übereinstimmung beider Schlüsse recht wahrscheinlich gemacht.

Die Ergebnisse unserer nunmehr abgeschlossenen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Verseifung von Fetten durch wässrige Kalilauge (inhomogenes System) erfolgt praktisch direkt.

2. Die Umwandlung von Fetten in die Äthylester unter dem Einfluß von alkoholischem Kali (Umesterung, Alkohololyse) erfolgt im homogenen System durchaus stufenweise.

3. Die Umesterung verläuft auch im anscheinend heterogenen System praktisch stufenweise, doch bedeutend weniger ausgeprägt als im homogenen; ein rein inhomogenes System, aus den bei der Umesterung in Betracht kommenden Bestandteilen zusammengesetzt, ist wegen der durch die Ester vermittelten teilweisen Mischbarkeit der Bestandteile nicht zu erzielen.

4. Mit steigendem Wassergehalt der verwendeten alkoholischen Lauge sinkt die Umesterung und nähert sich das System mehr und mehr dem rein inhomogenen, der Reaktionsverlauf dem direkten.
