

Theorie der Verseifung der Glycerinester

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

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

I. Versuchsergebnisse.

Die Verseifung der Triester des Glycerins (der sogenannten Triglyceride) in homogener Lösung verläuft, wenn man alle Konzentrationen durch ihr Alkaliäquivalent ausdrückt, unter allen bisher untersuchten Versuchsbedingungen ungefähr nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktionen, wenn das Verseifungsmittel in großem Überschuß ist und seine Konzentration demgemäß als unveränderlich betrachtet werden kann, andernfalls nach dem Gesetze der bimolekularen Reaktionen.¹

Die Versuche sind fast ausschließlich mit den Acetinen ausgeführt worden. Es ist keineswegs notwendig, daß sich bei den Glyceriden anderer Säuren (insbesondere auch bei den Fetten) genau dieselben Verhältnisse wiederfinden. Bis zum Beweis des Gegenteils kann man aber immerhin ein ähnliches Verhalten der Glyceride verschiedener Säuren für wahrscheinlich halten. Wenn im folgenden von Glycerinestern im allgemeinen gesprochen wird, so geschieht dies mit dem Vorbehalte, daß die Möglichkeit eines je nach der Natur der Säureradikale verschiedenen Verhaltens der Glyceride nicht

¹ Siehe die treffliche Bearbeitung der einschlägigen Literatur durch E. Abel in Uizer-Klimont, Allg. und physiolog. Chemie der Fette (Berlin, Springer, 1906), p. 220. Auf diese Arbeit beziehen sich alle Zitate Abel'scher Darlegungen, die bloß mit dem Vermerk: »A. a. O.« versehen sind.

ausgeschlossen werden soll. In § 8 des Anhanges wird übrigens gezeigt werden, daß die Übertragung der an den Acetinen gefundenen Ergebnisse auf die Fette zu Ergebnissen führt, die mit der Erfahrung übereinstimmen.

α. Alkoholische Lösungen.

Daß in alkoholischer Lösung die Verseifung der Triglyceride durch Alkalien¹ ungefähr bimolekular verläuft, ist von Geitel² für Baumwollsamööl, von Kremann³ für Triacetin gezeigt worden. Die Konstanten sinken allerdings bei den Geitel'schen Versuchen ziemlich stark mit der Zeit; bei den Kremann'schen Versuchen ist diese Tendenz immerhin auch angedeutet.

Der bimolekulare Reaktionsablauf findet, wie zuerst Fanto⁴ hervorgehoben hat, seine vollständige Erklärung durch die von Henriques⁵ aufgefundene und von Kremann⁶ quantitativ untersuchte Erscheinung, daß die (schon früher bekannte) Umsetzung der Triglyceride durch Basen in alkoholischer Lösung in Glycerin und Fettsäureäthylester sehr rasch verläuft; die nachfolgende Verseifung des letzteren muß dann naturgemäß bimolekular verlaufen.

In quantitativer Beziehung herrscht allerdings noch eine gewisse Unstimmigkeit. Denn Kremann hat die bimolekular gerechnete Verseifungskonstante des Triacetins in alkalisch-alkoholischer Lösung höher gefunden als die des Essigsäureäthylesters.

¹ Über das Verhalten der Glyceride gegen säurehaltigen Alkohol siehe Haller, Chem. Zentr., 1907, I, 151.

² Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 55, 433 (1897).

³ Monatshefte für Chemie, 26, 815 (1905).

⁴ Monatshefte für Chemie, 25, 919 (1904).

⁵ Chem. Zentr., 1898, I, 1074; II, 612.

⁶ Monatshefte für Chemie, 26, 783 (1905). Vergl. auch Fanto, ebendort, 25, 923 (1904); Fanto und Stritar, Lieben-Festschrift, 533 (1906) oder Liebig's Annalen, 351, 336 (1907); Stritar und Fanto, Monatshefte für Chemie, 28, 383 (1907). Stritar und Fanto neigen der Ansicht zu, daß bei der Umwandlung der Glyceride durch alkoholisches Alkali neben der Umwandlung der Glyceride in die Äthylester sich auch die direkte Verseifung des Glycerids durch das Alkali in meßbarer Weise bemerkbar macht. Dieser Punkt bedarf wohl noch eingehenderer experimenteller und insbesondere auch rechnerischer Prüfung.

Die Verwandlung der Glyceride in die Äthylester erfolgt stufenweise, wie Stritar und Fanto¹ auf analytischem Wege gefunden haben. Das ist für die Kinetik der Verseifung in alkoholisch-alkalischer Lösung belanglos, so lange nur die Verseifung der Äthylester geschwindigkeitsbestimmend ist. Dagegen ist es aus Analogiegründen von großem Interesse für die Frage, ob die Verseifung der Glyceride auch unter anderen Umständen stufenweise erfolgt.

β. Wässrige Lösungen.

Diesbezüglich liegen zunächst Versuche von Geitel² über die Verseifung von Mono-, Di- und Triacetin durch **verdünnte Säuren** vor. Hier ist das Wasser das Verseifungsmittel; seine Konzentration kann als unveränderlich betrachtet werden. Wie insbesondere durch die von Abel³ gegebene Neuberechnung klargestellt worden ist, hat sich nicht bloß beim Mono-, sondern auch beim Di- und Triacetin ein ungefähr monomolekularer Reaktionsablauf ergeben. Versuche, die schon bei kleinem Umsatz abgebrochen wurden, zeigten ein deutliches Absinken der Konstanten mit der Zeit. Dagegen gaben Versuche über Triacetinverseifung, die bis zu großen Umsätzen fortgeführt wurden, nach Abel's Berechnung eine sehr bemerkenswerte Konstanz der monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten. Die monomolekular gerechneten Koeffizienten der Verseifung

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 387 (1907). Die Angaben Geitel's (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 55, 444 [1897]) über das Entstehen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge scheinen mir nicht beweisend zu sein. Die Vergrößerung der Alkohollöslichkeit kann mit der Gegenwart von Fettsäureestern zusammenhängen; vergl. diesbezüglich Fanto und Stritar, Lieben-Festschrift, 532 (1906) oder Liebigs Annalen, 351, 335 (1907).

² Journal für prakt. Chemie. Neue Folge, 55, 429 (1897); 57, 113 (1898). Leider sind diese wichtigen Arbeiten durch rechnerische Mängel entstellt und selbst die Mitteilung der Versuchsergebnisse ist nicht frei von Unstimmigkeiten; z. B. stimmen in der ersten Abhandlung die Angaben über die Bereitung der Lösungen (p. 430) nicht mit den in den Tabellen (p. 431) angegebenen Konzentrationen. — Die Messungen von Löwenherz (Zeitschr. für phys. Chemie, 15, 392 [1897]) sind nicht ausführlich mitgeteilt und daher für die Besprechung des Reaktionsablaufes nicht verwertbar.

³ A. a. O., p. 232, 240.

des Mono-, Di- und Triacetins waren innerhalb der Versuchsfehler gleich, nahmen jedoch in der genannten Reihenfolge ab.

Die gleichen Reaktionen hat kürzlich J. Meyer¹ untersucht, nachdem er vorher die Verseifung der Glykolacetate bearbeitet hatte.² Auch er hat die monomolekular gerechneten Geschwindigkeitskoeffizienten ungefähr konstant, aber (abweichend von dem Ergebnisse der Geitel'schen Versuche) deutlich mit der Zeit ansteigend gefunden. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Monoacetinverseifung ist merklich größer als der monomolekular gerechnete der Diacetinverseifung, letzterer nur wenig größer als der der Triacetinverseifung. Die Versuche Meyer's sind offenbar erheblich genauer als die Geitel's; sie sind daher dort, wo es auf Genauigkeit der Zahlenwerte ankam, der Besprechung zugrunde gelegt worden.

Die Verseifung durch **Alkali** in wässriger Lösung ist von Kremann³ am Triacetin geprüft worden. Die Versuche haben sich, da das Alkali nicht in großem Überschusse da war, ungefähr durch die Gleichung der bimolekularen Reaktion darstellen lassen; die Konstanten sinken aber merklich mit der Zeit.

II. Verläuft die Reaktion in wässriger Lösung stufenweise?

Es ist in wässriger Lösung keine Reaktion bekannt, welche den bimolekularen Reaktionsverlauf in ähnlicher Weise zu erklären gestatten würde, wie es bei der alkalischen Verseifung in alkoholischer Lösung der Fall ist. Daher ist, wie Kremann⁴ betont, der bimolekulare Verlauf bei der Verseifung mit wässrigem Alkali ein Beweis für die stufenweise Verseifung; würde sie direkt vom Triglycerid zum Glycerin führen, so müßte die Reaktion quadrimolekular sein.

Ist dagegen das Verseifungsmittel in großem Überschusse, wie es bei der Verseifung in verdünnten Säuren der Fall ist, so muß der Reaktionsverlauf der Gleichung der monomolekularen

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 485 (1907).

² Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 186 (1907).

³ Monatshefte für Chemie, 27, 615 (1906).

⁴ Monatshefte für Chemie, 27, 610 (1906).

Reaktion genügen, wenn die Verseifung des Triglycerids nicht stufenweise erfolgt, sondern direkt zum Glycerin führt. Demgemäß hat Abel¹ mit Recht den Standpunkt eingenommen, daß die zur Zeit der Veröffentlichung seiner Arbeit bekannten Versuche über die Art des Reaktionsablaufes bei der Verseifung in verdünnten Säuren sowohl mit der direkten als mit der stufenweisen Verseifung der Triglyceride verträglich sind und daß nur Analogiegründe für die stufenweise Verseifung sprechen. Seither hat J. Meyer² einen kinetischen Beweis für den stufenweisen Verlauf beigebracht. Er hat nämlich gezeigt, daß die Berechnung der Versuche unter Annahme der stufenweisen Verseifung recht gute Konstanten gibt, die nur unregelmäßig schwanken, während die nach der Gleichung der monomolekularen Reaktionen gerechneten Konstanten stärkere Abweichungen und einen regelmäßigen Gang zeigen.

Die Beweiskraft dieser Darlegung wird allerdings dadurch etwas geschwächt, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten gegen Versuchsfehler recht empfindlich sind und daß insbesondere kleine Fehler in den Anfangskonzentrationen einen Gang der Konstanten vortäuschen oder einen vorhandenen Gang verwischen können. Dieses Bedenken wird auch durch die Übereinstimmung mehrerer Versuchsreihen nicht behoben, da die Fehler der Anfangskonzentrationen auf konstanten Fehlern der angewendeten Methoden beruhen und daher immer im gleichen Sinne wirken können. Eine rechnerische Prüfung dieses Bedenkens liegt nicht vor.

Neben den zur Annahme der stufenweisen Verseifung führenden Analogien (insbesondere der von Knoblauch³ untersuchten stufenweisen Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters und der stufenweisen Verseifung der Triglyceride selbst in wässrig-alkalischer Lösung, sowie ihrer stufenweisen Umwandlung in Fettsäureäthylester durch alkoholisches Alkali) und dem Befund von J. Meyer, daß der Reaktionsablauf sich durch die Annahme stufenweiser Verseifung genauer darstellen läßt als durch die direkter Verseifung, scheint mir noch

¹ A. a. O., p. 245.

² Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 490, 493 (1907).

³ Zeitschrift für physik. Chemie, 26, 96 (1898).

ein sehr ausschlaggebender Grund für die stufenweise Verseifung zu sprechen, der sich aus der Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt. Von vornherein sind sowohl die direkte als die stufenweise Verseifung mögliche Reaktionen. Soll nun der tatsächliche Reaktionsverlauf der direkten Verseifung entsprechen, so muß die Geschwindigkeitskonstante der quadrimolekularen Reaktion sehr viel größer sein als die der bimolekularen Verseifung des Triglycerids zum Diglycerid.

Das ist, wie J. Meyer zutreffend hervorhebt,¹ schon vom Standpunkte der atomistischen Betrachtungsweise durchaus unwahrscheinlich; diese Betrachtungsweise hat aber in solchen Fällen umsomehr Gewicht, als sie uns die einzige Begründung der Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geliefert hat und durch die Seltenheit der kinetisch polymolekularen Reaktionen eine kräftige Stütze findet.

In der Tat sind die Zahlenwerte der Konstanten derart, daß sie die Annahme einer stufenweisen Verseifung fast unvermeidlich machen. Unter Annahme der direkten Verseifung ist die gefundene Konstante des Triacetins bei $25 \cdot 2^\circ$ für 0·1 normale Salzsäure etwa 0·02.² Die Konstante der Verseifung des Triacetins zum Diacetin müßte gegen diese Zahl sehr klein sein, wenn die Verseifung praktisch direkt erfolgen soll.

Nun ist die Verseifungskonstante des Essigsäuremethylesters unter gleichen Umständen etwa 0·038, die des Monoacetins 0·026. Was über die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Art des Alkohols bekannt ist,³ läßt es vielleicht als möglich erscheinen, daß die Konstante der Verseifung des Triacetins zum Diacetin kleiner sei als 0·026. Aber mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringen Unterschiede zwischen den Acetaten des Methyls und Phenyls oder des *n*-Propyls und Oktyls wird sie kaum viel kleiner sein können als die Hälfte von der Konstante des Monoacetins, selbst wenn man die größere Zahl der reaktionsfähigen Gruppen außeracht läßt.

Ein Wert des Koeffizienten für die Verseifung des Triacetins zum Diacetin, der gegen die Konstante der direkten Verseifung verschwinden würde, ist somit auch auf Grund der

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 486 (1907).

² Mit natürlichen Logarithmen gerechnet; Zeit in Stunden.

³ Siehe Anhang, § 1.

Analogie mit anderen experimentell bestimmten Verseifungsgeschwindigkeiten durchaus unwahrscheinlich und demgemäß auch das Auftreten einer rein quadrimolekularen Verseifung. Gegen die Annahme, daß die quadrimolekulare und die stufenweise Verseifung nebeneinander verlaufen (derart, daß die quadrimolekulare Verseifung nicht zu vernachlässigen ist), ist dann noch das Meyer'sche Argument geltend zu machen.

III. Wie ist der stufenweise Reaktionsablauf mit der Gültigkeit des Gesetzes der mono- oder bimolekularen Reaktion vereinbar?

Nach dem Vorhergegangenen ist der Theorie der Verseifung der Glycerinester die Annahme der stufenweisen Verseifung zu Grunde zu legen. Demgemäß verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander. In diesem Falle kann der durch die Bildung der freien Säuren (bei der Wasserverseifung) oder ihrer Salze (bei der Alkaliverseifung) gemessene Reaktionsablauf nur dann der Gleichung der bimolekularen (oder bei großem Überschuße des Verseifungsmittels der monomolekularen) Reaktionen entsprechen, wenn zwischen den Konstanten der einzelnen Reaktionen bestimmte Beziehungen bestehen.¹

Die eine denkbare Beziehung ist die, welche gewöhnlich angenommen wird, wenn eine Reaktion nach einer niedrigeren Ordnung verläuft, als nach der Reaktionsgleichung zu erwarten ist. Nach dem Vorgange von van't Hoff nimmt man in solchen Fällen einen stufenweisen Reaktionsablauf an, und zwar derart, daß nur eine Reaktion (gewöhnlich die erste Stufe) mit endlicher, die anderen mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit verlaufen. Bezüglich der Verseifung der Glyceride hat wohl zuerst Fanto² auf diese Möglichkeit hingewiesen, und zwar insbesondere auf den speziellen Fall, daß die Verseifung des Triglycerids zum Diglycerid langsam, die folgenden Stufen sehr rasch verlaufen. Er bemerkt auch, daß dies nach der Geitel'schen

¹ Das gilt für die Alkaliverseifung natürlich ebensogut wie für die Verseifung in saurer Lösung.

² Monatshefte für Chemie, 25, 922 (1904).

Auffassung des Reaktionsverlaufes unmöglich sei. Man darf mit Abel¹ dieses Bedenken wohl schärfer formulieren und sagen, daß diese Annahme wenigstens für die Verseifung in saurer Lösung mit den von Geitel und J. Meyer experimentell ermittelten Tatsachen unverträglich ist.

Diesem für die Verseifung in saurer Lösung entscheidenden Grund kann noch ein auch für die alkalische Verseifung zutreffender Wahrscheinlichkeitsgrund hinzugefügt werden, nämlich der, daß die (allgemeinere) Annahme, es seien die Geschwindigkeitskonstanten zweier Stufen (sei es in saurer oder alkalischer Lösung) praktisch unendlich groß gegen die Konstante einer dritten Stufe, im Widerspruche steht mit den Erfahrungen, die man über die Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkohols gemacht hat.² Wenn auch die Konstanten (insbesondere bei der alkalischen Verseifung) von der Natur des Alkohols abhängen, so ist doch keine Tatsache aufgefunden worden, welche eine Analogie zu einem derart großen Unterschied der Verseifungskonstanten bei den drei Stufen der Triglyceridverseifung bieten würde.

Somit muß wohl der einfache Gesamtablauf der Verseifung der Glycerinester auf andere (endliche) Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsstufen zurückgeführt werden. Nun hat Geitel³ gefunden, daß die Konstanten der drei Stufen der Triglyceridverseifung im Verhältnisse 3 : 2 : 1 stehen und auch darauf aufmerksam gemacht, daß bei diesem Konstantenverhältnisse die Formeln für den Reaktionsablauf sehr vereinfacht werden. Abel⁴ hat dann klar gezeigt, daß bei diesem Konstantenverhältnis ein (bei großem

¹ A. a. O., p. 237. Der Bemerkung Abel's, daß Fanto nicht das Geitel'sche Geschwindigkeitsverhältnis 3 : 2 : 1, sondern die unter Annahme trimolekularen Ablaufes beim Diacetin und quadrimolekularen Ablaufes beim Triacetin berechneten Koeffizienten hätte benutzen sollen, kann ich nicht beistimmen. Fanto hat einen besonderen Fall des stufenweisen Reaktionsverlaufes erwogen und mußte daher Konstanten benutzen, die unter Voraussetzung des stufenweisen Verlaufes berechnet sind.

² Siehe Anhang, § 1.

³ Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 120 (1898).

⁴ A. a. O.

Überschuß des Verseifungsmittels) im ganzen monomolekularen Reaktionsablauf herauskommen muß.¹ J. Meyer² hat das Konstantenverhältnis auf Grund neuer Versuche und strengerer Berechnung derselben zu $3,06:2,00:1,25$ (bei $25,2^\circ$) gefunden und dadurch nachgewiesen, daß das Geitel'sche Konstantenverhältnis zwar angenähert, aber nicht sehr genau zutrifft.

Geitel hat mit Recht dieses Verhältnis der Konstanten mit der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel in Beziehung gebracht.³ In der Tat ist von vornherein zu erwarten, daß eine Verbindung, die n genau (auch hinsichtlich ihrer Stellung zur Gesamtmolekel) gleiche reaktionsfähige Gruppen hat, einen n -mal so großen Geschwindigkeitskoeffizienten geben wird als eine Verbindung, die nur eine solche Gruppe enthält.

Dieser Fall ist nämlich ein Grenzfall jenes Falles, daß eine Verbindung n verschiedene Gruppen enthält, die alle die gleiche Reaktion eingehen können. In letzterem Falle bekommt man n Differentialgleichungen für die n möglichen Reaktionen, welche alle die gleiche Form haben und sich nur durch die Werte der Konstanten unterscheiden. Dann kann der gesamte Reaktionsablauf durch eine Geschwindigkeitsgleichung von gleicher Form dargestellt werden, in der nur eine Konstante $K = k_1 + k_2 + \dots + k_n$ auftritt. Im besonderen Falle, daß alle k gleich sind, wird $K = nk$. Allerdings wird das einfache Zahlenverhältnis in Wirklichkeit nur dann an untersuchbaren Stoffen beobachtet werden können, wenn nicht nur die reaktionsfähigen Gruppen die gleiche Stellung in der Molekel haben, sondern auch die durch Änderung der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen gesetzte Änderung der Molekel die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen nicht ändert; das trifft aber wohl nie genau und häufig nicht einmal annähernd zu.⁴

¹ Abel hat auch diesen Fall eines einfachen Gesamtlaufes auf den Fall von beliebig vielen aufeinanderfolgenden Stufen ausgedehnt (Zeitschrift für physik. Chemie, 56, 558 [1906]).

² Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 493 (1907).

³ Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 120 (1898). Abel hat sich dieser Geitel'schen Auffassung gegenüber zuerst ablehnend verhalten (a. a. O., p. 234), dann aber ihr angeschlossen (Zeitschrift für Elektrochemie, 12, 681 [1906]) und sie in der Sprache der atomistisch-kinetischen Auffassung dargestellt.

⁴ Z. B. nicht bei der Verseifung des Bernsteinsäureäthylesters, da hier trotz der gleichen Stellung der beiden Gruppen in der Molekel das Konstantenverhältnis rund 10 ist.

Ein sehr interessantes Beispiel der Verseifung des Triesters einer dreibasischen Säure, bei dem das Konstantenverhältnis auch nicht annähernd 3:2:1 ist, ist bereits vor längerer Zeit von Cavalier¹ untersucht worden. Er hat bei der Verseifung der Phosphorsäuremethylester durch Wasser für die Verseifung des Triesters zum Diester die Konstante 0·0632, für die Verseifung des Diesters zum Monoester 0·0036, für die Verseifung des Monoesters 0·0056 gefunden. Für die Äthylester sind die Konstanten 0·0114, 0·00151, 0·00315. Die Konstante der Mittelstufe ist also in beiden Fällen kleiner als die der beiden anderen. In alkalischer Lösung sind die Unterschiede noch größer, da der Triester noch rascher verseift wird als durch Wasser, während die Salze der Estersäuren haltbarer sind als die freien Säuren.

Wenn sonach auch die Koeffizienten einer Verbindung mit n reaktionsfähigen Gruppen nur in Ausnahmefällen ungefähr n -mal so groß sein werden als die einer Verbindung mit einer derartigen Gruppe, so steht doch die Verseifung der Glykol- und Glycerinester diesbezüglich nicht vereinzelt da; vielmehr ist ein ähnlicher Fall aus dem Gebiete der Gleichgewichtslehre seit langem bekannt.

Für die elektrolytischen Dissoziationskonstanten mehrwertiger Säuren habe ich nämlich nachgewiesen,² daß die Konstante der Verbindung gleich ist der Summe der Konstanten der einzelnen Gruppen. Die Bedingung, daß die Änderung der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Gruppen nicht ändert, ist vielfach annähernd erfüllt, wenn man Verbindungen mit freiem und durch Methyl oder Äthyl verestertem Carboxyl vergleicht.³ Demgemäß sind die Affinitätskonstanten symmetrischer zweibasischer Säuren häufig ungefähr doppelt so groß als die ihrer sauren Methyl- oder Äthylester.

IV. Theorie der Verseifung der Glycerinester.

Alle Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, haben für jede Stufe der Verseifung nur je eine Reaktion in Betracht gezogen. Da aber die Di- und Mono-

¹ Ann. chim. phys. VII., 18, 485 (1899).

² Monatshefte für Chemie, 16, 153 (1895).

³ Vergl. diesbezüglich noch Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 298, 303 (wo auch gezeigt wird, daß die Affinitätskonstanten mehrbasischer Säuren sich durch Summierung der Dissoziationskonstanten der einzelnen Carboxyle mit demselben Grade der Annäherung berechnen lassen, wie die einbasischer Säuren), 346 (1902).

glyceride in zwei isomeren Formen auftreten können,¹ sind tatsächlich zwei Reaktionen für die Verseifung von Triglycerid zu Diglycerid, drei Reaktionen für die Verseifung von Di- zu Monoglycerid und zwei Reaktionen für die Verseifung der Monoglyceride möglich. Auf im ganzen drei Reaktionen kommt man nur, wenn man die Konstanten einzelner Reaktionen als praktisch Null betrachtet.² Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich und kann insbesondere für die Verseifung in saurer Lösung als ausgeschlossen betrachtet werden, da hier die Verseifungsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Alkohole sich nur mäßig unterscheidet und auch die sonstige Beschaffenheit der Alkohole nur einen verhältnismäßig geringfügigen Einfluß hat.³

Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, unter Anwendung der von mir gegebenen allgemeinen Formulierung der Geschwindigkeitsgleichungen von Simultanreaktionen⁴ zu untersuchen, in welchen Fällen bei der stufenweisen Verseifung der Glycerinester durch einen großen Überschuß des Verseifungsmittels bei Berücksichtigung aller möglichen Zwischenprodukte ein monomolekularer Reaktionsablauf herauskommt, wenn der Fortschritt der Reaktion durch die abgespaltete Säure und die Konzentration der Glyceride durch ihr Alkaliäquivalent gemessen wird.

¹ Rein dargestellt sind, so viel mir bekannt, bisher nur isomere Diglyceride (Guth, Chem. Zentr., 1903, I, 133; die Angaben von Laufer [Jahresber. für Chemie, 1876, 343] scheinen mir nicht ausreichend, um die Annahme zu begründen, er habe ein zweites Diacetin in Händen gehabt). Übrigens hat schon Hundeshagen (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 28, 226, 231 [1883]) die Existenz isomerer Mono- und Distearine wahrscheinlich gemacht. Reine α -Monoglyceride sind von Krafft (Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 4341 [1903]) dargestellt worden. Die Darstellbarkeit der Isomeren ist nach den Erfahrungen über die Estersäuren unsymmetrischer zweibasischer Säuren nicht zu bezweifeln. Daß Mono- und Diacetin Gemische von Isomeren sein können, hat Geitel (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 117 [1898]) erwähnt, ohne darauf weiter einzugehen.

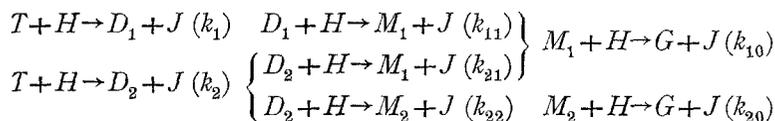
² Es ist nicht notwendig, vier Konstante gleich Null zu setzen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

³ Siehe Anhang, § 1.

⁴ Monatshefte für Chemie, 21, 693 (1900), oder Zeitschrift für physik. Chemie, 35, 513 (1901).

Im folgenden bedeuten T die Formel eines Triglycerids, D_1 die eines symmetrischen, D_2 die eines unsymmetrischen Diglycerids, M_1 die eines Monoglycerids mit endständigem Säurerest, M_2 die eines Monoglycerids mit mittelständigem Säurerest, G die des Glycerins, H die Formel eines Verseifungsmittels (H_2O , OH'), J die Formel des neben Glycerin oder Glyceriden entstehenden Verseifungsproduktes (Säure oder Säureanion).

Die in Betracht kommenden Reaktionen sind (unter Beisetzung des für den betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten zu benutzenden Zeichens):



Die Rechnung, deren Gang im Anhang (§ 2 bis 4) mitgeteilt wird, ergibt, daß der durch das gebildete J gemessene gesamte Reaktionsverlauf bei der Verseifung von Triglyceriden durch stark überschüssiges Verseifungsmittel in drei Fällen das Gesetz der monomolekularen Reaktionen befolgt. Die Bedingungen¹ für diese drei Fälle sind, wenn K die Konstante der scheinbar monomolekularen Gesamtreaktion ist:

$$k_1+k_2 = 3K, \quad k_{11} = 2K, \quad k_{21}+k_{22} = 2K, \quad k_{10} = K, \quad k_{20} = K. \quad (I)$$

¹ Man könnte vielleicht auf den Einfall kommen, folgendermaßen zu schließen: Da die Konstanten alle möglichen positiven Werte haben können, ist die Zahl der möglichen Gruppen von Konstantenwerten ein Unendlich der siebenten Ordnung. Die Bedingungen sind so beschaffen, daß nur zwei Konstante (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) willkürlich gewählt werden können. Die Zahl der Wertgruppen, die den monomolekularen Reaktionsverlauf liefern, ist daher ein Unendlich der zweiten Ordnung. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Konstanten dem monomolekularen Reaktionsablauf entsprechende Werte haben, unendlich klein und daher die Annahme des stufenweisen Verlaufes unzulässig. Ein solcher Schluß wäre nur zulässig, wenn alle denkbaren Wertgruppen gleich wahrscheinlich wären. Da aber die k gesetzmäßig mit der Konstitution verknüpft sind, sind nicht alle Wertgruppen gleich wahrscheinlich und daher der hier angedeutete Schluß nicht statthaft.

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= \frac{3KB}{C}, \quad k_2 = -\frac{3K^2}{C}, \quad k_{11} = K, \quad k_{21} + k_{22} \cong 2K,^1 \\ k_{10} &= \frac{K(2a - k_{21}) - a^2}{B - k_{21}}, \quad k_{20} = K. \end{aligned} \right\} \text{(II)}$$

In diesen Formeln ist

$$a = k_{21} + k_{22}, \quad B = 2K - a, \quad C = K - a.$$

$$\left. \begin{aligned} k_1 + k_2 &= 3K, \quad k_{11} = \frac{12K^2k_1 + k_{21}(3K - k_1)^2}{k_1(3K + k_1)}, \\ k_{21} &\cong K,^2 \quad k_{22} = \frac{6K(K - k_{21})}{3K + k_1}, \\ k_{10} &= \frac{12K^2k_1 + k_{21}(3K - k_1)^2}{2k_1(3K + k_1)}, \quad k_{20} = K.^3 \end{aligned} \right\} \text{(III)}$$

Die Darstellung des Gesamtablaufes der Reaktion sowie die jeweilig auftretenden Gesamtkonzentrationen an Mono- und an Diglyceriden sind beim Zutreffen der Bedingung (I) identisch mit den Folgerungen, die sich aus der Annahme von nur drei Reaktionen mit dem Konstantenverhältnisse 3:2:1 ergeben. Denn die fünf Differentialgleichungen, welche zur Beschreibung des Reaktionsablaufes erforderlich sind (Gleichungen 2 in § 2 des Anhanges), lassen sich in diesem Fall in drei zusammenziehen, welche nur die Gesamtkonzentrationen der Mono- und der Diglyceride enthalten (aber nicht die Konzentrationen der einzelnen Isomeren) und deren Konstanten im Verhältnisse 3:2:1 stehen.

Vom Standpunkte des Reaktionsmechanismus ist dagegen die Geitel'sche Annahme dreier Reaktionen nur ein unwahrscheinlicher Sonderfall der Bedingung (I). Es ist entweder

$$k_1 = 3K, \quad k_{11} = 2K, \quad k_{10} = K, \quad k_2 = 0, \quad k_{21}, k_{22} \text{ und } k_{20} \text{ unbestimmt,}^4$$

¹ Mathematisch genommen sind k_{21} und k_{22} ganz beliebig. Aber nur bei Erfüllung der hier aufgenommenen Bedingung wird kein k negativ.

² Bedingung dafür, daß kein k negativ wird.

³ Über andere Formen der Bedingungen (II) und (III) siehe den Schluß des § 4 im Anhange.

⁴ Wenn $k_2 = 0$ ist, werden D_2 und M_2 überhaupt nicht gebildet. Dann können die Koeffizienten jener Reaktionen, bei denen diese Stoffe verbraucht werden, ganz beliebige Werte haben; sie kommen in der Rechnung überhaupt nicht vor.

oder

$$k_2 = 3K, \quad k_{21} = 2K, \quad k_{10} = K, \quad k_1 = k_{22} = 0, \quad k_{11} \text{ und } k_{20} \text{ unbestimmt,}$$

oder

$$k_2 = 3K, \quad k_{22} = 2K, \quad k_{20} = K, \quad k_1 = k_{21} = 0, \quad k_{11} \text{ und } k_{10} \text{ unbestimmt.}$$

Alle drei Möglichkeiten sind offenbar besondere Fälle der Bedingung (I).

Der Unterschied zwischen der Geitel'schen Annahme und der Bedingung (I) gewinnt praktische Bedeutung, sobald die tatsächlich vorhandenen Abweichungen vom monomolekularen Ablauf der Gesamtreaktion berücksichtigt werden.

Diese Abweichungen kommen sicherlich zum Teil daher, daß k_{10} und k_{20} , ferner k_{11} und $k_{21} + k_{22}$ zwar in roher Annäherung, aber nicht genau gleich sind, und können auf Grund der engeren Geitel-Abel'schen Annahme nicht zutreffend behandelt werden.

Dieselben Bedingungen (I, II oder III) gelten auch für den bimolekularen Reaktionsablauf, der auftritt, wenn das Verseifungsmittel nicht in großem Überschuß ist.¹ Sie gelten daher auch für die Kremann'schen Versuche über die Verseifung des Triacetins durch Alkali in wässriger Lösung.

Für die Verseifung in saurer Lösung ist eine Entscheidung zwischen diesen drei Bedingungen möglich. In diesem Fall ist nämlich nachgewiesen, daß bei Überschuß des Verseifungsmittels nicht bloß die Verseifung des Triglycerids, sondern auch die des Diglycerids monomolekular verläuft und daß die monomolekular gerechneten Verseifungskonstanten des Tri-, Di- und Monoglycerids gleich sind.

Diese Beobachtungen führen unter Zuziehung von Annahmen über die Beschaffenheit der verwendeten Präparate und über die möglichen Zahlenwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten, die durch bekannte Analogien gerechtfertigt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem Schlusse, daß nur die Bedingung (I) den Tatsachen entspricht.²

¹ Der Beweis hiefür findet sich in § 7 des Anhanges. Für den etwas abweichenden Fall von n aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen mit dem Konstantenverhältnisse $n : n-1 : \dots : 1$ ist der Nachweis bereits in ähnlicher Weise durch Abel geführt worden (Zeitschrift für physik. Chemie, 56, 561 [1906]).

² Siehe Anhang, § 5 und 6.

Was die Verseifung durch Alkalien betrifft, so ist bisher der monomolekulare Ablauf bei viel Verseifungsmittel oder der bimolekulare bei Fehlen eines großen Überschusses nur für die Triglyceride, aber nicht für die Diglyceride nachgewiesen und auch die Verseifungskonstante der zugehörigen Monoglyceride ist unbekannt. Es läßt sich also kein ähnlicher Schluß ziehen, wie für die Verseifung in saurer Lösung. Demgemäß sind für die alkalische Verseifung die Bedingungen (I), (II) und (III) vorläufig gleich möglich. Die Annahme der Bedingung (I) auch für die alkalische Verseifung, die ich derzeit bevorzuge, kann gegenwärtig nur durch die Hypothese einer Analogie zwischen der Verseifung durch Wasser und durch Hydroxylionen gerechtfertigt werden.¹

Die Frage, welche Werte der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten auf Grund der Bedingung (I) am wahrscheinlichsten sind, kann etwa in folgender Weise beantwortet werden. Bedingung (I) erfordert zunächst die Gleichheit von k_{10} und k_{20} , d. h. die Verseifung der beiden Monoglyceride muß gleich rasch vor sich gehen; es macht also keinen Unterschied, ob ein primäres oder ein sekundäres Hydroxyl des Glycerins verestert ist. Die Annahme der Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Stellung der zu verseifenden Gruppe in Verbindung mit dem Geitel'schen Gedanken von der Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Zahl der verseifbaren Gruppen und mit der Annahme, daß die Verseifbarkeit einer Gruppe unabhängig davon ist, ob die anderen Gruppen verestert sind oder nicht, führt zu ganz bestimmten Werten für die übrigen Konstanten, k_1 und k_{11} entsprechen Reaktionen, bei denen zwei Gruppen der Molekel verseifbar sind, alle übrigen Konstanten Reaktionen, bei denen nur eine verseifbare Gruppe in Betracht kommt. Es wird also

$$k_1 = k_{11} = 2K, \quad k_2 = k_{21} = k_{22} = k_{10} = k_{20} = K,$$

welche Werte die Bedingung (I) befriedigen. Zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufes bei diesen Konstantenwerten sind in der folgenden Tabelle die Konzentrationen der vorhandenen Stoffe bei der Triglyceridverseifung in Bruchteilen der Anfangskonzentration des Triglycerids zu verschiedenen Zeiten angeführt. Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werte sind die während der Verseifung auftretenden Maximalwerte. Das Verhältnis der Konzentrationen von D_1 und D_2 bleibt dauernd 2:1, das der Konzentrationen von M_1 und M_2 5:1.

¹ Ob die Bedingungen (II) und (III) auf Grund der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten ausgeschlossen werden können, habe ich nicht untersucht.

	Zeit				
	0·1	0·4052	0·7	1·098	2
	\overline{K}	\overline{K}	\overline{K}	\overline{K}	\overline{K}
Triglycerid.....	0·739	0·297	0·123	0·037	0·002
Diglycerid D_1	0·159	0·296*	0·248	0·148	0·032
» D_2	0·080	0·148*	0·124	0·074	0·016
Monoglycerid M_1 ..	0·016	0·185	0·315	0·370*	0·253
» M_2 ..	0·003	0·037	0·063	0·074*	0·051
Glycerin.....	0·003	0·037	0·127	0·297	0·646

Gegen die Zulässigkeit der Annahme, daß die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolgt und der Reaktionsablauf scheinbar monomolekular ist, weil die Geschwindigkeitskoeffizienten in dem unter (I) angegebenen Verhältnisse stehen, lassen sich zwei Bedenken geltend machen.

Das eine ist das, daß die durch die Bedingung

$$k_{10} = k_{20} = K$$

geforderte völlige Unabhängigkeit der Verseifbarkeit von der primären oder sekundären Stellung der verseifbaren Gruppen unwahrscheinlich ist. Daß kleine Abweichungen von den Bedingungen (I) keine erheblichen Abweichungen vom monomolekularen Reaktionsablauf ergeben werden, ist ohneweiters klar.¹ Aber nach den Versuchen von Menshutkin² muß man beträchtliche Unterschiede zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Gruppen für möglich halten. Dieses Bedenken behebt sich aber dadurch, daß die monomolekular gerechnete Konstante der Gesamtreaktion selbst gegen beträchtliche Abweichungen der einzelnen k -Werte von den nach (I) geforderten recht unempfindlich ist.³

¹ Dies haben schon Geitel (Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 126 [1898]) und Abel (Zeitschrift für Elektrochemie, 12, 681 [1906]) hervorgehoben.

² Siehe Anhang, § 1.

³ Hierauf deuten schon die unter Annahme von bloß drei Reaktionen geführten Rechnungen von J. Meyer hin. Bei Meyer weicht die Konstante der dritten Stufe um 250/0 vom Geitel'schen Verhältnisse 3 : 2 : 1 ab; trotzdem zeigt die monomolekulare Konstante nur einen mäßigen Gang.

Hievon überzeugt man sich am einfachsten durch das Rechnen von Zahlenbeispielen. Ich führe zwei an.

Erste Annahme: Die Konstanten der Verseifung einer primären und einer sekundären Gruppe verhalten sich wie 5 : 4; die Verseifbarkeit einer Gruppe ist unabhängig davon, ob die anderen Gruppen verestert sind oder nicht. Dem entspricht

$$k_1 = k_{11} = 2, \quad k_{10} = k_{21} = 1, \quad k_2 = k_{22} = k_{20} = 0.8.$$

Mit diesen Werten erhält man für die Triglyceridverseifung:

	Z e i t				
	0	0.1	0.5	1	10
Umsatz in Prozenten der verseifbaren Gruppen.	0	8.9	41.0	61.5	99.99
K	0.933	0.940	0.957	0.965	0.908

Zwischen den Umsätzen 8.9 und 61.50/0 ändert sich die monomolekulare Konstante nur um 21/20/0, und zwar steigt sie an. Ein Gang in diesem Sinn ist in der Tat von J. Meyer beobachtet worden.

Zweite Annahme: Einfluß der Stellung der verseifbaren Gruppen wie früher. Jede benachbarte veresterte Gruppe setzt infolge sterischer Hinderung den Konstantenwert auf 0.9 des Normalen herab. Dem entsprechen

$$k_1 = 1.8, \quad k_2 = 0.648, \quad k_{11} = 2, \quad k_{21} = 0.9, \quad k_{22} = 0.72, \quad k_{10} = 1, \\ k_{20} = 0.8.$$

Hiemit berechnen sich bei der Triglyceridverseifung:

	Z e i t					
	0	0.1	0.5	1	5	10
Umsatz in Prozenten ..	0	6.8	35	58.7	99.1	99.99
K	0.815	0.835	0.891	0.926	0.952	0.910

Die monomolekulare Konstante steigt nunmehr stärker; die äußersten Werte unterscheiden sich um ungefähr $\frac{1}{7}$. Die von Meyer beobachteten Änderungen sind zum Teil noch größer.

Das zweite Bedenken ergibt sich aus der Meinung, daß das theoretisch erforderliche Konstantenverhältnis unter allen Umständen das Auftreten beträchtlicher Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung der Triglyceride erfordere, während ihr Auftreten bisher nicht sicher nachgewiesen werden

konnte. Auch dieses Bedenken ist hinfällig. Bei der Verseifung in homogener wässriger Lösung, wo allerdings beträchtliche Mengen von niederen Glyceriden auftreten müssen,¹ ist überhaupt noch nicht gründlich nach ihnen gesucht worden.² Es ist möglich, daß der Nachweis auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stoßen wird. Aber jedenfalls ist nicht bewiesen, daß niedere Glyceride nicht auftreten.

Wohl aber kann als nachgewiesen gelten, daß bei der Verseifung der sehr schwer löslichen Triglyceride kohlenstoffreicherer Säuren im inhomogenen Systeme keine merklichen Mengen von Mono- und Diglyceriden auftreten.

Balbiano³ hat durch die Eigenschaften und durch Analysen nachgewiesen, daß bei der Verseifung des Tribenzoins durch Natronlauge das ungelöst Bleibende so gut wie reines Tribenzoin ist. Fanto⁴ hat für Olivenöl, Rindstalg und Tristearin gezeigt, daß das unverseift Bleibende sich in Verseifungszahl und Glyceringehalt nicht vom ursprünglichen Öl unterscheidet, ferner, daß das gebildete Glycerin der abgespalteten Fettsäure äquivalent ist, was beim Auftreten von niederen Glyceriden nicht der Fall sein könnte. Die entgegenstehenden Befunde von Lewkowitsch⁵ sind, wie Albiano und Marcusson⁶ hervorheben, auf Störungen durch Nebenreaktionen zurückzuführen. Marcusson hat dies insbesondere durch den Nachweis gezeigt, daß die von Lewkowitsch beobachtete und als Beweis für das Vorhandensein niederer Glyceride aufgefaßte Zunahme der Acetylierbarkeit im Unverseiften bei den abgespalteten Fettsäuren in noch höherem Maße eintritt.⁷

Daß Mono- und Diglyceride bei der Verseifung fast unlöslicher Triglyceride im heterogenen System nicht nachweisbar

¹ Siehe Abel, a. a. O., p. 241, und die in diesem Abschnitte gegebene Tabelle über die Mengen der einzelnen Glyceride während der Verseifung.

² Daß Stritar und Fanto bei der Verseifung in alkoholischer Lösung das Auftreten niederer Glyceride nachweisen konnten, ist schon im Abschnitt I erwähnt worden.

³ Berichte der Deutschen chem. Ges., 36, 1571 (1903).

⁴ Monatshefte für Chemie, 25, 924 (1904).

⁵ Berichte der Deutschen chem. Ges., 33, 89 (1900).

⁶ Berichte der Deutschen chem. Ges., 39, 3466 (1906).

⁷ Die Erwiderung von Lewkowitsch (Berichte der Deutschen chem. Ges., 39, 4095 [1906]) geht auf dieses wichtige Argument nicht ein und scheint mir auch sonst nicht geeignet, die Arbeiten der anderen genannten Forscher zu entkräften. Vergl. auch Stritar und Fanto, Monatshefte für Chemie, 28, 387 (1907).

sind, spricht nicht gegen den stufenweisen Reaktionsverlauf. Stellt man die Theorie dieser Verseifung unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Umstände auf,¹ was bisher nicht geschehen ist, so kommt man vielmehr zu dem Ergebnisse, daß bei guter Durchmischung Mono- und Diglyceride in dem ungelösten Anteil überhaupt nicht enthalten sein können und daß bei in Wasser praktisch unlöslichen Triglyceriden auch in der Lösung keine nachweisbaren Mengen der niederen Glyceride auftreten können. Zugleich ergibt die Theorie, daß die Verseifung im heterogenen System nicht proportional der Zeit fortschreitet, was schon von Geitel² als Ergebnis der Erfahrung bezeichnet wird und auch aus den von Klimont³ für die Verseifung durch Wasser ermittelten Zahlen hervorgeht.⁴

Somit sind die Bedenken widerlegt, die gegen die Annahme einer stufenweisen Verseifung geltend gemacht wurden. Vielmehr hat sich gezeigt, daß die Theorie der stufenweisen Verseifung mit endlichen Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlicher möglichen Reaktionsstufen die Beobachtungen einheitlich und (sowohl in sich als hinsichtlich der aus anderweitigen Untersuchungen zu vermutenden Gesetzmäßigkeiten) widerspruchsfrei darstellt.

V. Zusammenfassung.

Die bisher geltend gemachten Gründe für den stufenweisen Ablauf der Verseifung der Glycerinester mit endlichen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Reaktionsstufen sind durch Gründe ergänzt worden, die sich aus der Betrachtung der Gesetzmäßigkeiten der Verseifungskonstanten sonstiger Ester ergeben. Gründe dieser Art nötigen auch, sich nicht auf die Annahme dreier Reaktionen bei der stufenweisen Verseifung

¹ Siehe Anhang, § 8.

² Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 127 (1898).

³ Siehe Ulzer-Klimont, Chemie der Fette, p. 262.

⁴ Bei Verseifungen mit größeren Geschwindigkeitskonstanten (also insbesondere bei der Verseifung durch Alkalien) ist allerdings Proportionalität der verseiften Fettmenge mit der Zeit zu erwarten. Hievon abweichende Beobachtungen sind mir nicht bekannt.

der Triglyceride zu beschränken, sondern sämtliche sieben denkbaren Reaktionen zu berücksichtigen.

Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die Geschwindigkeitskoeffizienten gleichartiger Reaktionen mit Stoffen, die sich durch die Zahl der reaktionsfähigen Gruppen unterscheiden, der Zahl dieser Gruppen proportional sind.

Die Theorie der stufenweisen Verseifung der Glycerinester wird unter Berücksichtigung des Auftretens isomerer Mono- und Diglyceride entwickelt. Hiedurch werden neue Bedingungen aufgedeckt, bei denen ein bimolekularer (oder bei großem Überschuß des Verseifungsmittels monomolekularer) Gesamtverlauf der Reaktion auftreten kann und die Grundlage für die theoretische Behandlung der tatsächlich auftretenden Abweichungen vom bi- (beziehungsweise mono-) molekularen Reaktionsverlauf geschaffen.

Das Schlußergebnis ist:

Die Verseifung der Glycerinester erfolgt stufenweise unter Bildung aller möglichen Isomeren. Wenn der durch die abgespaltene Säuremenge gemessene Gesamtverlauf der Reaktion sowohl beim Triglycerid als bei den Diglyceriden ungefähr dem Gesetze der monomolekularen Reaktionen gehorcht und wenn die monomolekularen Konstanten der Verseifung der Mono-, Di- und Triglyceride ungefähr gleich sind, so müssen die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen in einer wenn auch nur recht rohen Annäherung folgende Beziehungen aufweisen:

1. Die Verseifungskonstanten der beiden Monoglyceride müssen gleich sein.

2. Die Verseifungskonstante des symmetrischen Diglycerids muß doppelt so groß sein als die der Monoglyceride und gleich der Summe der beiden Verseifungskonstanten des unsymmetrischen Diglycerids.

3. Die Summe der beiden Verseifungskonstanten des Triglycerids muß dreimal so groß sein als die Verseifungskonstante eines Monoglycerids.

Dieser Fall liegt bei der Verseifung in saurer Lösung vor, während für die alkalische Verseifung ein diesbezüglicher Nachweis derzeit nicht erbracht ist.

Wenn zwar die Triglyceridverseifung, aber nicht die der Diglyceride annähernd monomolekular verläuft, so müssen die einzelnen Verseifungskonstanten annähernd in den durch die Bedingungen (II) oder (III) des Abschnittes IV gegebenen Beziehungen stehen.

Das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- oder Diglyceriden bei der Verseifung unlöslicher Triglyceride im heterogenen System durch wässrige Lösungen ist auch bei stufenweiser Verseifung zu erwarten und daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus.

VI. Anhang.

§ 1. Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkyls.

Da im vorstehenden mehrfach auf die diesbezüglich vorliegenden Beobachtungen Bezug genommen wurde, erscheint es zweckmäßig, diese kurz zusammenzustellen.

Die Versuche von Reicher¹ und de Hemptinne² haben zunächst klargelegt, daß der Einfluß des Alkyls auf die Verseifungskonstanten ein wesentlich verschiedener ist, je nachdem die Verseifung durch Wasser oder durch Alkali erfolgt.

Für die Verseifung in **alkalischer** Lösung haben die Versuche Reicher's gezeigt, daß die Verseifungskonstante der Essigsäureester in wässriger Lösung vom Methyl zum Äthyl stark, von da zum Propyl und *i*-Butyl langsamer abnimmt, derart, daß die Konstante des *i*-Butylesters nicht ganz halb so groß ist als die des Methylesters; der *i*-Amylester ergibt eine etwas höhere Konstante als der *i*-Butylester. Ähnliche, nur bezüglich des *i*-Amyls abweichende Ergebnisse erhielt van Dijken.³

Bei Versuchen mit Estern anderer Säuren oder in anderen Lösungsmitteln kommen aber andere Verhältnisse zum Vorschein. So ist die Verseifungskonstante des Mandelsäurepropylesters in

¹ Liebig's Annalen, 228, 277 (1885).

² Zeitschrift für physik. Chemie, 13, 561 (1894).

³ Rec. trav. chim., 14, 106 (1895).

wässriger Lösung nur ein Drittel von der des Methylesters.¹ In alkoholischer Lösung werden die Konstanten für Methyl- und Äthylester fast gleich.² Für die Abhängigkeit des Einflusses des Alkyls von der Natur der Säure sind besonders bezeichnend die Versuche von Hjelt.³ Er fand, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten der Methyl- und Äthylester der Malonsäure fast gleich sind; dagegen ist bei der Dimethylbernsteinsäure die Konstante des Äthylesters nicht ganz zwei Drittel von der des Methylesters. Man sieht, daß bei dieser Sachlage und bei dem geringen Versuchsmateriale⁴ über den Einfluß des Alkyls auf die Verseifungskonstanten sehr wenig ausgesagt werden kann. Immerhin scheinen die Konstanten unter sonst gleichen Umständen für verschiedene Alkyle von gleicher Größenordnung zu sein; dies kann insbesondere aus der bei präparativen Arbeiten gewonnenen Erfahrung geschlossen werden, daß besonders schwer verseifbare Ester diese Eigenschaft bisher immer ihrem Säurerest, nicht aber ihrem Alkyl verdankt haben.

Für die Verseifung in **saurer** Lösung, die eine Verseifung durch Wasser ist, hat de Hemptinne gefunden, daß die Methyl-, Äthyl- und Propylester nahezu dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit geben; das wurde sowohl an den Acetaten als an den Propionaten und Butyraten beobachtet.

Das gleiche hat dann Löwenherz⁵ für die Trichloracetate des Methyls und Äthyls gezeigt. Die Konstante des Phenylacetats ist nach ihm zwar erheblich kleiner, aber immerhin noch drei Fünftel von der des Methylacetats. Van Dijken⁶ hat die Konstante des Propylacetats (abweichend von de Hemptinne) nur ungefähr zu drei Vierteln von der des Methylacetats gefunden, die des *i*-Amylacetats nur halb so groß als die des Methylacetats. Es ist somit zweifelhaft, ob der Einfluß des

¹ Findlay und Turner, Chem. Zentr., 1905, I, 1465.

² Gennari, Zeitschrift für physik. Chemie, 19, 436 (1896); Kremann, Monatshefte für Chemie, 26, 290 (1905).

³ Beiblätter zu den Ann. der Physik, 24, 948 (1900).

⁴ Vergl. für den Einfluß des Alkyls noch Bischoff und v. Hedenström, Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 3433, 4096 (1902); Mc. Kenzie und Thompson, Chem. Zentr., 1907, II, 238.

⁵ Zeitschrift für physik. Chemie, 15, 389 (1894).

⁶ Rec. trav. chim., 14, 106 (1895).

Alkyls auf die Verseifungskonstanten durch Wasser wirklich so klein ist, wie es, gestützt auf die Arbeit von de Hemptinne, gewöhnlich angenommen wird. Daß auch bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß des Alkyls von der Natur der Säure und des Lösungsmittels abhängen kann, geht aus einer Arbeit von Prätorius¹ hervor, derzufolge die Konstanten der Verseifung von Benzolsulfosäureestern durch Wasser in alkoholischer Lösung für den Äthylester weniger als halb so groß sind als für den Methylester.

Mit Rücksicht auf die geringe Anzahl der gemessenen Konstanten der Wasserverseifung schien es mir nicht unangebracht, auch die Versuche von Menschutkin² heranzuziehen. Da aus der angegebenen Anfangsgeschwindigkeit die Geschwindigkeitskonstante der Veresterung, aus dem Grenzwerte die Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann, ist auch die Konstante der Verseifung durch Wasser berechenbar. Die Berechnung der Veresterungskonstanten geschah nach der von Guldberg und Waage³ angegebenen Formel. Die Versuche beziehen sich auf Acetate bei ungefähr 154°. Setzt man die Konzentration der Säure und des Alkohols in dem ursprünglichen Gemisch äquivalenter Mengen je gleich Eins und die übrigen Konzentrationen proportional der jeweiligen Molenzahl, so bekommt man für die Stunde als Zeiteinheit:

Ester des	Anfangs- geschwindig- keit	Grenz- wert	Ver- esterungs- konstante	Ver- seifungs- konstante
Methyl—Alkohol . . .	55·59	69·59	2·91	0·55
Äthyl— » . . .	46·81	66·57	0·95	0·24
<i>n</i> -Propyl— » . . .	46·50	66·85	0·93	0·23
<i>n</i> -Butyl— » . . .	46·85	67·30	0·94	0·22
<i>n</i> -Oktyl— » . . .	46·57	72·34	0·91	0·13
<i>i</i> -Butyl— » . . .	44·92	67·38	0·86	0·20
<i>i</i> -Propyl— » . . .	26·53	60·52	0·37	0·16
Diäthylcarbinol	16·93	58·66	0·21	0·10

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 771 (1907).

² Liebig's Ann., 195, 334 (1879); Ann. chim. phys. [V], 20, 320 (1880).

³ Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II², 257. An dieser Stelle ist in dem Ausdruck für k_2 im Nenner vor dem Logarithmus der Faktor $1-\alpha$ hinzuzufügen.

Wenn auch die Berechnung wegen der Möglichkeit katalytischer Beeinflussung durch die freie Säure und die Vergleichbarkeit der Zahlen wegen der Verschiedenheit des Mediums nicht einwandfrei sind, so machen sie es doch wahrscheinlich, daß bei der Verseifung durch Wasser der Einfluß der Natur des Alkohols nicht ganz unerheblich ist und daß insbesondere auch ein Einfluß des Molekelgewichtes sowie ein Unterschied zwischen primären und sekundären Alkoholen auftritt. Aber immerhin bewegt sich die Verschiedenheit der Verseifungskonstanten in recht engen Grenzen. Daß eine Änderung des Alkyls die Größenordnung der Verseifungskonstante durch Wasser nicht ändert, erscheint zweifellos.

§ 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen bei der homogenen Glyceridverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.

Für die in Betracht kommenden Molekelarten und Geschwindigkeitskoeffizienten werden die im Abschnitte IV angegebenen Zeichen gebraucht, für die Anfangskonzentrationen und für die Konzentrationsabnahmen zur Zeit t die folgenden:

Molekelart	T	D_1	D_2	M_1	M_2
Anfangskonzentration	a	b_1	b_2	c_1	c_2
Konzentrationsabnahme	ξ	η_1	η_2	ζ_1	ζ_2

Die Zeichen für die durch je eine Reaktion zur Zeit t umgewandelten Mengen in der Raumeinheit¹ und die Differentialgleichungen der einzelnen Reaktionen sind:

Reaktion	Umgewandelte Menge	Differentialgleichung
$T+H \rightarrow D_1+J$	z_1	$\frac{dz_1}{dt} = k_1(a-\xi),$
$T+H \rightarrow D_2+J$	z_2	$\frac{dz_2}{dt} = k_2(a-\xi),$
$D_1+H \rightarrow M_1+J$	y_{11}	$\frac{dy_{11}}{dt} = k_{11}(b_1-\eta_1),$

(1)

¹ Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 21, 693, oder Zeitschrift für physik. Chemie, 35, 513 (1900), § 3.

$$\left. \begin{aligned}
 D_2 + H &\rightarrow M_1 + J & y_{21} & \frac{dy_{21}}{dt} = k_{21}(b_2 - \eta_2), \\
 D_2 + H &\rightarrow M_2 + J & y_{22} & \frac{dy_{22}}{dt} = k_{22}(b_2 - \eta_2), \\
 M_1 + H &\rightarrow G + J & x_1 & \frac{dx_1}{dt} = k_{10}(c_1 - \zeta_1), \\
 M_2 + H &\rightarrow G + J & x_2 & \frac{dx_2}{dt} = k_{20}(c_2 - \zeta_2).
 \end{aligned} \right\} (1)$$

Es bestehen die Beziehungen:¹

$$\begin{aligned}
 \xi &= z_1 + z_2, \\
 \eta_1 &= y_{11} - z_1, & \eta_2 &= y_{21} + y_{22} - z_2, \\
 \zeta_1 &= x_1 - y_{11} - y_{21}, & \zeta_2 &= x_2 - y_{22}.
 \end{aligned}$$

Hiedurch lassen sich die sieben angegebenen Differentialgleichungen auf folgende fünf zurückzuführen:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d\xi}{dt} + (k_1 + k_2)\xi &= (k_1 + k_2)a, \\
 \frac{d\eta_1}{dt} - k_1\xi + k_{11}\eta_1 &= k_{11}b_1 - k_1a, \\
 \frac{d\eta_2}{dt} - k_2\xi + (k_{21} + k_{22})\eta_2 &= (k_{21} + k_{22})b_2 - k_2a, \\
 \frac{d\zeta_1}{dt} - k_{11}\eta_1 - k_{21}\eta_2 + k_{10}\zeta_1 &= k_{10}c_1 - k_{11}b_1 - k_{21}b_2, \\
 \frac{d\zeta_2}{dt} - k_{22}\eta_2 + k_{20}\zeta_2 &= k_{20}c_2 - k_{22}b_2.
 \end{aligned} \right\} (2)$$

Die Integration dieses Systems simultaner Differentialgleichungen ergibt unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\xi = \eta_1 = \eta_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$$

¹ Siehe Wegscheider, ebendort, § 4.

für $t = 0$:

$$\begin{aligned}
 \xi &= a[1 - e^{-(k_1+k_2)t}], \\
 \eta_1 &= \frac{k_1 a}{k_{11} - k_1 - k_2} [e^{-k_{11}t} - e^{-(k_1+k_2)t}] + b_1[1 - e^{-k_{11}t}], \\
 \eta_2 &= \frac{k_2 a}{k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2} [e^{-(k_{21}+k_{22})t} - e^{-(k_1+k_2)t}] + \\
 &\quad + b_2[1 - e^{-(k_{21}+k_{22})t}], \\
 \zeta_1 &= a \left\{ \frac{k_1 k_{11}}{k_{11} - k_1 - k_2} \left[\frac{e^{-k_{11}t} - e^{-k_{10}t}}{k_{10} - k_{11}} - \frac{e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_{10}t}}{k_{10} - k_1 - k_2} \right] + \right. \\
 &\quad + \frac{k_2 k_{21}}{k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2} \left[\frac{e^{-(k_{21}+k_{22})t} - e^{-k_{10}t}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} - \frac{e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_{10}t}}{k_{10} - k_1 - k_2} \right] \left. + \right. \\
 &\quad + \frac{k_{11} b_1}{k_{10} - k_{11}} [e^{-k_{10}t} - e^{-k_{11}t}] + \\
 &\quad + \left. \frac{k_{21} b_2}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} [e^{-k_{10}t} - e^{-(k_{21}+k_{22})t}] + c_1 [1 - e^{-k_{10}t}], \right. \\
 \zeta_2 &= \frac{k_2 k_{22} a}{k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2} \left[\frac{e^{-(k_{21}+k_{22})t} - e^{-k_{20}t}}{k_{20} - k_{21} - k_{22}} - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_{20}t}}{k_{20} - k_1 - k_2} \right] + \\
 &\quad + \frac{k_{22} b_2}{k_{20} - k_{21} - k_{22}} [e^{-k_{20}t} - e^{-(k_{21}+k_{22})t}] + c_2 [1 - e^{-k_{20}t}].
 \end{aligned} \tag{3}$$

Bezeichnet man die Konzentrationszunahme des Verseifungsproduktes J zur Zeit t (also z. B. bei Verseifung durch Wasser die in der Volumeinheit gebildete Säuremenge) mit X , so ist nach § 4 der erwähnten Abhandlung

$$\begin{aligned}
 X &= z_1 + z_2 + y_{11} + y_{21} + y_{22} + x_1 + x_2 = \\
 &= 3\xi + 2\eta_1 + 2\eta_2 + \zeta_1 + \zeta_2. \tag{4}
 \end{aligned}$$

Führt man folgende Abkürzungen ein:

$$M = 3 + \frac{2k_1}{k_{11} - k_1 - k_2} + \frac{2k_2}{k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2} +$$

$$+ \frac{k_1 k_{11}}{(k_{11} - k_1 - k_2)(k_{10} - k_1 - k_2)} + \frac{k_2 k_{21}}{(k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2)(k_{10} - k_1 - k_2)} +$$

$$+ \frac{k_2 k_{22}}{(k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2)(k_{20} - k_1 - k_2)},$$

$$N = \frac{1}{k_{10} - k_1 - k_2} \left[\frac{k_1 k_{11}}{k_{10} - k_{11}} + \frac{k_2 k_{21}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} \right],$$

$$O = \frac{k_1}{k_{11} - k_1 - k_2} \left[2 + \frac{k_{11}}{k_{10} - k_{11}} \right],$$

$$P = \frac{k_2 k_{22}}{(k_{20} - k_{21} - k_{22})(k_{20} - k_1 - k_2)},$$

$$Q = \frac{k_2}{k_{21} + k_{22} - k_1 - k_2} \left[2 + \frac{k_{21}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} + \frac{k_{22}}{k_{20} - k_{21} - k_{22}} \right],$$

$$S = 2 + \frac{k_{21}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} + \frac{k_{22}}{k_{20} - k_{21} - k_{22}},$$

so wird:

$$X = a[3 - Me^{-(k_1 + k_2)t} - Ne^{-k_{10}t} + Oe^{-k_{11}t} - Pe^{-k_{20}t} + Qe^{-(k_{21} + k_{22})t}] +$$

$$+ b_1 \left[2 + \frac{k_{11}}{k_{10} - k_{11}} e^{-k_{10}t} - \left(2 + \frac{k_{11}}{k_{10} - k_{11}} \right) e^{-k_{11}t} \right] +$$

$$+ b_2 \left[2 + \frac{k_{21}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}} e^{-k_{10}t} + \frac{k_{22}}{k_{20} - k_{21} - k_{22}} e^{-k_{20}t} - \right.$$

$$\left. - Se^{-(k_{21} + k_{22})t} \right] +$$

$$+ c_1 [1 - e^{-k_{10}t}] + c_2 [1 - e^{-k_{20}t}]. \quad (5)$$

§ 3. Allgemeine Bedingung für den monomolekularen Ablauf der Verseifung von Glycerinestern in homogener Lösung bei großem Überschuß des Verseifungsmittels.

Soll der durch die Abspaltung der Säurereste gemessene Fortschritt der Verseifung monomolekular verlaufen, so muß $\frac{dX}{dt}$ proportional sein der Konzentration der jeweils noch ungespaltenen Säurereste.

Die Anfangskonzentration der Säurereste ist:

$$3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2.$$

Die Konzentration der jeweils unabgespaltenen Säurereste ist um X kleiner. Daher ist die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dX}{dt} = K(3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - X), \quad (6)$$

wo K die Konstante der monomolekular berechneten Reaktion ist.

Bringt man $\frac{dX}{dt}$ negativ auf die rechte Seite und setzt X und $\frac{dX}{dt}$ als Funktion der Zeit ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} 0 = & a[M(K - k_1 - k_2)e^{-(k_1 + k_2)t} + N(K - k_{10})e^{-k_{10}t} - O(K - k_{11})e^{-k_{11}t} + \\ & + P(K - k_{20})e^{-k_{20}t} - Q(K - k_{21} - k_{22})e^{-(k_{21} + k_{22})t}] + \\ & + b_1 \left[-\frac{k_{11}}{k_{10} - k_{11}}(K - k_{10})e^{-k_{10}t} + \frac{2k_{10} - k_{11}}{k_{10} - k_{11}}(K - k_{11})e^{-k_{11}t} \right] + \\ & + b_2 \left[-\frac{k_{21}}{k_{10} - k_{21} - k_{22}}(K - k_{10})e^{-k_{10}t} - \right. \\ & \quad \left. - \frac{k_{22}}{k_{20} - k_{21} - k_{22}}(K - k_{20})e^{-k_{20}t} + \right. \\ & \quad \left. + S(K - k_{21} - k_{22})e^{-(k_{21} + k_{22})t} \right] + \\ & + c_1[K - k_{10}]e^{-k_{10}t} + c_2[K - k_{20}]e^{-k_{20}t}. \end{aligned} \quad (7)$$

Soll der Gesamtverlauf der Reaktion monomolekular sein, so muß die vorstehende Bedingung für jedes beliebige t erfüllt sein. Dazu ist erforderlich, daß in der nach den Exponentiellen geordneten Gleichung die Faktoren der einzelnen Exponentiellen Null werden. Diese allgemeinste Bedingung enthält offenbar Lösungen, die von den Anfangskonzentrationen abhängen und ist ohne Interesse. Wohl aber kann Gleichung (7) dazu dienen, um die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei den für diese Darlegungen wichtigen Sonderfällen zu ermitteln.

Eine für den monomolekularen Reaktionsablauf notwendige, aber im allgemeinen nicht hinreichende Bedingung kann einfacher folgendermaßen erhalten werden. Da die Gleichung (6) bei monomolekularem Ablauf allgemein gelten muß, muß sie auch für $t = 0$ gelten. Dann ist $X = 0$. $\frac{dX}{dt}$ ergibt sich für diesen besonderen Fall am einfachsten, wenn man es nach Gleichung (4) durch die Differentialquotienten von z_1, z_2 u. s. w. ausdrückt. Die Werte der letzteren für $t = 0$ ergeben sich aus den Gleichungen (1), indem man

$$\xi = \eta_1 = \eta_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$$

setzt. Man erhält so

$$a(3K - k_1 - k_2) + b_1(2K - k_{11}) + b_2(2K - k_{21} - k_{22}) + c_1(K - k_{10}) + c_2(K - k_{20}) = 0. \quad (8)$$

Soll der Reaktionsablauf für beliebige Werte der Anfangskonzentrationen monomolekular werden, so müssen die Koeffizienten der Anfangskonzentrationen einzeln gleich Null werden. Man erhält also als Bedingung für diesen Sonderfall

$$k_1 + k_2 = 3K, \quad k_{11} = k_{21} + k_{22} = 2K, \quad k_{10} = k_{20} = K. \quad (9)$$

Letztere Bedingungen sind nicht bloß notwendige, sondern auch hinreichende; denn sie befriedigen auch, wie leicht ersichtlich,¹ die Gleichung (7) für jeden Wert von t . Man kann also sagen:

Wenn die Gleichungen (9) erfüllt sind, und nur in diesem Falle zeigt ein Gemisch von Tri-, Di- und Monoglycerid in ganz beliebigen Mengenverhältnissen einen monomolekularen Verlauf der durch die abgespaltenen Säuren gemessenen Verseifung bei großem Überschuße des Verseifungsmittels.

¹ M, O, Q und S werden Null.

§ 4. Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung mit überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.

Bei der Verseifung eines reinen Triglycerids sind die Anfangskonzentrationen der Di- und Monoglyceride Null ($b_1 = b_2 = c_1 = c_2 = 0$) Dann gibt Gleichung (8) die notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung $k_1 + k_2 = 3K$.

In Gleichung (7) bleibt nur das erste, a enthaltende Glied stehen. Damit die Gleichung für beliebige t befriedigt wird, muß sein:

$$\begin{aligned} M(K - k_1 - k_2) &= N(K - k_{10}) = O(K - k_{11}) = \\ &= P(K - k_{20}) = Q(K - k_{21} - k_{22}) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Die erste dieser fünf Bedingungen kann nur durch $M = 0$ befriedigt werden, da $K - k_1 - k_2 = -2K$ sein muß. In den übrigen vier Bedingungen kann dagegen der eine oder der andere Faktor Null werden. Diese Bedingungen gaben 16 mögliche Kombinationen. Die Durchprüfung dieser Kombinationen hat auf drei verschiedene Fälle geführt, in denen der monomolekulare Reaktionsablauf eintritt. Sie sind bereits im IV. Abschnitt als Fall I, II und III angeführt.

Fall I ist bereits im Anhang, § 3, unter der allgemeineren Voraussetzung eines Gemisches von Mono-, Di- und Triglycerid in beliebigen Mengenverhältnissen abgeleitet worden. Bei der hier angegebenen Rechenweise stößt man auf ihn, wenn man

$$K = k_{10} = k_{20} \quad \text{und} \quad M = O = Q = 0$$

setzt.

Fall II ergibt sich aus

$$K = k_{11} = k_{20} \quad \text{und} \quad M = N = Q = 0,$$

Fall III aus

$$K = k_{20} \quad \text{und} \quad M = N = O = Q = 0.$$

Daneben erhält man noch andere Lösungen, die aber in einer der drei genannten enthalten sind.

Die anderen Kombinationen geben entweder Fälle, die in den drei angeführten enthalten sind, oder sie führen auf Bedingungen, die überhaupt nicht gleichzeitig (wenigstens nicht mit reellen positiven k -Werten einschließlich der Null) erfüllt werden können. Zu beachten ist insbesondere, daß bisweilen in den Bedingungen (10) der eine Faktor ∞ wird, wenn man den

anderen Null setzt. In diesem Fall ist natürlich eine besondere Untersuchung nötig, ob eine brauchbare Lösung vorliegt.

Als Beispiel sei zunächst die Durchprüfung der Kombination

$$K = k_{11} = k_{20}, \quad M = N = Q = 0$$

dargelegt. Mit Rücksicht auf $K = k_{11}$ und $3K = k_1 + k_2$ erfordert $N = 0$:

$$k_2 = - \frac{3K^2(k_{10} - k_{21} - k_{22})}{k_{10}k_{21} - Kk_{10} + Kk_{22}}$$

$Q = 0$ kann auf zwei Arten befriedigt werden. Setzt man die Klammer von Q gleich Null, so folgt

$$k_{10} = \frac{K(k_{21} + 2k_{22}) - (k_{21} + k_{22})^2}{2K - 2k_{21} - k_{22}},$$

wodurch der Ausdruck für k_2 in

$$k_2 = - \frac{3K^2}{K - k_{21} - k_{22}}$$

übergeht. Hieraus folgt der Wert für $k_1 = 3K - k_2$. Durch diese Werte wird M identisch Null; es liegt also eine brauchbare Lösung (Fall II) vor. $Q = 0$ kann aber auch befriedigt werden durch $k_2 = 0$, woraus

$$k_1 = 3K \quad \text{und} \quad k_{10} = k_{21} + k_{22}$$

folgt. Dann wird

$$M = - \frac{3K}{2(k_{10} - 3K)};$$

es kann also nicht Null werden. Die letzteren Werte bilden daher keine Lösung.

Für

$$K = k_{20} = k_{21} + k_{22} \quad \text{und} \quad M = N = O = 0$$

kann man wegen $O = 0$

$$k_1 = 0 \quad \text{oder} \quad k_{11} = 2k_{10}$$

setzen. Mit $k_1 = 0$ fordert $N = 0$ $k_{21} = 0$, da k_2 nicht zusammen mit k_1 Null werden kann. Dann ist $k_{22} = K$ und $M = \frac{3}{4}$. Die Annahme ist also unbrauchbar. Setzt man aber $k_{11} = 2k_{10}$, so folgt aus $N = 0$ unter Berücksichtigung von $3K = k_1 + k_2$

$$k_{21} = \frac{2k_1(k_{10} - K)}{3K - k_1},$$

daher

$$k_{22} = \frac{3K^2 + Kk_1 - 2k_1k_{10}}{3K - k_1}.$$

Aus $M=0$ folgt dann

$$k_{10} = \frac{K(3K+k_1)}{2k_1},$$

wodurch $k_{21}=K$, $k_{22}=0$ wird. Ob diese Werte eine Lösung bilden, ist zu prüfen, da für $k_{20}=k_{21}+k_{22}$ P unendlich wird. Tatsächlich liegt eine Lösung vor; denn die Integration ergibt:

$$\xi = a(1-e^{-3Kt}),$$

$$\eta_1 = \frac{k_1^2 a}{K(3K-2k_1)} (e^{-2k_{10}t} - e^{-3Kt}),$$

$$\eta_2 = -\frac{k_2 a}{2K} (e^{-Kt} - e^{-3Kt}),$$

$$\zeta_1 = -\frac{2k_1^2 a}{K(3K-2k_1)} e^{-2k_{10}t} - \frac{k_1 a}{K} e^{-Kt} + \frac{3k_1 a}{3K-2k_1} e^{-3Kt},$$

$$X = 3a(1-e^{-Kt}),$$

woraus

$$\frac{\frac{dX}{dt}}{3a-X} = K$$

folgt.

In der Tat gehört die Lösung

$$k_1+k_2=3K, \quad k_{11}=2k_{10}, \quad k_{10} = \frac{K(3K+k_1)}{2k_1}, \quad k_{21}=K, \quad k_{22}=0$$

(k_{20} bleibt willkürlich, da M_2 wegen $k_{22}=0$ überhaupt nicht gebildet wird) unter den Fall III und geht aus der allgemeinen Bedingung dieses Falles durch die Wahl des Sonderwertes $k_{21}=K$ hervor.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Bedingungen der Fälle II und III auch noch in andere Formen gebracht werden können, indem man andere k -Werte als frei wählbar einführt.

Beispielsweise sind bei der hier gegebenen Formulierung des Falles III k_{21} und außerdem entweder k_1 oder k_2 frei wählbar. Will man k_{21} und k_{22} frei wählbar machen (wie es bei der hier gegebenen Formulierung des Falles II stattfindet), so kann man die Gleichung für k_{22} nach k_1 auflösen und diesen Wert von k_1 in die anderen Bedingungen einführen. Man erhält so

$$k_1 = \frac{3K(2K - 2k_{21} - k_{22})}{k_{22}},$$

$$k_2 = -\frac{6K(K - k_{21} - k_{22})}{k_{22}},$$

$$k_{10} = \frac{2Ka - Kk_{21} - a^2}{2K - k_{21} - a},^1$$

$$k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{20} = K.$$

§ 5. Monomolekularer Ablauf bei der Verseifung von Mono- und Diglyceriden mit stark überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.

J. Meyer² hat bei der Verseifung des Monoacetins durch Wasser eine ausgezeichnete Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung beobachtet. Dieses Ergebnis ist keineswegs selbstverständlich. Denn es ist bisher nicht bewiesen, daß das verwendete Präparat nur eines der beiden Isomeren enthält. Waren aber beide Isomeren da, so kann der Gesamtverlauf nur dann monomolekular sein, wenn $k_{10} = k_{20}$ ist. Das geht aus Gleichung (7) nach Einsetzung von $a = b_1 = b_2 = 0$ unmittelbar hervor. Es muß daher dahingestellt bleiben, ob die Versuche einen Beweis für die Einheitlichkeit des Präparates oder für die Gleichheit von k_{10} und k_{20} bilden; das erstere halte ich für wahrscheinlicher.

Das Diacetin gab J. Meyer ebenfalls einen annähernd monomolekularen Gesamtverlauf der Reaktion, doch stiegen die Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich mit fortschreitendem Umsatze. Sie sind denen der Triacetinverseifung ungefähr gleich. Auch hier ist die Einheitlichkeit des Präparates zweifelhaft.

War das Präparat reines, symmetrisches Diacetin, so ergibt sich aus Gleichung (7) ($a = b_2 = c_1 = c_2 = 0$) als einzige Bedingung für den monomolekularen Reaktionsablauf $k_{11} = 2k_{10}$, wobei $k_{10} = K$ die monomolekulare Konstante der Gesamtreaktion ist.

¹ $a = k_{21} + k_{22}$.

² Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 487 (1907).

$k_{10} = k_{11}$ führt nicht zum monomolekularen Ablauf. Es ist

$$\begin{aligned}\eta_1 &= b_1(1 - e^{-Kt}), \\ \zeta_1 &= -Kb_1 t e^{-Kt}, \\ 2b_1 - X &= b_1 e^{-Kt}(2 + Kt), \\ \frac{dX}{dt} &= Kb_1 e^{-Kt}[1 + Kt].\end{aligned}$$

Der Quotient der beiden letzten Ausdrücke ist $\frac{K(1+Kt)}{2+Kt}$ und hängt von der Zeit ab.

War das Präparat reines, unsymmetrisches Diacetin, so ist nach Gleichung (8) $2K = k_{21} + k_{22}$ eine notwendige Bedingung für den monomolekularen Ablauf. Hiezu kommen aus Gleichung (7) noch die Bedingungen $K = k_{10} = k_{20}$.

Verwickelter ist die Sachlage, wenn das Präparat ein Gemisch der beiden Diglyceride war.

Bei beliebigem Mengenverhältnis der beiden Diglyceride müssen im Falle monomolekularen Ablaufes der Gesamtreaktion in den Gleichungen (7) und (8) die mit b_1 und b_2 multiplizierten Faktoren einzeln gleich Null werden. Als notwendige Bedingungen ergibt daher Gleichung (8)

$$k_{11} = 2K \quad \text{und} \quad k_{21} + k_{22} = 2K.$$

Die ebenso wie bei der Triglyceridverseifung vorgenommene Durchprüfung der Gleichung (7) zeigt dann, daß nur eine Lösung existiert und daß den zwei vorstehenden Bedingungen noch $K = k_{10} = k_{20}$ hinzuzufügen ist.

Außerdem ist aber monomolekularer Reaktionsablauf auch noch in anderen Fällen bei bestimmten Verhältnissen der Anfangskonzentrationen möglich.

In Gleichung (7) müssen für $a = c_1 = c_2 = 0$ die Faktoren von $e^{-k_{10}t}$, $e^{-k_{11}t}$ u. s. w. einzeln gleich Null werden. $e^{-k_{10}t}$ ist mit einem Faktor multipliziert, der b_1 und b_2 enthält und daher Bedingungen liefert, bei denen b_1 und b_2 nicht willkürlich sind.

Ich habe folgende drei Fälle monomolekularen Reaktionsablaufes aufgefunden, wobei $a = k_{21} + k_{22}$ ist:

$$1. \quad k_{10} = \frac{K(2a - k_{21}) - a^2}{2K - a - k_{21}}, \quad k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K - a - k_{21})}{2(K - a)},$$

$$2a > 2K > a + k_{21}.^1$$

$$2. \quad k_{10} = \frac{K(2a - k_{21}) - a^2}{2K - a - k_{21}}, \quad k_{11} = k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K - a)}{K}, \quad a > 2K.^1$$

$$3. \quad k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{21} = K, \quad k_{22} = 0, \quad b_1 = \frac{b_2 K}{2(k_{10} - K)},$$

$$k_{10} > K.^1$$

§ 6. Welche Bedingungen des monomolekularen Ablaufes sind mit den Versuchsergebnissen in saurer Lösung verträglich?

In den § 4 und 5 des Anhanges, beziehungsweise im Abschnitt IV der Abhandlung sind die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf der Tri- und der Diglyceridverseifung angegeben. Diese Bedingungen müssen für die Verseifung durch Wasser gleichzeitig erfüllt sein, da nach den Versuchen sowohl die Tri- als die Diglyceridverseifung monomolekular verläuft. Überdies sind nach den Versuchen von J. Meyer die monomolekularen Konstanten dieser beiden Verseifungen ungefähr gleich; diese Gleichheit trifft mit derselben Annäherung zu wie der monomolekulare Reaktionsverlauf. Es ist daher zu untersuchen, inwieweit die Bedingungen für monomolekulare Triglyceridverseifung mit denen der Diglyceridverseifung bei Gleichheit der K verträglich ist. Das Ergebnis ist:

Wenn der monomolekulare Reaktionsablauf bei reinem symmetrischem oder bei reinem unsymmetrischem Diglycerid oder bei einem Gemisch der beiden Isomeren

Bedingung für positive k (mit Einschluß der Null) und positive, von Null verschiedene b .

in beliebigen Mengenverhältnissen auftritt, so kann bei gleichem K der monomolekulare Ablauf beim Triglycerid nur unter der Bedingung I (Abschnitt IV) erfolgen.

Bei monomolekularer Verseifung des reinen, symmetrischen Diglycerids ist $k_{11} = 2k_{10} = 2K$. Mit der Triglyceridbedingung II ist das nicht verträglich, da nach ihr $k_{11} = K$ ist, mit III nur in einem Sonderfall, der unter die Bedingung I fällt. Es müßte nämlich der unter III aufgeführte Wert von k_{10} gleich K werden. Das trifft nur zu für

$$k_{21} = -\frac{2Kk_1}{3K-k_1}.$$

Damit k_{21} nicht negativ wird, muß $k_1 = k_{21} = 0$ sein. Dann wird

$$k_2 = 3K, \quad k_{20} = K, \quad k_{22} = 2K,$$

k_{10} und k_{11} willkürlich wegen $k_1 = 0$. Diese Bedingungen fallen unter I.

Ähnlich läßt sich zeigen, daß die Bedingungen für monomolekulare Verseifung des reinen, unsymmetrischen Diglycerids mit den Triglyceridbedingungen II und III nur in Sonderfällen verträglich sind, die unter I fallen.

Bei Gemischen beider Diglyceride in beliebigen Mengenverhältnissen müssen die Bedingungen für beide einzelnen Diglyceride erfüllt sein; es sind daher die Triglyceridbedingungen II und III umsomehr ausgeschlossen.

Daß die Triglyceridbedingung I unter allen Umständen der Diglyceridbedingung genügt, ergibt sich durch den direkten Vergleich, aber auch daraus, daß nach § 3 in diesem Falle monomolekularer Ablauf bei beliebigen Mengenverhältnissen aller Tri-, Di- und Monoglyceride auftritt.

Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung ist außerdem noch in bestimmten Fällen mit dem monomolekularen Verlauf der Diglyceridverseifung verträglich, wenn letzterer nur infolge des Vorliegens eines bestimmten Mengenverhältnisses der Diglyceride beobachtet wurde. Daß der wirkliche Verlauf der Verseifung der Glycerinester einem dieser Sonderfälle entspricht, ist aber mit Rücksicht auf Versuchsergebnisse anderer Art äußerst unwahrscheinlich.

Um diese Sonderfälle zu finden, hat man die Triglyceridbedingungen mit den von den Mengenverhältnissen abhängigen Diglyceridbedingungen 1 bis 3 zu kombinieren. Als möglich erweisen sich folgende Kombinationen:

a. II und 2 sind verträglich für

$$k_1 = \frac{3K(2K-a)}{K-a},^1$$

¹ $a = k_{21} + k_{22}$.

$$k_2 = -\frac{3K^2}{K-a}, \quad k_{10} = \frac{K(2a-k_{21})-a^2}{2K-a-k_{21}}, \quad k_{11} = k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a)}{K}, \quad a > 2K.$$

β. III und 1 sind verträglich für

$$k_1 = \frac{3K(2K-a-k_{21})}{a-k_{21}}, \quad k_2 = -\frac{6K(K-a)}{a-k_{21}},$$

$$k_{10} = \frac{2Ka-Kk_{21}-a^2}{2K-k_{21}-a}, \quad k_{11} = 2k_{10}, \quad k_{20} = K,$$

$$b_1 = -\frac{b_2(2K-a-k_{21})}{2(K-a)}, \quad 2a > K > a+k$$

γ. III und 3 sind verträglich für

$$k_1+k_2 = 3K, \quad k_{10} = \frac{K(3K+k_1)}{2k_1}, \quad k_{11} = 2k_{10},$$

$$k_{20} = k_{21} = K, \quad k_{22} = 0, \quad b_1 = \frac{b_2K}{2(k_{10}-K)}, \quad k_{10} > K.$$

Die Kombination γ ist unwahrscheinlich, weil die Versuchsergebnisse über die Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Konstitution es unwahrscheinlich machen, daß k_{22} annähernd gleich Null sei.

Die Kombinationen α und β sind mit Rücksicht auf die Beobachtungen Meyer's am Monoacetin unwahrscheinlich. Diese haben ergeben, daß die Konstante des Monoacetins ein wenig größer ist als die monomolekulare Konstante des Di- und Triacetins. Wäre das von Meyer verwendete Monoacetin reines Acetin mit mittelständiger Acetylgruppe (M_2) gewesen, so würde der Versuch lehren, daß k_{20} ungefähr gleich K (wenn auch ein wenig größer) ist. Das wäre mit α, β und γ verträglich. Aber es ist durchaus unwahrscheinlich, daß das jedenfalls durch Acetylieren von Glycerin hergestellte Präparat reines M_2 gewesen sein sollte, d. h. daß die Acetylierung überwiegend am sekundären Hydroxyl erfolgt sei.

Wenn das Präparat ein Gemisch der beiden Monoglyceride war, so mußte nach § 5 $k_{10} = k_{20}$ (und beide ungefähr gleich K) sein. Die Gleichheit von k_{10} und k_{20} verlangt sowohl bei α als bei β $2K = a$ oder $K = a$. Nun sind bei α beide Möglichkeiten durch $a > 2K$ ausgeschlossen, bei β durch $K > a+k_{21}$.

War das Präparat reines, endständig acetyliertes Glycerin (M_1), so muß k_{10} ungefähr gleich K sein, aber etwas größer als dieses. Also

$$k_{10} - K = \delta,$$

wo δ einen kleinen positiven Wert hat. Nun ist sowohl bei α als bei β

$$\delta = - \frac{(2K-a)(K-a)}{2K-a-k_{21}}.$$

Damit δ klein wird, muß a entweder nahezu gleich K oder nahezu gleich $2K$ sein. Bei α ist ersteres durch $a > 2K$ ausgeschlossen. $a \sim 2K$ bewirkt aber, daß k_1 klein und k_2 groß wird. Das ist aber auszuschließen, da sich k_1 auf die Verseifung zweier endständiger, k_2 auf die Verseifung einer mittelständigen Gruppe bezieht. Bei β ist $a \sim 2K$ durch $K > a + k_{21}$ ausgeschlossen. Für $a \sim K$ wird k_1 nahezu $3K$, k_2 sehr klein, b_2 sehr groß. Es ist unwahrscheinlich, daß k_2 sehr klein ist, und noch unwahrscheinlicher, daß b_2 sehr groß ist. Denn dann müßte bei der Acetylierung des Glycerins der Eintritt in β -Stellung viel leichter erfolgen als in der zweiten α -Stellung.

Als Gesamtergebnis dieser Betrachtungen ergibt sich der Schluß, daß wahrscheinlich nur die durch die Bedingung I für die monomolekulare Triglyceridverseifung (Abschnitt IV) ausgedrückten Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten sämtlichen Beobachtungen über Verseifung von Glycerinestern in saurer Lösung und dem zu erwartenden Einfluß der chemischen Konstitution auf die Koeffizienten gerecht werden.

§ 7. Bimolekularer Reaktionsablauf bei mäßigen Mengen des Verseifungsmittels.

Es läßt sich leicht zeigen, daß bimolekularer Reaktionsablauf bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel dann und nur dann eintritt, wenn die Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels erfüllt sind.

Im folgenden bedeutet ein Strich über den bisher verwendeten Zeichen, daß es sich um Werte bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel handelt. V ist die Anfangskonzentration des Verseifungsmittels.

Der bimolekulare Reaktionsablauf erfordert:

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = \bar{K}(3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - \bar{X})(V - \bar{X}). \quad (11)$$

Wird V sehr groß gegen \bar{X} , so geht die Gleichung über in

$$\frac{dX}{dt} = \bar{K}V(3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - X), \quad (12)$$

wo $\bar{K}V = K$.

Wenn also Gleichung (11) erfüllt werden soll, so muß auch Gleichung (12) erfüllt werden. Die Bedingungen für die Erfüllung der mit (12) identischen Gleichung (6) sind daher notwendige Bedingungen für die Erfüllung der Gleichung (11). Daß sie auch hinreichend sind, ergibt sich folgendermaßen:

Bei nicht stark überschüssigem Verseifungsmittel sind statt der Differentialgleichungen (1) andere zu benutzen, die aus den Gleichungen (1) dadurch hervorgehen, daß man die rechten Seiten dieser Gleichungen mit $V - \bar{X}$ multipliziert und die $z_1, z_2, \dots, k_1, k_2, \dots, \xi_1, \eta_1, \dots$ durch $\bar{z}_1, \bar{z}_2, \dots, \bar{k}_1, \bar{k}_2, \dots, \bar{\xi}_1, \bar{\eta}_1, \dots$ ersetzt. Dabei ist

$$\frac{k_1}{\bar{k}_1} = \frac{k_2}{\bar{k}_2} = \frac{k_{11}}{\bar{k}_{11}} = \frac{k_{21}}{\bar{k}_{21}} = \frac{k_{22}}{\bar{k}_{22}} = \frac{k_{10}}{\bar{k}_{10}} = \frac{k_{20}}{\bar{k}_{20}} = V. \quad (13)$$

Die Beziehungen zwischen den ξ, η_1, \dots und den z_1, z_2, \dots , sowie Gleichung (4) bleiben ungeändert.

Die gleichen Änderungen wie die Gleichungen (1) erleiden die Ausdrücke für $\frac{d\xi}{dt}, \frac{d\eta_1}{dt}$ u. s. w., wenn man in den Gleichungen (2) alle anderen Glieder auf die rechte Seite bringt.

Dagegen behalten die Differentialquotienten $\frac{d\eta_1}{d\xi}, \frac{d\eta_2}{d\xi}, \frac{d\zeta_1}{d\xi}, \frac{d\zeta_2}{d\xi}$ ihre Form unverändert bei;¹ nur die Bezeichnung der veränderlichen Größen ändert sich durch die Überstreichung der betreffenden Buchstaben. Denn die Faktoren $V - \bar{X}$ heben sich bei den Divisionen $\frac{d\eta_1}{dt} : \frac{d\xi}{dt}$ heraus. Da ferner die $\frac{d\eta_1}{d\xi}$ u. s. w. hinsichtlich der k homogen von nullter Ordnung sind, ist es gleichgültig, ob man die k oder die $\bar{k} = k : V$ einsetzt.

¹ Wenn $\xi = 0$ (also kein Triglycerid da), kann die gleiche Betrachtung unter Wahl von η_1, η_2, ζ_1 oder ζ_2 als unabhängiger Veränderlichen durchgeführt werden.

Beispielsweise ist

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = \frac{d\bar{z}_1}{dt} + \frac{d\bar{z}_2}{dt} = (\bar{k}_1 + \bar{k}_2)(a - \bar{\xi})(V - \bar{X})$$

und analog

$$\frac{d\bar{\eta}_1}{dt} = [\bar{k}_{11}(b_1 - \bar{\eta}_1) - \bar{k}_1(a - \bar{\xi})](V - \bar{X}).$$

Unter Berücksichtigung von (13) ist

$$\frac{d\bar{\eta}_1}{d\bar{\xi}} = \frac{k_{11}(b_1 - \bar{\eta}_1) - k_1(a - \bar{\xi})}{(k_1 + k_2)(a - \bar{\xi})}.$$

Die genau gleiche Form und dieselben Konstanten hat der Ausdruck für $\frac{d\eta_1}{d\xi}$ und das gleiche gilt für die übrigen analogen Differentialgleichungen.

Man erhält also mit oder ohne großen Überschuß des Verseifungsmittels zwei Systeme von Differentialgleichungen, welche sich nur durch die Verschiedenheit der für die Veränderlichen benutzten Zeichen unterscheiden. Beide Systeme enthalten nur je eine unabhängige Veränderliche (ξ , beziehungsweise $\bar{\xi}$). Es ist daher:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\eta_1}{d\xi} = f_1(\xi), \quad \frac{d\eta_2}{d\xi} = f_2(\xi), \quad \frac{d\zeta_1}{d\xi} = f_3(\xi), \quad \frac{d\zeta_2}{d\xi} = f_4(\xi), \\ \frac{d\bar{\eta}_1}{d\bar{\xi}} = f_1(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\eta}_2}{d\bar{\xi}} = f_2(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\zeta}_1}{d\bar{\xi}} = f_3(\bar{\xi}), \quad \frac{d\bar{\zeta}_2}{d\bar{\xi}} = f_4(\bar{\xi}), \end{aligned} \right\} (14)$$

wo f_1, f_2, f_3, f_4 bestimmte Formen der Funktionen bedeuten.

Bei der Integration dieser simultanen Differentialgleichungen sind die zur Bestimmung der Integrationskonstanten dienenden Bedingungen (für $t = 0$ $\xi = \eta_1 = \eta_2 = \zeta_1 = \zeta_2 = 0$) dieselben. Es sind daher auch die Integrale der beiden Systeme von Differentialgleichungen nur durch die Bezeichnungen für die Veränderlichen verschieden.

Daraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} \eta_1 = \varphi_1(\xi), \quad \eta_2 = \varphi_2(\xi), \quad \zeta_1 = \varphi_3(\xi), \quad \zeta_2 = \varphi_4(\xi), \\ \bar{\eta}_1 = \varphi_1(\bar{\xi}), \quad \bar{\eta}_2 = \varphi_2(\bar{\xi}), \quad \bar{\zeta}_1 = \varphi_3(\bar{\xi}), \quad \bar{\zeta}_2 = \varphi_4(\bar{\xi}), \end{aligned} \right\} (15)$$

wo $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ wieder Symbole für bestimmte Funktionen sind. Das heißt:

Das Verhältnis der umgewandelten Mengen der an den Reaktionen beteiligten Stoffe bei gleich weit

vorgeschrittener Verseifung (bei gleichem ξ , beziehungsweise $\bar{\xi}$) ist von der Menge des Verseifungsmittels unabhängig.

Die Zeit, bei der ein bestimmtes Mengenverhältnis erreicht wird, ist selbstverständlich von der Menge des Verseifungsmittels abhängig. Denn es ist

$$\frac{d\xi}{dt} = (k_1 + k_2)(a - \xi), \tag{16}$$

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = (\bar{k}_1 + \bar{k}_2)(a - \bar{\xi})(V - \bar{X}) = (k_1 + k_2)(a - \bar{\xi}) \frac{V - \bar{X}}{V}. \tag{17}$$

Wenn die in § 3 bis 6 abgeleiteten Bedingungen für den monomolekularen Ablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels erfüllt sind, so gilt die Gleichung (6). Ersetzt man nun in dieser Gleichung X und $\frac{dX}{dt}$ entsprechend Gleichung (4) durch

$$\xi, \eta_1, \dots \quad \frac{d\xi}{dt}, \quad \frac{d\eta_1}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad \frac{d\eta_2}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad \frac{d\zeta_1}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad \frac{d\zeta_2}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

und setzt $\frac{d\xi}{dt}$ nach Gleichung (16) ein, so folgt

$$K = \frac{\left(3 + 2 \frac{d\eta_1}{d\xi} + 2 \frac{d\eta_2}{d\xi} + \frac{d\zeta_1}{d\xi} + \frac{d\zeta_2}{d\xi}\right) (k_1 + k_2) (a - \xi)}{3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - 3\xi - 2\eta_1 - 2\eta_2 - \zeta_1 - \zeta_2}.$$

Nach den Gleichungen (14) und (15) ist die rechte Seite als Funktion der einzigen unabhängigen Veränderlichen ξ darstellbar. Der konstante Wert dieser Funktion kann keine Veränderung erleiden, wenn ξ durch $\bar{\xi}$ ersetzt wird; denn beide Symbole bezeichnen Größen, die alle möglichen Werte zwischen 0 und a annehmen können. Führt man diesen Austausch von ξ gegen $\bar{\xi}$ durch, berücksichtigt man ferner, daß nach Gleichung (14) und (15) durch diesen Austausch $\eta_1, \eta_2 \dots$ und deren Differentialquotienten nach ξ in $\bar{\eta}_1, \bar{\eta}_2 \dots$ und deren Differentialquotienten nach $\bar{\xi}$ übergehen und setzt man nach Gleichung (17):

$$(k_1 + k_2)(a - \bar{\xi}) = \frac{V}{V - \bar{X}} \cdot \frac{d\bar{\xi}}{dt},$$

so erhält man

$$K = \frac{\left(3 + 2 \frac{d\bar{\eta}_1}{d\bar{\xi}} + 2 \frac{d\bar{\eta}_2}{d\bar{\xi}} + \frac{d\bar{\zeta}_1}{d\bar{\xi}} + \frac{d\bar{\zeta}_2}{d\bar{\xi}}\right) V \frac{d\bar{\xi}}{dt}}{(V - \bar{X})(3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - 3\bar{\xi} - 2\bar{\eta}_1 - 2\bar{\eta}_2 - \bar{\zeta}_1 - \bar{\zeta}_2)}.$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung (4) folgt dann

$$\frac{K}{V} = \bar{K} = \frac{\frac{d\bar{X}}{dt}}{(V - \bar{X})(3a + 2b_1 + 2b_2 + c_1 + c_2 - \bar{X})}.$$

Da diese Gleichung identisch ist mit (11), folgt, daß der monomolekulare Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Verseifungsmittels den bimolekularen bei geringeren Mengen des letzteren notwendig mit sich bringt und daß daher die Bedingungen für den erwähnten monomolekularen Ablauf auch für den bimolekularen hinreichend sind.

In der gleichen Weise läßt sich auch ein viel allgemeinerer Satz beweisen, welcher lautet: Bei einer Gruppe von simultanen Reaktionen, welche sämtlich hinsichtlich eines der reagierenden Stoffe (H) von n^{ter} Ordnung sind, sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, daß der gesamte, durch den Verbrauch an H gemessene Reaktionsablauf bei großem Überschuß des Stoffes H m -molekular sei, zugleich notwendige und hinreichende Bedingungen dafür, daß der in gleicher Weise gemessene Reaktionsablauf bei Abwesenheit eines großen Überschusses von H ($m+n$)-molekular ist.

Die Reaktionsgleichungen sind



u. s. w., wo die A und B beliebige Komplexe von Molekeln sind, die aber H nicht enthalten. Die Differentialgleichungen sind

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A_1](V-X)^n, \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2[A_2](V-X)^n$$

u. s. w. Die $[A]$ bedeuten die den Molekelkomplexen A entsprechenden Konzentrationsprodukte, V die Anfangskonzentration von H , X die zur Zeit t davon verbrauchte Menge in der Raumeinheit. Ist X_0 das Äquivalent der am Anfang in der Raumeinheit vorhandenen, in den Komplexen A enthaltenen Stoffe, bezogen auf den Stoff H , so ist die Bedingung für den m -molekularen Reaktionsablauf

$$\frac{dX}{dt} = K(X_0 - X)^m \quad (\alpha)$$

und die Bedingung für den $(m+n)$ -molekularen Ablauf

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = \bar{K}(X_0 - \bar{X})^m (V - \bar{X})^n. \quad (\beta)$$

Daß die Bedingungen für den m -molekularen Reaktionsablauf notwendige Bedingungen für den $(m+n)$ -molekularen Ablauf sind, ergibt sich wie früher. Nur ist $\bar{K}V^n = K$. Beim Beweise dafür, daß sie hinreichend sind, sind zunächst die den Gleichungen (13) entsprechenden Gleichungen unter Ersatz von V durch V^n zu bilden. In gleicher Weise, wie früher, ergeben sich die den Gleichungen (14) und (15) entsprechenden Gleichungen

$$\frac{dx_2}{dx_1} = f_1(x_1), \quad \frac{d\bar{x}_2}{d\bar{x}_1} = f_1(\bar{x}_1)$$

u. s. w., dann

$$x_2 = \varphi_1(x_1), \quad \bar{x}_2 = \varphi_2(\bar{x}_1)$$

u. s. w. Denn die $[A]$ sind Funktionen der Anfangskonzentrationen und der x . Es gilt daher auch der Satz:

Das Verhältnis der umgewandelten Mengen ist bei gleich weit vorgeschrittenem Umsatz (bei gleichem x_1) von der anfänglich zugesetzten Menge des Stoffes H unabhängig.

Statt der Gleichungen (16) und (17) ist zu setzen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A_1] \quad \text{und} \quad \frac{d\bar{x}_1}{dt} = \bar{k}_1[\bar{A}_1](V - \bar{X})^n,$$

daher

$$k_1[\bar{A}_1] = \left(\frac{V}{V - \bar{X}} \right)^n \frac{d\bar{x}_1}{dt}.$$

Mit $\bar{X} = n(x_1 + x_2 + \dots)$ gibt die Bedingung der m -molekularen Reaktion

$$K = \frac{\frac{dX}{dt}}{(X_0 - X)^m} = \frac{n \left(1 + \frac{dx_2}{dx_1} + \dots \right) k_1[A_1]}{(X_0 - x_1 - x_2 - \dots)^m} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{n \left(1 + \frac{d\bar{x}_2}{dt} + \dots \right) k_1 [\bar{A}_1]}{(X_0 - \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \dots)^m} = \frac{n \left(1 + \frac{d\bar{x}_2}{dt} + \dots \right) \frac{d\bar{x}_1}{dt} V^n}{(X_0 - \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \dots)^m (V - \bar{X})^n} = \\
 &= \frac{\frac{d\bar{X}}{dt} \cdot V^n}{(X_0 - \bar{X})^m (V - \bar{X})^n}
 \end{aligned}$$

oder

$$\bar{K} = \frac{\frac{d\bar{X}}{dt}}{(X_0 - \bar{X})^m (V - \bar{X})^n},$$

also die Erfüllung der Bedingung für die $(m+n)$ -molekulare Reaktion.

§ 8. Verseifung der Triglyceride im heterogenen System mit wässriger Lösung.

Als wichtigster Beweis gegen die stufenweise Verseifung der Glycerinester ist stets der Umstand betrachtet worden, daß bei Verseifung im heterogenen System keine Di- und Monoglyceride nachweisbar sind. Insoweit man bisher Versuche gemacht hat, diese Tatsache mit der stufenweisen Verseifung in Einklang zu bringen, ist das in unzulänglicher Weise geschehen.

Fanto¹ hat (allerdings in wenig präzisierter Weise) darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei stufenweiser Reaktion das Auftreten bemerkbarer Mengen von Di- und Monoglyceriden im heterogenen System unterbleiben kann, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit klein ist. Genauer wäre im Sinne der Nernst'schen Auffassung von der Rolle der Diffusion in der heterogenen Kinetik zu sagen, daß keine erheblichen Mengen von niederen Glyceriden auftreten können, wenn deren Verseifungsgeschwindigkeiten in der wässrigen Lösung sehr groß sind gegen die Diffusionsgeschwindigkeit des Triglycerids.² Daß die Verhältnisse so liegen, ist möglich, aber wenig wahrscheinlich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Noch weniger hat J. Meyer³ eine genügende Erklärung für das Fehlen der niederen Glyceride gegeben. Seine Ansicht ist die, daß die Konzentrationen der Verseifungsprodukte stark von den Versuchsbedingungen abhängen und

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 923 (1904).

² Die von Fanto gemachte Annahme, daß die Verseifung größtenteils an der Berührungsfläche stattfindet, ist entbehrlich.

³ Zeitschrift für Elektrochemie, 13, 486 bis 487 (1907).

daß bei den vergeblichen Versuchen zum Nachweis der niederen Glyceride eben die Bedingungen nicht richtig getroffen waren. Das kann bei Versuchen im homogenen System vorkommen, aber nicht im heterogenen, wenn die Verseifung wesentlich im Wasser erfolgt. Dann kann die Menge der niederen Glyceride überhaupt nicht abnehmen, so lange unverseiftes Triglycerid da ist, sondern nur zunehmen oder schließlich konstant bleiben. Wenn nun die niederen Glyceride bei der Verseifung überhaupt in erheblicher Menge auftreten können, was Meyer für möglich hält, so müssen sie nachweisbar sein, sobald eine genügende Fettmenge verseift ist. Diese einzige Bedingung war bei den einschlägigen Versuchen erfüllt.

Es soll nun gezeigt werden, daß das Auftreten erheblicher Mengen von niederen Glyceriden gar nicht zu erwarten ist, wenn die Theorie der Verseifung unlöslicher Triglyceride durch wässerige (saure oder alkalische) Lösungen so entwickelt wird, wie es die zur Zeit wahrscheinlichsten Annahmen erfordern.

Diese Annahmen sind:

1. Die Verseifung erfolgt in der wässrigen Phase.
2. Die Konstanten der einzelnen Verseifungsstufen entsprechen (annähernd) der im Abschnitt IV mitgeteilten Bedingung I.
3. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist sehr groß gegen die Verseifungsgeschwindigkeiten. Demgemäß ist die wässerige Lösung jederzeit für das Triglycerid gesättigt.

Was die dritte Annahme betrifft, so hat H. Goldschmidt¹ (veranlaßt durch die gelegentlich der Untersuchung der Verseifung in heterogenen Systemen gemachte, aber gerade für diesen Fall nicht zutreffende Bemerkung Kremann's,² es seien meist Diffusionsvorgänge, welche die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System bestimmen) nachgewiesen, daß bei der Verseifung des Benzoessäureäthylesters die Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit so groß ist, daß der Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit überhaupt nicht zum Vorschein kommt.

Ob (selbstverständlich bei guter Durchmischung) für die Fettverseifung das gleiche gilt, ist zweifelhaft. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Ester sind zwar nach § 1 von gleicher Größenordnung, und das gleiche gilt wohl auch für die Diffusionskoeffizienten,³ so daß in dieser Beziehung die

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, 11, 430 (1905).

² Monatshefte für Chemie, 26, 315 (1905).

³ Die Diffusionskoeffizienten von Harnstoff und Rohrzucker verhalten sich wie 8 : 3. Der Einfluß des Molekulgewichtes ändert also die Größenordnung nicht.

Fette vom Benzoesäureäthylester nicht wesentlich abweichen dürften. Aber außerdem kommt für die Diffusionsgeschwindigkeit auch das Konzentrationsgefälle in der Grenzschicht in Betracht und dieses wird bei Fetten wegen der viel kleineren Löslichkeit viel kleiner sein als bei einfacheren Estern, wenn nicht etwa gleichzeitig die Dicke der Grenzschicht viel kleiner ist.

Jedenfalls kann aber gesagt werden, daß die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Triglycerids die Konzentrationen der niederen Glyceride in der Lösung nur vermindern kann. Wenn daher bei unendlicher Diffusionsgeschwindigkeit keine erheblichen Mengen von niederen Glyceriden auftreten können, so ist das bei geringerer Diffusionsgeschwindigkeit um so mehr der Fall.

Es soll zunächst der Fall behandelt werden, daß die Menge des Verseifungsmittels als konstant betrachtet werden darf. Vor allem ist zu beachten, daß zu Beginn der Reaktion die Lösung an Mono- und Diglycerid noch nicht gesättigt sein kann. Man darf daher ihre Konzentrationen nicht, wie es Abel¹ getan hat, von vornherein als konstant einführen.

Im folgenden bedeuten wieder η_1 und η_2 die Konzentrationsabnahmen der beiden Diglyceride, ζ_1 und ζ_2 die der Monoglyceride zur Zeit t . Dagegen kommt eine Konzentrationsabnahme des Triglycerids nicht vor. Der Verbrauch ist vielmehr durch die nach den Reaktionsgleichungen $T+H \rightarrow D+I$ umgesetzten Mengen in der Volumeinheit z_1 und z_2 zu messen. Die Differentialgleichungen (1) bleiben; nur ist $a - \xi$ durch die Sättigungskonzentration des Triglycerids zu ersetzen, welche mit C bezeichnet werden soll. Von den in § 2 aufgestellten Beziehungen zwischen den ξ , $\eta_1 \dots$ und $z_1, z_2 \dots$ entfällt $\xi = z_1 + z_2$; die anderen bleiben ungeändert. Das gewählte Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten ermöglicht, die Zahl der Differentialgleichungen auf drei einzuschränken, indem man setzt:

$$z = z_1 + z_2, \quad \eta = \eta_1 + \eta_2, \quad \zeta = \zeta_1 + \zeta_2.$$

Man erhält so

$$\frac{dz}{dt} = 3KC,$$

$$\frac{d\eta}{dt} = -3KC - 2K\eta,$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = +2K\eta - K\zeta.$$

¹ A. a. O., p. 259.

Die Integration ergibt

$$\begin{aligned} z &= 3K Ct, \\ \eta &= -\frac{3C}{2}(1 - e^{-2Kt}), \\ \zeta &= -3C(1 - 2e^{-Kt} + e^{-2Kt}). \end{aligned}$$

Hiemit wird

$$\begin{aligned} X &= 3z + 2\eta + \zeta = 9K Ct - 6C + 6C e^{-Kt}, \\ \frac{dX}{dt} &= 9KC - 6KC e^{-Kt}. \end{aligned}$$

Man sieht, daß die verseifte Menge nicht der Zeit proportional ist und die Verseifungsgeschwindigkeit mit der Zeit zunimmt. Diese Veränderlichkeit der Verseifungsgeschwindigkeit, die tatsächlich beobachtet worden ist (siehe Abschnitt IV), wird aber nicht in allen Fällen praktisch beobachtbar sein. Bei großem K und kleinem C wird nämlich das zweite Glied in $\frac{dX}{dt}$ bald so klein, daß es zu vernachlässigen ist.

Diese Konsequenz der Formeln ist von Interesse, weil sie ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung darzutun geeignet ist. Für die Zwecke dieser Arbeit ist aber eine andere aus den Formeln zu ziehende Folgerung von großer Wichtigkeit. $-\eta$ und $-\zeta$ sind die jeweiligen Konzentrationen der Diglyceride und Monoglyceride. Sie sind für $t = 0$ selbstverständlich Null. Für $t = \infty$ erhält man $-\eta = \frac{3C}{2}$, $-\zeta = 3C$. Diese letzteren Werte sind die Maximalwerte, welche die Konzentrationen der Di- und Monoglyceride im besten Fall erreichen können.

Die Differentialquotienten von $-\eta$ und $-\zeta$ nach der Zeit

$$\left(-\frac{d\eta}{dt} = 3KC e^{-2Kt}, \quad -\frac{d\zeta}{dt} = 6KC e^{-Kt} [1 - e^{-Kt}] \right)$$

können nämlich für endliche t nicht Null werden; daher haben $-\eta$ und $-\zeta$ zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ kein Maximum oder Minimum, sondern steigen mit der Zeit fortwährend an.

Wenn nun die Löslichkeit der Diglyceride mindestens anderthalbmal so groß ist als die des Triglycerids und die der Monoglyceride mindestens drei Mal so groß als die des Triglycerids, so kann die Lösung für die Mono- und Diglyceride überhaupt nie übersättigt werden, d. h. es kann sich dem ungelösten Triglycerid während der ganzen Dauer der Verseifung kein niederes Glycerid beimischen. Handelt es sich um äußerst schwer lösliche Triglyceride (Fette), so muß auch der Gehalt der Lösung an niederen Glyceriden weit unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit bleiben.

Daß der Löslichkeitsunterschied zwischen Mono-, Di- und Triglyceriden viel bedeutender sein muß als zur Erklärung des Fehlens der niederen Glyceride im Unverseiften erforderlich ist, kann kaum bezweifelt werden. Die Vermehrung der freien Hydroxyle vermehrt die Wasserlöslichkeit sehr bedeutend, wie aus zahlreichen Beispielen bekannt ist (vergl. Benzol, Phenol, Brenzkatechin). Dementsprechend ist auch gefunden worden, daß sich Diacetin in Wasser viel leichter löst als Triacetin.¹

Das Fehlen der Mono- und Diglyceride in dem bei der Verseifung ungelöst Bleibenden beruht also bei den hier angenommenen oder auch bei anderen Konstantenverhältnissen darauf, daß infolge des großen Löslichkeitsunterschiedes zwischen Mono-, Di- und Triglyceriden die Lösung nicht an Mono- oder Diglycerid gesättigt werden kann, wenn nicht die Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung der Mono- oder Diglyceride sehr bedeutend kleiner sind als die des Triglycerids. Allgemein wird bei der stufenweisen Umwandlung eines fast unlöslichen Stoffes durch eine Lösung das Auftreten erheblicher Mengen der Zwischenstufen nur zu erwarten sein, wenn ihre Umwandlungsgeschwindigkeit oder Löslichkeit entsprechend klein ist.

Das Gleiche gilt bezüglich der Bildung der Mono- und Diglyceride auch, wenn man die Beschränkung fallen läßt, daß die Konzentration des Verseifungsmittels unveränderlich sein soll.

¹ Seelig, Berichte der Deutschen chem. Ges., 24, 3468 (1891); Geitel, Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 55, 419, 420, 421 (1897).

Es ist nämlich

$$\eta_1 = \frac{3C}{2} \left[e^{-\frac{2z}{3C}} - 1 \right],$$

$$\zeta = 3C \left[2e^{-\frac{z}{3C}} - e^{-\frac{2z}{3C}} - 1 \right],$$

$$X = 3z - 6C \left[1 - e^{-\frac{z}{3C}} \right].$$

z kann äußerstenfalls (bei Anwendung unendlicher Mengen von Triglycerid und Verseifungsmittel) von 0 bis ∞ wachsen. $-\eta_1$ und $-\zeta$ sind wie früher Null für $z = 0$, $\frac{3C}{2}$, beziehungsweise $3C$ für $z = \infty$ und haben dazwischen kein Maximum oder Minimum. z ist aus

$$\frac{dz}{dt} = 3\bar{K}C \left[V - 3z + 6C - 6Ce^{-\frac{z}{3C}} \right]$$

zu berechnen.

Gegen die hier zugrunde gelegte Annahme, daß die Verseifung in der wässrigen Lösung erfolge, hat Geitel¹ den Einwand erhoben, daß der Zahlenwert der Verseifungskonstanten in Verbindung mit der außerordentlich geringen Löslichkeit der Fette es unmöglich mache, die beobachteten Verseifungsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen auf dieser Grundlage zu erklären. Dieser Einwand kann als bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse unbegründet bezeichnet werden. Denn die erforderliche Löslichkeit der Fette ist so klein, daß sie unbedenklich angenommen werden kann, ohne mit bekannten Tatsachen in Widerspruch zu kommen.

Als Beleg hierfür führe ich die Berechnung eines zu anderen Zwecken ausgeführten Versuches von Fanto² an. Es wurden 8·4475 g Tristearin mit 15 cm³ Normalkalilauge 3 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei wurden 0·3254 g Glycerin gebildet. Drückt man die Konzentrationen in Molen : Liter aus und wählt Minuten als Zeiteinheit, so ist $V = 1$, $t = 180$.

Da nach den früheren theoretischen Darlegungen Mono- und Diglyceride nicht in merklicher Menge vorhanden sein können, folgt mit Rücksicht auf

¹ Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 127 (1898).

² Monatshefte für Chemie, 25, 926 (1904), Versuch IV.

Glycerin: $C_3H_8O_3 = 92.06$ und Tristearin: $C_{57}H_{110}O_6 = 890.88$, die verseifte Tristearinmenge zu

$$\frac{0.3254 \times 890.88}{92.06} = 3.149 \text{ g.}$$

Die in der Volumeinheit verseifte Menge des Tristearins in Molen (z) ist mit Rücksicht darauf, daß das Volum der wässerigen Phase 15 cm^3 betrug:

$$z = \frac{1000}{15} \times \frac{3.149}{890.88} = 0.2356.$$

Die Verseifungskonstante wurde in folgender Weise geschätzt. Nach Kremann¹ ist die bimolekulare Verseifungskonstante des Triacetins durch wässriges Alkali bei 0° in obigen Einheiten 3.6 und der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2.05.$$

Daraus berechnet sich die Verseifungskonstante bei 100° zu 4721, welche Zahl wegen der Inkonzanz der Temperaturkoeffizienten etwas zu hoch sein kann. Die Verseifungskonstante des Tristearins kann erheblich kleiner sein, ist aber jedenfalls von gleicher Größenordnung. Ich setze daher $\bar{K} = 1000$ und glaube dabei ziemlich niedrig geschätzt zu haben.

Wegen der Kleinheit von C können in der eben angeführten Formel für $\frac{dz}{dt}$ die mit C behafteten Glieder neben $V - 3z$ vernachlässigt werden. Man hat daher

$$\frac{dz}{dt} = 3\bar{K}C(V - 3z)$$

oder

$$z = \frac{V}{3} (1 - e^{-9\bar{K}Ct}).$$

Die nach Einsetzung der Zahlenwerte folgende Löslichkeit des Tristearins (C) bei 100° setze ich neben die Löslichkeiten von Chlorsilber bei 19.95° ² und Bariumsulfat bei 18° :³

	Im Liter	
	Mole	Gramm
Tristearin	7.6×10^{-7}	6.7×10^{-4}
Chlorsilber	1.06×10^{-5}	1.5×10^{-3}
Bariumsulfat	1.1×10^{-5}	2.6×10^{-3}

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 610, 626 (1906).

² Böttger, Zeitschrift für physik. Chemie, 46, 602 (1903).

³ Kohlrausch und Rose, Zeitschrift für physik. Chemie, 12, 241 (1893).

Der Annahme einer derart geringen Löslichkeit des Tristearins steht wohl nichts im Wege.

In Fällen von der Art des hier besprochenen (also bei sehr kleiner Löslichkeit des Fettes und großem K) ist keine erhebliche Abweichung von der Proportionalität zwischen verseifter Menge und Zeit zu erwarten, wenn das Verseifungsmittel in großem Überschuß ist. Abweichungen können auftreten, wenn C größer oder K kleiner wird. Solche Verhältnisse liegen bei der Autoklavenverseifung durch Wasser (wegen des kleinen K) und bei Verseifung durch konzentrierte Schwefelsäure (wegen der erheblichen Löslichkeit der Fette in Schwefelsäure¹) vor.

Die Annahme von Geitel,² daß die Verseifung der Fette in der Hauptsache in der Fettschicht eintritt, dürfte für jene Fälle auszuschließen sein, wo das unverseifte Fett frei von Mono- und Diglyceriden ist. Wohl aber würde die Verseifung in der Fettphase in Betracht kommen, wenn ein teilweise verseiftes Fett niedere Glyceride enthält.

Wenn die Mono- und Diglyceride der höheren Fettsäuren in Wasser fast unlöslich sind und der Vorgang in der Fettschicht mit erheblicher Geschwindigkeit verläuft, so kann der Vorgang in der Fettschicht durch die Vorgänge in der wässrigen Schicht nur sehr wenig beeinflusst werden. Die Verseifung in der Fettschicht erfolgt daher im wesentlichen nach den für homogene Systeme gültigen Gesetzen. Falls die Verhältnisse zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten in der Fettschicht von gleicher Größenordnung sind wie in wässriger Lösung (was jedenfalls sehr wahrscheinlich ist), müssen dann wegen der hohen Konzentration des Triglycerids Mono- und Diglyceride in beträchtlicher Menge auftreten.

Das Ergebnis der theoretischen Behandlung der Verseifung von Triglyceriden durch wässrige Lösungen im heterogenen System ist also:

Die Beobachtungen lassen sich durch die Annahme der stufenweisen, in der wässrigen Lösung erfolgenden Verseifung unter Zugrundelegung der in homogenen Systemen gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten darstellen. Insbesondere muß das ungelöst bleibende Triglycerid von Mono- und Diglyceriden frei sein, wenn die Verseifung in der wässrigen Lösung erfolgt.

¹ Uizer-Klimont, Chemie der Fette, p. 266.

² Journal für prakt. Chemie, Neue Folge, 57, 127 (1898).

Inhaltsverzeichnis.

- I. Versuchsergebnisse.
- II. Verläuft die Reaktion in wässriger Lösung stufenweise?
- III. Wie ist der stufenweise Reaktionsablauf mit der Gültigkeit des Gesetzes der mono- oder bimolekularen Reaktion vereinbar?
- IV. Theorie der Verseifung der Glycerinester.
- V. Zusammenfassung.
- VI. Anhang:
 - § 1. Abhängigkeit der Verseifungskonstanten von der Natur des Alkyls.
 - § 2. Integration der Geschwindigkeitsgleichungen bei der homogenen Glyceridverseifung mit großem Überschuß des Verseifungsmittels.
 - § 3. Allgemeine Bedingung für den monomolekularen Ablauf der Verseifung von Glycerinestern in homogener Lösung bei großem Überschuß des Verseifungsmittels.
 - § 4. Monomolekularer Ablauf der Triglyceridverseifung mit überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.
 - § 5. Monomolekularer Ablauf bei der Verseifung von Mono- und Diglyceriden mit stark überschüssigem Verseifungsmittel in homogener Lösung.
 - § 6. Welche Bedingungen des monomolekularen Ablaufes sind mit den Versuchsergebnissen in saurer Lösung verträglich?
 - § 7. Bimolekularer Reaktionsablauf bei mäßigen Mengen des Verseifungsmittels.
 - § 8. Verseifung der Triglyceride im heterogenen System mit wässriger Lösung.