Über Glyceridverseifung bei der Umesterung im homogenen System;

von

M. J. Stritar und R. Fanto.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur
in Wien.)

Die zur Aufklärung des Verlaufes der Fettverseifung im homogenen System von uns aufgenommene Untersuchung des bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Glyceride sich vollziehenden Reaktionenkomplexes hatte zur Voraussetzung, daß hierbei in merklichem Maße Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Alkylester stattfinde. Durch die erfolgte Konstatierung des stufenartigen Verlaufes der Umesterung und die hierdurch bewirkte Komplikation — es wären nicht weniger als 15 Reaktionen zu berücksichtigen gewesen — erschien uns die weitere Verfolgung dieses Gedankens ausichtslos, und es unterblieb daher der Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzung.

Da neuerdings Wegscheider¹⁾ auf diese Unterlassung hingewiesen und die Notwendigkeit der Beibringung rechnerischer Belege betont hat, geben wir diese nunmehr unter der nach den bisherigen Erfahrungen berechtigten Annahme, daß das von uns bereits²⁾ erwähnte Geitel-Kremannsche Verhältnis³⁾ der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri-, Di-, Monacin und Äthylester auch für alkoholische Lösungen seine Gültigkeit behält.

Als experimentelle Grundlage der anzustellenden Berechnungen soll Versuchsreihe 2 unserer II. Mitteilung⁴⁾ dienen,

¹⁾ Wien. Mon. 29, 83 (1908).

²⁾ Wien. Mon. 28, 383 fig. (1907).

³⁾ Siehe auch J. Meyer, Z. f. Elektrochemie 13, 493 (1907) und Wegscheider, a. a. O. S. 102.

⁴⁾ Ann. Chem. 351, 332 (1906).

weil hier schon nach $1\frac{1}{3}$ Min. ein homogenes System vorhanden war. Das verwendete Rüböl zeigte einen Glycerin-gehalt von 9,33 %; hieraus folgt das mittlere Verbindungsgewicht des Triacins zu 986, des Diacins zu 688, des Monacins zu 390; mittleres V. G. der Fettsäuren 316, des Fettsäureanions 315. Glyceringehalt des Diacins berechnet 13,4 %, des Monacins 23,6 %. Die Versuchstemperatur betrug 22° — 23° .

10,0 g Öl, mit 5 cem Kalilauge (aus 95 prozent. Weingeist) geschüttelt, klärten sich nach $1\frac{1}{3}$ Minuten. Nach 1 Minute waren 18,8, nach 2 Minuten 47,0, nach 3 Minuten 48,7 mg Hydroxylion verbraucht und 18,9, 48,1 und 60,2 % des Glycerins abgespalten, daher noch 81,1, 51,9 und 39,8 % in Form von Glyceriden vorhanden.

Bezeichnen wir die zur Zeit der Unterbrechung der Reaktion in Form von Tri-, Di-, Monacin und Ester vorhandenen, auf 100 g ursprüngliches Öl bezogenen Mengen Fettsäureanionen mit A_3 , A_2 , A_1 und A_0 , so sind die auf die Esterkonzentration als Einheit bezogenen relativen Glyceridkonzentrationen $c_3 = A_3/A_0$, $c_2 = A_2/A_0$ und $c_1 = A_1/A_0$; die bezüglichen relativen Verseifungsgeschwindigkeiten verhalten sich dann: $v_3 : v_2 : v_1 : v_0 = 3c_3 : 2c_2 : c_1 : 1$, welche Proportion den Anteil der verschiedenen Bestandteile an der Seifenbildung bestimmt.

Die Zusammensetzung des Glyceridestergemisches zur Zeit der Unterbrechung kann allerdings nicht angegeben werden, da damals weder Ester noch Glyceride bestimmt wurden; doch beweisen unsere späteren, in der III. und IV. Mitteilung¹⁾ beschriebenen Versuche, daß der durchschnittliche Glycerin-gehalt der Glyceride sich zwischen dem von Triacin und von Diacin hält.

Zunächst wollen wir die für die Glyceridverseifung ungünstigste Annahme machen, daß zur Zeit der Unterbrechung nur Diacin neben Ester vorhanden sei; auf die möglichen Isomeren nehmen wir, als in diesem Falle belanglos, keine Rücksicht.

Die Menge des Diacins nach 1, 2, 3 Min. ergibt sich zu $81,1 \times 9,33 : 13,4 = 81,1 \times 0,696 = 56,5$, $51,9 \times 0,696 = 36,1$ und $39,8 \times 0,696 = 27,7$ g. Hieraus folgt A_2 (= vorhandenes

¹⁾ Wien. Mon. 28, 383 (1907), u. Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. CXVII. Abt. II b 69 (1908); das entsprechende Heft der Wien. Mon. ist noch nicht erschienen.

Diacin $\times$ doppeltes Verbindungsgewicht des Anions : Verb.-Gew. des Diacins) zu 51,7, 33,1 und 25,4 g. Verseift waren, aus dem Hydroxylverbrauch berechnet, 3,5, 8,7 und 9,0 g Anion. Der Rest der Anionen ist als Ester vorhanden. Da das ursprüngliche Öl 95,8 g Anion enthielt, ergeben sich die folgenden Zahlen:

	nach	1	2	3	Min.
A_2		51,7	33,1	25,4	g
A_0		40,6	54,0	61,4	g
c_3		1,27	0,61	0,41	
v_2		2,54	1,22	0,82	

Der mittlere „Verteilungsquotient“ für die zweite Minute, während der das System größtenteils homogen war, folgt hieraus zu $\frac{1}{2}(2,54 + 1,22) = 1,88$, für die dritte Minute zu $\frac{1}{2}(1,22 + 0,82) = 1,02$.

In der zweiten Minute wird also fast doppelt so viel Glycerid als Ester verseift, in der dritten halten sich Glycerid- und Esterverseifung so ziemlich die Wage.

Den gleichen Glyceringehalt wie die oben berechnete Menge Diacin zeigt aber auch ein Gemenge aus x g Triacin und $(p-x)$ g Monacin, wenn x der Gleichung

$$ax + c(p-x) = bp$$

genügt, d. h. $x = p(c-b):(c-a)$ ist. Es bedeutet p das Gewicht des Diacins, a den Glyceringehalt des Triacins, b des Diacins, c des Monacins. Aus der Formel ergeben sich die entsprechenden Mengen der Acine, Anionen, Konzentrationen und Geschwindigkeiten:

	nach	1	2	3	Min.
Triacin		40,3	25,8	19,8	g
Monacin		16,2	10,3	7,9	g
A_3		38,6	24,7	18,9	g
A_1		13,1	8,3	6,4	g
A_0		40,6	54,0	61,4	g
c_3		0,95	0,46	0,31	
$v_1 = c$		0,32	0,15	0,10	
$v_3 = 3c_3$		2,85	1,38	0,93	
$v_1 + v_3$		3,17	1,53	1,03	

Der mittlere Verteilungsquotient für die zweite Minute ist daher $\frac{1}{2}(3,17 + 1,53) = 2,35$, für die dritte Minute $\frac{1}{2}(1,53 + 1,03) = 1,28$.

Die Glyceridverseifung ist also in diesem Falle der Esterverseifung durchwegs bedeutend überlegen.

Da die beiden behandelten Fälle die möglichst ungünstigen darstellen, halten wir den Beweis für die Richtigkeit unserer Voraussetzung für erbracht. Selbstverständlich wird die Zeit, in der die Konzentration und damit die Verseifungsgeschwindigkeit der Glyceride merklich ist, kürzer, wenn man mehr Kali oder wasserärmeren Weingeist verwendet; gleichzeitig wird die Umesterung gewaltig beschleunigt. Dieser Umstand hat offenbar Kremann veranlaßt, von ihr als von einer momentan verlaufenden Reaktion zu sprechen, so z. B. Wien. Mon. 27, 795 (1906), wo er sich, und zwar ohne einschränkende Bemerkung bezüglich Alkalikonzentration, Temperatur usw. folgendermaßen äußert: „Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung kann eine Entscheidung überhaupt nicht getroffen werden, da die Abspaltung der Acetylgruppen katalytisch mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß hier eine Untersuchung über stufenweise oder nicht stufenweise Abspaltung aussichtslos und schließlich auch belanglos ist.“

Wir fanden uns daher bewogen, darauf hinzuweisen¹⁾, daß der Prozeß bei niedriger Alkalikonzentration meßbar verläuft, und führten als Beweis die Beobachtung an, daß dies bei Triacetin schon bei etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Natron zutrifft. Durch Fußnote 4 schien uns diese Stelle als Kremanns 25°-Versuch (S. 788) betreffend, hinlänglich gekennzeichnet und eine Verwechslung mit dem auf S. 787 beschriebenen 60°-Versuch ausgeschlossen, eine Temperaturangabe deshalb überflüssig.

Kremann²⁾ meint nun, sein Triacetinversuch sei von uns angestellt worden und findet einen Widerspruch zwischen „unserem“ und seinem Versuch bei 60°: „die Herren Stritar und Fanto bemerken, daß bei Anwendung von 3% Natriumhydroxyd der Prozeß meßbar langsam und nicht, wie ich fand, momentan verläuft“ (S. 27), nicht ohne gleich darauf hervorzuheben, er „habe ja II. unter den Versuchen bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von zirka 3% auch

¹⁾ Wien. Mon. 28, 383 (1907).

²⁾ Wien. Mon. 29, 23 (1908).

gemessen.“ Hätte er sich die Mühe genommen, die angezogene Stelle auf S. 788 nachzuschlagen, so würde er sofort erkannt haben, daß wir seinen bei 25° angestellten Versuch im Auge hatten und demnach ein grundsätzlicher Widerspruch zwischen seinem Triacetin- und unserem Rübölversuch¹⁾ nicht besteht; wir haben damals die Versuchstemperatur (22°—23°) nicht angegeben, da bei der Gegenüberstellung beider Versuche Gleichheit oder Ähnlichkeit der Temperatur eine selbstverständliche Voraussetzung bildet.

Zu Beginn unserer dritten Mitteilung haben wir auf einen Widerspruch zwischen unserer und Kremanns Auffassung mit den Worten hingewiesen, daß nach der letzteren „eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist.“

Dem gegenüber hebt Kremann²⁾ — mit Recht — hervor, er habe sich nirgendwo dahin ausgesprochen, daß eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei“ (S. 27); in der Tat spricht er über die Möglichkeit dieser Reaktion selbst dort nicht, wo er sie nach unserem Dafürhalten unbedingt hätte berücksichtigen müssen, z. B.³⁾: „Ich studierte daher die Essigesterabspaltung aus Triacetin durch kleine Mengen NaOH bei 25°, bei welcher Temperatur wegen der geringen Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats anzunehmen war, daß innerhalb eines Zeitintervalles von 30 Minuten bis einer Stunde die Menge und damit die Wirkung des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds annähernd konstant bleiben würde.“

Nun verläuft nach Kremanns eigenen Untersuchungen⁴⁾ die Verseifung des Triacetins *ceteris paribus* mindestens dreimal so schnell wie die des Äthylacetats; da ferner die Konzentration des ersten Stoffes⁵⁾ während der ersten Hälfte der

¹⁾ Den wir hier (S. 36) kurz beschrieben haben.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Wien. Mon. 26, 788 (1905).

⁴⁾ Wien. Mon. 27, 610 (1906).

⁵⁾ Genau genommen: die Summe der Konzentrationen der Acine, da die Reaktion stufenweise verläuft; vergl. auch die vorstehende Berechnung.

Reaktion größer ist, als die des zweiten, und auch später noch eine gewisse Zeitlang von gleicher Größenordnung wie diese würde die Konzentration des Natriumhydroxydes durch einen keineswegs unbeträchtlichen Zeitraum von etwa stattfindender Acetinverseifung in höherem Maße beeinflusst werden, als von der Essigätherverseifung.

Kremann berücksichtigt also den Einfluß der langsamer verlaufenden Reaktion, während er von der rascher verlaufenden überhaupt nicht spricht. Dies kann nur so gedeutet werden, daß er damals entweder die Möglichkeit der Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester für ausgeschlossen gehalten oder an sie ganz einfach nicht gedacht hat. Durch seine Richtigstellung über seine wahre Anschauung belehrt und gezwungen, die erste Erklärungsweise als nicht zutreffend aufzugeben, müssen wir der nun einzig möglichen zweiten zuneigen. Hieran ändert es nichts, wenn Kremann in seiner letzten Mitteilung die Möglichkeit der Glyceridverseifung wiederum außer acht läßt.

Im dritten Abschnitte bringt er unter dem Titel: „Über den Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die Reaktion der katalytischen Esterumsetzung bei 60°“ eine Reihe von Versuchen, aus denen sich eine Beschleunigung der Verseifung mit wachsendem Wassergehalt ergibt. Er mischt gleiche Raumteile von Triacetinlösungen in verschieden starkem Weingeist mit gleichen Mengen absolut alkoholischer Lauge und findet nach einer Minute mit steigendem Wassergehalt stark abnehmende Quantitäten Essigäther vor. Wenn nun auch die Richtigkeit seiner Folgerung, daß die Esterverseifung mit steigendem Wassergehalt rasch an Umfang zunehme, nicht bestritten werden soll, so geht es doch nicht an, den Fehlbetrag an Äthylacetat ausschließlich auf beschleunigte Esterverseifung zurückzuführen.

Zunächst ist die Annahme, daß nach einer Minute die „maximale Menge bildbaren Äthylacetats sich gebildet hat,“ durch Kremanns Versuche, soweit sie uns bekannt geworden sind, nur hinsichtlich absolut alkoholischer Lösungen gerechtfertigt; daß sie für wasserhaltigen Weingeist gleichfalls zutrefte, ist vorläufig nicht bewiesen, und verträgt sich nicht gut

mit Kremanns früherer Anschauung¹⁾ von der katalytischen Wirkung des Äthylats auf derartige Reaktionen, da dessen Konzentration mit steigendem Wassergehalt sinkt. Hiermit ist natürlich ein entsprechend langsamerer Verlauf der Umesterung verknüpft, wie sich sehr deutlich aus den Versuchen 7—10 unserer vierten Mitteilung²⁾ ergibt.

Mit einer durch höheren Wassergehalt allein verursachten Verzögerung der Umesterung — also unter sonst gleichen Umständen — ist aber eine Beschleunigung der Glyceridverseifung zwangsläufig verbunden, da dann mehr Acylgruppen in Form des weit leichter verseifbaren Tri- und Diacins vorliegen, so daß zum Schlusse trotz der zurückgebliebenen Umesterung von ihnen nur noch wenig vorhanden ist. Der Abgang an Ester erklärt sich dann nur zum Teile durch die Beschleunigung der Esterverseifung, im übrigen aber dadurch, daß sich eben weniger Ester gebildet hat.

¹⁾ Wien. Mon. 26, 786 (1905); an anderen Stellen spricht Kremann allgemeiner von der katalytischen Wirkung des Alkalis, neuestens von der der Hydroxylionen; wir haben seiner Zeit (Ann. Chem. 351, 332 [1906]) diese Frage ausdrücklich als eine noch zu lösende bezeichnet.

²⁾ A. a. O. S. 83.