Ueber die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren;

von

A. C. Geitel.

(Mit einer Tafel.)

Das nothwendig gleichzeitige Auftreten von Diglycerid, Monoglycerid und freiem Glycerin bei der Hydrolyse der Triglyceride habe ich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes in einer vorigen Abhandlung¹⁾ erwiesen und ihr wirkliches Auftreten an hydrolysirten Fetten dargethan.

Das Verhältniss der Concentrationsabnahmen des Tri- und Diglycerides erwies sich als im Wesentlichen abhängig vom Verhältniss der bezüglichen Verseifungsgeschwindigkeiten ${}_3k_2 : {}_2k_2 = n$. Unter Beibehaltung dort eingeführter Bezeichnungen ergab sich durch Auflösung der Differentialgleichung

$$\frac{dz}{dy} = \frac{n \cdot (e_3 - z)}{z - y} :$$

$$y = \frac{n e_3 - z - n e_3 \sqrt[1]{1 - \frac{z}{e_3}}}{n - 1} \quad (a)$$

und es erübrigte nun noch in ähnlicher Weise x zu finden. Zu dem Ende bezeichne man das Verhältniss der Verseifungsgeschwindigkeiten von Tri- und Monoglycerid ${}_3k_2 : {}_1k_2 = n_1$; substituirt man dann den oben gefundenen Werth von y in Gleichung (8) [S. 436], so kommt:

$$\frac{dz}{dx} = n_1 \cdot \frac{e_3 - z}{\frac{n e_3 - z - n e_3 \cdot \sqrt[1]{1 - \frac{z}{e_3}}}{n - 1} - z}$$

und hieraus durch einige Umformungen, wenn man $n_1(n-1) = N$ setzt,

$$\left\{ \frac{n-1}{N(e_3-z)} \cdot x - \frac{n e_3 - z - n e_3 \cdot \sqrt[1]{1 - \frac{z}{e_3}}}{N \cdot (e_3 - z)} \right\} dz + dx = 0$$

¹⁾ Geitel, dies. Journ. [2] 55, 429. (1897.) Alle aus dieser citirten Seitenzahlen werden mit [] versehen.

$$\text{oder } x = \sqrt[n_1]{e_3 - z} \left\{ \int \frac{1}{\sqrt[n_1]{e_3 - z}} \cdot \frac{n e_3 - z - n e_3 \sqrt[n]{1 - \frac{z}{e_3}}}{N \cdot (e_3 - z)} \cdot dx + C \right\}.$$

Führt man auch hier wieder für $\sqrt[n]{e_3 - x}$ p ein und die Integration aus, so folgt

$$x = e_3 - \frac{1}{(n-1)(n_1-1)} p^n + \frac{n^2 \cdot e_3}{(n-1)(n_1-n)} p + C \cdot p^{\frac{n}{n_1}}$$

welche Gleichung durch Eliminirung der Constante übergeht in

$$(b) \left\{ \begin{aligned} x &= e_3 - \frac{1}{(n-1)(n_1-1)} \cdot p^n + \frac{n^2 \cdot e_3}{(n-1)(n_1-n)} \cdot p \\ &\quad - \frac{n_1^2 \cdot p^{\frac{n}{n_1}}}{(n_1-1)(n_1-n) e_3^{\frac{1}{n_1}}} \end{aligned} \right.$$

Statt der Concentrationsabnahme z kann man auch die jeweilige Concentration $e_3 - z$ des Triglycerids $= u$ einführen;

dann wird $p = u^{\frac{1}{n}}$, $p^n = u$ und $p^{\frac{n}{n_1}} = u^{\frac{1}{n_1}}$ und Gleichung (b) nimmt folgende Form an:

$$(c) \left\{ \begin{aligned} x &= e_3 - \frac{u}{(n-1)(n_1-1)} + \frac{n^2 \cdot e_3}{(n-1)(n_1-n)} \cdot u^{\frac{1}{n}} \\ &\quad - \frac{n_1^2 \cdot u^{\frac{1}{n_1}}}{(n_1-1)(n_1-n) e_3^{\frac{1}{n_1}}} \end{aligned} \right.$$

Durch ähnliche Umwandlung geht (a) über in

$$(d) \quad y = e_3 - \frac{u}{n-1} - \frac{n}{n-1} \cdot e_3^{\frac{n-1}{n}} \cdot u^{\frac{1}{n}}.$$

Die Gesamtconcentrationsänderung, welche man beim Verlauf der Reaction bestimmen kann, ist $z + y + x$; dieselbe sei $= W$. Bedenkt man nun, dass $u = e_3 - z$, so kann man unter Benutzung von (c) und (d) $W = f(z)$ schreiben oder auch $z = \varphi(W)$.

Durch Addition der Gleichungen (4), (5) und (6) [auf S. 435] erhält man

$$\frac{dz + dy + dx}{dt} = \{ {}_3k_2(e_3 - z) + {}_2k_2(z - y) + {}_1k_2(y - x) \} [w - (z + y + x)]. \quad (e)$$

Da, wie leicht ersichtlich, $z - y$ und $y - x$ auch Functionen von W sind, sie seien $\psi(W)$ und $\chi(W)$, so kann man (e) auch auf folgende allgemeine Form bringen:

$$\frac{dW}{dt} = \{ {}_3k_2[e_3 - \varphi(W)] + {}_2k_2 \cdot \psi(W) + {}_1k_2 \cdot \chi(W) \} (w - W).$$

Die Integration dieser Gleichung erforderte sehr umfangreiche Berechnungen, welche bisher leider noch zu keiner Auflösung führten. Gelänge eine solche, so wäre damit der zeitliche Verlauf der Reaction vollkommen gegeben und durch Versuche controllirbar. Sind die Geschwindigkeiten ${}_3k_2$, ${}_2k_2$ und ${}_1k_2$ bekannt, so gelingt die Darstellung desselben, wie ich später zeigen werde, auf graphischem Wege.

Auf den rechten Seiten der beiden Gleichungen (c) und (d) erscheinen neben der jeweiligen Concentration des Triglycerids u nur die Verhältnisse der Verseifungsgeschwindigkeiten n und n_1 ; durch experimentelle Bestimmung dieser ist man im Stande, den relativen Verlauf der Reaction vollständig darzustellen und Schlüsse zu ziehen auf die Mengen der gebildeten intermediären Produkte.

Beide Gleichungen gelten nicht nur für die Zersetzung der Triglyceride, sondern ganz allgemein für alle bimolekular vollständig mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Reactionen, welche zur Zersetzung oder Bildung von Triderivaten führen.

Handelt es sich z. B. um die Darstellung irgend welcher Mono-, Di- oder Tribromderivate — die bezüglichen Reaktionsgeschwindigkeiten seien durch Versuche festgestellt — so ist man durch obige Gleichungen im Stande, die Reaction in dem Augenblicke zu unterbrechen, in welchem das Maximum des gewünschten Derivates gebildet, oder die Mengen der reagierenden Körper so zu bemessen, dass nach Ablauf der Reaction gerade dieses Maximum erreicht ist. Für viele technische Processe dürfte eine solche Reaktionsleitung sicherlich nicht ohne praktischen Werth sein.

Bei obigen Auseinandersetzungen ist einerseits von dem

sehr wahrscheinlichen Auftreten isomerer Derivate abgesehen und andererseits die Annahme gemacht worden, dass das Verhältniss der Concentrationsabnahmen $z:y:x$ von der Concentration des die Zersetzung bewirkenden Stoffes (Base, bezw. Wassers) unabhängig ist. Um die Zulässigkeit dieses zu erörtern, bedarf es der folgenden Ueberlegung. $z:y$ ist, da $y=f(z)$, selbst eine Function von z . Sobald also z unabhängig von der Concentration des Wassers w , oder diese selbst so gross, dass sie durch die Reaction keine merkliche Aenderung erfährt, ist auch $z:y:x$ unabhängig von w . Dieser Fall tritt nun an erster Stelle immer ein bei der monomolekular verlaufenden Spaltung durch Säuren in verdünnten wässrigen Lösungen. Auf einen anderen Fall werde ich später zurückkommen. In allen weiteren Fällen, nämlich wenn die Reaction wirklich bimolekular verläuft, findet diese Unabhängigkeit nicht statt. Versuche, dieses zu beweisen, wurden mit der gleichen Triacetinlösung und Kalilauge verschiedener Concentration angestellt. Nachdem in den verschiedenen Fällen eine gleiche Kalimenge verbraucht war, wurde die Reaction durch Hinzufügen verdünnter Säure unterbrochen, in der Absicht, aus dem Reactionsprodukte eines der Spaltungsprodukte zu isoliren. Die Mengen dieser aus gleichen Triacetinmengen durch verschiedene Kalimengen isolirt, würden über Abhängigkeit von $z:y:x$ von w entscheiden lassen. Leider schlugen die Versuche vollkommen fehl, da bei der Schwerlöslichkeit des Mono- und Diacetins in Aether und Benzol in Gegenwart von Wasser von einer quantitativen Bestimmung eines der Spaltungsprodukte abgesehen werden musste.

Es sei an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht, dass die von mir gemachten Angaben¹⁾ betreffend die Löslichkeit der Acetine in Aether und Benzol sich immer beziehen auf Löslichkeit bei Gegenwart von Wasser. Die dort mitgetheilten Trennungsmethoden beruhen auch nicht auf verschiedener Löslichkeit der Acetine, sondern auf der grossen Verschiedenheit ihrer Vertheilungscoëfficienten zwischen Aether-Wasser oder Benzol-Wasser.

Für Triacetin wurde derselbe für verdünnte Lösungen

¹⁾ Geitel, dies. Journ. [2] 55, 417. (1897.)

und Benzol genauer bestimmt und ziemlich constant bei 18° zu 13,3 gefunden.

Es wurden nun die Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Acetine bestimmt; die Darstellung derselben habe ich früher beschrieben; diese schliesst leider die Möglichkeit nicht aus, dass Mono- und Diacetin Gemenge isomerer Verbindungen sind. Die Versuche wurden, wie schon erwähnt, angestellt mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure bei 25°. Die Resultate derselben sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben; mit Bezug auf die Berechnung sei noch mitgeteilt, dass sowohl beim Tri- als auch beim Diacetin immer nur eine Acetylgruppe als Concentration in Rechnung gestellt wurde und dass, um den Einfluss etwaiger Molekülassociationen auszuschliessen, in Verdünnungen gearbeitet wurde, welche sich den Gasconcentrationen nähern.

Monoacetin.

Tabelle I.

Temperatur 25°.

 $\alpha = 167,20$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$
0	47,65	0	—
12	53,03	5,38	0,001167
30	58,05	10,40	0,000929
60	67,65	20,00	0,000922
75	73,20 (?)	25,55	0,000960 (?)
108	81,85	34,20	0,000920
132	88,30	40,65	0,000916

Tabelle II.

Temperatur 25°.

 $\alpha = 55,71$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$
0	47,65	0	—
6	48,50	0,85	0,001112
18	49,70	2,05	0,000905
27	50,70	3,05	0,000906
39	52,29 (?)	4,55	0,000949 (?)
51	53,20	5,55	0,000894

Diacetin.**Tabelle III.**

Temperatur 25°.

 $\alpha = 44,93$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,01-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$
0	23,83	0	—
7	25,30	1,47	0,002064
12	26,20	2,37	0,001961
18	27,20	3,37	0,001881
25	28,45	4,62	0,001884
33	29,70	5,87	0,001842
54	32,95	9,12	0,001825
65	35,35	11,52	0,001830
80	36,80	12,97	0,001849

Tabelle IV.

Temperatur 25°.

 $\alpha = 29,95$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Minut.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$
0	23,83	0	—
4	24,38	0,55	0,002012
8	24,90	1,07	0,001963
12	25,38	1,55	0,001924
20	26,35	2,52	0,001829
36	27,85 (?)	4,02	0,00177 (?)
60	30,52	6,69	0,001829
80	32,50	8,67	0,001855

Triacetin.**Tabelle V.**

Temperatur 25°.

 $\alpha = 23,27$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Minut.	Verbraucht Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha - x}$
0	49,98	0	—
3	50,40	0,42	0,00264
6	50,90	0,92	0,00285
9	51,30	1,32	0,00281
13	51,60	1,62	0,00241
17	52,06	2,08	0,00239
21	52,40	2,42	0,00229
24	52,75	2,77	0,00229

Tabelle VI.

Temperatur 25°.

 $\alpha = 11,12$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha-x}$
0	47,65	0	—
3	47,76	0,21	0,00276
6	47,96	0,41	0,00278
9	48,14	0,59	0,00263
12	48,22	0,67 (?)	0,00225
18	48,60	1,05	0,00239
22	48,83	1,28	0,00241

Tabelle VII.

Lösung = 0,2-Normal

Temperatur 40°

 $\alpha = 31,74$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$

0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha-x}$
0	47,80	0	—
12	54,66	6,86	0,00881
24	60,95	13,15	0,00968
36	66,74	18,94	0,01095
60	76,93	29,13	0,01808
84	86,46	38,66	—
120	97,78	49,98	—

Tabelle VIII.

Lösung = 0,1-Normal

Temperatur 40°

 $\alpha = 15,87$ Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$

0,1-Normal-HCl.

t in 5 Min.	Verbrauchte Ccm. $\text{Ba}(\text{OH})_2$	x	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{\alpha}{\alpha-x}$
0	47,80	0	—
12	51,25	3,45	0,00887
30	55,82	9,02	0,01216
50	60,30	12,50	0,01346
75	65,13	17,33	—
108	70,78	22,58	—
118	72,30	24,50	—

Bei Betrachtung der Tabellen fällt sofort auf, dass die Geschwindigkeitsconstanten bei den Versuchen 1—6 langsam abnehmen, dass sie bei zusammengehörigen Versuchen in der concentrirteren Lösung immer um ein Geringes grösser sind. Tabelle III—VI zeigen in den letzten Beobachtungen eine langsame Zunahme von k , VII und VIII nur eine stetige Zunahme. Diese entsprechen schon früher mitgetheilten bei 40° angestellten Versuchen mit dem Unterschiede, dass jetzt bei der Berechnung statt drei nur eine Acetylgruppe als Concentration benutzt wurde. Die Zunahme hat ihren Grund sicherlich darin, dass man im weiteren Verlauf auch die aus dem Diacetin abgespaltene Acetylgruppe als Concentrationsänderung des Triacetins mitbestimmt. Da bei den ersten Messungen jeder Versuchsreihe die zur Titration gelangte Essigsäuremenge nur verhältnissmässig klein und daher kleine Ablesungsfehler grosse Abweichungen im Resultate zur Folge haben können, da sich aber ausserdem, wie es scheint, deutlich eine Anfangsbeschleunigung geltend macht, so musste von einer Extrapolation der Constante für die Zeit $t = 0$ abgesehen werden. Immerhin tritt aus den Versuchen die Thatsache zu Tage, dass die Verseifungsgeschwindigkeiten des Tri-, Di- und Monoacetins sich verhalten wie 3:2:1. Für praktische Zwecke wenigstens dürfte dieses Verhältniss genau genug sein und im gewissen Sinne wird hierdurch die Thatsache bestätigt, dass bei Katalyse der Ester derselben Säure mit verschiedenen Alkoholen durch verdünnte Säuren die Verseifungsgeschwindigkeiten nur wenig von einander abweichen, wenn man nämlich berücksichtigt, dass die Concentrationen der Acetylgruppen in den drei Acetinen sich ebenfalls verhalten wie 3:2:1. — Bildet man nun die Quotienten $\frac{3k_2}{2k_2} = \frac{3}{2} = 1,5 = n$ und $\frac{3k_2}{1k_2} = \frac{3}{1} = 3 = n_1$, setzt diese Werthe in die Gleichungen (c) und (d) ein und des Weiteren $e_3 = 1$, so erhält man folgende einfache Beziehungen:

$$z = 1 - u,$$

$$y = 1 + 2u - 3(\sqrt[3]{u})^2,$$

$$x = 1 - u - 3\sqrt[3]{u} + 3(\sqrt[3]{u})^2$$

$$\text{und} \quad x + y + z = 3 - 3\sqrt[3]{u}.$$

Giebt man nun nach einander u Werthe von 1 bis 0, so resultiren die in der folgenden Tabelle (S. 122) zusammengestellten Werthe, welche leicht gestatten, auch die jeweiligen Concentrationen des Diglycerids $= z - y$, des Monoglycerids $= y - z$ und des gebundenen Glycerins $= 1 - x$ zu finden. Auch diese sind der Tabelle eingefügt. Des Weiteren finden sich in Spalte 3 die Zeiten, welche unter Zugrundelegung einer Verseifungsgeschwindigkeit des Triglycerids von 0,05 nöthig wären, um Konzentrationsabnahmen von 0,1, 0,2 u. s. w. zu erzielen. Hat die Verseifungsgeschwindigkeit einen anderen Werth, so hat man nur die gebrauchte Zeiteinheit passend zu verändern und das mit Hülfe der Tabelle, wie sogleich gezeigt werden soll, dargestellte Diagramm bleibt doch vollkommen gültig.

Zu den Zeiten t als Abscissen wurden die zugehörigen Werthe von z und $z + y + x$ als Ordinaten auf Millimeterpapier abgetragen, wobei $t = 1 = 1$ Mm. und $z = 1 = 200$ Mm. gesetzt wurde. Die so resultirenden Curven $OABC$ und $OMPS$ stellen vor: erstere die Concentration des Triglycerids, bezw. deren Abnahme, je nachdem man die Ordinaten von GER nach unten oder von OT nach oben rechnet, die zweite in ähnlicher Weise die gebundenen und freien Fettsäuren. Des Weiteren enthält das Diagramm die Concentrationen des Di- und Monoglycerids in den Curven GJ und GL , wobei die Ordinaten auch wieder von GER nach unten zunehmen sind. Während die Concentration des Triglycerids von 1—0 fällt, zeigen die des Di- und Monoglycerids jede ein Maximum, welche man erhält, wenn man die ersten Ableitungen von $z - y$, bezw. $y - z = 0$ setzt. Diese Maxima finden statt bei Werthen von $u = 0,29629$, bezw. $u = 0,037037$ und ihre absolute Grösse ist in beiden Fällen annähernd $= 0,444$. In der Curve OER ist schliesslich noch die den im Di- und Monoglycerid vorkommenden Hydroxylgruppen äquivalente Menge KOH gegeben; dieselbe kann zur Berechnung der Acetylzahlen der glycerinfreien Reactionsprodukte bequem benutzt werden. Ihre Menge ist $= z + y - zx$ und auch ihr kommt, wie leicht zu ermitteln, ein Maximum zu bei einem Werthe von $u = 0,07549$.

Liegt nun ein theilweise gespaltenes Triglycerid zur Untersuchung vor und gelingt es, eines der Spaltungsprodukte darin

Tabelle IX.

Triglycerid			Diglycerid			Monoglycerid			Freie Fettsäuren		Gebundenes Glycerin
Abnahme der Wirkliche Concentration	Zeit t für $3k_2 = 0,05$		Abnahme der Wirkliche Concentration			Abnahme der Wirkliche Concentration			$z + y + x = 3 - 3\sqrt{w}$		
z	w		y	$z - y$		x	$y - z$			$1 - x$	
0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0,1	0,9	9,15	0,00352	0,09648	0,00001	0,00351	0,10353	0,99999	0,99999		
0,2	0,8	19,38	0,01469	0,18531	0,00035	0,01434	0,21504	0,99965	0,99965		
0,3	0,7	31,98	0,03489	0,26511	0,00141	0,03348	0,33630	0,99859	0,99859		
0,4	0,6	44,37	0,0616	0,3384	0,00352	0,06264	0,46968	0,99647	0,99647		
0,5	0,5	60,20	0,11012	0,38988	0,00878	0,10134	0,61890	0,99122	0,99122		
0,55	0,45	69,36	0,13831	0,41169	0,01276	0,12555	0,70107	0,98724	0,98724		
0,60	0,40	79,58	0,17136	0,42864	0,01821	0,15295	0,78957	0,98179	0,98179		
0,65	0,35	91,18	0,21008	0,43992	0,02570	0,18428	0,88578	0,97430	0,97430		
0,70	0,30	104,56	0,25538	0,44442	0,03613	0,21945	0,99711	0,96387	0,96387		
0,75	0,25	120,40	0,30945	0,44055	0,05067	0,25878	1,11012	0,95983	0,95983		
0,80	0,20	139,78	0,37400	0,42600	0,07160	0,30240	1,24560	0,92840	0,92840		
0,85	0,15	164,78	0,45307	0,39693	0,10294	0,35013	1,40601	0,89706	0,89706		
0,88	0,12	184,26	0,51016	0,36984	0,13009	0,38007	1,52028	0,86991	0,86991		
0,90	0,10	200,00	0,55868	0,34632	0,15848	0,40020	1,60751	0,84652	0,84652		
0,92	0,08	219,38	0,60272	0,31728	0,18461	0,41811	1,70732	0,81539	0,81539		
0,95	0,05	260,20	0,69354	0,25736	0,25186	0,44168	1,89480	0,74804	0,74804		
0,96296	0,037037	286,26	0,74074	0,22222	0,29629	0,44444	2,00000	0,70371	0,70371		
0,97500	0,025	320,21	0,79350	0,18150	0,35430	0,43920	2,12280	0,64570	0,64570		
0,991	0,009	409,20	0,88820	0,1028	0,49677	0,39145	2,37597	0,50323	0,50323		
0,993	0,005	460,20	0,92228	0,07272	0,56972	0,35266	2,48700	0,43028	0,43028		
0,9995	0,0005	660,20	0,98210	0,01740	0,78028	0,20182	2,76189	0,21972	0,21972		
0,99995	0,00005	860,20	0,99608	0,00382	0,89397	0,10209	2,88998	0,10603	0,10603		
0,999995	0,000005	1060,20	0,99913	0,000868	0,94969	0,04964	2,94882	0,05031	0,05031		
0,9999995	0,0000005	1260,20	0,99981	0,000187	0,97638	0,02233	2,97618	0,02362	0,02362		

quantitativ zu bestimmen, so ist man nunmehr mit Hülfe obigen Diagramms im Stande, auch die Mengen aller anderen anzugeben. Eine solche Isolirung und quantitative Bestimmung bietet nun meist grosse Schwierigkeiten und ist ziemlich zeitraubend. Folgende Ueberlegung führt nun unter Anwendung bekannter Methoden sehr leicht zu demselben Ziele. Die Menge der bei der Spaltung entstandenen freien Fettsäuren $z + y + x$ ist, wie oben gezeigt, auch $= 3 - 3 \cdot \sqrt[3]{u}$, die Menge der gebundenen demnach $= 3 - (3 - 3 \cdot \sqrt[3]{u}) = 3 \cdot \sqrt[3]{u}$. Das Verhältniss der gebundenen zu den Gesamtfettsäuren $= \frac{3 \cdot \sqrt[3]{u}}{3} = \sqrt[3]{u}$ ist nun aber auch das Verhältniss der Aetherzahl a zur Verseifungszahl v , also $\sqrt[3]{u} = \frac{a}{v}$ und hiermit ist sowohl u als auch z , y und x als Functionen von u leicht zu berechnen. Es gewinnt hiermit das schon von Hübl bei Untersuchung der Wachse eingeführte Verhältniss von Säurezahl: Aetherzahl auch für Fette an Bedeutung, da sich ja dieses leicht auf oben stehendes umrechnen lässt. Gleichgültig bleibt es hierbei, ob man a und v auf die Gesamtreaktionsprodukte oder auf die glycerinfreien Spaltungsprodukte, wie solche bei Fetten wohl meist vorliegen, anwendet. Ueber die Menge der letzteren kann man Folgendes in Erfahrung bringen.

Bezeichnet M das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren, so ist das Gewicht des Triglycerids $3M + 92 - 54 = 3M + 38$; und da dieses bei der vollständigen Hydrolyse wieder 3 Mol. Wasser aufnimmt, so beträgt das Gewicht alsdann $3M + 92$. Bei nur theilweiser Spaltung findet man das Gesamtgewicht, wenn man zum Gewicht des Triglycerids eine den abgespaltenen Fettsäuren äquivalente Wassermenge hinzuaddirt, also $3M + 38 + 18(z + y + x)$, da ja die Menge der freien Fettsäuren $z + y + x$ ist. Hierfür kann man auch schreiben $3M + 38 + 18(3 - 3 \cdot \sqrt[3]{u})$. Handelt es sich nun um das Gewicht der glycerinfreien Reaktionsprodukte, so muss hiervon das Gewicht des freigewordenen Glycerins in Abzug gebracht werden und das Gewicht derselben π ist allgemein

$$\pi = 3 M + 38 + 18(3 - 3\sqrt[3]{u}) - 92[1 - u - 3\sqrt[3]{u} - 3(\sqrt[3]{u})^2]$$

oder vereinfacht:

$$\pi = 3 M + 92 u + 222\sqrt[3]{u} - 276(\sqrt[3]{u})^2$$

oder bequemer zur Berechnung:

$$\pi = 3 M + 222\sqrt[3]{u} - 276(\sqrt[3]{u})^2 + 92(\sqrt[3]{u})^3.$$

Diese Menge enthält nun immer 3 M Fettsäuren und $\sqrt[3]{u}$ ist wie oben zu setzen $= \frac{a}{v}$.

Die Aenderung von π bei allmählicher Spaltung ist insofern von besonderem Interesse, als man dadurch ein Urtheil erhält sowohl über die bei demselben Triglycerid möglichen Schwankungen der Verseifungszahl, als auch über den Gehalt an Fettsäuren und Glycerin in theilweise gespaltenen Triglyceriden. In folgender Weise wurde diese Aenderung von π graphisch dargestellt. Die in der Tafel gezeichnete Curve *OMPS* für $z + y + x$ wurde so transformirt, dass alle Ordinaten im Verhältniss $\frac{600}{270}$ verkürzt und der Anfangspunkt O nach o verlegt wurde; es entstand so die Curve *omps*, welche, wenn man $o = 3 M + 38$ rechnet, die Gewichtsänderung der Gesamtreaktionsprodukte vorstellt, und zwar beträgt je ein Gramm Zunahme 5 Mm. Trägt man nun auf den Ordinaten Stücke nach unten ab, entsprechend dem frei gewordenen Glycerin $= 92 \cdot x$, so resultirt die Curve *ogeh*, die Aenderung von π vorstellend und in 3 M , 19 Cm. unterhalb o , endigend. Auch diese zeigt ein Maximum bei $u = 0,1743$; die Zunahme beträgt dann ungefähr 16 Grm. Die Verseifungszahl wird mit $\frac{168300}{3 M + 38}$ beginnend bis $\frac{168300}{3 M + 54}$ fallen, $\frac{a}{v}$ ist dann 0,55767, wird dann langsam zunehmen, um bei e , wenn $u = 0,0127$ oder $\frac{a}{v} = 0,45$ ist, wieder $= \frac{168300}{3 M + 38}$ zu sein und schliesslich mit $\frac{168300}{3 M}$ zu endigen. Der Fettsäuregehalt zeigt einen ähnlichen Verlauf, in e ist er gleich dem des Triglycerids, während der Glyceringehalt von $\frac{9200}{3 M + 38}$ zu $\frac{84}{3 M + 54}$ in g , zu $\frac{50,5}{3 M + 38}$ in e und weiter langsam abnimmt. Derselbe ist durch die Curve

d_{uv} , deren Ordinaten $= 92(1-x)$ in Bezug auf ab sind, gegeben (1 Grm. = 5 Mm.). Zur genauen procentischen Berechnung ist das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren erwünscht, und dieses lässt sich wie folgt berechnen:

Wie leicht ersichtlich, ist $\pi \cdot v = 168300$ oder

$$3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276(\sqrt[3]{u})^2 = \frac{168300}{v}$$

und

$$M = \frac{1}{3} \left\{ \frac{168300}{v} - 92u - 222\sqrt[3]{u} + 276(\sqrt[3]{u})^2 \right\}.$$

Mit Hülfe des so berechneten M ergibt sich nun der Fettsäuregehalt:

$$f = \frac{300 \cdot M}{3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276(\sqrt[3]{u})^2}$$

und der Glyceringehalt:

$$g = \frac{9200(u + 3 \cdot \sqrt[3]{u} - 3(\sqrt[3]{u})^2)}{3M + 92u + 222\sqrt[3]{u} - 276(\sqrt[3]{u})^2}.$$

Handelt es sich um praktische Untersuchungen, bei denen man ein bekanntes mittleres Molekulargewicht zu Grunde legen kann, so giebt ein für dieses gezeichnetes Diagramm in dem Verhältniss $\frac{a}{v}$ direct die gesuchten f und g .

Die Richtigkeit dieser Erörterungen lässt sich nun leicht an der Hand der schon mitgetheilten Versuche controliren. Da die in Tabelle I—VI mitgetheilten Versuche sich über nur sehr kleine Reactionsverläufe erstrecken und ausserdem noch nicht aufgeklärte Anomalien zeigen, so beschränkte ich mich vorläufig, die Rechnung auf die Resultate in VII und VIII anzuwenden. Man bildet zunächst $\frac{x}{a}$, dann $3 - \frac{x}{a}$ und da der so erhaltene Werth $= 3 \cdot \sqrt[3]{u}$, so lässt sich u leicht finden. Aus diesen nun berechnet man ${}_3k_2$ aus ${}_3k_2 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{1}{u}$.

Tabelle VII lieferte so die Werthe:

0,0689, 0,0681, 0,0671, 0,0658, 0,0680 und 0,0626.

Tabelle VIII dagegen:

0,0817, 0,0912, 0,0793, 0,0784, 0,0775 und 0,0797.

Woher die Abweichung zwischen VII und VIII kommt, ist mir im Augenblick nicht erklärlich. Die Constanz von ${}_3k_2$ in beiden Reihen ist im Uebrigen wohl so gut, als man mit Berücksichtigung der nur annähernd bestimmten Verhältnisse ${}_3k_2$ und ${}_1k_2$ hätte erwarten können. Es wäre nun an erster Stelle eine genauere Bestimmung von ${}_3k_2$ auszuführen, desgleichen von ${}_2k_2$; hierbei muss man berücksichtigen, dass in diesem Falle die Menge der freien Fettsäuren nur

$$z + y = 2 + u - 3(\sqrt{u})^2,$$

dass $\frac{2 - (z + y)}{2} = \frac{a}{v}$ und dass z , y und u hierbei eine andere, aber sofort einleuchtende Bedeutung haben.

Aus den so erhaltenen ${}_3k_2$ und ${}_2k_2$ ergeben sich genauere Werthe von n und n_1 , z , y und x und eine andere Function von u für $\frac{a}{v}$, welche ihrerseits wieder für die Berechnung von ${}_3k_2$ und ${}_2k_2$ dienen könnte. Doch glaube ich, dass die verschiedenen Störungen bei dem gewöhnlichen Reactionsverlauf leicht grössere Fehler verursachen als kleine Abweichungen in den Verhältnissen n und n_1 .

Im Anschluss hieran möchte ich einige Erörterungen mittheilen, welche der Anwendung obiger Verhältnisse auf die Spaltung der Fette im Allgemeinen, wie ich solche zuerst beabsichtigte, einige Beschränkungen auferlegen. Dazu war zunächst die Frage zu beantworten: In welcher Weise verlaufen Reactionen in heterogenen Systemen? da es doch sicherlich nicht zulässig, die für homogene Systeme entwickelten Verhältnisse einfach auf jene zu übertragen. Von den wenigen Untersuchungen, welche sich mit dieser Frage beschäftigen, soweit es nicht mischbare Flüssigkeiten angeht, waren mir nur die von Löwenherz¹⁾ bekannt, betreffend die Katalyse von Dichloressigsäureäthyl-, Trichloressigsäureäthyl- und Benzoësäuremethylester durch $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure. „Bei Ausführung der Versuche wurde so viel Ester mit der verdünnten Säure gemischt, dass nach Beendigung der Operation sich noch ein Theil davon ungelöst am Boden befand und die Constanten wurden, da die Concentration während der ganzen Verseifung dieselbe

¹⁾ Löwenherz, Ztschr. f. phys. Chem. 15, [3] 389.

bleibt, nach der Formel $k = \frac{x}{t \cdot C}$ berechnet, in welcher C die constant bleibende Concentration des Esters, d. h. die Löslichkeit, x die verseifte Estermenge und t die Zeit bedeutet.“

Durch Uebertragung dieser Verhältnisse auf das System Triglycerid (Fett) — verdünnte Säure (Wasser) — würde man, wenn die C_3 , C_2 , C_1 die constant bleibenden Concentrationen des Tri-, Di- und Monoglycerids bezeichnen, zunächst zu folgender Gleichung kommen: ${}_3k_2 = \frac{z}{t \cdot C_3}$. Nach kurzer Zeit nun würde, da die Di- und Monoglyceride höherer Fettsäuren sicherlich in Wasser auch nur sehr schwer löslich sind, dieses auch in Bezug auf jene gesättigt sein, und wir erhalten des Weiteren die beiden Gleichungen ${}_2k_2 = \frac{y}{t \cdot C_2}$ und ${}_1k_2 = \frac{x}{t \cdot C_1}$.

Diese drei Gleichungen nun besagen nichts anderes als: die Spaltung erfolgt proportional der Zeit und zwar direct in Fettsäure und Glycerin. Bezeichnet nun C die Concentration des Fettes und K die mittlere Verseifungsgeschwindigkeit desselben, so kann man einfach schreiben:

$$K = \frac{x_1}{t \cdot C}$$

wenn x_1 die Konzentrationsabnahme des Fettes ist.

Da nun praktisch erwiesen, dass beim Kochen der Fette mit verdünnten Säuren die Spaltung nicht proportional der Zeit verläuft, da ich früher gezeigt, dass in fast allen zersetzten Fetten Glyceride vorkommen, deren Fettsäuregehalt niedriger ist als das Triglycerid verlangt, da in obiger Gleichung bei endlichen kleinen Werthen von t x_1 nur dann endliche Werthe annehmen, wenn K sehr gross, C ist nämlich sehr klein, praktisch wohl = Null, da K erfahrungsgemäss nun aber nur klein, so bleibt nichts anderes übrig, als den Reactionsverlauf als nicht allein im Wasser stattfindend anzunehmen. Fette und Fettsäuren nehmen beim Waschen mit Wasser nicht unbedeutliche Mengen davon auf; bei längerem mässigen Erwärmen, besser aber beim Hindurchleiten eines kräftigen Luftstromes scheidet sich dieses Wasser häufig in Form deutlicher Tröpfchen wieder ab. Dass solches Wasser, in Fettsäuren wenigstens, in Lösung war, beweist die Thatsache, dass der Erstarrungspunkt gewaschener Fettsäuren durch Filtration durch

getrocknete Filter, wobei ein Verlust flüchtiger Fettsäuren sicherlich ausgeschlossen ist, also durch Wasserentziehung steigt. (Diesen Thatsachen wird bei den heute meist üblichen Methoden der Erstarrungspunktbestimmung der Fettsäuren bei Handelsanalysen oder lieber bei Darstellung der Fettsäuren keine Rechnung getragen.) Es ist somit auch erlaubt, anzunehmen, dass das Fett bei geeigneter inniger Mischung (durch Kochen und Rühren) sich mit Wasser sättigt, dass die Concentration w desselben im Fett constant erhalten wird während des Reactionsverlaufs, und dass dann die Hauptreaction bei nur kleinen ${}_3h_2$ im Fett selbst verläuft, dessen Concentration dann sehr gross ist. Da w , wenn auch numerisch vielleicht nur klein, doch constant ist, so ist das Verhältniss $z:y:x$ unabhängig von w und die Reaction verläuft in der oben ausführlicher beschriebenen Weise, monomolekular und vollständig, da eines der Spaltungsprodukte, das Glycerin, sofort vom Wasser aufgenommen wird. Würde man Palmitinsäure-Cetyl-ester oder Palmitinsäure-Myricylester mit Säuren kochen, so würde die Spaltung sicherlich nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortschreiten. Dasselbe wird sicherlich auch eintreten, wenn beide Spaltungsprodukte wasserlöslich sind, wie beim Triacetin, doch wird dieses bei der grossen Verschiedenheit von Essigsäure und Salzsäure in der Nähe der vollkommenen Spaltung liegen.

Viele Handelsfette haben bei ihrer Gewinnung eine Behandlung mit Wasser, auch wohl mit Säuren erfahren, und erklärt dies das Auftreten niederer Glyceride in denselben.

Ganz allgemein wird sich eine Reaction in einem heterogenen System darstellen lassen durch so viel Gleichungen oder Gruppen von Gleichungen, als Phasen vorhanden sind; die Einzelreactionen, obgleich abhängig von einander, können sehr verschieden verlaufen und sind bedingt in der Hauptsache durch die gegenseitigen Löslichkeiten der dabei in Betracht kommenden Stoffe, des Weiteren aber durch Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeiten.

Das Gewicht der Einzelreaction zum Gesamtreaktionsverlauf ist von Fall zu Fall festzustellen; keinen Falls genügt es, den Verlauf in nur einer Phase messend zu verfolgen; die

vollständige Beschreibung dürfte in den meisten Fällen kaum ausführbar sein.¹⁾

Von den beiden, bei dem System Fett—Wasser möglichen Reactionen, sofern es sich um Reactionen in möglichst innigen Gemischen handelt, wie sie bei der technischen Spaltung der Fette angewendet werden, kommt nur die monomolekular in oben beschriebener Weise im Fett selbst verlaufende in Betracht, während die proportional der Zeit im Wasser verlaufende Spaltung von untergeordneter Bedeutung ist. Handelt es sich aber um die sehr langsam verlaufende freiwillige Spaltung, so kann von inniger Mischung und von Constantsein der Wasserconcentration keine Rede sein; ausserdem treten feste und halbfeste Phasen auf, welche den Reactionsverlauf sehr compliciren. Auf alle Fälle aber ist es sicher, dass der Reactionsverlauf sich nicht allein proportional der Zeit vollzieht.

Ich behalte mir vor, die aus dem Verhältniss Aetherzahl: Verseifungszahl berechneten Werthe von M , f und g mit solchen zu vergleichen, welche auf einwandfreiem Wege erhalten worden sind. Einen solchen möchte ich im Folgenden noch mittheilen.

¹⁾ Ostwald sagt in der kürzlich erschienenen Lieferung seines Lehrb. d. allgem. Chemie 2, [2] 281 Folgendes: „Heterogene Gebilde. In Gebilden, in denen eine Trennungsfläche zwischen verschiedenen Theilen vorhanden ist, kann der Vorgang nur an der Trennungsfläche stattfinden, und erfolgt proportional deren Ausdehnung, während im Uebrigen das allgemeine Massenwirkungsgesetz gültig ist, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit der wirksamen Menge proportional ist.“

Diese Auffassung ist für das System Fett—Wasser sicherlich nicht zulässig und im Allgemeinen nur dann von Gültigkeit, wenn die aus der einen Phase in die andere diffundirenden Moleküle schon nach Zurücklegung einer unendlich kleinen Strecke an der Reaction Theil nehmen, d. h. wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gross ist; in dem umgekehrten Falle würden die Moleküle vielleicht die andere Phase schon vollkommen durchlaufen haben, ehe sie in Reaction treten; man würde in diesem Falle einen Reactionsverlauf in der Phase selbst zu verzeichnen haben. Da die diffundirte Menge dem Querschnitt annähernd also der Oberfläche proportional ist, so wird auch nur diese Menge als wirksam zu betrachten sein, und die in einem Zeitelement erfolgte Umsetzung wird hauptsächlich von ihr, des Weiteren aber von der Art der reagirenden Stoffe und der Temperatur abhängen.

I. Bestimmung von a , v und f .

5 Grm. Fett werden mit neutralem Alkohol bis zur Siedehitze erwärmt, und dann wird durch Titration mit $\frac{1}{2}$ norm. alkoholischer Kalilauge die Säurezahl bestimmt. Nach Hinzufügen eines Ueberschusses, Kochen und Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ norm. Salzsäure ergibt sich die Aetherzahl a . Nun verjagt man den Alkohol, nimmt die Seife mit warmem Wasser auf, zersetzt die Seifenlösung durch verdünnte Säure und entzieht dem Produkt die freien Fettsäuren durch ein Gemisch von Aether-Petroleumäther. Der letztere allein genügt nicht, da häufig in den Fetten geringe Mengen hierin unlöslicher Stoffe, vielleicht Oxyssäuren, vorkommen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes bei 100° — 105° , wenn nöthig im Wasserstoffstrome, erhält man das Gewicht der Gesamtfettsäuren in 5 Grm., oder mit 20 multiplicirt diese direct in Procenten, diese seien f .

Durch Titration der abgeschiedenen Fettsäuren mit der zuerst gebrauchten Kalilauge kann man sich über die Grösse eines etwaigen Verlustes Rechenschaft geben.

II. Bestimmung von g .

Die directe Bestimmung des Glycerins ist meist sehr zeitraubend und nicht vollkommen zuverlässig. Auch die Acetin- und Oxydationsmethoden, deren Richtigkeit bisher nur dadurch erwiesen ist, dass man die damit erzielten Resultate mit denen verglich, welche sich nach der mehrfach erwähnten, aber vollkommen unzulässigen Formel von Benedict ergaben, sind zeitraubend und für unreine Glycerine nicht einwandfrei. Es blieb daher nur eine Weise von Berechnung übrig, welche sich auf Grund folgender Ueberlegung ergibt. Zieht man vom Gewichte eines Tri-, Di- oder Monoglycerides das Gewicht der Fettsäuren ab, so bleiben Reste, denen die folgenden Zusammensetzungen zukommen: C_3H_2 , C_3H_3OH und $C_3H_4(OH)_2$. Um von dem Gewichte dieser zum Glycerin zu gelangen, hat man nur 3, 2, bzw. 1 Mol. Wasser hinzuzuaddiren. Allgemein muss man also zur Differenz zwischen Fett- und Fettsäuregewicht eine den gebundenen Fettsäuren äquivalente

Wassermenge hinzufügen. Unter Beibehaltung der eingeführten Bezeichnungen ist folgende Formel leicht verständlich:

$$g = 100 - f + \frac{100 \cdot a \cdot 18}{1000 \cdot 56,1}$$

oder
$$g = 100 - f + 0,032085 a.$$

Die Genauigkeit von g hängt somit nur von zwei mit grosser Schärfe zu ermittelnden Factoren ab; durch einen Gehalt an unverseifbaren Stoffen, falls dieselben ätherlöslich sind, wird dieselbe nicht beeinflusst, wohl würde solches der Fall sein mit wasserlöslichen Stoffen, doch diese kommen in meist mehrfach gewaschenen Handelsfetten kaum vor; ein Gehalt an Wachs würde dieselbe allerdings unbrauchbar machen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass diese Methode der Glycerinbestimmung vollkommen unabhängig ist von der Art des Glycerins, sofern dasselbe nur wasserlöslich, und dass man sie auch benutzen kann, um sich von dem Vorkommen von Butan, bezw. Pentantriol in Fetten zu überzeugen.

Zum Schluss auch an dieser Stelle Herrn F. Sieverdink meinen verbindlichsten Dank.

Gonda, 1897/98.

Ueber eine Synthese und die Constitution des Isoprens;

von
W. Euler.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der molekularen Formel C_8H_8 ist wohl derjenige von besonderem Interesse, welcher schon seit einer langen Reihe von Jahren unter dem Namen Isopren bekannt ist und seine Bedeutung in erster Linie den nahen Beziehungen verdankt, in denen er zu der wichtigen Körperklasse der Terpene steht. Dieser innige Zusammenhang ergibt sich sehr deutlich einerseits aus der gewöhnlichen Entstehungsweise des genannten Kohlenwasserstoffs, andererseits auch aus der Eigenschaft desselben, sehr leicht durch Polymerisation in höher molekulare Verbindungen über-