

35. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 29. December 1902.)

Erst jetzt, bei der Zusammenstellung des Materials für das »Jahrbuch der Chemie«, habe ich Gelegenheit gehabt, die Arbeit Balbiano's: »Sulla saponificazione della tribenzoina«¹⁾ zu lesen. Da der Verfasser sich gegen die von mir an dieser Stelle²⁾ gegebene Erklärung als nicht einwandfrei wendet, sei es mir gestattet, diesen Einwand als unzutreffend zu widerlegen.

Balbiano glaubt eine Entscheidung zwischen der alten Ansicht und der neuen Anschauung — welche die stufenweise Verseifung vertritt — herbeiführen zu können, indem er annimmt, dass, wenn man den Verseifungsprocess vor seiner Beendigung unterbricht, sich im Lichte der neueren Anschauung kein Glycerin vorfinden dürfte. Ein Versuch mit 3.3515 g Tribenzoïn ergab ihm nun ca. 0.4 g Glycerin neben unverseiftem Triglyceride, und er schliesst daraus, dass die neuere Anschauung falsch sei.

Dies beruht meiner Ansicht nach auf einer ganz einseitigen Auffassung des Vorganges, da es ja in der Natur der Sache liegt, dass, im Falle stufenweise Verseifung statthat, die mit einander concurrirenden Phasen neben einander verlaufen, also es geradezu ein Postulat der neuen Anschauung ist, dass bei vorzeitiger Unterbrechung des Versuches sich freigewordenes Glycerin neben unverseiftem Fette vorfinden muss.

Nun lässt allerdings Balbiano insofern meinen Versuchen Gerechtigkeit widerfahren, als er zugiebt, dass dieselben beweiskräftiger gewesen wären, falls die dabei benutzten ursprünglichen Fette durchaus keine Acetylzahl besessen hätten. Es hätte vielmehr, wie Balbiano fortführt, der Nachweis von mir erbracht werden müssen, dass während des Verseifungsprocesses nicht etwa die Glyceride der hydroxylirten Fette sich den 'verseifenden Agentien gegenüber widerstandsfähiger verhalten als die übrigen Glyceride; denn es könnte ja eine Anhäufung derselben in den unverseift gebliebenen Glyceriden stattfinden, wodurch das Ansteigen der Acetylzahlen ebenfalls erklärt würde.

Hierbei stützt sich Balbiano auf die unbewiesene — und ich möchte fast sagen, mythisch gewordene — Annahme von dem Vorkommen von Hydroxylsäuren in allen Fetten, die eine Acetylzahl anzeigen. Ich habe in einem längeren Aufsätze³⁾ den Nachweis erbracht, dass die Acetylzahl keineswegs in allen Fällen als eine Con-

¹⁾ Gazz. chim. 82 [1], 265 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 33, 89 [1900].

³⁾ Analyst 1899, 819.

stante anzusehen und meistens als Variable aufzufassen ist¹⁾. Wie dem auch sei, ein genaueres Studium der von mir gegebenen 11 Versuchsreihen²⁾ zeigt, dass die Acetylzahlen in vielen Fällen zickzackartig auf- und absteigen, was bei einer Anreicherung der Glyceride der hydroxylirten Fettsäuren nicht hätte der Fall sein können.

Selbst wenn ich diese Argumente freigeben wollte, dann bliebe immer noch der von mir durch die »Hehner-Zahl« und »Verseifungszahl« erbrachte Beweis als unwiderleglich für die neuere Theorie der Verseifung sprechend. Denn selbst unter Annahme von Glyceriden der hydroxylirten Fettsäuren und einer Anreicherung derselben in dem unverseift gebliebenen Antheile der Fette, hätten sich nicht Zahlen, wie die von mir gefundenen, ergeben können³⁾.

Diese Zahlen sprechen meiner Ansicht nach in so unzweideutiger Weise für die Theorie der stufenweise stattfindenden Verseifung der Glyceride, dass man der Ansicht Balbiano's nicht zustimmen kann.

London, December 1902.

36. C. Liebermann: Zur Frage nach der Isozimmtsäure⁴⁾.

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Anlass zu der im Folgenden mitgetheilten neuerlichen Durchsichtung von Säuren aus Coca-Nebenalkaloiden auf Isozimmtsäure gab eine Abhandlung von A. Michael⁵⁾, welcher bei der Resubstitution der bei 159^o schmelzenden Monobromzimmtsäure an Stelle der vor 10 Jahren von Scholtz und mir⁶⁾ auf diesem Wege erhaltenen Allozimmtsäure, ein Gemisch von 3 Theilen Allo- und 1 Theil Iso-Zimmtsäure erhalten haben will. Beide Säuren trennt Michael mittels der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Methylalkohol, von dem nach ihm das Salz der Allosäure 38 Theile, das der Isosäure aber nur 0.3 Theile zur Lösung bedarf. Michael's so dargestellte Isozimmtsäure stimmt in den meisten Punkten mit meiner Isozimmtsäure überein, doch findet Michael den Schmelzpunkt seiner Säure um 20^o niedriger (bei 37^o), als ich ihn für Isozimmtsäure angegeben habe; den höheren Schmelzpunkt meiner Isosäure schreibt Michael ihrer Verunreinigung mit Allosäure

¹⁾ Vergl. Lewkowitsch, Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie 1902, 46 ff.

²⁾ Diese Berichte 33, 94 ff. [1900].

³⁾ Laboratoriumsbuch etc. S. 29.

⁴⁾ Theilweise vorgetragen in der Section für Chemie auf der Naturforscherversammlung zu Karlsbad [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3640 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 25, 950 [1892].