

*s*-Platosamminchlorid ausgeschieden; es wurde aus kochender, 4-procentiger Salzsäure umkrystallisirt und dann in einer Ausbeute von 51.3 g (75.2 pCt. der Theorie) erhalten. Dasselbe wurde übrigens später durch Behandeln mit Ammoniakwasser in Platodiamminchlorid verwandelt. Ausbeute 54 g.

Der oben erwähnte gelbe Niederschlag wurde ebenfalls näher untersucht; er wurde aus Wasser umkrystallisirt, wobei 2.2 g des Salzes und 0.2 g metallisches Platin erhalten wurden. Das Salz wurde nun analysirt, wobei es sich als *s*-Platosamminchlorid erwies.

0.2054 g Stbst.: 0.1322 g Platin. — Das vorhandene Chlor entsprach 14.35 cem der Silbernitratlösung.

Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Pt 64.97, Cl 23.65.

Gef. » 64.36, » 23.41.

Dass das *s*-Platosamminchlorid und nicht das isomere *α*-Platosamminchlorid gebildet war, wurde durch Ueberführung in die Platiinchlorürverbindung des *s*-Platopyridinamminchlorids bewiesen<sup>1)</sup>.

Kopenhagen, Laboratorium d. polytechn. Lehranstalt, April 1903.

### 285. L. Balbiano: Ueber die Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 9. Mai 1903.)

Im Heft 1 der diesjährigen Berichte<sup>2)</sup> finde ich eine Abhandlung von Hrn. J. Lewkowitsch, in welcher der Verfasser mehrere kritische Bemerkungen über meine Mittheilung »Ueber die Verseifung des Tribenzoins«<sup>3)</sup> veröffentlicht. Einige jener Bemerkungen hätte ich sofort beantworten können, da die von mir angeführte Ursache, nämlich die Ansammlung von hydroxylhaltigen Glyceriden im noch unverseiften Fett, welche ein Ansteigen der Acetylzahl hervorruft, diese Wirkung auch auf die Verseifungszahl der theilweise verseiften Glyceride ausübt: die von Lewkowitsch in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> aufgestellte Tabelle lässt dieses klar erkennen.

Was die Hehner'sche Zahl anbetrifft, so will es mir scheinen, dass die in den Tabellen derselben Arbeit angeführten Versuchsergebnisse der Hypothese einer stufenweise verlaufenden Verseifung offenbar

<sup>1)</sup> S. M. Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 509, 512, 515.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 175 [1903].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 32 [1], 265 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 33, 91 [1900].

widersprechen. Bei einem solchen Verlaufe müssten nämlich die Hehner'schen Zahlen abnehmen; und diese Abnahme ist voraussichtlich noch stärker ausgesprochen, wenn man mit Acetylderivaten arbeitet. Die von Lewkowitsch experimentell erhaltenen Zahlen wechseln jedoch sprungweise: in den meisten Fällen nehmen sie aber zu.

Dieser, eine Ansammlung herbeiführenden Ursache könnte ich noch eine zweite, nicht minder thatkräftige hinzufügen. Bekanntlich ziehen die Glyceride von ungesättigten Säuren beim Erhitzen leicht Sauerstoff an; es liegt nahe, anzunehmen, dass diese Sauerstoffaufnahme vermittelt des Hydroxyl-Mechanismus stattfindet. Deshalb kommt den oxydirten Fetten eine Zunahme der Acetylzahlen sowie der Hehner'schen und Verseifungs-Zahlen zu.

In dieser Annahme bestärkt mich auch folgende Thatsache: das Ansteigen der Hehner'schen und auch der Verseifungs-Zahlen erscheint den Versuchen von Lewkowitsch <sup>1)</sup> zufolge stärker beim Baumwollöle als beim Talge: Ersteres ist bekanntlich viel reicher an Glyceriden ungesättigter Säuren und in Folge dessen leichter oxydirbar als Letzterer.

Die experimentellen Thatsachen, welche von Lewkowitsch als unzweideutige Stütze der Theorie einer stufenweise verlaufenden Verseifung angenommen werden, können meiner Ansicht nach, ohne dass man zu jener Theorie Zuflucht nehmen muss, erklärt werden: dieselbe erhält in Folge dessen durch jene Thatsachen keinerlei Unterstützung.

Die ernsteste Entgegnung, die Lewkowitsch meinen Schlüssen entgegenstellt, beruht in »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«. Diesem Einwurf habe ich mit einer experimentellen Erwiderung begegnen wollen: die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche haben meine Antwort auf Hrn. Lewkowitsch's Mittheilung um drei Monate verzögert.

Falls, wie Hr. Lewkowitsch angiebt, die Verseifung des Tribenzoöls,  $C_3H_5(O.COC_6H_5)_3$ , stufenweise verlief, so sollten, indem man die Verseifung vor Beendigung der Reaction unterbricht, in Folge der ersten, einer gleichzeitigen Hydrolyse der drei Säure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 94 u. ff. [1900].

radicale entsprechenden Phase Glycerin und unzersetztes Tribenzoïn vorhanden sein: die zweite, stufenweise verlaufende Phase müsste Di- und Mono-Benzoïn erzeugen. Die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften, und besonders diejenige der chemischen Zusammensetzung der drei Substanzen, gestattet nun, dieselben in einem Gemische zu erkennen.

Das Monobenzoïn ist eine ölige Flüssigkeit, es enthält C 61.22, H 6.12. Das Dibenzoïn ist fest<sup>1)</sup>; es enthält C 68.00, H 5.33. Das Tribenzoïn krystallisirt; es schmilzt bei 76—76° (Skraup), 70.5° (Fritsch); es enthält C 71.26, H 6.95.

Wenn man von reinem Tribenzoïn ausgeht und den unverseiften, nach einer begrenzten Hydrolyse erhaltenen Rückstand analysirt, wird der Schmelzpunkt desselben, sowie dessen C- und H-Gehalt beweisen, ob man es mit einem Tribenzoïn oder mit einem Gemisch zu thun hat.

Das Tribenzoïn wurde nach Baumann's Methode dargestellt; wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz dasselbe bei 71.5—72°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C_{24}H_{20}O_6$ . Ber. C 71.26, H 4.95.  
Gef. » 71.02, » 5.05.

Um mich in dieselben Verhältnisse, wie bei der technischen Verseifung, zu versetzen, benutzte ich wässrige, 10-procentige Aetznatronlauge (das Aetznatron war aus Natrium bereitet).

1. Versuch. — 5.103 g Tribenzoïn wurden 4 Stunden lang am Rückflusskühler mit 25 cem 10-proc. Aetznatronlauge gekocht. Nach Erkalten zog man mit Petroleumäther (70—80°) den unzersetzten Antheil aus. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein fester, krystallisirter Rückstand, 3.913 g schwer, welcher, im Heisswasserschranke getrocknet, bei 71.5—72° schmolz und folgende Analysenresultate lieferte:

0.2166 g Sbst.. 0.5619 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O.  
Tribenzoïn. Ber. C 71.26, H 4.95.  
Gef. » 70.75, » 4.49.

Aus der alkalischen Lauge wurden Benzoësäure und Glycerin, durch ihre charakteristischen Reactionen erkenntlich, isolirt.

2. Versuch. — 4 g Tribenzoïn wurden 7 Stunden lang am Rückflusskühler mit 25 cem 10-proc. Aetznatronlauge gekocht; nach Erkalten erhielt man durch Ausziehen mit Petroläther und Abdestilliren desselben einen festen, krystallisirten, 2.718 g wiegenden Rückstand.

Im Heisswasserschranke getrocknet, schmolz derselbe bei 71.5—72° und lieferte folgende Analysen-Resultate:

0.219 g Sbst.: 0.5495 g CO<sub>2</sub>, 0.094 g H<sub>2</sub>O.  
Tribenzoïn. Ber. C 71.26, H 4.95.  
Gef. » 71.07, » 4.95.

<sup>1)</sup> Der von Baumann angegebene Schmp. 70° (diese Berichte 19, 3221 [1886]) kommt wahrscheinlich dem Tribenzoïn zu.

Aus der alkalischen Lauge wurden, durch ihre charakteristischen Reactionen erkenntlich, Benzoesäure und Glycerin gewonnen.

Beim 1. Versuche waren 23.3 pCt. des Tribenzoins, beim 2. 32.05 pCt. verseift worden.

Die beiden unverseift gebliebenen Tribenzoïnmengen wurden zusammengebracht und aus Petroläther umkrystallirt.

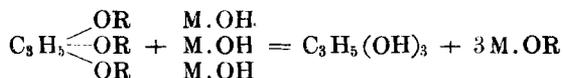
Der erste dabei abgeschiedene Antheil Substanz schmolz bei 71—72° und ergab bei der Analyse:

0.2198 g Sbst. : 0.5736 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O.  
 Tribenzoïn. Ber. C 71.26, H 4.95.  
 Gef. » 71.16, » 5.02.

Ein zweites Quantum Substanz wurde durch Abdampfen der Mutterlauge erhalten und ergab folgende Analysenzahlen:

0.1775 g Sbst. : 0.465 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O.  
 Tribenzoïn. Ber. C 71.26, H 4.95.  
 Gef. » 71.44, » 5.11.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der unvollständigen Verseifung des Tribenzoins der unverseifte Rückstand reines Tribenzoïn ist: diese Thatsache beweist die Richtigkeit der in meiner Mittheilung »Ueber die Verseifung des Tribenzoins« ausgesprochenen Auffassung, dass nämlich die Hydrolyse der Glyceride gemäss der Gleichung:



verläuft.

Ich kann also meinerseits die von Lewkowitsch aufgestellte Hypothese einer stufenweise verlaufenden Hydrolyse, welcher meine Versuche offenbar widersprechen, nicht annehmen.

Zum Schlusse sei mir gestattet, hier eine andere Frage zu berühren, mit welcher sich, meines Wissens, weder Lewkowitsch noch sonst andere Chemiker jemals beschäftigt haben.

Den alltäglich fortschreitenden Untersuchungen über die natürlichen Fette gemäss bestehen die in Letzteren auftretenden Glyceride zum grössten Theile aus gemischten, d. h. verschiedene Säureradiale enthaltenden Glyceriden. Bleibt nun in diesem Falle der Verseifungsmechanismus derselbe wie bei den Glyceriden mit einem einzigen Säureradical, oder werden die Masse sowie die Acidität (Kraft) der Säure einen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausüben? Nur das Ergebniss von bisher noch vollständig fehlenden Versuchen wird diese von mir aufgestellte Frage beantworten können.

Rom, Chemisch-pharmaceutisches Universitäts-Laboratorium.