

Mittheilungen.

108. Fr. Gantter u. Carl Hell: Zur Kenntniss der Azelaänsäure.
(Eingegangen am 28. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zweite Säure, mit deren Studium wir uns im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Oxydation der Fette und höheren Fettsäuren näher beschäftigt haben, war das nächste Homologe der Korksäure die Azelaänsäure. Wir haben die Eigenschaften derselben und der Mehrzahl ihrer Salze in ebenso eingehender Weise untersucht, wie früher ¹⁾ die der Korksäure und geben im Nachstehenden eine gedrängte Uebersicht über die bis jetzt erhaltenen Resultate.

Die zu unseren Versuchen dienende Azelaänsäure wurde durch Oxydation des Ricinusöls, des nach unseren Erfahrungen wie auch nach den bisherigen Angaben geeignetsten Ausgangsmaterials, mittelst Salpetersäure erhalten. Die Trennung der hierbei entstehenden wesentlichsten Oxydationsprodukte — Korksäure und Azelaänsäure — bewerkstelligten wir durch combinirte Anwendung der beiden schon von Arppe angewandten und neuerdings wieder von Schorlemmer empfohlenen Methoden: Behandlung des geschmolzenen und feingepulverten Säuregemisches mit kaltem Aether und mehrmals wiederholte fractionirte Fällung des in Aether leicht löslichen Theiles als Kalksalz.

Die so erhaltene Azelaänsäure besass alle Zeichen der Reinheit. Sie krystallisirte aus Wasser in grossen äusserst dünnen Blättern von prächtigem Perlmutterglanz; aus Aether in compacteren prismatischen, unter sich verwachsenen und daher schwierig zu bestimmenden Formen. Sie schmolz genau bei 106⁰ und erstarrte wieder grossblättrig krystallinisch. Das Aussehen der geschmolzenen und wieder erstarrten Säure ist besonders charakteristisch für die Azelaänsäure und bezeichnend für ihre Reinheit. Die ganz reine Säure bildet nach dem Erstarren einen Krystallkuchen, der aus grösseren zusammenhängenden, aber deutlich begrenzten nahezu quadratischen Blättchen besteht und dessen Oberfläche daher schachbrettartig gezeichnet erscheint. Schon Spuren von Korksäure lassen diese Krystallblätter bedeutend kleiner erscheinen; steigt aber der Korksäuregehalt nur auf einige Procente, so erstarrt die geschmolzene Säure nicht mehr blättrig, sondern un deutlich krystallinisch in kugeligen oder warzenförmigen Aggregaten mit gleichzeitig auftretenden, den Zusammenhang der Fläche unterbrechenden Höhlungen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1165.

Sie ist in Wasser schwerer löslich als die Korksäure, in Aether dagegen leichter als diese; in Alkohol löst sie sich sehr leicht auf. 100 Thl. Wasser lösen bei 12° 0.108 Thl. der Säure; 100 Thl. Aether bei 11° 1.88, bei 15° 2.68 Thl. der Säure.

Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Für sich erhitzt destillirt sie unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer mit Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur zum grössten Theile unzersetzt und ohne Bildung eines Anhydrids. Erst gegen das Ende der Destillation treten braune, ölige, auf Wasser schwimmende Zersetzungsprodukte von brenzlichem Geruche auf, während eine geringe Menge kohligter Substanz im Rückstand bleibt. Von heisser, starker Salpetersäure wird sie sehr langsam angegriffen. Selbst nach mehrtägigem Kochen krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der Säure unverändert heraus. Unter den Oxydationsprodukten konnte bis jetzt nur Bernsteinsäure nachgewiesen werden; daneben entstehen noch andere in Wasser und Aether leichter lösliche Produkte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Anwesenheit selbst minimaler Mengen von Korksäure konnte dagegen nicht constatirt werden.

Neutrales Kaliumsalz. Wird durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat als undeutliche, aus feinen fettglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse erhalten, welche an feuchter Luft zerfliesst. (Kaliumgehalt: gefunden 29.73 pCt., die Formel $K_2C_9H_{14}O_4$ verlangt 29.54 pCt.)

Saures Kaliumsalz. Neutralisirt man eine Lösung der Säure mit soviel Kaliumcarbonat, als zur Bildung des sauren Salzes nöthig ist, so erhält man beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockene eine weisse Krystallmasse, welche an Alkohol keine freie Säure abgiebt und welche die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes besitzt. (Kaliumgehalt: gefunden 17.42 pCt., berechnet für $KHC_9H_{14}O_4 = 17.25$ pCt.) Verdampft man dagegen nicht bis zur Trockene, sondern lässt die Lösung erkalten, so krystallisirt zuerst freie Säure heraus, dann folgen bei weiterem Eindampfen und Krystallisirenlassen schwer lösliche, kugelig sich ausscheidende Salze, welche im Kaliumgehalt einem vierfach sauren Salze entsprechen (Kaliumgehalt: gefunden 8.73 und 9.95 pCt., berechnet für $KHC_9H_{14}O_4 + H_2C_9H_{14}O_4 = 9.44$ pCt.), hierauf solche mit dem Kaliumgehalt des zweifach sauren Salzes, und schliesslich bleibt in der Mutterlange zerfliessliches neutrales Salz zurück.

Es scheint demnach das saure Kaliumsalz in wässriger Lösung nicht zu existiren, sondern sich in freie Säure und neutrales Salz zu spalten; diese Annahme wird noch durch die Beobachtung bestätigt, dass sich, wenn man das durch Abdampfen erhaltene und zur Entfernung von etwa beigemengter freier Säure mit Alkohol behandelte

saure Salz aus heissem Wasser umkrystalliren will, dieselben Erscheinungen, Spaltung in freie Säure und Abscheidung von saurem und neutralem Salz, wiederholen.

Neutrales Natriumsalz, dargestellt wie das neutrale Kaliumsalz, krystallisirt in undeutlichen glänzenden Blättchen mit 1 Molekül Wasser; es ist leichtlöslich in Wasser aber nicht zerfliesslich. (Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei 111° 7.13 pCt., die Formel $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 7.13 pCt. Natriumgehalt: gefunden = 19.56 und 19.80 pCt., berechnet für $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 19.82$ pCt.)

Saures Natriumsalz wurde in derselben Weise wie das saure Kaliumsalz durch unvollständige Neutralisation der freien Säure mit Natriumcarbonat darzustellen gesucht; aber auch hier zeigten sich ähnliche Erscheinungen, wie bei dessen Darstellung. Lässt man die heisse wässerige Lösung des sauren Natriumsalzes erkalten, so krystallisirt zuerst freie Säure heraus, die zweite Krystallisation enthält knigelförmige Krystalle, deren Natriumgehalt annähernd dem eines sauren Salzes entspricht (Natriumgehalt: gefunden 13.1 pCt., die Formel $\text{NaC}_9\text{H}_{15}\text{O}_4$ verlangt 10.95 pCt.); der Natriumgehalt der dritten und vierten Krystallisation nähert sich demjenigen des neutralen Salzes. (Natriumgehalt der dritten und vierten Krystallisation gefunden: 18.89 pCt. und 19.43 pCt., die Formel $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ verlangt 19.82 pCt.)

Neutrales Ammoniumsalz lässt sich nur durch Abdunsten der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure in einer Ammoniakatmosphäre über Kalkhydrat in grösseren glänzenden Blättchen erhalten. Durch Trocknen bei 100° verliert es sein Ammoniak langsam, sehr rasch und vollständig dagegen bei 110° , wobei es zugleich schmilzt und in die freie Säure übergeht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, genau lässt sich die Löslichkeit wegen der schon während des Lösens eintretenden theilweisen Dissociation nicht bestimmen. (Ammoniumgehalt: gefunden = 15.95 pCt., berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 16.21$ pCt.)

Saures Ammoniumsalz bildet sich immer beim Abdampfen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Azeläinsäure auf dem Wasserbad, oder beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure oder an der Luft, in fettglänzenden Blättchen, die sich beim Trocknen wie das neutrale Salz verhalten; in Wasser löst es sich schwerer als Letzteres. (Ammoniumgehalt: gefunden = 8.80 und 8.62 pCt., berechnet für $(\text{NH}_4)\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4 = 8.78$ pCt.)

Bariumsalz. Wird durch Fällung der Alkalisalze durch Chlorbarium oder durch Abdampfen der mit kohlen-saurem Baryt neutralisirten Lösung der Säure in undeutlichen Krystallkrusten mit 1 Molekül Wasser erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 16.5° 0.650 Thl., bei 100° 0.628 Thl. wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 5.34 und 5.13 pCt.; die Formel $\text{BaC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

verlangt 5.27 pCt. Bariumgehalt: gefunden 42.21 und 42.44 pCt., berechnet für $\text{BaC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 42.41$ pCt.)

Strontiumsalsz lässt sich wie das Bariumsalsz erhalten. Es krystallisirt undeutlich mit 1 Mol. Wasser. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° 0.930, bei 100° 1.853 Thl. wasserfreies Salsz. Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 6.32 pCt., berechnet für $\text{SrC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 6.17$ pCt. Strontiumgehalt: gefunden 31.75 pCt., berechnet für $\text{SrC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 31.99$ pCt.)

Calciumsalsz wird wie das Bariumsalsz entweder durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Azelaänsäure durch Chlorcalcium oder durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen als wasserfreies krystallinisches Pulver erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 17.5° 0.186 Thl., bei 100° 0.193 Thl. Salsz. (Calciumgehalt: gefunden 17.40 pCt., berechnet für $\text{CaC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 17.69$ pCt.)

Magnesiumsalsz wird durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurer Magnesia und Eindampfen der Lösung in grösseren, fettglänzenden, blätterigen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser erhalten; das bei 110° getrocknete Salsz nimmt beim Liegen unter Wasser sein Krystallwasser wieder vollständig auf. 100 Thl. Wasser lösen bei 18° 3.63, bei 100° 4.74 Thl. wasserfreies Salsz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes 20.12 und 20.62 pCt., berechnet für $\text{MgC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 20.45$ pCt. Magnesiumgehalt: gefunden 11.51 und 11.32 pCt., berechnet für $\text{MgC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 11.43$ pCt.)

Aluminiumsalsz wird als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen der Alkalisalze mit Aluminiumsulfat erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 13° 0.0011 Thl. Salsz.

Eisenoxydsalsz wird in derselben Weise durch Fällen mit Eisenchlorid als rothbrauner Niederschlag erhalten. 100 Thl. Wasser lösen bei 14.5° 0.0018 Thl. Salsz.

Manganoxydulsalsz fällt in der Kälte erst nach ciniger Zeit, in der Hitze sogleich, als weisser, ins Röthliche spielender, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag mit 3 Molekülen Wasser aus. 100 Thl. Wasser lösen bei 14° 0.206, bei 100° 0.108 Thl. wasserfreies Salsz. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes beim Trocknen bei 110° 17.96 pCt., berechnet für $\text{MnC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 18.30$ pCt. Mangangehalt: gefunden 22.97 u. 22.74 pCt., berechnet für $\text{MnC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = 22.81$ pCt.)

Nickeloxydulsalsz wird durch Sättigen der wässrigen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Nickeloxydul und langsames Verdunsten der Lösung im Vacuum in gut ausgebildeten, apfelgrünen, prismatischen Krystallen mit 6 Molekülen Wasser erhalten. 100 Th. Wasser lösen bei 16° 0.683, bei 100° nur 0.563 Theile wasserfreies Salsz. Durch Trocknen bei 110° wird das Salsz gelb; beim Liegen unter Wasser nimmt das getrocknete Salsz nur 1 Molekül Wasser wieder

auf. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 30.42 pCt., ber. für $\text{Ni C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O} = 30.59$ pCt. Gewichtsverlust des getrockneten Salzes nach dem Liegen unter Wasser 6.85 pCt., das Salz mit 1 Molekül Wasser verlangt 6.84 pCt., Nickelgehalt gefunden: 23.93 und 23.78 pCt., berechnet für $\text{Ni C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 34.08$ pCt.).

Kobaltoxydulsalz wird wie das Nickeloxydulsalz in noch besser ausgebildeten, hellrothen, sechsseitigen, langen, tafelförmigen Krystallen, ebenfalls mit 6 Molekülen Wasser erhalten.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 0.693 Theile, bei 100° nur 0.225 Theile wasserfreies Salz. Durch Trocknen bei 110° wird das Salz blauviolett; das getrocknete Salz nimmt unter Wasser nur 3 Moleküle Wasser wieder auf und färbt sich dabei purpurroth. (Gewichtsverlust des krystallisirten Salzes bei 110° 30.47 pCt., ber. für $\text{Co C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 + 6 \text{H}_2 \text{O} = 30.59$ pCt. Gewichtsverlust des getrockneten Salzes nach dem Liegen unter Wasser 18.14 pCt., das Salz mit 3 $\text{H}_2 \text{O}$ verlangt 18.06 pCt. Kobaltgehalt: gef. 23.82 pCt., ber. für $\text{Co C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 24.08$ pCt.)

Zinksalz entsteht als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag durch Fällung in der Kälte. 100 Theile Wasser lösen bei 12° 0.026 Theile Salz (Zinkgehalt: gef. 25.94 pCt., ber. für $\text{Zn C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 25.89$ pCt.).

Cadmiumsals. Wird durch Fällen als weisser, aus wasserfreien, feinen, glänzenden Krystallnadelchen bestehender Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei 18.5° 0.064 Theile Salz (Cadmiumgehalt: gef. 37.18 pCt., ber. für $\text{Cd C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 37.58$ pCt.).

Kupfersalz. Der durch Fällung erhaltene blaugrüne, ziemlich voluminöse Niederschlag ist wasserfrei und nimmt auch bei längerem Verweilen unter Wasser kein Krystallwasser auf, wodurch er sich wesentlich von dem korksauren Kupfer unterscheidet. 100 Theile Wasser lösen bei 23° 0.010 Theile Salz (Kupfergehalt: gef. 25.41 und 25.53 pCt., ber. für $\text{Cu C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 25.42$ pCt.).

Bleisalz ist ein wasserfreier, weisser, schwerer, pulvriger Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 24° 0.006 Theile Salz (Bleigealt gef. 52.32 und 52.36 pCt., ber. für $\text{Pb C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 52.67$ pCt.).

Das Quecksilberoxydsalz wird als weisser, kryptokrystallinischer, das Quecksilberoxydulsalz als weisser, feinpulvriger Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen von ersterem 0.001, von letzterem 0.0003 Theile Salz.

Silbersalz. Es entsteht beim Fällen als weisser, pulvriger, voluminöser Niederschlag, der sich am Lichte etwas bräunt. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 0.0015 Theile Salz (Silbergehalt: gef. 53.48 pCt., ber. für $\text{Ag}_2 \text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O}_4 = 53.70$ pCt.).

	Korksäure	Azelainsäure	Löslichkeits- Coefficient
Freie Säure	bei 15° = 0.142	bei 12° = 0.108	1.3
Baryumsalz	Ba C ₈ H ₁₂ O ₄ bei 7.5° = 2.19 bei 100° = 1.80	Ba C ₉ H ₁₄ O ₄ + H ₂ O bei 16.5° = 0.650 bei 100° = 0.628	3.3 2.8
Strontiumsalm	Sr C ₈ H ₁₂ O ₄ bei 14° = 2.9 bei 100° = 1.9	Sr C ₉ H ₁₄ O ₄ + H ₂ O bei 18° = 0.930 bei 100° = 1.853	3.0 1.0
Kalciumsalm	Ca C ₈ H ₁₂ O ₄ + H ₂ O bei 14° = 0.620 bei 100° = 0.423	Ca C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 17° = 0.186 bei 100° = 0.193	3.3 2.2
Magnesiumsalm . . .	Mg C ₈ H ₁₂ O ₄ + 3 H ₂ O bei 20° = 13.45	Mg C ₉ H ₁₄ O ₄ + 3 H ₂ O bei 18° = 3.62 bei 100° = 4.73	3.7
Mangansalm	Mn C ₈ H ₁₂ O ₄ + 3 H ₂ O bei 13° = 1.080	Mn C ₉ H ₁₄ O ₄ + 3 H ₂ O bei 14° = 0.206 bei 100° = 0.108	5.1
Nickelsalm	Ni C ₈ H ₁₂ O ₄ + 4 H ₂ O bei 7.5° = 0.791 bei 18° = 1.260	Ni C ₉ H ₁₄ O ₄ + 6 H ₂ O bei 16° = 0.683 bei 100 = 0.563	1.9
Cobaltsalm	Co C ₈ H ₁₂ O ₄ + 4 H ₂ O bei 18° = 1.98 bei 100° = 0.85	Co C ₉ H ₁₄ O ₄ + 6 H ₂ O bei 13° = 0.693 bei 100° = 0.224	1.6 3.8
Zinksalm	Zn C ₈ H ₁₂ O ₄ bei 14° = 0.041	Zn C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 12° = 0.027	1.5
Cadmiumsalm	Cd C ₈ H ₁₂ O ₄ + H ₂ O bei 17° = 0.080	Cd C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 18° = 0.065	1.2
Kupfersalm	Cu C ₈ H ₁₂ O ₄ + H ₂ O bzw. CuC ₈ H ₁₂ O ₄ +2H ₂ O bei 16° = 0.024	Cu C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 23° = 0.010	2.4
Bleisalm	Pb C ₈ H ₁₂ O ₄ bei 16° = 0.008	Pb C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 24° = 0.006	1.3
Silbersalm	Ag ₂ C ₈ H ₁₂ O ₄ bei 8° = 0.0075	Ag ₂ C ₉ H ₁₄ O ₄ bei 14° = 0.0015	5.0

Zur besseren Uebersicht geben wir schliesslich noch eine Zusammenstellung über die Löslichkeitsverhältnisse der Korksäure und Azelaïnsäure, sowie ihrer wichtigsten Salze. Die in der vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen geben die von 100 Theilen Wasser gelöste Menge wasserfreien Salzes an; die in der letzten Spalte angeführten Coëfficienten drücken das Löslichkeitsverhältniss, zwischen den beiden Säuren und ihren Salzen aus; sie zeigen an, um wieviel löslicher die korksäuren Salze gegenüber den azelaïnsäuren sind.

Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle treten die eigenthümlichen Unterschiede, welche die Salze der beiden Säuren sowohl in ihrer Löslichkeit als auch häufig genug in ihrem Krystallwassergehalte zeigen, deutlich hervor. Es ergibt sich, dass die korksäuren Salze im Durchschnitt etwa dreimal löslicher sind als die azelaïnsäuren. Ein bemerkenswerther Unterschied zeigt sich namentlich auch bezüglich der Löslichkeit in der Hitze. Während die korksäuren Salze soweit bis jetzt untersucht, in der Siedhitze durchgängig schwerer löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur, ist dies nur bei einem Theile der azelaïnsäuren Salze der Fall, bei andern ist dagegen die Löslichkeit in der Hitze und in der Kälte nahezu gleich und bei noch andern tritt sogar das umgekehrte Verhältniss ein, wie dies besonders das Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalz beweisen.

In Betreff des Unterschiedes im Krystallwassergehalt sind auch wieder die Erdalkalisalze charakteristisch. So krystallisirt der azelaïnsäure Baryt und Strontian mit 1 Molekül Wasser, während die entsprechenden korksäuren Salze wasserfrei sind; umgekehrt enthält der korksäure Kalk 1 Molekül Krystallwasser, während der azelaïnsäure Kalk wasserfrei krystallisirt.

Weitere Unterschiede zeigen sich noch bei den Kobalt- und Nickel- sowie bei den Kupfer- und Cadmiumsalzen. Das korksäure Kobalt- und Nickeloxydul krystallisiren mit 4, die azelaïnsäuren Salze mit 6 Molekülen Wasser; das korksäure Cadmium enthält 1 Molekül, das azelaïnsäure kein Wasser. Das korksäure Kupfer fällt als ein blaugrünes Salz mit 1 Molekül Wasser aus und nimmt beim Liegen im Wasser unter Veränderung seiner Farbe in ultraminblau, noch 1 weiteres Molekül Wasser auf. Das azelaïnsäure Kupfer dagegen ist und bleibt wasserfrei.

Auf die aus diesen Untersuchungen sich ergebenden praktischen Consequenzen hinsichtlich der Trennung und Unterscheidung der beiden Säuren werden wir in einer späteren Mittheilung zurückkommen, wenn wir noch einige weitere zu diesem Zwecke unternommenen Versuche vollendet haben werden.

Stuttgart, Febr. 1881. Chem. Labor. der techn. Hochschule.