

203. Albert Fitz: Notiz über Gährungs-Normalvaleriansäure.
(Eingegangen am 28. April.)

Um die Identität der durch Gährung von milchsaurem Kalk erhaltenen Valeriansäure¹⁾ mit der normalen Valeriansäure noch mehr zu erhärten, als dies bereits durch die a. a. O. gemachten Angaben geschehen war, wurden noch folgende Versuche angestellt.

Das Baryumsalz erwies sich als wasserfrei und gab 40.4 pCt. Ba (ber. 40.4 pCt.).

Das Calciumsalz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.9	6.9 pCt.
Ca	15.5	15.4 -

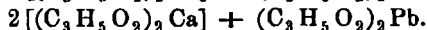
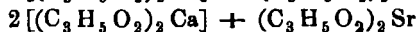
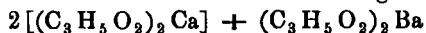
Die kaltgesättigte Lösung des Calciumsalzes erstarrte beim Eintauchen in heisses Wasser von 70° C. und löste sich beim Erkalten fast vollständig wieder auf.

10 g Säure wurden in den Aethylester übergeführt; derselbe siedete, abgesehen von einigen Tropfen Vorlauf, vollständig zwischen 144 und 145° C. (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Alle diese Befunde stimmen genau mit den Angaben von Lieben und Rossi über normale Valeriansäure.

204. Albert Fitz: II. Ueber Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.
(Eingegangen am 28. April.)

1. In einer früheren Mittheilung²⁾ beschrieb ich drei Doppelsalze der Propionsäure von der Zusammensetzung



Das erste dieser Doppelsalze krystallisirt in regulären Oktaëdern, die beiden anderen in tetragonalen Pyramiden (deren Axenverhältniss jedoch nur wenig von dem des regulären Oktaëders verschieden ist) combinirt mit dem Prisma zweiter Ordnung.

Es ist, wie a. a. O. bereits ausgeführt wurde, anzunehmen, dass die Doppelsalze dimorph sind, dass also das erste auch im tetragonalen System, die zwei anderen auch im regulären System krystallisiren können.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1309—1311.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1312 u. f.

Eine direkte Ueberführung der Formen gelang nicht; doch wurde die Dimorphie indirekt durch isomorphe Mischungen nachgewiesen.

Es wurde die vermischte Lösung von 1 Theil Calciumbaryumdoppelsalz und 3 Theilen Calciumbleidoppelsalz verdunsten gelassen und ferner die vermischte Lösung von 3 Theilen Calciumbaryumdoppelsalz und 1 Theil Calciumbleidoppelsalz.

Die successiven Krystallisationen wurden jedoch für sich von Hrn. Sansoni krystallographisch (Axenverhältniss) und optisch (Verhalten im Polarisationsapparat und Brechungsexponent) untersucht und sodann von Hrn. O. Strecker und mir analysirt.

Es wurden in der That tetragonale baryumhaltige und reguläre bleihaltige Krystalle erhalten.

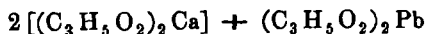
Hierdurch ist also die vermuthete Dimorphie der Doppelsalze nachgewiesen.

Beim Uebergang vom regulären zum tetragonalen System findet ein Sprung statt, wie dies schon mehrfach in ähnlichen Fällen constatirt wurde.

Die regulären Krystalle haben einen Maximal-Bleigehalt von 4.5 pCt., die tetragonalen Krystalle einen Minimal-Bleigehalt von 13.4 pCt.

Versucht man, Krystalle mit einem Bleigehalt, der zwischen diesen Grenzen liegt, zu erhalten, so krystallisiren gleichzeitig nebeneinander reguläre Krystalle mit höchstens 4.5 pCt. Blei und tetragonale Krystalle mit mindestens 13.4 pCt. Blei aus ¹⁾.

2. Propionsaures Calcium und propionsaures Blei bilden ausser dem Doppelsalz



noch ein zweites Doppelsalz mit anderem Molekülverhältniss und mit Krystallwasser.

Man erhält es beim Verdunstenlassen der vermischten Lösung der Componenten in dem unten angegebenen Molekülverhältniss.

Es bildet kleine, klare, glänzende Kryställchen des regulären Systems; Combination des Hexaäders, Dedekaäders und eines Tetraäders in ungefähr gleicher Entwicklung, zuweilen auch mit vorherrschendem Tetraäder.

In trockner Luft werden die Kryställchen augenblicklich trüb; das Krystallwasser entweicht leicht im Vakuum.

Das früher erhaltene Doppelsalz (Molekülverhältniss 2:1) ist in der Wärme schwerer löslich als in der Kälte; das neue Doppelsalz besitzt diese Eigenschaft nicht.

¹⁾ Die Details werden in Groth's Zeitschrift für Krystallographie veröffentlicht.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	A.	B.
H ₂ O	7.9	7.8	7.9	7.7
Pb	38.0	37.9	38.0	35.4
Ca	5.9	5.9	5.9	6.8

Hieraus ergibt sich die sonderbare, complicirte Formel

$4 [(C_3H_5O_2)_2Ca] + 5 [(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12 H_2O$,
welche die Zahlen sub A verlangt.

Die Annahme der Formel



welche die Zahl sub B verlangt, ist unvereinbar mit den Analysen.

Propionsaures Calcium giebt nur mit propionsaurem Blei ein Doppelsalz mit dem Molekülverhältniss 4 : 5; versucht man das entsprechende Doppelsalz mit propionsaurem Baryum zu erhalten, so krystallisirt das Doppelsalz mit dem Molekülverhältniss 2 : 1 aus und sodann das überschüssige propionsaure Baryum; ganz ebenso verhält es sich mit propionsaurem Strontium.

3. Ein sehr merkwürdiges Doppelsalz erhält man, wenn man eine vermischte Lösung von buttersaurem Calcium und propionsaurem Blei in dem unten angegebenen Molekülverhältniss verdunsten lässt.

Das Doppelsalz bildet prachtvolle, grosse, klare, diamantähnlich glänzende Krystalle des regulären Systems, Combinationen des Würfels mit dem Pyramidentetraëder $k(211) \frac{2O_2}{2}$ und dem Dodekaëder.

Es verwittert langsam in trockner Luft, verliert im Vakuum langsam sein Krystallwasser.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	A.	B.	C.
H ₂ O	—	7.5	7.6	7.5	7.4
Pb	36.6	36.4	36.5	36.1	33.8
Ca	5.7	5.7	5.6	5.6	6.5

Die gefundenen Zahlen stimmen am besten mit der Formel

$4 [(C_4H_7O_2)_2Ca] + 5 [(C_3H_5O_2)_2Pb] + 12 H_2O$,
welche die unter A angegebenen Zahlen verlangt.

Die Formel



die man auch in Betracht ziehen könnte, würde die unter B angegebenen Zahlen verlangen.

Die Annahme des Molekülverhältnisses 1 : 1 ist abzuweisen, denn die Formel:



würde die unter C angegebenen Zahlen verlangen.

Dass das Doppelsalz sowohl einen buttersauren als einen propionsauren Componenten enthält, ging schon daraus hervor, dass beim Verdunstenlassen der vermischten Lösung der Componenten bei Anwendung des Molekülverhältnisses 1 : 1 der weitaus grösste Theil sich in der oben beschriebenen Krystallform ausschied; zum völligen Beweise wurden dann noch Buttersäure und Propionsäure direkt nachgewiesen.

Es wurden 3.84 g Krystalle in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Normal-Salzsäurelösung versetzt, vom Chlorblei abfiltrirt, destillirt mit zeitweiligem Ersatz des Wassers und das Destillat in mehreren Portionen aufgefangen.

Bekanntlich geht, wenn man ein Gemenge zweier Fettsäuren mit Wasser destillirt, zuerst vorzugsweise die höhere Fettsäure, zuletzt hauptsächlich die niederere Fettsäure über (mit einer bestimmten Menge Wasserdampf geht eine grössere Menge der höheren als der niedereren Fettsäure über).

	Berechnet
Das erste Destillat gab ein Silbersalz mit 55.8 pCt. Ag	A. 55.4
Das letzte - - - - - 58.6 - -	B. 59.7

Buttersaures Silber verlangt die Zahl A, propionsaures Silber die Zahl B.

Es ist hiermit der Nachweis geliefert, dass das Doppelsalz sowohl Butyrat als Propionat enthält.

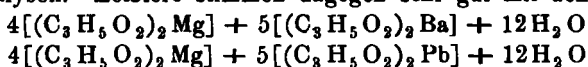
Die Annahme, das Doppelsalz sei eine isomorphe Mischung von $4 [(C_3 H_5 O_2)_2 Ca] + 5 [(C_3 H_5 O_2)_2 Pb] + 12 H_2 O$ und einem analog zusammengesetzten buttersauren Doppelsalz, ist unstatthaft, da letzteres nicht existirt. Aus der vermischten Lösung von buttersaurem Calcium und buttersaurem Blei scheiden sich die Salze jedes für sich aus, und zwar zuerst das Bleisalz, zuletzt das Calciumsalz.

Eine Notiz in der ersten Mittheilung ¹⁾, wo ich glaubte ein buttersaures Calciumbleidoppelsalz erhalten zu haben, ist dahin zu berichtigen, dass die erhaltene minimale Menge klarer, glänzender Krystalle ihre Entstehung höchst wahrscheinlich einer Verunreinigung der angewandten (aus Holzessig gewonnenen) Buttersäure mit einer geringen Menge Propionsäure verdankte.

4. Die beiden beschriebenen Doppelsalze mit dem Molekülverhältniss 4 : 5 sind krystallographisch vollständig analog dem früher beschriebenen propionsauren Magnesiumbaryum- und Magnesiumbleidoppelsalz; sicherlich ist auch die chemische Zusammensetzung eine analoge. Das früher angenommene, ohnedies mit den Analysen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1315. Dasselbst ist Z. 6 v. u. anstatt Oktaëder zu lesen Pyramidentetraëder.

nicht gut stimmende Molekülverhältniss 1:1 muss jetzt aufgegeben werden. In fünf unter einander übereinstimmenden Analysen erhielt ich 0.7—0.9 pCt. zu wenig Magnesium für die Annahme des Molekülverhältnisses 1:1; diese Differenz ist um so bedenklicher, als sie nicht weniger als den sechsten bis siebenten Theil des Gesamt-Magnesiumgehaltes ausmacht. Sodann wurde früher der Wassergehalt viel zu klein angenommen. (Eine direkte Wasserbestimmung ist schwierig ausführbar; bei höherer Temperatur geht ausser Wasser auch Säure fort, besonders bei dem Magnesiumbleidoppelsalz; andererseits verwittern die Salze im Vakuum ausserordentlich langsam.) Der Wassergehalt ist höchst wahrscheinlich analog dem Wassergehalt der beiden neu aufgefundenen Doppelsalze, bei denen Wasserbestimmungen im Vakuum leicht ausführbar sind. Bei Annahme dieses höheren Wassergehaltes stimmt das Molekülverhältniss 1:1 noch weniger mit den Analysen. Letztere stimmen dagegen sehr gut mit den Formeln



Bei dem Magnesiumbaryumsalz wurde

	gefunden		berechnet	
	1	2	A	B
H ₂ O	9.3 ¹⁾	9.2 ¹⁾	9.4	9.0
Ba	29.1	29.2	29.6	27.5
Mg	—	4.2	4.2	4.8.

Das Molekülverhältniss 4:5 + 12H₂O verlangt die Zahlen sub A; das Molekülverhältniss 1:1 + 2½H₂O würde die Zahlen sub B verlangen.

Bei dem Magnesiumbleidoppelsalz wurde

	gefunden			berechnet	
	1	2	3	A	B
H ₂ O	9.7 ²⁾	—	—	8.1	7.9
Pb	38.6	38.6	—	38.9	36.4
Mg	3.7	3.7	3.7	3.6	4.2

Das Molekülverhältniss 4:5 + 12H₂O verlangt die Zahlen sub A; das Molekülverhältniss 1:1 + 2½H₂O die Zahlen sub B.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass durch besondere Versuche festgestellt wurde, dass die Propionsäure kein Magnesiumbaryum- und Magnesiumbleidoppelsalz mit dem Molekülverhältniss 2:1 bildet.

Strassburg, Privatlaboratorium.

¹⁾ Gewichtsverlust bei 130—135° C.

²⁾ Gewichtsverlust bei 100° C.