

289. F. Gantter und Carl Hell: Ueber die Trennung der Korksäure und Azelaänsäure.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Bei der Oxydation der Fette und höheren Fettsäuren durch Salpetersäure wird bekanntlich nach dem Abdestilliren der letzteren ein krystallinisch erstarrender Rückstand erhalten, der sich durch Wasser in einen darin leicht löslichen Theil, vorzugsweise die niederen Glieder der Oxalsäurereihe enthaltend, und in einen schwer löslichen Theil, der Hauptsache nach aus Korksäure und Azelaänsäure bestehend, zerlegen lässt. Die qualitative Zusammensetzung dieses schwer löslichen Oxydationsproduktes schwankte bei den von uns bis jetzt oxydirten Fetten nur wenig; dagegen schien es uns, als ob in der quantitativen Zusammensetzung sehr erhebliche Unterschiede stattfänden und dass gerade darin der charakteristische Unterschied zwischen den einzelnen Fetten zu suchen wäre. So beobachteten wir zum Beispiel, dass aus Ricinusöl oder reiner Oelsäure bei der Oxydation relativ grössere Mengen von Azelaänsäure erhalten werden konnten, als aus Palmkernfett oder Erdnussöl, sowie dass dem entsprechend die Reingewinnung der Azelaänsäure aus den ersteren Fetten bei Weitem leichter und rascher verlief als bei den Letzteren. Es war daher vor Allem wichtig, nach Methoden zu suchen, welche das Verhältniss zwischen Korksäure und Azelaänsäure in einem Gemisch der beiden genauer festzustellen erlaubten, als es bisher möglich war. Wir haben geglaubt, dies am ehesten erreichen zu können, wenn wir die Eigenschaften, besonders die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren und ihrer Salze möglichst genau bestimmten. Wenn wir nun auch das uns vorgeschwebte Ziel, womöglich quantitative Trennungsmethoden aufzufinden, nicht ganz erreicht haben, so ist es uns doch wenigstens gelungen, die Trennung und Reingewinnung der beiden Säuren leichter, vollständiger und mit weniger Zeit- und Materialverlust verbunden durchzuführen und auch sonst Anhaltspunkte zu schaffen, welche für die Beurtheilung des Mengenverhältnisses der gemischten Säuren von Nutzen sein dürften.

Zur Reindarstellung der beiden Säuren waren bis jetzt hauptsächlich zwei Methoden bekannt, von denen die eine von Arppe eingeführte, in der Behandlung des geschmolzenen und gepulverten Säuregemisches mit Aether, die andere von Dale und Schorlemmer angegebene, ausserdem noch in der fraktionirten Fällung der in Ammoniak gelösten Säuren durch Chlorcalcium bestand. Die beiden Methoden ergänzten sich in gewissem Sinne, indem die erstere vorzugsweise zur Reinigung der Korksäure, die letztere dagegen nur zur Reingewinnung der Azelaänsäure verwendbar war.

Aus der von uns mitgetheilten Tabelle (S. 565) über die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Säuren und ihrer Salze ergibt sich, dass für Trennungsversuche ausser der beiden oben erwähnten Behandlungsweisen noch besonders die Ueberführung der Säuren in Mangan- und Magnesiasalze zu berücksichtigen ist, da bei diesen die Löslichkeitsdifferenzen die grössten sind.

Zur Erreichung eines sichern Urtheils über den Werth der einzelnen in Betracht kommenden Trennungsmethoden haben wir aus reiner Korksäure und Azelaänsäure Gemenge von bekannter Zusammensetzung hergestellt und diese dann nach verschiedenen Methoden zerlegt. Um den Verlauf der Trennung genau verfolgen zu können, war es aber nöthig, die quantitative Zusammensetzung der bei den Zerlegungsversuchen erhaltenen Säuregemenge wenigstens annähernd zu bestimmen. Zu diesem Zweck haben wir Korksäure und Azelaänsäure in verschiedenen molekularen Verhältnissen zusammengeschmolzen den Schmelzpunkt, die Art des Erstarrens und das Aussehen der erstarrten Masse beobachtet und dadurch, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, Anhaltspunkte erhalten, welche die quantitative Zusammensetzung der Säuregemenge bis auf etwa 5 pCt. genau zu bestimmen erlaubten; eine Genauigkeit die für unsere Zwecke als genügend angesehen werden darf.

Aus nachstehender Tabelle ergibt sich zunächst die auch sonst beobachtete Erscheinung, dass beim Zusammenschmelzen zweier Körper von verschiedenem Schmelzpunkt unter Umständen Gemenge erhalten werden, deren Schmelzpunkt niedriger liegt, als der des am niedrigsten schmelzenden Bestandtheiles. So schmilzt ein Gemenge von 95 pCt. Azelaänsäure und 5 pCt. Korksäure schon bei 104° , ein solches von ungefähr 75 pCt. Azelaänsäure und 25 pCt. Korksäure sogar schon bei 96° , während reine Azelaänsäure erst bei 106° schmilzt. Ferner zeigt sich, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges von Azelaänsäure und Korksäure so lange sinkt, bis der Korksäuregehalt ungefähr 25 pCt. beträgt. Nimmt der Korksäuregehalt noch weiter zu, so steigt auch der Schmelzpunkt des Gemenges wieder. Daher kommt es, dass ein Gemenge von 80 pCt. Azelaänsäure mit 20 pCt. Korksäure ungefähr den gleichen Schmelzpunkt besitzt, wie ein solches von 70 pCt. Azelaänsäure mit 30 pCt. Korksäure; ein Gemenge von ungefähr 60 pCt. Azelaänsäure mit 40 pCt. Korksäure den gleichen Schmelzpunkt wie reine Azelaänsäure u. s. w.

Man kann daher aus dem Schmelzpunkt allein die quantitative Zusammensetzung des Gemenges nicht erkennen; es gelingt dies aber annäherungsweise, wenn man das Aussehen des erstarrten Säuregemenges nach dem Schmelzen mit berücksichtigt. Geschmolzene reine Azelaänsäure erstarrt in grossen, quadratischen, schachbrettartig ohne Unterbrechung der Oberfläche des Krystallkuchens aneinandergelagerten

Zusammensetzung des Gemenges	Schmelz- punkt	Aussehen des geschmolzenen Säuregemenges nach dem Erstarren
Azelaïn säure + Korksäure 10.0 Mol. + 0.0 Mol. (100 pCt. + 0 pCt.)	106°	Vierseitige, grosse, schachbrettartig zusammenhängende, perlgänzende Blättchen.
9.5 Mol. + 0.5 Mol. (95 pCt. + 5 pCt.)	104°	Aehnliche, nur kleinere, glänzende Blättchen.
9.0 Mol. + 1.0 Mol. (90 pCt. + 10 pCt.)	103.5°	Die Blättchen runden sich ab und werden trübe; die Oberfläche ver- liert theilweise ihren Zusammen- hang.
8.5 Mol. + 1.5 Mol. (86 pCt. + 14 pCt.)	98.5°	Die Krystalle bilden grosse, kugel- förmige, porzellanartige, unzu- sammenhängende Aggregate.
8.0 Mol. + 2.0 Mol. (81 pCt. + 19 pCt.)	98°	} Ebenso. Die Oberfläche ist durch grosse Höhlungen unterbrochen.
7.5 Mol. + 2.5 Mol. (76 pCt. + 24 pCt.)	96°	
7.0 Mol. + 3.0 Mol. (72 pCt. + 28 pCt.)	98 — 100°	Die kugel- oder warzenförmigen Aggregate werden kleiner; die Fläche zusammenhängender und porzellanartiger.
6.5 Mol. + 3.5 Mol. (66 pCt. + 34 pCt.)	99 — 101°	Das porzellanartige Aussehen der Fläche nimmt zu.
6.0 Mol. + 4.0 Mol. (62 pCt. + 38 pCt.)	106 — 109°	} Die Fläche wird vollständig porzellan- artig.
5.5 Mol. + 4.5 Mol. (57 pCt. + 43 pCt.)	108 — 109°	
5.0 Mol. + 5.0 Mol. (51 pCt. + 49 pCt.)	115°	Die porzellanartige Oberfläche ist von vereinzelt glänzenden Näl- delchen durchzogen.
4.0 Mol. + 6.0 Mol. (42 pCt. + 58 pCt.)	123°	Die Nadeln vermehren sich.
3.0 Mol. + 7.0 Mol. (31 pCt. + 69 pCt.)	124 — 128°	Das porzellanartige Aussehen ver- schwindet und macht einem fein- strahlig krystallinischen Platz.
2.0 Mol. + 8.0 Mol. (21 pCt. + 79 pCt.)	125 — 130°	Das porzellanartige Aussehen ist vollständig verschwunden; die Na- deln werden grösser und breiter.
1.0 Mol. + 9.0 Mol. (10 pCt. + 90 pCt.)	135 — 136°	} Immer breiter und länger werdende, strahlig gruppirte, glasglänzende Nadeln.
0.0 Mol. + 10.0 Mol. (0 pCt. + 100 pCt.)	140°	

Blättchen; enthält sie aber nur einige Procente Korksäure, so erstarrt das Gemenge in merklich kleineren, nicht mehr so scharf begrenzten Blättchen. Beträgt der Korksäuregehalt ungefähr 10 pCt., so erstarrt das Gemenge nicht mehr in Blättchen, sondern es ist dann die Oberfläche des Krystallkuchens unterbrochen von einzelnen kugeligen Aggregaten, so dass förmliche Höhlungen entstehen. Mit zunehmendem Korksäuregehalt werden diese kugeligen Aggregate allmählig kleiner und verschwinden zuletzt vollständig. Bei einem Gemenge aus gleichen Theilen Azelaänsäure und Korksäure erhält man wieder einen Krystallkuchen mit ununterbrochener Oberfläche, der aber ein vollständig porcellanartiges Aussehen besitzt. Von hier an erscheint nun das erstarrte porcellanartige Gemenge im Verhältniss zum zunehmenden Korksäuregehalt allmählig mehr und mehr mit Nadeln durchzogen, bis endlich bei einem sehr korksäurereichen Gemenge das porcellanartige Aussehen verschwindet und der Krystallkuchen in grossen, breiten Nadeln erstarrt. Diese verschiedenen Arten zu erstarren ist für die Gemenge so charakteristisch, dass sich bei einiger Uebung aus dem Aussehen der geschmolzenen Säure allein schon der Schmelzpunkt annähernd bestimmen lässt.

Zu den eigentlichen Trennungsversuchen wurde theils ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen, theils ein solches von gleichen Molekulargewichten reiner Korksäure und Azelaänsäure, das bei ungefähr 115° schmilzt, benutzt, und die fortschreitende Zerlegung desselben 1) durch Umkrystallisiren aus Wasser; 2) durch Behandlung des geschmolzenen und gepulverten Säuregemisches mit Aether; 3) durch fraktionirte Fällung als Kalksalz; 4) durch Fällung als Mangansalz; 5) durch Krystallisation des Magnesiumsalzes beobachtet.

1) Trennung durch Wasser.

14.0 g des aus gleichen Gewichtstheilen bestehenden Gemenges wurden in 100 ccm kochenden Wassers gelöst; nach dem Erkalten schieden sich 13.0 g feinpulverige Krystalle, welche zwischen 112 bis 115° schmolzen, während aus den Mutterlaugen Krystalle vom Schmelzpunkt 124—125° erhalten wurden. Die 13 g dieser ersten Krystallisation aufs Neue in der gleichen Menge Wasser umkrystallisirt ergaben 12.0 g eines ebenfalls pulverförmigen, bei 110—113° schmelzenden Gemenges, während die durch Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle den Schmelzpunkt 120—125° besaßen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser eine allmähliche Zerlegung des Säuregemenges erreicht werden kann, dass aber bei der grossen Unlöslichkeit der beiden Säuren in kaltem Wasser überhaupt und der zwischen denselben bestehenden verhältnissmässig geringen Löslichkeitsdifferenz eine vollständige

Trennung der beiden Säuren, nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und nicht ohne bedeutenden Materialaufwand zu erzielen sein wird.

2) Trennung durch Aether.

13.0 g des gleiche Gewichtstheile der beiden Säuren enthaltenden Gemenges wurden mit der 10fachen Menge kalten Aethers digerirt; es blieben dabei 6.4 pCt. ungelöst, welche bei 118—122° schmolzen, was annähernd einem Gemenge von 60 pCt. Korksäure mit 40 pCt. Azelaïnsäure entspricht. Dieser unlösliche Theil wurde von Neuem mit der zehnfachen Menge Aether behandelt, und ergab 3.5 g in Aether Unlösliches vom Schmelzp. 126—129° entsprechend einem Gemenge von 80 pCt. Korksäure und 20 pCt. Azelaïnsäure. Aus diesen 3.5 g Unlöslichem wurden bei nochmaliger Aetherbehandlung 2.5 g Unlösliches vom Schmelzpunkt 138° = 95 pCt. Korksäure erhalten.

Der bei der ersten Aetherbehandlung erhaltene leicht lösliche Theil schmolz bei 100—102°, entsprechend einem Gemenge von ungefähr 65 pCt. Azelaïnsäure mit 35 pCt. Korksäure. Er wurde aufs Neue einer zweiten und der dabei erhaltene ätherlösliche Theil einer dritten Aetherbehandlung unterworfen und zeigte dabei folgendes Verhalten:

Nach der 2. Behandlung war der Schmelzpunkt des in Aether löslichen Theiles 98—100° entsprechend 70 pCt. Azelaïnsäure und 30 pCt. Korksäure.

Nach der 3. Behandlung war der Schmelzpunkt des in Aether löslichen Theiles 96° entsprechend 76 pCt. Azelaïnsäure und 24 pCt. Korksäure.

Der nach der 3. Aetherbehandlung erhaltene leicht lösliche Theil löste sich in Aether vollständig auf und gab wieder das bei 96° schmelzende Gemenge von 76 pCt. Azelaïnsäure mit 24 pCt. Korksäure.

Diese Versuche zeigen, dass man in Uebereinstimmung mit den Angaben von Arppe und Schorlemmer aus einem Gemenge von Korksäure und Azelaïnsäure zwar einen grossen Theil der Korksäure rein erhalten kann, dass aber reine Azelaïnsäure sich auf diese Weise nicht gewinnen lässt, ein Ergebniss, das auch in vollständigem Einklang mit der von uns bestimmten Löslichkeit der beiden Säuren in Aether steht. Nach unseren Versuchen lösen nämlich 100 Theile Aether bei 15° 0.809 Theile Korksäure und 2.68 Theile Azelaïnsäure; in der schliesslich erhaltenen gesättigten ätherischen Lösung müssen daher die beiden Säuren in der diesem Löslichkeitsverhältnisse entsprechenden Menge, das heisst wie $2.68 : 0.809 = 76.8$ pCt. Azelaïnsäure : 23.2 pCt. Korksäure enthalten sein.

3) Trennung durch fraktionirte Fällung mit Chlorcalcium.

9 g eines aus gleichen Molekulargewichten Korksäure und Azelaïn-säure bestehenden Gemenges wurde in Ammoniak gelöst und in drei gleichen Fraktionen durch Zusatz von der zur Fällung des dritten Theiles der Säuren nöthigen Menge Chlorcalcium gefällt. Dabei schied sich stets schon in der Kälte ein Theil des Calciumsalzes aus; dieses wurde abfiltrirt und das Filtrat erwärmt, wobei dann ein weiterer schwächerer Niederschlag erhalten wurde. Es zerfällt daher jede Fraktion in zwei Unterfraktionen, einen kalt und einen heiss gefällten Theil; im Ganzen waren aber sieben Fraktionen erhalten worden, da in der letzten Mutterlauge beträchtliche Mengen des Calciumsalzes gelöst bleiben. Die entstandenen Niederschläge wurden durch Salzsäure zersetzt und zeigten folgendes Verhalten:

I. Drittel.

1. Fällung { kalt 1.91 g, Schmp. 98—99° } krystallisirt aus heisser,
 { heiss 0.08 - - 100—101° } wässriger Lösung in kleinen perlmutterglänzenden
 Blättchen; die geschmolzene Masse erstarrt kugelig
 mit Höhlungen.

II. Drittel.

2. Fällung { kalt 1.70 g, Schmp. 95—96°, krystallisirt schwach perl-
 mutterglänzend und erstarrt kugelig mit weniger und
 kleineren Höhlungen.
 { heiss 0.39 g, Schmp. 115—116°, krystallisirt körnig und
 erstarrt porzellanartig mit einzelnen Nadeln.

III. Drittel.

3. Fällung { kalt 1,03 g, Schmp. 118—122°, krystallisirt körnig und
 erstarrt porzellanartig mit einzelnen Nadeln.
 Mutterlauge { heiss 0,47 g, Schmp. 132—133° } krystallisirt ebenso und
 2,75 - - 128—130° } erstarrt in breiteren strahligen Nadeln.

Die ersten Fällungen enthalten somit ein Gemenge von ungefähr 85 pCt. Azelaïn-säure mit 15 pCt. Korksäure, die mittleren ein solches von gleichen Theilen der beiden Säuren, die letzten endlich ein Gemenge von annähernd 55 pCt. Korksäure und 45 pCt. Azelaïn-säure; die Mutterlauge ein solches von 80 pCt. Korksäure und 20 pCt. Azelaïn-säure. Die Fällungen mit dem Schmelzpunkt unter 100° (1. Fällung kalt und heiss, 2. Fällung kalt) wurden vereinigt, aufs Neue in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Die sehr beträchtliche erste Fällung lieferte jetzt eine in schönen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 103—104° die

zweite eine ebenfalls noch sehr azelaänsäurereiche Säure vom Schmelzpunkt 98° , während aus der Mutterlauge ein korksäurereiches Gemenge vom Schmelzpt. $118-120^{\circ}$ abgeschieden wurde.

Es ergibt sich daraus, dass man wohl durch wiederholte fraktionirte Fällung mit Chlorcalcium die Azelaänsäure ganz rein, dagegen in Uebereinstimmung mit Schorlemmers Beobachtungen ganz reine Korksäure auf diese Weise nicht erhalten kann.

4) Trennung durch fraktionirte Fällung mit Manganchlorür.

9 g des gleichen, wie für die Kalksalzfällung verwendeten Säuregemenges wurde in Ammoniak gelöst, mit Manganchlorür in der Hitze fraktionirt gefällt, und der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Auf diese Weise wurde erhalten:

1 Fällung	0.50 g	Schmelzpt. $97-98^{\circ}$	} erstarrt in kugeligen Aggregaten mit grösseren Höhlungen.
2 -	1.82 g	- $95-96^{\circ}$	
3 -	2.07 g	- $102-103^{\circ}$	} erstarrt porzellanartig mit kleinen Höhlungen.
4 -	0.98 g	- $116-119^{\circ}$	

Mutterlauge 1.95 g Schmelzpt. 130° breite lange Nadeln.

Das Resultat ist somit dasselbe wie bei der fraktionirten Fällung mit Chlorcalcium.

5) Trennung durch fractionirte Krystallisation als Magnesiumsalz.

9 g des in heissem Wasser gelöste Säuregemenges aus gleichen Molekülen bestehend wurde mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, die Lösung bis zur Syrupdicke eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es ergab die

erste Krystallisation	2.05 g,	Schpt. $101-102^{\circ}$,	erstarrt fein blätterig krystallinisch
zweite	- 0.88 g,	- $103-104^{\circ}$,	erstarrt fein blätterig krystallinisch
Mutterlauge	4.11 g,	- $125-128^{\circ}$,	erstarrt in feinen Nadeln.

Hier zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass sich das bei der Fällung mit Chlorcalcium sowohl als mit Manganchlorür erhaltene Mittelprodukt vom Schmelzpt. 115° gar nicht gebildet hatte, sondern dass in der ersten Krystallisation schon eine sehr reine Azelaänsäure sich ausscheidet, während in der Mutterlauge eine ungefähr 80 procentige Korksäure bleibt. Vollständig rein aufs erste Mal wird zwar auch auf diesem Wege keine der beiden Säuren erhalten, wohl aber wird dadurch eine vollständige Trennung der beiden Säuren erreicht,

als bei der fraktionirten Fällung mit Chlorcalcium oder mit Manganchlorür.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass man weder durch Aetherbehandlung allein, noch durch fraktionirte Fällung allein, eine vollständige Trennung und Reingewinnung der beiden Säuren erzielt. Um dies zu erreichen, muss man daher die Aetherbehandlung vereinigen mit der fraktionirten Fällung als Calciumsalz, oder besser mit der Krystallisation des Magnesiumsalzes. Wir verfahren daher zur Reindarstellung der beiden Säuren aus dem bei der Oxydation der Fette erhaltenen, schwer löslichen rohen Säuregemenge wie folgt: Das schwerlösliche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oberflächlich gereinigte Säuregemenge wird geschmolzen, fein gepulvert und mit der zehnfachen Menge Aether ausgeschüttelt. Man erhält so durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens, in der ätherischen Lösung den grössten Theil der Azelaänsäure gemengt mit Korksäure, im ätherunlöslichen Rückstand eine Korksäure, die nur noch sehr wenig Azelaänsäure mehr enthält. Die ätherische Lösung wird abgedunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, mit kohlenaurer Magnesia neutralisirt und zum Syrup eingedampft und zur Krystallisation hingestellt, die ausgeschiedenen Krystalle von der zähen Mutterlauge abgesaugt, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Durch Zersetzen der so erhaltenen Krystalle durch Salzsäure resultirt eine schon sehr reine Azelaänsäure, während aus der Mutterlauge ein korksäurereiches Gemenge abgeschieden wird, das dann durch Aetherbehandlung weiter gereinigt wird.

Ueber weitere bei der Oxydation der Fette gebildete normale Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, α -Pimelinsäure und möglicherweise auch Glutarsäure, welche wir in den leichtlöslichen, nicht krystallisirbaren Mutterlaugen der Fettoxydation nachgewiesen haben, werden wir in Bälde weiter berichten.

Stuttgart, Mai 1881.

Chem. Laboratorium der technischen Hochschule.
