

Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren

von

Max Wechsler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Zur Trennung der flüchtigen fetten Säuren sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Liebig¹ hat die Methode der partiellen Sättigung und darauffolgenden Destillation in Anwendung gebracht, um Buttersäure von Isovaleriansäure, ferner um Essigsäure von einer oder der anderen dieser beiden Säuren zu trennen. Im ersteren Falle bleibt nach Liebig lediglich Valeriansäure als Salz im Destillationsrückstand, während Buttersäure abdestillirt; im zweiten Falle bleibt Essigsäure als Salz zurück, während die mit ihr gemengte Buttersäure oder Isovaleriansäure abdestillirt. Immer erhält man von zwei gemengten Säuren mindestens eine, sei es im Destillat, sei es im Rückstand, rein.

Liebig's Angabe in Bezug auf die Trennung der Buttersäure von der Isovaleriansäure wurde insoferne von Veiel² angefochten, als er in directem Widerspruche mit Liebig findet, dass nach theilweiser Sättigung der gemengten Säuren nicht Buttersäure, sondern Isovaleriansäure abdestillirt.

Fitz³ sieht von der partiellen Neutralisation ganz ab und sucht die Trennung von Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure durch blosse Destillation der Säuren mit Wasser zu er-

¹ A. 71, 355.

² A. 148, 163.

³ B. 11, 42.

reichen, wobei er beobachtet, dass zuerst Capronsäure, dann Buttersäure, zuletzt erst Essigsäure übergeht. Dieselbe Methode hat Hecht¹ zur Trennung flüchtiger Fettsäuren benützt und ähnliche Resultate wie Fitz erzielt.

Erlenmeyer und Hell² wandten zur Trennung flüchtiger fetter Säuren die fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber an und beobachteten, dass zuerst die Salze der Säuren mit höherem Moleculargewicht sich abscheiden.

Barré³ führte behufs Trennung die Säuren in ihre Äthyl-ester über und trennte diese durch fractionirte Destillation.

Auf die ungleiche Löslichkeit der Bariumsalze fetter Säuren in Alkohol hat Luck⁴ ein Trennungsverfahren gegründet.

Prof. Lieben hat das zuerst von Liebig angewandte Verfahren der partiellen Neutralisation und darauffolgenden Destillation oft in Anwendung gebracht und dabei beobachtet, dass die Trennung nicht so scharf ist, als Liebig angibt.

Meist wird man, wenn zwei Säuren zu trennen sind, nach einmaliger Anwendung des Verfahrens beide Säuren sowohl im Destillat, als im Rückstand auffinden, aber in der Weise vertheilt, dass die höhere Säure vorzugsweise im Destillate, die niedrigere als Salz im Rückstande enthalten ist. Modificirt man das Verfahren dahin, dass man von dem zu trennenden und vollständig neutralisirten Säuregemisch immer nur kleine Mengen Säure auf einmal freimacht und abdestillirt, oder was auf dasselbe hinauskommt, dass man dem Säuregemisch nur successive kleine Mengen Base zusetzt und die freigebliebene Säure abdestillirt, um sie dann wieder mit einer kleinen Menge Base zu destilliren, so kann man nach Lieben eine ziemlich befriedigende Trennung erreichen. Bei der ersten Operationsweise wird zuerst die höchste Säure frei gemacht und im Destillat gewonnen, dann die minder hoch zusammengesetzten, zuletzt die relativ niederste Säure. Bei dem zweiten Modus gewinnt man zunächst die niederste Säure, die als Salz im

¹ A. 209, 319.

² A. 160, 296.

³ Compt. rend. 68, 1222.

⁴ Zeitschr. für analyt. Chem., X.

Destillationsrückstand bleibt, um dann successive die nächst höheren Säuren zu gewinnen.¹

Prof. Lieben forderte mich auf, eine systematische Reihe von Versuchen anzustellen, um die von ihm gefundene Regel, dass bei theilweiser Neutralisation immer die relativ niedersten Säuren sich zuerst binden und als Salz im Destillationsrückstand bleiben, während die relativ höchsten Säuren als freie Säuren abdestilliren, auf ihre Allgemeingiltigkeit zu prüfen und zugleich den Widerspruch zwischen Liebig's und Veiel's Angaben bezüglich der Trennung von Buttersäure und Isovaleriansäure womöglich aufzuklären.

Die von mir verwendeten Säuren wurden vor ihrer Benützung durch fractionirte Sättigung und Destillation auf ihre Reinheit geprüft. Da sich dabei herausstellte, dass das Silber-salz der ersten und letzten Fraction stets dieselbe Zusammensetzung zeigte, war der Beweis für die Reinheit der Säuren erbracht.

In den folgenden Versuchen wurden immer zwei Säuren in äquimolecularem Verhältnisse gemengt und zwar verwendete ich ungefähr 10 g der einen Säure und die äquivalente Menge der anderen und setzte reichlich Wasser zu. Hierauf wurde Natronlösung hinzugefügt und zwar so viel als nöthig war, um vier Fünftel der gesammten Säure zu neutralisiren. Das Gemenge wurde dann destillirt und die Destillation so lange fortgesetzt, und zwar unter gleichzeitigem Wasserzusatz, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte (I. Fraction).

Hierauf wurden drei Fünftel des Säuregemenges durch Hinzufügung einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure wieder freigemacht und als Mittelfraction abdestillirt. Sobald die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte, wurde auch die dem letzten Fünftel entsprechende Menge Schwefelsäure hinzugefügt und auf diese Weise die letzte Fraction erhalten. Aus der ersten und letzten Fraction, die also dem ersten und letzten Fünftel der Gesamtsäure entsprechen, wurden durch Kochen mit kohlsaurem Silber Silbersalze dar-

¹ Ein Beispiel einer solchen Trennung von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure findet sich Monatsh. f. Ch., 1883, S. 62.

gestellt. Nur bei der Trennung von Essigsäure und Ameisensäure wurde die in der letzten Fraction enthaltene Ameisensäure durch Darstellung eines Bariumsalzes (statt des Silbersalzes) und durch eine Ameisensäurebestimmung nach Scala¹ nachgewiesen.

Die von mir ausgeführten Versuche ergaben nun, dass durch partielle Sättigung und Destillation schon bei fünf Fractionen in der ersten Fraction die eine, in der letzten Fraction die andere Säure nahezu rein erhalten werden kann.

I. Trennung eines Gemenges von Ameisensäure und Essigsäure.

Erste Fraction.

0·178 g Silbersalz lieferten 0·115 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
<u>64·60</u>	<u>C₂H₃O₂Ag</u>
	64·67

Letzte Fraction.

a) Bestimmung nach Scala.

Aus 20 *cm*³ des Destillates wurden 1·59 g Calomel erhalten, die 0·1554 g Ameisensäure entsprechen. Die Titration des Destillates ergab, dass dies 97·89% der in demselben enthaltenen Säure entspricht.

b) Darstellung eines Bariumsalzes.

0·4645 g Bariumsalz lieferten 0·475 g BaSO₄. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Moleculargewicht des erhaltenen Salzes mit 227, was dem Moleculargewichte des ameisensauren Bariums vollständig entspricht.

Demnach enthielt die erste Fraction nur Essigsäure, die letzte nur Ameisensäure.

¹ Gazz. chim. it., XX, 393.

II. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Propionsäure.

Erste Fraction.

0·124 g Silbersalz lieferten 0·0745 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
60·08	59·66

Letzte Fraction.

0·152 g Silbersalz lieferten 0·0975 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·14	64·67

Die erste Fraction enthielt lediglich Propionsäure, die letzte Essigsäure.

III. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure.

Erste Fraction.

0·307 g Silbersalz lieferten 0·171 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·70	55·38

Letzte Fraction.

0·138 g Silbersalz lieferten 0·088 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
63·77	64·67

Die erste Fraction enthielt lediglich Buttersäure, die letzte Essigsäure.

IV. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Isobuttersäure.

Erste Fraction.

0·146 g Silbersalz lieferten 0·081 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·47	55·38

Letzte Fraction.

0·1435 g Silbersalz lieferten 0·0925 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·45	64·67

Die erste Fraction enthielt lediglich Isobuttersäure, die letzte Essigsäure.

V. Trennung eines Gemenges von Propionsäure und Buttersäure.

Erste Fraction.

0·1695 g Silbersalz lieferten 0·0945 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·75	55·38

Letzte Fraction.

0·185 g Silbersalz lieferten 0·1095 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
59·18	59·66

Die erste Fraction enthielt lediglich Buttersäure, die letzte Propionsäure.

VI. Trennung eines Gemenges von Buttersäure und Isovaleriansäure.

Erste Fraction.

0·227 g Silbersalz lieferten 0·122 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_4H_7O_2Ag$	$C_5H_9O_2Ag$
53·74	55·38	51·67

Letzte Fraction.

0·2035 g Silbersalz lieferten 0·1095 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_4H_7O_2Ag$	$C_5H_9O_2Ag$
53·8	58·38	51·67

In diesem Falle, der, wie man sieht, ganz vereinzelt steht, ist also eine Trennung nicht gelungen und weicht mein Resultat sowohl von Liebig's, wie Veiel's Angabe ab.

VII. Trennung eines Gemenges von Buttersäure und Capronsäure.

Erste Fraction.

0·216 g Silbersalz lieferten 0·105 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
	$C_6H_{11}O_2Ag$
48·61	48·43

Letzte Fraction.

0·187 g Silbersalz lieferten 0·103 g Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·08	55·38

In der ersten Fraction war Capronsäure, in der letzten Buttersäure enthalten.

Sieht man von der einzigen bisher gefundenen Ausnahme, welche die Combination Buttersäure—Isovaleriansäure darbietet, ab, so liefern die vorstehend verzeichneten Versuchsergebnisse eine Bestätigung der von Prof. Lieben aufgefundenen Gesetzmässigkeit, dass nämlich bei der beschriebenen Art des Operirens die kohlenstoffreichere Säure in das erste, die kohlenstoffärmere Säure in das letzte Destillat übergeht.

Zum Schlusse bitte ich Herrn Prof. Lieben für die mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen zu wollen.
