

Bemerkungen über die Constitution der fetten Säuren und die Löslichkeit ihrer Salze

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

(Mit 5 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1894.)

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren habe ich in meinem Laboratorium einen Apparat aufgestellt, welcher gestattet, Salze mit Wasser bei einer constant gehaltenen Temperatur zu schütteln und der in erster Linie dazu bestimmt ist, Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.

Um sicher zu sein, dass beim Schütteln eine völlig gesättigte Lösung erzielt wird, wurde stets die Vorsicht gebraucht, bei derselben Temperatur zwei Schüttelungen vorzunehmen, bei deren einer von Salz und Wasser, bei der anderen von Salz und einer stärker gesättigten (meist bei höherer Temperatur gemachten) Lösung ausgegangen wurde. Im ersten Falle geht der mögliche Versuchsfehler dahin, dass zu wenig, im zweiten Falle, dass zu viel Salz in Lösung gefunden wird. Stimmen beide Versuche überein, so darf die Bestimmung für richtig gehalten werden.

Eine grössere Anzahl junger Chemiker¹ hat sich auf meine Aufforderung im Laufe der Zeit an solchen Bestimmungen, die sich vornehmlich auf Salze fetter Säuren bezogen, betheiligt,

¹ A. Raupenstrauch, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. 92, II. Abth., Juli 1885 und Monatshefte für Chemie (1885), S. 563. — S. N. Miczynski, Sitzungsber., Bd. 94, II. Abth., Juni 1886 und Monatshefte für Chemie (1886), S. 255. — E. v. Krasnicki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monatshefte für Chemie (1887), S. 595. — L. Sedlitzki, Sitzungsber., Bd. 96, II. Abth., Juli 1887 und Monatshefte für

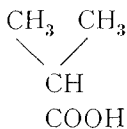
und wenn die Vielheit der Autoren auch ein Übelstand ist, so glaube ich bei der Gleichheit des angewandten Verfahrens doch annehmen zu dürfen, dass streng vergleichbare Resultate erzielt worden sind. Auf die Reindarstellung der Präparate wurde besondere Sorgfalt verwendet. Obgleich die Arbeiten einzeln schon veröffentlicht worden sind, dürfte eine kurze Besprechung der bisher erhaltenen Resultate vielleicht nicht ohne Nutzen sein. Zuvor aber mögen einige Bemerkungen über die chemische Constitution der fetten Säuren Platz finden, da zwischen ihr und der Löslichkeit der Salze ein, wenn auch nicht immer einfacher Zusammenhang besteht.

Die normalen fetten Säuren sind bekanntlich dadurch charakterisirt, dass sie einfache (nicht verzweigte) Kohlenstoffketten enthalten, so dass keines ihrer Kohlenstoffatome an mehr als zwei andere gebunden ist. Das erste Glied der Reihe, die Ameisensäure, nimmt, insofern ihr Carboxyl nicht an Kohlenstoff, sondern an Wasserstoff gebunden ist und sie nicht nur Säure, sondern zugleich Aldehyd ist, eine Sonderstellung ein, so dass sie mit den anderen Gliedern der Reihe nicht ganz vergleichbar ist. In sehr viel geringerem Grade kann aber auch bei dem zweiten Gliede der Reihe, der Essigsäure, noch von einer Sonderstellung die Rede sein, denn sie ist die einzige Säure, in der das Carboxyl an CH_3 statt an CH_2 gebunden ist. In dem Masse, als man in der homologen Reihe aufsteigt und je länger die Kette bereits ist, desto weniger wird der Einfluss

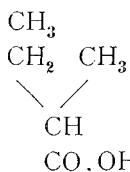
Chemie (1887). S. 563. — E. Fürth, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, April 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 308. — P. Keppich, Sitzungsber., Bd. 97, Abth. II. b, Juni 1888 und Monatshefte für Chemie (1888), S. 589. — E. Stiassny, Sitzungsber., Bd. 100, Abth. II. b, November 1891 und Monatshefte für Chemie (1891), S. 589. — A. Deszáthy, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, April 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 245. — V. Kulisch, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, October 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 559. — H. Landau, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, November 1893 und Monatshefte für Chemie (1893), S. 707. — J. König, Sitzungsber., Bd. 102, Abth. II. b, December 1893 und Monatshefte für Chemie (1894), S. 17. — In Raupenstrauch's Abhandlung als der ersten in der ganzen Reihe von Arbeiten findet sich der angewandte Apparat und das bei den Bestimmungen eingehaltene Verfahren beschrieben. Für kleine Modificationen des Verfahrens siehe Fürth, Monatshefte für Chemie (1888), S. 311 und Deszáthy, Monatshefte für Chemie (1893), S. 245.

eines neu eintretenden Kettengliedes CH_2 sich geltend machen, d. h. die Ähnlichkeit zwischen den höheren Gliedern der Reihe muss eine viel ausgesprochenere sein als die zwischen den niederen Gliedern, und die durch eine Verlängerung der Kette um CH_2 bedingte Veränderung der Eigenschaften wird bei den höheren Gliedern der Reihe gleichmässiger und constanter sein als bei den niederen.

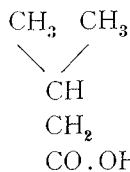
Ganz andere, viel weniger einfache Beziehungen ergeben sich bei Betrachtung der nicht normalen Säuren. Es ist meines Wissens bisher nicht hervorgehoben worden, dass sich dieselben nicht in einfache, der Normalreihe parallel laufende homologe Reihen einordnen lassen. Wenn man die höheren Homologen einer nicht normalen Säure aufsucht, so findet man, dass es für dieselbe Zusammensetzung mehr als eine mit der Säure, von der man ausgeht, homologe Säure gibt und dass die Zahl der homologen isomeren Säuren in dem Masse zunimmt, als man in der Reihe aufsteigt. Während man die Normalreihe graphisch durch eine einzige Linie ausdrücken kann, ist man gezwungen, das System der Homologen, die sich von einer mit Seitenkette versehenen Säure ableiten, durch einen von ihr als Wurzel aufsteigenden Baum darzustellen. Nehmen wir als Beispiele die nächsten Homologen, die sich von zwei der einfachsten nicht normalen Säuren, der Methyl-2-propansäure (Isobuttersäure) und der Dimethyl-2-propansäure (Trimethylelessigsäure) ableiten lassen, von denen die erste durch ein an 3C, die zweite durch ein an 4C gebundenes Kohlenstoffatom besonders charakterisirt ist.



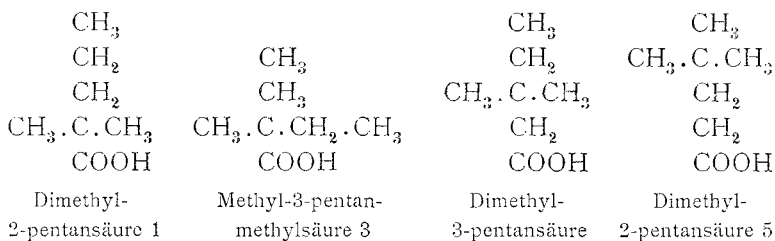
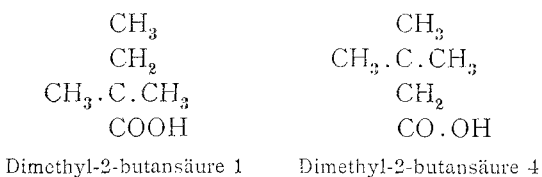
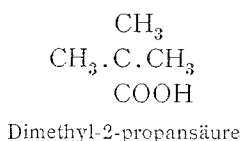
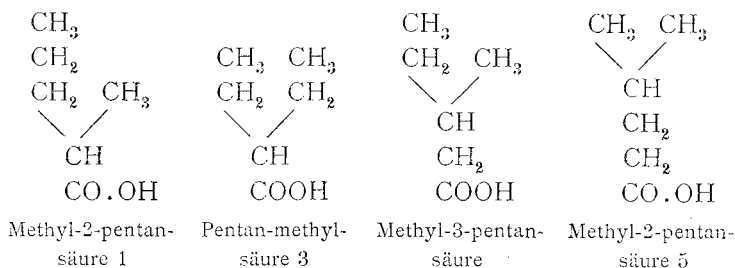
Methyl-2-Propansäure



Methyl-2-butansäure 1



Methyl-2-butansäure 4



Man sieht aus der vorstehenden Zusammenstellung, obgleich in dieselbe nur solche homologe Säuren aufgenommen worden sind, die noch eine gleichartige Constitution mit der Säure, von der man ausgeht, zeigen, dass z. B. der Isobuttersäure bei den Säuren zu C_5 bereits zwei, bei den Säuren zu C_6 bereits vier homologe Säuren entsprechen u. s. f., während der normalen Buttersäure nur eine Pentansäure, eine Hexansäure u. s. f. entspricht.

Eine aufmerksame Prüfung zeigt ferner, dass bei den vorstehend zusammengestellten Säuren die Homologie nicht genau von derselben Art ist wie in der Reihe der normalen Säuren. Es

liegt dies in der Natur der Sache, denn (wenn wir auch von Betrachtungen über die Lagerung der Atome im Raume absehen) bei letzteren wird durch Einfügung eines Kettengliedes CH_2 nur in der relativen Stellung der beiden Endglieder Methyl und Carboxyl eine Änderung herbeigeführt, während bei den Säuren mit Seitenkette dies zwar auch der Fall ist, ausserdem aber auch noch eine Änderung in der Stellung der Seitenkette relativ zum einen oder anderen Ende der Hauptkette Platz greift. In diesem Sinne könnte man behaupten, dass der Begriff der Homologie sich von den normalen Säuren auf die Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht übertragen lässt. Will man dies dennoch thun, so muss man wenigstens für letztere den Begriff der einfachen homologen Reihe aufgeben.

Die über normale und nicht normale Säuren im Vorstehenden angestellten Betrachtungen, die sich selbstverständlich auch auf Reihen anderer Körper anwenden lassen, sind für die Beurtheilung der mit Salzen fetter Säuren vorgenommenen Löslichkeitsbestimmungen von Bedeutung, denn es ergibt sich daraus, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit höchstens bei den Salzen der normalen Säuren zu erwarten ist. Bei den nicht normalen Säuren kann ein Zusammenhang zwischen ihrer Constitution und der Löslichkeit ihrer Salze wohl auch bestehen, doch kann er schlechterdings kein einfacher sein, weil nicht allein die Zahl der Kohlenstoffatome, sondern auch die Art ihrer Verkettung in Betracht kommt, und homologe Reihen von der Art der normalen Reihe sich aus den Säuren mit Seitenketten überhaupt nicht bilden lassen.

Den Gegenstand der hier zu besprechenden Untersuchungen bildeten Silber-, Calcium- und Baryumsalze, deren Löslichkeit zwischen 0° und 80° bestimmt wurde. Von diesen drei Salzen ist bei derselben fetten Säure stets und ausnahmslos das Silbersalz am schwersten, das Baryumsalz am leichtesten löslich. Diese Thatsache ist bemerkenswerth, weil bei anderen Säuregruppen sehr oft die Baryumsalze schwerer löslich sind als die Calciumsalze. Während ferner die Silber- und Calciumsalze gut krystallisiren, ist dies bei den Baryumsalzen sehr oft nicht der Fall, und besonders bei den nicht normalen fetten

Säuren musste auf Gewinnung eines krystallinischen Baryumsalzes und dessen Löslichkeitsbestimmung häufig verzichtet werden.

Silbersalze.

Dieselben bieten den besonderen Vortheil, dass sie krystallwasserfrei sind. Infolge dieses Umstandes sind diese Salze vergleichbarer unter einander, als es sonst der Fall wäre, und es mag wohl auch damit zusammenhängen, dass ihre Löslichkeitscurven einen einfachen Verlauf nehmen.

Zieht man zunächst die Silbersalze der normalen fetten Säuren von der Essigsäure (Äthansäure) bis zur Önanthylsäure (Heptansäure) in Betracht, so zeigt ein Blick auf Tafel I, dass hier ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Löslichkeit besteht. Mit zunehmendem Moleculargewicht werden die Silbersalze immer unlöslicher, und zwar gilt dies von allen Temperaturen zwischen 0° und 80° , bei denen man eine Vergleichung anstellt. Die Curven sind nicht parallel, ändern sich aber mit steigendem Moleculargewicht in dem Sinne, dass sie immer weniger steil ansteigen, so dass je grösser das Moleculargewicht ist, die Unterschiede der Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedenen Temperaturen immer kleiner werden. Daraus ergibt sich zugleich die praktisch nicht unwichtige Thatsache, dass für die Silbersalze zweier normaler fetter Säuren die Löslichkeitsdifferenz bei höheren Temperaturen stets grösser ist als bei niedrigeren.

Bemerkenswerth scheint mir ferner zu sein, dass die Pro-pionatcurve der Acetatcurve viel näher steht als der Butyratcurve, sowie dass der Unterschied zwischen der Hexanat- und der Heptanatcurve auffallend klein erscheint. Eine experimentelle Überprüfung wäre hier vielleicht wünschenswerth, ehe weitere Schlüsse gezogen werden.

Vergleicht man die Silbersalze der normalen fetten Säuren mit denen der isomeren nicht normalen Säuren, so beobachtet man im Allgemeinen für die letzteren eine grössere (meist sogar bedeutend grössere) Löslichkeit. Ob dem ein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt, ist jedoch zweifelhaft, denn abgesehen davon, dass das vorliegende Beobachtungsmaterial vielleicht noch nicht

ausreicht, einen solchen Schluss mit einiger Sicherheit zu begründen, muss eine bisher allerdings vereinzelt stehende Ausnahme von dieser Regel schon jetzt constatirt werden. Das Silbersalz der Methyl-2-Butansäure 4 (Isovaleriansäure) hat sich nämlich schwerer löslich gezeigt als das der Pentansäure (Norm. valeriansäure).

Die Löslichkeitscurven zwischen 0° und 80° der Silbersalze nicht normaler fetter Säuren, und zwar anschliesslich solcher, die nur einen Seitenzweig haben, also nur ein C enthalten, das an 3C, und keines, das an 4C gebunden ist, sind in Tafel II zusammengestellt. Man ersieht daraus, dass bei diesen Säuren die Löslichkeit der Salze sehr stark durch die Stellung der Seitenkette relativ zum Carboxyl einerseits, zum endständigen Methyl der Hauptkette andererseits beeinflusst wird. So ist z. B. das Silbersalz von Methyl-2-butansäure 1 sehr viel leichter löslich als das von Methyl-2-butansäure 4, das von Methyl-3-pentansäure viel leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 1 und dieses wieder leichter löslich als das von Methyl-2-pentansäure 5.

So weit bei dem geringen Umfang des vorliegenden experimentellen Materiales Generalisationen erlaubt sind, könnte man darauf hinweisen, dass die in Säuren enthaltene Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$ grössere Löslichkeit der Silbersalze mit sich bringt. So nimmt in Bezug auf Löslichkeit das methyläthyl-essigsäure (methyl-2-butansäure) Silber nicht seinen Platz zwischen dem dimethyl- und diäthyl-essigsäuren Silber, sondern ist bedeutend löslicher nicht nur als das diäthyl-, sondern auch als das dimethyl-essigsäure Silber. Gleicherweise ist das methyläthyl-3-propionsäure (methyl-3-pentansäure) Silber leichter löslich als das dimethyl-3-propionsäure (methyl-2-butansäure 4) Silber.

Diese Beobachtungen, welche mit den in der homologen Reihe der normalen Säuren erkannten Regelmässigkeiten, wonach mit steigendem Moleculargewicht die Löslichkeit abnimmt, im Widerspruch stehen, werden etwas leichter verständlich, wenn man sich der früher angestellten Betrachtungen erinnert, wonach es homologe Reihen von der Art der Normalreihe bei den Säuren mit Seitenketten nicht gibt.

Vergleicht man andererseits die Dimethyl- mit der Diäthyl- und Dipropylessigsäure,¹ so findet man für ihre Silbersalze ähnliche Relationen wie für die normalen Säuren, nämlich die Unlöslichkeit nimmt mit steigendem Moleculargewicht zu und die Curven werden immer weniger ansteigend. Dasselbe gilt für die Silbersalze der Methyl-2-propansäure (Isobuttersäure), Methyl-2-butansäure 4 (Isovaleriansäure) und Methyl-2-pentansäure 5 (Isocaproensäure), die relativ zu einander das normale Verhalten zeigen.

Baryumsalze.

Da sich die Untersuchung meist nur auf die Salze normaler Säuren erstreckt hat, so soll auch nur von diesen hier die Rede sein. Trotz der Ungleichheit im Krystallwassergehalt, die eine einfache Beziehung zwischen der chemischen Natur der Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze vielleicht hätte verweisen können, tritt uns in Taf. III eine solche Beziehung in unverkennbarer und nicht minder deutlicher Weise als bei den Silbersalzen der normalen Säuren entgegen. Gerade wie bei diesen wächst die Unlöslichkeit der Salze mit der Zunahme der Moleculargewichte. Scheinbar steht freilich die Löslichkeit des ameisensauren Baryums, die sich einigermaßen der des Butyrates nähert, mit dieser Regel im Widerspruch. Es scheint mir jedoch, dass dieser Widerspruch seine Bedeutung verliert, wenn man in Erwägung zieht, dass, wie schon eingangs besprochen, die Ameisensäure eine von der übrigen fetten Säuren wesentlich verschiedene Constitution besitzt.

Vom buttersauren Baryum angefangen haben die Löslichkeitscurven sehr ähnliche Gestalt, werden aber (wie bei den Silbersalzen) immer flacher und horizontaler, so dass der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit immer geringer wird. Bei etwa 30—40° zeigen sie ein Löslichkeitsminimum.

Die Curve des Acetates wendet im Gegensatze zu der des Butyrates ihre concave Seite der Abscisse zu, während die des Propionates in ihrer Gestaltung zwischen beiden steht. Im

¹ Die Curve des dipropylessigsauren Silbers wurde von Fürth (l. c.) nur unvollständig ermittelt und ist deshalb in Tafel II nicht aufgenommen.

Übrigen weichen die Curven des Acetates und Propionates (ähnlich wie bei den Silbersalzen) stärker von denen der höheren Säuren, die mit der Buttersäure beginnen, ab als diese unter einander, und steht die Propionatcurve der Curve des Acetates näher als der des Butyrates.

Calciumsalze.

Wenn wir die Salze der normalen Säuren (siehe Tafel IV) zunächst in Betracht ziehen, so zeigt sich, dass von der Propionsäure bis zur Önanthylsäure (Heptansäure) die Löslichkeitscurven der Calciumsalze einen ähnlichen Verlauf nehmen und zugleich immer flacher und horizontaler werden, ganz entsprechend den Beobachtungen an den Silber- und Baryumsalzen. Auch nimmt wie bei diesen Salzen die Löslichkeit vom Propionat angefangen mit steigendem Moleculargewicht ab.

Dass das ameisensaure Calcium nicht das leichtest lösliche Salz ist, sondern sich einigermassen dem buttersauren nähert, kann, wie schon früher besprochen wurde, kaum als Anomalie betrachtet werden. Wohl aber begegnen wir einer solchen bei Betrachtung der Löslichkeitscurven des Acetates und Propionates, da auffallenderweise das Propionat löslicher ist als das Acetat. Zwar verschwindet für den grössten Theil der beiden Curven diese Ausnahme, wenn man die Berechnungsweise ändert und statt die Gewichtstheile wasserfreies Salz anzugeben, die von 100 Theilen Wasser gelöst werden, vielmehr die Zahl der Salzmoleküle angibt, die von 100 Molekülen Wasser gelöst werden, eine Berechnungsweise, die praktischen Zwecken weniger entspricht, aber rationeller ist als die übliche. Aber wenn auch bei solcher Darstellung das propionsaure Calcium im Vergleich zum essigsauren Calcium zwischen 0° und 70° als das schwerer lösliche Salz erscheint, was den im Vorstehenden erkannten Gesetzmässigkeiten entspricht, so bleibt es doch auch dann in hohem Grade auffällig, dass die Löslichkeitscurve des Propionates nur wenig unter der des Acetates liegt, während sie durch einen weiten Zwischenraum von der des Butyrates getrennt ist.

Hier, scheint mir, macht sich die Sonderstellung der Essigsäure geltend, auf die schon in der Einleitung hingewiesen

wurde und die zwar viel weniger ausgesprochen ist als die der Ameisensäure, aber doch Ursache sein könnte, dass die essigsauren Salze minder löslich sind, als eigentlich nach ihrer Stellung in der homologen Reihe zu erwarten wäre. Auch bei den Silber- und Baryumsalzen wurde eine analoge Wahrnehmung gemacht. Ein Grund, warum diese Anomalie gerade bei den Calciumsalzen stärker hervortritt, lässt sich wohl nicht angeben, doch kann das niedrigere Atomgewicht des Calciums möglicherweise dafür von Bedeutung sein.

Vergleicht man die Calciumsalze der normalen Säuren mit denen der isomeren, nicht normalen, so findet man, dass die ersteren schwerer löslich sind, jedoch mit der Ausföhmung, dass das trimethylessigsäure Calcium, dessen Löslichkeitscurve in Tafel V, die nur Säuren mit einer Seitenkette umfasst, nicht aufgenommen ist, schwerer löslich ist als das normalvaleriansäure.

Unterwirft man die Calciumsalze der nicht normalen Säuren (mit nur einer Seitenkette) einer näheren Betrachtung (siehe Tafel V), so zeigen sich die Curven des diäthylessigsäuren und dipropylessigsäuren Calciums ungefähr parallel und das letztere Salz, wie zu erwarten, viel schwerer löslich als das erstere. Dagegen nimmt die Curve des dimethylessigsäuren Calciums einen ganz anderen, stark aufsteigenden, statt fallenden Verlauf.

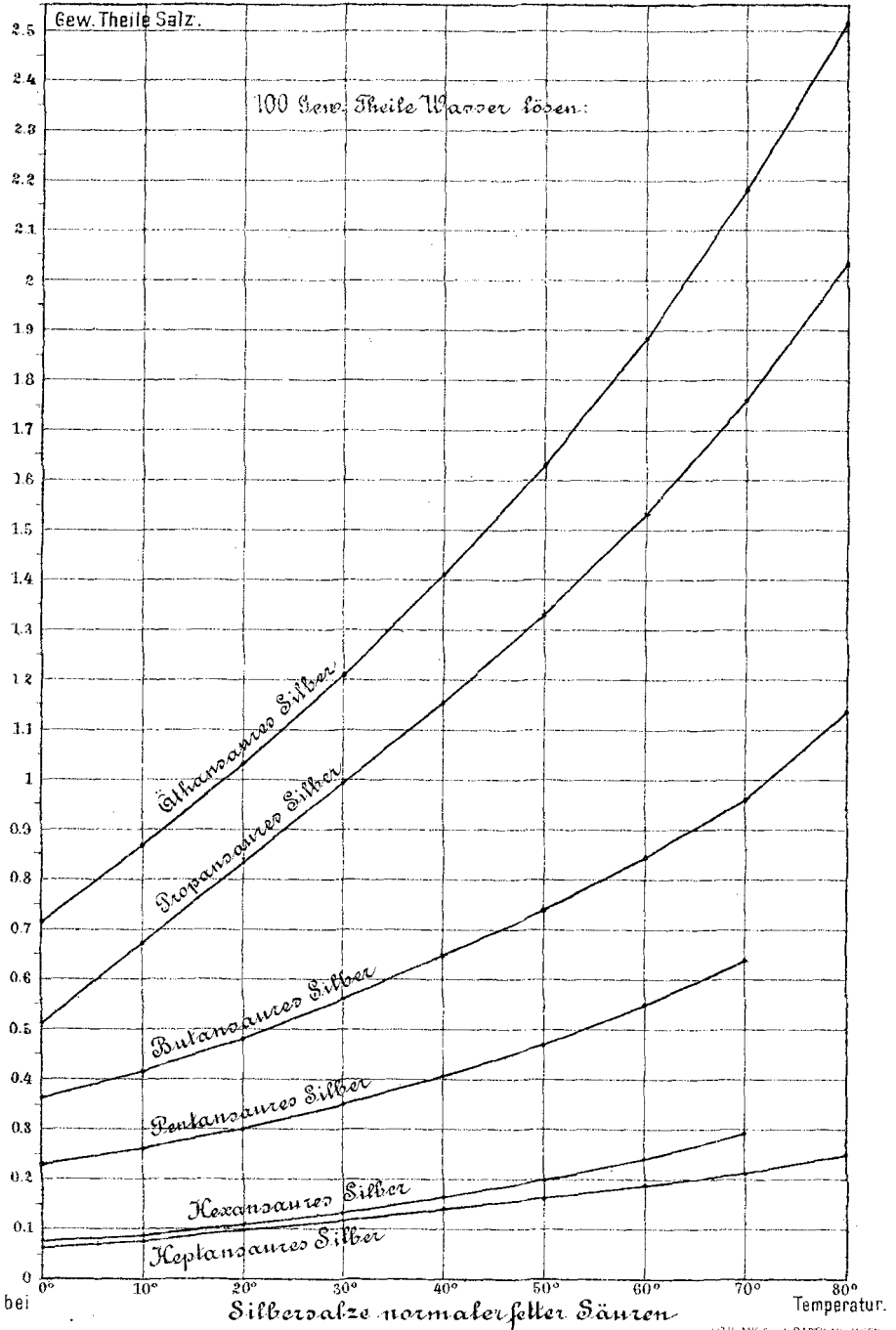
Das methyläthylessigsäure (methyl-2-butansäure) Calcium ist leichter löslich nicht nur als das diäthylessigsäure (pentanmethylsäure 3) Calcium, sondern auch als das dimethylessigsäure (methyl-2-propansäure) Calcium. Eine ähnliche Beobachtung ist bei den entsprechenden Silbersalzen gemacht worden.

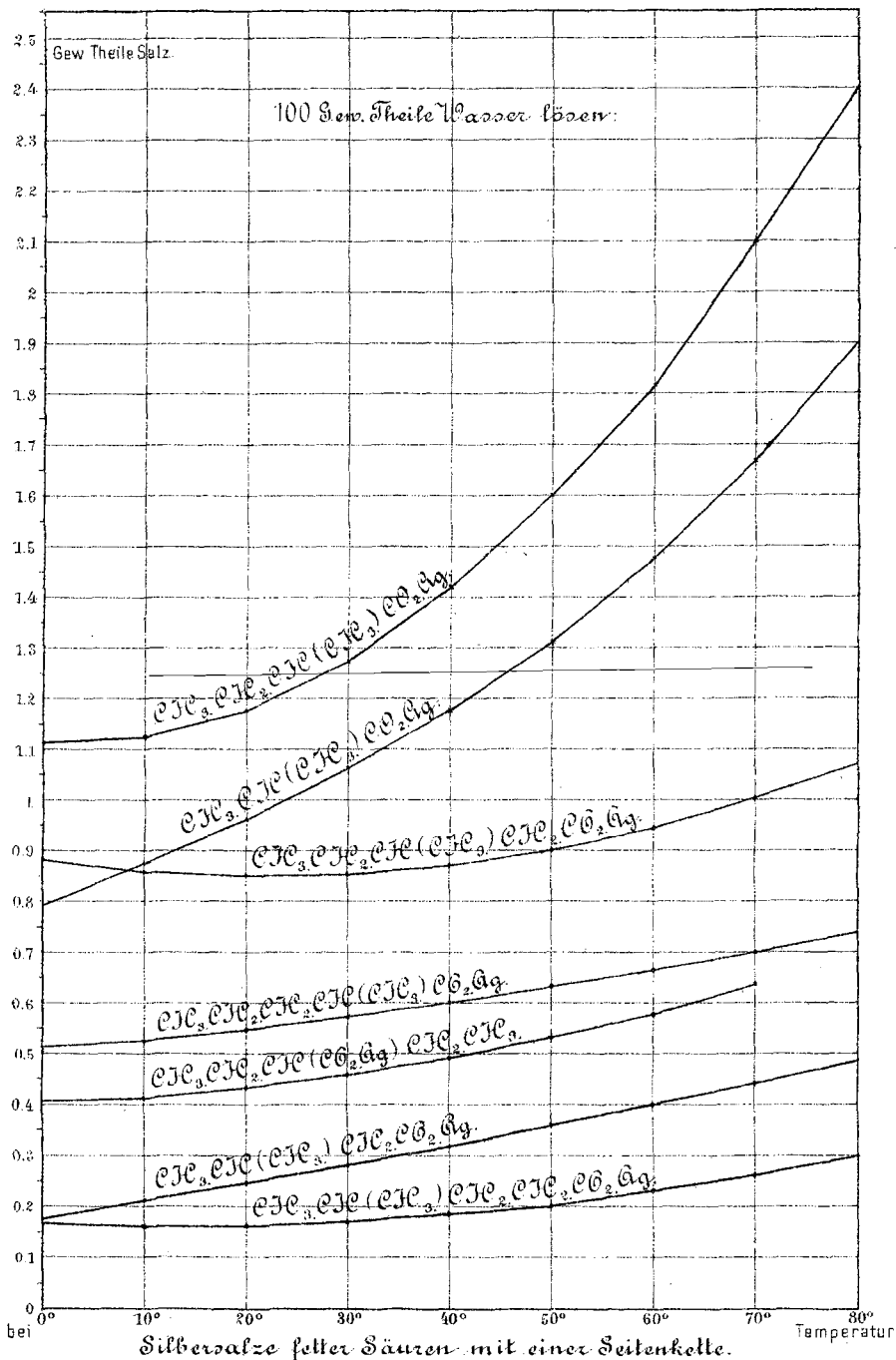
Ferner verfolgt die Löslichkeitscurve des methyläthylessigsäuren Calciums von 0° bis 40° eine ansteigende, von 40° bis 80° eine absteigende Richtung, während die Curve des dimethylessigsäuren Calciums von 0° bis 80° eine ansteigende, diejenige des diäthylessigsäuren Calciums von 0° bis 80° eine absteigende Richtung einhält. Interessant ist auch, dass das methyläthyl-3-propionsäure (methyl-3-pentansäure) Calcium eine dem methyläthylessigsäuren Calcium parallele Löslichkeitscurve mit einem Löslichkeitsmaximum bei 40° aufweist.

Das isocapronsäure Calcium ist schwerer löslich als das isovaleriansäure und dieses schwerer löslich als das isobutter-

saures Calcium, doch zeigt die Curve des isovaleriansauren Calciums eine andere Krümmung als die Curven der beiden anderen Salze.

Fasst man sämtliche in vorstehender Abhandlung besprochenen Resultate von Löslichkeitsbestimmungen zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass gesetzmässige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der fetten Säuren und der Löslichkeit ihrer Salze bestehen. Für die normalen Säuren ist diese Beziehung eine verhältnissmässig einfache, die namentlich bei Weglassung der ersten Glieder der homologen Reihe scharf hervortritt. Für die nicht normalen Säuren kann eine ähnlich einfache Beziehung aus Gründen, die schon in der Einleitung dargelegt sind, nicht erwartet werden, doch ist ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und chemischen Constitution der Säuren einerseits und der Löslichkeit ihrer Salze andererseits auch hier unverkennbar. Wenn erst ein grösseres Versuchsmaterial vorliegt, dürfte es wohl gelingen, diesen Zusammenhang schärfer zu präcisiren.





LITH. ANST. V. J. BARTH W. W. IN W. IEN

