

Über die Affinitätsgrößen gesättigter Fettsäuren

von

Jean Billitzer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1899.)

Es war von Interesse, die Affinitätsgrößen gesättigter Fettsäuren in einer Reihe von Isomeren zu bestimmen, um den Einfluss, welchen die Gruppierung der Atome im Moleküle auf Stärke und Verhalten der Säure ausübt, zu untersuchen.

Recht typische Beispiele für die Isomerie aliphatischer Säuren bieten die Valeriansäuren; und da sie überdies den Vorzug haben, der Synthese leicht zugänglich zu sein und sich sehr rein darstellen zu lassen, schien es angezeigt, die Untersuchungen mit ihnen zu beginnen.

Zur Bestimmung der Affinitätsgrößen wählte ich die Messung der Leitfähigkeiten, weil sie am genauesten ausgeführt werden kann, präzise Zahlen gibt und einen Rückschluss auf die Reinheit der verwendeten Säure ziehen lässt; zur Controlle wurde überdies bei den Valeriansäuren die Invers- α -D-Des Zuckers gemessen.

I. Valeriansäuren.

- a) Normale Valeriansäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt und durch das Calciumsalz gereinigt. Der Siedepunkt zeichnete sich durch besondere Constanz aus und ergab sich zu 186° . Das specifische Gewicht der Säure bei 25° war 0.9379.

- b) Isovaleriansäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt; ausserdem wurde noch käufliche Isovaleriansäure geprüft. Der Siedepunkt war constant 176° , das spezifische Gewicht bei 25° $0\cdot926$.
- c) Methyläthyllessigsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{COOH}$ wurde ebenfalls durch die Malonsäureestersynthese gewonnen; der Siedepunkt war 177° , das spezifische Gewicht bei 25° $0\cdot9433$.
- d) Trimethyllessigsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{COOH}$ wurde schon früher

von Herrn Dr. C. Pomeranz untersucht¹ und sowohl durch die Oxydation des Pinacolins, als durch Verseifung des tertiären Butylcyanides gewonnen.

Erkennung der Säuren.

Es war zu erwarten, dass die Anilide der genannten Säuren scharfe Schmelzpunkte und hiermit ein vorzügliches Mittel zur Unterscheidung der Säuren an die Hand geben würden. Bei der Ausführung der Versuche zeigte es sich jedoch, dass dieselben mindestens ein zwölf- bis vierzehnmaliges Umkrystallisiren erfordern, bis sie die gewünschte Reinheit aufweisen. Charakteristisch bleibt es jedoch für die Isovaleriansäure, dass ihr Anilid in alkoholischer Lösung auf Wasserzusatz sofort in weissen Krystallen ausfällt, während die Anilide der normalen Valeriansäure und der Methyläthyllessigsäure sich in braunen öligen Tropfen abscheiden, die erst nach stundenlangem Stehen oder heftigem Schütteln zu einem Krystallbrei erstarren, weshalb es sich empfiehlt, die letzteren aus Petroläther umzukrystallisiren. Die Anilide werden durch einfaches Erhitzen im Ölbad unter Rückfluss erhalten.

Leitfähigkeiten der Valeriansäuren.

Ist l die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, μ , die moleculare Leitfähigkeit derselben ($= \nu \cdot l$, wo ν das Volumen des Lösungsmittels in Litern auf ein Grammmolekül ausdrückt).

¹ Monatshefte für Chemie, 1897.

μ_ν der Grenzwert der molecularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so lässt sich nach dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz für binäre Elektrolyte die Relation aufstellen:

$$\nu \cdot \frac{\mu_\nu (\mu_\infty - \mu_\nu)}{\mu_\nu^2} = c;$$

drückt man hier die moleculare Leitfähigkeit in Bruchtheilen des Grenzwertes aus $m = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$ und setzt für c den reciproken Werth $\frac{1}{c} = k$, so gelangt man zu der Ostwald'schen Gleichung

$k = \frac{m^2}{(1-m)\nu}$, wo k (die Dissociationsconstante) die Affinitätsgrösse direct anzeigt und ein vorzügliches Mittel an die Hand gibt, die Stärken verschiedener Säuren zu vergleichen.

Bei der Ausführung der Messungen tauchte das Widerstandsgefäss in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch einen Thermostaten und eine Rührvorrichtung constant und gleichmässig auf 25° gehalten wurde.

Das zum Herstellen und Verdünnen der Lösung benützte Wasser hatte die Leitfähigkeit 2.4×10^{-6} .

Jede Säure wurde kurz vor dem Gebrauche frisch destillirt, die Messkolben und das Widerstandsgefäss ausgedämpft.

Die folgenden Tabellen stellen das Verhalten der verschiedenen Valeriansäuren dar. In der ersten Columnne werden die Verdünnungen angegeben (Liter H₂O auf ein Gramm-molekül), in der zweiten die molecularen Leitfähigkeiten, in der dritten wird die Dissociationsconstante angeführt.

Tabelle I.
Normale Valeriansäure.

$$\mu_\infty = 354.$$

ν	μ	100 k
32	7.69	0.00161
64	11.166	0.00160
128	15.91	0.00162
256	22.33	0.00161
512	31.37	0.00161
1024	42.57	0.00161
		<hr/>
		$k = 0.00161$

Die besondere Reinheit der verwendeten Säure ergibt sich schon aus der Gleichheit der Constanten.

Tabelle 2.

Isovaleriansäure.

$$\mu_{\infty} = 354.$$

ν	μ	$100 k$
32	8·27	0·00174
64	11·696	0·00174
128	16·32	0·00174
256	23·35	0·00172
512	32·07	0·00172
1024	44·09	0·00172
		<hr/>
		$k = 0·00173$

Die Isovaleriansäure ist deutlich stärker als die normale; die Constanten verhalten sich wie 1·06855 : 1.

Tabelle 3.

Methyläthyllessigsäure.

ν	μ	$100 k$
32	8·14	0·00169
64	11·488	0·00169
128	16·036	0·00169
256	22·3	0·00167
512	31·24	0·00167
1024	43·35	0·00167
		<hr/>
		$k = 0·00168$

Die Methyläthyllessigsäure nimmt die Mitte zwischen den beiden ersten Säuren ein.

Tabelle 4.
Trimethyllessigsäure.¹

$$\mu_{\infty} = 354.$$

ν	μ	100 k
32	6·22	0·000986
64	8·40	0·000907
128	12·35	0·000987
256	17·13	0·000961
512	23·8	0·000948
1024	32·90	0·000929
		$k = 0·000978$

Die Säure leitet nur halb so gut wie die normale Valeriansäure.

Das Verhältniss der Constanten der Valeriansäuren ist:

Normale Valeriansäure	1
Isovaleriansäure	1·06855
Methyläthyllessigsäure	1·0435
Trimethyllessigsäure	0·58215

Beim ersten Anblicke der Constanten sucht man vergeblich nach einer Regelmässigkeit; weder die Höhe der Siedepunkte, noch die Grösse des specifischen Volumens erklären das Verhältniss der Säuren, welches wohl schwerlich nach den Constitutionsformeln erwartet worden wäre.

Tabelle 5.

	Normale Valeriansäure	Isovaleriansäure	Methyläthyllessigsäure	Trimethyllessigsäure
Siedepunkt	186°	176°	177°	164°
Löslichkeit bei 25° . . .	1 : 23·8	1 : 19·6	1 : 20·4	1 : 43·2
Specifisches Gewicht 25°	0·9379	0·926	0·9433	50° 0·905
Specifisches Volumen 25°	108·77	110·1	108·14	50° 111·5

¹ Die Zahlen entnehme ich der oberwähnten Arbeit des Herrn Dr. Pomeranz.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden die Säuren bei 25° mehrmals mit Wasser gut durchgeschüttelt, in das Wasserbad zurückgestellt, bis sich die Schichten wieder trennten, schliesslich der Säuregehalt durch Titration mit fünftelnormaler Oxalsäure bestimmt.

Es war zu erwarten, dass die Löslichkeit der Leitfähigkeit entsprechen würde, aber diese Thatsache trug nichts zum Verständnisse der Zahlen bei; viel wichtiger schien es mir, eine Gesetzmässigkeit aus dem Verhältnisse der specifischen Volumina abzuleiten zu suchen.

Es wurde daher auch das specifische Volumen der Säuren in Lösung gemessen und erwies sich als:

	Specifisches Gewicht, viertelnormale Lösung	Specifisches Volumen
Normale Valeriansäure	1·00053	101·946
Isovaleriansäure	1·00014	101·986
Methyläthyllessigsäure	1·00049	101·95

(Das specifische Volumen der Trimethyllessigsäure wurde nicht in Betracht gezogen, weil es bei der Versuchstemperatur nicht charakteristisch sein kann.)

Nach diesen Zahlen würde man aber erwarten, dass die Leitfähigkeit der Methyläthyllessigsäure derjenigen der normalen Valeriansäure nahezu gleich sein müsste. Um zu beweisen, dass dies nicht der Fall ist, wurden beide Säuren gemischt und ergaben die Zahlen:

Tabelle 6.

Normale Valeriansäure+Methyläthyllessigsäure.

γ	μ	100 k
32	7·9	0·0016
64	10·0	0·00154
128	15·3	0·00152

u. s. w.

Auffällig musste es auch erscheinen, dass die Isovaleriansäure den Strom besser leitete als die normale, wo frühere

Messungen ergeben hatten, dass normale Buttersäure besser leitet als Isobuttersäure. Es wurden daher die Messungen wiederholt ausgeführt und ein Stützpunkt in der Zuckerinversion gesucht; dieselbe ergab.

Tabelle 7.

Zuckerinversion der normalen Valeriansäure in viertelnormaler Lösung bei 100°.

t	w	$b-x$	c
30'	7.40	11.54	0.0468
60	3.54	7.64	0.0472
90	1.75	5.87	0.0472
120	-0.75	3.38	0.0471
180	-0.53	1.48	0.0475

wo t die Zeit, x den in der Zeit t invertirten Zucker, b die gesammte Rohrzuckermenge zu Anfang ($t = 0$) bedeutet. Es ist dann

$$\frac{dx}{dt} = c \cdot a(b-x),$$

worin a die Concentration der Säure ($= \frac{1}{v}$) ist, deren Integration

$$\frac{\log b - \log(b-x)}{at} = c$$

gibt.

Es wurden immer zwei Säuren gleichzeitig untersucht, während in einem dritten Kolben Rohrzuckerlösung, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, gleichzeitig erhitzt wurde; die Zahlen wurden immer auf diese Rohrzuckerlösung bezogen, um ein Ansteigen der Constanten, welches durch theilweise Verdunstung verursacht wird, zu corrigiren.

Tabelle 8.

Zuckerinversion der Isovaleriansäure bei 100°

t	w	$b-x$	c
30	6·7	10·83	0·0541
60	2·6	6·71	0·0548
90	0·17	4·28	0·0540
120	-1·43	2·68	0·0538
180	-2·75	1·31	0·0544

Das Verhältniss der Constanten ist der Leitfähigkeit durchaus proportional; desgleichen bei den zwei anderen Säuren.

Tabelle 9.

Zuckerinversion der Methyläthyllessigsäure bei 100°.

t	w	$b-x$	c
30	7·2	11·55	0·0508
60	3·1	7·4	0·0514
90	0·6	4·6	0·0521
180	-2·7	1·3	0·0506

Tabelle 10.

Zuckerinversion der Trimethyllessigsäure bei 100.

t	w	$b-x$	c
30	9·8	13·77	0·0304
60	6·75	10·76	0·0295
90	3·9	7·9	0·0316
180	-0·4	3·6	0·0311

Um die Analogie deutlich hervortreten zu lassen, lasse ich die Verhältnisse der Dissociations- und Inversionskonstanten folgen.

	Dissociations- constante	Inversions- constante
Normale Valeriansäure....	1	1
Isovaleriansäure	1·06855	1·15
Methyläthyllessigsäure	1·0435	1·08
Trimethyllessigsäure	0·58215	0·65

Nachdem hiemit die Affinitätsgrößen der Valeriansäuren festgestellt waren, ging ich daran, homologe Säuren zu untersuchen, um zu ermitteln, ob analoge Constitutionsverhältnisse analoge Änderungen der Dissociationskonstanten nach sich ziehen.

II. Buttersäuren.

- a) Normale Buttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Es wurde käufliche Buttersäure verwendet und vor jeder Messung frisch destillirt.
- b) Isobuttersäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ wurde aus Isobutyraldehyd dargestellt, der zu seiner Reinigung erst polymerisirt wurde. An der käuflichen Isobuttersäure wurden vergleichsweise Messungen angestellt.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit der normalen Buttersäure.

$$\mu_{\infty} = 356.$$

	μ	100 k
32	7·7	0·00149
64	11·3	0·00155
128	15·45	0·00154
256	22·04	0·00155
512	30·6	0·00157
1024	42·2	0·00156

$$k = 0·00154$$

Tabelle 12.

Leitfähigkeit der Isobuttersäure.

ν	μ	100 k
32	7·9	0·00157
64	11·23	0·00160
128	15·95	0·00164
256	22·285	0·00163
512	31·15	0·00164
1024	43·6	0·00165
		$k = 0·00162^*$

Verhältniss der Dissociationsconstanten.

Normale	Iso-
Buttersäure 1	-Buttersäure 1·052
Valeriansäure 1	-Valeriansäure 1·0685

Die spezifischen Volumina der Buttersäure und Isobuttersäure bei 25°: 89:91.

III. Capronsäuren.

a) Normale Capronsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; verwendet wurde käufliche Capronsäure und vor jeder Messung frisch destillirt.

b) Diäthylelessigsäure¹ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \end{matrix}$ wurde nach der Malonsäureestersynthese dargestellt, die Reinheit durch Bestimmung des Ca-Gehaltes des Kalksalzes festgestellt.

c) Dimethyläthylelessigsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ wurde von Herrn Dr. Pomeranz dargestellt.

¹ Herr Dr. Franke hatte die Liebenswürdigkeit, mir diese von ihm dargestellte Säure zu überlassen, wofür ich ihm hierorts meinen wärmsten Dank ausspreche.

Tabelle 13.

Leitfähigkeit der normalen Capronsäure.

$$\mu_{\infty} = 352.$$

ν	μ	$100 k$
32	7·5	0·00145
64	10·65	0·00145
128	14·93	0·00147
256	21·05	0·00148
512	29·33	0·00148
1024	40·23	0·00144
		<hr/>
		$k = 0·00146$

Tabelle 14.

Leitfähigkeit der Isobutylessigsäure.

ν	μ	$100 k$
32	7·75	0·00155
64	10·7	0·00151
128	15·01	0·00151
256	21·22	0·00155
512	29·73	0·00152
1024	41·65	0·00155
		<hr/>
		$k = 0·00153$

Tabelle 15.

Leitfähigkeit der Diäthyllessigsäure.

ν	μ	$100 k$
32	8·86	0·00203
64	12·73	0·00217
128	17·525	0·00203
256	24·067	0·00196
512	33·73	0·00198
1024	46·94	0·00201
		<hr/>
		$k = 0·00203$

Tabelle 16.
Leitfähigkeit der Äthylidimethylelessigsäure.

ν	μ	100 k
32	6·09	0·000952
64	8·6	0·000958
128	11·63	0·000957
256	17·01	0·000957
512	24·05	0·000978
1024	33·77	0·000978
		$k = 0·000957$

Wir beobachteten auch hier proportionale Änderung der Dissociationconstanten mit dem Wechsel der Gruppierung im Moleküle.

Stellen wir die Ergebnisse zusammen, so finden wir:

Tabelle 17.

Säuren				
	$-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$	$>\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$>\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\equiv\text{C}\cdot\text{COOH}$
Normale Buttersäure	1	—	—	—
Isobuttersäure ...	—	1·052	—	—
Normale Valeriansäure	1	—	—	—
Isovaleriansäure .	—	—	1·0685	—
Methyläthylelessigsäure	—	1·0435	—	—
Trimethylelessigsäure	—	—	—	0·58215
Normale Capronsäure	1	—	—	—
Isobutylelessigsäure	—	—	1·05	—
Diäthylelessigsäure	—	1·39	—	—
Dimethyläthylelessigsäure	—	—	—	0·656

Es wurde schon früher erwähnt, dass man aus der Höhe der Siedepunkte keinen Schluss auf die Leitfähigkeit einer Säure ziehen kann. Man könnte erwarten, dass Säuren mit grossem spezifischen Volumen wegen der grösseren Reibung, die ihre Ionen beim Durchwandern der Flüssigkeit erfahren, dem Strome einen grösseren Widerstand entgegen setzen; doch scheint dies ein verschwindend kleiner Factor zu sein, zumal bei Säuren, deren spezifische Volumina einander so nahe stehen wie bei den hier untersuchten. Die Annahme, dass ein grosses spezifisches Volumen die Leitfähigkeit begünstige, weil die entgegengesetzten Pole damit weiter von einander abstehen und eine geringe Anziehung zu überwinden ist, gibt auch keine befriedigende Lösung.

Betrachten wir die letzte Tabelle, so scheint es fast, als würde die Leitfähigkeit einer Säure (in Reihen von Isomeren) durch die Annäherung der Wasserstoffatome zur Carboxylgruppe begünstigt.

Die geringste Leitfähigkeit weisen die Säuren auf, bei denen das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff trägt; die grösste Säuren vom Typus der Isovaleriansäure, während die normalen Säuren den Isosäuren ziemlich nahe stehen und die Mitte zwischen beiden Typen einnehmen.

Ob diese Regelmässigkeit eine durchgehende ist, muss erst durch eine Reihe neuer Messungen festgestellt werden, die ich in nächster Zeit folgen lassen werde.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Dr. Pomeranz für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.
