

## Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Säuren und Salze der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Von **Zygmunt Napoleon Mieczyński.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1886.)

Vor Jahresfrist hat Raupenstrauch im hiesigen Laboratorium Untersuchungen über die Löslichkeit mehrerer Salze veröffentlicht und die dabei angewandte Methode beschrieben.<sup>1</sup>

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, mit Anwendung desselben Verfahrens die Löslichkeitsverhältnisse einiger Säuren der Oxalsäurereihe, sowie ihrer Salze zu untersuchen. Es sei mir gestattet, ihm für die Unterstützung, die er meiner Arbeit zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zur Controle dafür, dass die Lösungen vollkommen gesättigt, aber doch nicht übersättigt waren, wurden die Bestimmungen stets sowohl nach der Erwärmungs- als nach der Abkühlungsmethode ausgeführt. Auch will ich erwähnen, dass bei einigen sehr schwer löslichen Salzen 1—1½ständiges Schütteln sich als unzureichend, und vielmehr zweistündiges Schütteln als nothwendig für Herstellung einer gesättigten Lösung erwies.

Als Löslichkeitszahlen sind die Mengen des auf 100 Theile Wasser entfallenden wasserfreien Salzes angegeben. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

### Oxalsäure.

Über die Löslichkeit dieser Säure finden sich in der Literatur Angaben, die sich theils auf krystallisirte, theils auf wasser-

<sup>1</sup> Monatsh. f. Ch. (1885.) p. 563.

freie Säure beziehen. Nichols<sup>1</sup> gibt an, dass sich ein Theil kry-  
stallisirter Säure bei 14·5° in 10·46 Theilen Wasser löst.

In der Tabelle I habe ich die Resultate von Alluard<sup>2</sup>,  
welche sich auf wasserfreie Säure beziehen, angegeben.

Tabelle I.

Temperatur	Löslichkeitszahlen nach Alluard
0	3·6
10	5·3
20	10·2
30	15·9
40	22·8
50	32·1
60	44·5
70	63·5
80	97·8
90	120·0

Für die Bestimmungen wurde eine Säure, die einigemal  
aus absolutem Alcohol und dann zweimal aus heissem Wasser  
umkrystallisirt war, verwendet.

Von der gesättigten Lösung habe ich zur Bestimmung der  
darin enthaltenen Säure einige Gramme in ein breites, etwa  
25 Ccm. fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem  
gut eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des  
von Raupentrauch angegebenen Filtrirapparates, abfiltrirt.

Die Bestimmung des Gehaltes der geschüttelten Lösung an  
Säure geschah durch Titriren mit Kalilauge und Phenolphthalëin  
als Indicator. Was die Concentration der Titrirflüssigkeiten an-  
belangt, so waren es Zehntel-Normallösungen von Kalilauge und  
Salzsäure. Zur Stellung der Titerflüssigkeiten habe ich immer  
ausgekochtes destillirtes Wasser verwendet, um sicher zu sein,

<sup>1</sup> Jahresb. ii. d. Fortschr. d. Chem. p. 645. 1870.

<sup>2</sup> Compt. rend. 59. 500.

dass es keine Spur von freier Kohlensäure enthalte, da die Anwesenheit derselben, bei Benützung von Phenolphthalëin auf die Genauigkeit der Bestimmung nicht unbedeutenden Einfluss ausübt.

Die Tabelle II enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit der Oxalsäure.

Tabelle II.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	3·502	3·508	0·5	3·543*	3·543
11·5	5·921)	5·946	11·9	6·055)	6·056*
11·5	5·961)		11·9	6·057)	
24·5	10·765	10·770	24·8	10·910	10·916
31·6	14·866	14·774	31·8	14·871	14·903
33·2	15·687	15·841	34·6	16·389	16·829
42·1	23·063	23·056	42·4	23·400	23·340
51·9	33·790	33·895	50·8	32·510*	32·510
66·4	56·600	56·714	67·3	58·240	58·433
70·2	63·976	64·235	71·7	67·397*	67·397

Um zu erfahren, ob die Resultate nach beiden Methoden miteinander übereinstimmen, habe ich aus einigen mit \* bezeichneten Zahlen der Abkühlungsmethode für die Löslichkeit der Oxalsäure folgende Formel berechnet:

$$S = 3\cdot543 + 0\cdot1759016(t - 0\cdot5) + 0\cdot002721258(t - 0\cdot5)^2 + 0\cdot0001039899(t - 0\cdot5)^3.$$

Mit dieser Formel sind die in der 3. und 6. Spalte angeführten Zahlen berechnet.

Aus der Tabelle II geht hervor, dass die gefundenen Zahlen den mit der angegebenen Formel berechneten nahe kommen.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit der Oxalsäure folgende:

Tabelle III.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	3·456	
10	5·549	0·2093
20	8·779	0·3230
30	13·770	0·4991
40	21·146	0·7376
50	31·531	1·0385
60	45·548	1·4017
70	63·822	1·8274

Diese Zahlen stimmen im Grossen und Ganzen mit den von Alluard in der Tabelle I angegebenen ziemlich gut überein.

Die construirte Löslichkeitscurve für die Oxalsäure zeigt eine mit der Temperatur rapid aufsteigende krumme Linie.

### Malonsäure.

Die Löslichkeit dieser zweibasischen Säure wurde bis jetzt nicht näher bestimmt; man bezeichnete sie nur als sehr leicht löslich, was auch in Wirklichkeit der Fall ist. Ich bediente mich einer über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure, die vollkommen geruchlos war, und den Schmelzpunkt bei 132° zeigte.

Zunächst beabsichtigte ich die geschüttelten und abfiltrirten Lösungen bei der Malonsäure, sowie auch bei der Bernsteinsäure auf dem Wasserbade einzudampfen, nach dem Trocknen im Wassertrockenkasten abzuwägen und als freie Säure zu bestimmen. Es haben aber die angestellten Versuche bald gezeigt, dass man auf diese Weise ungenaue Resultate erhält, weil die oben genannten Säuren mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Aus diesem Anlasse kehrte ich auch hier zu dem Titrirverfahren mittelst Kalilauge und Phenolphthalëin zurück.

Wegen der allzugrossen Löslichkeit der Malonsäure habe ich meine Untersuchungen auf 0° und gewöhnliche Temperatur beschränkt.

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode		Abkühlungsmethode	
Temp.	Gefunden	Temp.	Gefunden
1·0	108·31	1·0	109·10
16·1	138·11	15·8	137·50

### Malonsaures Calcium.

Was die Löslichkeitsverhältnisse der Calcium- und Baryumsalze der Malonsäure, Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure anbelangt, so habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angaben gefunden; man bezeichnete sie als schwer lösliche.

Das malonsaure Calcium stellte ich nach der von Finkelslein angegebenen Methode dar.<sup>1</sup>

Eine mit Ammoniak gesättigte Malonsäurelösung wurde mit Chlorcalciumlösung versetzt, wobei sofort ein gelatinöser Niederschlag entstand. Den Niederschlag habe ich einige Male mit destillirtem Wasser gewaschen und dann allmählig mit viel kochendem Wasser in Lösung gebracht. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in seidenglänzenden kleinen Nadelchen aus.

Zur Analyse wurden die Kryställchen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein solches getrocknetes Salz enthält vier Moleküle Wasser. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

- I. Analyse: 0·6082 Grm. des Salzes gaben 0·3884 Grm. Ca SO<sub>4</sub>.
- II. Analyse: 0·9022 Grm. des Salzes gaben 0·5826 Grm. Ca SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden	Berechnet für Ca C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub> O
	I	II
Calcium . . . . .	18·78	18·99
		18·69

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 343.

Die Bestimmung der Salzmenge in der Lösung geschah in der Weise, dass letztere in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade, unter gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln abgedampft wurde. Der Salztückstand wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand schwach gegläht. Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Für die Löslichkeit des malonsauren Calciums habe ich aus den mit \* bezeichneten Zahlen der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode folgende Formel berechnet:

$$S = 0.2897 + 0.004235441 \cdot t - 0.00002335103 \cdot t^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle V stimmen mit den durch Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der dritten Decimale überein.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.0	0.2897*	0.2897	0.2	0.2983	0.2905
19.1	0.3632	0.3621	20.1	0.3672	0.3654
30.0	0.3948	0.3957	31.6	0.3993	0.4002
40.4	0.4217	0.4227	41.0	0.4241*	0.4241
54.1	0.4503	0.4505	54.9	0.4529	0.4518
63.4	0.4627	0.4644	64.1	0.4654	0.4652
72.1	0.4745	0.4737	72.0	0.4736*	0.4736

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Calciums folgende:

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·2397	0·00100
10·0	0·3297	0·00354
20·0	0·3651	0·00306
30·0	0·3957	0·00261
40·0	0·4218	0·00213
50·0	0·4431	0·00167
60·0	0·4598	0·00120
70·0	0·4718	0·00073
80·0	0·4791	

Die Löslichkeitscurve stellt sich als eine mit der Temperatur aufsteigende fast gerade Linie dar.

### Malonsaures Baryum.

Dieses charakteristische Salz der Malonsäure, welches mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, von denen eines schon unter 100°, das andere selbst bei 150° noch nicht entweicht, wie Pinner und Bischoff gezeigt haben<sup>1</sup>, habe ich durch Einwirkung von Chlorbaryumlösung auf malonsaures Ammonium dargestellt. Der sofort entstandene Niederschlag bildet eine käsige Masse, welche mit kochendem Wasser behandelt beim Erkalten auskrystallisirte.

Es bilden sich prächtige in einander verfilzte kleine Prismen, welche im halbtrockenen Zustande dem Asbest nicht unähnlich sind.

Die Bestimmung des Salzgehaltes in der Lösung habe ich durch Eindampfen in einer Berliner Porcellanschale und Trocknen bei 110°, wobei noch 1 Molekül Wasser zurückgehalten wird, ausgeführt.

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. 179, 94.

Die Baryumbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

- I. 0·2051 Grm. des Salzes gaben 0·1862 Grm. BaSO<sub>4</sub>.  
 II. 0·2038 Grm. des Salzes gaben 0·1849 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des Salzes

Gefunden		Berechnet für BaC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O
I	II	
Baryum . . . . .	53·34      53·31	53·27

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des malonsauren Baryums die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 0\cdot1438 + 0\cdot003825712 \cdot (t - 0\cdot2) - 0\cdot00001925712 \cdot (t - 0\cdot2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle VII angeführt sind, kommen den gefundenen sehr nahe.

Tabelle VII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·4	0·1440	0·1446	0·2	0·1438*	0·1438
18·1	0·2050	0·2061	18·6	0·2070	0·2077
25·2	0·2280	0·2274	25·6	0·2296	0·2285
39·8	0·2651*	0·2651	40·0	0·2666	0·2656
56·4	0·2970	0·2980	54·2	0·2956	0·2942
67·1	0·3130	0·3136	62·7	0·3079	0·3077
70·3	0·3168	0·3174	70·7	0·3178*	0·3178

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des malonsauren Baryums folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·1430	
10·0	0·1794	0·00364
20·0	0·2120	0·00326
30·0	0·2407	0·00287
40·0	0·2656	0·00249
50·0	0·2866	0·00210
60·0	0·3037	0·00171
70·0	0·3170	0·00133
80·0	0·3265	0·00095

Die Löslichkeitscurve des Baryumsalzes ist der des Calciumsalzes nahezu parallel.

### Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit der Bernsteinsäure wurde von Carius und auch von Bourgoïn studirt. In der Tabelle IX gebe ich die diesbezüglichen Resultate an.

Tabelle IX.

Löslichkeitszahlen nach:		
Temp.	Bourgoïn <sup>1</sup>	Carius <sup>2</sup>
0·0	2·88	
8·5	4·22	
14·5	5·14	
18·0	.	6·20
27·0	8·44	
35·5	12·29	
40·5	15·37	
48·0	20·28	
78·0	60·78	
100·0	120·86	

<sup>1</sup> Bull. de la soc. chim. de Paris 21, 110.

<sup>2</sup> Ann. Chem. Pharm. 142, 146.

Bourgoin hat seine Bestimmungen durch Auflösen der Säure bei höherer Temperatur und nachheriges Abkühlen zu der erwünschten Temperatur gemacht, indem er bei Temperaturen unter 50° sich der Titirmethode, bei den höheren Temperaturen des Abdampfverfahrens bediente. Die Säure, die ich zu diesen Versuchen verwendete, habe ich durch mehrmalige Krystallisation gereinigt. Sie zeigte den Schmelzpunkt bei 180°.

Auch hier wurde die Menge der Säure durch Titiren mit Kalilauge quantitativ bestimmt. Die Formel für die Löslichkeit der Bernsteinsäure, welche ich aus einigen Bestimmungen der Erwärmungsmethode berechnet habe, ist:

$$S = 2.883 + 0.1583091 \cdot (t - 0.5) + 0.0003726299 \cdot (t - 0.5)^2 + 0.0001054098 \cdot (t - 0.5)^3.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle X angeführt sind, stimmen mit den nach beiden Methoden gefundenen gut überein.

Tabelle X.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.5	2.877)	2.883*	0.4	2.826	2.867
0.5	2.888)		0.9	2.969	2.946
12.0	4.906	4.913	12.5	4.921	5.019
16.4	5.901)	5.918*	16.9	6.041)	6.044
16.4	5.934)		16.9	6.063)	
26.0	8.890	8.910	26.4	9.068)	9.065
35.1	13.226	13.173	26.4	9.069)	
52.5	26.868)	26.944*	34.9	13.117	13.061
52.5	27.020)		52.7	27.159	27.155
70.9	52.383	52.654	68.4	48.583	48.348
75.5	61.322	61.322*	76.7	63.420	63.748

Was die Angaben Bourgoin's anbelangt, so kommen sie bei den niederen Temperaturen den von mir erhaltenen Resultaten

nahe; eine grössere Abweichung aber zeigt sich bei den höheren Temperaturen. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure für je 10° ist folgende:

Tabelle XI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	2·804	0·1707
10·0	4·511	0·2382
20·0	6·893	0·3691
30·0	10·584	0·5630
40·0	16·214	0·8203
50·0	24·417	1·1409
60·0	35·826	1·5246
70·0	51·072	1·9716
80·0	70·788	

### Bernsteinsaures Calcium.

Ich stellte dieses Salz nach der von Fehling<sup>1</sup> angegebenen Methode dar.

Eine Partie gereinigter Bernsteinsäure wurde in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium gesättigt und die Lange bei gelinder Wärme verdunstet.<sup>2</sup>

Beim Erkalten schieden sich sehr schöne rhomboidische, durchsichtige Krystalle von neutralem bernsteinsaurem Natrium aus. Dieselben habe ich bei gewöhnlicher Temperatur in destillirtem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Chlorecalciumlösung behandelt. Nach einiger Zeit entstand ein pulverförmiger Niederschlag von bernsteinsaurem Calcium mit drei Molekülen Wasser, welcher so lange ausgewaschen wurde, bis keine Chlorreaction nachweisbar war.

Bei 200° verliert das Salz seinen Wassergehalt vollständig, deswegen habe ich die Bestimmungen durch Eindampfen und Trocknen des Salzrückstandes bei 200° ausgeführt.

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 49, 165.

<sup>2</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 260.

Die unterhalb 40° bereiteten gesättigten Lösungen des bernsteinsauren Calciums gehen beim Filtriren leicht trüb durch, wesshalb besondere Sorgfalt erforderlich ist; oberhalb 40° macht das Filtriren keine Schwierigkeiten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Calciumbestimmung des bei 200° getrockneten Salzes:

I. 0·7262 Grm. des Salzes gaben 0·6308 Grm. CaSO<sub>4</sub>.

II. 0·6090 Grm. des Salzes gaben 0·5330 Grm. CaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	CaC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Calcium . . . .	25·54	25·74	25·64

Aus den mit \* bezeichneten Zahlen der Tabelle XII habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 24° die Gleichung:

$$S = 1·1291 + 0·01114291 \cdot (t - 0·2) - 0·0001894618 \cdot (t - 0·2)^2$$

und von etwa 41° weiter die Gleichung:

$$S = 1·1523 - 0·01512447 \cdot (t - 41·6) + 0·00005809561 \cdot (t - 41·6)^2$$

berechnet.

Tabelle XII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·3	1·1300	1·1302	0·2	1·1291*	1·1291
6·5	1·1906	1·1918	6·9	1·1956	1·1953
13·2	1·2406	1·2419	13·7	1·2450*	1·2450
20·1	1·2756	1·2758	19·7	1·2746	1·2743
24·2	1·2874*	1·2874	24·0	1·2880	1·2870
41·6	1·1523*	1·1523	42·0	1·1467	1·1463
50·6	1·0214	1·0209	51·6	1·0008	1·0016
55·7	0·9600	0·9506	55·9	0·9479*	0·9479
60·3	0·8902	0·8898	60·0	0·8918	0·8937
68·8	0·7823	0·7839	68·9	0·7827*	0·7827

Die mit diesen Formeln berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen bis auf einige Einheiten der vierten Decimale überein.

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	1·1269	+0·00931
10·0	1·2201	+0·00554
20·0	1·2755	
40·0	1·1766	-0·01472
50·0	1·0294	-0·01357
60·0	0·8937	-0·01241
70·0	0·7696	-0·01124
80·0	0·6572	

Die Löslichkeitscurve stellt eine bis 24° gekrümmte aufsteigende Linie dar, welche ihre concave Seite der Abscisse zukehrt; von 41° bildet sie eine abfallende, etwas gekrümmte Linie.

### Bernsteinsaures Baryum.

Zur Darstellung desselben wurde das Verfahren von Doepping<sup>1</sup> angewendet. Die Lösung des bernsteinsauren Natriums wurde mit Chlorbaryumlösung zersetzt; es bildete sich sofort ein weisser pulveriger krystallinischer Niederschlag, der sich rasch absetzte. Derselbe wurde gut ausgewaschen.

Der bernsteinsaure Baryt besitzt kein Krystallwasser.

Das bei 100° getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen, wobei ich für Baryum nachstehende Werthe erhalten habe:

- I. Analyse: 0·5111 Grm. Salz gaben 0·4706 Grm. BaSO<sub>4</sub>.
- II. Analyse: 0·6220 Grm. Salz gaben 0·5730 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 47, 253.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_4$
	I	II	54·11
Baryum . . .	54·10	54·13	

Tabelle XIV.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·0	0·4312*	0·4212	0·2	0·4215	0·4214
3·1	0·4229	0·4238	3·5	0·4252	0·4242
7·6	0·4273	0·4286	7·9	0·4299	0·4290
11·0	0·4320	0·4331	11·8	0·4343*	0·4343
12·0	0·4355*	0·4355	12·4	0·4351	0·4352
24·3	0·4077*	0·4077	24·6	0·4065	0·4070
33·7	0·3818	0·3834	35·6	0·3783*	0·3783
42·3	0·3590	0·3596	42·9	0·3593	0·3579
51·7	0·3251	0·3319	50·6	0·3328	0·3352
54·9	0·3182	0·3220	55·2	0·3151	0·3211
60·1	0·3068	0·3056	60·2	0·3053	0·3052
66·9	0·2820	0·2832	66·7	0·2792	0·2839
71·3	0·2682*	0·2682	71·0	0·2595	0·2692

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums bis zu etwa 12° mit steigender Temperatur zunimmt. Von 20° nimmt sie mit dem Steigen der Temperatur beständig ab.

Aus den gefundenen Zahlen habe ich für die Temperaturen von 0° bis ungefähr 12° die Formel:

$$S = 0.4212 + 0.0007450901 \cdot t + 0.00003093892 \cdot t^2$$

und von etwa 24° weiter die Formel:

$$S = 0.4077 - 0.002485821 \cdot (t - 24.3) - 0.00001026092 \cdot (t - 24.3)^2$$

berechnet.

Mit denselben Formeln berechnet, ist die Löslichkeit des bernsteinsauren Baryums für je 10° folgende:

Tabelle XV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·4212	
10·0	0·4317	+0·00105
20·0	0·4182	—0·00250
30·0	0·3932	—0·00271
40·0	0·3661	—0·00291
50·0	0·3370	—0·00311
60·0	0·3059	—0·00332
70·0	0·2727	—0·00353
80·0	0·2374	

### Isobornsteinsaures Calcium.

Zur Bereitung dieses Salzes stellte ich die Isobornsteinsäure aus dem Malonsäureester, durch Einwirken von Natriumalkoholat und Jodmethyl dar. Der gebildete Methylmalonsäureester wurde mit Kalilauge verseift und mit Chlore calciumlösung die Methylmalonsäure als Calciumsalz gefällt. Das Salz wurde abfiltrirt, getrocknet, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die freigemachte Isobornsteinsäure mittelst alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Sie wurde dann zunächst aus Äther und darauf aus Wasser öfters umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt bei 129·5° zeigte.

Das Calciumsalz wurde nach Byk<sup>1</sup> durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak und Einwirken von Chlore calciumlösung in der Kälte bereitet. Es stellt einen krystallinischen Niederschlag dar. Das Salz, welches ein Molekül Wasser enthält, habe ich für die Analysen über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet.

Die Calciumbestimmung ergab:

- I. Analyse: 0·3096 Grm. Salz gaben 0·2444 Grm.  $\text{CaSO}_4$ .
- II. Analyse: 0·4160 Grm. Salz gaben 0·3274 Grm.  $\text{CaSO}_4$ .

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1870, 25.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_4H_4O_4Ca+H_2O$
Calcium....	23·21	23·14	22·98

Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Salz geschah, so wie bei malonsaurem Calcium, durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Wägen in Form von Calciumsulfat. Aus einigen Zahlen, die mit \* bezeichnet sind, habe ich für die Löslichkeit des isobornsteinsauren Calciums die Formel berechnet:

$$S = 0.5216 + 0.0007053213 \cdot (t - 0.2) - 0.00004700974 \cdot (t - 0.2)^2.$$

Tabelle XVI.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	0·5235	0·5220	0·2	0·5216*	0·5216
18·8	0·5072	0·5185	19·7	0·5179	0·5175
36·5	0·4901	0·4853	36·0	0·4866*	0·4866
52·1	0·4327	0·4316	53·8	0·4197	0·4243
71·2	0·3347*	0·3347	70·0	0·3406	0·3418

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobornsteinsauren Calciums folgende:

Tabelle XVII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0·0	0·5215	
10·0	0·5240	+0·00025
20·0	0·5171	-0·00069
30·0	0·5009	-0·00162
40·0	0·4752	-0·00257
50·0	0·4491	-0·00351
60·0	0·3957	-0·00444
70·0	0·3418	-0·00539
80·0	0·2785	-0·00633

Im Sinne obiger Formel steigt die Curve für dieses Salz von 0° bis etwa 10° sehr schwach an, um dann mit zunehmender Temperatur beständig zu fallen.

### Isobornsteinsaures Baryum.

Dieses Salz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen eine amorphe Masse. Das so erhaltene Salz besitzt zwei Moleküle Wasser.<sup>1</sup> Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

#### Baryumbestimmung:

- I. Analyse: 0·4646 Grm. Salz gaben 0·3759 Grm. BaSO<sub>4</sub>.  
 II. Analyse: 0·6960 Grm. Salz gaben 0·5636 Grm. BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des Salzes:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		BaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O
Baryum . . . .	47·54	47·58		47·36

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim isobornsteinsauren Calcium als Baryumsulfat. Für die Löslichkeit des isobornsteinsauren Baryums habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 1·9055 + 0·1065081 \cdot (t - 0·2) - 0·001011789 \cdot (t - 0·2)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle XVIII angeführt sind, kommen den durch den Versuch erhaltenen nahe.

Tabelle XVIII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	1·9055*	1·9055	0·4	1·9279	1·9268
19·2	3·5639*	3·5639	20·0	3·6235	3·6177
35·7	4·4095	4·4115	37·4	4·4685	4·4675
48·4	4·6793	4·6886	48·2	4·6902	4·6868
55·3	4·6902	4·7023	55·6	4·7116	4·7008
65·2	4·5521	4·5538	69·2	4·4426	4·4375
69·8	4·4172*	4·4172	69·5	4·4375	4·4275

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Chem. 1868, 452.

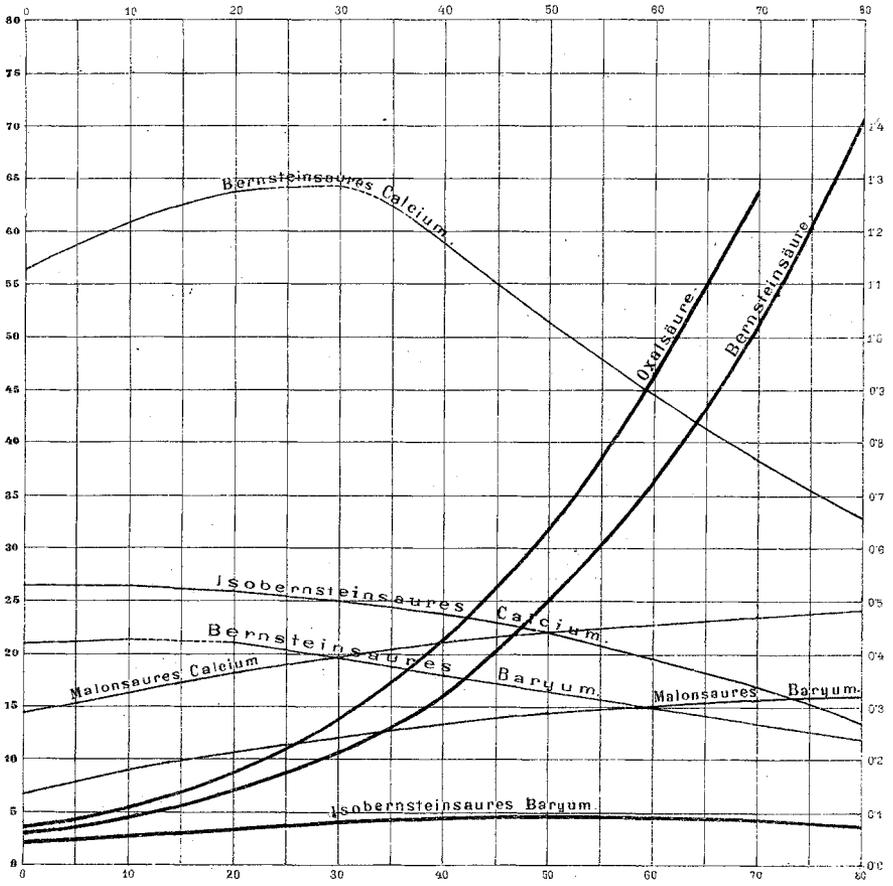
Für je 10° berechnet, ist die Löslichkeit des isobornstein-sauren Baryums folgende:

Tabelle XIX.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslich- keit für je 1°
0·0	1·8842	
10·0	2·8521	+0·09679
20·0	3·6177	+0·07656
30·0	4·1810	+0·05633
40·0	4·5418	+0·03608
50·0	4·7004	+0·01586
60·0	4·6565	—0·00439
70·0	4·4104	—0·02461
80·0	3·9618	—0·04486

Das isobornstein-saure Baryum ist unter den, von mir unter-suchten Salzen am meisten löslich. Die Löslichkeitscurve bildet eine mit der Temperatur bis etwa 50° aufsteigende, ein wenig gekrümmte, von 55° mit steigender Temperatur schwach fallende Linie.

Z.N. Miezynski : Löslichkeit einiger Säuren u. Salze im Wasser u.s.w.



Lith. v. J. Barth in Wien.

Druck v. J. Barth in Wien.

Auf der Tafel sind die Löslichkeitzahlen für das Isobernsteinsäure Calcium, Oxalsäure und Bernsteinsäure auf der linken, diejenigen für alle übrigen Salze auf der rechten Seite aufgetragen.