

# Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der Isovaleriansäure, Methylaethyleessigsäure und Isobuttersäure.

Von **N. Ludwig Sedlitzky.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Der Aufforderung des Herrn Professor Lieben folgend habe ich die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze der oben angeführten Säuren untersucht. Ich bediente mich hiebei der im hiesigen Laboratorium dafür eingeführten und von Dr. Raupenstrauch beschriebenen Methode.<sup>1</sup>

Um eine vollständige Sättigung, jedoch nicht Übersättigung der Lösungen herbeizuführen, wurden die Bestimmungen stets nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Schwer lösliche Salze wurden längere Zeit geschüttelt als leichtlösliche.

Die Gewichtstheile Salz, welche mit hundert Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bilden, sind als Löslichkeitszahl angeführt.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

## Isovaleriansaures Silber.

Über die Löslichkeit dieses Salzes fand ich folgende Angaben von Erlenmeyer und Hell<sup>2</sup>: „100 Theile Wasser lösen bei 21° 0.185 Theile valeriansaures Silber. In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem Wasser.“

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chem. (1885) S. 563.

<sup>2</sup> A. 160, 268.

Das von mir untersuchte Salz erhielt ich auf folgende Weise: Ich stellte zuerst nach dem von Erlenmeyer und Hell<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren Isovaleriansäure dar.

Von selbst dargestelltem Isobutyljodür ausgehend bereitete ich Isobutyleyanür, aus welchem ich durch Verseifen mit weingeistigem Kali und Zersetzen des Kalisalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure Isovaleriansäure gewann. Dieselbe wurde mit Quecksilber und Bleicarbonat geschüttelt, um in der Säure enthaltenes Jod und Jodwasserstoff zu entfernen. Auf diese Weise erhielt ich eine vollständig reine Valeriansäure, welche von 173—174° überging.

Diese Säure wurde nun in destillirtem Wasser gelöst und mit überschüssigem Silberoxyd so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die wässrige Lösung wurde in der Hitze von dem nicht aufgebrauchten Silberoxyd abfiltrirt und erkalten gelassen. Es schieden sich stark glänzende Krystalle dentritenartig vereinigt, aus. Dieselben wurden, möglichst von Wasser befreit, über Schwefelsäure auf mehreren Schichten Filtrirpapier im Vacuum getrocknet, und durch vorsichtiges Glühen in einem Porzellantiegel und Wägen des metallischen Rückstandes die Silberbestimmung gemacht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Analyse: 0·3037 Grm. des Salzes gaben 0·157 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·3718 Grm. des Salzes gaben 0·1918 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

Gefunden	Berechnet für
I      II	$C_5H_9AgO_2$
Silber . . . . . 51·69    51·59	51·65

Die Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes waren wegen seiner geringen Löslichkeit mit einiger Schwierigkeit verbunden.

Das Salz musste 2—2½ Stunden geschüttelt werden, um gesättigte Lösungen zu erzielen. Ferner war eine grössere Menge filtrirter Lösungen erforderlich, um das gelöste Salz bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung nach dem Schütteln in ein grösseres aber sehr leichtes, etwa 100—130 Ccm.

<sup>1</sup> A. 160, 266, 268.

fassendes Substanzgläschen, welches dann mit einem guteingereiebenen Glasstöpsel verschlossen wurde, mittelst des von Raupentrauch angegebenen Filtrirapparates filtrirt.

Das in der Lösung enthaltene Salz wurde so bestimmt, dass erstere in einer gewogenen Berliner Schale auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft wurde. Der Salzurückstand wurde dann durch allmähliges Erwärmen und schwaches Glühen zersetzt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Silber wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet. Die Tabelle I enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers.

Tabelle I.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	0·1774*	0·1774	0·2	0·1779	0·1774
10·4	0·2128	0·2122	14·2	0·2271	0·2256
15	0·2284*	0·2284	26°	0·2673	0·2682
26	0·2658	0·2682	40	0·319	0·321
44·2	0·334	0·3374	58·5	0·3971	0·3948
58	0·3928*	0·3928	75·2	0·4657	0·4653
68	0·4351	0·4345			
74·5	0·4609	0·4623			

Um die Resultate beider Methoden vergleichen zu können, habe ich aus einigen mit \* bezeichneten Zahlen der Erwärmungsmethode für die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende Formel berechnet:

$$S = 0·1774 + 0·003349 (t - 0·2) + 0·000006528 (t - 0·2)^2$$

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

Die in der Tabelle I angeführten Resultate zeigen, dass die berechneten Zahlen mit den gefundenen Zahlen befriedigend

übereinstimmen. Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Silbers folgende:

Tabelle II.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	0·17673	0·00341
10	0·21084	0·00354
20	0·24627	0·00367
30	0·28299	0·00380
40	0·32103	0·00393
50	0·36037	0·00406
60	0·40101	0·00419
70	0·44296	0·00432
80	0·48622	

### Isovaleriansaurer Kalk.

Anhaltspunkte in Betreff der allgemeinen chemischen Eigenschaften dieses Salzes waren in der Literatur nur wenige zu finden und es mangelten daher auch Angaben über die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt, indem eine Partie der Isovaleriansäure in Wasser gelöst wurde und diese Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler digerirt wurde. Aus dem eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in Nadeln aus. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gemachte Calciumbestimmung ergab folgende Resultate:

I. Analyse: 0·5085 Grm. des Salzes gaben 0·2875 Ca SO<sub>4</sub>.

II. Analyse: 0·4635 Grm. des Salzes ergaben 0·2635 Ca SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	Ca (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Calcium . . . . .	16·63	16·72	16·53

Zur Bestimmung der Salzmenge in der Lösung wurde letztere in eine gewogene Platinschale gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um das Salz in schwefelsauren Kalk zu verwandeln, und am Wasserbade vorsichtig abgedampft.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in einer Muffel abgeraucht und der Rückstand mit Vorsicht geglüht. — Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes berechnet.

Tabelle III enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks.

T a b e l l e III.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·2	18·437	18·429	0·2	18·429*	18·429
14·5	19·681	19·7094	12	19·462	19·5178
25·1	20·312	20·3	25·5	20·391*	20·391
42·5	20·909	20·9248	42·5	20·9459	20·9248
58·2	20·883	20·858	59·5	20·8014	20·8284
72·5	20·351	20·329	77	20·043*	20·043

Aus einigen der gefundenen Zahlen habe ich für die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalks die nachstehende Formel berechnet:

$$S = 18·429 + 0·105138 \cdot (t - 0·2) - 0·0010907 \cdot (t - 0·2)^2.$$

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

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isovaleriansauren Kalkes folgende:

Tabelle IV.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	18.4079	0.09467
10	19.3546	0.07285
20	20.08313	0.05103
30	20.5935	0.02922
40	20.88578	0.00741
50	20.95989	— 0.0144
60	20.81587	— 0.03621
70	20.4537	— 0.05803
80	19.87331	

### Isobuttersaurer Kalk.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Sättigung der Isobuttersäure mit kohlen-saurem Kalk, welcher durch Glühen des oxalsauren Kalks erhalten wurde. — Für die Kalkbestimmung wurde das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet dieselbe gab folgende Resultate:

I. Analyse: 0.443 Grm. Salz gaben 0.284 Ca SO<sub>4</sub>.

II. Analyse: 0.397 Grm. Salz gaben 0.25 Ca SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	Ca (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Calcium.....	18.84	18.51	18.69

Die Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes bestimmte ich so wie beim iso valeriansauren Kalk als Calciumsulfat. Für die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks habe ich aus einigen Zahlen die Formel berechnet:

$$S = 20.383 + 0.080609 (t - 1) + 0.00065217 (t - 1)^2.$$

Die durch den Versuch gefundenen Zahlen kommen den berechneten Zahlen, welche in der dritten und sechsten Spalte der Tabelle V angeführt sind, sehr nahe.

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	20·3351	20·3508	1°	20·383*	20·383
22·5	22·4202	22·4175	23·2	22·493*	22·493
40	24·5099	24·5187	41	24·6598	24·6508
58·5	27·1628	27·1742	59·5	27·381	27·3309
65	28·2109	28·2132	66	28·3779*	28·3779
78	30·4658	30·4566	81	31·0104	31·0056

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des isobuttersauren Kalks folgende.

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	20·30304	0·08583
10	21·1613	0·09886
20	22·15	0·11191
30	23·2691	0·12495
40	24·5187	0·138
50	25·8987	0·15104
60	27·4091	0·16408
70	29·05	0·17713
80	30·8213	

### Methylaethylessigsäure.

Den Ausgangspunkt für die folgenden Arbeiten bildete die Darstellung der Methylaethylessigsäure. Zu diesem Behufe wurde nach den Angaben von Daimler<sup>1</sup> ein Gemenge von einem Molekül Malonsäureester und zwei Molekülen Jodäthyl mit Zink-

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 20. Jahrgang Nr. 2, C. Daimler S. 203.

spähnen am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Jodäthyl durch einen Hahntrichter zutropfte. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, nach deren Beendigung ich den Versuch machte, den erhaltenen Aethylmalonsäureester auf dieselbe Weise zu methylieren. Auf letzteren Umstand nahm ich schon vor Beginn der ersten Operation Rücksicht, indem ich genügend Zink auch für die zweite Reaction in den Kolben eintrug.

Während die Einwirkung von Jodäthyl bei einer Menge von 100 Grm. Malonsäureester in 6 Stunden beendet ist, nimmt die Reaction mit Jodmethyl beinahe 2 Tage in Anspruch, da bei der grossen Flüchtigkeit des Jodmethyl es gerathen ist, dasselbe nur tropfenweise und mit einigen Unterbrechungen der Reactionsmasse zuzuführen. Letztere wird nach beendeter Gasentwicklung fest. Auf Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure, um die Zinkverbindungen zu lösen, schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche wiederholt mit Wasser gewaschen und hierauf über Chlorcalcium getrocknet wurde. Der wasserfreie Ester wurde fractionirt destillirt und gab schliesslich ein Destillationsproduct, welches zwischen  $207^{\circ}$  und  $208^{\circ}$  überging.

Die Ausbeute betrug ca. 72 Perc. der theoretischen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde das von Conrad und Bischoff<sup>1</sup> angewandte Verfahren beibehalten. Der Ester wurde mit Kalilauge verseift, worauf aus dem mit Salzsäure neutralisirten Gemische auf Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz der Aethylmethylmalonsäure herausfiel.

Dieses Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei die geringe Löslichkeit des Salzes in heissem Wasser von grossem Vortheile war, und eine Calciumbestimmung gemacht.

Das Resultat derselben war folgendes:

Analyse: 0.3327 Grm. Salz gaben 0.1015 Ca O.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_4Ca$
Calcium . . . . .	21.79	21.74

<sup>1</sup> A. 204; 146.

Aus dem methylaethylmalonsauren Kalk wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausziehen mit Äther die Säure gewonnen.

Die so erhaltene Methylaethylmalonsäure wurde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht und in einem kleinen Kölbchen im Paraffinbade am Rückflusskühler bei 180° so lange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich. Eine fractionirte Destillation lieferte eine Säure, die bei 174°—175° überging. Auch ergab die Analyse ihres Silber- und Calciumsalzes, dass man es mit reiner Methylaethyllessigsäure zu thun habe.

### Methylaethyllessigsäures Silber.

Zur Darstellung desselben wurde Methylaethyllessigsäure in Wasser gelöst und mit Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat krystallisirte das Silbersalz in schön glänzenden federförmig gruppirten Nadeln. Über die Löslichkeit des methylaethyllessigsäuren Silbers führen Conrad und Bischoff<sup>1</sup> einige Bestimmungen bei 20° an, und zwar: für 100 Theile Wasser wurden gefunden gelöstes methylaethyllessigsäures Silber 1) 1·035, 2) 1·17, 3) 1·151, 4) 1·154 Grm. aus denselben sah ich schon, dass das Silbersalz der Methylaethyllessigsäure sich bedeutend leichter löse als das isovaleriansäure Silber, welcher Umstand auch später durch meine Versuche bestätigt wurde.

Die Silberbestimmung, wie bei dem isovaleriansäuren Silber ausgeführt, ergab:

I. Analyse: 0·3572 Grm. Salz gaben 0·185 Grm. Silber.

II. Analyse: 0·4215 Grm. Salz gaben 0·218 Grm. Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

Gefunden	Berechnet für
I	II
$\text{C}_5\text{H}_9\text{AgO}_2$	
Silber . . . . . 51·79	51·72
	51·65

Die quantitative Bestimmung des in der Lösung enthaltenen Salzes geschah hier auf dieselbe Weise wie beim isovaleriansäuren Silber.

<sup>1</sup> A. 204; 156.

Für die Löslichkeit des methyläthyllessigsäuren Silbers habe ich aus den mit \* bezeichneten Zahlen folgende Formel berechnet:

$$S = 1.1116 - 0.0002978 (t - 1) + 0.0002105 (t - 1)^2.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen in der Tabelle VII stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle VII

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.6	1.1123	1.11175	1	1.1116*	1.1116
20.3	1.1809	1.1842	18	1.1717	1.1673
31.8	1.3107	1.3021	30.5	1.286*	1.286
46	1.5122	1.5244	40	1.4257	1.4201
57.5	1.7678	1.7667	58	1.7786*	1.7786
70	2.1205	2.0932	67	2.0102	2.00888
78	2.3279	2.3367	81	2.4298	2.435

Die Löslichkeit des methyläthyllessigsäuren Silbers für je 10° berechnet, ist folgende:

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	1.11211	0.001386
10	1.12597	0.005594
20	1.18191	0.009808
30	1.27999	0.014017
40	1.42016	0.018226
50	1.60242	0.022436
60	1.82678	0.026646
70	2.09324	0.030853
80	2.40177	

**Methylaethylessigsaurer Kalk.**

Calciumcarbonat, welches durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt war, wurde mit in Wasser gelöster Methylaethyl-essigsäure am Rückflusskühler digerirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Der kurzen Bemerkung Conrad's und Bischoff's gegenüber, dass das Salz in heissem Wasser leichter löslich sei als im kalten, haben meine Versuche gezeigt, dass der methylaethylessigsaurer Kalk bei 35° sich am meisten löse, bei 80° aber weniger löslich sei als bei 0°.

Derselbe krystallisirte in farblosen glänzenden Nadeln, welche, wie mich eine Krystallwasserbestimmung überzeugte, 5 Moleküle Krystallwasser enthielten.

Analyse: 0·2985 lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·082 H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca+5H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . . 27·47	27·47

Zwei Calciumbestimmungen gaben folgendes Resultat:

- I. Analyse: 0·2793 Grm. Salz gaben 0·1578 Ca SO<sub>4</sub>.
- II. Analyse: 0·3228 Grm. Salz gaben 0·1833 Ca SO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes:

Gefunden		Berechnet für (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca
I	II	
Calcium . . . 16·61	16·69	16·53

Natürlich wurde auch diesmal das Salz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Tabelle IX enthält die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Salzes. Aus einigen mit \* bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel berechnet:

$$S = 28·9822 + 0·33186 (t - 0·6) - 0·004417 (t - 0·6)^2.$$

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den berechneten gut überein.

Tabelle IX.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	28·9822*	28·9822	1	29·1812	29·1149
22·5	34·1285	34·1315	23·5	34·2905	34·2655
35·5	35·1714*	35·1714	34·5	35·1486	35·1562
49	34·7102	34·6972	50·6	34·498	34·5327
67	31·5824	31·5433	65	32·0165	32·0351
76	28·8939*	28·8929	78	28·1994	28·2069

Für je 10° berechnet ist die Löslichkeit des methylaethyl-essigsäuren Kalks folgende:

Tabelle X.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	28·7815	0·2930
10	31·7114	0·20465
20	33·7579	0·11631
30	34·9210	0·02797
40	35·2007	0·06037
50	34·5970	— 0·14871
60	33·1099	— 0·23705
70	30·7394	— 0·32539
80	27·4855	

### Methylaethyl-essigsaurer Baryt.

Derselbe wurde dargestellt durch Sättigung wässriger Methylaethyl-essigsäure mit Baryumcarbonat. Die sehr eingedickte syrupartige Lösung wurde zur Krystallisation über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt.

Bisher ist es mir aber nicht gelungen, das Baryumsalz zum Krystallisiren zu bringen. Es bildet, wie auch Conrad und Bischoff berichten eine gummiartige amorphe Masse. Ich war daher auch gezwungen, von den Löslichkeitsbestimmungen dieses Salzes abzustehen.

Um eine bessere Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der hier angeführten Salze zu ermöglichen, habe ich auf den beiliegenden Tafeln die entsprechenden Löslichkeitslinien entworfen.

---