

Löslichkeitsbestimmung der Kalk- und Barytsalze, der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

Von **Emil Ritter v. Krasnicki**.

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

(Mit 1 Tafel.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der von Raupenstrauch am hiesigen Laboratorium begonnenen Untersuchungen.¹ Apparat und Methode wurden unverändert beibehalten und bewährten sich sehr gut.

Da sämtliche von mir untersuchten Salze leicht löslich sind, so genügte gewöhnlich 1—1½stündiges Schütteln bei constanter Temperatur, um völlig gesättigte, beziehungsweise nicht übersättigte Lösungen zu erhalten, was daraus ersichtlich, dass die nach der Erwärmungsmethode erhaltenen Resultate meist sehr befriedigende Übereinstimmung mit jenen der Abkühlungsmethode zeigen. Die Löslichkeitszahlen stellen die Gewichtstheile wasserfreien Salzes dar, welche bei der angegebenen Temperatur von 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst werden.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Ameisensaurer Kalk.

Über die Löslichkeit des ameisensauren Kalks habe ich in der diesbezüglichen Literatur keine nähere Angabe gefunden. Nach *Souchay* und *Groll*² ist er in 8—10 Theilen Wasser löslich.

Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde durch Sättigung von Ameisensäure mit durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhaltenem Calciumcarbonat dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigt und vor der Verwendung analysirt.

¹ Monatshefte für Chem., 1885, S. 563.

² Jahresberichte der Chem., 1859.

Die Calciumbestimmung des bei 150° C. bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. Analyse:

0.604 Grm. Salz gaben 0.633 Grm. CaSO₄.

II. Analyse:

0.5125 Grm. Salz gaben 0.534 Grm. CaSO₄.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	CaC ₂ H ₂ O ₄
30.83	30.63	30.77% Ca.

Die Bestimmung der Menge des in der Lösung enthaltenen Salzes führte ich durch, indem ich die gewogene Lösung in einer gewogenen Platinschale mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzte, sodann auf dem Wasserbade bis zur Breiconsistenz und zum Verschwinden des stehenden Säuregeruchs abdampfte, die überschüssige Schwefelsäure in der Muffel abrauchte und das so erhaltene Calciumsulfat bis zur Gewichtskonstanz glühte.

Aus dem gewogenen schwefelsauren Kalk berechnete ich nun die Menge des in Lösung gegangenen ameisensauren Kalks.

Für die Löslichkeit des Calciumformiats habe ich einen Ausdruck von der Form:

$$S = a + b(t - t') + c(t - t')^2 + d(t - t')^3 +$$

berechnet, wo S die Löslichkeit für die Temperatur t , a die Löslichkeit für die niederste beobachtete Temperatur t' , und b , c , d Constanten bedeuten, deren Werth experimentell festgestellt werden muss.

In dieser Weise ergibt sich aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode folgende Formel für die Löslichkeit des ameisensauren Kalks.

$$S = 16.2978 + (t - 0.8)0.03229 - (t - 0.8)^2 0.0001254.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den wirklich gefundenen gut überein.

Tabelle I.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·8	16·2978 *		0·8	16·2685	16·2978
15·5	17·7454 *		16	16·6942	16·7596
26·3	17·0631	17·0397	26·5	17·0282	17·0448
39·7	17·3921	17·3643	39·7	17·3195	17·3643
56·6	17·7154	17·7092	58·5	17·6905	17·7434
76	17·9956	18·0168	75	17·9892	18·0033
80·5	18·075 *		80·5	18·0582	18·075

Die Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°, nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle II.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	16·27189	
10	16·58425	0·03124
20	16·87154	0·02873
30	17·13375	0·02622
40	17·37087	0·02371
50	17·58292	0·02121
60	17·76989	0·01870
70	17·93177	0·01619
80	18·06858	0·01368

Die Löslichkeitscurve erscheint als eine mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigende, fast gerade Linie.

Ameisensaurer Baryt.

Die Löslichkeit des ameisensauren Baryts, $\text{BaC}_2\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist bisher nicht eingehender untersucht worden. Nach Souchay und Groll löst sich ein Theil Salz in 4—5 Theilen Wasser.

Der zur Untersuchung bestimmte ameisensaure Baryt wurde dargestellt durch Sättigung von Ameisensäure mit Baryumcarbonat. Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·3415 Grm. Salz gaben 0·3495 Grm. BaSO₄.

II. Analyse:

0·367 Grm. Salz gaben 0·376 Grm. BaSO₄.

In 100 Theilen Salz:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	Ba C ₂ H ₃ O ₄
60·15 Ba	60·22 Ba	60·33 ⁹ / ₀ Ba.

Die Bestimmung der gelösten Salzmengen geschah in gleicher Weise wie beim ameisensauren Kalk. Einfaches Abdampfen zur Trockene erwies sich als unthunlich, weil das Salz verknistert, also in offener Schale nicht ohne beträchtlichen Verlust zur Trockene gebracht werden kann, andererseits aber das Abdampfen in geschlossenen Glasgefäßen bei Durchleitung eines trockenen warmen Luftstromes, ein Verfahren, welches Raupenstrauch bei der Löslichkeitsbestimmung des Chlornatriums angewendet hat, ungleich zeitraubender und umständlicher ist, als die einfache Überführung des Salzes in das Sulfat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des ameisensauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 27·7744 + (t-1)0·0236743 + (t-1)^2 0·0063622 - (t-1)^3 0·000060122.$$

Die mit dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitscurve stellt eine von 0 bis etwa 20° schwach, von da bis etwa 60° stärker aufsteigende gekrümmte Linie dar, welche von circa 70° an sich wieder sanft neigt.

Tabelle III.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	27·7744 *		0·7	27·7583	27·7679
22·5	30·6268 *		21	30·2884	30·3118
38	34·3325	34·3148	38·3	34·3760	34·3891
54	38·0012	37·9498	57	38·4814	38·4936
63·6	39·4395 *		64	39·4511	39·4841
76	39·9731 *		78	39·8873	39·8711

Die Löslichkeitszunahme des Baryumformiats von 10 zu 10° stellt sich, nach derselben Formel berechnet, folgendermassen dar:

Tabelle IV.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	27·75715	
10	28·45897	0·07018
20	30·10859	0·16496
30	32·34525	0·22367
40	34·80823	0·24630
50	37·13679	0·23286
60	38·97021	0·18334
70	39·94774	0·09775
80	39·70867	-0·02391

Essigsaurer Kalk.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des essigsauren Kalks, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, habe ich keine näheren Angaben gefunden, als dass er „in Wasser leicht löslich sei“. Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit reinem kohlen-sauren Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde.

Die Analysen des bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Analyse:

0·583 Grm. Salz gaben 0·501 Grm. CaSO₄.

II. Analyse:

0·3242 Grm. Salz gaben 0·2765 Grm. CaSO₄.

Daher in 100 Theilen wasserfreiem Salz:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂
25·26 Ca	25·08 Ca	25·32 ⁰ / ₀ Ca.

Die Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Salzmenge geschah wie bei den Salzen der Ameisensäure durch Überführung in das Sulfat und Umrechnung auf das Acetat.

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsauren Kalks folgende Formel berechnet:

$$S = 37·8512 - (t-1)0·2575 + (t-1)^2 0·0058845 - (t-1)^3 0·0000475576.$$

Die mit dieser Formel berechneten Löslichkeitszahlen stimmen, wie aus Tabelle V ersichtlich, mit den nach beiden Methoden durch die Untersuchung gefundenen Zahlen bis auf wenige Einheiten der vierten Stelle überein.

Die Löslichkeitscurve des essigsauren Kalks verläuft mit zunehmender Temperatur constant nach abwärts, am stärksten von 0 bis circa 20° und von 65 gegen 80°.

Tabelle V.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
1	37·8512 *		1	37·8741	37·8512
19·5	34·7901	34·8003	19·5	34·8065	34·8003
29	34·2107 *		31	34·1419	34·1328
51	33·7562	33·7427	51·3	33·7596	33·7350
62·7	33·1946 *		64	33·0682	33·0926
80	30·7864 *		77·4	31·3155	31·3178

Aus der folgenden Tabelle ist die Löslichkeitsabnahme des essigsauren Kalks von 10 zu 10° zu ersehen.

Tabelle VI.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	38·11463	
10	35·97568	—0·21390
20	34·75681	—0·12189
30	34·17268	—0·05841
40	33·93796	—0·02347
50	33·76728	—0·01707
60	33·37531	—0·03920
70	32·47671	—0·08986
80	30·78640	—0·16903

Die letzte hier angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Essigsaurer Baryt.

Auch dieses Salz ist in Bezug auf seine Löslichkeit bisher nicht näher untersucht worden. Es krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser, das es beim Erhitzen auf 150° abgibt. Das zur Untersuchung verwendete Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Essigsäure mit kohlen-saurem Baryt, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und ergab, analysirt, folgende Resultate:

I. Analyse:

0·4625 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·422 Grm. BaSO₄.

II. Analyse:

0·444 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·405 Grm. BaSO₄.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	Ba(C ₂ H ₃ O ₂) ₂
53·62 Ba	53·60 Ba	53·70 ⁰ / ₀ Ba.

Die Menge des gelösten Salzes wurde ermittelt, indem dasselbe in das Sulfat überführt und als solches bestimmt wurde. Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des essigsäuren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 58.473 + (t - 0.8)0.65067 - (t - 0.8)^2 0.005431.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den praktisch erhaltenen Untersuchungsergebnissen beider Methoden gut überein.

Unter den von mir untersuchten Salzen ist der essigsäure Baryt am leichtesten löslich. Seine Löslichkeitscurve steigt anfangs rasch an und neigt sich von etwa 60° an wieder nach abwärts.

Tabelle VII.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.8	58.473 *		0.8	58.421	58.473
10	64.085	63.999	7.8	62.772	62.762
27.5	71.99	71.974	26.8	71.641	71.719
49.5	77.28 *		46	76.698	76.787
65.5	77.783	77.837	64	77.987	77.903
80	75.938 *		78	76.394	76.337

Die Löslichkeitszunahme des essigsäuren Baryts, von 10 zu 10° nach derselben Formel berechnet, stellt sich folgendermassen dar:

Tabelle VIII.

Temp.	berechnet	Löslichkeitszunahme für je 1°
0	57.9490	
10	63.9995	0.6505
20	68.9368	0.49643
30	72.8419	0.38781
40	75.6338	0.27919
50	77.3395	0.17057
60	77.9589	0.06195
70	77.4923	-0.04667
80	75.9380	-0.15543

Die Löslichkeitszahl für 80° ist durch den Versuch gefunden.

Propionsaurer Kalk.

Über die Löslichkeit dieses Salzes theilt Linnemann¹ mit, dass sich bei 17° C. 1 Theil Salz in 1·87 Theilen Wasser löse. Diese Bestimmung, die nach der von mir angewendeten Berechnungsweise 53·48 Theile Salz in 100 Theilen Wasser ergeben würde, differirt sehr wesentlich von meinen Beobachtungsergebnissen.

In neuester Zeit hat Adolphe Renard in seiner Abhandlung über propionsaure Metallsalze² zwei Angaben über die Löslichkeit des propionsauren Kalks veröffentlicht. Nach seinen Untersuchungen lösen sich 41·7 Theile des propionsauren Kalks in 100 Theilen Wasser von 12° C. und 45·6 Theile in 100 Theilen Wasser von 100°. Die von Renard bei 12° gefundene Löslichkeit stimmt annähernd mit der von mir bei derselben Temperatur erhaltenen Löslichkeitszahl (40·0212) überein, die Löslichkeitscurve des Salzes verläuft jedoch nicht, wie man nach den von Renard mitgetheilten Bestimmungen vermuthen könnte, mit zunehmender Temperatur schwach aufsteigend, sondern dieselbe fällt bis circa 54° und steigt dann wieder ziemlich rasch aufwärts.

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde erhalten durch Sättigung von Propionsäure mit kohlensaurem Kalk, welcher durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten wurde. Zur Analyse wurde das so dargestellte Salz vorerst durch Erhitzen auf 150° bis zur Gewichtskonstanz von seinem Molecul Krystallwasser befreit und ergab dann folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5465 Grm. Salz gaben 0·4005 Grm. CaSO₄.

II. Analyse:

0·501 Grm. Salz gaben 0·368 Grm. CaSO₄.

In 100 Theilen wasserfreiem Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	Ca(C ₃ H ₅ O ₂) ₂
21·56 Ca	21·60 Ca	21·50% Ca.

¹ Ann. d. Chem. 160, 220.

² Compt. rend. 104, 913—916.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Salzmenge erfolgte wie bei den anderen Salzen nach Überführung des Propionats in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode berechnete ich für die Löslichkeit des propionsauren Kalks folgende Formel:

$$S = 41.2986 - (t - 0.2)0.11196 + (t - 0.2)^2 0.000085065 + (t - 0.2)^3 0.0000117907$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch den Versuch gefundenen gut überein.

Tabelle IX.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0.2	41.2986 *		0.2	41.3216	41.2986
12	40.0212	40.0086	13.5	39.8713	39.8523
25.4	38.7072	38.7199	25.4	38.7851	38.7199
38	37.8247 *		37.6	37.8760	37.8470
55.2	37.3598 *		54	37.3806	37.3574
64	37.6014	37.5679	65	37.6123	37.6092
79	38.7736 *		80	38.9132	38.8975

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Kalks, berechnet von 10 zu 10°.

Tabelle X.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für 1°
0	41.32099	
10	40.22066	-0.11033
20	39.20667	-0.10140
30	38.34976	-0.08569
40	37.72068	-0.06291
50	37.39018	-0.03305
60	37.42900	+0.00388
70	37.90788	+0.04789
80	38.89750	+0.09896

Propionsaurer Baryt.

Der propionsaure Baryt, $(C_3H_5O_2)_2 Ba$, mit $1H_2O$ in Prismen, mit $6H_2O$ in glänzenden Nadeln krystallisirend, löst sich nach Strecker¹ in 1·3 Theilen Wasser von 16° . Linnemann gibt die Löslichkeit des propionsauren Baryts mit 1 Theil Salz in 1·67 Theilen Wasser von $17^\circ C.$ an. Adolphe Renard² fand als Löslichkeit des propionsauren Baryts 54·1 Theile Salz bei 12° , 87·6 Theile Salz bei 100° in 100 Theilen Wasser. Nach der von mir für die Löslichkeit des propionsauren Baryts berechneten Formel würde die Löslichkeitszahl für 12° 52·2363 Theile Salz in 100 Theilen Wasser betragen, also beiläufig dieselbe Differenz von der Angabe Renard's zeigen, wie die Löslichkeit des propionsauren Kalks bei 12° .

Das zur Untersuchung bestimmte Salz wurde dargestellt durch Sättigung von Propionsäure mit Baryumcarbonat. Analysirt lieferte dasselbe folgende Resultate:

I. Analyse:

0·5105 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·4213 Grm. $BaSO_4$.

II. Analyse:

0·4658 Grm. wasserfreies Salz gaben 0·382 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen Salz gefunden:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$(C_3H_5O_2)_2 Ba$
48·50 Ba	48·19 Ba	48·38 ⁰ / ₀ Ba.

Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte nach Überführung desselben in das Sulfat.

Aus einigen Bestimmungen der Abkühlungsmethode habe ich für die Löslichkeit des propionsauren Baryts folgende Formel berechnet:

$$S = 48·2071 + (t - 0·6)0·371205 - (t - 0·6)^2 0·0015587.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit den durch die Untersuchung gefundenen gut überein.

Die Löslichkeitcurve stellt eine aufsteigende, fast gerade Linie dar.

¹ Ann. d. Chem., 80, 92.

² Compt. rend. 104, 913—916.

Tabelle XI.

Abkühlungsmethode			Erwärmungsmethode		
Temp.	gefunden	berechnet	Temp.	gefunden	berechnet
0·6	48·2071 *		1	48·3422	48·3553
19·6	54·6973 *		20	54·7619	54·8218
39	60·1881	60·1630	37	59·6281	59·6538
55	63·8512	63·7879	53·4	63·3984	63·4613
66·8	65·9989	65·9499	67·5	65·9852	66·0645
80	67·8542 *		78·5	67·6422	67·6651

Die folgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des propionsauren Baryts, berechnet für je 10°.

Tabelle XII.

Temp.	berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0	47·98382	
10	51·55870	0·35749
20	54·82180	0·32631
30	57·77325	0·29515
40	60·41291	0·26397
50	62·74084	0·23279
60	64·75702	0·20162
70	66·46147	0·17045
80	67·85420	0·13927

Die letzte in dieser Tabelle angeführte Zahl ist durch den Versuch gefunden.

Zur besseren Übersicht der besprochenen Löslichkeitsverhältnisse ist eine Tafel beigegeben, auf welcher die Löslichkeitslinien der von mir untersuchten Salze ersichtlich sind.