

Über die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der normalen Capronsäure und Diaethylsigsäure

von

Paul Keppich.

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

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Vorliegende Arbeit schliesst sich an einige im Laufe der letzten drei Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten über organische Säuren und deren Salze an. Hiebei wurde die von Prof. Lieben angegebene und von Raupenstrauch¹ beschriebene Methode angewendet.

Die von mir bestimmten Salze sind: die normalen Capronate von Silber, Calcium und Baryum, ferner das Silber- und Kalksalz der Diaethylsigsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden stets nach der sogenannten Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt.

Als Löslichkeitszahl wurde jene Gewichtsmenge von Salz angenommen, welche mit 100 Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bildete.

Die Wägungen wurden auf luftleeren Raum umgerechnet.

Normal-capronsaures Silber.

Die für dieses sowie die nachfolgenden Salze nöthige Capronsäure gewann ich aus einem mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellten capronsauren Kalk.

¹ Monatshefte f. Chem. (1885), S. 563.

Um ganz reine Säure zu erhalten, wurde das Salz durch Kochen mit Na_2CO_3 in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt, zur Lösung portionenweise ungenügende Mengen von H_2SO_4 zugesetzt und nach dem jedesmaligen Hinzufügen der letzteren die freigewordene Säure abdestillirt. Die so erhaltenen Fractionen wurden so oft in der eben angegebenen Weise behandelt, bis die Anfangs- und Endfraction der partiell freigemachten und abdestillirten Säure, in Silbersalz verwandelt, den für Capronsäure stimmenden Silbergehalt ergaben.

In Folge dessen konnte ich auch überzeugt sein, dass die Mittelfractionen reine Capronsäure enthielten.

Um das Salz darzustellen, wurde die in destillirtem Wasser suspendirte Säure so lange mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Die heisse Lösung wurde hierauf rasch vom Silberoxyd abfiltrirt, wobei sich im Filtrate beim Abkühlen das Silbersalz in voluminösen Flocken ausschied. Zur Analyse wurden letztere durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in einem gewogenen Porzellantiegel im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und vorsichtig geglüht. Der Silberrückstand wurde gewogen und bestätigte die vollkommene Reinheit des Salzes.

1. Analyse: 0·268 g Silbersalz gaben 0·130 g Silber.
2. Analyse: 0·288 g Silbersalz gaben 0·1399 g Silber.

In 100 Gewichtstheilen des Salzes

	Gefunden	Berechnet
Silber	48·50%, 48·57%	48·43%

Da die Löslichkeit dieses Salzes eine sehr geringe ist (siehe Tabelle), so mussten grosse Mengen der Lösung abfiltrirt werden, was besonders bei den höheren Temperaturen wegen des Abkühlens beim Filtriren Schwierigkeiten ergab. Um dieses zu verhüten habe ich beim Schütteln die Flaschen mit einer genau anpassenden Filzumhüllung umgeben, wodurch das rasche Abkühlen verhindert wurde.

Um das in Lösung befindliche Salz zu bestimmen, wurde erstere in eine gewogene Porzellanschale gebracht, Salzsäure

hinzugefügt und auf dem Wasserbade eingedampft. Um eventuell reducirtes Silber in AgCl zu verwandeln, wurde der Rückstand mit HNO_3 und HCl nochmals eingedampft.

Aus dem gewogenen Chlorsilber konnte die Menge des in Lösung enthaltenen Salzes berechnet werden.

Die nachfolgenden Tabellen Ib und Ia enthalten die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des normalen capronsäuren Silbers.

Tabelle Ia.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0	249·162	0·1244	0·1934	0·07768*	0·07768
13	177·368	0·1059	0·1646	0·0934	0·0937
39	149·903	0·1516	0·2357	0·1574 *	0·1574
53	82·508	0·1109	0·1723	0·2093	0·2091
67·5	64·055	0·1127	0·1752	0·2742	0·2754
70	62·641	0·1158	0·1802	0·2885 *	0·2885

Tabelle Ib.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	$\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·4	205·401	0·1025	0·1594	0·0777	0·07780
12·7	223·127	0·1334	0·2074	0·0930	0·0932
41·6	86·944	0·0935	0·1453	0·1673	0·1661
58·6	75·568	0·1144	0·1778	0·2359	0·2333
71·0	55·8423	0·1057	0·1643	0·2952	0·2937

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des capronsauren Silbers gefunden:

$$L = 0.07768 + 0.0008268 T + 0.000031213 T^2.$$

Folgende Tabelle enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des Silbercapronats.

Tabelle II.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°.
0	0.07768	
10	0.08906	0.001138
20	0.10669	0.001763
30	0.13057	0.002388
40	0.16069	0.003012
50	0.19832	0.003763
60	0.242928	0.0044608
70	0.2885	0.0045572

Normal-capronsaurer Kalk.

Über die Löslichkeit dieses Salzes fand ich folgende Angaben von Lieben und Jancek:¹ 100 Theile gesättigte Lösung enthalten bei 11—12° 2.36 Theile capronsauren Kalk; ferner von Kottal:² 100 Theile Lösung enthalten bei 19.5° 2.75 Theile capronsauren Kalk.

Um dieses Salz darzustellen, wurde Capronsäure in Wasser suspendirt und mit Calciumcarbonat, welches durch Glühen von oxalsaurem Kalk dargestellt wurde, am Rückflusskühler erhitzt; die beim Eindampfen des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle wurden abgeschöpft und für die Krystallwasserbestimmung sorgfältig zwischen Filtrirpapier getrocknet.

¹ A. 187, 127.

² A. 170, 95.

Die Krystallwasserbestimmung, sowie die Salzanalyse gab folgendes Resultat:

0·5027 g Ca-Salz gab bei 130° 0·0307 g Wasser ab. Gefunden 6·30% Wasser, berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 6·27% H_2O .

Analyse: 0·472 g Salz gab 0·239 g CaSO_4 .

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes

Gefunden	Berechnet
Ca . . . 14·87%	848·4%

Um die in Lösung befindliche Salzmenge zu bestimmen wurde erstere in eine gewogene Platinschale gebracht, mit Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade abgedampft und nach dem Abrauchen der überschüssigen H_2SO_4 der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht; aus dem gewogenen CaSO_4 wurde die in Lösung gewesene Menge des Kalksalzes berechnet.

Die folgenden Tabellen III a und III b enthalten die von mir nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode gefundenen Zahlen der Löslichkeit dieses Kalksalzes.

Aus den mit * bezeichneten Zahlen liess sich folgende Löslichkeitsformel berechnen.

$$L = 2\cdot727 - 0\cdot01475 (T - 0\cdot7) + 0\cdot0002203 (T - 0\cdot7)^2.$$

Tabelle III a.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	CaSO ₄	Ca (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	15·3392	0·2051	0·4072	2·727 *	2·727
14	16·8124	0·2095	0·416	2·537	2·569
38·5	15·5105	0·1894	0·376	2·484 *	2·484
54	10·9713	0·1371	0·2723	2·545	2·569
75	11·8728	0·1655	0·3287	2·847 *	2·847

Tabelle III b.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	CaSO ₄	Ca (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·8	9·0157	0·1104	0·239	2·723	2·715
14	16·4029	0·2040	0·405	2·532	2·569
39·5	11·9898	0·1465	0·2908	3·486	2·4867
42·5	9·6932	0·1196	0·2374	2·510	2·497
57	15·3838	0·1961	0·3894	2·597	2·594
73·5	15·029	0·2094	0·4157	2·844	2·834

Folgende Tabelle enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des Calciumcapronats.

Tabelle IV.

Temp.	Berechnet	Zu- und Abnahme der Löslichkeit für je 1°.
0	2·7372	— 0·01284
10	2·6088	— 0·00844
20	2·5244	— 0·00405
30	2·4839	+ 0·00082
40	2·4921	+ 0·00497
50	2·5418	+ 0·00948
60	2·6366	+ 0·01260
70	2·7626	+ 0·01798
80	2·9424	

Normal-capronsaurer Baryt.

In Wasser suspendirtes Baryumcarbonat wurde mit Capronsäure am Rückflusskühler erhitzt und das Filtrat im Vacuum eingedampft, wobei sich kleine farblose Plättchen von Baryumcapronat ausschieden; die Analyse des Salzes wurde auf dieselbe Weise wie die des Kalksalzes ausgeführt.

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 2 Mol. H_2O :

0.4g Salz gaben bei 130° 0.0359g Wasser ab:

<p>Gefunden</p> <p><u>H₂O . . . 8.97%</u></p>	<p>Berechnet für</p> <p><u>Ba(C₆H₁₁O₂)₂+2H₂O</u></p> <p>8.93%</p>
--	--

Analyse: 0.360g bei 130° getrocknetes Ba-Salz gaben 0.228g BaSO₄.

In 100 Theilen des wasserfreien Salzes

<p>Gefunden</p> <p><u>Ba . . . 37.22%</u></p>	<p>Berechnet</p> <p><u>37.34</u></p>
---	--------------------------------------

Die Menge des in Lösung gewesenen Salzes wurde ebenso wie beim Kalksalze bestimmt.

In den Tabellen Va und Vb sind die Löslichkeitszahlen des Baryumcapronats enthalten.

Tabelle Va.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	BaSO ₄	Ba (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0.5	3.3693	0.1853	0.2917	9.47 *	9.47
9.5	5.132	0.262	0.4125	8.740	8.783
24	4.2585	0.206	0.3243	8.236	8.188
33	6.528	0.312	0.4912	8.136*	8.136
44.5	7.3255	0.362	0.5699	8.434	8.422
54	8.0105	0.420	0.661	8.996	8.957
63	6.630	0.373	0.587	9.714*	9.714
69.8	13.612	0.815	1.2832	10.406	10.455
75.5	6.611	0.422	0.665	11.186	11.1667

Tabelle Vb.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	BaSO ₄	Ba (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·6	4·0255	0·221	0·347	9·435	9·422
11	3·7579	0·190	0·299	8·644	8·693
24	6·6129	0·320	0·504	8·247	8·188
32·5	6·7298	0·321	0·506	8·130	8·132
45	6·8085	0·337	0·5306	8·451	8·428
57	7·005	0·375	0·5903	9·203	9·223
63·5	7·014	0·397	0·625	9·773	9·762
69·5	7·4924	0·448	0·6965	10·248	10·311

Für die Löslichkeit des Baryumcapronats habe ich aus einigen mit * bezeichneten Zahlen folgende Formel berechnet.

$$L = 9·47 - 0·08975 (T - 0·5) + 0·0014983 (T - 0·5)^2.$$

Tabelle VI enthält die Löslichkeit dieses Salzes für je 10°.

Tabelle VI.

Temp.	Berechnet	Zu- und Abnahme der Löslichkeit für je 1°
0	9·5139	0·07615
10	8·7524	0·04632
20	8·2892	0·01630
30	8·1262	0·01364
40	8·2626	0·04366
50	8·6992	0·07348
60	9·4340	0·10355
70	10·4695	0·13350
80	11·8045	

Diaethylessigsäures Silber.

Die für dieses Salz erforderliche Säure wurde nach der von Daimler¹ angegebenen Methode und zwar durch Einwirkung von vier Molekülen Jodaethyl auf ein Molekül Aethylmalonat bei Gegenwart von Zink dargestellt; das dabei entstehende Product wurde mit Wasser zersetzt, mit HCl enthaltendem Wasser gewaschen, hierauf über CaCl_2 getrocknet und der bei $220\text{--}222^\circ$ (uncor.) übergehende Diaethylmalonsäureaethylester mit alkoholischem Kali verseift. Das Kalisalz der Diaethylmalonsäure wurde sodann mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether extrahirt und der aetherische Rückstand von Diaethylmalonsäure aus Chloroform umkrystallisirt und, nachdem derselbe vollständig trocken war, bei $170\text{--}180^\circ$ in CO_2 und Diaethylessigsäure zersetzt. Ausbeute betrug circa 26% .

Da die so erhaltene Diaethylessigsäure noch eine an Kohlenstoff ärmere Säure enthielt, so wurde sie von der letzteren nach der schon bei der Capronsäure angegebenen Methode getrennt.

Um schliesslich die Säure, welche bei $741\cdot5\text{mm}$ Luftdruck bei $186\text{--}187^\circ$ übergang, auf ihre Reinheit zu prüfen, wurden circa 5g derselben genau mit KOH neutralisirt, und durch fractionenweises Hinzufügen der berechneten Menge Schwefelsäure und jedesmaliges Abdestilliren je eine kleine Anfangs- und Endfraction und eine grössere Mittelfraction erhalten. Nachdem die beiden ersteren, in Silbersalz verwandelt und analysirt, den Silbergehalt der Diaethylessigsäure ergaben, so konnte ich von der Reinheit der Säure überzeugt sein.

Das Silbersalz wurde so wie das Silbercapronat dargestellt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

$0\cdot281\text{g}$ Silbersalz gaben $0\cdot1365\text{g}$ Silber.

In 100 Theilen des Salzes:

Gefunden	Berechnet
Silber $48\cdot57\%$	$48\cdot43\%$.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 20. Jahrg. Nr. 2, C. Daimler.

Aus einigen mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle VIIa habe ich folgende Löslichkeitsformel berechnet:

$$L = 0.402 + 0.000847 (T - 0.7) + 0.000038 (T - 0.7)^2.$$

Die Tabellen VII und VIIb enthalten die von mir durch den Versuch gefundenen Zahlen der Löslichkeit des diaethylessig-sauren Silbers.

Tabelle VIIa.

Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	AgC ₆ H ₁₁ O ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0.7	50.2238	0.1299	0.2019	0.402 *	0.402
20.5	32.3827	0.0905	0.1407	0.4364	0.433
40	41.4138	0.131	0.2036	0.494 *	0.494
52.5	46.2963	0.1618	0.2515	0.546	0.547
61	43.2550	0.1635	0.2542	0.5908	0.591
73.5	25.4260	0.108	0.168	0.6651*	0.6651

Tabelle VIIb.

Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	AgCl	Ag (C ₆ H ₁₁ O ₂)	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0.9	52.264	0.1353	0.2104	0.404	0.4022
19.5	41.134	0.1130	0.1757	0.429	0.430
37.5	38.732	0.1210	0.1881	0.488	0.4864
52	39.299	0.1370	0.2130	0.5449	0.5451
64.7	38.675	0.1504	0.2340	0.6087	0.6118
73.5	23.495	0.100	0.1554	0.6650	0.6651

Tabelle VIII enthält die für je 10° berechnete Löslichkeit des diaethylessigsuren Silbers.

Tabelle VIII.

Temp.	Berechnet	Zunahme der Löslichkeit für je 1°.
0	0·40159	0·001156
10	0·41315	0·001934
20	0·43249	0·002594
30	0·45843	0·003547
40	0·4939	0·004255
50	0·53645	0·004875
60	0·5852	0·00580
70	0·6432	

Diaethylessigsaurer Kalk.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in Wasser suspendirt und mit CaCO_3 in einem Kochkolben mit Rückflusskühler schwach erwärmt, bis die Lösung nicht mehr sauer reagierte, hierauf von Calciumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft, wobei sich prismatische Krystalle ausschieden. Die Kalkbestimmung gab folgendes Resultat.

0·442 g bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz gaben 0·223 g CaSO_4 .

In 100 Gewichtstheilen Salz:

<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
Ca. 14·83%	14·85%

Über die Löslichkeit fand ich folgende Angaben für dieses Salz:

Conrad: 100 Theile Wasser lösen bei 23° 20·7 Theile Salz.
 Fittig: 100 Theile Lösung enthalten bei 26·5° 16 Theile wasserfreies Salz.
 Saytzev: 100 Theile wässriger Lösung enthalten bei 18·5° 26·65 Theile wasserfreies Salz.

Tabelle IX a.
Erwärmungsmethode.

Temp.	Lösung	CaSO ₄	Ca (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	2·8785	0·3357	0·6663	30·119*	30·119
19·5	3·9145	0·4033	0·8005	25·706	25·727
47·5	3·4165	0·3005	0·5965	21·152*	21·152
62·5	5·027	0·4170	0·8277	19·710	19·675
71·5	3·951	0·3196	0·6343	19·126*	19·126

Tabelle IX b.
Abkühlungsmethode.

Temp.	Lösung	CaSO ₄	Ca (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·7	3·1238	0·362	0·718	29·855	30·119
19·5	3·026	0·330	0·655	25·676	25·727
47·5	3·122	0·273	0·542	21·01	21·152
60	5·045	0·420	0·834	19·805	19·868
71·5	4·846	0·391	0·776	19·066	19·126

In der Tabelle X ist die für je 10° berechnete Löslichkeit des diaethylessigsuren Kalks angeführt.

Aus den in der Tabelle IX a mit * bezeichneten Zahlen liess sich folgende Formel für die Löslichkeit dieses Kalksalzes berechnen:

$$L = 30 \cdot 119 - 0 \cdot 2617 (T - 0 \cdot 7) + 0 \cdot 001498 (T - 0 \cdot 7)^2.$$

Tabelle X.

Temp.	Berechnet	Abnahme der Löslichkeit für je 1°.
0	30·3039	
10	27·8157	0·24882
20	25·6261	0·21896
30	23·7386	0·18975
40	22·1480	0·15906
50	20·8590	0·12890
60	19·8680	0·09910
70	19·1772	0·06908

Diaethyllessigsaurer Baryt.

Derselbe wurde durch Sättigung wässriger Diaethyllessigsäure mittelst Baryumcarbonat dargestellt. Die vom letzteren abfiltrirte Lösung wurde behufs der Krystallisation ins Vacuum gestellt; aus der syrupartig gewordenen Masse schied sich das Salz in dicken Krusten aus, welche beim weiteren Trocknen verwitterten; da die Löslichkeit dieses Salzes eine ausserordentlich grosse ist, und da in Folge dessen die gesättigte Lösung kaum filtrirbar ist, so war ich gezwungen, von der Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes abzustehen.

Um eine bessere Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der von mir untersuchten Salze zu ermöglichen, habe ich auf den beiliegenden Tafeln die Löslichkeitslinien derselben entworfen.

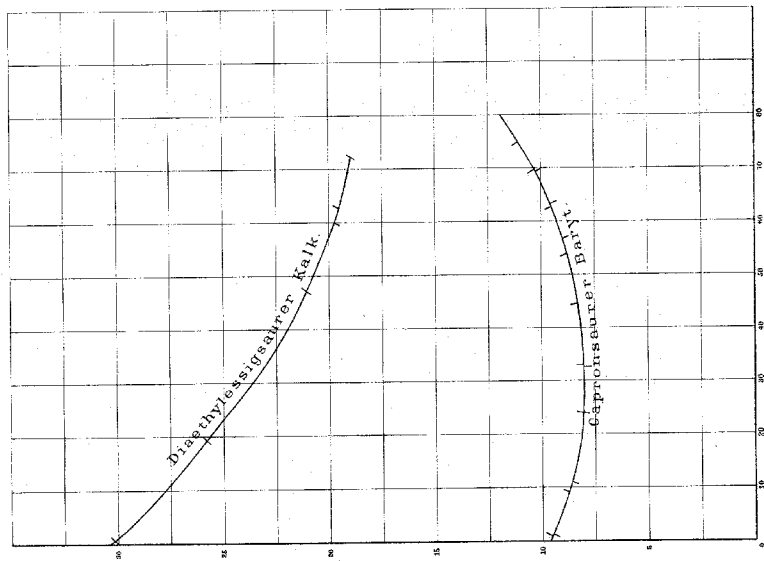
Zum Schlusse drängt es mich noch, der angenehmen Pflicht nachzukommen, dem Herrn Professor Lieben für seine rege Theilnahme an meiner Arbeit, sowie für seine Unterstützung während derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Tafelerklärung.

Die an den Curven befindlichen, aufwärts gerichteten Striche bedeuten die nach der Erwärmungsmethode gefundenen Punkte, während die abwärts gerichteten die nach der Abkühlungsmethode gefundenen Zahlen bedeuten.

P. Koppich: Löslichkeit einiger Salze.

Taf. I.



P. Koppich: Löslichkeit einiger Salze.

Taf. II.

