

Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium und Calcium

von

Aurel Deszáthy.

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

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1893.)

Anschliessend an die Reihe von Löslichkeitsbestimmungen die nach der bewährten, von Raupenstrauch bereits beschriebenen Methode im Laboratorium von Prof. Lieben gemacht werden, war es von Interesse, die Löslichkeitsverhältnisse der buttersauren Barium- und Calciumsalze zu untersuchen.

Obwohl ausführliche Arbeiten von Hecht,¹ Chancel und Parmentier² und Grünzweig³ über buttersaures Calcium vorliegen, schien es der Vollständigkeit halber nothwendig, neben normalbuttersaurem Barium auch das Calciumsalz mit der Schüttelmethode zu untersuchen.

In der Hauptsache wurde das von Raupenstrauch beschriebene Verfahren auch in dieser Arbeit angewendet, nur in der Ausführung brachte ich einige Änderungen an. Um die durch $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei constanter Temperatur geschüttelten Salzlösungen auch bei derselben Temperatur filtriren zu können, benützte ich folgenden Apparat (siehe Fig. 1).

Im Fläschchen *a*, in welchem sich Wasser und Salz, letzteres im Überschuss, befanden, sitzt ein doppeltgebohrter Kork *b*.

¹ Liebig's Annalen, 213, 65.

² Comptes rendus, 1887, I., 474.

³ Liebig's Annalen, 162, 202.

Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *c* mit Hahn *f*, in der zweiten Bohrung steckt das rechtwinkelig gebogene Rohr *d* mit der Kugel *e* und Hahn *g*, welches in die Glocke *h* ausläuft. Über die Öffnung derselben ist Leinwand und Filtrirpapier *k* mittelst des Kautschukringes *l* gespannt, darüber ist der Trichter *m*, der durch den Stopfen *n* in das Wägefläschchen *o* mündet, gesteckt, welches mit einem Chlorcalciumrohr mit der Luft in Verbindung steht. Der ganze Apparat ist mit einer zweiarmigen Klammer, welche die Fläschchen *a* und *o* umfängt, fixirt, und im Luftbade an die

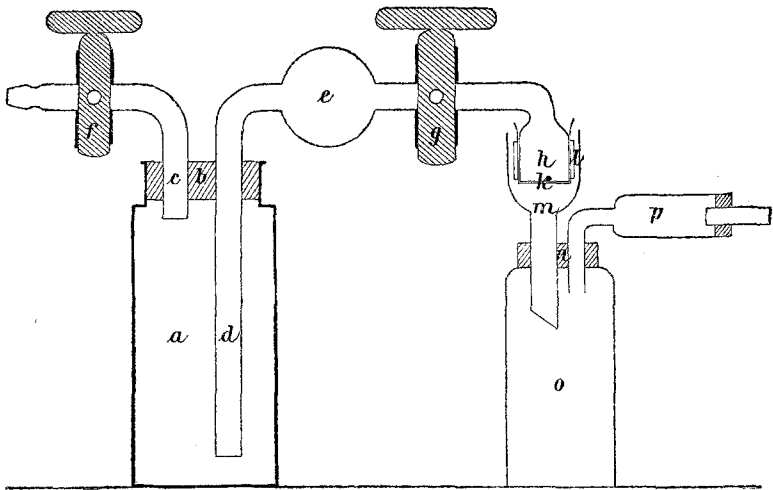


Fig. 1.

Schüttelmaschine angebracht. Neben der Maschine stellte ich mir einen Luftdruckapparat auf.

Um die Filtration zu bewerkstelligen, brauchte ich nur den Luftdruckapparat durch einen Gummischlauch mit dem Hahn *f* in Verbindung zu bringen und den Hahn *g* zu öffnen. Das aus dem Fläschchen *a* mit Salzlösung mitgerissene Salz sammelte sich in der Kugel *e* an, dadurch wurde die Verstopfung des Hahns *g* verhindert. In einigen Secunden hatte ich genügend rein filtrirte Lösung im abgewogenen Wägefläschchen, welches ich dann mit dem Chlorcalciumrohr und dem zugehörigen Glasstopfen zur Wägung brachte.

Das Chlorcalciumrohr hatte den Zweck, die bei höherer Temperatur entweichenden und zur Lösung gehörigen Wasserdämpfe zu absorbieren.

Durch Anwendung dieses Apparates vermied ich das Ansetzen des Filtrirapparates nach der Schüttelung, wodurch etwas Zeit in Anspruch genommen wird und die Möglichkeit zu einer Abkühlung der Lösung geboten ist.

Die Buttersäure bezog ich von Kahlbaum. Um selbe auf Reinheit zu prüfen und eventuell zu reinigen, nahm ich 100 g Säure, neutralisirte in verdünnter Lösung mit Pottasche; nach Zugabe von 2⁰/₀ der auf 100 g Buttersäure berechneten Menge Schwefelsäure destillirte ich im Wasserdampfstrom bis zur neutralen Reaction des Destillats die freigewordene Säure ab.

Nach Zugabe von 96⁰/₀ der berechneten Menge Schwefelsäure und abermaliger Destillation bekam ich die Hauptfraction. Die im Kolben als Salz zurückgebliebenen 2 g Buttersäure, mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und abdestillirt, ergaben die dritte Fraction. Aus den Fractionen 1 und 3 stellte ich Silbersalze dar, welche analysirt folgende Resultate ergaben.

Analyse der ersten Fraction:

0·2000 Silber Salz ergab 0·1107 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₇ O ₂ Ag
Ag	55·35 ⁰ / ₀	55·38 ⁰ / ₀

Analyse der letzten Fraction:

0·2100 Silber Salz ergab 0·1163 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₇ O ₂ Ag
Ag	55·38 ⁰ / ₀	55·38 ⁰ / ₀

Aus der Hauptfraction, welche durch obige Analysen und Siedepunktbestimmung sich als reine Buttersäure erwies, wurden die Barium- und Calciumsalze dargestellt.

I. Bariumsalz.

Buttersäure in verdünnter, wässriger Lösung liess ich einige Tage mit sorgfältig aus Bariumchlorid dargestelltem Bariumcarbonat digeriren und erwärmte schliesslich bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler. Die Lösung des buttersauren Bariums wurde hernach vom Überschuss des Carbonats abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Wegen des in Lösung gegangenen doppelkohlensauren Bariums wurde das Salz einige Male aus ausgekochtem, destillirtem Wasser umkrystallisirt.

An einem bei 77° mit Wasser, respective mit gesättigter Lösung geschüttelten Salz wurde eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen.

Das Salz, durch rasche Filtration und Abpressen mit Filtrirpapier von mechanisch anhaftender Lösung befreit und zur Wägung gebracht, wurde mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, als solches gewogen und auf wasserfreies Butyrat umgerechnet.

0·6882 g Bariumbutyrat gab 0·4607 g Sulfat. Umgerechnet auf wasserfreies Salz 0·6150 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
Gefunden	$\text{Ba C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots 10\cdot63\%$	$10\cdot37\%$

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das Bariumbutyrat bei 77° mit zwei Wasser krystallisirt.

Die Lösungen wurden $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden geschüttelt.

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes geschah in folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in einer Platinschale von bekanntem Gewicht mit Schwefelsäure eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und das Barium als Sulfat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und auf Butyrat umgerechnet.

Tabelle Ia.
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H ₂ O.
	der Lösung	des Ba SO ₄	des Ba C ₈ H ₁₄ O ₄	
0·0	3·2550	0·6642	0·8865	37·42*
5·5	4·0970	0·8295	1·1071	37·01
11·0	4·9345	0·9905	1·3220	36·59*
28·5	5·7891	1·1495	1·5342	36·05
40·0	4·7974	0·9481	1·2654	35·82*
56·0	4·5910	0·9313	1·2430	37·12
65·5	9·3170	1·9482	2·6002	38·71
70·0	5·7116	1·2228	1·6320	40·00
76·0	8·1175	1·7807	2·3767	41·40

Tabelle Ib.
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H ₂ O
	der Lösung	des Ba SO ₄	des Ba C ₈ H ₁₄ O ₄	
0·4	3·4872	0·7120	0·9503	37·44
5·5	2·8315	0·5725	0·7641	36·96
11·0	4·1364	0·8315	1·1090	36·59
29·3	6·4890	1·2890	1·7204	36·07
40·0	3·8048	0·7525	1·0044	35·86*
54·0	8·6865	1·7495	2·3351	36·76
62·5	9·4978	1·9640	2·6213	38·10*
72·5	6·2853	1·3575	1·8118	40·58
82·0	7·0730	1·5864	2·1173	42·72*

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen habe ich folgende Formeln für die Löslichkeit des buttersauren Bariums gefunden.

Von 0° bis 40°:

$$L = 37.42 - 0.088903 \cdot t + 0.0012226 \cdot t^2.$$

Von 40° bis 82°:

$$L = 35.86 + 0.0259649(t-40) + 0.0032707(t-40)^2.$$

Tabelle II.

Temperatur	Berechnet für je 100	Zu- oder Abnahme für je 10
0.0	37.42	
10.0	36.65	0.077—
20.0	36.12	0.053—
30.0	35.85	0.027—
40.0	35.82	0.003—
50.0	36.44	0.062+
60.0	37.68	0.124+
70.0	39.58	0.190+
80.0	42.13	0.255+

II. Calciumsalz.

Das Calciumbutyrat wurde in analoger Weise wie das buttersaure Barium aus Calciumcarbonat dargestellt. Das buttersaure Calcium bildet kleine, durchsichtige Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Eine Krystallwasserbestimmung von bei 100° ausgeschiedenen Krystallen ergab folgende Resultate.

0.8425 g Salz erlitten beim Trocknen bei 115° einen Verlust von 0.0640 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots$	7.59%	7.79%

Die Bereitung der Lösungen und deren quantitative Bestimmung geschah in derselben Weise, wie beim Bariumsalz. Nur die Bestimmungen oberhalb 100° wurden nach einer Methode, die ich später beschreibe, gemacht.

Tabelle IIIa.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H ₂ O
	der Lösung	des CaSO ₄	des CaC ₈ H ₁₄ O ₄	
2·0	7·3460	0·7790	1·2257	20·02
10·5	12·5295	1·2545	1·9737	18·69
25·0	8·4635	0·8025	1·2627	17·53
33·0	8·2970	0·7605	1·1966	16·85
54·0	9·7700	0·8405	1·3225	15·65
63·0	12·2625	1·0410	1·6380	15·41
69·0	8·8415	0·7487	1·1780	15·38
85·5	9·6460	0·8185	1·2877	15·41

Tabelle IIIb.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H ₂ O
	der Lösung	des CaSO ₄	des CaC ₈ H ₁₄ O ₄	
0·0	8·4845	0·9105	1·4326	20·31*
11·5	11·0700	1·1008	1·7321	18·54
20·5	9·3935	0·9075	1·4279	17·92*
35·5	6·0713	0·5537	0·8708	16·72
53·5	7·3542	0·6353	0·9996	15·73
64·0	7·9095	0·6690	1·0526	15·35*
72·0	11·0753	0·9405	1·4798	15·42
83·0	12·3615	1·0402	1·6357	15·25

Die Löslichkeitsbestimmungen oberhalb 100° ergaben folgende Zahlen:

Bei 118° in 100 Theilen Wasser 18·12.

Bei 127° in 100 Theilen Wasser 19·83.

Aus den Zahlen in Tabelle IIIb mit * bezeichnet, berechnete ich die Formel von 0° bis 64° giltig:

$$L = 20\cdot31 - 0\cdot135004t + 0\cdot0008985t^2.$$

Tabelle IV.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme für je 1°
0·0	20·31	
10·0	19·05	0·126
20·0	17·97	0·108
30·0	17·07	0·090
40·0	16·35	0·072
50·0	15·81	0·054
60·0	15·44	0·037
70·0	15·34	0·010
80·0	15·34	

Mit der Schüttelmethode konnte ich die Löslichkeit nur bis ungefähr 85° untersuchen, es interessirte mich jedoch wegen der bei 80° wieder zunehmenden Löslichkeit, die Löslichkeitscurve auch oberhalb 100° zu ermitteln. Behufs dessen benützte ich die Methode, die von Étard und Anderen angewandt wurde.

In einem zugeschmolzenen Glasröhrchen hatte ich bei niederer Temperatur gesättigte Salzlösung, deren Salzgehalt ich aus den früheren Untersuchungen kannte. Beim Erwärmen dieses Röhrchens im Glycerinbade wurden wegen der bei steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit Krystalle ausgeschieden. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis zu einem bestimmten Grad, der über 100° lag, löste sich das ausgeschiedene Salz wieder auf. Da ich das Verhältniss von Salz zu Wasser kannte, hatte ich demnach eine Löslichkeitsbestimmung

bei der beobachteten Temperatur, bei welcher das Salz gerade in Lösung ging.

Auf diese Weise wurden zwei Bestimmungen ausgeführt. In einem Falle hatte ich eine bei 17° gesättigte Lösung, die auf 100 Theile Wasser $18\cdot12$ Theile Salz enthielt. Bei der zweiten Bestimmung war die Lösung bei 3° gesättigt und enthielt auf 100 Theile Wasser $19\cdot83$ Theile Salz. Die in beiden Fällen beim Erwärmen ausgeschiedenen Krystalle lösten sich im ersteren Versuch bei 118° , bei der zweiten Bestimmung bei 127° .

Diese Methode eignet sich meiner Beobachtung nach besonders gut für Löslichkeitsbestimmungen von Salzen, die eine steil ansteigende oder absteigende Löslichkeitscurve besitzen, indem eine kleine Temperaturerhöhung oder Erniedrigung einer grösseren Salzmenge entspricht, welche daher gelöst oder ausgeschieden wird. Bei Salzen, die eine geradlinig, annähernd horizontal verlaufende Curve haben, ist die Methode wegen der kleinen Salzmengen, die einem grossen Temperaturunterschied entsprechen, nicht zu empfehlen. Das Verfahren hat den Vortheil, dass man die Versuche auch mit kleinen Quantitäten in den verschiedensten Lösungsmitteln machen und so oft man will, wiederholen kann.

Die kryohydratischen Punkte des Calcium-, wie des Bariumsalzes liegen bei -12° .

Die Angaben von Hecht, Chancel und Parmentier und Grünzweig über die Löslichkeit von buttersaurem Calcium differiren von meinen Bestimmungen nur insoferne, als ich im Allgemeinen eine grössere Löslichkeit beobachtete.

Der Verlauf der Curve stimmt mit den angeführten Angaben überein. Meine Untersuchungen bestätigen daher nochmals das Verhalten des buttersauren Calciums, eine mit steigender Temperatur abnehmende und erst oberhalb 80° wieder ansteigende Löslichkeit zu zeigen. Richtiger gesprochen beziehen sich jedoch alle diese Löslichkeitsuntersuchungen nicht auf Calciumbutyrat, sondern auf das Calciumbutyratmonohydrat. Wie aus den Wasserbestimmungen von Bazonne,¹ von

Hecht und von mir hervorgeht, war bei allen Temperaturen der am Boden liegende Körper das Salz mit einem Molekül Krystallwasser. Die Löslichkeitscurve des reinen Calciumbutyrats ist vorläufig noch unbekannt; sie beginnt bei jener Temperatur, bei welcher das Hydrat sein Krystallwasser verliert. Die andere Löslichkeitscurve gilt in gleicher Weise nur für das Bariumbutyrat mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die Eigenthümlichkeit beider Curven besteht im Minimum der Löslichkeit, welches sie, die eine gegen 70° , die andere gegen 40° , aufweisen. Solche Minima und Maxima treten bei den Calciumsalzen besonders häufig auf. Das bekannteste Beispiel ist das L slichkeitsmaximum des Gyps bei 35° . Diese L slichkeitsminima und -Maxima stehen mit der Lösungswärme in einem erkennbaren Zusammenhange. Dieselbe muss bei einem Wendepunkt der Curve gleich Null werden. Speciell für das Calciumsalz ist dies Verhalten von Chance l und Parmentier untersucht worden. In der That fanden sie für Zimmertemperatur eine positive Lösungswärme, was mit der abnehmenden Löslichkeit in Einklang steht. Bei Salzen, die wie gewöhnlich eine aufsteigende Löslichkeitscurve zeigen, ist die Lösungswärme regelmässig negativ.

Es ist noch zu bemerken, dass hier unter Lösungswärme nicht die gewöhnliche (Salz in viel Wasser), sondern die theoretische (Salz in einer fast gesättigten Lösung) zu verstehen ist.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Lieben, für die thatkräftige Unterstützung, die er mir in dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszudrücken.

