

Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethyl- essigsäuren Calciums und Bariums

von

Horace Landau.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1893.)

Für die Löslichkeitsbestimmungen wurde die im hiesigen Laboratorium eingeführte, von Raupenstrauch (Monatshefte, 1885, S. 563) beschriebene Methode angewendet, und zwar sowohl die Erwärmungs-, wie die Abkühlungsmethode. Die Löslichkeitszahlen sind auf 100 Theile Wasser berechnet.

A. Önanthylsäure.

Die käuflich erworbene Säure wurde fractionirt destillirt und ging zwischen $219-221^{\circ}$ (corr.) über. Die Hauptfraction wurde neuerlich einer fractionirten Destillation unterworfen und in 7 Fractionen aufgefangen. Die erste und letzte Fraction wurde in Silbersalz verwandelt und damit die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Erste Fraction. $0\cdot2215$ g Salz, im Vacuum getrocknet, gaben $0\cdot1007$ g Ag.

Letzte Fraction. $0\cdot2936$ g Salz, im Vacuum getrocknet, gaben $0\cdot1331$ g Ag.

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
Erste Fraction	$45\cdot46\%$	
Letzte Fraction	$45\cdot33$	$45\cdot57\%$

Die drei Salze der Önanthylsäure, mit welchen ich die Löslichkeitsbestimmungen vornahm: das Silber-, Barium- und Calciumsalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich und werden von demselben im trockenen Zustand nur schwer benetzt, so dass zur Herstellung einer vollständig gesättigten Lösung ein längeres Schütteln nothwendig war.

1. Silbersalz.

Dargestellt durch Fällung aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber. Die Analyse ergab:

0·246 g Salz bei 50—60° getrocknet gaben 0·1118 g Ag.

Gefunden	Berechnet
45·44 ⁰ / ₀	45·57 ⁰ / ₀

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Silbers	des önanthyl- sauren Ag		
0	53·2839	0·0154	0·0338	0·063475*	
13	56·2592	0·0224	0·0491	0·0873*	
23·5	53·9585	0·0264	0·0581	0·1076	0·1074
45	48·7245	0·034	0·0746	0·1534*	
56·5	50·782	0·0419	0·092	0·1816	0·18143
75	57·9752	0·0616	0·1351	0·23359*	

b) Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Silbers	des önanthyl- sauren Ag		
0·2	67·634	0·0196	0·043	0·06361	0·0638
13	52·8273	0·0211	0·0463	0·0877	0·08735
24·5	49·7012	0·0247	0·0542	0·1092	0·1086
43	60·4864	0·0412	0·0904	0·14965	0·14877
65	63·3258	0·0596	0·1308	0·2070	0·2042
77	58·111	0·0643	0·1411	0·2421	0·2398

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits- zunahme
0	0·063475	
10	0·08175	0·018282
20	0·10070	0·01895
30	0·12065	0·01994
40	0·14203	0·02138
50	0·165216	0·023186
60	0·190586	0·02537
70	0·218533	0·027947
80	0·249502	0·030969

Aus den vier mit Sternchen bezeichneten Werthen habe ich die Gleichung gerechnet:

$$L = 0\cdot063475 + 0\cdot00188089 t + 0\cdot000001303 t^2 + 0\cdot00000006429 t^3.$$

Zu diesen Versuchen wurde nur eine geringe Menge Substanz verwendet, um den von A. Deszáthy (Monatshefte, 1893) verbesserten Apparat gebrauchen zu können, bei welchem das Wägeröhrchen mit dem die Substanz enthaltenden Gefäß zugleich geschüttelt wird, um die hierauf folgende Filtration möglichst beschleunigen zu können.

2. Baryumsalz.

Dargestellt durch Fällung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum; durch längeres Auswaschen wurde chlorfreies Salz erhalten, dessen Analyse Folgendes ergab.

0·2452 g im Toluolbad getrocknet gaben 0·1433 g BaSO₄ entsprechend 0·08426 g Ba.

Gefunden	Berechnet
34·34%	34·68%

Das zwischen Papier ausgepresste Salz erlitt keinen Gewichtsverlust beim Trocknen im Toluolbad. Über die Löslichkeit dieses Salzes fanden sich folgende Angaben vor: Nach Grimshaw und Schorlemmer (A. 170, 145) enthalten 100 cm^3 Lösung bei 12° 1·734 g Salz. Nach Mehlis (A. 185, 354) löst sich 1 Theil in 64 Theilen Wasser bei 22°. Lieben und Janacek (A. 187, 145) fanden Zahlen zwischen 1·67 und 1·9 und geben 1·6743 Theile Salz in 100 Theilen Lösung bei 8—10° als den wahrscheinlichsten Werth an. In der That stimmt dieser Werth sowohl mit den von den anderen Forschern gefundenen als auch mit den meinigen ziemlich überein.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des BaSO ₄	des önanthylsauren Ba		
1·6	22·6808	0·2315	0·39232	1·7602*	1·7904
19·6	24·4365	0·2407	0·4080	1·6978*	
30·7	30·031	0·2986	0·5060	1·6577*	
46	19·5355	0·2046	0·3466	1·8075	
55·7	13·9668	0·1549	0·2625	1·9155*	
83·5	38·1978	0·5392	0·9138	2·4509*	

b) Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des BaSO ₄	des önanthylsauren Ba		
3	25·349	0·2568	0·4352	1·7468	1·7551
19·6	26·4178	0·2575	0·4364	1·6796	1·6978
33·6	29·563	0·2891	0·4899	1·6850	1·6768
48·5	24·865	0·2635	0·44655	1·82874	1·8195
57	25·354	0·285	0·4830	1·942	1·9346
80·2	26·935	0·3695	0·6262	2·3801	2·3729

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits- zunahme
0	1·76564	
10	1·73132	—0·03432
20	1·69618	—0·03514
30	1·66026	—0·03592
40	1·72895	+0·06869
50	1·84839	+0·11944
60	1·98110	+0·13271
70	2·15781	+0·17671
80	2·3683	+0·21049

Aus den mit * versehenen Werthen habe ich zwei Gleichungen berechnet.

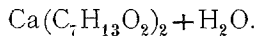
I. Von 1°6 bis 30°7:

$$L = 1·7602 + 0·00340552(t - 1·6) - 0·0000040143(t - 1·6)^2$$

II. Von 30°7 bis 83°5:

$$L = 1·6577 + 0·00609193(t - 30·7) + 0·000168803(t - 30·7)^2.$$

3. Calciumsalz



Dargestellt durch die Fällung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium. Die Analyse des im Toluolbade getrockneten Salzes ergab:

0·4245 g Salz gaben 0·0793 CaO entsprechend 0·05664 Ca.

Gefunden	Berechnet
<u>13·34%</u>	<u>13·42%</u>

Im Toluolbade hatte das Salz um 0·0238 g abgenommen, das ist 5·31% (für 1 Molekül H₂O berechnen sich 5·696%). Also enthält das Salz 1 Molekül Krystallwasser. Über die Löslichkeit dieses Salzes finden sich folgende Angaben: Nach

Grimshaw und Schorlemmer (A. 170, 146) enthalten 100 cm^3 bei $8^{\circ}5$ $0\cdot9046\text{ g}$ Salz.

Lieben und Janecek fanden verschiedene Zahlen, von denen sie die niedrigere »100 Theile Lösung enthalten bei 13° $0\cdot9160\text{ g}$ Salz« für die wahrscheinlichere halten.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des CaSO_4	des önanthyl- sauen Ca		
2	33·0844	0·1342	0·2944	0·88986*	
10	49·1753	0·1877	0·4113	0·84346*	
15·8	55·2039	0·196	0·42996	0·7849*	
28	40·363	0·143	0·3137	0·7833*	
41	50·936	0·1814	0·39794	0·7874*	
58	49·2927	0·1898	0·41636	0·8517*	
76	42·5985	0·1663	0·36481	0·8637	0·8767

b) Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des CaSO_4	des önanthyl- sauen Ca		
3	47·6206	0·190	0·41632	0·8819	0·88624
11·5	52·1452	0·195	0·4262	0·8241	0·83033
15·8	34·2749	0·122	0·2673	0·7860	0·7849
30	41·592	0·1491	0·3267	0·78548	0·78354
42·4	44·7304	0·1608	0·3524	0·7941	0·7942
57·5	43·1082	0·1657	0·3632	0·8495	0·85106
81	46·0226	0·1824	0·3996	0·8759*	

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits- zunahme
0	0·89523	
10	0·84346	—0·05177
20	0·78375	—0·05971
30	0·78354	—0·00021
40	0·78687	+0·00333
50	0·82635	+0·03948
60	0·85667	+0·03032
70	0·87334	+0·01667
80	0·87635	+0·00301

Aus den mit * bezeichneten Zahlen wurden folgende drei Gleichungen gerechnet.

I. Von 2°—15°8:

$$L = 0\cdot88986 - 0\cdot0033093(t-2) - 0\cdot00031334(t-2)^2$$

II. Von 15°8—41°:

$$L = 0\cdot7849 - 0\cdot00034732(t-15\cdot8) + 0\cdot000017719(t-15\cdot8)^2$$

III. Von 41°—76°:

$$L = 0\cdot7874 + 0\cdot004943(t-41) - 0\cdot00006826(t-41)^2.$$

Trimethyleessigsäure.

Ich verwendete zum Theil vom Laboratorium erhaltene, theils käuflich erworbene Säure. Die erstere, welche ich im unreinen Zustande (verunreinigt mit Essigsäure, Ameisensäure etc.) als Natriumsalz bekam, reinigte ich durch successive Freimachung der Säure mittelst Schwefelsäure und Abdestilliren mit Wasserdampf, wodurch 9 Fractionen erhalten wurden. Die Silberbestimmung der 2. und 7. (1., 8. und 9. stimmten nicht überein) Fraction ergaben:

I. 0·0895 g Salz gaben 0·0458 g Ag.

II. 0·09225 g Salz gaben 0·0472 g Ag.

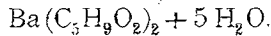
	Gefunden	Berechnet
I.....	51·17%	
II.....	51·41%	51·67%

Die letztere, die ich von Herrn Dr. Fuchs erhielt, verwendete ich zum weitaus grössten Theile. Die Analyse ergab:

0·2142 g Salz bei 50°—60° getrocknet gaben 0·1103 g Ag.

Gefunden	Berechnet
51·49	51·67%

1. Baryumsalz



Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der Säure mit wenig Wasser und allmähiges Zusetzen von Barytwasser bis zur neutralen Reaction.

0·1257 g Salz im Toluolbad getrocknet gaben 0·0855 g BaSO₄ entsprechend 0·0503 Ba.

Gefunden	Berechnet
40·02%	40·41%

Das zwischen Papier ausgepresste Salz hatte im Toluolbad 0·0329 g verloren, das ist 20·74% (für 5 Moleküle H₂O berechnen sich 20·97%). Das Salz hat daher 5 Moleküle Krystallwasser. Es ist im Wasser sehr leicht löslich.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des BaSO ₄	des trim. Ba		
2	3·008	0·5275	0·76748	34·25455*	
22	4·1507	0·7236	1·02791	32·916*	
40	3·131	0·5197	0·75613	31·838*	
78	5·6275	1·063	1·5466	37·8985*	

b) Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Ba SO ₄	des trim. Ba		
22	3·5528	0·6062	0·881982	33·0229	32·919
76	5·6946	1·0629	1·54658	37·285	37·1188

Da mir der Vorrath an Säure ausging, und ich mir sie nur schwer hätte beschaffen können, so konnte ich die Bestimmung der Löslichkeit nur unvollständig ausführen.

II. Tabelle.

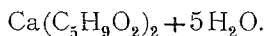
Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeitszunahme
0	34·31446	
10	33·83275	-0·48171
20	33·07534	-0·75741
30	32·3286	-0·74674
40	31·838	-0·49061
50	32·0089	+0·1709
60	33·00672	+0·99782
70	35·15686	+2·15014
80	38·74475	+3·58789

Aus den mit * bezeichneten Werthen wurde folgende Gleichung berechnet:

$$L = 34·2546 - 0·0356536(t-2) - 0·00251518(t-2)^2 + 0·000047568(t-2)^3.$$

2. Calciumsalz



Wurde erhalten durch Zusatz von Kalkmilch zu der mit wenig Wasser gemengten Säure. Über den Krystallwassergehalt liegen verschiedene Angaben vor.

Butterow findet 5 H_2O ; Friedel und Silva finden 4 Moleküle H_2O . Wie aus folgender Analyse ersichtlich ist, fand ich 5 Moleküle.

0·273 g im Toluolbad getrocknetes Salz gaben 0·06244 g Ca O entsprechend 0·0446 g Ca.

Gefunden	Berechnet
16·43%	16·53%

Der Gewichtsverlust des zwischen Papier ausgepressten Salzes im Toluolbad betrug 0·1004 g = 26·89% (für 5 Moleküle H_2O berechnen sich 27·11%).

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des CaSO_4	des trim. Ca		
1	3·9973	0·1517	0·26995	7·2424*	
22	6·1496	0·2109	0·37525	6·4991*	
37·3	7·4636	0·2519	0·44824	6·3894*	
53·8	7·6751	0·2715	0·48311	6·7173*	
66	6·5708	0·2409	0·4287	6·9797	7·00582
78·5	4·176	0·1605	0·2856	7·3412*	

b) Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des CaSO_4	des trim. Ca		
3·5	6·0295	0·2257	0·40161	7·1360	7·16469
22	7·3815	0·2552	0·4541	6·5551	6·4991
39	7·3171	0·2425	0·4422	6·4321	6·41989
55	7·4749	0·2657	0·47279	6·7521	6·74392
68·2	7·6784	0·2851	0·50731	7·07435	7·06164
79·3	6·3693	0·2457	0·4372	7·3701	7·36407

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits- zunahme
0	7·3019	
10	6·8387	-0·4632
20	6·54034	-0·29836
30	6·39637	-0·14397
40	6·43818	+0·04181
50	6·63548	+0·19730
60	6·85891	+0·22343
70	7·1085	+0·24959
80	7·38422	+0·27572

Aus den mit * versehenen Zahlen wurden zwei Gleichungen gerechnet.

I. Von 1°—37°3:

$$L = 7·2424 - 0·0517276(t-1) + 0·00077773(t-1)^2$$

II. Von 37°3—78°5:

$$L = 6·3894 + 0·0177155(t-37·3) + 0·00013074(t-37·3)^2.$$

Um den Verlauf der Löslichkeit besser übersehen zu können, habe ich von den einzelnen Salzen die Curven entworfen.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem hochverehrten Herrn Prof. Lieben für die mir bei der Arbeit zutheil gewordene Unterstützung mit Rath und That meinen besten Dank auszusprechen.

H. Landau: Löslichkeit einiger Salze.

