

Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure

von

Emil Altschul.

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

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Im hiesigen Laboratorium wurden nach der von Hofrath Lieben angegebenen und von Raupenstrauch¹ beschriebenen Methode im Laufe der Zeit die Löslichkeitsverhältnisse der Salze zahlreicher fester Säuren bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen fasste Hofrath Lieben² vergleichend zusammen und betonte die Regelmässigkeit, mit welcher die Löslichkeit der Silbersalze der normalen Säuren bei zunehmendem Moleculargewicht abnimmt. Auffällig erschien dabei nur der geringe Unterschied in der Löslichkeit der Silbersalze der Capron- und Önanthylsäure. Da aber auch die Löslichkeitscurven der Calciumsalze dieser beiden homologen Säuren eine sonst nicht beobachtete Unregelmässigkeit ihres Laufes haben, so unternahm ich es auf Aufforderung des Hofrathes Lieben, die Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze noch einmal durchzuführen.

Das von Raupenstrauch beschriebene Verfahren wurde auch von mir eingehalten, wobei ich mich des von Deszáthy³ beschriebenen Filtrirapparates bediente.

Sämmtliche Bestimmungen wurden sowohl nach der sogenannten Erwärmungs- als auch Abkühlungsmethode durch-

¹ Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

² Monatshefte für Chemie, 1894, S. 336.

³ Monatshefte für Chemie, 1893, S. 245.

geführt; als Löslichkeit wurde jene Gewichtsmenge von Salz angegeben, welche in 100 Theilen Wasser zur Lösung gelangte.

Inwieweit meine Ergebnisse von denen der Herren Keppich¹ und Landau,² die dieselben Salze der Capron- und Önanthylsäure im hiesigen Laboratorium nach ihrer Löslichkeit bestimmt haben, differiren, werde ich bei der Behandlung der einzelnen Salze anführen.

Normal-capronsaures Silber.

Die für die Gewinnung des Silber- und Calciumsalzes nöthige Capronsäure erhielt ich vom Laboratorium. Dieselbe musste ich einer Reinigung unterziehen, um sie von beigemengter Buttersäure zu befreien. Das Gemenge wurde wiederholt mit viel Wasser ausgeschüttelt, wodurch die Buttersäure in Lösung gieng; die ölige Schichte wurde fractionirt destillirt und von der ersten und letzten Fraction das Silbersalz dargestellt und analysirt. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Erste Fraction: 0·2325 g Silbersalz gaben 0·1125 g Silber.

Letzte Fraction: 0·2547 g Silbersalz gaben 0·1233 g Silber.

| | Gefunden | Berechnet |
|---------------------------|----------|-----------|
| Erste Fraction | 48·38% | |
| Letzte Fraction | 48·41% | 48·43% |

Das Silbersalz der Capronsäure wurde durch Kochen eines Gemenges von Säure und Wasser mit Silberoxyd am Rückflusskühler dargestellt.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die gesättigte Lösung in eine gewogene Porzellanschale gebracht, das capronsaure Silber durch HCl in Chlorsilber übergeführt und abgedampft. Aus dem gewogenen AgCl wurde die Menge des in Lösung gegangenen Silbercapronates berechnet.

Vergleicht man die von mir gefundenen Löslichkeitszahlen mit denen von Keppich, so wird man bemerken, dass die

¹ Monatshefte für Chemie, 1888, S. 589.

² Monatshefte für Chemie, 1893, S. 707.

selben nicht weit davon abweichen. Nachfolgende Tabellen Ia und Ib enthalten die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des capronsauren Silbers.

Tabelle Ia.
Erwärmungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|------------|------------------|--|--------------------------------------|-----------|
| | der Lösung | des Chlorsilbers | des $\text{Ag C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ | | |
| 0·5° | 161·138 | 0·0808 | 0·1257 | 0·07802* | |
| 12 | 164·341 | 0·0957 | 0·14886 | 0·0906 | 0·08717 |
| 36 | 83·234 | 0·0778 | 0·12088 | 0·14537 | 0·14045 |
| 48·5 | 87·837 | 0·1052 | 0·1635 | 0·1865 * | |
| 63 | 75·476 | 0·130 | 0·2020 | 0·2681 | 0·2696 |
| 75 | 53·277 | 0·1112 | 0·1728 | 0·3254 * | |

Tabelle Ib.
Abkühlungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|------------|------------------|--|--------------------------------------|-----------|
| | der Lösung | des Chlorsilbers | des $\text{Ag C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ | | |
| 0·5° | 152·241 | 0·0767 | 0·1192 | 0·0783 | 0·07802 |
| 18 | 151·72 | 0·0946 | 0·1468 | 0·0968 | 0·09615 |
| 28 | 148·327 | 0·1115 | 0·1733 | 0·11693 | 0·11755 |
| 42·5 | 82·434 | 0·0863 | 0·1341 | 0·1627 | 0·16283 |
| 58 | 85·269 | 0·1268 | 0·1970 | 0·2314 | 0·2299 |
| 71·5 | 72·281 | 0·1404 | 0·2181 | 0·3028 | 0·3051 |

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle Ia habe ich folgende Gleichung für die Löslichkeit des capronsauren Silbers berechnet.

$$L = 0\cdot07802 + 0\cdot0003335(t - 0\cdot5) + 0\cdot000040136(t - 0\cdot5)^2.$$

Tabelle II.

Löslichkeitszunahme des Silbercapronates von 10 zu 10°.

| Grad | Gewichtstheile berechnet | Löslichkeits- Zunahme |
|------|-----------------------------|--------------------------|
| 0° | 0·07635 | |
| 10 | 0·08492 | 0·00857 |
| 20 | 0·09988 | 0·01496 |
| 30 | 0·12279 | 0·02291 |
| 40 | 0·15415 | 0·03136 |
| 50 | 0·19288 | 0·03873 |
| 60 | 0·23997 | 0·04709 |
| 70 | 0·29509 | 0·05512 |
| 80 | 0·35413 | 0·05904 |

Normal-capronsaures Calcium.

Zur Bestimmung der in Lösung übergegangenen Gewichtsmenge von Salz wurde die gesättigte Lösung in eine gewogene Platinschale gebracht, durch Schwefelsäure das capronsaure Calcium in Calciumsulfat übergeführt, auf dem Wasserbade abgedampft; der Rückstand wurde durch Abrauchen von überschüssigem H_2SO_4 befreit und bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Die von mir gefundenen Löslichkeitszahlen stimmen im allgemeinen ziemlich überein mit denen Keppich's. Es war aber für mich von Interesse, zu bestimmen, bei welcher Temperatur das Minimum der Löslichkeit zu verzeichnen ist, um in dieser Hinsicht einen Vergleich mit der höheren homologen Säure, der Önanthylsäure, herzustellen. Hierbei fand ich, dass die Löslichkeit des Calciumsalzes beider Säuren bei einer Temperatur von 46 bis 48° am geringsten ist. Da Keppich die Löslichkeit des Calciumsalzes bei dieser Temperatur nicht untersucht hat, musste ich die von demselben aufgestellte Löslichkeitscurve modificiren und für die Löslichkeit zwei Gleichungen aufstellen.

Löslichkeitstabellen.

Tabelle III a.

Erwärmungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichts- theile Salz in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|---------------|---------------------------|--|--|-----------|
| | der Lösung | des Ca SO ₄ | des Ca(C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂ | | |
| 0° | 20·3289 | 0·2736 | 0·5431 | 2·713 * | 2·479 |
| 16·5 | 19·8512 | 0·2452 | 0·4868 | 2·483 | |
| 28 | 19·375 | 0·2274 | 0·4514 | 2·358 * | |
| 47 | 23·1135 | 0·2563 | 0·5088 | 2·226 * | |
| 60 | 26·7105 | 0·3327 | 0·6605 | 2·504 * | |
| 70·5 | 22·2087 | 5·2957 | 0·58705 | 2·679 * | |

Tabelle III b.

Abkühlungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichts- theile Salz in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|---------------|---------------------------|--|--|-----------|
| | der Lösung | des Ca SO ₄ | des Ca(C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂ | | |
| 0° | 16·4573 | 0·2215 | 0·4397 | 2·7082 | 2·713 |
| 32 | 28·4556 | 0·327 | 0·6492 | 2·3083 | 2·3411 |
| 37 | 24·8758 | 0·2735 | 0·5492 | 2·288 | 2·283 |
| 46·5 | 23·3965 | 0·2585 | 0·5132 | 2·218 | 2·220 |
| 58 | 20·2938 | 0·2552 | 0·5066 | 2·485 | 2·464 |
| 73 | 20·3491 | 0·2758 | 0·5476 | 2·7784 | 2·7304 |

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der obigen Tabellen habe ich folgende Formeln für die Löslichkeit des Calciumcapronates berechnet.

I. Von 0° bis 47°

$$L = 2·713 - 0·01627 t + 0·0001257 t^2$$

II. Von 47° bis 70·5°

$$L = 2\cdot226 + 0\cdot02335(t - 47^\circ) - 0\cdot0001517(t - 47^\circ)^2.$$

Tabelle IV.

Löslichkeits-Zu- und Abnahme von 10 zu 10°.

| Grad | Gewichtstheile berechnet | Löslichkeits-Zu- und Abnahme von 10 zu 10°. |
|------|-----------------------------|---|
| 0° | 2·713 | |
| 10 | 2·5629 | —0·1501 |
| 20 | 2·438 | —0·1249 |
| 30 | 2·3381 | —0·0999 |
| 40 | 2·258 | —0·0801 |
| 50 | 2·2946 | +0·0366 |
| 60 | 2·504 | +0·2094 |
| 70 | 2·6828 | +0·1788 |
| 80 | 2·8314 | +0·1486 |

Önanthylsaurer Silber.

Die für dieses Salz erforderliche Önanthylsäure wurde nach der von Schorlemmer beschriebenen Methode durch Oxydation des käuflich erworbenen Önanthols dargestellt; die gewonnene Säure gieng zwischen 220 bis 221° (corr.) über. Ich unterwarf sie noch einer weiteren Reinigung nach der von Lieben angegebenen Methode, indem ich die Säure mit soviel Natriumlauge versetzte, als nöthig war, um vier Fünftel derselben zu neutralisiren. Das Gemenge wurde destillirt und zwar so lange, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Hierauf wurden drei Fünftel der Säure durch die entsprechende Menge H_2SO_4 freigemacht und überdestillirt, worauf auch das letzte Fünftel in Säure verwandelt wurde. Von der ersten und dritten Fraction stellte ich die Silbersalze her und unterzog sie der Analyse.

Dieselbe ergab folgende Resultate:

Erste Fraction: 0·1564 g Silbersalz gaben 0·0712 g Ag.

Dritte Fraction: 0·2163 g Silbersalz gaben 0·091 g Ag.

| | Gefunden | Berechnet |
|---------------------------|----------|-----------|
| Erste Fraction | 45·52% | |
| Dritte Fraction | 45·81% | 45·57% |

Das Silbersalz der Önanthylsäure wurde durch Kochen eines Gemenges von Säure und Wasser mit Silberoxyd am Rückflusskühler gewonnen. Das önanthylsaure Silber ist einerseits im Wasser sehr wenig löslich, andererseits wird es von demselben nur schwer benetzt. Um daher zuverlässige Resultate erhalten zu können, war es nothwendig, mit einer grösseren Quantität Wasser und entsprechender Menge Substanz gesättigte Lösungen herzustellen, die bis zu drei Stunden bei constanter Temperatur geschüttelt wurden.

Bei diesem Salze erhielt ich wesentlich andere Resultate als Landau, indem ich bedeutend niedrigere Zahlen fand. Da Landau mit einer sehr geringen Menge Substanz Lösungen herstellte (nur mit Hundertstel Gramm), so können die Analysen an und für sich nicht als zuverlässig gelten. Eine Abkühlung bei längerem Filtriren trat nicht ein, indem ich das Luftbad unterdessen geschlossen halten konnte.

Löslichkeitstabellen.

Tabelle Va.

Erwärmungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|---------------|---------------------|---|---|-----------|
| | der Lösung | des Chlorsilbers | des Ag C ₇ H ₁₃ O ₂ | | |
| 2° | 326·223 | 0·0884 | 0·1465 | 0·04492* | |
| 21 | 290·304 | 0·0978 | 0·1615 | 0·05565* | |
| 42 | 201·5905 | 0·0895 | 0·1476 | 0·07325 | 0·07386 |
| 51 | 177·914 | 0·0943 | 0·1557 | 0·08751* | |
| 62 | 246·233 | 0·1701 | 0·2719 | 0·11046 | 0·11053 |
| 73 | 166·897 | 0·1476 | 0·2438 | 0·1462 * | |

Tabelle Vb.

Abkühlungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|------------|------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------|
| | der Lösung | des Chlorsilbers | des $C_7H_{13}O_2$ | | |
| 2° | 261·4512 | 0·0712 | 0·1177 | 0·04503 | 0·04492 |
| 23 | 178·2755 | 0·0615 | 0·1016 | 0·05701 | 0·05641 |
| 42 | 149·342 | 0·0662 | 0·1093 | 0·07322 | 0·07386 |
| 52 | 146·376 | 0·079 | 0·1306 | 0·08927 | 0·08938 |
| 66 | 156·469 | 0·1239 | 0·2045 | 0·1308 | 0·12280 |

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers berechnet.

$$L = 0\cdot04492 + 0\cdot0006416(t - 2^\circ) - 0\cdot00000957(t - 2^\circ)^2 + 0\cdot0000002905(t - 2^\circ)^3.$$

Tabelle VI.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

| Grad | Gewichtstheile berechnet | Löslichkeitszunahme |
|------|--------------------------|---------------------|
| 0° | 0·04358 | |
| 10 | 0·04938 | 0·00580 |
| 20 | 0·05546 | 0·00608 |
| 30 | 0·06175 | 0·00629 |
| 40 | 0·07142 | 0·00967 |
| 50 | 0·08580 | 0·01438 |
| 60 | 0·10361 | 0·01781 |
| 70 | 0·13506 | 0·03145 |
| 80 | 0·16879 | 0·03373 |

Önanthylsaurer Calcium.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit dieses Salzes suchte ich die Löslichkeit bei den einzelnen Temperaturen in möglichst geringen Intervallen zu bestimmen, um feststellen zu können, ob die Löslichkeitscurve thatsächlich so unregelmässig verläuft, wie es bei Landau der Fall ist. Betreffs des Minimums der Löslichkeit erinnere ich an das, was beim capronsäuren Calcium erwähnt wurde, dass nämlich die Calciumsalze beider Säuren parallele Löslichkeitscurven zeigen und ihre geringste Löslichkeit um 47° besitzen. Da die Löslichkeit nach den von mir gefundenen Zahlen von 0° — 47° stetig abnimmt, hierauf wieder zunimmt, während bei Landau die Löslichkeit innerhalb der Temperaturen von 20 — 40° nahezu constant bleibt, war es nicht mehr nothwendig, drei Gleichungen aufzustellen. Auch die Löslichkeitscurve nimmt nun einen regelmässigeren Verlauf.

Löslichkeitstabellen.

Tabelle VIIa.

Erwärmungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichtstheile Salz in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|---------------|------------|---------------------|--|---|-----------|
| | der Lösung | des CaSO_4 | des $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ | | |
| 0.5° | 63.7994 | 0.2614 | 0.5728 | 0.9015* | |
| 10.5 | 65.3496 | 0.2625 | 0.5752 | 0.8837 | 0.8812 |
| 31 | 57.2515 | 0.2185 | 0.4784 | 0.8392* | |
| 47.5 | 65.1216 | 0.2346 | 0.5141 | 0.7923* | |
| 51 | 54.1895 | 0.1975 | 0.4328 | 0.8016 | 0.7988 |
| 60 | 51.738 | 0.1928 | 0.4224 | 0.8195* | |
| 66 | 48.571 | 0.1825 | 0.3999 | 0.8302 | 0.8326 |
| 77.5 | 51.494 | 0.2039 | 0.4468 | 0.8711* | |

Tabelle VIIb.
Abkühlungsmethode.

| Grad | Gewicht | | | Gewichts- theile in 100 Theilen Wasser | Berechnet |
|------|---------------|--------------------------|--|---|-----------|
| | der Lösung | des CaSO ₄ | des Ca(C ₇ H ₁₃ O ₂) ₂ | | |
| 2° | 51·9642 | 0·2116 | 0·4636 | 0·8958 | 0·8931 |
| 13 | 49·836 | 0·1987 | 0·4354 | 0·8769 | 0·8735 |
| 22 | 46·9172 | 0·1836 | 0·40303 | 0·8624 | 0·8595 |
| 43·5 | 48·742 | 0·1820 | 0·3947 | 0·8192 | 0·8168 |
| 56 | 55·2074 | 0·2035 | 0·4459 | 0·8109 | 0·8068 |
| 72 | 61·0028 | 0·2371 | 0·5195 | 0·8554 | 0·8516 |

Aus den mit * bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formeln für die Löslichkeit des önanthylsauren Calciums.

I. Von 0·5° bis 47·5°

$$L = 0·9015 - 0·00199007(t - 0·5°) + 0·000001702(t - 47·5°)^2.$$

II. Von 47·5° bis 77·5°

$$L = 0·7923 + 0·0020102(t - 47·5°) + 0·00002056(t - 47·5°)^2$$

Tabelle VIII.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

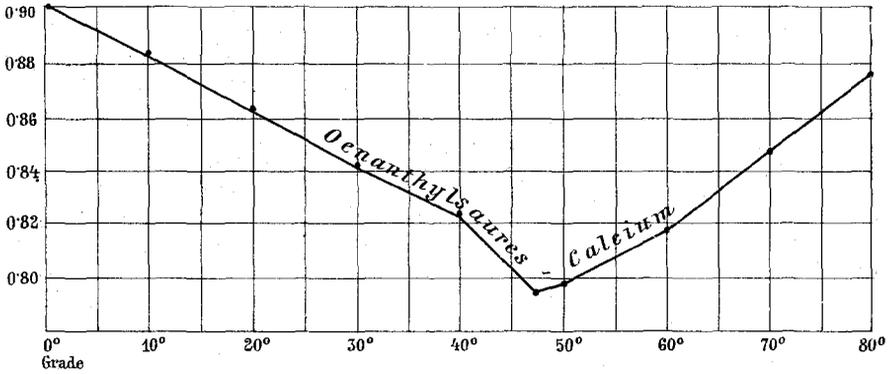
| Grad | Gewichts- theile berechnet | Löslichkeits- Zunahme von 10 zu 10° |
|------|----------------------------------|---|
| 0° | 0·9025 | |
| 10 | 0·88374 | -0·01876 |
| 20 | 0·86338 | -0·02036 |
| 30 | 0·84327 | -0·02011 |
| 40 | 0·8256 | -0·01767 |
| 50 | 0·7945 | -0·0311 |
| 60 | 0·8195 | +0·0250 |
| 70 | 0·8479 | +0·0284 |
| 80 | 0·8794 | +0·0315 |

Zur besseren Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der von mir untersuchten Salze habe ich auf der beiliegenden Tafel die Löslichkeitscurven entworfen.

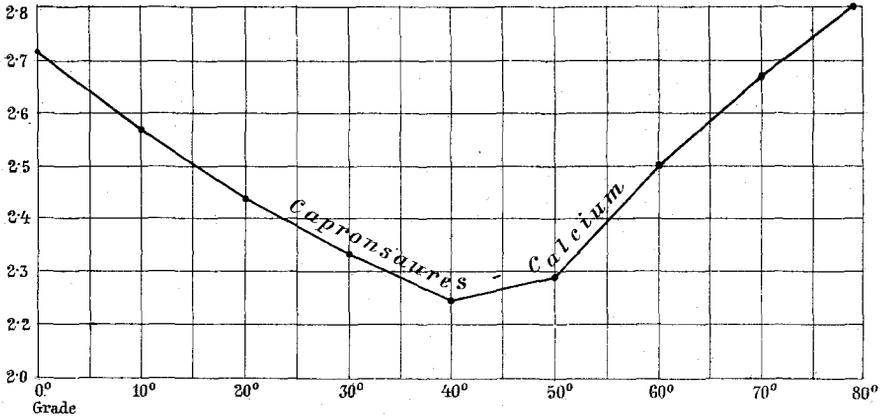
Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, dem hochverehrten Herrn Hofrath Lieben für die mir bei meiner Arbeit zutheil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

E. Altschul: Salze der Capronsäure u. Oenanthylsäure.

Gramm Salz in 100 Theilen Wasser.



Gramm Salz in 100 Theilen Wasser.



Gramm Salz in 100 Theilen Wasser.

