

Über den Wassergehalt der Calcium- und Baryumsalze der Methyl-2-Pentansäure-5

von

Fritz Ornstein.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1898.)

Die von König¹ bestimmten Löslichkeitscurven weisen bei circa 35° ein Minimum der Löslichkeit der beiden genannten Salze. Man kann es daher für möglich halten, dass in beiden Fällen sich der absteigende Theil der Curve auf ein Salz mit anderem Krystallwassergehalt bezieht als der aufsteigende Theil. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf, Untersuchungen in diesem Sinne im Anschlusse an die Arbeit von König, sowie mit Berücksichtigung der von Milojković² bei Prüfung von Löslichkeitscurven anderer Salze gewonnenen Erfahrungen anzustellen.

Zur Darstellung der erforderlichen Isocaprinsäure habe ich mich der von König als praktisch befundenen Malonsäure-estermethode bedient, indem ich dabei den von Kulisch³ zur Darstellung der Methyl-3-Pentansäure zusammengestellten Apparat verwendete; die Calcium- und Baryumsalze habe ich durch Schütteln der Säure mit überschüssigem Calcium-, respective Baryumcarbonat und Wasser erhalten.

Die Krystallwasserbestimmungen führte ich in der Weise durch, dass ich zu einer gesättigten Lösung überschüssiges

¹ Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss., mathem.-naturw. Cl., Bd. CII, Abth. II, b, 1893.

² Ebenda, Bd. CII, Abth. II, b, 1893.

³ Ebenda, Bd. CII, Abth. II, b, 1893.

Salz hinzufügte und dann bei der gewünschten Temperatur durch circa 2 Stunden mit dem Schüttelapparate schüttelte. Dann wurde filtrirt, indem ich die Temperatur während der Filtration entweder durch Eis oder durch Verwendung eines Warmwassertrichters entsprechend regulirte.

Das abfiltrirte und abgesaugte Bodensalz wurde möglichst rasch zwischen Filterpapier abgepresst, zerrieben und neuerdings ausgepresst. Das Salz wurde dann gewogen, im Toluolbade bis zu constantem Gewicht erhitzt und der Gewichtsverlust bestimmt.

Krystallwasserbestimmungen des Bodensalzes von isocaprinsaurem Calcium nach vorhergegangenem Schütteln bei den einzelnen Temperaturen:

Bei 0°

0·3425 g Salz gaben, im Toluolbad erhitzt, 0·085 g Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Wasser	24·82	25

Das bei 0° geschüttelte Calciumsalz enthält demnach 5 Moleküle Krystallwasser.

Bei 13°.

0·4555 g Salz verloren im Toluolbade 0·1157 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
Wasser	25·41	25

Demnach zeigt das bei 13° geschüttelte Salz den gleichen Gehalt von 5 Molekülen Krystallwasser wie das bei 0° geschüttelte; dieser Krystallwassergehalt stimmt mit dem von König angegebenen überein.

Bei 20°.

0·2425 g Salz verloren im Toluolbade 0·046 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Wasser	18·97	18·91

Bei 40°.

0·4105 g Salz ergaben, im Toluolbade erhitzt, einen Verlust von 0·0775 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Wasser	18·9	18·91

Bei 52°.

0·54 g Salz verloren im Toluolbade 0·1023 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Wasser	18·6	18·91

Das bei 20°, 40°, sowie bei 52° geschüttelte Salz zeigt den Gehalt von $3\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

Bei 80°.

0·3216 g Salz verloren im Toluolbade 0·0378 g Wasser.

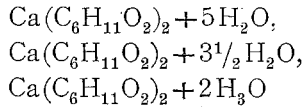
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Wasser	11·75	11·76

Das bei 80° geschüttelte Salz zeigt demnach einen Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

Die vorstehenden Bestimmungen zeigen, dass sich die Löslichkeitscurve des isocaprinsauren Calciums zwischen 0°

und 80° aus 3 Theilen zusammensetzt, die sich auf 3 Salze, nämlich



beziehen.

Der jeweilige Krystallwassergehalt wird offenbar durch die Temperatur bedingt.

Krystallwasserbestimmungen des isocaprinsauren Baryums nach dem Schütteln mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser bei verschiedenen Temperaturen; ich erhielt folgende Resultate:

Bei 0°.

0·311 g Salz verloren im Toluolbade 0·051 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Wasser	16·39	16·4

Bei 13°.

0·4425 g Salz verloren im Toluolbade 0·0724 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Wasser	16·36	16·4

Demnach zeigt das bei 0°, sowie bei 13° geschüttelte Salz einen Gehalt von 4 Molekülen Krystallwasser und stimmt mit der Angabe von König überein.

Bei 30°.

0·38 g Salz verloren 0·0475 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Wasser	12·75	12·82

Mithin ergibt sich ein Gehalt von 3 Molekülen Krystallwasser.

Bei 60°

0·3245 g Salz verloren im Toluolbade 0·0354 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Wasser	10·9	10·92

Demnach resultiren 2 $\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Bei 80°.

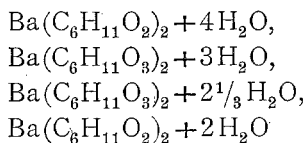
0·3795 g Salz verloren 0·0388 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Wasser	3·91	8·93

Demnach ergibt sich ein Gehalt von 2 Molekülen Krystallwasser.

Nach den vorstehenden Bestimmungen setzt sich die Löslichkeitscurve des isocaprinsauren Baryums zwischen 0° und 80° aus vier Theilstücken zusammen, die sich auf vier Salze, nämlich



beziehen, deren jeweiliger Krystallwassergehalt offenbar von der Temperatur abhängig ist.

Für die vielfache Anleitung und Förderung erlaube ich mir, Herrn Hofrath Prof. Dr. Lieben meinen ergebensten Dank auszusprechen.