

Über die Löslichkeit der Salze optisch activer einbasischer Säuren

von

Dr. C. Pomeranz.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Gelegentlich einer Untersuchung, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wird, tauchte die Frage auf, in welchem Verhältnisse die Löslichkeit des Silbersalzes einer optisch activen einbasischen Säure zu der eines Gemenges der Silbersalze von Rechts- und Links-Säure stehe.

Mit Hilfe der modernen Theorie der Lösungen von Elektrolyten, deren Ausbildung wir Arrhenius, van t'Hoff, Ostwald und Nernst verdanken, lässt sich nun, wie im Nachstehenden gezeigt wird, eine Beziehung zwischen den beiden Löslichkeiten ableiten.

Wären die Salze nicht dissociert (elektrolytisch), so müsste die Löslichkeit des Gemenges — Schwerlöslichkeit vorausgesetzt — das Doppelte derjenigen eines der optischen Antipoden sein, da die Löslichkeiten von *d* und *l*-Salz voneinander unabhängig sein würden. Durch den bei der Auflösung der Silbersalze eintretenden Zerfall in Säure- und Silber-Ion gesellt sich ein neuer Factor hinzu, der berücksichtigt werden muss. Die Löslichkeit des *d*-Salzes ist auch in diesem Falle gleich der des *l*-Salzes; in der Lösung dagegen, die mit beiden Salzen in Berührung ist, vermindern die Silber-Ionen der einen optischen Modification die Concentration der Säure-Ionen der anderen und somit auch die Gesamtlöslichkeit des Gemisches. Trotz

dieser Complication lässt sich aus der Concentration und dem Dissociationsgrade der gesättigten Lösung des einen Salzes die Löslichkeit eines Gemenges beider berechnen. Der Dissociationsgrad, $\alpha = \frac{\mu_r}{\mu_\infty}$, muss nicht einmal gemessen werden, da derselbe annähernd gleich dem einer äquivalenten Silbernitratlösung gesetzt werden kann.

In der folgenden Ableitung bedeuten:

L Löslichkeit des Gemenges beider Salze.

l Löslichkeit des d -, respective l -Salzes.

C_d, C_l Concentration des undissociierten d - oder l -Salzes in der Lösung.

c_d, c_l, c_{ag} Concentration der d -, l -Säure-Ionen und der Silber-Ionen in den Lösungen der einzelnen Salze.

c'_d, c'_l, c'_{ag} Concentration der d -, l -Säure-Ionen und der Silber-Ionen in der Lösung des Gemenges.

Nach dem Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetze gelten für die Lösungen des r - und l -Salzes die Beziehungen:

$$C_d = k c_d c_{ag}. \quad \dots \text{I)}$$

$$C_l = k c_l c_{ag}. \quad \dots \text{II)}$$

Da ferner für den Fall, dass die Lösungen gesättigt sind, $C_d = C_l = \text{constans}$, $c_d = c_l = c_{ag}$ ist, so folgt daraus:

$$c_{ag}^2 = \text{constans}. \quad \dots \text{III)}$$

Für die gesättigte Lösung des Gemenges von r - und l -Salz ist dagegen

$$C_d + C_l = k c'_d c'_{ag} + k c'_l c'_{ag} = k c'_{ag} [c'_d + c'_l] = \text{constans}, \quad \dots \text{IV)}$$

und mit Rücksicht auf die selbstverständliche Gleichung $c'_d + c'_l = c'_{ag}$:

$$C_d + C_l = k c_{ag}'^2 = 2k c_{ag}'^2;$$

daher

$$c'_{ag} = c_{ag} \sqrt{2}. \quad \dots \text{V)}$$

In Lösungen von sehr schwer löslichen Salzen kann C_d und C_l die Concentration des undissociierten Bruchtheiles

gegen den dissociierten vernachlässigt werden, und es folgt dann aus V:

$$\frac{L}{l} = \sqrt{2}. \quad \dots \text{VI)}$$

Soll dagegen auch der nichtdissociierte Bruchtheil des Gelösten berücksichtigt werden, so ist, da

$$l = C_d + c_{ag} = C_l + c_{ag}$$

und

$$c_{ag} = \alpha l$$

$$C_d = C_l = l[1 - \alpha],$$

$$L = C_d + C_l + c'_{ag} = l[2(1 - \alpha) + \sqrt{2}\alpha]. \quad \dots \text{VII)}$$

Die Forderung der Theorie habe ich mit den Angaben über die Löslichkeit der Silbersalze der *r*-Valeriansäure und der inactiven Methyläthyllessigsäure — die bekanntlich in *r*- und *l*-Valeriansäure zerlegt werden kann — verglichen.

Nach Markwald¹ lösen 100 g Wasser bei 20° C. 0.73 g *r*-valeriansaures Silber. Diese Lösung ist, da das Moleculargewicht des Silbervalerats 209 beträgt, etwa $\frac{1}{29}$ normal. Der Dissociationsgrad α einer gleichconcentrierten Silbernitratlösung ist rund 0.85. Aus diesen beiden Daten berechnet sich die Löslichkeit eines Gemenges von *r*- und *l*-valeriansaurem Silber nach VII zu

$$L = 0.73[2 - 0.59 \times 0.85] = 1.10,$$

während Sedlitzky² die Löslichkeit des Silbersalzes der inactiven Methyläthyllessigsäure bei dieser Temperatur = 1.177 findet. Dieses Ergebnis stimmt auch mit der von Markwald gefundenen Thatsache überein, dass inactives methyläthyllessigsäures Silber ein Gemenge von *d*- und *l*-Salz ist.

¹ Berl. Ber., XXXII, S. 1089.

² Monatshefte für Chemie, 1887, S. 563.