

16. Spencer Umfreville Pickering: Untersuchung einiger Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.

(Eingegangen am 23. November.)

II. Lösungswärme.

Um die Wärmemengen zu berechnen, welche bei der Verdünnung von Lösungen dieses Salzes von verschiedener Stärke mit Wasser entwickelt werden, war es zunächst nothwendig, die specifischen Wärmen dieser Lösungen zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ein elektrischer Strom durch zwei gleiche Rollen geleitet, welche in zwei Calorimeter (von 600 ccm Capacität) tauchten, von denen das eine Wasser und das andere die betreffende Lösung enthielt. Dieselben waren von demselben Wasser umgeben, welches sich in einem in zwei Abtheilungen getheilten ovalen Gefäss befand; jedes der Calorimeter enthielt ein empfindliches Thermometer und einen Rührer. Nachdem die Abkühlungsgeschwindigkeit in jedem Calorimeter festgestellt worden war, wurde der Strom etwa 3 Minuten lang hindurchgeleitet, bis die Temperatur um etwa 0.8° gestiegen war, und dann wiederum die Abkühlungsgeschwindigkeit bestimmt; dann wurde eine zweite und dritte ebensolche Beobachtung ausgeführt. Aehnliche Beobachtungsreihen mit Wasser in beiden Calorimetern ergaben die relative wärmende Wirkung der beiden Rollen zu 1 : 0.9986, : 0.9921, : 1.0059, : 0.9961 und 1.0091, im Mittel 1 : 1.00036, so dass dieselben innerhalb des Versuchsfehlers die gleiche wärmende Wirkung ausübten, wie dies auch im Folgenden angenommen ist. Die mit den Lösungen erhaltenen Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben, wo p = Procentgehalt der Lösung, w = Gewicht und c'' = Wärmecapacität der Lösung ist; W ist das Gewicht des Wassers von der Wärmecapacität (c) = 1.001¹⁾; r_1 und r_2 = Temperaturerhöhung im Wasser- bzw. Chlorcalciumcalorimeter, E und e die Wasseräquivalente der beiden Calorimeter, welche 16.305 bzw. 8.947 g betragen.

Bei der Aufzeichnung bilden die Resultate eine Linie, welche nahezu gerade ist, besonders von 0 bis 6 pCt. Die Ablesungen von dieser Figur wurden zur Berechnung der Resultate der Lösungswärmebestimmungen benutzt.

Die letzteren bestanden aus »Mischungs«-Bestimmungen, bei welchen ein gegebenes Volum der Lösung mit dem gleichen Volum Wasser vermischt wurde, und aus »Lösungs«-Bestimmungen, bei welchen etwa 30 ccm der Lösungen zu 600 ccm Wasser zugesetzt wurden. Die Einzelheiten dieser Bestimmungsmethoden finden sich in den Chem. Soc. Trans. 1890, 98. Die »Mischungs«-Bestimmungen (Ta-

¹⁾ 1.006 liegt wahrscheinlich für Wasser von 18° der Wahrheit näher, aber die Differenz ist für den vorliegenden Zweck unbedeutend.

belle II) ¹⁾ sind für schwache Lösungen sehr genau, der Fehler wächst aber schnell mit zunehmender Concentration, und die mit den zwei stärksten Lösungen erhaltenen Werthe sollten bei der Prüfung der Resultate verworfen werden.

Tabelle I. Specifische Wärme (c'') von Chlorcalciumlösungen.
 $c'' = (r_1 (Wc + E) + r_2 e) \div r_2 w.$

p	w	(Wc + E)	r_1^0	r_2^0	c''
39.060	881.94	556.24	.7401	.7358	.6241
			.6749	.6658	.6291
			.5896	.5848	.6256
			.6618	.6596	.6226
					.6253
22.6615	725.74	576.52	.9570	.9510	.7875
			.7990	.8274	.7568
			.8014	.8234	.7606
					.7683
12.3944	666.06	576.52	1.0317	.9951	.8836
			.8312	.8030	.8821
			.8457	.8131	.8865
					.8841
6.5145	634.46	596.27	1.0231	1.0114	.9944
			.8587	.8488	.9367
			.9696	.9554	.9398
					.9370
2.3450	618.08	601.78	.9471	.9570	.9724
			.8656	.8758	.9711
			.9720	.9857	.9688
					.9707
1.6957	609.74	601.78	.9798	.9892	.9866
			.8901	.9033	.9816
			.8842	.8898	.9893
					.9860
0.4284	603.34	601.78	.8096	.8126	1.0130
			.8684	.8813	.9920
			.8372	.8400	1.0033
					.9994

Die »Lösungs«-Bestimmungen sind in Tabelle III²⁾ wiedergegeben. Die beobachteten Werthe müssen bei beiden Arten der Bestimmung corrigirt werden, um die bei der Verdünnung der verschiedenen Lösungen bis zu der gleichen endlichen Stärke entwickelten Wärme-

¹⁾ Wasseräquivalent des Apparates = 21.74 g; r = beobachtete Temperaturerhöhung; c'' = spec. Wärme der resultirenden Lösung; D^{100} = beobachtete Lösungswärme berechnet auf 100 g Lösung; D_{∞}^{100} = Lösungswärme von 100 g in einer unendlichen Quantität Wasser; D_{∞}^m = Lösungswärme eines Gramm-Molecularverhältnisses der Lösung in einer unendlichen Quantität Wasser.

²⁾ r = Temperaturerhöhung, c'' = Wärmecapacität der resultirenden Lösung. Wärmecapacität des Apparats = 8.65 g. Die Correction der beobachteten Resultate D^{100} , durch welche dieselben auf die Werthe reducirt werden, welche sie haben würden, wenn unendliche Mengen Wasser verwendet worden wären, also die Werthe D_{∞}^{100} , sind aus den für schwache Lösungen durch die »Mischungs«-Bestimmungen sich ergebenden Werthen abgeleitet (siehe Chem. Soc. Trans. 1890, 99).

mengen auszudrücken, wobei eine unendliche Verdünnung angenommen wurde. Die Correction, welche zu diesem Zwecke ausgeführt werden muss, ist eine sehr beträchtliche, und da dieselbe je nach der endgültigen Stärke der wirklich hergestellten Lösung variiert, so können mit verschiedenen Lösungen ausgeführte Bestimmungen bei der Vergleichung mit einander einen grösseren Fehler aufweisen, als die mit derselben Lösung gemachten doppelten Bestimmungen; dies scheint auch in der That der Fall zu sein, denn, während der mittlere Fehler, wie er aus den Differenzen zwischen den doppelten Bestimmungen festgestellt worden ist, nur 1.7 Calorien beträgt (entsprechend der Anhäufung eines Fehlers von nur 0.0007^o), ist derjenige der ganzen Versuchsreihe, wie er nach der graphischen Methode bestimmt wurde, 4.88 Calorien. Diese Werthe beziehen sich auf die Resultate, welche in Gestalt der Lösungswärme von 100 g der Lösung ausgedrückt sind; die Tabellen enthalten auch die Werthe für die Lösungswärme von 110.65 g des Salzes. Die letzten vier Columnen von Tabelle III beziehen sich auf eine kritische Prüfung der Resultate, deren Beschreibung ich für jetzt unterlasse. Alle Lösungen, welche mehr als 42 pCt. enthielten, waren übersättigt, wodurch ein mehrfaches Fehlschlagen bei Ausführung der Bestimmungen mit denselben hervorgerufen wurde.

Tabelle II. Lösungswärme von Chlorcalciumlösungen bei 17.91^o. »Mischungs«-Bestimmungen.

p	w	r ^o	c ^o	D ¹⁰⁰	D ¹⁰⁰ _∞	D ^m _∞
31.428	546.02	{1.8504} {1.8397}	.8305	{279.2 } {277.6 } 278.4	533.2	—
22.6615	506.93	{.5326} {.5320}	.882	{ 88.2 } { 88.1 } 88.15	236.7	—
12.3944 (43.55) ¹⁾	465.24	{.0974} {.0956}	.940	{ 17.87 } { 17.54 } 17.705	107.3	957.9
6.5145 (88.41) ¹⁾	443.17	{.0319} {.0327}	.971	{ 6.20 } { 6.33 } 6.265	47.1	800.
3.3450 (173.0) ¹⁾	431.73	{.0160} {.0153}	.986	{ 3.20 } { 3.06 } 3.13	20.913	692.4
1.6957	425.9	{.0100} {.0066}	.9955	{ 2.03 } { 1.34 } 1.685	9.040	589.9
0.8538 (715.4) ¹⁾	422.93	{.0045} {.0036}	.999	{ .91 } { .74 } .825	3.683	477.3
0.4284	421.43	{.0031} {.0022}	1.000	{ .64 } { .45 } .545	1.447	373.7
0.2137 (2876) ¹⁾	—	—	—	—	0.45	233.0

¹⁾ Mol. Wasser auf ein Mol. Ca Cl₂. H²O = 17.96, Ca Cl₂ = 110.65.

Tabelle III. Lösungswärme von
Mittlerer experimenteller Fehler von Chlorcalcium-

I	II	III	IV	V	VI
p	w	r°	c''	D ¹⁰⁰	D [∞] ¹⁰⁰
51.781	{ 43.146	2.0180	.970	2964	3289 } 3285
	{ 35.892	1.6885	.976	2966	3280 } 3285
51.716	29.779	1.4101	.9805	2970	3265
51.759 ¹⁾	—	—	—	—	3278
(5.742) ²⁾					
51.511	{ 34.895	1.6190	.9757	2920	3232 } 3232
	{ 32.724	1.5223	.9774	2922	3232 } 3232
51.006	29.110	1.3139	.9803	2828	3124
50.569	{ 25.578	1.1189	.9832	2733	3011 } 3008
	{ 21.801	.9594	.9861	2742	3007 } 3008
49.774	{ 31.232	1.2853	.980	2585	2876 } 2881
	{ 35.697	1.4632	.977	2584	2886 } 2881
49.371	{ 36.861	1.4565	.9754	2493	2793 } 2790
	{ 37.143	1.4632	.9753	2487	2787 } 2790
48.784	{ 36.071	1.3710	.9763	2397	2692 } 2688
	{ 34.937	1.3252	.9772	2391	2684 } 2688
48.278	{ 34.516	1.2588	.9779	2299	2586 } 2581
	{ 30.935	1.1309	.9804	2297	2577 } 2581
47.584	{ 37.039	1.2690	.977	2166	2451 } 2457
	{ 38.906	1.3337	.976	2171	2463 } 2457
46.974	{ 31.207	1.0228	.9807	2061	2334 } 2335
	{ 38.356	.9359	.9827	2071	2337 } 2335
46.278	{ 36.238	1.1083	.9776	1932	2207 } 2214
(7.152) ²⁾	{ 34.139	1.0454	.9792	1931.5	2201 } 2214
45.176	{ 30.265	.8553	.982	1777	2037 } 2034
	{ 26.812	.7615	.9844	1780	2031 } 2034
44.382	{ 27.363	.7266	.9846	1666	1910 } 1911
	{ 24.734	.6610	.9863	1673	1913 } 1911
43.615	{ 32.135	.7747	.9818	1520	1769 } 1768
	{ 30.690	.7405	.9827	1519	1766 } 1768
43.290	{ 27.696	.6537	.9848	1482	1719 } 1718
	{ 29.367	.6894	.9838	1476	1716 } 1718
42.914	29.474	.6664	.9838	1422	1660
42.195	{ 38.684	.8031	.9795	1316	1566 } 1564
	{ 35.034	.7280	.9815	1316	1562 } 1564
42.103	{ 30.706	.6472	.9834	1328	1564 } 1568
	{ 29.965	.6390	.9839	1337	1573 } 1568
42.149 ¹⁾	—	—	—	—	1566
(8.456) ²⁾					
41.484	{ 32.172	.6259	.9828	1228	1363 } 1464
	{ 32.273	.6295	.9828	1231	1366 } 1464
40.679	{ 47.142	.8252	.9744	1120	1376 } 1373
	{ 38.165	.6809	.9798	1133	1370 } 1373
40.275	{ 27.657	.4803	.986	1092	1311 } 1307
	{ 28.905	.4974	.9853	1083	1303 } 1307

¹⁾ Mittel der zwei vorhergehenden Resultate.

²⁾ Mol. Wasser auf ein Mol. CaCl₂.

$$D_{\infty}^{100} = 4.881 \text{ Cal. } y = -24 p + 1.68 p^2.$$

Lösungen bei 17.91°. »Lösungs«-Bestimmungen.

VII	VIII	IX	X	XI
D_{∞}^m	$D_{\infty}^{100} - y$	Scheinbare Fehler bei der Darstellung durch		
		sieben Curven, Knicke bei 9, 21.5, 29.3, 36, 42 und 48.5 pCt.	sechs Curven, Knicke bei 17.5, 25.6, 33, 38.5 und 45 pCt.	fünf Curven, Knicke bei 10, 20, 30 und 40 pCt.
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
7008	+ 19	+ 2.5	+ 4.5	— 11.5
6943	+ 11	— 5.5	— 2.5	— 17.0
6777	— 22.5	— 1.5	— 0.5	— 10.0
6582	— 74.5	+ 27.5	+ 26.0	+ 19.5
6405	— 86.5	— 3.0	— 9.0	— 10.0
6253	— 120.1	+ 10.5	+ .5	+ 1.5
6097	— 139.4	+ 1.0	— 10.0	— 10.0
5916	— 176	+ 10.0	+ 1.0	+ 3.0
5727	— 204.9	— 2.0	— 2.5	+ 1.0
5501	— 244.6	+ 8.0	+ 10.5	+ 15.0
5294	— 273.2	+ 1.0	+ 6.5	+ 11.5
4982	— 294.7	— 25.0	— 19.0	— 14.0
4764	— 333.1	— 13.0	— 11.5	— 6.0
4485	— 381.1	+ 9.0	+ 6.0	+ 15.5
4280	— 391.5	+ 11.5	+ 7.0	+ 16.0
4101	— 404	+ 12.0	+ 9.0	+ 15.0
4121	—	—	—	—
4111	—	—	—	—
4116	— 407.1	— 4.5	— 9.0	— 4.0
3905	— 431.6	— 3.5	+ 35.0	+ 4.0
3735	— 430.7	— 13	— 11.0	— 15.0
3591	— 451.5	+ 1.5	+ 3.0	— 1.5

Tabelle III.

I	II	III	IV	V	VI
p	w	r ^o	c''	D ¹⁰⁰	D ¹⁰⁰ _∞
39.060	{ 35.386	.5269	.9835	944	1163 } 1164
	{ 34.902	.5210	.983	946	1165 }
37.983	{ 29.030	.3883	.9862	843	1042 } 1041
	{ 27.828	.3727	.9869	841.5	1040 }
37.005	{ 33.897	.4035	.9841	754	960 } 962
	{ 34.607	.4135	.9837	758	964 }
35.913	{ 32.643	.3439	.9853	667	863 } 867
(10.99) ¹⁾	{ 36.143	.3809	.9836	670	870 }
34.796	{ 30.382	.2901	.986	603	788 } 788
	{ 30.942	.2939	.986	600	789 }
33.700	{ 35.963	.2999	.9848	530.5	717 } 712
	{ 32.402	.2701	.9864	528	707 }
32.689	{ 32.094	.2421	.9871	478	653 } 653
	{ 32.860	.2469	.9868	477	654 }
30.950	{ 33.902	.2119	.987	397	561 } 562
	{ 30.835	.1955	.988	401	562 }
29.947	{ 31.683	.1763	.9885	354	511 } 514
(14.41) ¹⁾	{ 33.045	.1873	.9881	360	518 }
28.371	{ 37.096	.1720	.987	296	447 } 447
	{ 37.063	.1717	.987	296	447 }
26.866	{ 41.567	.1636	.9863	253	395 } 393.5
	{ 32.417	.1291	.9898	253	392 }
25.834	{ 36.169	.1334	.990	236	370.6 } 367.4
(17.69) ¹⁾	{ 33.116	.1228	.991	236	364.2 }
24.363	{ 35.676	.1112	.9899	199	321.5 } 322.3
	{ 29.847	.0966	.992	205	323.1 }
23.767	{ 29.943	.0907	.9925	192	305 } 306.0
	{ 30.905	.0936	.993	193	307 }
19.995	{ 28.891	.0587	.9944	129	217.7 } 217.1
(24.65) ¹⁾	{ 26.512	.0535	.9953	128	216.5 }
17.518	{ 28.259	.0406	.9959	91	164.9 } 165.9
	{ 33.699	.0471	.9942	89	166.9 }
15.060	{ 27.104	.0341	.998	74	134.8 } 136.7
(34.75) ¹⁾	{ 31.433	.0370	.9962	75	138.6 }
12.394 ²⁾	—	—	—	—	107.3
6.515 ²⁾	—	—	—	—	47.1
3.345 ²⁾	—	—	—	—	20.91
1.696 ²⁾	—	—	—	—	9.04
0.854 ²⁾	—	—	—	—	3.68
0.428 ²⁾	—	—	—	—	1.45
0.214 ²⁾	—	—	—	—	0.45

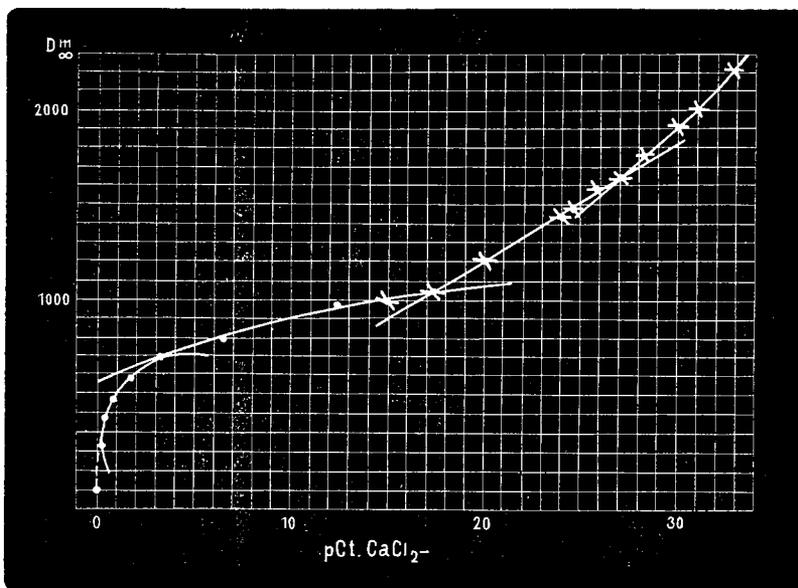
1) Mol. Wasser auf ein Mol. CaCl₂.

2) Aus Tabelle II.

Fortsetzung.

VII	VIII	IX X XI		
D_{∞}^m	$D_{\infty}^{100} - y$	Scheinbare Fehler bei der Darstellung durch		
		sieben Curven, Knicke bei 9, 21.5, 29.3, 36, 42 und 48.5 pCt.	sechs Curven, Knicke bei 17.5, 25.6, 33, 38.5 und 45 pCt.	fünf Curven, Knicke bei 10, 20, 30 und 40 pCt.
3298	- 461.7	+ 0.5	- .5	0
3033	- 471.2	+ 9.0	+ 5.0	+12.0
2877	- 450.2	- 6.5	- 4.0	- 1.5
2671	- 437.9	- 1.5	+ 1.0	+ 1.5
2506	- 411	- 3.0	- 3.5	- 5.5
2388	- 387.1	+ 1.0	0	- 4.0
2210	- 357.7	- .5	0	- 6.0
2009	- 304.5	- 6.0	- 1.5	- 6.5
1899	-2740	- 4.5	0	0
1743	- 224.3	0	0	+20
1621	- 174.3	+ 2.5	- 1.0	+ 1.0
1574	- 133.8	- 2.5	- 2.5	- 7.0
1464	- 90.16	+ .5	+ 3.5	- 3.5
1425	- 72.6	- .5	+30	- 5.5
1201	+ 25.3	0	- .5	+ .5
1048	+ 70.8	+ 6.5	0	+ 6.0
1007	+ 117.1	- 1.5	+ 4.5	- 2.0
—	+ 146.7	- 6.0	+ .5	- 5.5
—	+ 132.1	+ 2.0	0	+ 1.0
—	+ 82.4	+ 3.0	+ 2.0	+ 3.0
—	+ 44.9	- 5.5	- 6.0	- 5.0
—	+ 22.9	+ 1.5	+ 1.0	+ 2.0
—	+ 11.4	+ 1.5	0	+ 2.0
—	+ 5.5	+ 1.0	0	+ 1.5
	Summe	+ 127.0 - 105.5	+ 98.0 - 94.5	+ 134.5 - 151.0
	$e_1 =$	5.284	4.625	6.489
	$e_2 =$	2.07	1.37	2.57
	$e_3 =$	1	1	1.29
	$E =$	10.938	6.336	21.517
	Relativer Fehler =	2.24	1.30	4.42

Die Lösungswärme für 100g wächst anfangs ziemlich langsam mit der Concentration und später sehr schnell und zwar noch mehr als bei der Schwefelsäure. Wenn 6 Moleküle Wasser auf ein Molekül des Salzes oder der Säure vorhanden sind, so ist die moleculare Lösungswärme in beiden Fällen fast die gleiche. Das folgende Diagramm illustriert die hervortretenden Eigenthümlichkeiten der als moleculare Lösungswärmen aufgezeichneten Resultate mit schwächeren Lösungen. Die Punkte bezeichnen die Resultate der »Mischungs«-Bestimmungen, die Kreuze diejenigen der »Lösungs«-Bestimmungen.



Es wurden auch Bestimmungen der Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen festen Salzes ausgeführt. Die ersteren ergaben D_{∞}^{100} bei $1796^{\circ} = 17436, 17385, 17394$, im Mittel 17405 Calorien, woraus sich D_{∞}^m zu 19259 Calorien berechnet; die letzteren ergaben $D_{\infty}^{100} = 2120, -2099, -2098$, im Mittel -2104 Calorien, woraus $D_{\infty}^m = -4596$ Calorien berechnet wird. Das wasserhaltige Salz gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $\text{Ca Cl}_2 + 5.961\text{H}_2\text{O}$ entsprechen; dieser Fehlbetrag an Wasser kann eine Correction von 159 Calorien für den Werth von D_{∞}^m nothwendig machen, wodurch derselbe auf -4755 Calorien anwächst. Die bei dem Werth für die Lösungswärme des flüssigen Hydrats (Tabelle IV) erhaltene Zahl ergibt 11417 Calorien als Schmelzwärme von $\text{Ca Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bei 17.9° , ein Werth, der beträchtlich höher ist als der aus Person's Bestimmungen abgeleitete, welcher nur 9073 Calorien beträgt.

Tabelle IV. Lösungswärme von Chlorcalciumlösungen bei 17.91°.

	pCt. Ca Cl ₂	D _∞ ¹⁰⁰	D _∞ ^m
Ca Cl ₂ , 6 H ₂ O	50.661	3050	6662
» 7 »	46.812	2315	5472
» 8 »	43.507	1748	4446
» 9 »	40.637	1363	3711
» 10 »	38.153	1068	3097 ¹⁾
» 15 »	28.662	458	1768
» 20 »	23.550	301	1414 ¹⁾
» 50 »	10.970	90.6	917 ¹⁾
» 100 »	5.803	40.5	772 ¹⁾
» 200 »	2.998	18.1	690
» 1500 »	0.409	1.27	344
» 3500 »	0.176	0.30	189

17. A. Ladenburg: Die Spaltung von β-Pipecolin und Tetrahydrochinaldin in ihre optischen Isomeren.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Wie ich schon gelegentlich mittheilte, ist mir die Spaltung der im Titel erwähnten 2 Basen gelungen. Ich möchte hier nähere Angaben über diese Versuche machen.

1. Das β-Pipecolin wurde nach der von mir wesentlich verbesserten Methode von Zanoni dargestellt. Es sott nach wiederholter Rectification bei 140—143°, enthielt aber dann noch etwa 2 pCt. an α-Pipecolin. Um es davon zu befreien, wurde es mit 10 pCt. Benzaldehyd und 2 pCt. Chlorzink 10 Stunden auf 230° erhitzt. Das Product wurde mit Salzsäure stark übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und aus dem Rückstand die Base in bekannter Weise isolirt, getrocknet und dann nach meiner Methode mit Natrium und Alkohol hydriert.

Das aus dem reinen Chlorhydrat isolirte β-Pipecolin sott, dem früheren Angaben entsprechend, bei 124—126°.

Zur Spaltung in die beiden optisch isomeren Formen ward die Base in ihr Bitartrat verwandelt und das Salz zur Krystallisation abgedampft. Bei dem ersten Versuch dieser Art erwies sich die aus den Krystallen abgeschiedene Base als optisch inactiv, wahrscheinlich, weil die Krystallisation auf dem Wasserbad geschah und die Tempe-

¹⁾ Die Bestimmungen Thomsen's geben 3135, 1546, 960 und 830.