

entsteht, aber im Moment ihrer Bildung unter Wasseraustritt zum Dipiperidoäther sich kondensiert.

Das eigenartige Verhalten, welches das aus Chlorpropylpiperidin $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$ durch Umlagerung entstehende quartäre Chlorid $C_5H_{10}:N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ gegen Alkali aufweist, und die Unter-

schiede, die sich zwischen Chlor- und Brompropylpiperidin im Verhalten gegen Wasser und Wärme zeigen, lassen es erwünscht erscheinen, auch das nächst höhere Homologe der halogenierten Base, d. i. das δ -Halogenbutylpiperidin, $C_5H_{10}:N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.X$ ($X=Cl$ resp. Br), in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Ich habe deshalb Hr. stud. A. Albert veranlaßt, diese Basen aus dem von mir früher¹⁾ bereiteten δ -Phenoxybutylamin über den δ -Phenoxybutylalkohol, das δ -Phenoxybutylchlorid und das Phenoxybutylpiperidin $C_6H_5O.(CH_2)_4N:C_5H_{10}$ herzustellen.

Er hat bereits das Chlorhydrat des δ -Chlorbutylpiperidins $Cl.(CH_2)_4.N:C_5H_{10}, HCl$, welches aus Aceton in farblosen Krystallen vom Schmp. 167° anschießt (ber. Cl 33.43, gef. Cl 33.00 %), gewonnen und wird über den weiteren Ausfall seiner Untersuchungen demnächst berichten. Gabriel.

68. Kurt Arndt: Die Löslichkeit der alkalischen Erden in ihren geschmolzenen Chloriden.

(Eingeg. am 8. Januar 1907, vorgetr. in der Sitzung am 14. Jan. vom Verfasser.)

Schon seit vielen Jahren ist bekannt, daß Calciumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid nach dem Schmelzen alkalisch reagieren, also eine gewisse Menge Oxyd oder Oxychlorid enthalten. L. Smith²⁾ gab ferner gelegentlich an, daß »Chlorcalcium bei Rotglut mehr oder weniger kaustischen Kalk auflöst«. Quantitative Beobachtungen sind meines Wissens in dieser Beziehung bisher nicht angestellt worden. Da ich für andere Untersuchungen, über die ich in einer späteren Abhandlung berichten werde, die Löslichkeit von Calciumoxyd in Chlorcalcium, SrO in $SrCl_2$ und BaO in $BaCl_2$ wenigstens annähernd zu kennen [wünschte, so habe ich die folgenden Beobachtungen angestellt, die außer den benötigten Zahlen noch andere interessante Ergebnisse lieferten.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3232 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 159, 84.

1. Ich schmolz gegen 60 g wasserfreies Chlorcalcium in einem Platintiegel ein und entnahm mit einem kleinen, dünnen Platindöfel eine Probe der Schmelze. In der gewogenen Probe wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure das freie Alkali bestimmt; es wurden 0.5 pCt. CaO gefunden. In diese Schmelze wurden 4—10 g Calciumoxyd eingetragen, das durch Glühen von Marmor erhalten war, öfter umgerührt und dann die Schmelze der Ruhe überlassen. Da der Kalk schwerer als die Schmelze ist, so setzt sich sein Überschuß zu Boden.

Zum Erhitzen diente ein kleiner elektrisch geheizter Tiegelofen von Heräus für 110 Volt und 2 Ampère, in dem sich die Temperatur auf das bequemste und genaueste mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes regeln ließ. Durch das Loch im Deckel dieses Ofens wurde ein De-Chatelier-Pyrometer eingeführt und zwar tauchte die blanke Lötstelle etwa 1 cm tief in die Schmelze ein. Das Pyrometer war durch Messung einiger genau bekannter Schmelzpunkte zwischen 630° und 950° geeicht worden.

Aus der Schmelze wurden von Stunde zu Stunde Proben entnommen. Wie die Analysen ergaben, lösten sich erhebliche Mengen von Oxyd; die Grenze der Löslichkeit ließ sich jedoch auf diesem Wege nicht mit der gleichen Genauigkeit wie bei wäßrigen Lösungen bestimmen, da trotz öfteren Rührens die gelöste Kalkmenge auch nach mehreren Stunden noch zunahm und jede Messungsreihe nicht länger als 4—6 Stunden fortgesetzt werden konnte, weil die alkalische Schmelze den Platintiegel stark angriff.

Als 5 g Calciumoxyd in 65 g Chlorcalcium eingetragen waren, schien nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden mit 5.6 pCt. CaO in der Schmelze Sättigung erreicht zu sein; die Temperatur betrug 850°. Bei 800° wurden nach 1 Stunde 5.4 pCt. und nach 2 Stunden ebenfalls 5.4 pCt. gebrannter Kalk gefunden.

Der ungelöste Teil des Calciumoxyds hatte sich als zähe Masse an dem Boden und den Wandungen des Tiegels angesetzt.

Als erheblich mehr Kalk zu einer neuen Schmelze von Chlorcalcium zugesetzt und bis auf 900° erhitzt wurde, ergab sich ein höchster Gehalt von 7.3 pCt. CaO. Diese Schmelze war sicherlich für tiefere Temperaturen übersättigt; denn beim Lüften des Ofendeckels bildeten sich auf der Oberfläche der Schmelze dunkle, konzentrische Ringe oder zierliche, vom Mittelpunkt¹⁾ ausgehende, Strahlen, die anzeigten, daß sich aus der Flüssigkeit bei gelindem Abkühlen eine feste Masse ausschied.

¹⁾ An dieser Stelle leiteten die Drähte des Thermoelementes Wärme aus der Schmelze ab.

Auf einem zweiten, ganz verschiedenen Wege läßt sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper bestimmen, wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit einer Lösung von bekanntem Gehalt beobachtet. Sobald sich beim Erkalten eine feste Substanz aus der Schmelze abscheidet, wird sich die Geschwindigkeit der Temperaturabnahme plötzlich ändern und zwar verlangsamen, wenn bei der Abscheidung Wärme frei wird. Ist die freiwerdende Wärmemenge nur klein, so muß man sehr langsam abkühlen und in sehr kleinen Zeitintervallen die Temperatur ablesen. In dem elektrischen Widerstandsofen läßt sich die Abkühlungsgeschwindigkeit beliebig regeln, indem man entweder den Strom ganz ausschaltet oder durch den vorgeschalteten Regulierwiderstand die Stärke des Heizstromes entsprechend vermindert.

Lösungen von Kalk in Chlorcalcium, die bis zu 6,2 % CaO enthielten, zeigten beim Erkalten nichts Besonderes; sie erstarrten bei rascher Abkühlung (25° in der Minute) 25—10° unter dem Schmelzpunkte des reinen Chlorcalciums (774°); je langsamer die Lösung erkaltete, um so näher rückte ihr Erstarrungspunkt an den des Chlorcalciums heran. Die Schmelze mit 7,3 pCt. CaO gab bei langsamerer Abkühlung (10° in der Minute) einen sehr langen Temperaturstillstand bei 775°.

Um diese auffällige Beobachtung, daß der Schmelzpunkt des Lösungsmittels nicht erniedrigt wurde, noch einmal sorgfältig zu prüfen, habe ich eine neue Menge Chlorcalcium statt im Platintiegel, der die Wärme zu schnell abgibt, im Porzellantiegel eingeschmolzen, der sicherheitshalber in einen Platintiegel eingesetzt war. Wie bei Gefrierpunktsbestimmungen im Beckmannschen Apparate wurde zunächst der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels bestimmt und übereinstimmend mit allen meinen früheren Messungen zu 774° gefunden. Dann wurde allmählich unter Rühren ein Überschuß von Kalk zugesetzt (auf 40 g Chlorcalcium 5 g Calciumoxyd); nach ½ Stunde der Ruhe wurde durch Titrieren einer Probe der Gehalt der Schmelze zu 7,0 pCt. CaO gefunden. Als diese Schmelze im ausgeschalteten Ofen erkaltete, verlangsamte sich deutlich bei 800° die Temperaturabnahme, und genau beim Erstarrungspunkte des Chlorcalciums blieb die Temperatur lange Zeit stehen, um dann, nachdem alles erstarrt war, wieder regelmäßig zu fallen.

Aus diesem Verhalten bei der Erkaltung können wir schließen, daß bei 800° die Schmelze Kalk auszuscheiden begann, daß also bei 800° höchstens 7,0 pCt. CaO in der gesättigten Schmelze gelöst sind. Der Gehalt von 7,0 g CaO auf 100 g Schmelze ergibt umgerechnet, auf 100 g Chlorcalcium 7,5 pCt. Calciumoxyd oder auf 1000 Mole Chlorcalcium 149 Mole Calciumoxyd.

Die Tatsache, daß der Erstarrungspunkt des Chlorcalciums durch den gelösten Kalk nicht erniedrigt wird, weist darauf hin, daß die Lösung auch im festen Zustande bestehen bleibt, daß also Calciumoxyd mit Chlorcalcium eine feste Lösung bildet.

II. Entsprechende Versuche wurden des weiteren mit Strontiumchlorid und Strontiumoxyd angestellt. Das Strontiumoxyd war durch langes Glühen von Strontiumnitrat erhalten worden. Es wurden in 90 g SrCl_2 20 g SrO eingetragen, was 18.2 pCt. SrO im Gemisch entspricht. Durch Titration von Proben der Schmelze wurde nach 2 Stunden bei 960° ein Gehalt von 18.3 pCt. SrO ermittelt; es hatte sich also alles Oxyd gelöst. Bei gelindem Abkühlen der Schmelze traten bald dunkle Strahlen an der Oberfläche auf; die Lösung war also für tiefere Temperaturen übersättigt. Die Abkühlungskurve hatte bei 910° (37° über dem Schmelzpunkt von SrCl_2) einen sehr ausgeprägten Knick. Wir können daraus entnehmen, daß die Schmelze bei 910° mit 18.3 pCt. SrO gesättigt ist. Dieser Gehalt entspricht auf 100 g SrCl_2 umgerechnet 22.4 g SrO oder auf 1000 Mole SrCl_2 344 Mole SrO . Ein Haltepunkt der Temperatur war bei rascher Abkühlung nicht recht zu erkennen.

III. Es wurde Bariumchlorid geschmolzen und Bariumoxyd eingetragen. Das Bariumoxyd war aus reinstem Bariumsuperoxyd durch mehrstündiges Glühen hergestellt worden. Eine erste Titration ergab in der Schmelze 16.6 pCt. BaO . Bald darauf wurde leider der Platintiegel leck, ein Teil der Schmelze floß in den Ofen und zerstörte ihn durch Kurzschluß. Dieses ärgerliche Mißgeschick gab indessen Anlaß, daß sich im Innern der im Tiegel zurückgebliebenen Schmelze große, säulenförmige Krystalle ausbildeten; zwei Proben dieser Krystalle ergaben einen Gehalt von 17.66 bzw. 17.69 pCt. BaO .

Hr. Professor Dr. W. Müller hatte die Güte, diese Krystalle kristallographisch zu untersuchen. Er fand, daß die kristallinen Aggregate aus parallel- bis radialstrahligen Individuen bestanden, die ihrerseits sehr stark gestreift waren, so daß ihr Querschnitt nicht festgestellt werden konnte. Da auch die Endigungen nicht zu erkennen waren, so konnten keine Winkel gemessen werden. Unter dem Mikroskop im polarisierten Lichte erschienen die kleinen, fasrigen Krystalle als vollkommen homogene Individuen, abgesehen von kleinen staubförmigen Einschlüssen¹⁾, und zeigten ganz korrekt gerade Auslöschungen. Der sehr starken Streifung ist es wohl zuzuschreiben, daß die Krystalle grau und trübe erscheinen.

Bei einem neuen Versuch wurde eine erheblich größere Menge Bariumoxyd in die Schmelze eingetragen. Die Titration ergab 25.8 pCt. BaO . Um auch aus dieser Schmelze Krystalle zu gewinnen, ließ ich

¹⁾ Vermutlich Bariumplatinchlorid.

sie langsam abkühlen, durchstieß die erstarrte Oberflächenschicht und goß die noch flüssige Masse in eine Platinschale aus. In dem so erhaltenen Hohlraum wurden nach dem Erkalten kleine Krystalle vorgefunden, die freilich nicht länger als 1 mm waren, aber doch Analysen zuließen; in zwei Proben dieser Krystalle wurden 23.7 pCt. bzw. 23.3 pCt. BaO vorgefunden, während die ausgegossene Schmelze 25.7 pCt. BaO enthielt.

Die kleinen Krystalle zeigten unter dem Mikroskop und im polarisierten Lichte das gleiche Aussehen wie die vorher beschriebenen Krystalle mit 17.7 pCt. BaO. Da sich die chemische Zusammensetzung der Krystalle mit der Zusammensetzung der Lösung ändert, aus der sie sich ausscheiden, so dürfte auch hier der Fall der Mischkrystalle oder einer festen Lösung vorliegen.

Die Mischung mit 25.8 pCt. BaO erstarrte und schmolz zwischen 868—872°; da das Erstarrungsintervall hier nur 4° beträgt, also klein ist, so können wir wohl annehmen, daß die Zusammensetzung der Schmelze angenähert dem eutektischen Gemische der beiden Bestandteile (Mischkrystalle und Bariumoxyd) entspricht, und daß die Schmelze bei etwa 870° mit 25.8 pCt. BaO gesättigt ist. Dieser Gehalt entspricht auf 100 g BaCl₂ 34.8 g BaO und auf 1000 Mole BaCl₂ 473 Molen BaO.

Runden wir die für die drei Erdalkalien gefundenen Löslichkeitszahlen ab, so ergibt sich folgendes:

1 Mol CaO	löst sich in etwa 7 Mole CaCl ₂ ,
» » SrO	» » » » 3 » SrCl ₂ ,
» » BaO	» » » » 2 » BaCl ₂ .

IV. Schließlich habe ich noch die technisch wichtige Frage geprüft, wie der Zusatz von Flußspat die Löslichkeit des Kalks in geschmolzenem Chlorcalcium beeinflusst. Es wurden 54 g Chlorcalcium mit 6 g CaF₂ zusammengeschmolzen; in diese Schmelze, die 10 pCt. CaF₂ enthielt, wurden 7 g CaO eingetragen. Die von Zeit zu Zeit der Schmelze entnommenen Proben ergaben nacheinander 7.3 pCt., 7.6 pCt. und 7.6 pCt. CaO. Die Löslichkeit wird also durch den Flußspat nicht bedeutend erhöht.

Ich beabsichtige, diese Lösungen später von anderer Seite genauer durchforschen zu lassen.

Charlottenburg, 27. Dezember 1906. Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.