

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XVII**, 10.

DAMPDRUCKMESSUNGEN
DES SYSTEMS
CALCIUMCHLORID-WASSER

NÄHERE UNTERSUCHUNGEN DER ERSTEN
HYDRATATIONSSTUFE

VON

AXEL LANNUNG



KØBENHAVN

EJNAR MUNKSGAARD

1940

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, dass man Systeme von wasserfreiem Calciumchlorid + Calciumchloridmonohydrat mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdrücken mittels verschiedener Darstellungsverfahren erhalten kann. In Übereinstimmung mit den klassischen Vorstellungen wurde aus mehrfachen Gründen angenommen, dass die Verschiedenheit der Gleichgewichtsdampfdrücke auf das Vorkommen zweier Monohydratformen zurückzuführen sei. Später vorgenommene röntgenographische Untersuchungen² der betreffenden Systeme haben indessen gezeigt, dass dies nicht der Fall sein kann, da in den untersuchten Präparaten nur ein Monohydrat und ein Anhydrid gefunden wurden. Es ist daher von Bedeutung, diese sehr interessanten Verhältnisse durch umfassende gründliche Dampfdruckuntersuchungen klarzulegen.

Die Versuchsmethode.

Als Ausgangsmaterial wird das Merck-Präparat Calcium chloratum siccum neutrale pro analysi verwendet. Es enthält 2.25 Mol Wasser pro Mol Calciumchlorid. Durch Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur über konz. Schwefelsäure im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe wird ein

¹ AXEL LANNUNG, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 1.

² Nicht veröffentlichte Untersuchungen von L. Misch.

Monohydrat hergestellt; unter diesen Bedingungen verläuft die Entwässerung schnell bis zur Zusammensetzung des Monohydrats, um danach praktisch zum Stillstand zu geraten. Das Präparat wurde auf seine Reinheit nach MERCK's Angaben¹ untersucht und erfüllte die Forderungen vollauf. Die weitere Entwässerung wird in einem Paraffinöl-Thermostat — meist im Vakuum während des Auspumpens mit einer Diffusions-Stufenpumpe Modell IV D. R. P. Nr. 6951 — vorgenommen. Während des Auspumpens wird der Druck gemessen, und der Kolben mit dem Präparat wird von Zeit zu Zeit zwecks Bestimmung der Entwässerungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen gewogen.

Die Dampfdruckmessungen werden mit dem in früheren Arbeiten² beschriebenen Hitzdrahtmanometer vorgenommen. Die Gleichgewichtsdampfdrucke der auf verschiedene Weisen hergestellten Anhydrid-Monohydratsysteme werden meistens nach Einstellung, sowohl von höheren als auch von niederen Drucken ausgehend, gemessen. Dampfdruckeinstellungen von höheren Drucken her wurden in einigen Fällen durch Zuleiten kleiner Mengen Wasserdampfes von 15 mm Druck, und in anderen Fällen durch Erniedrigung der Temperatur, erhalten. Dampfdruckeinstellungen von niederen Drucken her erhält man durch Erhöhung der Temperatur oder dadurch, dass man einen Teil der Apparatur evakuiert und diesen dann mit dem Kolben, der das Präparat enthält, in Verbindung setzt. Die Spuren von Luft, die zuweilen während einer Messreihe mit Hilfe des McLeod-Manometers nachgewiesen werden konnten,

¹ E. MERCK, Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit. 3. Aufl. 1922.

² AXEL LANNUNG, Z. physik. Chem. A **170** (1934), 134; Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 1.

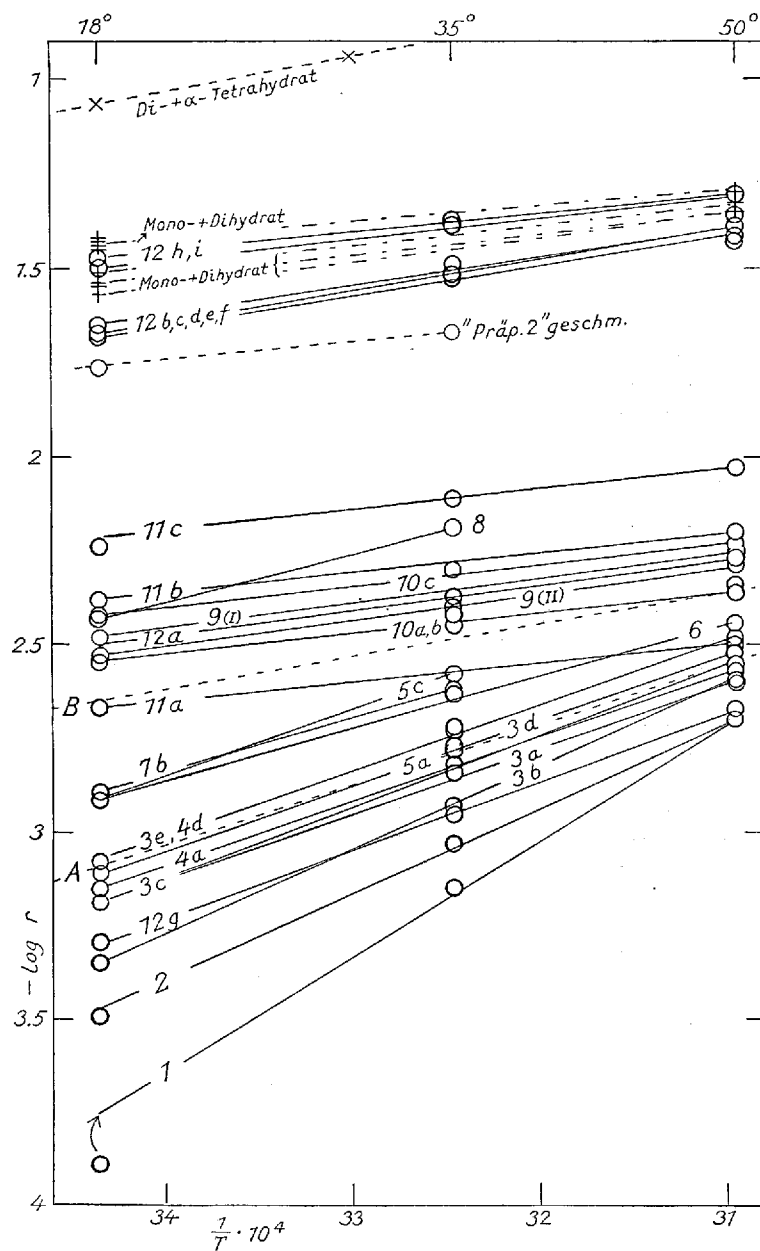
wurden nie durch direktes Auspumpen entfernt. Die Luft wurde vielmehr nach und nach durch mehrmaliges Evakuieren eines Teils der Apparatur entfernt, der sodann jedesmal mit dem übrigen Teil der Apparatur, in dem sich das Präparat befindet, verbunden wurde. Diese Ausschleusungen der Luft konnten ohne merkbare Veränderungen des Systems vorgenommen werden. Aus später zu besprechenden Messungen wird hervorgehen, dass die gemessenen Dampfdrucke von den grösseren Mengen Anhydrids beeinflusst werden könnten, die sich bei direktem Auspumpen bilden. Die Mengen Anhydrids, die in den untersuchten Systemen neugebildet werden, wenn die Temperatur während einer Messreihe von 18° auf 50° erhöht wird, entsprechen nach vorgenommener Berechnung meist nur Änderungen in der Zusammensetzung der Systeme von einigen Zehntausendstel Mol H_2O pro CaCl_2 . Bei sehr langsamen Einstellungen ist es von Bedeutung, dass die Teile der Apparatur, die sich ausserhalb der Thermostate befinden, bei konstanter Temperatur gehalten werden. Bei Temperaturänderungen nimmt die Oberfläche des Glases Wasserdampf auf oder gibt Wasserdampf ab, der bisweilen nur langsam von dem dampfdruckbestimmenden Hydratsystem abgegeben oder aufgenommen wird. Es werden Messungen bei 50° , 35° und 18° vorgenommen und diese so lang wiederholt bis gleiche Werte bei Wiederholung der Messreihe gewonnen werden. Messungen bei 0° wurden unterlassen; bei dieser Temperatur destillierte unter langandauernden Versuchen Quecksilber aus dem McLEOD in den Kolben über; bei späteren Messungen bei höherer Temperatur destillierte dieses Quecksilber in die kälteren Teile des Apparates zurück. Diese Ströme von Quecksilberdampf störten natürlich die Messungen.

Das angewandte Hitzdrahtmanometer ist, namentlich bei niedrigen Drucken, sehr empfindlich; bei einer Änderung des Dampfdruckes von 0 auf 1 mm verändern sich die abgelesenen Potentiometerwerte von 74.7 auf 721.0 m Volt. Die Schwierigkeit der Arbeit liegt also nicht in der eigentlichen Druckmessung, sondern in der in manchen Fällen sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung; besonders bei einigen Systeme, die bei höheren Entwässerungstemperaturen dargestellt wurden, beanspruchte die Gleichgewichtseinstellung viel Geduld. In mehreren Fällen erforderten die Einstellungen eine Woche oder länger.

Als Kriterium für eine tatsächliche Gleichgewichtseinstellung wurde die Reproduzierbarkeit einer Messung nach dazwischenliegenden Messungen bei anderen Temperaturen angesehen.

Die Messungen.

In Tabelle 1 sind in der zweiten Kolonne die Entwässerungstemperaturen aufgeführt. In einzelnen Fällen ist die Temperatur einer später vorgenommenen Erwärmung (Sinterung) des gebildeten Anhydrids in Klammern hinzugefügt. In der dritten Kolonne sind die Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten für einige Systeme angegeben, ausgedrückt in Prozentsen der jeweils vorhandenen Menge Monohydrats, die pro Stunde entwässert wird. Diese Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten dürfen nur als relative Grössen betrachtet werden; sie sind abhängig von der Leistung der Pumpe, vom Durchmesser der Pumpenleitung und deren Länge sowie von der Menge Monohydrats. Die genannten Faktoren wurden während der Versuche so konstant wie möglich gehalten. Die benutzten Mengen Monohydrats betrugen durchweg etwa 1 g. In den



Figur 1. Relative Dampfdrucke verschiedener Calciumchlorid-Hydrat-systeme. Die Systeme 1—12, A, B, und »Präp. 2« sind Anhydrid-Monohydratsysteme.

Tabelle 1. Dampfdruck p und relativer Dampfdruck r von Calcium
verschiedene Weisen

System No.	Entwässerungs- temperatur. Sinterungs- temperatur () °C	Entwässerungs- geschwindigkeits- konstante in % pro Stunde	18° C		
			Dampf- druck in mm Hg. p	Relativer Dampf- druck r	log r
1	18	0.01 ₇	0.002	0.0001 ₈	0.11—4
2	35	0.10	0.005	0.0003 ₂	0.51—4
3 a	52.5	0.69	0.010	0.0006 ₅	0.81—4
3 b	52.5 u. 40	0.18	0.007	0.0004 ₅	0.66—4
3 c	„ „	..	0.010	0.0006 ₅	0.81—4
3 d	„ „	..	0.012	0.0007 ₈	0.89—4
3 e	„ „	..	0.013	0.0008 ₄	0.92—4
4 a	55	1.0	0.011	0.0007 ₁	0.85—4
4 b	„	..	0.012	0.0007 ₈	0.89—4
4 c	„	..	0.011	0.0007 ₁	0.85—4
4 d	„	..	0.013	0.0008 ₄	0.92—4
5 a	60 u. 65	2.8 u. 3.1	0.012	0.0007 ₈	0.89—4
5 b	„ „	..	..	..	..
5 c	„ „	..	0.019	0.0012	0.09—3
6	135	> 100	0.019	0.0012	0.09—3
7 a	120 (230)	..	0.022	0.0014	0.15—3
7 b	„ „	..	0.020	0.0013	0.11—3
7 c	„ „	..	..	..	..
8	120 (400)	..	0.057	0.0037	0.57—3
9 (I)	180	..	0.051	0.0033	0.52—3
9 (II)	180	..	0.046	0.0030	0.47—3
10 a	180 (400)	..	0.046	0.0030	0.47—3
10 b	„ „	..	0.045	0.0029	0.46—3
10 c	„ „	..	0.059	0.0038	0.58—3
11 a	geschmolz. unrein	..	0.033	0.0021	0.33—3
11 b	„	..	0.066	0.0043	0.63—3
11 c	„	..	0.090	0.0058	0.76—3
12 a	geschmolz. rein	..	0.06	0.003 ₉	0.59—3
12 b	„	..	0.32	0.021	0.32—2
12 c	„	..	0.33	0.021	0.33—2
12 d	„	..	0.35	0.023	0.35—2
12 e	„ 50	(12)	..	..	..
12 f	„ 50	(9)	..	..	..
12 g	„ 50	0.57	0.008	0.0005	0.71—4
12 h	..	..	0.49	0.032	0.50—2
12 i	..	..	0.52	0.034	0.53—2

chloridanhydrid - Calciumchloridmonohydrat-Systemen, die auf
 hergestellt sind.

35° C			50° C			Zusammensetzung: Mol H ₂ O pro Mol CaCl ₂	Hydrations- wärme in kcal
Dampf- druck in mm Hg.	Relativer Dampf- druck		Dampf- druck in mm Hg.	Relativer Dampf- druck			
p	r	log r	p	r	log r		
0.03 ₀	0.0007	0.85—4	0.18 ₅	0.0020	0.30—3	0.635	13.7
0.03 ₉	0.0009	0.97—4	0.18 ₆	0.0020	0.30—3	0.90	10.8
0.06 ₁	0.0014	0.16—3	0.23	0.0025	0.40—3	0.81	7.9
0.05 ₀	0.0012	0.07—3	0.23	0.0025	0.40—3	0.67	9.9
0.06 ₄	0.0015	0.18—3	0.26	0.0028	0.45—3	0.71	8.5
0.07 ₂	0.0017	0.23—3	0.28	0.0030	0.48—3	0.85	7.8
0.07 ₉	0.0019	0.27—3	0.30	0.0032	0.51—3	0.97	7.9
0.06 ₄	0.0015	0.18—3	0.25	0.0027	0.43—3	0.81	7.8
0.07 ₁	0.0017	0.23—3	0.27	0.0029	0.47—3	0.87	7.8
0.06 ₇	0.0016	0.20—3	0.27	0.0029	0.47—3	0.93	8.1
0.08 ₀	0.0019	0.28—3	0.29	0.0031	0.50—3	0.96	7.9
0.07 ₀	0.0017	0.22—3	..	..	..	0.62	7.8
0.07 ₇	0.0018	0.26—3	..	..	..	0.83	..
0.11	0.0026	0.42—3	..	..	..	0.97	7.9
0.10	0.0024	0.38—3	0.33 ₅	0.0036	0.56—3	0.77	6.2
..	..	..	..	..	..	0.44	..
0.10	0.0024	0.38—3	..	..	..	0.71	6.2
0.11	0.0026	0.42—3	..	..	..	0.95	..
0.27	0.0064	0.81—3	..	..	..	0.93	5.8
0.17	0.0040	0.61—3	0.52	0.0056	0.75—3	0.89	3.2
0.16	0.0038	0.58—3	0.47	0.0051	0.71—3	0.81	3.2
0.15	0.0036	0.55—3	0.40	0.0043	0.64—3	0.31	2.5
0.15	0.0036	0.55—3	0.42	0.0045	0.66—3	0.70	2.5
0.21	0.0050	0.70—3	0.55	0.0059	0.77—3	0.84	2.6
0.11	0.0026	0.42—3	0.30	0.0032	0.51—3	0.21	2.4
0.21	0.0050	0.70—3	0.58	0.0063	0.80—3	0.50	2.4
0.33	0.0078	0.89—3	0.87	0.0094	0.97—3	0.75	2.4

folgenden Kolonnen findet man die gemessenen Dampfdrucke, p , die daraus errechneten relativen Dampfdrucke, r , d. h. das Verhältnis der gemessenen Dampfdrucke zu denjenigen des Wassers bei gleicher Temperatur, sowie $\log r$ angegeben. In Kolonne 13 ist der Wassergehalt des untersuchten Systems, ausgedrückt in Mol H_2O pro Mol CaCl_2 , angegeben. In der letzten Kolonne findet man die Hydratationswärme beim Rehydratationsprozess: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{fl}) \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes nach dem in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Verfahren berechnet. Diese Werte sind im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit näher besprochen. Im Folgenden sollen die einzelnen Systeme in der Reihenfolge, in der sie in der Tabelle aufgeführt sind, beschrieben werden.

System 1 (18°). Ein System von Calciumchloridanhydrid + Monohydrat, welches durch teilweise Entwässerung eines Monohydrat-Dihydratsystems bei $60\text{--}65^\circ$ durch Auspumpen mit der Quecksilberpumpe nach 3 Stunden eine Zusammensetzung von CaCl_2 , $0.642 \text{ H}_2\text{O}$ erreicht hatte, wurde durch fortgesetztes Auspumpen bei 18° während 24 Stunden weiter entwässert. Durch das Auspumpen bei 18° wird nur 1.3 mg Wasserdampf, entsprechend einer Änderung der Zusammensetzung von 0.007 , entfernt. Der Dampfdruck, — ungefähr in der Mitte der Pumpenleitung gemessen —, war während des letzten Auspumpens $< 10^{-4} \text{ mm}$. Nach beendetem Auspumpen steigt der Dampfdruck bei 18° im Laufe von 72 Stunden auf 0.002 mm und bleibt im Laufe der folgenden 48 Stunden unverändert. Bei 35° wurden 0.030 mm gemessen. Bei Messungen nach Verlauf von 15 und 45 Tagen wurde bei 18°

wieder der Wert 0.002 mm gefunden. Nach Zuleitung von 0.5 mg Wasserdampf zum System wurde bei 18° der Gleichgewichtsdampfdruck 0.007 mm gemessen. Darnach wurden bei 18° im Laufe von 24 Stunden 0.5 mg Wasserdampf ausgepumpt, was der in der Tabelle aufgeführten Geschwindigkeit entspricht. Messungen bei 18°, 35° und 50° ergaben 0.002 mm, 0.030 mm und 0.185 mm. Die nachgewiesene Steigerung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei Zuleitung von Wasserdampf zeigt, dass die Anhydridphase inhomogen ist, und dass die für das 18°-System dampfdruckbestimmende Fraktion des Anhydrids nur in geringer Menge vorhanden sein kann. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Monohydratphase unverändert bleibt. Diese Voraussetzung wird dadurch gestützt, dass sich nach Zuleitung einer genügenden Menge Wasserdampfes ein System von Monohydrat + Dihydrat bildet, dessen Dampfdruck bei 50°, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen dieses Systems, 4.69 mm beträgt.

System 2 (35°). Ein System von Monohydrat + Dihydrat wird im Thermostat bei 35° entwässert bis die Zusammensetzung CaCl_2 , 0.90 H_2O ist. Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bei 35° sechsmal grösser als bei 18°, der Dampfdruck während des Auspumpens ist $2-4 \cdot 10^{-4}$ mm. Der Dampfdruck des Systems wurde bei 18°, 35° und 50° im Laufe von zwei Monaten mehrmals gemessen und war gut konstant. Die Werte liegen höher als die des 18°-Systems. Nach Zuleitung von Wasserdampf wird ein Monohydrat-Dihydratsystem gebildet, dessen Dampfdruck bei 50° 4.70 mm beträgt.

System 3 a (52.5°). Das aus System 2 gebildete Monohydrat-Dihydratsystem wurde nun bei 52.5° entwässert.

Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bei 52.5° ungefähr siebenmal grösser als bei 35° . Während des Auspendens war der Dampfdruck $0.011\text{--}0.015$ mm. Nach Zuleitung von ca. 20 cm^3 Wasserdampf von 15 mm Druck werden die in der Tabelle aufgeführten Dampfdrucke gemessen. Nach Temperaturänderung beträgt die Einstellungszeit etwa zwei Tage. Die Messungen stimmten gut mit Wiederholungsmessungen überein.

System 3 b (52.5° und 40°) wird aus dem vorhergehenden System 3 a durch Auspenden bei 40° in etwa 100 Stunden dargestellt. Wie zu erwarten, ist die Entwässerungsgeschwindigkeit geringer als bei 52.5° . Während der Entwässerung beträgt der Dampfdruck $0.010\text{--}0.012$ mm. Nach Zuleitung von ca. 20 cm^3 Wasserdampf (15 mm) wurden die in der Tabelle aufgeführten, bei Wiederholung recht gut reproduzierbaren Dampfdrucke im Laufe von vierzehn Tagen gemessen. Wie man sieht, ist der Dampfdruck bei 50° für die Systeme 3 a und 3 b der gleiche, aber bei 18° ist der des letzteren bedeutend geringer; die Neigung der Kurve ist grösser. Bei Zuleitung von Wasserdampf (15 mm) steigt der Wasserinhalt in zwölf Sekunden von 0.67 auf 0.71, und es entsteht das

System 3 c. Nach sieben Wochen im Thermostat bei 50° wurden die in der Tabelle angegebenen Werte gemessen. Sie weichen nicht viel von denen des ursprünglichen 52.5° -Systems ab. Beobachtungszeit zehn Tage. Bei weiterer Zuleitung von Wasserdampf bis zur Zusammensetzung 0.85 entsteht das

System 3 d, das einen Monat später gemessen wird. Die Dampfdrucke sind durchweg 20% höher als die des

ursprünglichen 3 a-Systems, aber die Neigungen der beiden Kurven sind fast gleich. Bei Zuleitung von Wasserdampf während 30 Sekunden bildet sich das

System 3 e, das vier Monate später gemessen wird. Die gemessenen Dampfdrucke sind durchweg 8 % höher als die des vorigen Systems, die Kurve ist der für das System 3 a gezeichneten parallel. —

Darnach wird Wasserdampf zur Bildung eines Monohydrat-Dihydratsystems von der Zusammensetzung 1.13 zugeleitet. Dieses System hatte nach $2\frac{1}{2}$ Monaten bei 18° und 50° die Dampfdrucke 0.55 bzw. 4.64 mm, welche etwa 1 % niedriger sind als die in der früheren Arbeit angegebenen.

System 4 a (55°) wurde aus dem aus System 6 gebildeten Monohydrat-Dihydratsystem durch Entwässerung bei 55° dargestellt. Die Entwässerungsgeschwindigkeit des Monohydrats ist bedeutend grösser als bei 52.5°. Der während des Auspumpens gemessene Dampfdruck schwankte zwischen 0.01 und 0.02 mm. Die Gleichgewichtsdampfdrucke sind, — wie aus Tabelle 1 und Figur 1 ersichtlich —, von denen für das System 3 a angegebenen nicht sehr verschieden; die Kurve ist nur wenig gegen höheren Druck hin verschoben. Dieses System wird nun — gleich den früheren und den folgenden — nach wiederholtem Zuleiten verschiedener Mengen Wasserdampfes (15 mm) gemessen. Der Kolben mit den Präparaten wird immer während des Zuleitens bei 50° im Thermostat belassen.

System 4 b (55°) mit der Zusammensetzung 0.87 zeigte nach Verlauf einiger Tage Dampfdrucke, die im Durchschnitt 10 % höher als die des vorigen Systems waren.

System 4 c (55°) hat die Zusammensetzung 0.93. Die Dampfdrucke liegen zwischen denen der vorhergehenden Systeme, jedoch dem System 4 b am nächsten. — Der Wassergehalt wird weiter vermehrt und nach fünf Monaten wird das

System 4 d (55°) gemessen. Die Dampfdrucke sind durchweg 20 % höher als bei System 4 a, aber wenig verschieden von denjenigen des Systems 3 e.

Der Dampfdruck des von System 4 d gebildeten Monohydrat-Dihydratsystems ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

System 5 a (60 u. 65°) wird wie 3 a und 4 a, jedoch bei 60 und 65° , dargestellt. Ein Teil des Präparates wird für die röntgenographische Untersuchung entnommen. Die Entwässerungsgeschwindigkeit ist 2.8 bzw. 3.1 mal grösser als bei 55° . Die Dampfdruckkurve liegt über der des 55° -Systems. Durch Zuleiten einer verhältnismässig grossen Menge Wasserdampfes entsteht das

System 5 b, an welchem nur eine einzelne Messung bei 35° vorgenommen wurde. Der Dampfdruck ist 10 % höher als der dem System 5 a entsprechende.

System 5 c mit der Zusammensetzung 0.97 hat Dampfdrucke, die etwa 58 % höher liegen als die an System 5 a gemessenen; die Kurven sind fast parallel. Bei Beurteilung dieser grossen Verschiebung ist zu beachten, dass die Entwässerung sowohl bei 60° als auch bei 65° vorgenommen wurde. Aus den vorhergehenden Messungen ist zu ersehen, dass die Entwässerungstemperatur sowohl für die Entwässerungsgeschwindigkeit als auch für die thermodynamische Beschaffenheit des gebildeten Anhydrids von entscheidender Bedeutung ist. Während der Zuleitung von Wasserdampf

besteht nun die Möglichkeit einer bevorzugten Hydratisierung der 60°-Fraktion, wobei die weniger aktive 65°-Fraktion zurückgelassen wird. Die 60°-Fraktion betrug nur 10 % des im System 5 a vorhandenen Anhydrids. Dass man den grössten Teil der Verschiebung nicht bereits bei System 5 b beobachtet, kann darauf zurückzuführen sein, dass die Auswahl unter den Versuchsbedingungen nicht, — wie auch kaum zu erwarten — quantitativ ist; während der kurzdauernden Zuleitung von Wasserdampf herrscht nämlich ein sehr grosser Übersättigungsgrad für beide Fraktionen, die übrigens nicht sehr von einander abweichen.

System 6 (135°). Ein System von Monohydrat und Dihydrat wird in einem evakuierten Kolben bei 135° entwässert. Die Entwässerung verläuft ohne Auspumpen im Laufe von einigen Minuten, indem der Wasserdampf in dem kälteren (etwa 30°) Teil des Kolbens kondensiert. Ein ausreichender Teil des kondensierten Wassers wird durch Auspumpen entfernt; der Rest wird in Dampfform von dem abgekühlten Calciumchlorid aufgenommen. Die Gleichgewichtseinstellung geschieht im Laufe einiger Tage. Die gemessenen Dampfdrucke sind bei 18° anderthalbmal grösser als bei System 5 a, aber etwas kleiner als bei System 7 a. Die Neigung der Kurve ist kleiner als beim vorhergehenden System; sie ist aber, da die Punkte nicht auf die gerade Linie fallen, nicht ganz sicher bestimmt.

Ein aus System 6 durch Zuleitung von Wasserdampf dargestelltes Monohydrat-Dihydratsystem hatte bei 50° den Dampfdruck 4.70 mm.

System 7 a (120° (230°)). Ein Monohydrat im Vacuum-exsikkator über Schwefelsäure hergestellt wird durch schnelles Erwärmen in einem evakuierten Kolben ohne

Auspumpen entwässert. Die Entwässerung geschieht zum grössten Teil bei 120° , da das Wasser in den kälteren (30°) Teilen des Kolbens kondensiert, d. h., dass die Entwässerung hier wie auch in dem vorhergehenden System bei einem Wasserdampfdruck von etwa 32 mm vor sich geht. Das gebildete Anhydrid wird darnach weitere zehn Minuten bis auf 230° erwärmt. Ein Teil des kondensierten Wassers wird sogleich durch Auspumpen entfernt; der Rest wird wieder von dem System aufgenommen, welches die Zusammensetzung 0.44 bekommt. Ein Teil des Präparates wird röntgenographisch untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung soll später besprochen werden. Nach einer Einstellzeit von einigen Tagen werden 0.022 mm bei 18° gemessen.

System 7 b der Zusammensetzung 0.71 wird nach einer Einstellzeit von einer Woche gemessen. Die Dampfdrucke sind nur wenig grösser als die für System 6 angegebenen.

System 7 c der Zusammensetzung 0.95 hat, nach einer Einstellzeit von einigen Wochen, einen Dampfdruck von 0.11 mm bei 35° . Trotz der grossen Änderung in der Zusammensetzung ist die Änderung des Dampfdruckes nur gering.

Die kurze Wärmebehandlung (Sinterung) bei 230° hatte, — soweit das Versuchsmaterial eine Beurteilung erlaubt —, nur geringen Einfluss.

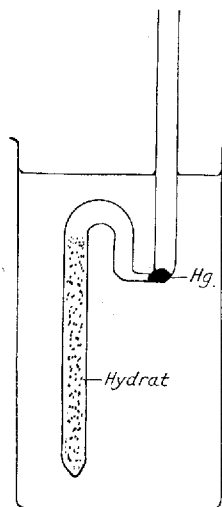
System 8 (120° (400°)). Der Kolben mit dem System 7 c wird in einem kleinen, elektrischen Ofen erwärmt und dabei so angebracht, dass Schliff und Hahn sich ausserhalb des Ofens befinden. Nach sieben Minuten langem Erwärmen,

wobei die Temperatur auf 120° steigt, kondensiert der Wasserdampf in den kälteren Teilen des Kolbens ausserhalb des Ofens. Nach 20 Minuten wird eine Temperatur von 400° erreicht. Diese wird 10 Minuten lang aufrecht erhalten, wonach der Kolben wieder abgekühlt wird. Erwärmung und Abkühlung erstrecken sich im ganzen über eine Stunde. Der Inhalt des Kolbens ist unverändert pulverförmig. Das kondensierte Wasser wird vom System im Laufe von 20 Minuten aufgenommen, aber die endgültige Dampfdruckeinstellung geschieht erst nach einem Monat. Die gemessenen Dampfdrucke sind ungefähr dreimal so gross wie die für System 7 b angegebenen. Bei 0° wird ein Dampfdruck von 0.008 mm gefunden.

Die Verschiebung der Kurve ist nach der Behandlung bei 400° recht bedeutend; die Neigung der Kurve ist kleiner als früher.

System 9 (I) und (II) (180°). Um dieses System darzustellen, in dem das Monohydrat bei 180° gegen einen Wasserdampfdruck von 1 Atmosphäre entwässert wurde, war es notwendig in etwas anderer Weise vorzugehen, da die Entwässerung wegen der höheren Temperatur in einem ganz aus Glas bestehenden, in einem Paraffinölbad angebrachten Apparat vorgenommen werden musste. Dieser Apparat, der in Figur 2 abgebildet ist, ist aus einem unten geschlossenen Glasrohr hergestellt, in das das Monohydrat gefüllt wird. Daraufhin wird das Rohr an zwei Stellen gebogen und, wie die Zeichnung angibt, mit einer kleinen Portion Quecksilber versehen. Der Entwässerungsprozess kann auf diese Weise leicht beobachtet werden, teils durch die Bewegungen des Quecksilbers, teils durch den Wasserdampf, der sich in dem aus dem Ölbad

herausragenden kalten Glasrohr als Tau oder Tropfen niederschlägt. Die Entwässerung geht folglich grösstenteils in einer Wasserdampf-atmosphäre mit einem Druck von nahezu 760 mm vor sich. Die Entwässerungstemperatur ist



Figur 2.

Apparat zur Entwässerung des Monohydrats bei einem Wasserdampfdruck von etwa 760 mm.

175–185°. Durch die Entwässerung sintert die Salzmasse im Rohr zu einem porösen, sehr spröden Stab zusammen. Vor den Messungen wird die Salzmasse in einem Mörser grob zerkleinert. Eine wässrige Lösung eines Teils des gebildeten Anhydrids reagiert völlig neutral. Es wurden zwei Portionen, (I) und (II), entnommen und nach Zuleitung verschiedener Wasserdampf-mengen die Dampfdrucke der beiden Systeme gemessen. Die Gleichgewichtseinstellungen verlaufen hierbei so träge, dass jede Messreihe eine Observationszeit von mehr als einem Monat erfordert. Wie man sieht, fallen die Werte der beiden Systeme auf zwei parallele Kurven; System 9 (I) mit dem grösseren Wassergehalt hat die grösseren Dampfdrucke. — Die Erhöhung der Entwässerungstemperatur von 135° auf 180° bewirkt eine bedeutende Änderung der Gleichgewichtsdampfdrucke, und gleichzeitig vermindert sich die Neigung der Kurve auf ungefähr den halben Wert.

Es werden Monohydrat-Dihydratsysteme aus den beiden Systemen hergestellt. Das dem System 9 (I) entsprechende zeigt, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen, bei 20° einen Dampfdruck von 0.66 mm. Das andere System hat bei 18° und 50° die Dampfdrucke 0.59 bzw. 4.71 mm.

System 10 a (180° (400°)). Ein Teil des Präparates, das bei 180° entwässert wurde, wird in einem Platintiegel $2\frac{1}{2}$ Stunden lang in einem elektrischen Ofen erhitzt, indem man die Temperatur, die mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen wird, durch Regulierung des Wärmestroms konstant auf 400° hält. Ein Teil des Präparates, das durch die Behandlung unverändert erschien, wurde für die Messung entnommen. Nach Zuleitung von Wasserdampf während einiger Sekunden stand das System zwei Monate, bevor es gemessen wurde.

System 10 b wird aus System 10 a durch Zuleitung von Wasserdampf (15 mm) in einer Minute dargestellt. Die beiden Systeme 10 a und 10 b ergeben trotz des ziemlich grossen Unterschiedes in der Zusammensetzung (0.31 bzw. 0.70) eine gemeinsame Dampfdruckkurve, die in dem untersuchten Temperaturgebiet unter der Kurve des Ausgangsmaterials (System 9) liegt; sie hat geringere Neigung.

System 10 c wird aus System 10 b ebenfalls durch Zuleitung von Wasserdampf in einer Minute dargestellt. Die Änderung der Zusammensetzung wird nun verhältnismässig gering. Das System, das nach Verlauf von sechs Monaten gemessen wird, hat jedoch Dampfdrucke, die bedeutend höher als die vorigen sind.

Das aus System 10 gebildete Monohydrat-Dihydratsystem wurde mit 1.08 und 1.45 Mol H_2O pro $CaCl_2$ gemessen — Tabelle 2. Ausserdem wurde ein Dihydrat- α -Tetrahydratsystem der Zusammensetzung 2.76 dargestellt; bei 18° hatte es, in genauer Übereinstimmung mit früheren Messungen, einen Dampfdruck von 1.33 mm.

System 11. Da die Entwässerungstemperatur wie auch die später vorgenommene Wärmebehandlung des gebildeten

Anhydrids von entscheidender Bedeutung für die Dampfdruckverhältnisse sind, ist es von besonderem Interesse solche Systeme zu untersuchen, die von einem bis zur Schmelze erhitzten Anhydrid herrühren. Ein bei niedriger Temperatur gebildetes Anhydrid wird daher im Quarzkolben in einem Strom getrockneten Chlorwasserstoffs geschmolzen. Die glasartig erstarrte Masse kann nur mit Mühe vom Kolben gelöst werden. Nach einiger Zeit wird die Schmelzmasse trübe, da eine Kristallisation eintritt, bei der sich schlecht entwickelte Mikrokristalle ganz verschiedener Grösse bilden. Die Schmelzmasse zerfällt teilweise zu Pulver, ziemlich viele Stücke bewahren jedoch ihre Form. Trotz des durchgeleiteten Chlorwasserstoffs reagiert die wässrige Lösung eines Teils des Präparates alkalisch; der Quarzkolben wurde während des Schmelzens von der Salzmasse etwas angegriffen; durch Titration wurden etwa 18 Milliäquivalente Base pro Äquivalent Ca gefunden. Ein Kolben wird mit 1.3 g des Präparates beschickt, und nach Zuleiten einer geringen Menge Wasserdampfes werden die für

System 11 a in der Tabelle 1 genannten Dampfdrucke nach einem Monat gemessen. Die Einstellzeit ist lang und die Reproduzierbarkeit schlechter als bei den oben besprochenen Systemen. Die Dampfdrucke sind niedriger als die für die Systeme 9 und 10 gemessenen. — Die Messung von

System 11 b dauert zwei Monate. Nach dreiwöchigem Stehen bei 18° ist anscheinend für diese Temperatur ein Gleichgewicht erreicht, und es werden die Dampfdrucke 0.33, 1.24 und 3.44 mm bei 18°, 35° und 50° in der angegebenen Reihenfolge gemessen. Die Messungen waren jedoch nicht reproduzierbar, da der Druck bei 50° im

Laufe von 14 Tagen auf 0.58 mm sinkt, worauf die in Tabelle 1 angegebenen Dampfdrucke bei Wiederholung der Messreihe reproduzierbar gemessen wurden. Die beobachteten Pseudogleichgewichtsdampfdrucke weichen, wie man sieht, nicht sehr von den für System 12 b angegebenen ab.

System 11 c bildet sich durch stufenweises Zuleiten von vier kleineren Portionen Wasserdampfes. Der Dampfdruck ist bei 50° sechszehn Stunden nach dem Zuleiten 4.1 mm, fällt aber im Laufe von drei Wochen auf 3.83 mm ab. Wenn auch der Druck bei 50° stetig um 0.01 mm pro Tag fällt, wird der Dampfdruck des Systems bei 18° nach einer Einstellzeit von einigen Tagen zu 0.38 mm gemessen. Nach wiederholtem Einstellen bei 50° werden — acht Tage nach der Messung der 3.83 mm bei gleicher Temperatur — 3.74 mm gemessen. Später nimmt der Dampfdruck in einem gewissen Gebiet rapide ab, und im Verlauf von drei Wochen stellt sich der Druck bei 50° auf 0.87 mm ein, worauf die Messungen bei 35° und 18° vorgenommen werden. Die Einstellzeit ist hierbei zehn Tage. — Um die Bildung eines instabilen Systems durch Zuleitung von Wasserdampf mit relativ hohem Druck zu vermeiden, wird der System 11 c enthaltende Kolben mit einem anderen Kolben, in dem sich ein Monohydrat-Dihydratsystem befindet, in Verbindung gesetzt; beide werden in dem gleichen Thermostat bei 18° angebracht, und es wird auf diese Weise versucht, ob Wasser aus dem letzteren Kolben zur Änderung der Zusammensetzung aufgenommen werden kann. Es zeigt sich indessen, dass die Wasseraufnahme unter diesen Verhältnissen so langsam vor sich geht, dass man nach Verlauf von 20 Stunden keine Erhöhung des Kolben-

gewichts nachweisen kann, trotzdem das Monohydrat-Dihydratsystem immer einen Dampfdruck von ungefähr 0.55 mm aufrechterhält, d. h. einen Druck, der sechsmal grösser ist als der Gleichgewichtsdruck von System 11 c.

Das darnach aus System 11 c gebildete Monohydrat-Dihydratsystem mit der Zusammensetzung wenig über 1.0 hat nach Verlauf eines Monats die Dampfdrucke 0.48 und 4.35 mm bei 18° bzw. 50°; drei Wochen später werden die gleichen Werte wieder gemessen. Nach Änderung der Zusammensetzung zu 1.2 stellen sich die Dampfdrucke relativ schnell auf die gleichen Werte wie früher ein. Bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes bekommt man die Dampfdrucke 0.45 und 4.16 mm bei 18° bzw. 50°. Während die Variationen der Dampfdrucke der aus den übrigen Systemen gebildeten Monohydrat-Dihydratsysteme recht klein sind und keinen bestimmten Gang zeigen — trotz der grossen Verschiedenheit der Ausgangssysteme in thermodynamischer Hinsicht —, findet man hier bei diesen Temperaturen eine deutliche Verminderung der Dampfdrucke und gleichzeitig einen grösseren Temperaturkoeffizienten. Die ursprüngliche Form einiger Stücke der Schmelzmasse war noch im letzten System bewahrt.

Bei der Darstellung des Anhydrids zu System 11 war es nicht gelungen ein ganz reines Präparat zu erhalten. Um ein vollständig reines, geschmolzenes Calciumchlorid herzustellen, wird etwas Calciumchloridmonohydrat bei 150° vollkommen entwässert, worauf man den Schmelzprozess in einem Platintiegel — unter Zuleitung trockenen Chlorwasserstoffs durch ein Loch im Tiegeldeckel — vornimmt. Es zeigt sich, dass man auf diese Weise, wenn das Calciumchlorid bei niedriger Temperatur vollständig entwässert ist, ohne Schwierigkeit ein vollkommen neu-

trales, geschmolzenes Calciumchlorid erzielt, das während des Abkühlens von der Wand des Tiegels zur Mitte hin kristallisiert. Gleichzeitig löst sich die Schmelzmasse von selbst vom Tiegel und wird daraufhin in einem Mörser grob zerkleinert. Die Bruchstücke sind bis zu 1 cm lang und einige Millimeter dick, die Bruchflächen deutlich strahlenkristallin. Ein Kolben wird mit etwa 2 g dieser Bruchstücke gefüllt und dann mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei gleichzeitig ein wenig Wasser von dem Präparat aufgenommen wird. Nachdem die Luft mit der Quecksilberpumpe entfernt worden ist, wird das

System 12 a mit der Zusammensetzung < 0.01 gemessen. Die Einstellzeit ist recht gross — fünf Tage —, und die Reproduzierbarkeit weniger gut. Es ist anscheinend zu wenig Monohydrat vorhanden; die meisten Bruchflächen haben noch immer die ursprünglichen kristallinen Oberflächen, nur ein kleiner Teil ist von einer dünnen, mattweissen Hydratschicht bedeckt. — Bei Zuleitung von Wasserdampf von 15 mm Druck in den sich im Thermostat bei 35° befindenden Kolben wird im Laufe von fünf Minuten 0.07 g Wasser aufgenommen, wodurch das Calciumchlorid auf der Oberfläche feucht wird. Diese Feuchtigkeit verschwindet nach einer Viertelstunde.

System 12 b steht darnach vierzehn Tage bis die Messungen begonnen werden. Die bei 35° und 50° gemessenen Dampfdrucke sind siebenmal so gross als die über 12 a gemessenen, und, — wie man aus Figur 1 ersieht —, grösser als diejenigen, welche in einer früheren Arbeit über einem System gemessen wurden, das aus einem etwas unreinen (alkalischen), geschmolzenen, grobkristallinen

Handelspräparat (»Präparat 2«) hergestellt war. — Durch Zuleiten von mehr Wasserdampf bis zur Zusammensetzung 0.67 —

System 12 c — wird das Präparat sehr feucht; das Wasser wird ziemlich schnell aufgenommen. Nach vierzehn Tagen misst man die angegebenen Dampfdrucke; diese sind nur wenig grösser als die des Systems 12 b. Die ursprüngliche Form der Bruchstücke ist immer noch erhalten. Bei weiterem Zuleiten von Wasserdampf unter Bildung von

System 12 d geht die endgültige Placierung der Wassermoleküle nun recht langsam vor sich. Nach Verlauf von elf Tagen und nachdem jegliche flüssige Phase verschwunden ist, werden noch bei 18° Dampfdrucke grösser als 1.3 mm gemessen, die dem Dampfdruck eines Dihydrat-Tetrahydratsystems entsprechen. Fünf Tage später ist der Dampfdruck noch 1 mm bei derselben Temperatur; bei 50° stellt sich der Druck auf den Schlusswert 3.78 mm ein, der nach zehn Tagen — nach inzwischen erfolgten Messungen bei 18° und 35° — wieder erzielt wird.

Es wird nun bei 50° ein 85 Minuten dauerndes, direktes Auspumpen mit der Quecksilberpumpe vorgenommen, wodurch die Zusammensetzung 0.83 in 0.70 —

System 12 e — geändert wird. Während des Auspumpens fällt der Dampfdruck ständig, bis auf 0.23 mm. Nach dem Auspumpen stellt sich der Dampfdruck bei 50° im Laufe von zwei Tagen auf 3.93 mm ein. Wider Erwarten scheinen also Hydratation und Dehydratation reversibel verlaufen zu können. Durch weiteres Auspumpen während 165 Minuten unter den gleichen Verhältnissen wie vorher ändert sich die Zusammensetzung auf 0.55 —

System 12 f. Der während des Auspumpens gemessene Dampfdruck fällt auf 0.10 mm. Nach dem Auspumpen wird der Druck 3.74 mm gemessen, also ungefähr derselbe Wert wie bei System 12 b. — Durch weiteres vier Stunden langes Auspumpen, und danach während weiterer $16\frac{1}{2}$ Stunden, wobei der Druck in den ersten vier Stunden auf 0.008 mm und später bis zum Grenzwert 0.005 mm fällt, ändert sich die Zusammensetzung beim ersteren Auspumpen auf etwa 0.49 und beim folgenden nur bis auf 0.445 —

System 12 g. Der Dampfdruck dieses Systems stellt sich im Laufe von vier Tagen bei 50° auf 0.20 mm ein. Nach Messungen bei 18° und 35° bekommt man sechs Tage später bei 50° den gleichen Wert. Die gemessenen Dampfdrucke sind also bei 18° 44 mal und bei 50° 19 mal so klein als die bei System 12 d gefundenen, sie werden aber ganz regelmässig zwischen den Systemen 2 und 3 placiert. Der Dampfdruck 0.20 mm bei 50° wurde übrigens auch bei einem aus einem Monohydrat-Dihydratsystem dargestellten 50° -System erzielt. Die bei der Darstellung der Systeme 12 e und 12 f gefundenen Entwässerungsgeschwindigkeitskonstanten sind etwa 12 und 9; der bei System 12 g gefundene Grenzwert ist 0.57; er stimmt mit der in Figur 4 gezeichneten Kurve überein. — System 12 g wird bis zur Zusammensetzung 0.69 rehydratisiert, wobei

System 12 h entsteht. Der Dampfdruck dieses Systems ist nicht sehr verschieden von dem des Monohydrat-Dihydratsystems. Das System wird daher sicherheitshalber ungefähr zwei Monate lang beobachtet, da es ja möglich sein könnte, dass primär ein instabiles System von Anhydrid + Monohydrat + Dihydrat gebildet worden wäre,

das sich dann eventuell wegen des geringen Dampfdruckunterschieds nur langsam als ein reines Anhydrid-Monohydratsystem stabilisiert.

System 12 i, das nach weiterem Zuleiten von Wasserdampf entsteht, hat Dampfdrucke, die nur wenig grösser sind als die bei 12 h gefundenen. Die Form und die anscheinend grosse Festigkeit der Schmelzmassenbruchstücke sind in der ganzen Systemserie 12 grösstenteils erhalten.

Tabelle 2. Dampfdruck einiger aus verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen hergestellter Monohydrat-Dihydratsysteme.

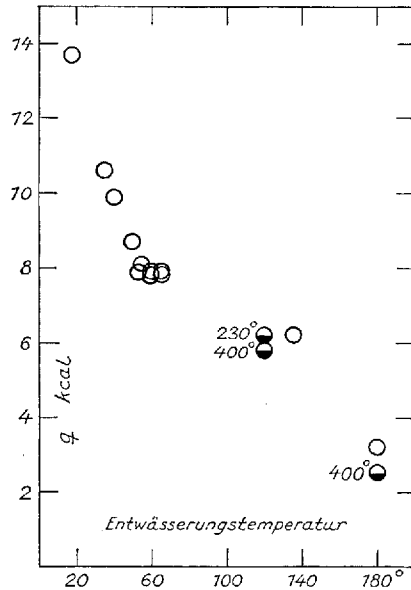
Ursprüngliche Systeme			Monohydrat-Dihydratsysteme			
No.	Entwässerungstemperatur °C	Hydratationswärme Anhydrid → Monoh. kcal	Gleichgewichtsdampfdruck in mm Hg.		Hydratationswärme Mono → Dihydr. kcal	Zusammensetzung: Mol H ₂ O pro Mol CaCl ₂
			18° C	50° C		
1	65 u. 18	13.7	..	4.69	..	1.80
2	35	10.6	..	4.70	..	1.21
3	52.5 u. 40	7.8—9.9	0.55	4.64	2.0	1.13
	50	..	0.56	..	..	1.08
4	55	7.8	0.56	4.73	2.0	1.22
6	135	6.2	..	4.70	..	1.06
9 (II)	180	3.2	0.59	4.71	1.7	1.58
10	180 (400)	2.5—2.6	0.57	4.74	1.9	1.08
10	" "	" "	0.58	4.69	1.8	1.45
11	geschmolzen, unrein	2.4	0.48	4.35	2.4	> 1.0
11	"	"	0.48	4.35	2.4	1.2
11	"	"	0.45	4.16	2.5	1.5
12	geschmolzen, rein	3.7—2.3	0.42	4.15	2.9	1.07
12	"	" "	0.44	4.17	2.7	1.26

Die Dampfdrucke der aus System 12 hergestellten Monohydrat-Dihydratsysteme gehen aus Tabelle 2 hervor. Es ist zu beachten, dass das Calciumchlorid bei den letzten Zuleitungen den Wasserdampf nur langsam aufnimmt und vorübergehend sehr nass wird. Die Kristallaggregate, die noch teilweise die Form der ursprünglichen Bruchstücke haben, ballen sich dadurch an der Wand des Kolbens zusammen, und die Systeme bekommen ein ganz anderes Aussehen als die sonstigen pulverförmigen Monohydrat-Dihydratsysteme. Man hat hier, wie auch bei den entsprechenden aus System 11 dargestellten Systemen, eine deutliche Verminderung der Dampfdrucke und gleichzeitig einen grösseren Temperaturkoeffizienten im Vergleich zu den neun erstgenannten Systemen von Tabelle 2. Diese Verschiebung der Kurve ist jedoch im Vergleich zu den Verhältnissen bei den Anhydrid-Monohydratsystemen relativ unbedeutend.

Zur Deutung der Versuchsergebnisse.

Wie schon erwähnt, geht aus den Messungen deutlich hervor, dass die Art der Entwässerung von entscheidendem Einfluss auf die Dampfdrucke der gebildeten Anhydrid-Monohydratsysteme ist. Die Beziehung zwischen Entwässerungstemperatur und Hydratationswärme bei der Rehydratation des Anhydrids zu Monohydrat ist aus Tabelle 1 und Figur 3 ersichtlich. Die Hydratationswärme ist beim 18°-System am grössten und nimmt mit steigen der Entwässerungstemperatur ab. Das geschmolzene Präparat 12 zeigt das eigentümliche Verhalten, dass die Hydratationswärmen der vier ersten Systeme 12 a—12 d grösser sind als die des bei 180° entwässerten und bei 400° gesinterten Präparates 10 und auch als die der beiden

letzten Systeme 12 h und 12 i, die nach dazwischenliegender, beim Auspumpen vorgenommener teilweiser Dehydratation dargestellt wurden. Dieser Unterschied hat vielleicht seine



Figur 3. Die Hydrationswärme (q) des Anhydrids bei der Bildung von Monohydrat in ihrer Abhängigkeit von der Entwässerungstemperatur des Monohydrats.
 $x^\circ \bullet$: ausserdem bei x° gesintert.

Ursache in Spannungen innerhalb der Kristalle, die unter der verhältnismässig schnellen Abkühlung der Schmelzmasse entstanden sind, die aber durch die fortschreitende Hydratation nach und nach ausgeglichen werden. Die Verhältnisse der Systemserie 12 sind ausserordentlich interessant, aber ohne weitgehendere Kenntnis des Metamorphosenvorganges kaum durch die hier vorliegenden Untersuchungen völlig klarzulegen. Die dampfdruckbestimmende Anhydridfraktion kann, wie bei System 1 gezeigt wurde, sehr klein sein. Die von uns berechnete Hydrationswärme wird bei jedem System nur von dieser dampfdruckbestimmenden Fraktion abhängen, sie ist daher kein Durchschnittswert für das vorhandene Anhydrid, im Gegensatz zu der aus einer kalorimetrischen Bestimmung erhaltenen Hydrationswärme. Hierdurch wird es erklärlich, dass der Verfasser in einer früheren Arbeit bei zwei Anhydridpräparaten, die eine bedeutende Verschiedenheit bezüglich der Dampfdrucke

bestimmende Anhydridfraktion kann, wie bei System 1 gezeigt wurde, sehr klein sein. Die von uns berechnete Hydrationswärme wird bei jedem System nur von dieser dampfdruckbestimmenden Fraktion abhängen, sie ist daher kein Durchschnittswert für das vorhandene Anhydrid, im Gegensatz zu der aus einer kalorimetrischen Bestimmung erhaltenen Hydrationswärme. Hierdurch wird es erklärlich, dass der Verfasser in einer früheren Arbeit bei zwei Anhydridpräparaten, die eine bedeutende Verschiedenheit bezüglich der Dampfdrucke

zeigten, mittels kalorimetrischer Untersuchung nur einen sehr geringen Unterschied in der Hydratationswärme fand. Damals wurde angenommen, dass dieser Dampfdruckunterschied der Existenz zweier Monohydratmodifikationen zuzuschreiben sei. Wenn das Monohydrat die einzige Ursache für die beobachteten grossen Unterschiede zwischen den Anhydrid-Monohydratsystemen wäre, müsste man indessen entsprechende Eigentümlichkeiten bei den aus ihnen gebildeten Monohydrat-Dihydratsystemen finden. Aus Tabelle 2 geht aber hervor, dass sich durch Hydratation von dampfdruckmässig sehr verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen Monohydrat-Dihydratsysteme bilden, die verhältnismässig wenig voneinander abweichen. Ein Vergleich dieses Resultates mit den sehr aufschlussreichen Messungen der Systemserien 3 und 12 scheint die Annahme, dass die Ursache der Dampfdruckunterschiede im Anhydrid liegt, zu rechtfertigen.

Die Kristallstruktur des wasserfreien Calciumchlorids ist von VAN BEVER und NIEUWENKAMP¹ untersucht worden. Chemisch reines CaCl_2 wurde von diesen Verfassern in einem luftleeren Rohr über P_2O_5 während mehrerer Tage in geschmolzenem Zustand (Temperatur etwa 900°) entwässert und langsam abgekühlt. Die Kristalle liessen sich in Paraffinöl ohne Hydratbildung aufbewahren. Sie zeigten eine anscheinend quadratische Spaltung. An Spaltstücken wurden Drehaufnahmen um $[001]$ mit Cu-K- und Mo-K-Strahlung aufgenommen. Die rhombische, pseudotetragonale Zelle hat die Dimensionen: $a = 6.24$, $b = 6.43$, $c = 4.20 \text{ \AA}$ und enthält 2 Moleküle CaCl_2 . Die Struktur bildet ein nur wenig ver-

¹ A. K. VAN BEVER u. W. Nieuwenkamp, Z. f. Kristallographie **90** (1935), 374.

zertrtes Rutilgitter. Van BEVER und NIEUWENKAMP schreiben zum Schluss: »Pulveraufnahmen am CaCl_2 lassen sich nicht mit der gefundenen Struktur interpretieren. Diese Unstimmigkeit lässt sich erklären durch die Umwandlung in eine zweite Modifikation, welche sehr leicht durch mechanische Beanspruchung veranlasst wird. Bei Spaltversuchen wurde öfters beobachtet, dass die klaren, aus der Schmelze erhaltenen Kristalle plötzlich zum Teil oder ganz trübe wurden. Es ist daher unmöglich, Pulveraufnahmen der ersten Modifikation herzustellen. Andererseits kann wegen des äusserst losen Zusammenhanges der getrüben Kristalle die zweite Modifikation nicht mittels Einkristallverfahren untersucht werden, sodass wir deren Struktur nicht haben bestimmen können. Aus dem Pulverdiagramm geht aber hervor, dass auch bei der zweiten Modifikation die Abweichung vom Rutilgitter immerhin noch gering ist«. —

Auf Veranlassung von Professor Dr. phil. N. BJERRUM, dem Vorstand des chemischen Laboratoriums der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule, hat Frl. Dr. L. MISCH Pulverdiagramme von mehreren Calciumchloridpräparaten aufgenommen. Zwei bei $60-65^\circ$ bzw. bei 120° entwässerte Anhydridpräparate, wovon das letztere zehn Minuten lang auf 230° erwärmt wurde, und andere Präparate, die aus Systemen von Anhydrid + Monohydrat, Monohydrat + Dihydrat und Dihydrat + α -Tetrahydrat bestanden, wurden in Paraffinöl verrieben und in Li-Glasröhrchen untersucht. In den Pulverdiagrammen der zwei reinen Anhydride, die den Systemen 5 a und 7 a entsprechen, sind die Linien des erstgenannten Anhydrids verwaschener als die des letzteren, aber die Diagramme sind sonst gleich. Auch die Anhydrid-Mono-

hydratsysteme 5 a und 7 a geben übereinstimmende Diagramme. Die Intensitäten der Monohydrat- und besonders die der Anhydridlinien sind jedoch bei 7 a grösser als bei 5 a, bei dem die Allgemeinschwärzung stärker ist. Die Aufnahme eines Monohydrat-Dihydratsystems mit der Zusammensetzung 1.5 zeigt ausser den Dihydratlinien Monohydratlinien in Übereinstimmung mit denen der Anhydrid-Monohydratsysteme. Unsere Pulverdiagramme der Anhydride sind in guter Übereinstimmung mit den von VAN BEVER und NIEUWENKAMP für die Drehaufnahmen des geschmolzenen Calciumchlorids angegebenen Daten. Leider haben die genannten Verfasser die bei den Pulveraufnahmen erzielten Daten nicht näher angegeben und auch nicht erwähnt, ob die von ihnen hergestellten Calciumchloridkristalle beim Auflösen in Wasser völlig neutrale Lösungen ergaben. Trotz ihrer sehr sorgfältigen Darstellung des wasserfreien Salzes ist ja die Möglichkeit vorhanden, dass während der langwierigen Erhitzung eine Spur von Wasserdampf auf das Calciumchlorid, unter Bildung von Calciumoxyd, eingewirkt hat, und dass dieses Calciumoxyd die erwähnte Umkristallisation hervorrief. In der vorliegenden Arbeit haben wir bei dem unreinen (alkalischen) Präparat 11 eine solche Umwandlung beobachtet. Bruchstücke des reinen, geschmolzenen Präparates 12 haben wir in zugeschmolzenem Glasrohr fünfzehn Monate lang aufbewahrt ohne eine Tendenz zur Umkristallisation beobachten zu können. Der bei diesen Untersuchungen beobachtete, gleichmässige Übergang vom hohen Energiegehalt der Produkte tieferer Temperaturen zum niedrigeren Energiegehalt der Produkte hoher Temperaturen scheint mit der Anschauung unvereinbar zu sein, dass es sich um zwei wohl definierte Modifikationen des Anhydrids handelt.

Eine nähere röntgenographische Untersuchung von Anhydridpräparaten, die den extremen Systemen 1, 2, 3 b und 12 entsprechen, ist nun in Vorbereitung.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Struktur einiger Dihalogenide der Erdalkalien haben W. DÖLL und W. KLEMM¹ von einem durch Erhitzen im Hochvakuum erhaltenen Pulver von Calciumchlorid eine Debye-Aufnahme gemacht und ein Diagramm erhalten, das sich gut nach der von den holländischen Verfassern angegebenen Struktur indizieren liess. Die Gitterkonstanten $a = 6.22$, $b = 6.42$, $c = 4.15$ Å stimmen recht befriedigend mit denen der holländischen Autoren überein.

Bei der stufenweisen Entwässerung von höheren Hydraten ist zu erwarten, dass das Verhalten bei der letzten Stufe von dem der vorhergehenden abweicht. Die Hydrate sind leichter deformierbar als das Anhydrid und enthalten Kristallwasser, das als relativ sehr bewegliches Bauelement zu einer verhältnismässig schnellen Vervollkommnung der neugebildeten Kristalle beiträgt. Ein auf irgend eine Weise unvollkommen kristallisiertes Anhydrid wird dagegen bei gewöhnlicher Temperatur — also weit unter dem Schmelzpunkt — sehr lang in einer solchen energiereicheren Form verbleiben können. Es ist aus KOLTHOFF'S² Arbeiten bekannt, dass unvollkommen kristallisierte Niederschläge, die kein Kristallwasser enthalten, beim Vorhandensein von Wasser oder Wasserdampf von nicht zu geringem Druck zwar schnell rekristallisieren; beim Trocknen wird aber ihre Rekristallisation verzögert oder verhindert. Die Rekristallisation kann dann oft erst

¹ W. DÖLL u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem., **241** (1939), 239.

² I. M. KOLTHOFF u. CH. ROSENBLUM, Journ. Amer. Chem. Soc. **57** (1935), 607, 2573.

nach längerem Erwärmen bis etwa zur halben absoluten Schmelztemperatur erreicht werden. In den Theorien über den Dehydratationsprozess VON PARTINGTON¹, LANGMUIR², COLVIN und HUME³ und MACDONALD⁴ wird die Sonderstellung der letzten Dehydratationsstufe nicht hervorgehoben, sie darf aber nach den hier vorliegenden Untersuchungen beim Calciumchlorid nicht unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 3. Entwässerung des Monohydrats. Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Geschwindigkeit.

System No.	Entwässerungstemperatur °C	Gleichgewichtsdruck p bei der Herstellungstemp. (z. Teil aus den Kurven)	Druck während der Entwässerung in mm Hg	Sättigungsgrad während der Entwässerung	Entwässerungsgeschwindigkeitskonst. k in % pro St.	$\frac{k}{p}$
1	18	0.003	$< 10^{-4}$	< 0.03	0.01 ₇	(5.7)
2	35	0.038	$2-4 \cdot 10^{-4}$	0.005—0.01	0.10	2.6
3 b	40	0.085	$\approx 1.1 \cdot 10^{-3}$	≈ 0.013	0.18	2.1
	50	0.20	$9 \cdot 10^{-3}$	0.045	1.0	5.0
3 a	52.5	0.29	$1.1-1.5 \cdot 10^{-2}$	0.04—0.05	0.69	2.4
4 a	55	0.38	$1-2 \cdot 10^{-2}$	0.03—0.05	1.0	2.6
5 a	60	0.68	..	..	2.8	4.1
5 a	65	1.0	..	..	3.1	3.1
6	135	73	≈ 32	≈ 0.5	> 100	..
9	180	760	≈ 760	≈ 1	..	..
12 e	50	3.9	0.23	0.06	(12)	(3.1)
12 f	50	3.5	0.10	0.03	(9)	(2.6)
12 g	50	0.20	$5 \cdot 10^{-3}$	0.025	0.57	2.8

In Tabelle 3 ist eine Übersicht über Daten bezüglich der Entwässerungsgeschwindigkeit einer Anzahl von An-

¹ J. R. PARTINGTON, Journ. Chem Soc. **99** (1911), 466.

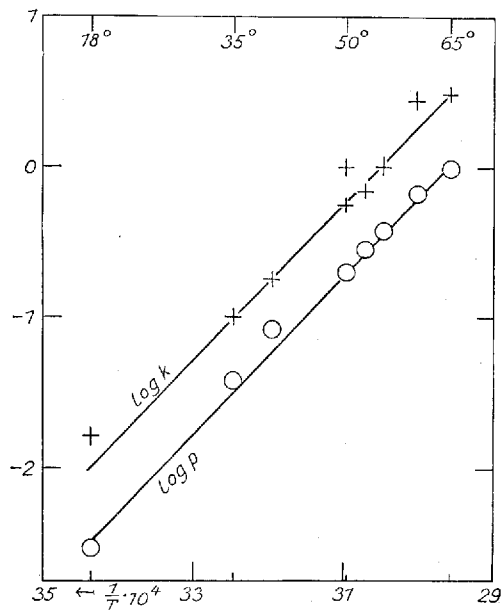
² I. LANGMUIR, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 2263.

³ J. COLVIN u. J. HUME, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 969.

⁴ J. Y. MACDONALD, Trans. Faraday Soc. **34** (1938), 983.

hydrid-Monohydratsystemen zusammengestellt. Aus Kolonne 2 geht die Entwässerungstemperatur hervor. Aus Kolonne 3 ersieht man die Gleichgewichtsdampfdrucke der gebildeten Systeme bei der Entwässerungstemperatur. In der vierten Kolonne findet man die während des Auspumpens gemessenen Dampfdrucke und in der fünften die daraus errechneten Sättigungsgrade. In der sechsten Kolonne sind die Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt, deren Genauigkeit bereits mit Vorbehalt erwähnt wurde. Die Versuchsanordnung erlaubte keine genauere Bestimmung; man konnte aber durch Wägungen des Kolbens den Verlauf des Entwässerungsprozesses bei den gegebenen Versuchsbedingungen einigermassen verfolgen. Wo die Entwässerung von einem Monohydrat-Dihydratsystem ausging, ist die Geschwindigkeitskonstante nur aus den Daten berechnet, die nach der Entwässerung allen Dihydrats und eines Teiles des Monohydrats erhalten wurden. Die Konstanten sind als Prozente der jeweils vorhandenen Menge Monohydrat, die pro Stunde entwässert wird, angegeben. Schliesslich findet man in der letzten Kolonne das Verhältnis zwischen den numerischen Werten der Geschwindigkeitskonstanten k und der Gleichgewichtsdampfdrucke p . Wie man sieht, sind die Werte dieses Quotienten von gleicher Grössenordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten scheinen in diesem Temperaturgebiet den Gleichgewichtsdampfdrucken der gebildeten Systeme direkt proportional zu sein. Dieses geht deutlich aus Figur 4 hervor, wo $\log k$ und $\log p$ als Ordinaten gegen $\frac{1}{T}$ als Abszisse eingezeichnet sind. Die Werte der Dampfdrucke liegen annähernd auf einer geraden Linie. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten fallen recht gut auf eine gerade Linie parallel

zur Dampfdruckkurve. Aus der Neigung der Kurve der Geschwindigkeitskonstanten könnte man, falls das bei den verschiedenen Temperaturen entstandene Reaktionsprodukt dasselbe war, die Aktivierungsenergie des Dehydra-



Figur 4. Die Dehydratationsgeschwindigkeit (k) des Monohydrats bei verschiedenen Temperaturen und die Gleichgewichtsdampfdrucke (p) der entstandenen Anhydrid-Monohydratsysteme.

tationsprozesses berechnen. Da es sich jedoch in Wirklichkeit um eine Reihe verschiedener Produkte handelt, kann der aus der Kurve errechnete Wert von 24 kcal nicht ohne weiteres mit den in der Literatur für andere Dehydratationsprozesse angegebenen Aktivierungsenergien verglichen werden.

Makroskopisch wiesen die verschiedenen Anhydrid-Monohydratsysteme recht grosse Verschiedenheiten auf.

Die bei niedriger Temperatur dargestellten Systeme waren voluminös »magnesia-ähnlich« und bewahrten dieses Aussehen nach der Rehydratation zu Monohydrat und auch in geringerem Grad nach der Hydratation zum Monohydrat-Dihydratsystem. Die bei höheren Temperaturen hergestellten Anhydrid-Monohydratsysteme waren spezifisch viel schwerer. Das Anhydrid des Systems 9 (180°) war zu einem porösen Stab zusammengesintert. Die weitere Erhitzung dieses Anhydrids bis auf 400° hatte keinen sichtbaren Einfluss. Eine mikroskopische Untersuchung einiger in Paraffinöl eingelagerter Präparate zeigte, dass die den Systemen 6, 9 und 10 entsprechenden Anhydride voneinander nicht sehr verschieden waren. Sie bestanden aus mikrokristallinen Kristallaggregaten von einer Länge bis zu $200\ \mu$ und aus isolierten, sehr unregelmässigen kristallinen, etwa 1 bis $20\ \mu$ grossen Stücken ohne charakteristische Kristallform. Das Ausgangsmaterial, das im wesentlichen aus Monohydrat bestand, hatte ein ähnliches Aussehen, die Teilchen waren jedoch durchweg grösser. Präparat 11, das in einem Quarzkolben geschmolzen worden war, reagierte alkalisch. Die Bruchstücke waren mikrokristallin und bestanden aus schlecht entwickelten Kristallen oder Kristallblöcken von der Grösse einiger μ bis zu $200\ \mu$. Bei der Rehydratation bewahrten viele Bruchstücke ihre Form. Präparat 12 war grobkristallin; auf den strahlenkristallinen Bruchflächen sah man Kristallflächen, die mehrere Millimeter lang und bis zu $\frac{1}{2}$ mm breit waren. Die Systeme 10, 11 und 12 nahmen zugeleiteten Wasserdampf sehr langsam auf, im Gegensatz zu den »magnesia-ähnlichen«, voluminösen und leichtbeweglichen Systemen 1, 2 und 3, die mit grosser Geschwindigkeit reagierten.

Die Partikelgrössen der Anhydride der Systeme 6, 9,

10 und 11 sind nur wenig verschieden, und man kann durch die beobachteten Unterschiede die hier gefundenen Energiedifferenzen nicht erklären. Die Teilchen sind aber sicher keine idealen Kristalle, und man muss die gefundenen grossen Energiedifferenzen wahrscheinlich als eine mit den Darstellungsverhältnissen variierende, eingefrorene Unvollkommenheit (Gitterfehler, Lockerstellen) der Anhydridkristalle verstehen. Hierdurch erklärt sich auch die Wirkung später vorgenommener Erwärmung (System 8 und 10). Nach TAMMANN sind die Bewegungen der Ionen im Gitter bei Temperaturen, die etwa der Hälfte des absoluten Schmelzpunktes des Salzes entsprechen, so gross, dass eine Vervollkommnung stattfinden kann.

Es wird von grossem Interesse sein zu untersuchen, wie allgemein die in dieser Arbeit aufgezeigten Eigentümlichkeiten bei anderen Dehydrationsprozessen vorkommen. Dass sie nicht ungewöhnlich sind, darf man wohl aus den häufigen Unstimmigkeiten schliessen, die bezüglich der Dampfdruckangaben für Anhydrid-Hydratsysteme in der Literatur zu finden sind.

Zusammenfassung.

Aus einer früheren Arbeit geht hervor, dass man durch Variation der Herstellungsweise Systeme von Calciumchloridanhydrid + Monohydrat mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdruckverhältnissen darstellen kann.

1. Röntgenographische Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass es nicht, wie damals angenommen wurde, zwei strukturell verschiedene Monohydrate gibt.

2. Durch fortgesetzte Dampfdruckmessungen über Anhydrid-Monohydratsystemen wurde gefunden, dass man durch Variationen der Herstellungsweisen eine ganze Reihe

von Anhydrid-Monohydratsystemen mit verschiedenen Gleichgewichtsdampfdrucken und Hydrationswärmen darstellen kann. Tabelle 1 und Figur 1.

3. Es ist wahrscheinlich gemacht, dass diese Eigentümlichkeiten auf den verschiedenen Zustand des Anhydrids zurückzuführen sind, da die aus sehr verschiedenen Anhydrid-Monohydratsystemen hergestellten Monohydrat-Dihydratsysteme relativ wenig voneinander abweichen. Tabelle 2.

4. Die Dehydratationsgeschwindigkeit des Monohydrats steigt bei Temperaturen von 18° bis 65° proportional den Gleichgewichtsdampfdrucken der bei den entsprechenden Temperaturen gebildeten Anhydrid-Monohydratsysteme. Tabelle 3.

5. Es wird darauf hingewiesen, dass bei der stufenweisen Dehydratation eines Hydrats der letzten Dehydratationsstufe eine Sonderstellung einzuräumen ist.

6. Die gefundenen Dampfdruck- und Energieunterschiede werden auf strukturelle Unvollkommenheiten der Anhydridkristalle zurückgeführt. Ein Teil der in der Literatur zu findenden Unstimmigkeiten bezüglich der Gleichgewichtsdampfdrucke von Anhydrid-Hydratsystemen ist wahrscheinlich auf ähnliche Weise zu erklären.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle meinem ehemaligen Chef, Herrn Professor Dr. phil. NIELS BJERRUM, für sein fortdauerndes Interesse und seine wertvollen Beratungen während dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Kopenhagen. Aus dem Laboratorium der Apotheke der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule.

Indleveret til Selskabet den 7. Marts 1940.
Færdig fra Trykkeriet den 6. Juli 1940.