

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB  
MATEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER, BIND XX, Nr. 15

---

UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
CALCIUMCHLORID UND DESSEN  
MOONHYDRAT

VON

AKSEL TOVBORG JENSEN UND AXEL LANNUNG



KØBENHAVN

I KOMMISSION HOS EJNAR MUNKSGAARD

1943

## INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Einleitung .....	3
I. Bestimmung der Teilchengröße von durch Dehydratation von Monohydrat bei niedriger Temperatur hergestellten energiereichen Calciumchloridpräparaten .....	11
II. Gitterdynamische Klarlegung des Energieüberschusses des feinteiligen Calciumchlorids .....	13
III. Nachweis von zwei neuen Calciumchloridmodifikationen .....	17
IV. Betrachtungen über den Mechanismus des Hydratations-Dehydratationsprozesses mit besonderem Hinblick auf die Reversibilität, durch einige Beispiele erläutert. Dampfdruckmessungen am System Natriumbromid - Natriumbromiddihydrat .....	24

---

## EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wies der eine von uns nach, dass der Gleichgewichtsdampfdruck über dem System  $\text{CaCl}_2 - \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  je nach der Darstellungsweise des Systems variiert, und zwar in einem Grade, der den üblichen verbreiteten Vorstellungen, dass die Salzhydratisierung ein fast vollständig reversibler Prozess ist, und dass die innere Energie eines — wasserhaltigen oder wasserfreien — Salzes von der Vorgeschichte des Salzes unabhängig ist, nicht entsprach. So bildeten sich bei teilweiser Entwässerung von Calciumchloridmonohydrat Anhydrid-Monohydratsysteme, deren Gleichgewichtsdampfdruck umso geringer war, je niedriger die angewandte Entwässerungstemperatur gewesen war. Bei Entwässerung bei  $18^\circ$  entstand ein System (1), dessen Gleichgewichtsdampfdruck bei  $18^\circ$  0.002 mm betrug. Entwässerung bei  $180^\circ$  mit nachfolgender Sinterung bei  $400^\circ$  ergab ein System (10), dessen Gleichgewichtsdampfdruck bei  $18^\circ$  etwa 25 Mal grösser als der des  $18^\circ$ -Systems war. Ausgehend von einem geschmolzenen Calciumchloridpräparat, dessen besondere strukturelle Verhältnisse später näher besprochen werden, wurden Systeme (12) dargestellt, deren Gleichgewichtsdampfdrucke bei  $18^\circ$  bis zu 250 Mal grösser waren als der des erstlich erwähnten  $18^\circ$ -Systems. Die Hydratationswärmen der drei Systeme wurden zu 13.7, 2.5 und etwa 3 kcal pro Mol  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet. Ferner wurde gezeigt, dass dieser Energieunterschied in der  $\text{CaCl}_2$ -Phase des Systems zu suchen ist, da eine Hydratisierung immer zu Systemen  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  führte, deren Dampfdruckverhältnisse so gut wie unabhängig davon waren, aus welchem  $\text{CaCl}_2 - \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ -System sie entstanden waren.

<sup>1</sup> AXEL LANNUNG, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys Medd. **XVII**, 10, 1940.

Da wir vermuten, dass Erscheinungen wie die erwähnten recht verbreitet sind, selbst wenn sie in der Regel quantitativ unbedeutender sind als hier, haben wir das System einer eingehenden röntgenkristallographischen Untersuchung unterworfen; unter anderem haben wir die gradweise Entwässerung von  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bis zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 0.14 \text{H}_2\text{O}$  bei  $24.2^\circ$  mit ständigen Röntgenaufnahmen verfolgt, um die thermodynamischen Daten mit einigen Aufschlüssen über die Feinstruktur der verschiedenartig behandelten  $\text{CaCl}_2$ -Präparate zu ergänzen.

### Röntgentechnik.

Wie in der früheren Arbeit erwähnt wurde, hat Dr. L. Misch einige der in dieser Arbeit behandelten Präparate röntgenographisch untersucht und nachgewiesen, dass es sich immer um dieselbe Monohydratform handelte, und soweit die angewandte Untersuchungsmethode eine Beurteilung zuließ, dass es auch immer die gleiche  $\text{CaCl}_2$ -Modifikation war, die sich in allen untersuchten Präparaten fand. Debye-Linien anderer kristalliner Modifikationen liessen sich nicht auffinden. Da Dr. Misch's Diagramme keine sicheren Aufschlüsse über feinere Einzelheiten geben konnten, haben wir versucht die angewandte Technik an verschiedenen Punkten zu verbessern. Viele Ca-Salze geben eine sehr störende Untergrundschwärzung auf dem Debye-Diagramm. Diese haben wir vermindert, indem wir den Film mit  $20 \mu$  Al-Folie bedeckten. Um die Linienbreite besser messen zu können, haben wir statt der von Dr. Misch benutzten Rundkamera mit der üblichen Peripherie von 180 mm eine solche mit 600 mm Peripherie benutzt. Das Präparat machte eine Umdrehung in der Minute. Durch die Anwendung von  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung statt der von Dr. Misch benutzten  $\text{Fe K}\alpha$ -Strahlung haben wir allerdings etwas von der gleichzeitig erreichten höheren Dispersion wieder eingebüsst, aber dafür wenigstens eine dreifache Verminderung der Belichtungszeit erreicht. Die hygroskopischen Eigenschaften der Präparate erforderten nämlich auch während der Aufnahme der Filme ihre Anbringung in einer Glaskapillare (Hanff & Buest, Berlin), und deren Glaswand absorbiert weit mehr von der Fe- als von der Cu-Strahlung.

## Frühere Arbeiten über die Kristallstruktur von wasserfreiem Calciumchlorid.

Durch ganz langsame Abkühlung der Schmelze stellten VAN BEVER und NIEUWENKAMP<sup>1</sup> Einkristalle von Calciumchlorid her, deren Struktur sie auf Grund von Drehkristallaufnahmen als ein rhombisches Pseudo-Rutilgitter mit 2 Molekülen in der Zelle und den Dimensionen:  $a = 6.24$ ,  $b = 6.43$ ,  $c = 4.20 \text{ \AA}$  bestimmten. Sie gaben weiterhin an, dass sich diese Kristalle bei mechanischer Bearbeitung zu einer anderen Modifikation umwandeln, da sie undurchsichtig wurden, und da das Pulverdiagramm der zerkleinerten Einkristalle sich nicht mit den genannten Gitterkonstanten indizieren liess. VAN BEVER und NIEUWENKAMP schreiben, dass sich von der Pseudo-Rutilmodifikation keine Pulverdiagramme herstellen lassen. Später haben jedoch DÖLL und KLEMM<sup>2</sup> durch Entwässerung von Calciumchloridhydrat im Hochvakuum und Sinterung des Entwässerungsproduktes bei nicht angegebener Temperatur ein Präparat hergestellt, von dessen Pulverdiagramm sie für 13 Linien  $\sin^2\theta$  Werte angeben, die sich mit einer kleinen Änderung, die indessen innerhalb der Versuchsungenauigkeit liegt, mit den von VAN BEVER und NIEUWENKAMP angegebenen Dimensionen indizieren lassen.

Bekanntlich kommt Titandioxyd in drei Modifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit. Das Verhältnis zwischen den Ionenradien von Titan und Sauerstoff ist 0.49 und das entsprechende Verhältnis für Calcium und Chlor 0.55, also noch immer innerhalb des Radiusquotientgebietes 0.41 bis 0.73, wo man erwarten kann, dass eine Verbindung  $AX_2$  in einem Koordinationsgitter mit 6:3 Koordination<sup>3</sup> kristallisieren wird. Daher muss die Existenz von anderen Calciumchloridmodifikationen der Typen Anatas und Brookit — eventuell Deformationsstrukturen von diesen — von vornherein als wahrscheinlich angesehen werden. Dagegen lässt sich nicht erwarten, dass sich Calciumchlorid des Rutiltyps bei mechanischer Behandlung in eine weniger stabile Modifikation umlagern lässt. VAN BEVER und NIEUWENKAMP's Beobachtung lässt sich jedoch durch die Annahme erklären, dass in ihrem Präparat zwischen den grossen Kristallen des Pseudo-Rutiltyps

<sup>1</sup> A. K. VAN BEVER, W. NIEUWENKAMP, Z. f. Kristallographie, **90** (1935), 374.

<sup>2</sup> W. DÖLL, W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem., **241** (1939), 239.

<sup>3</sup> O. HASSEL, Crystal Chemistry, London (Heinemann) (1935), 36.

kleine Mengen der beiden — oder einer der beiden — instabilen Calciumchloridmodifikationen, die wir gefunden haben, und die im folgenden näher besprochen werden, eingelagert waren. Kleine, für die Drehaufnahme ausgewählte Einkristalle enthielten keine instabile Modifikation, während sie in einer etwas grösseren Menge des Präparats für die Pulverdiagramme zu finden war.

### Untersuchung von bei $35^{\circ}$ und $24.2^{\circ}$ entwässertem Calciumchlorid.

Es lag uns sehr daran, bei der röntgenographischen Untersuchung des Entwässerungsproduktes von  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  die Pulverisierung unter Paraffinöl, die DR. MISCH vorgenommen hatte, um die Präparate für die Pulveraufnahme in Glasröhren anzubringen, zu vermeiden. Teils kann ein stark hygroskopischer Stoff wie Calciumchlorid bei einer derartigen Behandlung leicht etwas Wasser aufnehmen, teils und namentlich risikiert man leicht, dass eventuelle instabile feste Phasen bei der Pulverisierung in die stabile Form übergehen. Vgl. die Verhältnisse bei der Pulverisierung der instabilen Zinksulfidmodifikation Wurtzit, die sich leicht in die stabile Zinkblende umwandelt<sup>1</sup>.

Das Calciumchloridmonohydrat wurde wie in der zitierten früheren Arbeit beschrieben, durch teilweise Entwässerung — im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure — eines analysierten Merck-Präparates, das im wesentlichen aus dem Dihydrat bestand, hergestellt. Mit Hilfe einer Art von Pipette, die aus einer zu einer passenden feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre hergestellt und mit einem kleinen Gummiball versehen war, werden zwei Glaskapillaren mit Monohydrat gefüllt und in einem Halter in einer Glasröhre angebracht, die mit Hilfe eines Normalschliffs in direkter Verbindung mit einer Quecksilberdampfpumpe aus Stahl steht. Die Glasröhre mit den Präparatgläsern wird in einem Thermostaten bei  $35^{\circ}$  angebracht und 130 Stunden lang ununterbrochen ausgepumpt, worauf durch die Pumpe trockene Luft in die Glasröhre hineingelassen wird. Das eine Präparatglas wurde zugeschmolzen, und der Inhalt röntgenographisch untersucht; es erwies sich, dass er aus einer Mischung

<sup>1</sup> A. SCHLEEDE, H. GANTZCKOW, Z. f. Physik, **15** (1923), 184.

von Pseudo-Rutil- $\text{CaCl}_2$  und weniger  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  bestand. Die Entwässerung des Inhalts des zweiten Glases wurde fortgesetzt bis zu 530 Stunden im ganzen, aber das Präparat verunglückte vor der röntgenographischen Untersuchung.

Bei der Entwässerung des Monohydrats bei  $24.2^\circ$  wurde das Vorgehen derart verändert, dass es möglich war, den langwierigen Entwässerungsprozess durch Wägung des Calciumchlorids in den Glaskapillaren zu verfolgen; von diesen werden zu dem Versuch 11 benutzt, die in zwei mit im ganzen 11 nummerierten Ausbohrungen versehenen Aluminiumblöcken angebracht werden, die während der Entwässerung in eine durch Normalschliff mit der Stahl-Quecksilberdampfpumpe verbundene Glasröhre gestellt werden. Wenn nach der Entwässerung noch Platz für das Zuschmelzen und danach für die Vermischung des Inhalts sein soll, können in den Präparatkapillaren nur etwa 10 mg Monohydrat angebracht werden. Die Gewichtsverluste, die bestimmt werden sollen, sind daher von der Grössenordnung 1—2 mg. Darum wird eine aperiodische Kuhlman Mikro-Ultra Wage benutzt. Die Kapillarröhren werden einzeln in einem speziellen Aluminiumwägerohr gewogen, das derart ausgebohrt ist, dass sie bequem und sicher darin angebracht werden können, und dass der innere Hohlraum so klein wie möglich ist. Das Wägerohr, das nur 2.7 g wiegt, wird mit einem darauf geschraubten Deckel luftdicht verschlossen; es hat blankpolierte Oberflächen, wodurch der Einfluss von hygroskopisch darauf gebundenem Wasser praktisch vollständig eliminiert wird.

Die Kapillarröhren werden mit Calciumchloridmonohydrat gefüllt, das darauf im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure einige Tage lang nachgetrocknet wird, wodurch es, wie bereits früher aufgezeigt und hier röntgenographisch verifiziert, genau die Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  erhält. Nach der Wägung wird das Monohydrat wie oben erwähnt mit der Stahl-Quecksilberdampfpumpe bei  $24.2^\circ$  entwässert, wobei nach bestimmten Zeiträumen eins der Präparate entnommen und gewogen wird. Nach der abschliessenden Wägung im Aluminiumrohr, wobei die Präparate keine Gelegenheit hatten, merkbare Mengen Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen, wird die Kapillarröhre schnell mit einem Mikrobrenner zugeschmolzen, so dass eine Wasseraufnahme wenig wahrscheinlich war.

Bei der Entwässerung, die sich, was das zuletzt entnommene Präparat anbelangt, über 58 Tage erstreckte, wurde kein Trockenmittel angewandt; es hätte zwar die Rede davon sein können, Phosphorpentoxyd zu benutzen, aber wir befürchteten, dass dieses im Hochvakuum im Laufe der langen Versuchszeit in gewissem Ausmass zu den Präparaten hinüber sublimieren würde. Die Anwendung einer Quecksilberfalle erübrigte sich, da die elektrische Heizung der Pumpe in passender Weise eingestellt und für effektive Wasserkühlung gesorgt wurde.

Bei der Entwässerung zeigte es sich, dass man scheinbar nicht mit der gleichen Entwässerungsgeschwindigkeit für alle Präparate rechnen konnte, obgleich das Ausgangsmaterial ja identisch war. Röntgenographisch liess sich in zwei Fällen nachweisen, dass die Entwässerung des Monohydrats in den Kapillarröhren nicht gleichartig in der ganzen Masse vor sich geht, sondern von oben her und allmählich nach unten fortschreitet. Zur näheren Beleuchtung dieser Beobachtung haben wir die Menge Wasserdampf, die nach den Mikrowägungen aus einer mit Monohydrat gefüllten Kapillarröhre durchschnittlich in der Sekunde ausgepumpt wird, mit der Menge verglichen, die unter gewissen, im Folgenden näher angegebenen Bedingungen nach unserer Berechnung ausgepumpt werden muss. Unter der Voraussetzung, dass in unserem Monohydratpräparat während des Auspumpens ständig ein Wasserdampfdruck von  $0.5 \text{ Dyn/cm}^2$  aufrechterhalten wird, entsprechend etwa  $1/10$  des Gleichgewichtsdampfdrucks — einer Grösse, für die wir von der früheren Arbeit her gewisse Anhaltspunkte haben — wollen wir zunächst berechnen, wieviel Wasserdampf sich in einer Sekunde aus einer Höhlung im Präparat durch eine zylindrische Pore mit dem Durchmesser  $0,01 \text{ cm}$  und der Länge  $1 \text{ cm}$  auspumpen lässt. Diese Pore reicht von der Oberfläche bis zur Mitte der Präparatsäule, und wir setzen weiterhin voraus, dass der Wasserdampf ausschliesslich aus der Höhlung und nicht von den Wänden der Pore herrührt.

Nach M. KNUDSEN<sup>1</sup> lässt sich die Menge  $Q_t$  eines Gases, das bei der Temperatur  $t^\circ\text{C}$  und dem Druckunterschied  $p_1 - p_2$  in 1 Sekunde durch einen zylindrischen Kanal mit dem Durchmesser  $2R$  strömt, wenn  $2R$  verschwindend klein ist im Verhältnis zur Länge  $L$  des Kanals und zu der durchschnittlichen freien Weg-

<sup>1</sup> M. KNUDSEN, Ann. d. Physik, 28 (1909), 75.



länge der Moleküle des betreffenden Gases, durch folgende Formel berechnen:

$$Q_t = \frac{4}{3} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \frac{R^3}{L} \cdot \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{\varrho_0}} (p_1 - p_2)$$

Bei Anwendung von absoluten Einheiten bedeutet  $Q_t$  die Menge des Gases ausgedrückt durch das Produkt von dem Volumen in  $\text{cm}^3$  und dem Druck in  $\text{Dyn/cm}^2$ .  $\alpha$  ist der Ausdehnungskoeffizient des Gases,  $\varrho_0$  dessen spezifisches Gewicht bei  $0^\circ$  und  $1 \text{ Dyn/cm}^2$  Druck.

Im vorliegenden Falle finden wir, wenn wir  $p_1 - p_2$  zu  $0.5 \text{ Dyn/cm}^2$  ansetzen,  $Q_t = 0.0077 \text{ (cm}^3 \cdot \text{Dyn/cm}^2)$ . Da nach den Resultaten der Mikrowägungen im Laufe von 2 Monaten aus einem Präparat  $1 \text{ mg H}_2\text{O}$  oder durchschnittlich  $0.26 \text{ (cm}^3 \cdot \text{Dyn/cm}^2)$  in der Sekunde ausgepumpt wird, so bedeutet das, dass wir in unserem Präparat gleichzeitig 34 solcher Poren in Tätigkeit haben müssen. Da der Durchmesser der Kapillarröhren  $0.1 \text{ cm}$  betrug, so sieht man, dass die Grössenordnung mit diesem Wert übereinstimmt. Scheinbare Verschiedenheiten in der Entwässerungsgeschwindigkeit von der einen Kapillarröhre zu der anderen lassen sich daher durch zufällige grössere oder geringere Packungsdichte des Monohydrats erklären. Eine nach der Tiefe zunehmende Entwässerungsverzögerung ist nach diesen Ausführungen gleichfalls leicht erklärlich.

Die beobachteten Entwässerungsgeschwindigkeiten waren jedoch trotzdem von der gleichen Grössenordnung wie der durch Interpolation von Daten der früheren Arbeit gefundene Wert. Es muss hier angeführt werden, dass die benutzte Stahl-Quecksilberdampfmaschine schneller arbeitet als die früher benutzte Pumpe, und dass die Pumpleitung abgesehen von den Kapillarröhren bei unseren Versuchen weit günstigere Dimensionen hat.

---

Alle Linien, die von den  $24.2^\circ$ - und  $35^\circ$ -Präparaten stammen, gehörten der Pseudo-Rutil- $\text{CaCl}_2$ -Modifikation an, und ihre Intensität stieg in den  $24.2^\circ$ -Präparaten gleichmässig mit fallendem Wassergehalt. Wir ziehen hieraus den Schluss, dass keine andere Modifikation von  $\text{CaCl}_2$  während der Entwässerung zu-

gegen war, und dass der abnorm hohe Energieinhalt des wasserfreien  $\text{CaCl}_2$  ausschliesslich dessen Zustand zuzuschreiben ist. Hierüber geben nun die Röntgendiagramme gewisse Aufschlüsse. Das Diagramm des  $35^\circ$ -Präparates enthält 28 messbare Linien hinauf bis  $\theta = 41.4^\circ$ . Diese gehören mit Ausnahme einer einzigen alle der Pseudo-Rutilform für  $\text{CaCl}_2$  an. Diese eine Linie war die stärkste der Linien des Monohydrats; jedoch konnten auch zwei andere der stärkeren Monohydrat-Linien bei sehr genauer Durchsicht des Films nachgewiesen werden. Die  $\theta$ -Werte dieser 27 Linien waren natürlich nicht ganz genau gleich den  $\theta$ -Werten für geschmolzenes oder gesintertes  $\text{CaCl}_2$ , aber die meisten Differenzen sind nur 0.1—0.2 mm auf dem Film, und es finden sich ausserdem beinahe ebenso viele positive wie negative Abweichungen. Es lässt sich also kein Unterschied zwischen den Gitterkonstanten der geschmolzenen, der gesinterten und der durch Entwässerung im Hochvakuum hergestellten Calciumchloridpräparate feststellen. Da die Hochvakuumpräparate keine höheren Linien als bis zu  $41.4^\circ$  und nur verwaschene Linien ergeben, so zeigt eine Überschlagsrechnung, dass die Gitterkonstanten für das  $35^\circ$ -Präparat mit einer Unsicherheit von  $\pm 1/2\%$  definiert sind.

Die im Hochvakuum hergestellten Präparate geben, wie eben erwähnt, verwaschene Linien, und diese können sich bei höheren  $\theta$ -Werten als  $41^\circ$  gegen die starke Untergrundschwärzung nicht geltend machen. Es ist wohl nicht überflüssig darauf hinzuweisen, dass diese Unschärfe der Linien in den Diagrammen von Präparaten, die bei niedriger Temperatur hergestellt worden sind, im vorliegenden Falle keine anderen Ursachen haben kann als die sehr geringe Grösse der Elementarteilchen. Die Linien eines Pulverdiagrammes können abnorm breit werden, wenn die Teilchen zwar gross sind, aber etwas verschiedene Gitterkonstanten haben. Dies ist gewöhnlich die Ursache für die Linienverbreiterung bei Diagrammen von isomorphen Mischkristallen, was jedoch hier nicht zu erwarten ist, da wir es mit einem sehr reinen Stoff zu tun haben. Es ist zwar ausser reinem Calciumchlorid auch Wasser vorhanden, aber man kann sich nur schwer vorstellen, dass bei der Entwässerung noch etwas Wasser in den grösseren Teilchen des Stoffes zurückbleiben könnte, so dass die Teilchen in der Hauptsache Pseudo-Rutilstruktur haben

sollten, die als typisches Koordinationsgitter durch ein sehr kompaktes Arrangement der Atome charakterisiert ist, denn in diesem könnten die Wassermoleküle schwerlich abwechselnd an die Stelle von  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen treten.

Eine dritte Form von Gitterunvollkommenheit hatten wir von vornherein erwartet, nämlich reine Aufbaufehler wie Leerstellen, »Verhakungen« und andere Fehlordnungen mit den sich daraus ergebenden Ausbeulungen und Schiefheiten in den Atomebenen, kurzum, die Art von Gitterstörungen, die formell als »eingefrorene Wärmeschwingungen« angesehen werden können. Derartige Fehler führen zu keiner Verbreiterung der Linien, sondern nur dazu, dass ihre Intensität systematisch geschwächt wird. Daher können sie also nicht für die abnorme Linienbreite in unseren Diagrammen verantwortlich gemacht werden. Ob derartige Gitterstörungen ebenfalls vorhanden sind, können wir nicht sagen. Relative photographische Messungen der Linienintensität reichen nicht aus, um das zu entscheiden<sup>1</sup>.

### **Bestimmung der Teilchengröße von bei niedriger Temperatur hergestelltem $\text{CaCl}_2$ .**

Es wurden photometrische Messungen an den Filmen der folgenden drei Präparate vorgenommen: ein weiter unten eingehender behandeltes Präparat, 2 $\frac{1}{2}$  Stunden bei 400° gesintert, das 35°-Präparat mit unbekanntem aber kleinem Wassergehalt, sowie ein 24.2°-Präparat vollständig ohne Monohydratlinien, obgleich es nach Mikrowägungen noch 0.14 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Das Präparat bildete jedoch einen so festen Pfropfen im Glas, dass es nur noch im untersten Teil desselben Monohydratphase enthielt.

Diese Filme wurden mit einem Zeiss Registrierphotometer photometriert, und die Halbwertsbreite einer Anzahl von Linien mit dem Messmikroskop ausgemessen. Als Halbwertsbreite wurde einfach die Breite der Photometerberge in halber Höhe angenommen, und irgendwelche Versuche, eine Korrektur für den krummen Verlauf der Schwärzungskurve des Films anzubringen, wurden nicht unternommen.

<sup>1</sup> Literatur bei R. FRICKE, Z. f. Elektrochem., **46** (1940), 491.

Bei der Berechnung der Partikeldimensionen benutzen wir die Formel

$$b = \frac{k \cdot \lambda}{t \cos \theta} \quad (1)$$

wobei  $b$  die Halbwertsbreite der Linie in reinen Zahlen bedeutet,  $\theta$  den Glanzwinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $t$  die Dicke der Teilchen in denselben Einheiten.  $k$  ist eine Konstante = 0.90. Die Formel zeigt, welche Abhängigkeit zwischen der Linienbreite und den Partikeldimensionen in dem idealen Fall, dass die Primärstrahlen parallel verlaufen und das Präparat unendlich dünn ist, besteht.  $b$  lässt sich also nicht direkt messen, aber wie an anderer Stelle<sup>1</sup> aufgezeigt wurde, lässt es sich aus der Breite einer mit gewöhnlicher Kamera aufgenommenen Linie  $hkl$  annähernd berechnen, falls man diese sowohl für ein Präparat mit »grossen« Teilchen (die Halbwertsbreite sei hier  $B$ ) und für ein in derselben Aufstellung aufgenommenes Präparat eines feinen Pulvers mit den gleichen Dimensionen und gleicher Dichte kennt (die Breite sei hier  $B'$ ).  $b$  für das feine Präparat ist dann gleich  $\sqrt{B'^2 - B^2}$ .

In Tabelle 1 ist die auf den Photometerplatten gemessene doppelte Linienbreite von drei klaren und isolierten Linien auf den drei Diagrammen aufgeführt.

Tabelle 1.  
Linienbreite in mm auf Photometerplatten von drei  
Präparaten von  $\text{Ca Cl}_2$ .

Linienindices	Linienbreite der Präparate			$b_{35}$	$b_{24.2}$
	$B$	$B'_{35}$	$B'_{24.2}$		
122	1.6	2.5	3.2	1.92	2.77
140	1.8	2.5	3.0	1.73	2.40
222	1.65	2.5	3.0	1.90	2.53
				1.85	2.57

Die drei Linien liegen sehr nahe beisammen, und für sie alle gilt  $\frac{1}{\cos \theta} \approx 1.14$ .

<sup>1</sup> A. TOVBORG JENSEN, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Mat.-fys. Medd. **XX**, 8, 1943.

Aus den Durchschnittswerten für  $b$  erhält man

$$t_{35^\circ} = 163 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad t_{24.2^\circ} = 117 \text{ \AA}.$$

Die nach Formel (1) berechnete Zahl  $t_{hkl}$  ist die in  $\text{\AA}$  angegebene Dicke der Teilchen in einem monodispersen System, das dieselbe Linienverbreiterung wie das vorliegende liefert, wobei  $t$  rechtwinklig zu der Fläche  $hkl$  gemessen wird.

Die berechneten  $t$ -Werte sind keine exakt definierten Grössen, ergeben aber trotzdem vermutlich einen zutreffenden Ausdruck für die Teilchengrösse der Präparate. Über die Form der  $\text{CaCl}_2$ -Teilchen können wir nichts mit Sicherheit wissen, ausser dass von extremer Ausbildung in bestimmten Richtungen wie bei ARNFELT'S<sup>1</sup> Schichtengittern nicht die Rede ist, denn die Linienverbreiterung weist keine systematischen Variationen mit den Linienindices auf.

117 und 163  $\text{\AA}$  sind recht grosse Dimensionen für kolloidale Teilchen, weit grösser als sie sich bei den feinen Metallkolloiden finden. Die beiden Präparate enthalten ca. 19450 beziehungsweise 52600 Moleküle  $\text{CaCl}_2$  pr. Teilchen. Die Teilchen sind jedoch so klein, dass ein grosser Teil der Atome in der Oberfläche sitzt. Würfelförmige  $\text{CaCl}_2$ -Kristalle mit der Seitenlänge 117 bzw. 163  $\text{\AA}$  würden somit 26 % respektive 19.2 % aller Elementarzellen in der Oberfläche enthalten. 13 % beziehungsweise 9.6 % der  $\text{Ca}^{++}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen würden »an der Aussenseite sitzen«.

### Gitterdynamische Erwägungen.

Aus den Dampfdruckdaten der früheren Arbeit wurde die molare Hydratationswärme ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{fl.} \rightarrow \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) für ein im Hochvakuum bei  $35^\circ$  entwässertes  $\text{CaCl}_2$ -Präparat zu 10.6 kcal berechnet; durch Interpolation erhält man für ein entsprechendes bei  $24.2^\circ$  hergestelltes Präparat 12.6 kcal, während der Wert für ein gut kristallisiertes, mikrokristallines durch Entwässerung bei  $180^\circ$  und nachfolgender  $2^{1/2}$ -stündiger Sinterung bei  $400^\circ$  hergestelltes Präparat 2.5 kcal betrug. Es handelt sich also um ganz bedeutende Energiemengen, die auf diese Weise in den  $\text{CaCl}_2$ -Präparaten akkumuliert werden, die, wie die Röntgenuntersuchungen ergaben, bei einjähriger Aufbewahrung

<sup>1</sup> H. ARNFELT, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, **23** B (1932) Nr. 2.

in zugeschmolzenen Glasröhren bei gewöhnlicher Temperatur keine merkbare Veränderung erleiden.

Wir wollen nunmehr die gitterdynamische Bedeutung dieser Überschüsse von innerer Energie im Betrage von 8.1 bzw. 10.1 kcal/Mol bei den  $\text{CaCl}_2$ -Präparaten von geringer Teilchengrösse betrachten. Wir setzen wie früher voraus, dass die Teilchen würfelförmig und ohne innere Gitterfehler sind. Dann kann man sich die Überführung eines aus kleinen Teilchen bestehenden Präparates in ein solches mit grossen Teilchen durch blosses Aufeinanderstapeln der kleinen Kristalle vorstellen. Dadurch kann die ganze überschüssige Energie gewonnen werden. Diese ist beinahe gleich der Arbeit, die die alleroberste Ionenschicht in jeder Kristallfläche an der allerobersten Ionenschicht der Kristallfläche, die an sie herangelegt wird, ausführt. Wir wollen von der Arbeit, die von Kräften aus tiefer gelegenen Schichten ausgeführt wird, absehen, da die Kraftwirkung, die von einer Fläche mit gleichmässig verteilten positiven und negativen Ionen auf ein einzelnes Ion ausgeübt wird, ungeheuer schnell mit zunehmendem Abstand abnimmt, wie z. B. von LENNARD-JONES und DENT<sup>1</sup> hervorgehoben worden ist. Wir wollen ausserdem davon absehen, dass die Ionen in den Kanten und Ecken stärker angezogen werden als die Ionen etwas innerhalb einer Fläche. Von diesen Überlegungen ausgehend wollen wir die Betrachtungs- oder Ausdrucksweise einführen, dass die Ionen im Innern des Kristalls die volle Gitterenergie ausgenützt haben, während die Ionen in der Oberfläche (in unseren Präparaten 9.6 bzw. 13% der gesamten Anzahl) noch einen unausgenutzten Bruchteil  $x$  der Gitterenergie übrig haben. Diese unausgenutzte Gitterenergie ist gleich dem Energieüberschuss. Setzen wir mit VAN ARKEL und DE BOER<sup>2</sup> die Gitterenergie für  $\text{CaCl}_2$  zu 525 kcal/Mol an, lässt sich  $x$  aus folgenden Gleichungen berechnen:

$$525 - 90.4/100 \cdot 525 - 9.6/100 (1 - x) 525 = 8.1 \quad (\text{I})$$

$$525 - 87/100 \cdot 525 - 13/100 (1 - x) 525 = 10.1 \quad (\text{II})$$

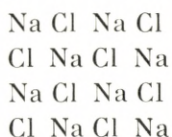
(I) ergibt  $x = 0.161$ ; (II)  $x = 0.148$ , also im Durchschnitt zwischen  $1/6$  und  $1/7$ . Diese Zahl beruht ausschliesslich auf experimentellen Daten.

<sup>1</sup> J. E. LENNARD JONES, BERYL M. DENT, *Transact. Faraday Soc.*, **24** (1928), 92.

<sup>2</sup> A. E. VAN ARKEL, J. H. DE BOER: *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, Lpz. (Hirzel) 1931, 66.

Wir wollen im folgenden versuchen, die zu erwartende Grösse von  $x$  durch rein gittertheoretische Betrachtungen entsprechender Verhältnisse bei NaCl, die verhältnismässig leicht zu übersehen sind, zu finden.

In einem NaCl-Kristall ist die Fläche 100 in folgender Weise mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  besetzt:



Jedes Ion in der Oberfläche hat also fünf Nachbarionen mit entgegengesetzter Ladung, vier in der Oberfläche und eins darunter, während ein Ion im Inneren des Kristalls sechs hat. In erster Annäherung möchte man daher annehmen, dass  $x$  für diese Fläche gleich  $1/6$  ist. Die Zahl  $1/6$  ist jedoch zu gross. Für den Coulombschen Teil der Gitterenergie gestattet uns eine Berechnung nach von KOSSEL<sup>1</sup> und HØJENDAHL<sup>2</sup> angegebenen Linien gewisse Schlüsse zu ziehen. Das Potential eines Ions, das in richtiger Weise ausserhalb einer monomolekularen NaCl-Schicht wie der oben beschriebenen angebracht ist, lässt sich danach zu 0.0674 berechnen, wo das Potential eines Ions im Inneren des Kristalls den bekannten Madelungschen Wert 1.75 in denselben relativen Einheiten hat. Legt man zwei NaCl-100-Flächen zusammen, gewinnt man gerade die potentielle Energie eines einzelnen Ions für jedes Molekül, das während des Prozesses von der Oberfläche verschwindet.  $x$  wird unter den angeführten Voraussetzungen gleich  $0.0674/1.75 = 0.0385$  oder 3.85% der gesamten Gitterenergie, also erheblich weniger als  $1/6$ , ein Wert, der im ersten Augenblick plausibel erscheint.

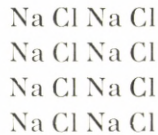
Man begeht keinen grossen Fehler, wenn man die Kräfte aus tiefer liegenden Schichten vernachlässigt. Das Potential eines Ions, in richtiger Weise über der Fläche 100 in einem unendlich dicken NaCl-Kristal angebracht, ist 0.0663, noch nicht 2% verschieden von dessen Potential über einer monomolekularen Schicht des Kristalls. Bei diesen Betrachtungen ist nicht berücksichtigt

<sup>1</sup> W. KOSSEL, Naturwissensch., 18 (1930), 906.

<sup>2</sup> K. HØJENDAHL, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. XVI,2 1938, 144.

worden, dass die Anziehung an den Kanten und Ecken grösser ist als innerhalb der Fläche, ein Umstand, der bei abnehmender Kristallgrösse steigende Bedeutung erhält.

Für die meisten anderen Flächen als die Fläche 100 lässt sich  $x$  nicht ohne stark willkürliche Annahmen über den Charakter der betreffenden Fläche berechnen. So besteht 110 aus Schichten nach dem Schema



111 sogar aus wechselnden Schichten von



Schichten wie diese können keine Begrenzung eines Kristalls über ein grösseres Areal hin bilden.

Wenn die Flächen 110 und 111 ausgebildet sind, sind die sie begrenzenden Ionenschichten nach KOSSEL<sup>1</sup> wahrscheinlich nicht eben, wie bei Fläche 100, sondern bei 110 mit Rillen und bei 111 mit Buckeln versehen.  $x$  wird für derartige Flächen zweifellos weit grösser als 3.85<sup>0</sup>/<sub>100</sub> sein.

Die Berechnung von  $x$  im Anschluss an KOSSEL und HØJENDAHL kann am Rutilgitter nicht vorgenommen werden. Für die Fläche 100 im Rutil<sup>2</sup> bestehen ähnliche Schwierigkeiten, wie wir sie bei 110 und 111 im NaCl sahen. 100 und 010 im CaCl<sub>2</sub> werden aus diesem Grunde einen grossen  $x$ -Wert haben.

001 im Rutil ist am leichtesten übersehbar, und es ist denkbar, dass sie eine ausgedehnte, völlig ebene Kristallfläche bildet. Begrenzt diese Fläche einen Kristall, so hat ein positives Ion in der Oberfläche vier negative Nachbarn, während ein Ion im Kristallinnern sechs hat. Ein negatives Ion in der Oberfläche hat zwei positive Nachbarn an Stelle von drei im Kristallinneren. Man kann also

<sup>1</sup> W. KOSSEL, loc. cit.

<sup>2</sup> Siehe das ausgezeichnete Bild in M. v. LAUE und R. v. MISES: Stereoskopbilder von Kristallgittern II, Berlin (Springer) 1936.



erwarten, dass  $x$  für diese Fläche weit grösser wird als für 100 im NaCl, wo die entsprechende Anzahl von Nachbarionen fünf bzw. sechs war.

Diese Betrachtungen scheinen uns zu zeigen, dass sich für  $x$  für  $\text{CaCl}_2$  in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen ca. 15% ein Wert von der Grössenordnung 5—15% erwarten lässt.

Indessen haben wir bei unseren Berechnungen von  $x$  unter anderem vorausgesetzt, dass die Teilchen würfelförmig und innerhalb jedes Präparates von vollständig gleicher Grösse sind. In Wirklichkeit ist dies kaum der Fall, und es verhält sich daher so mit unseren Untersuchungen, dass die thermodynamischen Daten sich hauptsächlich auf die kleinsten Teilchen beziehen, während die röntgenographischen Daten eine Funktion aller vorhandenen Teilchen sind. Aus diesem Grunde lässt sich einsehen, dass die berechneten  $x$ -Werte prinzipiell zu gross ausfallen müssen, wenn die Präparate von ungleichmässiger Teilchengrösse sind.

## Untersuchung von gesintertem und geschmolzenem Calciumchlorid.

### Nachweis von zwei neuen Modifikationen.

Ein Präparat von  $\text{CaCl}_2$ , das durch Entwässerung des Monohydrats bei  $180^\circ$  hergestellt und danach  $2\frac{1}{2}$  Stunde bei  $400^\circ$  gesintert wurde, und das daher nach der Darstellungsweise dem Anhydrid in dem in der Einleitung erwähnten System (10) der früheren Arbeit entsprechen sollte, ergab schöne Diagramme mit 67 messbaren  $\alpha_1$ -Linien. Das Diagramm war wie zu erwarten ein Pseudo-Rutildigramm, enthielt aber ausserdem drei schwache Linien, die nicht zu diesem gehörten, sondern von der später entdeckten  $\text{CaCl}_2$ -Modifikation 2, die weiter unten besprochen werden wird, herrührten. Das Diagramm liess sich im übrigen mit folgenden Gitterkonstanten indizieren:  $a = 6.21_7$ ,  $b = 6.40_6$ ,  $c = 4.13_5 \text{ \AA}$ , die nur ganz wenig von den von VAN BEVER und NIEUWENKAMP und von DÖLL und KLEMM gefundenen Werten abweichen. Die Indizierung ist bis zu  $\sin^2 \theta = 0.51$  (37 Linien) durchgeführt, und die Übereinstimmung zwischen berechneten

und gemessenen  $\sin^2 \theta$ -Werten ist zufriedenstellend. Die relativen Intensitäten, die von einem Kristall mit der von VAN BEVER und NIEUWENKAMP angegebenen Pseudo-Rutilstruktur zu erwarten waren, wurden berechnet. Es bestehen bis zu  $\sin^2 \theta = 0.5145$  86 Reflektionsmöglichkeiten, und die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten ist so gut, dass sie kaum durch kleine Änderungen der variablen Parameter der Struktur wesentlich verbessert werden könnte. Tabelle 2.

Bei Abkühlung von reinem, wasserfreiem Calciumchlorid, das in einem Platintiegel unter Zuleitung von wasserfreiem Chlorwasserstoff geschmolzen war, um die Bildung von basischem Salz zu verhindern, kristallisierte ein Präparat, das in der früheren Arbeit durch Dampfdruckmessungen bei allmählicher Hydratisierung untersucht und in dieser als System (12) bezeichnet wurde. Die Diagramme dieses Präparates zeigen überraschende Übereinstimmung mit dem Diagramm von gesintertem  $\text{CaCl}_2$ , enthalten jedoch ausser den Linien, die der Pseudo-Rutilstruktur entsprechen, noch eine kleinere Anzahl von Linien, von denen einige mit niedrigem  $\theta$  von mittlerer Stärke sind. Es handelt sich nicht um das Diagramm eines Umwandlungsproduktes, das durch Pulverisierung von einmal gebildeten Einkristallen entstanden ist, denn alle Linien, auch die neu hinzugekommenen, lösen sich in wenige Flecken von einzelnen grösseren Kristallen auf, wenn man die Drehung des Präparates im Apparat zum Stillstand bringt. Die Ausmessung der zur Pseudo-Rutilstruktur gehörigen Linien zeigt vollständige Übereinstimmung mit den Diagrammen sowohl der bei  $24.2^\circ$  und  $35^\circ$  hergestellten Präparate wie des gesinterten Calciumchlorids. Bis ganz hinauf zu den Linien, deren  $\alpha_1 - \alpha_2$ -Aufspaltung 3–4 mm beträgt, weichen die Diagramme von gesintertem und geschmolzenem Calciumchlorid also nur innerhalb der Messgenauigkeit — ein paar Zehntel mm — von einander ab, so dass also die Gitterkonstanten für die beiden Präparate innerhalb von 1:10000 miteinander übereinstimmen (vergl. BRADLEY<sup>1</sup>).

Mit dieser Genauigkeit können wir allerdings die Gitterkonstanten nicht angeben, da wir die Indizierung dieser »hohen Ordnungen« nicht durchgeführt haben.

<sup>1</sup> A. J. BRADLEY, A. H. JAY, Proc. Phys. Soc., **44** (1932), 563 und **45** (1933), 507.

Tabelle 2.

Beobachtete und berechnete Intensitäten im Pulverdiagramm von  
gesintertem  $\text{CaCl}_2$ , Pseudo-Rutilstruktur.

hkl	beob. Int.	ber. Int.	hkl	beob. Int.	ber. Int.
110	m	82	232	0	0
011	0	0	322	v	10
101	w	17	421	0	7
020	0	1	113	w	25
200	w	22	340	v	12
111	s	180	042	0	1
120	m	64	430	0	0
210	v?	8	150	v	5
121	m—s	53	402 } 142 }	m—s	{ 25 25
211	m—s, s	107	123	0	10
220	m—s	66	213	w	25
002	m—s	52	051	0	1
130	v	5	510	0	9
310 } 221 }	v	{ 4 5 }	412	0	7
031	m—s	84	341	0	4
112	w	24	332	m	24
301	m	33	431 } 151 }	m	{ 44 13
131	0	1	501	0	1
311	m	41	250	0	1
230	0	0	223	0	2
320	w	16	242	w	16
022	0	0	511	0	10
202	0	6	520 } 422 }	w	{ 4 0
122	m	37	033 }		{ 11
212	0	4	303	v	26
231	0	10	133	w	33
321	0	3	251	0	0
040	0	0	313	v?	14
400 } 140 }	w—m	{ 21 21 }	521	w	19
222	m—s	50	440	0	1
410	0	6	350	0	0
330	w—m	19	233	0	4
141	w	12	323	0	1
132	0	4	342	v	18
312 } 240 }	w	{ 3 12 }	441	0	7
411	0	1	530	0	0
331	0	1	432	0	0
420	0	0	152	0	0
013	0	0	060	0	0
241 } 103 }	v	{ 3 4 }			

Gewisse Linien im Pseudo-Rutildiagramm des geschmolzenen  $\text{CaCl}_2$  weisen Intensitäten auf, die sich von den Linien im Diagramm des gesinterten Präparates unterscheiden. Hierbei ist jedoch nur von einem Orientierungseffekt die Rede. Das aus der Schmelze kristallisierte Präparat zerspringt nämlich bei der Zertrümmerung in Stäbchen, in denen ein grosser Teil der Einkristalle ausgeprägt orientiert ist. Wir haben das Diagramm eines derartigen Stäbchens ( $5 \times 0.8$  mm) mit der gewöhnlichen Pulverkamera aufgenommen. Die Linien  $hk0$  traten allzu stark hervor und waren nur in der Mitte geschwärzt (Fiberdiagramm). Die Stäbchen sind also zu einem grossen Teil aus Kristallen, deren  $c$ -Achse parallel mit der Achse der Stäbchen verläuft, aufgebaut.

Die fremden Linien, die sich im Diagramm des geschmolzenen Calciumchlorids finden, und die nicht in die quadratische Form von Pseudo-Rutil- $\text{CaCl}_2$  hineinpassen, müssen von anderen Kristallen herrühren, wobei es sich nur um kristalline Modifikationen von  $\text{CaCl}_2$  handeln kann, da die chemische Analyse zeigte, dass das Präparat vollständig neutral war und weder basisches Salz noch Wasser enthielt. Die Möglichkeit, dass sich die Linien auf eines der niedrigeren Hydrate des Calciumchlorids zurückführen lassen, wurde selbstverständlich untersucht. Sie stimmen indessen nicht mit den stärksten Linien des Mono- oder Dihydrats überein. Nach der Anzahl und Stärke der Linien zu urteilen, — zwei von ihnen sind recht kräftig, und da das Diagramm schon im voraus sehr dicht mit Linien von normalem  $\text{CaCl}_2$  besetzt ist, vermuten wir, dass mehrere Linien der neuen Modifikationen mit anderen Linien zusammenfallen —, kann man schätzen, dass das Präparat mindestens 10% von den neuen Modifikationen enthält.

Wie schon früher erwähnt, vermuten wir, dass VAN BEVER und NIEUWENKAMP in dem Pulver, dessen Diagramm sie nicht indizieren konnten, wo aber die Abweichung vom Rutilgitter »immerhin noch gering« ist, eine ähnliche Mischung vor sich hatten, was wir allerdings nicht beweisen können, da sie in ihrer kurzen Abhandlung nicht die dafür ausreichenden Zahlen mitteilen.

Wird die Mischung einer Wärmebehandlung unterworfen, so verschwinden die fremden Linien nach und nach aus den Röntgendiagrammen. Mehrstündiges Erwärmen auf  $50^\circ$  oder  $100^\circ$  war nicht ausreichend, aber zehntägiges Erwärmen auf  $200^\circ$  brachte

sie beinahe zum Verschwinden. Die Pseudo-Rutilmodifikation ist also bei dieser Temperatur die stabile Form. Nach Versuchen, die im folgenden beschrieben werden, vermuten wir, dass sie von Zimmertemperatur an bis zum Schmelzpunkt die stabile Modifikation ist, dass also die Verhältnisse analog den Verhältnissen für die  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen sind, wo Rutil unter allen bekannten Bedingungen die stabile Form ist.

Um die Eigenschaften des instabilen  $\text{CaCl}_2$  näher zu bestimmen, wurden einige Versuche unternommen, wobei das geschmolzene Salz mit verschiedener Geschwindigkeit abgekühlt wurde, um womöglich ein reines Präparat der instabilen Modifikation zu erhalten. Das misslang jedoch.

Wie schon erwähnt, erhält man durch Schmelzen eines bei ca.  $150^\circ$  vollständig entwässerten  $\text{CaCl}_2$  in einem Platintiegel bei gleichzeitiger Zuleitung von wasserfreiem Chlorwasserstoff eine neutrale Schmelzmasse. Mit Hilfe eines auf die Erstarrungstemperaturen von Natriumchlorid ( $800^\circ$ ) und Kaliumchlorid ( $770^\circ$ ) geeichten Heraeus Platin-Platinrhodiumthermoelementes in Verbindung mit einem Millivoltmeter für die Temperaturmessungen wurden die Abkühlungskurven für geschmolzenes Calciumchlorid unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Die Versuche ergaben, dass chlorwasserstoffreies und chlorwasserstoffhaltiges Calciumchlorid bei der erwähnten recht groben Versuchsanordnung den gleichen Erstarrungspunkt hatten. Es wurde festgestellt, dass der Chlorwasserstoff bei der Kristallisation ausgetrieben wird. Wiederholtes kurz andauerndes Schmelzen ohne Zuleitung von Chlorwasserstoff bewirkte nur unbedeutende Alkalisierung des Salzes. Die Versuche ergaben, dass der Erstarrungspunkt des reinen Calciumchlorids zwischen  $771$  und  $775^\circ$  lag, die am häufigsten gefundene Temperatur war  $774^\circ$ ; das stimmt mit den Angaben in der Literatur überein, die, wenn wir von den ältesten, sehr abweichenden Angaben absehen, zwischen  $770$  und  $782^\circ$ <sup>1</sup> liegen.

<sup>1</sup>  $770^\circ$  F. C. A. H. LANTSBERY, R. A. PAGE, Journ. Soc. Chem. Industr., **39** (1920), 37.

$772^\circ$  B. KARANDÉEFF, Z. anorg. Chem., **68** (1910), 188.

$774^\circ$  K. ARNDT, Z. f. Elektrochem., **12** (1906), 337.

W. PLATO, Z. physik. Chem., **58** (1907), 350.

G. GRUBE, W. RÜDEL, Z. anorg. allg. Chem., **133** (1924), 375.

R. LORENZ, W. HERZ, Z. anorg. allg. Chem., **145** (1925), 88.

$777^\circ$  O. MENGE, Z. anorg. Chem., **72** (1911), 162.

$782^\circ$  E. KORRENG, N. Jahrb. Min. Bgbd., **37** (1914), 51.

In vielen Fällen liess sich eine Unterkühlung von 20—30° beobachten, aber die Kristallisation ging bei gut definierter Temperatur vor sich. In einem einzigen Fall war der Verlauf ein anderer. Nach erneuter Justierung der thermometrischen Aufstellung, wobei sich wiederum im Platintiegel geschmolzenes Natriumchlorid und Kaliumchlorid befunden hatten, wurde das Calciumchlorid wie vorher geschmolzen und einige Minuten lang auf einer Temperatur von 880° gehalten. Bei der Abkühlung fiel die Temperatur gleichmässig bis auf 692°, wo eine Kristallisation stattfand. Darauf stieg jedoch die Temperatur recht plötzlich auf 756° und schwankte danach unregelmässig zwischen den erwähnten Temperaturen hin und her. Bruchstücke der Schmelzmasse wurden unter Paraffinöl pulverisiert und röntgenographisch untersucht. Die Untersuchung ergab das gewöhnliche Pseudo-Rutildigramm mit Ausnahme einer einzelnen schwachen Linie, die nicht dazu gehörte. Wir haben hier also eine neue Modifikation vor uns gehabt. Jedoch trat leider sofort eine beinahe vollständige Umwandlung in die gewöhnliche stabile Modifikation ein. Zahlreiche spätere Untersuchungen des Erstarrungspunktes der Schmelze ergaben nur die gewöhnlichen Temperaturen um 774°. Es scheint somit schwierig zu sein, auf diese Weise instabiles  $\text{CaCl}_2$  darzustellen, was vielleicht auch nicht so merkwürdig ist, wenn man bedenkt, dass das Ausgangsmaterial immer recht gut kristallisiertes, gewöhnliches  $\text{CaCl}_2$  ist, das bald alle Geräte mit Kristallkeimen infiziert haben wird.

Alles deutet darauf hin, dass die Umwandlung von instabilem  $\text{CaCl}_2$  in die gewöhnliche stabile Modifikation monotrop ist und bei höheren Temperaturen sehr schnell verläuft. Verschiedene Versuche, die Schmelze abzuschrecken, wovon nur ein einzelner näher besprochen werden soll, ergaben immer Präparate, deren Pulverdiagramme einige fremde Linien enthielten. Das Präparat, dessen Diagramm die meisten fremden Linien enthielt, wurde durch Eintauchen einer kalten, 8 mm dicken Nickelstange in geschmolzenes  $\text{CaCl}_2$  und schnelles Herausziehen hergestellt. Das Diagramm des erstarrten Calciumchlorids enthielt ausser den 23 kräftigsten der gewöhnlichen Linien (die jedoch alle etwas verwaschen waren, die Kristalle waren also recht schlecht ausgebildet) 15 fremde Linien, davon 11 sichere und 4 zweifelhafte.

Eine Prüfung aller fremden Linien auf einer Reihe von  $\text{CaCl}_2$ -Diagrammen zeigte, dass es ausser der gewöhnlichen Form nicht nur eine sondern zwei Modifikationen von  $\text{CaCl}_2$  geben muss. Die gemessenen Linien der beiden Modifikationen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3.

Linien, die den instabilen Modifikationen von  $\text{CaCl}_2$  angehören.  
CuK $\alpha$ -Strahlung.

Modifikation 2		Modifikation 3	
$\theta$	Int.	$\theta$	Int.
9.59	m	15.23	w—m
14.31	s	19.79	w—m
16.00	w—m	23.44	v
16.55	w	25.88	v?
17.38	w	28.63	v
18.51	v	31.59	v?
19.92	m	36.69	v
21.45	v		
23.05	v		
26.31	v?		
26.67	v?		
27.03	v?		
27.82	v?		
33.08	v		

Wir nennen die beiden Modifikationen 2 und 3. Der Beweis dafür, dass es ausser der gewöhnlichen zwei und nur zwei Modifikationen gibt, besteht darin, dass die Intensitäten der Linien, die wir einer der Modifikationen zuschreiben, auf einem willkürlichen Diagramm immer im gleichen gegenseitigen Verhältnis stehen.

Die Anordnung der Linien in zwei getrennten Gruppen wird sehr dadurch erleichtert, dass das auf der Nickelstange abgekühlte Präparat alle gefundenen Linien der Modifikation 2 und nur eine der Modifikation 3 (nämlich die stärkste, die hier nur mit der Intensität v registriert worden war) enthielt. Das auf der Nickelstange abgeschreckte  $\text{CaCl}_2$  bestand also grösstenteils aus ordinärem  $\text{CaCl}_2$ , einer geringeren Menge von  $\text{CaCl}_2$  Modifikation 2 und nur ganz wenig Modifikation 3.

Das früher erwähnte Präparat (12) enthielt in seinem Diagramm 7 Linien der Modifikation 3 und 3 Linien der Modifikation 2, nämlich die drei stärksten. Die Zusammensetzung dieses Präparates war also folgendermassen: zum grössten Teil gewöhnliches, ausserordentlich gut kristallisiertes  $\text{CaCl}_2$ , eine kleine Menge der Modifikation 3 und noch weniger von der Modifikation 2.

Die gemessene Linienanzahl scheint leider nicht ausreichend zu sein, um zu entscheiden, ob es sich bei den instabilen Modifikationen um wirkliche Brookit- und Anatas-Strukturen, oder ob es sich um Deformationsstrukturen handelt.

### Einige Betrachtungen über den Dehydratationsprozess.

Seit PARTINGTON<sup>1</sup> und LANGMUIR<sup>2</sup> ihre Auffassung von der Kinetik beim Dehydratationsprozess und dazu analogen Prozessen skizzierten, sind innerhalb dieses Gebietes zahlreiche experimentelle Arbeiten erschienen; von diesen haben viele die Geschwindigkeit, womit Dehydratationsprozesse verlaufen, behandelt, und hierbei sind mehrere interessante Beobachtungen gemacht worden. Über den kinetischen Verlauf des Dehydrationsprozesses selbst sind verschiedene Theorien<sup>3</sup> aufgestellt worden, in denen sich in gewissem Grade von einander abweichende Auffassungen geltend machen. Auf Grund dieser Theorien haben wir uns ein Bild von diesen Verhältnissen gemacht, das wir im folgenden darzustellen suchen.

In einem System, das aus einem Hydrat und Wasserdampf besteht, werden sich die Wassermoleküle im gesamten Existenzbereich des Hydrates infolge thermischer Beeinflussung bei konstantem Dampfdruck zwischen den Kristallflächen des Hydrates und der Dampfphase mit gleicher Geschwindigkeit in beiden Richtungen hin und her bewegen. In diesem Bereich wird es bei einer gegebenen Temperatur einen bestimmten Wasserdampf-

<sup>1</sup> J. R. PARTINGTON, J. Chem. Soc., **99** (1911), 466.

<sup>2</sup> I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc., **38** (1916), 2263.

<sup>3</sup> B. TOPLEY, M. L. SMITH, J. Chem. Soc., (1935), 321.

M. VOLMER, G. SEYDEL, Z. physik. Chem. A., **179** (1937), 153.

J. D. BERNAL, Transact. Faraday Soc., **34** (1938), 981.

J. COLVIN, J. HUME, Transact. Faraday Soc., **34** (1938), 969.

J. COLVIN, - - - - - 983.

W. E. GARNER, - - - - - 981.

J. Y. MACDONALD, - - - - - 983.



druck geben, bei dem eine oder unter gewissen Voraussetzungen alle äusseren Hydratkristallflächen die der Formel des Hydrats entsprechende Zusammensetzung haben. Wird nun eine geringe Menge Wasserdampf aus dem System entfernt, so geben die äusseren Kristallflächen Wassermoleküle ab, und es entsteht eine Oberflächenschicht mit relativem Unterschuss an Wassermolekülen oder mit einem relativen Überschuss an den Ionen, aus denen der Hydratkristall zusammen mit den Wassermolekülen aufgebaut ist; hierdurch stellt sich ein neues Dampfdruckgleichgewicht ein, da jeder Zusammensetzung der Oberflächenschicht ein bestimmter Dampfdruck entspricht. Man muss sich vorstellen, dass die Oberflächenschicht einen beschützenden Einfluss auf die zunächst darunterliegende Kristallfläche ausübt, so dass diese die Wassermoleküle nicht mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit aussendet — was sonst eine nach und nach in der Tiefe des Kristalls abnehmende Umbildung zur Folge haben müsste, — sondern nur mit einer Geschwindigkeit, die dem Gleichgewichtsdampfdruck der Oberflächenschicht entspricht.

Fügt man zu dem ursprünglichen System eine geringe Menge Wasserdampf hinzu, so entsteht eine Oberflächenschicht mit relativem Überschuss an Wassermolekülen im Gleichgewicht mit höherem Wasserdampfdruck. Prinzipiell ähnlich wie es hier für ein bestimmtes Hydrat geschildert worden ist, müssen sich die niedrigeren Hydrate des Salzes und zu einem gewissen Grad auch das Anhydrid verhalten.

Die Annahme eines bestimmten Aggregatzustandes in klassischer Bedeutung in einer Oberflächenschicht erscheint uns nicht erforderlich und auch nicht zutreffend zu sein, aber da die Teilchen in der Schicht eine gewisse Beweglichkeit längs den äusseren Kristallflächen, an welche sie elektrostatisch gebunden sind, haben müssen, kann man eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Flüssigkeit annehmen.

Entfernt man eine grössere Menge Wasserdampf aus einem Hydrat, so entstehen instabile Oberflächenschichten, in denen die relative Konzentration der Ionen gross ist, und aus denen oft nach grösserer oder geringerer Übersättigung Kristallkeime des niedrigeren Hydrats oder Anhydrids entstehen. Diese Kristallkeime, d. h. Kristallgitter von ganz geringer Ausdehnung, werden, wenn die physikalischen Bedingungen eine ständige Berührung

mit der Oberflächenschicht, die bei der Entwässerung ständig regeneriert wird, gestatten, fortgesetzt Ionen daraus aufnehmen und daher wachsen und derartige Grössen erreichen, dass das System, wenn man es sich selbst überlässt, einen definierten Gleichgewichtsdampfdruck haben wird. Wenn das Gleichgewicht in einem solchen System erreicht worden ist, müssen die zusammenstossenden Oberflächenschichten der beiden festen Phasen energetisch identisch und dampfdruckbestimmend sein.

Der Dehydratations-Rehydratationsprozess wird reversibel verlaufen, wenn das niedrigere Hydrat oder das Anhydrid ständig die Verbindung mit der Oberflächenschicht des höheren Hydrats in ausreichendem Umfang bewahrt, da man nicht annehmen kann, dass die Ionen sich ausserhalb derselben bewegen können — jedenfalls nicht in einem Ausmass, das irgendwelche Bedeutung haben kann. Hört während einer Dehydratation der Kontakt zwischen den Kristallen des höheren und des niedrigeren Hydrats (Anhydrids) auf, oder ist die Geschwindigkeit, womit die letzteren imstande sind zu wachsen d.h. Ionen von der Oberflächenschicht aufzunehmen, ausserordentlich gering, so ist kein Abfluss für die Ionen da. Dadurch steigert sich der Übersättigungsgrad für die Ionen in Beziehung auf das niedrigere Hydrat oder das Anhydrid, und der Wasserdampfdruck nimmt gleichzeitig ab, wodurch die Entwässerungsgeschwindigkeit vermindert wird. Aus der stark übersättigten Oberflächenschicht können so zahlreiche neue Kristallkeime entstehen, die vielleicht nicht eine solche Grösse erreichen, dass sie imstande sind ein Röntgendiagramm zu geben; man erhält so ein amorphes Entwässerungsprodukt mit einem entsprechend grossen Inhalt an freier Energie und somit Systeme mit abnormer Hydratationswärme, deren Gleichgewichtsdampfdrucke infolgedessen bei niedrigerer Temperatur abnorm niedrig sind.

Der Dehydratationsprozess  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist von TOPLEY und SMITH<sup>1</sup> und später noch von VOLMER und SEYDEL<sup>2</sup> untersucht worden. Topley und Smith bestimmten bei 76°, wo der Gleichgewichtsdampfdruck 135 mm beträgt, die Geschwindigkeit des Prozesses bei wechselndem Wasserdampfdruck und beobachteten ein Geschwindigkeitsminimum bei

<sup>1</sup> B. TOPLEY, M. L. SMITH, *Nature*, **128** (1931), 302. *J. Chem. Soc.*, (1935), 321.

<sup>2</sup> M. VOLMER, G. SEYDEL, *Z. physik. Chem. A*, **179** (1937), 153.

0.1 mm und ein Maximum bei ungefähr 1 mm Wasserdampfdruck. VOLMER und SEYDEL wiederholen TOPLEY und SMITH'S Versuche und bestätigen ihre Beobachtungen, kritisieren jedoch ihre Auslegung und zeigen auf, dass das im Hochvakuum entwässerte Manganooxalat röntgenographisch amorph wird, und dass die Hydratationswärme dieses Hochvakuumproduktes um ca. 2000 cal pr. Mol grösser ist als die Werte, die sie für kristallisierte Entwässerungsprodukte, die unter Anwesenheit von Wasserdampf bei höherem Druck entstanden sind, finden.

KOHLSCHÜTTER und NITSCHMANN<sup>1</sup> erhalten bei Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  im Hochvakuum bei 20 und 40° als gewichtskonstantes Produkt ein röntgenographisch völlig amorphes Monohydrat, während die Entwässerung von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  im Trockenschrank bei 100° ein gut kristallisiertes Monohydrat ergibt.

Wenn die Kristallkeime wie hier in einigen Fällen extrem langsam wachsen, könnte das darauf beruhen, dass sich zu wenige Ionen an einer solchen Stelle befinden, wo sie einen Platz in der angefangenen Gitterschicht einnehmen könnten; setzt man aber eine wirkliche Übersättigung voraus, so ist die Ursache eher darin zu suchen, dass die Ionen bei der relativ tiefen Temperatur und vielleicht auch bei den speziellen Verhältnissen des Mediums seltener so grosse thermische Energie erlangen, dass sie ausreicht um die Potentialbarriere, die die Kristallkeime umgibt, zu forcieren. Es ist früher die Wahrscheinlichkeit dafür erbracht worden<sup>2</sup>, dass diese Barriere desto höher ist, je härter der Kristall ist, eine Eigenschaft, die im allgemeinen in naher Beziehung zu relativ hohem Schmelzpunkt und grosser Gitterenergie steht.

Es ist naheliegend zu folgern, dass es mindestens drei Faktoren von besonderer Bedeutung für die Reversibilität des Dehydratationsprozesses gibt:

- 1) Aufrechterhaltung eines nicht zu niedrigen Wasserdampfdruckes während der Entwässerung, wodurch grosse Übersättigung vermieden wird.
- 2) Die Härte des entstandenen niedrigeren Hydrats oder Anhydrids darf nicht zu gross sein.

<sup>1</sup> V. KOHLSCHÜTTER, H. NITSCHMANN, Z. physik. Chem. A, Bodenst.-Festbd. (1931), 494.

<sup>2</sup> A. TOVBORG JENSEN, Z. physik. Chem. A, 180 (1937), 93.

- 3) Das Verhältnis zwischen der Dehydratationstemperatur und dem Schmelzpunkt oder der Umwandlungstemperatur des Dehydratationsproduktes in der absoluten Temperaturskala darf nicht zu klein sein.

Demnach sollte man a priori erwarten, dass die letzten Entwässerungsstufen, die in der Bildung der Anhydride resultieren, weniger reversibel als die vorhergegangenen Stufen sein sollten, wo höhere Hydrate bloss zu niedrigeren entwässert werden. Die wirklichen Verhältnisse zeigen jedoch, dass eine derartige Verallgemeinerung zu weit geht.

Das System  $\text{NaBr}, 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}$  wurde während der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Die Entwässerung von  $\text{NaBr}, 2 \text{H}_2\text{O}$  geschieht im Vakuum bei Zimmertemperatur mit grosser Schnelligkeit unter Bildung von  $\text{NaBr}$ , das sich bei röntgenographischer Untersuchung als gut kristallisiert erwies, indem die  $\alpha_1$ — $\alpha_2$ -Aufspaltung ebenso vollkommen wie bei einem Präparat von sorgfältig wärmebehandeltem  $\text{NaCl}$ -Pulver war. Der Gleichgewichtsdampfdruck stellt sich relativ schnell ein, und es ergaben sich bei 0, 18, 25 und 30° folgende Dampfdrucke: 1.20, 5.16, 8.72 und 12.49 mm. Die Entwässerung dieses Präparats war bei 18° vorgenommen worden. Die Messungen wurden mit Präparaten von verschiedenem Wassergehalt, die einige Zeit gestanden hatten, wiederholt. Die grössten Abweichungen innerhalb dieser Versuche betragen weniger als 1 % der gemessenen Werte. Nach 24 stündigem Sintern des Entwässerungsproduktes bei 300° wurden für die entsprechenden Temperaturen folgende Werte gefunden: 1.20, 5.14, 8.70 und 12.43 mm. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurden bei 18°  $5.15 \pm 0.05$  mm gefunden.

Die Entwässerung von  $\text{NaBr}, 2 \text{H}_2\text{O}$  verläuft so schnell, dass der Druck trotz Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln so hoch bleibt, dass extreme Übersättigung vermieden wird. Die Härte von Natriumbromid ist relativ klein, nach REIS und ZIMMERMANN<sup>2</sup> von der Ritzhärte 2.0 oder von der gleichen Härte wie rhombischer Schwefel, Kaliumchlorid, Silberchlorid und

<sup>1</sup> AXEL LANNUNG, Z. physik. Chem. A, **170** (1934), 134.

J. N. BRONSTED und A. PETERSEN, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Math.-fys. Medd. I,3 (1917), fanden bei 20° einen Dampfdruck, der 50,2 mm Bromnaphthalinsäule oder umgerechnet 5.47 mm Hg entsprach.

H. LESCOEUR, Ann. chim. phys., **19** (1890), 533, fand bei 10, 20 und 30° 3.9, 6.7—7.6 und 15.5 mm.

<sup>2</sup> A. REIS, L. ZIMMERMANN, Z. physik. Chem., **102** (1922), 298.

Merkurichlorid, während zum Vergleich Natriumchlorid die Ritzhärte 3.5,  $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  7.8—8.1 und Kalkspat 7.5—15.2 haben.

Das Verhältnis zwischen Entwässerungstemperatur und Schmelzpunkt in der absoluten Temperaturskala ist ungefähr 0.3, also nach TAMMANN<sup>1</sup> nicht günstig für eine Rekrystallisation. Die geringe Härte von NaBr scheint demnach von überragendem Einfluss für den reversiblen Verlauf des Prozesses zu sein.

Es fehlen Daten, um die Verhältnisse bei der Dehydratation von  $\text{MnC}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  von den oben angeführten Gesichtspunkten aus völlig zu beleuchten. Über die Härte von  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  haben wir keine Angaben in der Literatur gefunden, jedoch sind die Härten von anderen untersuchten Oxalaten recht gross.  $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  hat für ein höheres Hydrat eine beträchtliche Härte, und man muss erwarten, dass die Härte des Monohydrats so gross ist, dass sie von überwiegendem Einfluss auf die Reversibilität des Prozesses sein wird.

Wir wollen nunmehr die Verhältnisse bei der Dehydratation von  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  betrachten. Die in der früheren Arbeit gefundenen und hier in der Einleitung kurz erwähnten Eigentümlichkeiten des Dampfdrucks von  $\text{CaCl}_2\text{—CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ -Systemen, die durch teilweise Entwässerung des Monohydrats bei Temperaturen zwischen 180 und 18° hergestellt worden sind, lassen sich, wie hier röntgenographisch nachgewiesen wurde, im wesentlichen auf Unterschiede in der Teilchengrösse des Anhydrids zurückführen. Geht man von höherer zu tieferer Temperatur, so erhält man einen gleichmässigen Übergang von relativ gut kristallisiertem  $\text{CaCl}_2$  zu Entwässerungsprodukten mit immer kleineren Partikelgrössen und stark steigenden Hydratationswärmen. Der Wasserdampfdruck während der Entwässerung variierte von 760 mm bei 180° bis zu  $< 10^{-4}$  mm bei 18°. Die Entwässerungsgeschwindigkeiten nahmen im gleichen Gebiet mit einem Faktor von mindestens  $10^6$  (extrapoliert) ab.

Wir haben die Härte von geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  untersucht und gefunden, dass sie geringer als die des Kalkspats, aber grösser als die von  $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$  ist. Der Schmelzpunkt ist wie erwähnt 774°. Das Verhältnis zwischen Entwässerungstemperatur und Schmelzpunkt variiert also in diesem Gebiet von 0.43—0.28. Man hat hier offenbar ein Gebiet vor sich, in dem

<sup>1</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem., **157** (1926), 321.

sich die Faktoren gradweise derartig verändern, dass sie sich in steigendem Masse zu Ungunsten der Reversibilität dieses Entwässerungsprozesses auswirken.

Dass die gemessenen Dampfdrucke jedes einzelnen Präparates trotz alledem ziemlich reproduzierbar sind, deutet darauf hin, dass diese instabilen Entwässerungsprodukte innerhalb jedes einzelnen Präparates von gleichartiger Teilchengrösse sind. Übrigens sind diese energiereichen, instabilen Formen von  $\text{CaCl}_2$  jahrelang haltbar.

Betrachten wir schliesslich die Hydratation von geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$ , so sind die Verhältnisse bei dem früher untersuchten Präparat (12) etwas kompliziert. Dies Präparat enthielt ausser gewöhnlichem und besonders gut kristallisiertem  $\text{CaCl}_2$  geringere Mengen der beiden anderen  $\text{CaCl}_2$ -Modifikationen. Die Dampfdruckverhältnisse eines derartigen Systems sollten ganz instabil sein. Bei den Messungen, die seinerzeit vorgenommen wurden, zeigte es sich denn auch, dass der Dampfdruck des Systems nach der anfänglich zugesetzten geringen Menge Wasserdampf, die weniger als 0.01 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entsprach, schwer reproduzierbar war, was damals durch Anwesenheit von zu wenig Monohydrat erklärt wurde. Aus diesem Grunde konnte auch die Hydratationswärme nicht mit grösserer Genauigkeit angegeben werden. Nach Zuleitung von mehr Wasserdampf entstanden Systeme mit reproduzierbaren Gleichgewichtsdampfdrücken, die sich jedoch sehr langsam einstellten. Die aus diesen Messungen berechneten Hydratationswärmen waren um etwa 1 kcal grösser als für gesintertes  $\text{CaCl}_2$ .

Wie die Hydratation eines solchen, aus groben, zusammengesinterten Kristallmassen gebildeten Systems verläuft, ist schwer zu entscheiden, aber es ist wenig wahrscheinlich, dass die relativ geringen Mengen der instabilen Modifikationen bis zu einem Wassergehalt von 0.83 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ /Mol  $\text{CaCl}_2$  hinauf dampfdruckbestimmend sein könnten. Von gewisser Bedeutung kann es sein, dass die Kristalle des gewöhnlichen  $\text{CaCl}_2$  etwas einseitig nach der c-Achse entwickelt waren. Besonders interessant war es, dass sich dies System nach Aufnahme der 0.83 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  in nicht geringem Umfang reversibel bei  $50^\circ$  entwässern liess. Erst nachdem ungefähr 0.4 Mol Wasser entfernt worden waren, entstand ein energiereicheres Entwässerungsprodukt mit der berechneten Hydratationswärme ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 8.7 kcal.

In Übereinstimmung mit unserem Bild lässt sich das dadurch erklären, dass die Ionen bei der Dehydratation des Monohydrats anfänglich auf den Überresten der ursprünglich grossen Calciumchloridkristalle Platz finden, so dass der Kontakt zwischen diesen und den Monohydratkristallen durch die Oberflächenschicht bewahrt bleibt. Später wird er unterbrochen, zahlreiche neue Keime entstehen, aber erreichen nur geringe Grösse.

Der besonders hohe Dampfdruck über Systemen, die aus geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  hergestellt worden sind, ist in der vorliegenden Arbeit durch Untersuchung von geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$ , dessen Erstarrungspunkt zu  $774^\circ$  bestimmt wurde, verifiziert worden. Für ein System von der Zusammensetzung  $\text{CaCl}_2, 0.77\text{H}_2\text{O}$  waren die Dampfdrucke bei  $18, 35$  und  $50^\circ$   $0.36, 1.38$  und  $3.69$  mm, woraus sich die Hydratationswärme ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{fl.} \rightarrow \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ ) zu  $3.1$  kcal berechnen lässt. Diese Dampfdrucke sind etwa 8 Mal so gross wie diejenigen, die über Systemen, die aus mikrokristallinem gesintertem  $\text{CaCl}_2$  hergestellt worden waren, gemessen wurden. Von unserem Bild des Hydratationsprozesses ausgehend erklärt sich dieser grosse Unterschied daraus, dass die Ionen in den räumlich am weitesten ausgedehnten Gittern mit der grössten Kraft festgehalten werden, wodurch die Oberflächenschicht relativ wasserreicher wird und folglich der Gleichgewichtsdampfdruck entsprechend grösser. Vgl. die Löslichkeit von grossen und kleinen Kristallen.

### Zusammenfassung.

In einer früheren Arbeit über Systeme von  $\text{CaCl}_2 - \text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  wurde aufgezeigt, dass der Gleichgewichtsdampfdruck über derartigen Systemen bei  $18^\circ$  je nach der Vorgeschichte der Gleichgewichtssysteme im Verhältnis 1 zu 250 variieren konnte.

1) Um diesen Umstand näher zu beleuchten, wurde in der vorliegenden Arbeit eine röntgenographische Untersuchung einer Reihe von unter ganz verschiedenen Umständen dargestellten Präparaten von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  und Mischungen von beiden vorgenommen. Diese Untersuchung zugleich mit den Resultaten der früheren Arbeit zeigt, dass die Hydratphase in allen Präparaten immer die gleiche ist, und dass der Unterschied zwischen den untersuchten Systemen im Anhydrid zu suchen ist, das ganz

verschiedene Zustände und deshalb auch verschiedene Energieinhalte und Affinitäten zu Wasser haben kann.

2) Das stabile Gitter für  $\text{CaCl}_2$  scheint im ganzen untersuchten Temperaturgebiet ein rhombisches Pseudo-Rutilgitter zu sein.

3) Stellt man  $\text{CaCl}_2$  durch Entwässerung von  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei niedriger Temperatur her, so erhält man sehr kleine Partikel, und je niedriger die Entwässerungstemperatur ist, desto grössere Affinität erhält der Stoff zum Wasser. Die Entwässerung im Hochvakuum nahe der Zimmertemperatur geht ungeheuer langsam vor sich und führt bei  $35^\circ$  zu Teilchen, deren Dicke wir zu  $163 \text{ \AA}$  bestimmt haben. Bei  $24.2^\circ$  erhält man Teilchen von der Dicke  $117 \text{ \AA}$ .

4) Die molare Hydratationswärme ( $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) wurde für ein bei  $35^\circ$  hergestelltes Präparat zu  $10.6 \text{ kcal}$  berechnet; durch Interpolation findet man für ein bei  $24.2^\circ$  hergestelltes Präparat  $12.6 \text{ kcal}$ , während der Wert für ein mikrokristallines bei  $400^\circ$  gesintertes Präparat  $2.5 \text{ kcal}$  ist. Diese Energieüberschüsse der feinteiligen Präparate im Betrage von  $8.1$  bzw.  $10.1 \text{ kcal/Mol}$  haben wir mit der unausgenutzten Gitterenergie der Ionen in der Oberfläche der Kristalle identifiziert. In einigen gitterdynamischen Überlegungen haben wir durch vom  $\text{NaCl}$ -Gitter aus gezogene Analogieschlüsse versucht, eine Klarlegung des Wertes dieses Energieüberschusses zu geben.

5) Röntgenuntersuchungen zeigen, dass geschmolzene, aber nicht abgeschreckte Präparate von  $\text{CaCl}_2$  immer hauptsächlich aus relativ grossen (Dicke  $> 2000 \text{ \AA}$ ) Partikeln des Pseudo-Rutilgitters, oft mit geringeren Beimischungen von einer oder zwei neuen instabilen  $\text{CaCl}_2$ -Modifikationen bestehen; von diesen haben wir durch Untersuchung von abgeschreckten Präparaten von  $\text{CaCl}_2$  eine Reihe von Debye-Linien nachgewiesen, worin diese neuen Modifikationen bisweilen in recht grossen Konzentrationen auftreten.

6) In einigen allgemeinen Betrachtungen über den Mechanismus von Hydratations- und Dehydratationsprozessen wird auf drei Faktoren von besonderer Bedeutung für die Reversibilität hingewiesen:

a) Aufrechterhaltung eines nicht zu niedrigen Dampfdruckes bei der Entwässerung.



- b) Dass die Härte des entstandenen niedrigeren Hydrats oder Anhydrids nicht zu gross ist.
- c) Dass das Verhältnis von Dehydratationstemperatur zu dem Schmelzpunkt (Umwandlungspunkt) des Dehydratationsproduktes in der absoluten Temperaturskala nicht zu klein ist.
- 7) Der Gleichgewichtsdampfdruck über dem System  $\text{NaBr} + \text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden.
- 8) Die Vorgänge bei der Dehydratation von  $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind von den erwähnten Gesichtspunkten aus diskutiert worden.
- 

Es ist uns eine Freude, dem Direktor der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule Herrn Prof. Dr. phil. N. BJERRUM unsern besten Dank für seine Anregung und sein beständiges Interesse für diese Zusammenarbeit darzubringen.

Ferner sind wir Herrn Prof. Dr. phil. EBBE RASMUSSEN für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Aufnahme der Registrierkurven zu Dank verpflichtet.

*Kopenhagen. Apotheke und Chemisches Laboratorium  
der Kgl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule.*

---

---

