

450. Graham - Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Band. III. Abthlg. Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Ergbn. v. H. Landolt. 1. Hälfte. Braunschweig 1893.
721. Traube, J. Physikalisch-chemische Methoden. Hamburg, Leipzig 1893.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

I. V.:
W. Will.

Mittheilungen.

517. Spencer Umfreville Pickering:

Prüfung der Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen.

(Eingegangen am 5. October.)

I. Gefrierpunkte.

Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich einige Werthe veröffentlicht, welche ich für die Gefrierpunkte sehr schwacher Lösungen dieses Salzes gefunden hatte. Die vorliegenden Bestimmungen beziehen sich auf stärkere Lösungen und erstrecken sich bis zu einer Concentration, die etwas grösser ist als die Zusammensetzung des Hexahydrats. Diese Lösungen sind schon von Hammerl²⁾ untersucht worden, aber seine Werthe scheinen mit zu grossen Fehlern behaftet zu sein, als dass sie mehr als den allgemeinen Charakter der Resultate aufwiesen.

Die vorliegenden Bestimmungen wurden in der schon beschriebenen Weise³⁾ ausgeführt. Die Resultate einer kritischen Prüfung der Figuren, welche sie bilden, sind in den letzten fünf und vier Columnen der Tabellen I bzw. II wiedergegeben, doch wird die Discussion dieser Resultate besser verschoben bis zur Veröffentlichung der mit andern untersuchten Eigenschaften erhaltenen Ergebnisse.

Wasser krystallisirt aus Lösungen bis zu 31.5 pCt. aufwärts (Tabelle I), indem die Temperatur allmählich bis auf -52° sinkt; darauf krystallisirt das Hexahydrat (Tabelle II), indem die Temperatur allmählich auf $+29.44^{\circ}$, den Gefrierpunkt des reinen Hexahydrats, steigt, diese Curve lässt sich noch eine kurze Strecke über das Maximum hinaus verfolgen, aber das Hexahydrat verwandelt sich in diesen Regionen wenige Sekunden nachdem es auskrystallisirt ist, in das Tetrahydrat und ergibt somit einen anderen und zwar höheren Gefrierpunkt. Die Figur des Tetrahydrats schneidet diejenige des Hexahydrats bei 51.2 pCt., sehr nahe aber nicht ganz bei der Zusammensetzung dieses letzteren Hydrats, welche 50.66 pCt. entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1590.

²⁾ Wien. Sitzungsber. 72. 667.

³⁾ Diese Berichte 24, 3331.

Das Tetrahydrat verwandelt sich in eine allotropische Modification mit einem andern, etwas niedrigeren Gefrierpunkt, sodass die Lösungen in dieser Region entsprechend der Krystallisation der drei verschiedenen Hydrate drei verschiedene Gefrierpunkte besitzen. Diese Erscheinungen sind von Roozeboom¹⁾ studirt worden.

Im Folgenden sind einige Werthe für die Moleculardepression des Gefrierpunktes des Wassers durch Calciumchlorid und desjenigen des Hexahydrats durch Wasser angegeben.

Mol. CaCl ₂ auf 100H ₂ O	Depression	Moleculardepression
0.0286	0.0834	2.91
0.08	0.220	2.75
0.1905	0.512	2.68
0.4	1.079	2.70
0.769	2.20	2.86
1.82	5.97	3.28
3.57	15.25	4.27
5.56	31.25	5.62
7.14	50.27	7.04
Mol. H ₂ O		
auf 100(CaCl ₂ + 6H ₂ O)		
1	—	0.003 ²⁾
25	0.18	0.007
50	0.605	0.012
100	2.24	0.022
200	7.82	0.039
650	61.19	0.094
800	79.54	0.099

Man ersieht im ersten Falle, dass die Werthe zuerst abnehmen und darauf beträchtlich anwachsen, wie sie das auch bei der Schwefelsäure thun³⁾. Im zweiten Fall steigen die Werthe mit der Concentration durchweg stark an, sind jedoch stets von geringer Grösse. Die normale Moleculardepression für CaCl₂·6H₂O, nach der van't Hoff'schen Gleichung berechnet, sollte 0.206⁰ betragen; eine Depression von nur 0.003⁰ zeigt also an, dass das Wasser in Aggregaten von ca. 70H₂O wirksam sein muss; ähnliche kleine Werthe für die Depressionswirkung des Wassers sind in andern Fällen erhalten worden, wo die krystallisirende Substanz (das Lösungsmittel) gebundenes Wasser enthält.

¹⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas VIII.

²⁾ Geschätzt durch Aufzeichnen der auf einander folgenden Werthe nach der molecularen Zusammensetzung und Verlängerung der so erhaltenen Curve.

³⁾ Chem. Soc. Trans. 1890, 357.

⁴⁾ 0.02 T² (w < m); T = Schmelztemperatur an der absoluten Scala = 302.4, w = Schmelzwärme = 40.7 (Person), m = Mol.-Gew. = 218.4.

Tabelle I. Gefrierpunkte von Chlorcalciumlösungen, aus welchen Wasser krystallisirt.
Mittlerer experimenteller Fehler = 0.0807°. $y = 0.13333 p + 0.048889 p^2$.

Procent CaCl ₂ = p	Mol. CaCl ₂ auf 100 H ₂ O	Gefrierpunkt	Gefrierpunkt — y	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch					
				6 Curven knicken bei 2, 7.5, 14.5, 22 und 28 pCt.	5 Curven knicken bei 4.5, 10, 18 und 26 pCt.	4 Curven knicken bei 10 und 26 pCt.	3 Curven knicken bei 4.5 und 18 pCt.		
0.517	0.084	—	+	.02	.02	.03	.02	+	.02
1.000	0.164	—		.02	.02	.02	.02	+	.02
1.082	0.177	—		.02	.02	.02	.02	+	.02
2.002	0.332	—		.05	.5	.04	.05	+	.05
2.067	0.343	—		.03	.02	.03	.02	+	.02
2.798	0.467	—		.02	.04	.03	.04	—	.04
3.116	0.522	—		.02	.01	0	.01	—	.01
3.412	0.573	—		.05	0	+	.04	+	0
4.112	0.696	—		.04	.01	+	.02	+	.02
4.142	0.701	—		.02	.02	—	.01	—	.05
4.981	0.851	—		0	.01	—	.05	—	.07
5.133	0.878	—		+	.02	—	.01	—	.04
5.196	0.890	—		0	0	—	.02	—	.00
6.180	1.069	—		.02	.02	—	.03	—	.03
6.258	1.084	—		.07	.08	+	.02	+	.01
7.281	1.275	—		.02	0	+	.02	—	.01
8.354	1.460	—		.02	.03	—	.03	+	.02
9.368	1.678	—	—	.08	.08	—	.05	+	.13
10.425	1.910	—	—	.01	0	+	.04	+	.14
10.839	1.996	—	—	.03	0	+	.05	+	.23
11.635	2.137	—	—	.11	.11	+	.16	+	.23
12.467	2.312	—	—	.05	0	—	.01	+	.04

12.723	2.365	8.43°	1.180°	-.02	+.03	+.03	+.03	+.03	+.08
13.758	2.589	9.50	1.588	+.03	+.02	+.02	+.02	+.02	+.08
14.732	2.804	10.50	2.050	-.04	-.06	-.06	-.06	-.06	+.06
15.659	3.014	11.76	2.316	+.03	0	0	0	0	-.01
16.693	3.232	13.10	2.749	-.01	-.10	-.10	-.10	-.10	-.09
17.538	3.452	14.63	2.715	+.22	+.19	+.19	+.19	+.19	+.20
17.889	3.536	15.16	2.871	+.20	+.17	+.17	+.17	+.17	+.20
18.055	3.576	15.42	2.924	+.20	+.18	+.18	+.18	+.18	+.18
18.849	3.770	16.41	3.472	-.11	-.09	-.09	-.09	-.09	+.04
19.389	3.904	17.29	3.674	-.17	-.13	-.13	-.13	-.13	+.04
20.313	4.138	19.14	3.740	+.01	+.01	+.01	+.01	+.01	+.14
21.330	4.401	21.10	3.987	-.02	-.09	-.09	-.09	-.09	+.14
22.347	4.671	23.38	4.013	+.16	+.01	+.01	+.01	+.01	+.16
23.308	4.933	25.7	3.968	+.18	+.01	+.01	+.01	+.01	+.14
24.286	5.205	27.9	4.173	-.11	-.24	-.24	-.24	-.24	+.17
24.910	5.385	29.9	3.757	+.18	+.09	+.09	+.09	+.09	+.09
25.759	5.632	32.0	3.874	-.23	-.19	-.19	-.19	-.19	+.30
26.238	5.774	33.5	3.655	-.22	-.07	-.07	-.07	-.07	+.30
26.736	5.923	35.2	3.320	-.17	-.01	-.01	-.01	-.01	+.20
27.384	6.121	37.3	3.004	-.26	-.17	-.17	-.17	-.17	+.30
27.694	6.217	38.7	2.488	+.02	+.06	+.06	+.06	+.06	+.01
28.222	6.382	40.6	2.102	+.19	0	0	0	0	+.04
28.721	6.540	42.8	1.357	+.26	+.19	+.19	+.19	+.19	+.19
29.217	6.700	44.5	1.130	-.22	-.22	-.22	-.22	-.22	+.16
29.698	6.857	46.9	0.179	0	0	0	0	0	+.08
30.211	7.026	47.9	0.750	-.1	-.1	-.1	-.1	-.1	-.1
			Summa	+ 2.16	+ 1.25	+ 1.25	+ 1.25	+ 1.61	+ 2.20
			$e_1 =$	- 1.85	- 1.64	- 1.64	- 1.64	- 1.62	- 2.11
			$e_2 =$.0353	.0615	.0615	.0615	.0687	.0918
			$e_3 =$	1.6	1	1	1	1	1.73
			$E =$	1.06	1	1	1	1.75	4.60
			Relativer Fehler	.1447	.0615	.0615	.0615	.1202	.7306
				1.8	0.76	0.76	0.76	1.37	9.05

Tabelle II. Gefrierpunkte von Chlorcalciumlösungen, aus welchen¹⁾Hydrate krystallisiren.
Mittlerer experimenteller Fehler auf 53 bis 39 pCt. = 0.0733°, auf 39 bis 30 pCt. = 0.3737°. $y = -0.4(50-p) + 0.23(50-p)^2$.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
pCt. CaCl ₂ p	Mol. CaCl ₂ auf 100 (CaCl ₂ ·6H ₂ O)	Gefrier- punkt	Depression —y	5 Curven knicken bei 35.5, 40, 44.5 und 49 pCt.	Scheinbarer Fehler bei der Darstellung durch 4 Curven knicken bei 33, 39 und 43 pCt.	3 Curven knicken bei 39 und 43 pCt.
CaCl₂·4H₂O krystallisirt						
53.264	10.99	35.62 ⁰				
52.673	8.39	34.33		— .04	+ .06	+ .8
52.136	6.12	32.20		— .02	+ .02	+ .1
51.641	3.37	31.23		— .03	0	— .25
51.124	1.29	29.56		+ .02	0	— .1
CaCl₂·6H₂O krystallisirt						
52.673	8.39	Depression ¹⁾ 0.61 ⁰	— 0.24	0	+ .06	— .35
52.136	6.12	0.29	+ .09	+ .12	+ .02	+ .2
51.641	3.37	0.11	+ .025	+ .02	— .05	— .3
51.124	1.29	0.04	+ .32	+ .03	— .04	— .05
50.453	5.03	— 0.01	+ .53	0	— .05	— .2
50.094	13.78	0.13	+ .78	+ .02	0	0
50.037	15.18	0.04	+ .88	— .05	— .05	— .15
49.566	26.88	0.19	+ .107	+ .03	+ .03	+ .45
49.080	39.19	0.36	+ 1.13	+ .02	+ .02	+ .4
48.541	53.13	0.69	+ 1.14	— .02	+ .01	+ .2
48.048	66.15	0.98	+ 1.19	0	+ .03	+ .15
47.564	79.20	1.46	+ 1.03	— .05	0	— .15
47.063	92.98	1.94	+ 1.02	— .08	+ .03	— .5
46.572	106.78	2.47	+ 1.02	0	+ .05	— .35
46.069	121.23	3.17	+ 1.03	+ .01	+ .09	— .3
45.556	136.29	3.88	+ 1.02	+ .03	+ .07	— 1.2
45.071	150.84	4.65	+ 1.02	— .15	+ .16	— 1.15
44.524	167.64	5.73	+ 1.03	— .19	+ .15	+ .55
44.068	181.96	6.63	+ .91	— .22	— .30	— 1.3
43.552	198.52	7.62	+ .64	+ .20	+ .12	+ .8
43.067	214.45	8.79	+ .51	+ .14	+ .05	+ .8
42.576	230.95	10.40	+ .69	+ .19		
42.082	247.94	11.38	+ .13	+ .20		
41.578	267.67	13.37	+ .42	+ .14		
41.108	282.62	14.82	+ .19			

40.567	302.63	16.43°	-.26	-.17	-.2
40.051	322.18	18.79	+.004	+.30	+2.25
39.532	342.37	20.35	+.67	+.12	+.3
39.047	361.73	22.44	-.77	+.05	+.45
	Summa		+1.17	0.98	1.49
			-1.14	1.10	1.31
			.0797	.0721	.0966
			1.33	1.28	2.48
			1	1	2.60
			.1059	.0923	.6230
			1.32	1.18	7.86
			-.31	-.26	-.26
			0	.12	-.12
			+.26	+.04	+.14
			+.18	+.91	+.91
			-.26	-.56	-.56
			-.64	-.33	-.33
			+.06	-.20	+.14
			+.32	+.14	+.14
			+.38	+.32	+.32
			-.27	-.35	-.35
			+.40	+.42	+.42
			-.51	-.24	-.24
			+.10	+.57	+.57
			-.12	-.44	-.44
			-.13	-.10	-.10
			+.06	+.03	+.03
			0	-.02	-.02
			-.12	-.12	-.12
			+.72	+.71	+.71
			+.08	+.10	+.10
			0	-.01	-.01
			+.470	+.424	+.424
			-3.36	-3.55	-3.55
			.3771	.3710	.3710
			1.94	1.07	1.07
			1	1	1
			.7316	.397	.397
			1.96	1.06	1.06
			1.64	1.12	1.12
			Summa		
			e ₁ =		
			e ₂ =		
			e ₃ =		
			E =		
			Relativer Fehler		
38.915	369.31	22.73°	-1.10		
38.555	381.87	24.65	-.30		
38.011	404.7	28.56	+.30		
37.579	423.4	30.74	+.22		
37.100	444.5	31.97	-1.14		
37.060	446.3	31.61	-1.73		
36.621	466.3	35.75	-.07		
36.076	491.6	38.83	-.19		
35.578	515.6	42.23	+.16		
35.133	538.0	44.69	-.32		
34.662	561.4	48.57	+.60		
34.091	588.4	52.01	+.16		
33.684	612.9	55.94	+.18		
33.161	641.8	58.94	+.46		
32.675	669.4	63.94	+.183		
32.193	697.6	67.94	+.213		
31.918	714.7	70.04	+.207		
31.652	729.6	71.94	+.185		
31.630	731.7	72.94	+.267		
31.191	759.2	75.44	+.159		
30.695	791.1	78.44	+.45		
			Summa		
			e ₁ =		
			e ₂ =		
			e ₃ =		
			E =		
			Relativer Fehler		
			Mittel der zwei Theile		
			Relativer Fehler.		
			Mittel der zwei Theile		

1) Depression = 29.44° - Gefrierpunkt.