

Aus der Thermochem. Forschungsstelle, Mediz. Univ.-Klinik, Freiburg/Br.

Die Bildungswärmen einiger mineralischer Carbonate

Von W. A. Roth

(Eingegangen am 22. Februar 1941)

Vor kurzem wurden die Bildungswärmen einiger Carbonate $[\text{MeO} + (\text{CO}_2) = \text{MeCO}_3]$ nach verschiedenen Methoden neu bestimmt¹⁾, ferner wurden die Methoden diskutiert und es wurde versucht, „wahrscheinlichste Werte“ anzugeben. In der Reihe fehlten Magnesit, Witherit (BaCO_3) und Cerussit (PbCO_3). Diese Lücke kann jetzt geschlossen werden. Der natürliche Magnesit von Leoben (Steiermark) löste sich in der Kälte selbst in konz. Säure nicht und gab beim Abbrennen mit Paraffinöl in der calorimetrischen Bombe nach der „Pythia-Methode“ kein eindeutiges Resultat. Nunmehr wurde reinerer Magnesit (Mercks Präparat pro analysi) nach einer neuen Bombenmethode mit mehr Erfolg untersucht. Ferner stand durch freundliches Entgegenkommen von Prof. Schneiderhöhn-Freiburg reiner Witherit und reiner Cerussit zur Verfügung, die nach der Lösemethode untersucht werden konnten (Lösen von Carbonat und von Oxyd in der gleichen Säure, die nur beim Lösen des Carbonates mit Kohlensäure gesättigt sein muß). Da die bisher verwandte Salzsäure zum Lösen des Bleicarbonates nicht anwendbar ist, wurde mit Salpetersäure gearbeitet, was mehrere Vorteile mit sich brachte. Um Zeit und namentlich Säure zu sparen, wurde die gleiche Säure oftmals hintereinander benutzt. Dadurch steigt der Wasserwert des Calorimeters etwas an, ferner ändert sich die Lösungswärme etwas mit der Menge der „Lösungsgenossen“. Beide Korrekturen sind bei der Salpetersäure kleiner als bei Salzsäure, zum Teil, weil die Verdünnungswärme von Salpeter-

¹⁾ W. A. Roth, Hildeg. Berendt u. Gerh. Wirths, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 185 (1941).

säure ganz erheblich kleiner ist als die von Salzsäure. Für eine verd. Salpetersäure (8,72%-ig) fiel der Einfluß der bereits gelösten Millimole Oxyd oder Carbonat in die Versuchsfehler, für eine etwa doppelt so konz. Säure (17,49%-ig) mußte eine kleine Korrektur angebracht werden. Ferner nimmt die entwickelte Kohlensäure viel weniger Säuredampf mit sich, wenn man in Salpetersäure statt in Salzsäure löst; die Korrektur dafür wird also kleiner und sicherer.

Dichten und Analysen. Sowohl Witherit wie Cerussit lösten sich ohne jeden Rückstand. Die Dichte des Cerussits wurde zu 6,463 gefunden; der Wert liegt etwas tiefer als der letzte, von Anderson bestimmte¹⁾ (6,553).

Ein lauwarm gefälltes Bleicarbonat, das etwas basisches Salz enthielt, hatte die merklich kleinere Dichte 5,95. Die Wägung des Sulfats ergab einen Gehalt an PbO von 86,3 statt 82,2%. Cerussit und langsam in der Kälte gefälltes Bleicarbonat gaben bei der elektrolytischen Abscheidung von wasserhaltigem Superoxyd und Wägung als PbO 100,5 bzw. 100,1% PbCO₃.

Der Witherit hatte die Dichte 4,257, was nach den Literaturangaben ein guter Mittelwert ist. Das Mineral enthielt 99,4% BaCO₃ (Bestimmung als Sulfat). Der Magnesit wurde nach Mercks Angabe als rein angenommen.

Löseversuche

Beim Bleicarbonat und dem gelben Bleioxyd traten keinerlei Schwierigkeiten auf. Die Lösungswärmen von Bleioxyd wurden für die Verdünnung der Säure durch das beim Lösen entstehende Wasser korrigiert, die Lösungswärmen des Carbonats außerdem noch für die Verdampfungswärme des mit der Kohlensäure entweichenden Wasserdampfes (+241 cal pro Millimol Carbonat). Die Verdünnungswärme wurde so bestimmt, daß in die 450 g 8,72%-iger Säure im Gold-Silbercalorimeter 5-mal je 0,2 g Wasser einpipettiert wurden: pro g Wasser wurden nur 1,17 cal entwickelt, in guter Übereinstimmung mit früheren, wesentlich genaueren Messungen²⁾. Die Versuchstemperatur war etwa 20° C.

¹⁾ C. T. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 56, 340 (1934).

²⁾ G. Becker u. W. A. Roth, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 104 (1935).

Daß in der 8,72%-igen Säure die schon gelösten Millimole Oxyd oder Carbonat die Lösungswärme nicht beeinflussen, zeigen die folgenden Werte für PbO, von dem in jedem Versuch 0,4—0,7 g gelöst wurden.

Schon gelöste Millimole	Molare Lösungswärme von PbO	
0	+ 19,69 kcal	Der unvermeidliche Ablesefehler von 0,0005° macht pro Mol PbO $\pm 0,12$ kcal aus. Die Unsicherheit des Resultates von knapp $\frac{1}{2}\%$ ist also durchaus tragbar.
3,4	+ 19,17 „	
6,5	+ 19,43 „	
37,4	+ 19,60 „	
39,6	+ 19,50 „	
75,7	+ 19,62 „	

Mittel: $19,50 \pm 0,08$ kcal

Für Cerussit und kalt gefälltes Bleicarbonat wurde in 5 Versuchen mit einer etwas größeren prozentualen Unsicherheit eine Lösungswärme von $0,59 \pm 0,07$ kcal gefunden. Die Temperaturerhöhung betrug nur wenige Tausendtel Grad, beim PbO etwa $0,1^\circ$. Daß die Lösungswärme von PbCO_3 schwach positiv ist, steht mit einer älteren Literaturangabe im Widerspruch:

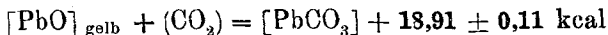
Marshall und Bruzs¹⁾ fanden für die Lösungswärme von PbCO_3 in 10%-iger Salpetersäure bei 20° $-1,99$ kcal, für PbO in guter Übereinstimmung mit unseren Werten $+19,41$ kcal. Die Differenz von $2,7$ kcal pro Mol Carbonat ist etwa die Hälfte der Lösungswärme von (CO_2) ; d. h. wenn die ältere Zahl richtig ist, müßte sich die Hälfte der in unseren Versuchen entstandenen Kohlensäure in der Salpetersäure gelöst haben — das ist, da sehr lange Kohlensäure eingeleitet worden war und sich das Salz in wenigen Minuten löste, ausgeschlossen. Der Unterschied in der Konzentration der Salpetersäure macht sehr wenig aus, denn wir fanden in einer 17,49%-igen Salpetersäure die molare Lösungswärme von PbO zu $+19,76 (\pm 0,05) + 0,032 \cdot m$ kcal, wo m die bereits gelösten Millimole bedeutet.

Um unsere Werte zu kontrollieren, lösten wir auch reinstes Bleinitrat in beiden Säuren und berechneten die Bildungswärmen des Salzes aus den Elementen, wobei für die Bildungswärme des PbO $52,06$ kcal, für die der Salpetersäure der Wert

¹⁾ A. L. Marshall u. B. Bruzs, J. physic. Chem. 29, 1184 (1925).

von Becker und Roth¹⁾, auf die andere Konzentration umgerechnet, eingesetzt wurde. So ergaben sich für die Reaktion $[\text{Pb}] + (\text{N}_2) + 3(\text{O}_2) = [\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ in der verd. Säure + 106,6, in der konz., wo mehr Versuche mit Nitrat gemacht wurden, + 106,9 kcal, während F. R. Bichowsky und F. D. Rossini in ihrer kritischen Zusammenfassung²⁾ + 106,89 kcal als wahrscheinlichsten Wert angeben!

Aus der Lösungswärme des Carbonats und des Oxyds folgt:

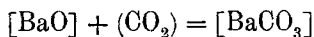


bei konst. Druck und etwa 20° C.

Aus den Fällungsversuchen von Thomsen berechnen sich + 22,2, aus denen von Berthelot + 19,4 kcal, aus Marshall und Bruzs' Löseversuchen folgen 21,1 kcal; letzterer Wert ist in den letzten kritischen Zusammenstellungen als der wahrscheinlichste angenommen. Da die thermische Dissoziation nicht glatt, sondern über die Zwischenstufe $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ verläuft, fällt diese Berechnungsart fort.

Der Witherit machte keinerlei Schwierigkeiten. Aus drei Löseversuchen mit sicher an (CO_2) gesättigter Säure ergibt sich die Lösungswärme in 8,72%-iger Salpetersäure nach Anbringung aller Korrekturen zu + 4,02 ± 0,05 kcal; 0,0005° Ablesefehler macht ± 0,12 kcal aus!

Es gelang uns nicht, reines BaO zu erhalten. Das „reine“ Präparat von Merck enthielt mehrere % Carbonat, daneben etwas Wasser. Die Lösungswärme in Wasser ergab sich, wenn man die durch Titration festgestellte titrierte Base als BaO einsetzte, nur zu + 25 kcal, während de Forcrand³⁾ an einem reinen Präparat bei 15° C + 35,64 kcal fand. Die Neutralisationswärme mit einem Überschuß der Salpetersäure, die zum Lösen des Witherits gedient hatte, war in einem Versuch + 25,56 kcal. Mit de Forcrands Wert für die Lösungswärme von BaO in Wasser berechnet sich die molare Lösungswärme von BaO in 9%-iger Salpetersäure zu + 61,2 kcal, so daß für die Reaktion:



¹⁾ G. Becker u. W. A. Roth, Z. Elektrochem, angew. physik. Chem. 40, 843 (1934).

²⁾ The thermochemistry of the chemical substances. New York, 1936.

³⁾ R. de Forcrand, Ann. chim. phys. [8] 15, 458 (1902).

+ 57,2 kcal folgen; mit dem „klassischen“ Wert für die Neutralisationswärme + 59,8, nach Thomsens Lösungswärme von BaO in Säure etwa + 58,5 kcal. Bichowsky und Rossini leiten aus Fällungsversuchen der klassischen Zeit + 63,4 kcal ab, Kelley und Anderson¹⁾ thermodynamisch sogar + 64,6 kcal. Aus der Reaktion $\text{Ba}(\text{OH})_2, \text{aq} + \text{CO}_2, \text{aq}$ berechnen sich ebenfalls 63 kcal. Ein Mittelwert von + 61 kcal scheint also, trotz seiner auffallenden Höhe, gut gesichert zu sein. Nur ist die Lösungswärme von BaO an einem reinen Präparat nachzuprüfen. Auf Carbonat (Witherit) war die Lösemethode noch niemals angewandt worden; sie scheint aber die sicherste zu sein. Wie bei PbCO_3 scheint die thermische Zersetzung über ein basisches Carbonat zu verlaufen.

Bombenversuche mit Magnesit

Auch der Magnesit von Merck löste sich selbst in konz. Säure bei Raumtemperatur so langsam, daß man mit der calorimetrischen Bombe arbeiten mußte. Im Gegensatz zu FeCO_3 , MnCO_3 und CoCO_3 , die nach einer Bombenmethode untersucht wurden, liegt bei MgCO_3 nicht die Gefahr vor, daß sich ein höheres Oxyd bildet; da das entstehende MgO sehr hoch erhitzt worden war (bis auf etwa 1600° C), ist auch die Gefahr gering, daß es mit den Verbrennungsprodukten der Hilfssubstanz Paraffinöl, nämlich Wasser und Kohlensäure, reagiert. Nur die bei jeder Verbrennung entstehende Salpetersäure könnte mit dem hochgebrannten MgO in Reaktion treten. Um die Korrektur klein zu halten, wurde die Bombe 2-mal mit Sauerstoff ausgespült, dadurch wurde die Menge der entstehenden Salpetersäure auf etwa $\frac{1}{15}$ Millimol reduziert. Zur Sicherheit wurde das Magnesiumoxyd nach der Wägung mit Wasser extrahiert, das Filtrat, das Nitrat erhalten könnte, gefällt. In der Tat war bei jedem Versuch im Mittel 0,03 Millimol Nitrat entstanden; dafür mußte eine doppelte Korrektur angebracht werden: eine thermische von 66,2 cal pro Millimol aus MgO entstandenem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und eine gewichtsmäßige von 216 mg Gewichts-differenz pro Millimol. Beide Korrekturen arbeiten gegeneinander und heben sich weitgehend

¹⁾ K. K. Kelley u. C. T. Anderson, Contributions to the data of theoretical metallurgy. USA. Bureau of Mines, Bull. 384 (1935).

auf, so daß die Wirkung, wie das untenstehende Beispiel zeigt, fast in die Versuchsfehler fällt.

Zur Methodik ist folgendes zu bemerken: mischt man Paraffinöl und Magnesit, so verbrennt das Paraffinöl meist unter Rußabscheidung und Graufärbung des MgO unvollständig. Um dem Übelstande abzuhelfen, wurde die „Pythia-Methode“ ausgearbeitet, die sich bei exothermen Reaktionen gut bewährte, bei endothermen den Nachteil hat, daß man die Form und Höhe der Flamme nicht kennt, also wahrscheinlich die Heizkraft des Paraffinöls nicht voll ausnutzt, die Ballastwärme also sehr groß ist. Für stark exotherme Reaktionen, die schnell und vollständig verlaufen, trat an die Stelle der „Pythia-Methode“ die Cellophan-Methode, wo die zu oxydierende Substanz in eine kleine Cellophantüte eingeschlagen wird, deren Verbrennungswärme die Hauptreaktion einleitet¹⁾. Bei Be, Zr, Al, auch noch bei Zn gab die Methode gute Resultate, bei Cd versagte sie nach unveröffentlichten Versuchen bereits. Auf endotherme Prozesse, wie die Austreibung von Kohlensäure aus Carbonaten ist sie selbstverständlich nicht anwendbar, denn die Verbrennungswärme der Cellophantüte beträgt nur 300–400 cal. Also wurde eine kombinierte Methode ausgearbeitet, bei der die Verbrennungswärme der Hilfssubstanz besser ausgenutzt wird. Die Methode setzt voraus, daß man die Verbrennungswärmen der beiden Hilfssubstanzen Paraffinöl und Cellophan genau kennt, bei Eichung und Versuch unter genau gleichen Bedingungen und mit größter Exaktheit arbeitet, denn nur etwa 1,7% des gesamten Wärmeumsatzes kommen auf die zu untersuchende endotherme Reaktion.

An den Platindraht, der die Armaturen der Bombe verbindet, wird außer dem Baumwollfädchen, der in das Paraffinöl taucht und dieses zündet, ein zweites geknüpft, das die Cellophantüte mit Magnesit trägt. Das Paraffinöl brennt einen Moment vor dem Cellophan und das Carbonat fällt durch die wabernde Lohe der Paraffinflamme, wird dabei zu 93–99% zersetzt und sammelt sich in dem Quarzschälchen, in dem sich das Paraffinöl befand. Das Verbrennungsprodukt wird gewogen; nur in einem einzigen Fall mußte ein wenig MgO von dem Boden der Bombe gesammelt werden.

¹⁾ W. A. Roth, Erika Börger u. H. Siemonsen, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 321 (1938).

Die Verbrennungswärme des Paraffinöls war 10997 ± 5 cal, die des Cellophans 3893 ± 3 cal, die des Baumwollfadens 3800 ± 6 cal, der Wasserwert der Bombe (mit Quarzschälchen und Magnesiumoxyd), mit Benzoesäure, Bernsteinsäure und Naphthalin bestimmt, $3565,2 \pm 1,1$ cal pro Grad. Wirken sich alle Unsicherheiten in der gleichen Richtung aus, so kann der Wert für die endotherme Reaktion um 4 cal, d. h. 4% falsch sein.

Zahlenbeispiel

Einwaage 0,31370 g Magnesit, Gewichtsverlust (unkorrigiert) 0,15590 g = 94,3% der Theorie; Temperaturerhöhung $1,4970^\circ$, cal gefunden 5337,1 cal; berechnet: Verbrennung von Paraffinöl 5074,0, von Cellophan 308,3, von den Baumwollfäden 39,4 cal, Zündungswärme 5,8, Bildung von verdünnter Salpetersäure 1,0 cal; zusammen 5428,5 cal. Davon gehen ab Verdunstungswärme des Wassers, da ohne „sentina“ gearbeitet wurde und der Sauerstoff trocken war, 3,2 cal, für eine Spur Ruß 1,2 cal; also berechnete Wärmemenge 5424,1 cal. Zur Austreibung von Kohlensäure verbraucht $5424,1 - 5337,1 = 87,0$ cal. 0,023 Millimole Nitrat gebildet; wäre kein Nitrat entstanden, so wäre der Gewichtsverlust 0,16050 mg = 98,0% d. Th. und es wären nicht 87,0, sondern 88,5 cal verbraucht worden. Rechnet man auf ein Mol Kohlensäure um, so ergeben sich ohne die Korrektur für das Nitrat 24,6, mit der Korrektur 24,3 kcal.

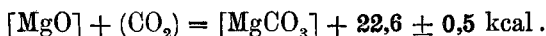
Sechs Versuche wurden ausgeführt, bei denen im Mittel 97,5% des Magnesits zersetzt wurden und 1,73% des Gesamtwärmeumsatzes auf die Zersetzung des Magnesits kamen. Unkorrigiert für Nitratbildung:

$$\begin{aligned} & -22,4 \quad -24,2 \quad -24,6 \quad -22,2 \quad -25,0 \quad -22,7 \text{ kcal;} \\ & \text{im Mittel} \quad -23,5 \pm 0,5 \text{ kcal;} \end{aligned}$$

mit Korrektur für Nitratbildung:

$$\begin{aligned} & -22,1 \quad -24,0 \quad -24,3 \quad -21,8 \quad -24,6 \quad -22,4 \text{ kcal;} \\ & \text{im Mittel:} \quad -23,2 \pm 0,5 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

Also folgt für konstanten Druck und etwa 20°C



Der Wert ist genau halb so groß wie für die Bildung von Calcit. Vor Jahren habe ich mit Herren D. Müller — Mangold Magnesit und MgO bei $+90^\circ \text{C}$ in konz. Salzsäure gelöst und für die Bildungswärme den etwas höheren Wert von 26,15 kcal gefunden, der auf 20° umgerechnet 26,2 wird. Die Differenz

übersteigt die größtmögliche Fehlergrenze der neuen Versuche (4 %) erheblich. Ich möchte den neuen Wert trotz der Kleinheit des effektiven Wärmeumsatzes für sicherer halten. Erstens ist ein Calorimetrieren bei 90°, namentlich wenn sich dabei Gas entwickelt, manchen Fehlerquellen ausgesetzt, zweitens war das damals in der Säure gelöste MgO sicher nicht so stabil wie das in der Bombe auf 1600° erhitzte, seine Lösungswärme kann also größer gewesen sein wie die des hochgeglühten, das sich außerordentlich schwer löste. — Die damals gefundene Bildungswärme von Dolomit aus Magnesit und Calcit + 1,6 kcal bleibt unverändert und geht gut mit einem aus Dissoziationsdrucken und Lösungswärmen abgeleiteten (+ 1,8 kcal) zusammen¹⁾.

Bichowsky und Rossini nehmen (a. a. O.) 27,4 kcal als wahrscheinlichsten Wert an, Kelley und Anderson leiten für 25° C sogar 28,27 kcal ab.

Folgende Werte erachte ich für die Reaktion $[\text{MeO}] + (\text{CO}_2) = [\text{MeCO}_3]$ bei 20° C und konstantem Druck als die wahrscheinlichsten:

Cu + 7 bis 10 kcal (Malachit + 13,8 Azurit + 20,9)
 Mg + 23; Ca (Calcit) + 42,5; Aragonit nur wenig höher; Sr + 55 (unsich.)
 Ba + 61; Zn + 16,9; Cd + 19 (unsicher)
 Pb + 18,9; Mn + 15 (nachzuprüfen!); Fe + 16 (nachzuprüfen!); Co + 17 bis 20
 Ni etwa + 10.

Ich danke allen Stellen, die mein Weiterarbeiten ermöglicht haben (der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I.-G. Farbenindustrie A.-G., den Verein. Aluminium-Werken; Prof. Dr. Bohnenkamp und Prof. Dr. Schneiderhöhn). Ich danke meinen Assistentinnen Frl. Wirtz und Berendt für die unermüdliche und sorgfältige Ausführung der nichtimmerleichten Versuche.

Zusammenfassung

Die Bildungswärmen von BaCO_3 , PbCO_3 und MgCO_3 aus den Metalloxyden und (CO_2) werden nach der Lösemethode und mittels der calorimetrischen Bombe neu bestimmt. Für endotherme Reaktionen in der calorimetrischen Bombe wird ein neues Verfahren ausgearbeitet. Es wird versucht, für die Bildungswärmen der 2-wertigen Carbonate wahrscheinlichste Werte aufzustellen.

¹⁾ H. L. J. Bäckström, J. chem. Soc. (London) 125, 430 (1925).