

Das System $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$

Von

K. Torkar, H. Krischner und G. Ernst

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. September 1968)

Das Zustandsdiagramm für das System $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ wird auf Grund von Gefrierpunkts- und Löslichkeitsmessungen aufgestellt. Ferner werden Lösungswärmen bestimmt und Dampfdruckmessungen vorgenommen. Durch Aufstellen eines Kreisprozesses werden die Normalbildungsenthalpien folgender Verbindungen bestimmt: $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

The System $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$

Based on measurements of freezing points and solubility the phase diagram of the system $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ is given. Furthermore, investigations on the heat of solution and measurements of the vapor pressure were carried out. By setting up a cycle process the standard enthalpies of formation for the following compounds were determined: $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Einleitung

Angeregt durch Untersuchungen im System Bariumazid—Wasser, in dem einige definierte Azidhydrate auftreten (*Torkar*¹), wurde auch das System Calciumazid—Wasser einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Über die Präparation sowie die röntgenographische Charakterisierung der auftretenden Komponenten wurde bereits früher berichtet (*Krischner*²). An dieser Stelle soll das Zustandsdiagramm für das System

¹ *K. Torkar, H. Krischner und H. Badl, Mh. Chem.* **96**, 932 (1965).

² *H. Krischner, Mh. Chem.* **99**, 2134 (1968).

Calciumazid—Wasser beschrieben und einige wichtige thermochemische Daten angegeben werden.

Die Schmelzkurve

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Eis und einer gesättigten Lösung von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in Wasser wurde die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers in Abhängigkeit vom $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ -Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Ergebnisse der Gefrierpunktmessungen

Gefrierpunktserniedr. Δt , in °C	Gew. % $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in Lösung
— 0,45	1,16
— 0,50	1,14
— 1,25	2,74
— 2,00	4,66
— 4,05	8,46
— 5,30	10,19
— 5,90	11,32
— 6,65	12,16
— 6,75	12,78
— 7,50	13,40
— 7,65	13,57
— 8,25	14,26
— 9,45	15,90
— 10,05	16,27
— 13,55	20,39
— 16,75	24,43
— 17,85	23,36
— 19,60	24,87

Zur Messung der Gefrierpunktserniedrigung wurde eine Apparatur verwendet, die aus einem Al-Block von ca. 6 cm Kantenlänge bestand, der von 2 Peltierplatten umgeben war. In einer zentralen Bohrung befand sich neben einer Rührvorrichtung ein Thermistor (Philips 83 200 B/2 K 2), der in einer Brücke geschaltet war und über ein Präzisionspotentiometer eine sehr genaue Temperaturmessung ermöglichte. Für die Durchführung der Versuche wurden 5 ml Azidlösung eingebracht, die Gefrierpunktserniedrigung gemessen und anschließend der Gehalt der Lösung an $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ titrimetrisch mittels $n/10$ -Titriplex III bestimmt.

Die Löslichkeitskurve

Im Bereiche höherer Konzentrationen von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in Wasser wurden Löslichkeitskurven aufgenommen. Bei diesen Bestimmungen mußte vor allem darauf geachtet werden, daß die gesättigten Lösungen den für die

jeweilige Phase charakteristischen Bodenkörper enthielten. Zur genauen Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Lösungen mit dem Bodenkörper zwei Wochen lang in einem Thermostaten gerührt. Nach dieser Zeit wurde mittels eines Filterstäbchens eine Probe der Lösung entnommen, abgewogen, auf 200 ml aufgefüllt und mit Titriplex III titriert. Die Untersuchung des Bodenkörpers wurde mittels Röntgen-Guinieraufnahmen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen

Temp., °C	g $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in 100 g H_2O	Gew. % $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ in Lösung
— 19,6	39,78	28,46
— 16,2	42,32	29,74
— 12,6	42,77	29,96
— 9,6	44,19	30,65
— 1,6	48,50	32,88
— 0,5	50,00	33,33
+ 1,7	49,80	33,24
+ 3,0	50,90	33,73
+ 8,5	51,00	33,80
13,4	52,92	34,61
16,4	54,51	35,28
20,0	55,44	35,67
22,3	57,35	36,45
23,2	60,82	37,82
24,8	59,74	37,40
26,6	59,64	37,36
29,2	59,61	37,35
29,6	63,07	38,29
32,1	60,00	37,50
33,4	60,77	37,80
36,8	63,71	38,92
40,1	67,14	40,17
41,5	67,41	40,21
42,3	68,06	40,50
42,9	71,85	41,81
43,7	66,61	39,98
53,9	66,97	40,11
75,5	75,90	43,15

Das Zustandsdiagramm

Faßt man die Gefrierpunkts- und die Löslichkeitskurve in ein Diagramm zusammen, so erhält man das in Abb. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm für das System $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. In diesem System existieren neben den reinen Komponenten $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ und Wasser drei Azidhydrate.

Das kristallwasserfreie Calciumazid $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ ist oberhalb von $41,5^\circ \text{C}$ die beständige Phase. Bei Kristallisation aus wäßriger Lösung oder beim Fällen darf diese Temperatur nicht unterschritten werden, wenn die Beimengung von Hydraten vermieden werden soll.

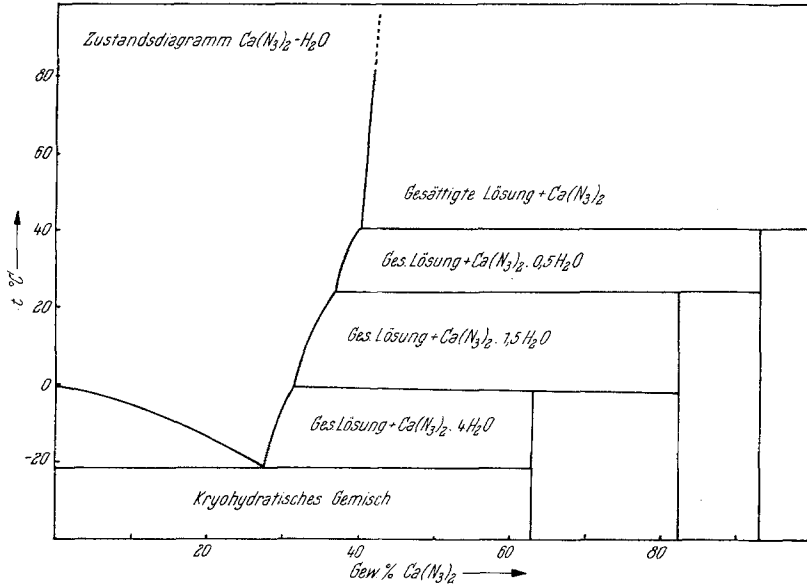


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ca}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$

Im Temperaturbereich von $25 \pm 1^\circ$ bis 41°C ist das Calciumazid-Halbhydrat $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ beständig. Diese Form kristallisiert sehr schwer und konnte nur in geringer Menge rein dargestellt werden.

Calciumazid-Eineinhalbhydrat $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert zwischen $0 \pm 2^\circ$ und 25°C aus wäßriger Lösung. Die Kristalle sind ziemlich beständig und werden oft auch oberhalb oder unterhalb der angegebenen Temperaturen gefunden.

Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ tritt im Temperaturbereich zwischen $-20,8^\circ \text{C}$ und 0°C auf. Auch dieses Hydrat erwies sich als bei Temperaturen oberhalb 0°C einige Zeit beständig.

Der kryohydratische Punkt des Systems liegt bei $-20,8^\circ \text{C} \pm 0,5^\circ$ bei einer Zusammensetzung von 28,3 Gew.-% $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$.

Die Bestimmung von Lösungswärmen

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wurde ein anisothermes Kalorimeter verwendet, das aus Silber bestand. Die Temperaturmessung wurde

mit einem Thermistor vorgenommen, die Eichung erfolgte auf elektrischem Wege. Die genaue Beschreibung des Kalorimeters wurde an anderer Stelle gegeben (*Stern*³).

Die Bestimmung der integralen Lösungswärme von wasserfreiem $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ wurde mit Präparaten durchgeführt, die mehrmals mit Aceton in der Hitze umgefällt und anschließend über P_2O_5 getrocknet worden waren. Vor jeder Bestimmung wurden die Präparate röntgenographisch untersucht. Aus den Messungen konnte als Mittelwert für die integrale Lösungswärme des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

$$\Delta H_L = -1,76 \pm 0,01 \text{ kcal/mol}$$

berechnet werden.

*Gray*⁴ hat ebenfalls die Lösungswärme eines Calciumazides gemessen und einen Wert von $\Delta H_L = -9,74 \text{ kcal/Mol}$ angegeben. Allerdings sind wir zu der Annahme berechtigt, daß es sich bei den von *Gray* untersuchten Präparaten nicht um reine Verbindungen gehandelt hat. Die von *Gray* an Bariumazid gemessenen Lösungswärmen sind, wie bereits an anderer Stelle berichtet wurde⁵, dem Bariumazidmonohydrat zuzuschreiben. Der stark exotherme Wert von *Gray* für Calciumazid könnte auf eine Verunreinigung der verwendeten Präparate durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO oder CaCl_2 zurückgeführt werden.

Für die Bestimmung der integralen Lösungswärme von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ wurden sehr gut ausgebildete klare Einkristalle herangezogen. Da für die Untersuchungen nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand und der Absolutbetrag der Meßgröße sehr klein war, sind die Ergebnisse der Messungen mit einem relativ großen Fehler behaftet. Als Mittelwert aus drei Bestimmungen ergab sich für die integrale Lösungswärme des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ein Wert von

$$\Delta H_L = +0,93 \pm 0,12 \text{ kcal/Mol.}$$

Die integrale Lösungswärme des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ wurde durch Lösen von sehr reinen Einkristallen bestimmt. Als Mittelwert aus einer Reihe von Versuchen ergab sich

$$\Delta H_L = +3,76 \pm 0,01 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Bestimmung der integralen Lösungswärme von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ wurde an Einkristallen vorgenommen, die mehrere Monate bei -18°C

³ *G. Stern*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz (1967).

⁴ *P. Gray* und *T. C. Waddington*, Proc. Roy. Soc. A **235**, 106 (1956).

⁵ *H. Radl*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz (1965).

⁶ Selected values of chem. thermodynamic properties, Natl. Bur. of Stand. (1961).

aufbewahrt worden waren. Die Kristalle wurden mit Filtrierpapier abgetrocknet und sofort eingewogen. Da es schwierig ist, die Kristalle quantitativ von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien, wurde gleichzeitig mit jeder Lösungswärmebestimmung auch der Wassergehalt bestimmt. Trotzdem sind die Messungen mit einem relativ großen Fehler behaftet, der vor allem auf die geringe Stabilität der Präparate zurückzuführen ist. Für die integrale Lösungswärme des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde ein Wert von

$$\Delta H_L = + 6,75 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$$

bestimmt.

Die Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdruckes

Für die Dampfdruckmessungen wurde ein U-Rohr-Manometer verwendet, an dessen einem Schenkel ein Probenbehälter angebracht war. Das Manometer war bei der Untersuchung des Halbhydrates mit Hg, bei Untersuchungen am Eineinhalbhydrat mit Siliconöl ($d = 0,96 \text{ g/cm}^3$) gefüllt. Vor Beginn der Messung wurde ca. 1 g Substanz eingefüllt, die Apparatur evakuiert und die beiden Schenkel des Manometers abgeschmolzen. Der gesamte Apparat war von einem Glasmantel umgeben und thermostatiert. Für die Druckeinstellung wurden in der Regel 24 Stdn. gewählt, bei tiefen Temperaturen meist aber längere Zeiten.

Die Ergebnisse der Dampfdruckbestimmungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Dampfdruckdaten
Untersuchungen an $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

°C	°K	<i>p</i> (Torr)
12,4	285,7	7,25
19,1	292,4	12,30
24,3	297,6	18,65
29,7	303,0	27,55
35,3	308,6	41,70

Untersuchungen an $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

°C	°K	<i>p</i> (Torr)
26,1	299,4	24,55
30,6	303,9	30,20
35,3	308,6	37,15
39,2	312,5	43,65

Aus der Steigung der Dampfdruckkurven kann man die Entwässerungsenthalpien berechnen. Für die Entwässerungsreaktion des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O}_d$ wurde ein Wert von

$$\Delta H = + 8,15 \pm 0,45 \text{ kcal/Mol}$$

berechnet. Für die Reaktion des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1 \text{H}_2\text{O}_d$ wurde ein Wert von

$$\Delta H = + 13,39 \pm 0,85 \text{ kcal/Mol}$$

bestimmt.

Die beiden Dampfdruckkurven schneiden sich bei 30°C . Aus Löslichkeitsbestimmungen, verbunden mit röntgenographischen Untersuchungen, wurde die Umwandlungstemperatur von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ bei $25 \pm 1^\circ \text{C}$ gefunden. Da die Lage der Dampfdruckkurven durch geringe Fehler in der Temperaturmessung, die, bedingt durch die große Ausdehnung der Apparatur sowie durch Ablesefehler am Thermometer, auftreten, stärker beeinflusst wird als die Steigung der Kurve, liegt diese Abweichung noch innerhalb der Fehlergrenze.

Am $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden keine Dampfdruckbestimmungen vorgenommen.

Die Berechnung der Normalbildungsenthalpien

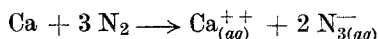
Um aus den experimentell bestimmten Daten durch Kombination mit Literaturwerten einige wichtige thermodynamische Größen bestimmen zu können, wurde ein Kreisprozeß aufgestellt, der in Abb. 2 wiedergegeben ist. Die für die Durchführung der Berechnungen notwendigen Literaturdaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Verwendete Daten aus der Literatur^{4, 6}

	ΔH_{298}^B , kcal/Mol		ΔH_{298}^B , kcal/Mol
$\text{Ca}^{++}_{(aq)}$	—129,77	$\text{H}_2\text{O}_{(fl)}$	—68,31
$\text{N}_3^-_{(aq)}$	+ 65,53	$\text{H}_2\text{O}_{(d)}$	—57,79

Die Bedeutung der in Abb. 2 gezeichneten Reaktionen wird nachfolgend im einzelnen besprochen.

Die Strecke *a* entspricht der Bildungsreaktion der Ionen in wäßriger Lösung nach folgender Reaktionsgleichung:



Die zugehörige Reaktionsenthalpie ΔH_a läßt sich aus den in Tab. 4 angegebenen Bildungsenthalpien der wäßrigen Ionen zu $\Delta H_a = +1,29$ kcal/Mol berechnen.

Die Strecken *b*, *c*, *d* und *e* entsprechen den *Lösungsenthalpien*, welche experimentell bestimmt worden sind.

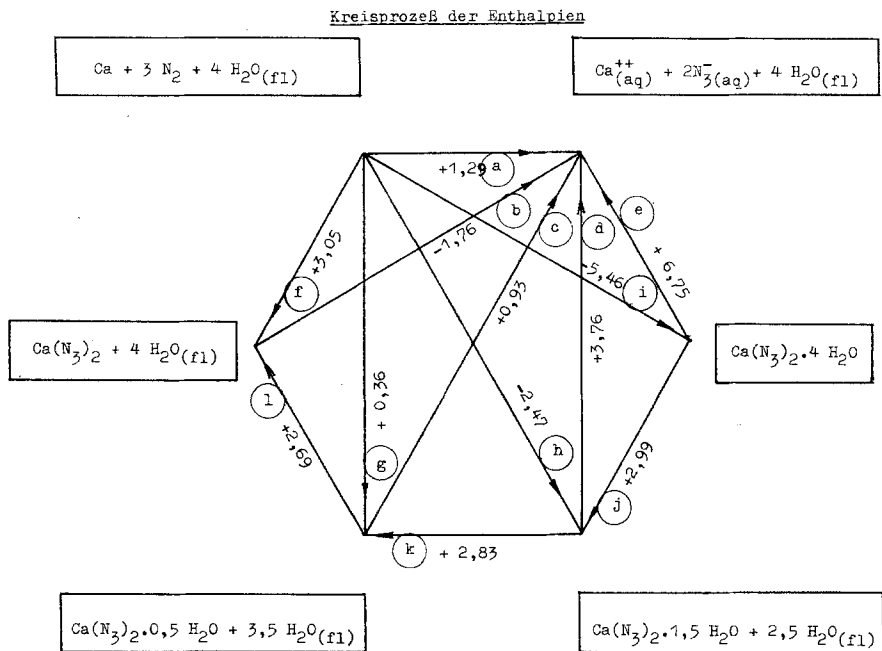
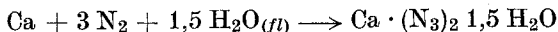


Abb. 2. Kreisprozeß der Enthalpien

Ausgehend von diesen 5 Werten können alle anderen Strecken des Kreisprozesses berechnet werden.

Aus den Strecken *f*, *g*, *h* und *i* können nunmehr die *Normalbildungsenthalpien* des wasserfreien Salzes und der drei Hydrate berechnet werden. Bei den Hydraten ist dabei aber noch die Normalbildungsenthalpie des Kristallwassers zu berücksichtigen. So ist zum Beispiel beim Einhalbhydrat als Reaktionsgleichung für die Strecke *h* zu schreiben:



bzw.

$$\Delta H_h = \Delta H_{\text{Hydrat}}^B - 1,5 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{fl})}^B.$$

Es errechnen sich dabei die folgenden Werte für die Normalbildungsenthalpien:

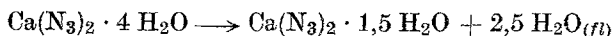
$$\text{Ca}(\text{N}_3)_2: + 3,05 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}: + 0,36 + 0,5 \cdot (-68,31) = -33,79 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}: -2,47 + 1,5 \cdot (-68,31) = -104,93 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}: -5,46 + 4 \cdot (-68,31) = -278,70 \text{ kcal/Mol}$$

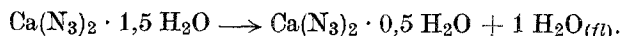
Die Strecken j , k und l ermöglichen die Berechnung der *Entwässerungsenthalpien* der Hydrate. Die Strecke j entspricht der Reaktionsgleichung



und somit der Entwässerungsenthalpie des Tetrahydrates zum Eineinhalbhydrat. In der Röntgenheizkammer² konnte gezeigt werden, daß die Entwässerung des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ über die Stufe des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ verläuft. Aus dem Kreisprozeß ergibt sich ein Wert von

$$\Delta H_j = + 2,99 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Strecke k entspricht der Entwässerung des Eineinhalbhydrates zum Halbhydrat nach der Reaktionsgleichung



Auch diese Reaktion konnte experimentell verwirklicht werden². Aus dem Kreisprozeß resultiert dafür ein Wert von $\Delta H_k = + 2,83 \text{ kcal/Mol}$ bzw. analog für die Entwässerung des Halbhydrates zum wasserfreien Salz $\Delta H_l = + 2,69 \text{ kcal/Mol}$.

Eine Kontrolle der beiden letzten Werte ist durch die Auswertung der Dampfdruckkurven der beiden Hydrate möglich. Diese experimentell bestimmten Entwässerungsenthalpien lagen bei $+ 13,39$ bzw. $+ 8,15 \text{ kcal/Mol}$. Da aber bei der Bestimmung der Entwässerungsenthalpie das austretende Wasser dampfförmig auftrat, der betrachtete Kreisprozeß aber auf Normalbedingungen bezogen ist, Wasser also flüssig vorliegt, muß der experimentelle Wert um die Kondensationsenthalpie des Wassers korrigiert werden. Diese beträgt laut Tab. 4: $-68,31 + 57,79 = -10,52 \text{ kcal/Mol}$. Nach Durchführen dieser Korrektur erhält man aus den obigen Werten:

$$\Delta H_k = 13,39 - 10,52 = + 2,87 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H_l = 8,15 - 0,5 \cdot 10,52 = + 2,89 \text{ kcal/Mol}$$

in guter Übereinstimmung mit den aus dem Kreisprozeß errechneten Werten.

Die wichtigsten in dieser Arbeit ermittelten thermochemischen Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Formel	Beständ. Bereich, °C	Lös. Wärme $\Delta H_{L\infty}$ kcal/Mol	Normalbildungs- enthalpie ΔH_{298}^B , kcal/Mol
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2$	> 41,5	— 1,76	+ 3,05
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	25 bis 41,5	+ 0,93	— 33,79
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	0 bis 25	+ 3,76	— 104,93
$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	— 20,8 bis 0	+ 6,75	— 278,70

Diskussion der Ergebnisse

Im System Calciumazid—Wasser sind neben dem kristallwasserfreien $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ noch drei verschiedene Azidhydrate beständig. Ähnlich wie das Bariumazid zeigt also auch das Calciumazid die Tendenz, unter Aufnahme von Kristallwasser zu kristallisieren. Es ist daher bei der Präparation darauf zu achten, im Stabilitätsbereich der gewünschten Verbindung zu arbeiten. Trotzdem ist eine röntgenographische Untersuchung jeder Charge notwendig, da bei Anwesenheit von Impfkristallen die Beständigkeitsbereiche stark verschoben werden und häufig metastabile Zustände auftreten. So war es zum Beispiel möglich, die Dampfdruckkurve des Eineinhalbhydrates durch den gesamten Beständigkeitsbereich des Halbhydrates zu verfolgen, und auch bei Löslichkeitsmessungen mußten oft Punkte wiederholt werden, wenn sich ein thermodynamisch instabiler Bodenkörper gebildet hatte.

Die berechneten Normalbildungsenthalpien sind mit Fehlern behaftet, die, bedingt durch die geringe Stabilität der Azidhydrate, mit zunehmendem Kristallwassergehalt ansteigen. Die Normalbildungsenthalpie des kristallwasserfreien $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ weist einen Fehler von $\pm 0,02$ kcal/Mol auf, bei den Azidhydraten schwanken die Fehler zwischen 0,02 und 0,5 kcal/Mol.

Über die Stabilität der einzelnen Verbindungen kann man aus den Normalbildungsenthalpien keine Aussagen machen. Für derartige Überlegungen müßten die freien Bildungsenthalpien herangezogen werden. Im System Calciumazid—Wasser wurden ΔG^B -Werte bisher nicht bestimmt, da die Aktivitätskoeffizienten gesättigter Calciumazidlösungen nicht bekannt sind und Näherungsrechnungen wegen der hohen Löslichkeit des Calciumazides nicht zum Ziele führen.