

Zur Thermochemie der Verbindung $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3^*$

Von

J. Mikler und E. Bauernfeind

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 25. März 1971)

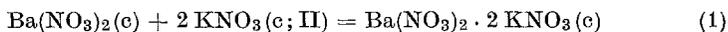
Thermochemistry of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3$

From the heats of solution for $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (c), KNO_3 (c; II), and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3$ (c) the heat of combination of the double salt from its component salts $\Delta H_{298}^\circ = (-2.168 \pm \pm 0.028) \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ and the standard heat of formation $\Delta H_{f,298}^\circ = -474.75 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ have been determined. The values of derived thermodynamic properties are summarized in table 4.

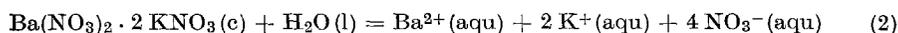
Aus Messungen der Lösungsenthalpien von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (c), KNO_3 (c; II) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3$ (c) folgt für die Bildung des Doppelsalzes aus seinen Komponenten: $\Delta H_{298}^\circ = (-2.168 \pm 0.028) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und für die Standardbildungsenthalpie: $\Delta H_{f,298}^\circ = -474.75 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die Ergebnisse der Berechnung weiterer Größen enthält Tab. 4.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3$ tritt im ternären System $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ — KNO_3 — H_2O als inkongruent lösliches Doppelsalz auf¹⁻⁴. Seine Darstellung aus den Komponenten ist bis jetzt noch nicht gelungen⁵. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der in diesem Zusammenhang interessierenden thermodynamischen Daten.

Die experimentelle Bestimmung der Lösungsenthalpien des Doppelsalzes und seiner Komponenten liefert $\Delta H_{(1),298}^\circ$ der Reaktion



Mit Hilfe der bekannten Zersetzungstemperatur des Doppelsalzes ist dann die näherungsweise Berechnung von $\Delta S_{(1),298}^\circ$ und damit auch $\Delta G_{(1),298}^\circ$ möglich. Die genannten Größen können in der Folge unter Verwendung von Literaturwerten für die Komponenten zur Berechnung der entsprechenden Parameter für die Auflösung des Doppelsalzes



* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

in den hypothetischen Standardzustand einer idealen 1*m*-wäßr. Lösung verwendet werden.

Experimenteller Teil

Reagentien

KNO_3 (Merck p. a.; GFG = 101.107) in Form der orthorhombischen Modifikation und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Merck p. a.; GFG = 261.35) wurden über P_2O_5 getrocknet und ohne jede weitere Reinigung verwendet. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{KNO}_3$ wurde nach der Vorschrift von Ricci et al.⁵ hergestellt und ebenfalls über P_2O_5 aufbewahrt. Wegen seiner inkongruenten Löslichkeit kann es nicht gewaschen werden und ist zwangsläufig mit KNO_3 verunreinigt. Eine komplexometrische Ba-Bestimmung⁶ ergab als Mittelwert aus drei verschiedenen Einwaagen einen Gehalt an Doppelsalz von 99.15%, entsprechend 0.0339 Formeleinheiten KNO_3 je Formeleinheit des Doppelsalzes. Die zur Auflösung verwendete 0.02*m*-HCl wurde aus Merck p. a. „Fixanal“ hergestellt. Ihre Dichte bei 20° C beträgt⁷ 0.99857 g cm⁻³, die molare Zusammensetzung demzufolge (HCl; 2769.47 H₂O) bzw. (0.774 HCl; 2145 H₂O).

Kalorimeter

Alle Messungen wurden mit dem LKB 8700-1 Precision Calorimetry System⁸ ausgeführt. Das Reaktionsgefäß (100 ml) aus Glas befindet sich während der Messung in einem verchromten Messinggefäß (isothermer Mantel), an dessen Deckel es durch eine Schraubverbindung mit eingelegetem O-Ring befestigt ist. Das Mantelgefäß selbst taucht in einen Thermostaten, dessen Regelgenauigkeit nach den Angaben des Herstellers $\pm 0.001^\circ \text{C}$ beträgt.

In der Deckeldurchführung für den Rührer befindet sich ein Metallkern, der das Reaktionsgefäß — bis auf ein Bohrloch, welches das Lager für die Rührerwelle bildet — nach außen abschließt. Der eigentliche Rührer ist aus Gold und wird über eine Steckverbindung mit der Welle verbunden. Seine Arme bilden eine Art Klaue, in die die Glasampullen eingesetzt und durch Federwirkung festgehalten werden. Der Antrieb erfolgt über eine flexible Welle. Der Rührer kann deshalb ohne Unterbrechung des Rührvorganges gegen den Widerstand einer Feder nach abwärts gedrückt werden, wobei die eingesetzte Ampulle von einer an den Boden des Reaktionsgefäßes gekitteten Saphirspitze gebrochen wird. Da die Ampullen Sollbruchstellen besitzen, ist die Brechungswärme (etwa 3 mcal) reproduzierbar und kann wegen ihrer Kleinheit in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermistor, der sich in einem in das Reaktionsgefäß ragenden Glasfinger befindet. Der Thermistorwiderstand (etwa 1900 Ω bei 25° C) wird mit einer konventionellen Wheatstonebrücke auf 0.01 Ω genau gemessen. Als Nullinstrument dient ein „Hewlett-Packard“ 419A DC Null-Voltmeter.

Die elektrische Eichung erfolgt durch einen 50 Ω -Manganin-Heizer, der auf die gleiche Weise wie der Thermistor im Reaktionsgefäß untergebracht ist. Sein Widerstand wird durch Vergleich mit dem Spannungsabfall eines in Serie liegenden 50 Ω -Standardwiderstandes bestimmt. Der Meßbereich des dafür bestimmten Potentiometers beträgt 0.990 bis 1.011 V bei einer Auflösung der Spannungseinstellung von 10 μV . Eine elektronisch stabilisierte

Stromversorgung ermöglicht die Einstellung einer Reihe von genau definierten Stromstärkewerten des Eichstroms. Die zugeführte elektrische Energie ist dann durch die Beziehung $E = i^2 R t$ gegeben. Die Dauer (t) des Eichstromes kann mit Hilfe eines elektronischen Zeitgebers, der als Zeitnormale einen kristallgesteuerten Oszillator von 10 kHz besitzt, je nach Wahl in Abstufungen von einer bzw. zehn Sekunden auf etwa eine Millisekunde genau vorgegeben werden.

Messungen

Der Thermistor wurde mit Hilfe des Eis- und des Glaubersalzpunktes geeicht. Die Konstanten in der Gleichung $R = A \cdot \exp(B/T)$ ergaben sich zu $A = 1.7629 \cdot 10^{-2} \Omega$ und $B = 3454.38 \text{ K}$. Die Abweichungen von der Internationalen Temperaturskala 1968 dürften bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen nicht mehr als $\pm 0.02 \text{ K}$ betragen. Die Bestimmung des Energieäquivalents ($\epsilon = E/(4.1840 \cdot \Delta R/R_m)$; $1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$) erfolgte durch jeweils dreimalige elektrische Eichung vor (ϵ_i) und nach (ϵ_f) der Reaktion⁹. Daraus ergeben sich die Enthalpieinkremente für die Anfangs- (T_i) und Endtemperatur (T_f) der Reaktion: $\Delta H_{T_i} = -(\epsilon_i \Delta R/R_m)/n$ bzw. $\Delta H_{T_f} = -(\epsilon_f \Delta R/R_m)/n$ [$n = \text{Molzahl}$; $R_m = (R_i + R_f)/2$; $\Delta R = R_f - R_i$; R_i bzw. $R_f = \text{Thermistorwiderstände bei Beginn bzw. Ende der Reaktion nach erfolgter Korrektur für den Wärmeaustausch}$]. Der daraus erhältliche ΔC_p -Wert wurde für die Korrektur der ΔH -Werte auf 298.15 K verwendet. Die Korrekturen für den Wärmeaustausch erfolgten auf die übliche Weise nach dem Verfahren von *Regnault—Pfaundler*.

Als Testreaktion fand die Auflösung von Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan in 0.100*m*-HCl Verwendung. Drei Bestimmungen ergaben die Werte: $-\Delta H = 7107, 7110$ und $7110 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, welche mit den empfohlenen Bestwerten $7104^{10}, 7109^{11}$ und $(7107 \pm 0.6)^{12} \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ gut übereinstimmen.

Die aufzulösenden Substanzen befanden sich in Glasampullen, deren Einfüllöffnungen mit Silikongummistopfen verschlossen und dann mit „microwax“ überzogen wurden. Zur Auflösung wurde 0.02*m*-HCl verwendet, um ggf. eine Bildung von BaCO₃ auszuschließen. Die Zeiten für vollständige Auflösung betragen 8 Min. für Ba(NO₃)₂, 3 Min. für KNO₃ und 5 Min. für das Doppelsalz. Die Thermostatentemperatur betrug bei allen Experimenten 25.42° C. Weitere Angaben bezüglich Substanzeinwaagen und Lösungsmittelmenge finden sich zusammen mit den Meßergebnissen in den Tab. 1 bis 3. Bei den angegebenen Fehlergrenzen handelt es sich um die einfache Standardabweichung des Mittelwertes.

Diskussion

Die Stöchiometrie der untersuchten Reaktionen läßt sich unter Berücksichtigung des KNO₃-Gehaltes des Doppelsalzes durch nachstehende Gleichungen beschreiben:

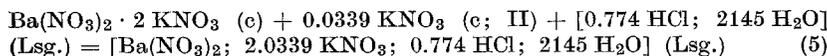
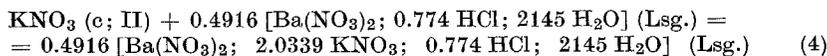
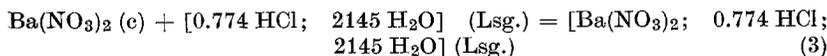


Tabelle 1. Kalorimetrische Daten für Reaktion (3)

Vers. Nr.	m [Ba(NO ₃) ₂], g	m [(0.02 _m -HCl)], g	$-\epsilon_i$, cal	$-\epsilon_f$, cal	R_i , Ω	R_f , Ω	T_i , K	T_f , K	$\Delta H_{(3)}^{298,15}$, cal · Mol ⁻¹
1	0.6921	102.41	2736.86	2729.87	1870.920	1888.270	298.499	298.261	9551.92
2	0.6881	101.81	2721.85	2714.81	1870.917	1888.297	298.499	298.261	9573.53
3	0.6749	99.86	2673.37	2667.42	1870.911	1888.241	298.499	298.261	9556.61
4	0.6772	100.20	2681.08	2673.83	1870.914	1888.279	298.499	298.261	9572.37
5	0.6826	101.00	2700.10	2692.59	1870.924	1888.203	298.499	298.261	9574.08

$$H_{(3)}^{298,15} = (9.566 \pm 0.005) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Tabelle 2. Kalorimetrische Daten für Reaktion (4)

Vers. Nr.	m (KNO ₃), g	m (Lsg. I), g	$-\epsilon_i$, cal	$-\epsilon_f$, cal	R_i , Ω	R_f , Ω	T_i , K	T_f , K	$\Delta H_{(4)}^{298,15}$, cal · Mol ⁻¹
1	0.5455	103.27	2744.50	2736.53	1859.000	1889.489	298.664	298.245	8280.54
2	0.5303	100.43	2666.13	2658.17	1861.991	1892.620	298.577	298.202	8293.79
3	0.5240	99.20	2634.08	2627.61	1861.993	1892.571	298.577	298.202	8281.38
4	0.5484	103.82	2754.76	2748.42	1861.995	1892.605	298.577	298.202	8285.13
5	0.5446	103.10	2741.29	2734.80	1861.992	1892.574	298.577	298.202	8293.27

$$\Delta H_{(4)}^{298,15} = (8.287 \pm 0.003) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Tabelle 3. Kalorimetrische Daten für Reaktion (5)

Vers. Nr.	m [Ba(NO ₃) ₂ · 2KNO ₃ + 0,0339 KNO ₃], g	m (0,02M-HCl), g	$-\epsilon_i$, cal	$-\epsilon_f$, cal	R_i , Ω	R_f , Ω	T_i , K	T_f , K	$\Delta H_{(5)298,15}$ cal · Mol ⁻¹
1	1.2444	103.48	2764.10	2753.90	1850.010	1901.674	298.790	298.080	28 557
2	1.2367	102.41	2744.33	2733.56	1850.018	1901.852	298.790	298.080	28 615
3	1.2555	103.97	2775.09	2764.98	1850.037	1902.132	298.790	298.076	28 650
4	1.2383	102.54	2745.84	2733.76	1850.014	1901.894	298.790	298.077	28 624
5	1.2063	99.89	2671.18	2661.43	1850.006	1901.726	298.789	298.078	28 500

$$\Delta H_{(5)298,15} = (28,589 \pm 0,027) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Tabelle 4. Abgeleitete Größen

Ba(NO ₃) ₂ · 2 KNO ₃ (c)	$\Delta H_{f,298}^\circ = -474,75 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$
Ba(NO ₃) ₂ (c) + 2 KNO ₃ (c; II) = Ba(NO ₃) ₂ · 2 KNO ₃ (c)	$S_{298}^\circ \approx 110 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Ba(NO ₃) ₂ · 2 KNO ₃ (c) + H ₂ O (l) = Ba ²⁺ (aqu) + 2 K ⁺ (aqu) + 4 NO ₃ ⁻ (aqu)	$\Delta H_{298}^\circ = (-2,168 \pm 0,028) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$
	$\Delta S_{298}^\circ \approx -4,4 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	$\Delta G_{298}^\circ \approx -0,88 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$
	$\Delta H_{298}^\circ = 28,52 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$
	$\Delta S_{298}^\circ \approx 82 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	$\Delta G_{298}^\circ \approx 4 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Für die Enthalpieänderung bei Bildung des Doppelsalzes aus seinen Salzkomponenten folgt $\Delta H_{(1),298}^\circ = \Delta H_{(3),298}^\circ + 2.0339 \Delta H_{(4),298}^\circ - \Delta H_{(5),298}^\circ$. Einsetzen der Werte aus den Tab. 1 bis 3 ergibt $\Delta H_{(1),298}^\circ = (-2.168 \pm 0.028) \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die Standardbildungsenthalpien für KNO_3 (c; II) bzw. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (c) sind bekannt¹³ und betragen -117.76 bzw. $-237.06 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Somit erhält man für die Standardbildungsenthalpie des Doppelsalzes $\Delta H_{f,298}^\circ = -474.75 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Die Gleichgewichtstemperatur für die Zersetzung des Doppelsalzes in seine Salzbestandteile beträgt 439 K ⁵. Vernachlässigt man den sicher kleinen ΔC_p -Wert der Reaktion (1), dann gelangt man auf folgende Weise zu einer Entropieabschätzung. Wegen $\Delta G_{(1),439}^\circ = 0$, gilt $\Delta H_{(1),439}^\circ = 439 \cdot \Delta S_{(1),439}^\circ$. Setzt man $\Delta C_{p(1)}$ zwischen 298 und 401 K Null und berücksichtigt die Phasenumwandlung des KNO_3 bei 401 K von der orthorhombischen in die rhomboedrische Modifikation ($\Delta H_u = 1.3 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\Delta C_{pu} = 3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$)¹³, so ergibt die Rechnung $\Delta H_{(1),439}^\circ = -4.988 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $\Delta S_{(1),439}^\circ = -11.36 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Mit $\Delta S_u = 3.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ¹³ führt eine unter den gleichen Voraussetzungen durchgeführte Rechnung zu $\Delta S_{(1),298}^\circ = -4.44 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Daraus folgt $\Delta G_{(1),298}^\circ = -0.845 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Weiters erhält man unter Verwendung der Literaturwerte¹³ $S_{298}^\circ(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2; \text{c}) = 51.1 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und $S_{298}^\circ(\text{KNO}_3; \text{c II}) = 31.77 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ für die Entropie des Doppelsalzes $S_{298}^\circ = 110.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die *Latimerschen* Regeln¹⁴ liefern in bemerkenswerter Übereinstimmung den Wert $110.9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Aus der Bildungsenthalpie des Doppelsalzes und den Standardbildungsenthalpien der beteiligten Ionen in wäßriger Lösung¹³ gewinnt man schließlich die Standardlösungsenthalpie des Doppelsalzes: $\Delta H_{(2),298}^\circ = 28.52 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ und analog: $\Delta S_{(2),298}^\circ = 81.8 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$, woraus $\Delta G_{(2),298}^\circ = 4.14 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ folgt. Die Kombination des letzten Wertes mit den entsprechenden für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 ¹³ führt zu $\Delta G_{(2),298}^\circ = -0.784 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die Übereinstimmung mit dem auf teilweise anderem Weg errechneten Wert von $-0.845 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ kann angesichts der verwendeten Näherungen als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Tab. 4 enthält eine Zusammenfassung der vorstehenden Ergebnisse.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *K. Komarek*, sind wir für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ *H. W. Foote*, Amer. Chem. J. **32**, 251 (1904).
- ² *W. K. Wallbridge*, *ibid.* **30**, 154 (1903).
- ³ *A. Findlay, I. Morgan und I. P. Morris*, J. Chem. Soc. **105**, 799 (1914).
- ⁴ *S. Glasstone und E. J. Riggs*, *ibid.* **127**, 2846 (1925).
- ⁵ *M. M. Markowitz, J. E. Ricci und P. F. Winternitz*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3482 (1955).
- ⁶ *J. Körbl und R. Přibil*, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **23**, 1213 (1958).
- ⁷ *E. Güntelberg*, Z. physik. Chem. **123**, 212 (1926).
- ⁸ *S. Sunner und I. Wadsö*, Science Tools **13** (1), 1 (1966); LKB-Produktur AB, Instruction Manual, Stockholm.
- ⁹ *F. D. Rossini*, in: *F. D. Rossini* (ed.), Experimental Thermochemistry, 2. Aufl., S. 7 und 18. New York: 1965.
- ¹⁰ *R. J. Irving und I. Wadsö*, Acta Chem. Scand. **18**, 195 (1964).
- ¹¹ *J. O. Hill, G. Öjelund und I. Wadsö*, J. Chem. Thermodyn. **1**, 111 (1969).
- ¹² *S. R. Gunn*, *ibid.* **2**, 535 (1970).
- ¹³ *F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine und I. Jaffe*, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Circular 500, Washington D.C. (1952).
- ¹⁴ *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials, S. 359. Englewood Cliffs, N. Y.: 1952.