

Das Zustandsdiagramm Bariumazid—Wasser

Von

K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. November 1965)

Das vollständige Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ — H_2O wurde mittels kryoskopischer Messungen und Löslichkeitsbestimmungen aufgestellt.

Es existieren drei definierte Verbindungen:

1. Wasserfreies Bariumazid $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, oberhalb $52,5^\circ\text{C}$,
2. Bariumazid-Monohydrat, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, von 11 bis $52,5^\circ\text{C}$,
3. Bariumazid-Eineinhalbhydrat, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, unterhalb 11°C .

Der kryohydratische Punkt dieses Systems liegt bei $-2,6^\circ\text{C}$ und 11,2 Gew. % $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$.

Der isotherme Hydratabbau des Monohydrates beweist, daß die Entwässerung ohne Zwischenstufen direkt zum wasserfreien Salz erfolgt.

The complete phase diagram of the system $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ — H_2O was determined, using cryoscopic and solubility measurements.

Three distinctly defined compounds exist:

- (1) Anhydrous barium azide, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, above 52.5°C .
- (2) Barium azide monohydrate, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, from 11 to 52.5°C .
- (3) Barium azide, containing one and one half mole water, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, below 11°C .

The cryohydric point of this system is at -2.6°C and 11.2 percent in weight of $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$.

The isothermal decomposition of the monohydrate proves the dehydration going directly to the anhydrous salt, with no intermediate steps.

Seitdem *Curtius* und *Rissom*¹ (1898) erstmals über die Darstellung von Bariumazid berichteten, bestehen Meinungsverschiedenheiten über

¹ *Th. Curtius* und *J. Rissom*, J. prakt. Chem. [2] 58, 287 (1898).

den Kristallwassergehalt dieser Verbindung. Obwohl die Mehrzahl der späteren Autoren über die Isolierung einer Verbindung $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berichten, wurde diese niemals das Ziel eingehender Untersuchungen. Dieser Umstand drückt sich vor allem darin aus, daß Bariumazid-Monohydrat zwar als existent angenommen wird, in der Literatur jedoch keine Angaben über physikalisch-chemische Daten zu finden sind. Außerdem führte die Nichtbeachtung des Kristallwassergehaltes von Bariumazid zu einer Reihe unrichtiger Ergebnisse, worauf *Torkar, Krischner* und *Radl*² bereits an anderer Stelle hingewiesen haben. Die eigentliche Ursache für die teilweise fehlerhaften Ergebnisse älterer Arbeiten dürfte in der Präparation des Bariumazides zu suchen sein, das bisher meist über das Monohydrat hergestellt wurde. Da aber die Entwässerung des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ eine langsam verlaufende Reaktion ist, wurde manchmal mit unvollständig entwässerten Präparaten gearbeitet. Außerdem werden die Eigenschaften des Bariumazides durch die Entwässerungsbedingungen beeinflußt, so daß manche Untersuchungen an schlecht definierten Produkten durchgeführt wurden.

Literatur

Curtius und *Rissom*¹ vertraten die Ansicht, daß man durch Neutralisation einer wäßrigen Stickstoffwasserstoffsäure mit Bariumhydroxid und nachfolgendes Einengen kristallwasserfreies Bariumazid erhalte. Sie beschrieben die erhaltenen Kristalle als säulen- bzw. tafelförmige Prismen rhombischer Symmetrie. Dieses Darstellungsverfahren wurde auch später vielfach für Präparationszwecke herangezogen.

Dennis, Benedict und *Gill*³ erhielten dagegen Bariumazid-Monohydrat, obwohl sie sich derselben Darstellungsweise bedienten wie *Curtius* und *Rissom*. Nach ihrer Beschreibung tritt das Monohydrat in Form kleiner glänzender Nadeln, die dem triklinen System angehören, auf.

Günther, Porger und *Rosbaud*⁴ konzentrierten Bariumazidlösungen durch Verdunsten des Wassers bei Zimmertemp. und erhielten sechsseitige prismatische Kristalle, die nach längerem Trocknen (Vakuumsicc., P_2O_5) nach Meinung dieser Autoren niemals einen Gehalt an Kristallwasser zeigten.

*Wischin*⁵ sowie *Günther, Andreev* und *Ringbom*⁶ stellten fest, daß bei Zimmertemp. aus wäßriger Lösung ein kristallwasserhaltiges Salz erhalten wird.

*Pai-Verneker*⁷ vertrat in letzter Zeit die Meinung, eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt zu haben.

Die eindeutige Aufklärung dieser Meinungsverschiedenheiten konnte daher nur die genaue Untersuchung des Systems Bariumazid—Wasser erbringen.

² K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl, Mh. Chem. **96**, 932 (1965).

³ L. M. Dennis, C. H. Benedict und A. C. Gill, Z. anorg. Chem. **17**, 22 (1898).

⁴ P. Günther, J. Porger und P. Rosbaud, Z. physik. Chem. **B 6**, 472 (1929).

⁵ A. Wischin, Proc. Roy. Soc. **A 172**, 315 (1939).

⁶ P. Günther, K. Andreev und R. Ringbom, Z. Elektrochem. **36**, 217 (1930).

⁷ R. V. Pai-Verneker, Private Mitteilung.

Das System $\text{Ba}(\text{N}_3)_2\text{—H}_2\text{O}_{\text{fl}}$.

Die Untersuchung des vorliegenden Systems gliedert sich in die Bestimmung der Gefrierkurve und in die Bestimmung der Löslichkeitskurve.

1. *Bestimmung der Gefrierkurve*

Die Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Zusammensetzung der Lösung wurde im *Beckmann*-Apparat bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt, ihre graphische Auswertung zeigt Abb. 1.

Tabelle 1

Gew. % $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ in der Lösung	Gefrierpunkt (°C)
1,77	— 0,41
2,48	— 0,58
3,10	— 0,76
3,45	— 0,81
3,96	— 0,94
5,66	— 1,32
6,70	— 1,55
6,72	— 1,57
7,90	— 1,82
8,65	— 2,04
10,00	— 2,35
10,70	— 2,52

2. *Bestimmung der Löslichkeitskurve*

Bei der Untersuchung von Löslichkeiten ist eine genaue Definition des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Bodenkörper und der gesättigten Lösung von größter Bedeutung, da z. B. polymorphe Formen desselben Stoffes oder die verschiedenen Hydrate desselben Salzes verschiedene Löslichkeit besitzen.

Die Herstellung einer gesättigten Lösung erfolgt im allgemeinen durch innige Vermischung des im Überschuß vorhandenen Festkörpers mit dem Lösungsmittel. Das bedeutet aber, daß bei Vorliegen mehrerer Phasen und ohne Kenntnis des Zustandsdiagrammes eine bei der Untersuchungstemperatur metastabile Phase zur Löslichkeitsbestimmung eingesetzt werden kann und daher die Gleichgewichtseinstellung sehr lange dauert, da das zunächst metastabile System nur sehr langsam in das bei der betreffenden Temperatur stabile mit dem richtigen Bodenkörper übergeht.

Um das Auftreten eines metastabilen Zustandes zu vermeiden, wurde ein Verfahren verwendet, bei dem der für die Gleichgewichtseinstellung

nötige Bodenkörper während des Versuches und bei der interessierenden Temperatur erzeugt wird.

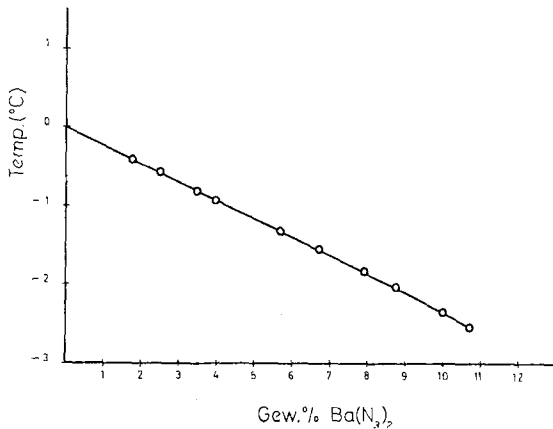


Abb. 1. Gefrierkurve des Systems Ba(N₂)₂ — H₂O

Bei der Durchführung einer Messung nach dieser Methode wird wie folgt vorgegangen:

In einem thermostatierten Kristallisationsgefäß von etwa 200 ml Inhalt, das wahlweise mit einem Schliffrührer oder einem Tubenaufsatz verschlossen

Tabelle 2

°C	Gramm Ba(N ₂) ₂ in 100 g H ₂ O	=	Gew. % Ba(N ₂) ₂
0	13,00		11,50
1,9	13,20		11,67
2,0	13,38		11,75
4,5	13,67		12,03
6,0	14,04		12,28
11,0	16,78		14,38
13,6	17,35		14,80
15,7	17,62		14,98
17,7	17,76		15,09
20,0	18,13		15,36
25,0	19,35		16,20
28,0	20,70		17,15
34,5	22,92		18,66
39,5	24,85		19,90
45,0	26,90		21,20
49,8	28,50		22,20
52,1	29,42		22,73
53,0	29,90		23,00
55,0	30,18		23,20
62,5	31,70		24,08
70,0	32,90		24,75
75,8	34,02		25,39
85,0	35,90		26,42

werden konnte, wurde eine bei der Untersuchungstemp. fast gesätt. Bariumazidlösung vorgelegt. Durch die Tuben wurde trockener, CO_2 -freier Stickstoff über die Lösung geleitet. Durch das ständige Überleiten von N_2 wurde der Wasserdampf über der Lösung laufend entfernt und hiedurch die Lösung bis zur Sättigung konzentriert. Wenn genügend Bodenkörper ausgefallen war, wurde der Tubenaufsatz gegen den Rühraufsatz ausgetauscht und noch einige Stunden gerührt. Hierauf wurde mit Hilfe eines Glasfilterstäbchens Lösung entnommen und in der gewogenen Lösung das Ba (als Sulfat) bestimmt. Zusätzlich wurde auch vom Bodenkörper immer eine Probe entnommen, die mikroskopisch und röntgenographisch untersucht wurde.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in der Tab. 2 angegeben, die graphische Auswertung dieser Daten zeigt die Abb. 2.

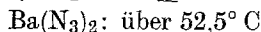
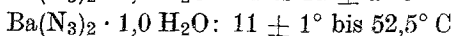
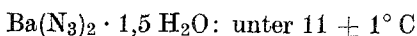
Zum Vergleich seien auch die gefundenen Löslichkeiten von *Curtius* und *Rissom*¹ angegeben.

°C	Gramm $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ in 100 g H_2O
0	12,5
10,5	16,2
15,0	16,7
17,0	17,3

Das Zustandsdiagramm

Die Zusammenfassung der Gefrier- und Löslichkeitskurve in einem Diagramm ergibt das in Abb. 3 wiedergegebene Zustandsdiagramm Bariumazid—Wasser (flüssig), in dem außer der reinen Komponente Bariumazid zwei definierte Hydrate existieren.

Die Existenzbereiche der festen Phasen sind:

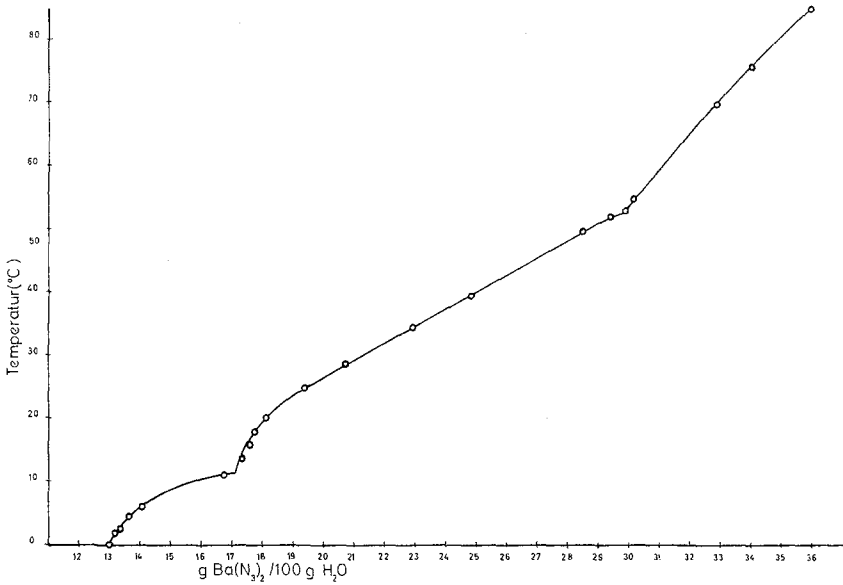
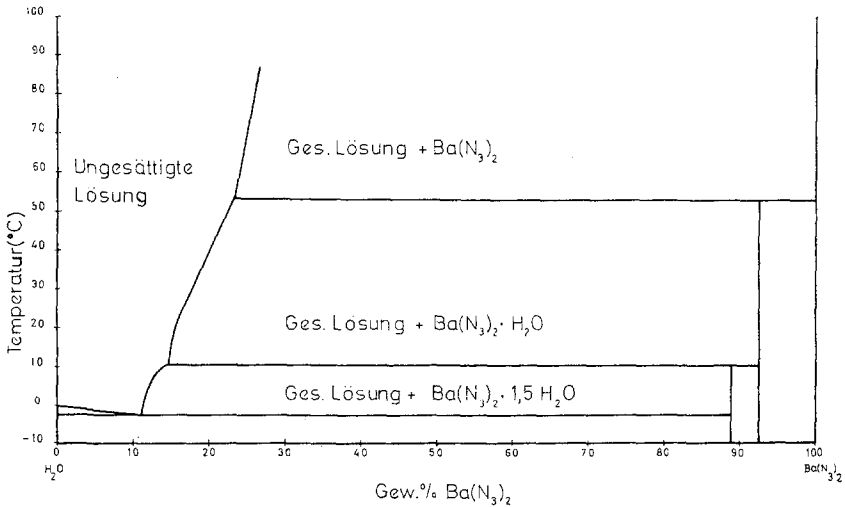


Der kryohydratische Punkt dieses Systems liegt bei $-2,6^\circ \text{C}$ und einer Zusammensetzung von 11,2 Gew. % Bariumazid.

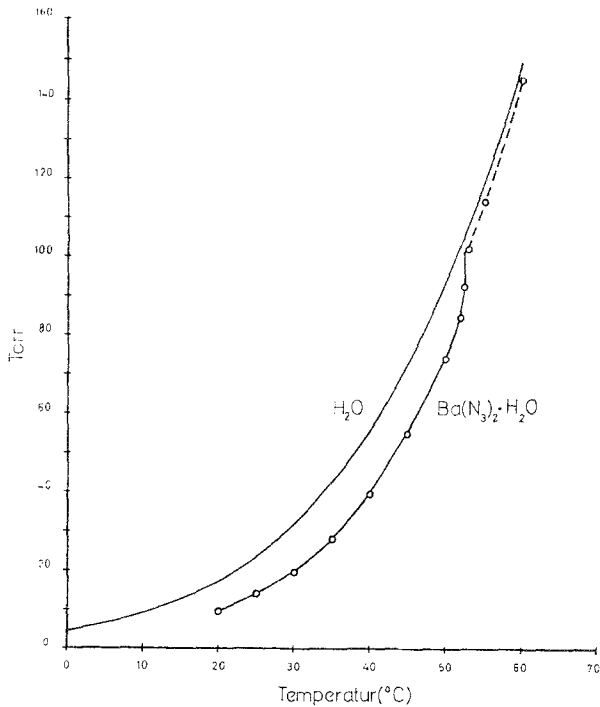
Nach *Torkar*, *Krischner* und *Radl*² gehören alle drei Verbindungen dem monoklinen System an. In dieser Arbeit ist auch die Präparation dieser Phasen in Form von Einkristallen genau beschrieben.

Das System $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ — H_2O Dampf.

Zur Vervollständigung der Existenzbedingungen wurde für Bariumazid-Monohydrat die Dampfdruckkurve aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in einem thermostatierten Tensimeter im

Abb. 2. Löslichkeit von Ba(N₃)₂ in H₂OAbb. 3. Zustandsdiagramm des Systems Ba(N₃)₂ — H₂O

Bereich von 20 bis 60° C durchgeführt wurden, sind in Tab. 3 zusammengestellt. Auf Untersuchungen unter 20° mußte wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung und der damit verbundenen Ungenauigkeit verzichtet werden.

Abb. 4. Dampfdruckkurve von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (und von Wasser)Tabelle 3. Dampfdruck über $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

°C	Torr
20	9,8
25	14,1
30	19,7
35	28,0
40	39,6
45	55,0
50	74,0
52	84,4
52,5	92,2
53	100,2
55	114,0
60	145,0

Die graphische Auswertung obiger Daten zeigt die Abb. 4, in der zum Vergleich auch die Dampfdruckkurve des Wassers eingezeichnet ist. Die bei $52,5^\circ\text{C}$ auftretende Unstetigkeit zeigt die Umwandlung $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ba}(\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ an, womit die schon durch Lös-

lichkeitsuntersuchungen gefundene Umwandlungstemperatur auch durch diese Untersuchungen bestätigt wird.

Bestimmung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei der isothermen Entwässerung von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die isotherme Entwässerung des Monohydrates wurde unter Verfolgung des Gleichgewichtsdampfdruckes bei 26°C durchgeführt. Die

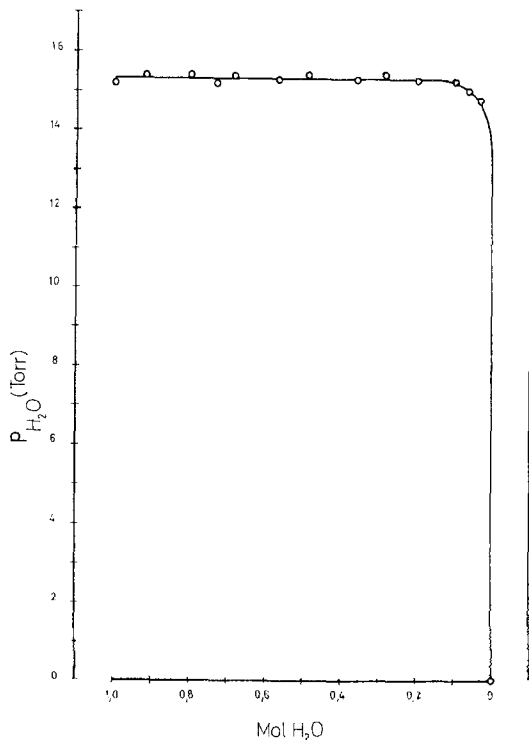


Abb. 5. Gleichgewichtsdampfdruck von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

dabei erhaltene Entwässerungskurve ist in Abb. 5 wiedergegeben. Daraus ersieht man, daß der sich einstellende Gleichgewichtsdruck praktisch bis zur vollständigen Entwässerung konstant bleibt und erst nach Abgabe des letzten Teiles des Kristallwassers auf Null fällt.

Dieses Ergebnis ist in Hinblick auf das von *Pai-Verneker*⁷ angenommene Semihydrat von Interesse, da bei der Existenz dieses Hydrates die Entwässerungskurve eine Unstetigkeit zeigen müßte. Da der Dampfdruck des Monohydrates bei 20°C 9,8 Torr beträgt und für ein Hydrat relativ hoch ist, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Semi-

⁷ R. V. *Pai-Verneker*, Private Mitteilung

hydrat um ein Verwitterungsprodukt handelt, das zufällig zu einem Zeitpunkt untersucht wurde, bei dem die Hälfte des Wassers abgegeben war.

Ausblick

Durch die Kenntnis des Zustandsdiagrammes wurde es möglich, die Bedingungen zur Herstellung definierter fester Phasen im System Bariurnazid—Wasser zu präzisieren. Von besonderer Bedeutung ist die direkte Präparation kristallwasserfreien $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ über $52,5^\circ \text{C}$. Dadurch wurde es möglich, das Zersetzungsverhalten von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ an definierten Kristallen zu verfolgen. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit, physikalisch-chemische Daten an genau definierten Präparaten zu bestimmen, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Diese Arbeit wurde durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gefördert.