

Aktivitätskoeffizient wäßriger Barium-Azidlösungen*

Von

K. Torkar und G. Stern

Aus dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. März 1971)

The Activity Coefficient of Aqueous Ba(N₃)₂-Solutions

The mean activity coefficient of aqueous solutions of barium azide has been measured by the emf between an Ag/Ag(N₃)-electrode and a two-phase Ba-amalgam electrode. For the saturated solution of Ba(N₃)₂, the value at 25° C is $f_{\pm} = 0.260 \pm 0.015$.

Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten wäßriger Bariumazidlösungen wurde die *EMK* zwischen einer Ag/Ag(N₃)-Elektrode und einer zweiphasigen Ba-Amalgamelektrode gemessen. Der mittlere Aktivitätskoeffizient einer gesätt. Ba(N₃)₂-Lösung beträgt bei 25° C $f_{\pm} = 0,260 \pm 0,015$.

Einleitung

Jede Berechnung der freien Lösungsenthalpie des Bariumazid-Monohydrates nach der Beziehung

$$-\Delta G_L = RT \ln L + RT \ln f_{\pm}^3$$

setzt neben der Kenntnis der Löslichkeit des Azids auch die Kenntnis des mittleren Aktivitätskoeffizienten bei gesättigter Lösung und einer bestimmten Temperatur voraus.

Die Löslichkeit von Ba(N₃)₂ in Wasser ist leicht bestimmbar, schwieriger ist es, geeignete Werte für den Aktivitätskoeffizienten experimentell zu erhalten.

Gray und Waddington¹ bedienen sich bei der Bestimmung der freien Lösungsenthalpie nach obiger Gleichung eines f_{\pm} -Wertes, der nach Van Rysselberghe und Eisenberg² berechnet wird. Die verwendete Beziehung, die nur für konzentrierte Lösungen von 1,1-Elektrolyten Gültigkeit hat, wurde

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

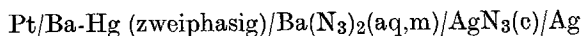
durch verschiedene Erweiterungen aus der *Debye—Hückelschen* Theorie abgeleitet. *Gray* und *Waddington* wendeten sie auf den 1,2-Elektrolyten Bariumazid an und erhielten so $f_{\pm} = 0,44$. Diesem Wert kommt, bedingt durch die Mängel dieses Verfahrens, nur die Bedeutung einer groben Näherung zu.

*Radl*³ verwendet bei seiner Berechnung der freien Lösungsenthalpie einen Aktivitätskoeffizienten, der von *Paill*⁴ aus Dampfdruckmessungen an einer gesättigten Bariumazidlösung errechnet worden war und dem ein Fehler von mindestens 20% anhaftet, nämlich $f_{\pm} = 0,345$. Weitere Angaben über Aktivitätskoeffizienten von Bariumazidlösungen liegen nicht vor.

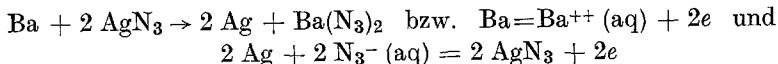
EMK-Messungen

Um zu möglichst zuverlässigen Werten für den Aktivitätskoeffizienten zu gelangen, wurden eingehende Untersuchungen unter Verwendung des genauesten Verfahrens, nämlich durch EMK-Messungen an einer geeigneten Zelle, angestellt.

Nach verschiedenen in der Literatur beschriebenen Arbeiten⁵⁻⁸ und eigenen Untersuchungen schien eine Zelle des Typs



mit der Zellreaktion



geeignet zu sein.

Experimenteller Teil

Ba(N₃)₂

Die Präparation des Bariumazides erfolgt nach³ durch direkte Umsetzung von Bariumhydroxid mit verd. wäßr. HN₃, Fällen des Salzes mit Aceton und Umkristallisieren aus wäßr. Lösung oberhalb 52° C. Es wurde durchwegs wasserfreies, über P₂O₅ getrocknetes Material verwendet. Die Lösungen wurden mit destill. Wasser zubereitet, das ein zweites Mal über Ba(OH)₂ destilliert worden war, wobei gereinigter, CO₂-freier Stickstoff durch den Apparat geleitet wurde.

Die Silber—Silberazidelektrode

Silberstäbe, die sehr sorgfältig mechanisch und elektrolytisch (durch Schalten als Kathode) gereinigt worden waren, wurden in einer elektrolytischen Zelle, die 0,1M-NaN₃-Lösung enthielt, als Anode geschaltet und ein Strom von 6 mA 34 Min. durchgeschickt. Der Strom wurde nach der zehnten und zweiundzwanzigsten Minute unterbrochen und der Silberstab 2 Min. als Kathode geschaltet.

Die Elektroden zeigten nach längerem Aufbewahren in der Dunkelheit, eingetaucht in 0,1M-NaN₃-Lösung, keine Veränderung ihres Potentials.

Das Potential aller eingesetzten Silber—Silberazidelektroden wurde auf folgende Weise kontrolliert:

Parallel zu dem zu untersuchenden System wurde die Zelle $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ($m = 0,1$, aq)/ NH_4NO_3 (aq. sat)/ NaN_3 (aq. $m = 0,1$)/ AgN_3/Ag geschaltet. In diese Kette wurde jede Elektrode vor jeder Messung eingefügt und ihr Potential festgehalten. Die Silber—Silberchloridelektrode, ähnlich der Silber—Silberazidelektrode, nur eben unter Verwendung von $0,1M\text{-KCl}$ -Lösung als Elektrolyt hergestellt, wurde während der Meßserie nicht ausgetauscht.

Bei allen verwendeten Lösungen wurde bidestilliertes Wasser und Merck-Reagentien der besten erreichbaren Qualität eingesetzt.

Bariumamalgam

Das Bariumamalgam wurde durch Elektrolyse einer gesätt. BaCl_2 -Lösung an einer Quecksilberkathode dargestellt. Das Quecksilber war vorher sorgfältig gereinigt worden. Der Elektrolyt bestand aus Bariumchlorid (Merck p. a.), gelöst in bidestill. Wasser. Die Lösung war mit einer dicken Schicht von Toluol bedeckt und ein Strom gereinigten Stickstoffes strich über die Toluolschicht durch das Elektrolysengefäß, um den Zutritt von Sauerstoff zu verhindern.

Als Anode dienten, ebenso wie als Stromzuleitung zur Kathode, Platindrähte. Zur dauernden Erneuerung der Oberfläche wurde diese von einem langsam laufenden Flügelrührer bewegt.

Durch die Elektrolysenzelle wurde bei 10 V ein Strom von etwa 1 A während 24 Stdn. durchgeleitet, wobei der Lösung des öfteren BaCl_2 zur Aufrechterhaltung der Sättigung zugesetzt werden mußte. Nach 24 Stdn. hatte sich ein vorwiegend körniges Produkt mit etwas flüssiger Phase gebildet. Dieses wurde durch oftmaliges Waschen mit bidestill. Wasser von Salzspuren befreit, mit Alkohol und Äther getrocknet und unter Paraffinöl aufbewahrt. Es wurde eine so große Menge davon auf einmal hergestellt, daß bei allen Versuchen dasselbe Amalgam verwendet werden konnte.

Die Zelle

Die Zelle ist in Abb. 1 dargestellt. Die ganze Zelle war in einem Thermostaten untergebracht, der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ\text{ C}$ garantierte.

Die Spannungsmessung

Die elektromotorischen Kräfte der Zelle wurden nach der *Poggendorfschen* Kompensationsmethode mit einem Beckman „Helipot“-Präzisionspotentiometer, Modell A, Widerstand $1\text{ k}\Omega$, gemessen. Als Nullpunktsindikator fungiert ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $0,4 \cdot 10^{-6}\text{ A}$ pro Skaltenteil. Eine *Mallory*-Zelle, deren Potential wieder regelmäßig durch Vergleich mit einem Westonelement kontrolliert wurde, diente als Bezugsэлеment.

Meßergebnisse

In Tab. 1 sind die Werte für die *EMK* bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zusammengestellt.

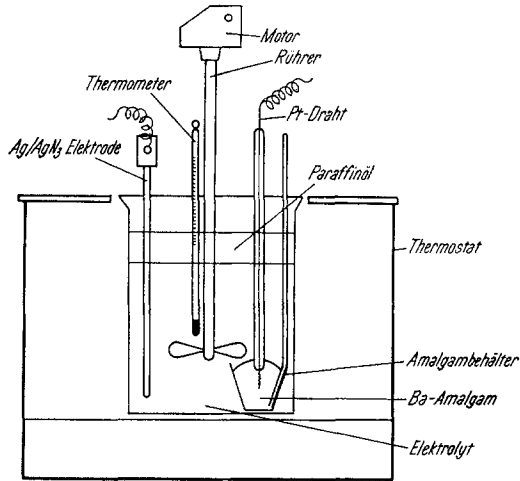


Abb. 1. Die Amalgamzelle

Tabelle 1. Abhängigkeit der *EMK* (in V) von Molalität und Temperatur t (°C)

Molalität, m	Temperatur t (°C)				
	15	20	25	30	35
0,01	2,0965	2,1005	2,1070	2,1103	2,1140
0,02	2,0770	2,0805	2,0870	2,0960	2,1040
0,04	2,0550	2,0605	2,0651	2,0715	2,0775
0,05	2,0510	2,0555	2,0594	2,0635	2,0670
0,06	2,0438	2,0460	2,0550	2,0630	2,0685
0,075	2,0385	2,0440	2,0452	2,0530	2,0575
0,08	2,0360	2,0420	2,0500	2,0545	2,0480
0,085	2,0325	2,0365	2,0406	2,0445	2,0480
0,1	2,0308	2,0315	2,0374	2,0425	2,0460
0,15	2,0170	2,0230	2,0293	2,0355	2,0415
0,2	2,0085	2,0125	2,0166	2,0210	2,0250
0,3	2,0005	2,0055	2,0100	2,0140	2,0195
0,4	1,9930	1,9985	2,0034	2,0085	2,0135
0,5	1,9865	1,9910	1,9960	2,0010	2,0060
0,6	1,9795	1,9845	1,9895	1,9940	1,9995
0,7	1,9720	1,9717	1,9813	1,9860	1,9905
0,8	1,9725	1,9723	1,9815	1,9865	1,9910

Diese Werte sind Mittelwerte aus je fünf Messungen. Die Streuung beträgt im Mittel ± 2 mV.

Für die *EMK* der Zelle

$\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{c})/\text{KCl} (0,1\text{M},\text{aq})/\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{sat. aq})/\text{NaN}_3 (0,1\text{M},\text{aq})/\text{AgN}_3(\text{c})/\text{Ag}$
wurden die in Tab. 2 dargestellten Werte gemessen.

Tabelle 2

$t, (^\circ\text{C})$	15	20	25	30	35
<i>EMK</i> (V)	0,0675	0,0700	0,0724	0,0746	0,0772

Die elektromotorischen Kräfte der einzelnen Silber—Silberazidelektroden stimmten innerhalb von $\pm 1,0$ mV überein.

Die angeführten Werte stehen mit denen von *Suzuki*⁶ in guter Übereinstimmung.

Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

Bei einer Zelle des verwendeten Typs ist bei 1,2-Elektrolyten der Zusammenhang zwischen Aktivitätskoeffizienten und *EMK* gegeben durch

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln 4 m^3 \cdot f_{\pm}^3 \quad (1)$$

Diese Gleichung ist nicht unmittelbar zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten brauchbar, da E^0 noch unbekannt ist.

E^0 wird durch Extrapolation auf die Molalität $m = 0$ ermittelt, wobei die Werte für f_{\pm} bei niedrigen Konzentrationen mittels der *Debye—Hückel*-Theorie errechnet werden.

Man verwendet dazu zweckmäßig eine Gleichung von der Form

$$-\log f_{\pm} = z_+ z_- A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - C \cdot I \quad (2)$$

$$I = \frac{1}{2} m \sum \nu_1 \cdot z_1^2$$

Durch Einsetzen in Gl. (1) erhält man

$$E = E^0 - \frac{R'T}{2F} \log 4 - \frac{3 R'T}{2F} \log m + \frac{3 R'T}{2F} z_+ z_- A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} -$$

$$- \frac{3 R'T}{3F} \cdot C \cdot I$$

$$R' = 2,3026 \cdot R$$

Durch eine Umformung ergibt sich

$$E^{0'} = E + \frac{R'T}{2F} \log 4 + \frac{3R'T}{2F} \log m - \frac{3R'T}{2F} z_+ z_- A \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = E^0 - \frac{3R'T}{2F} \cdot C \cdot I$$

Trägt man $E^{0'}$ als Funktion von I auf, so erhält man — die Gültigkeit des *Debye—Hückelschen* Gesetzes vorausgesetzt — eine Gerade mit der Steigung $\frac{3R'T}{2F}$ und dem Ordinatenabstand E^0 .

Für E^0 wurden die in Tab. 3 dargestellten Werte ermittelt.

Tabelle 3

t , (°C)	15	20	25	30	35
E^0 (V)	1,9307	1,9324	1,9358	1,9390	1,9414

Der mittlere Aktivitätskoeffizient f_{\pm} kann nun aus

$$-\log f_{\pm} = \frac{E - E^0 + \frac{R'T}{2F} \log 4 + \frac{3R'T}{2F} \log m}{\frac{3R'T}{2F}}$$

berechnet werden.

Tabelle 4. Abhängigkeit des f_{\pm} von Molalität und Temperatur

Molalität, m	Temperatur, t (°C)				
	15	20	25	30	35
0,01	0,734	0,746	0,740	0,795	0,826
0,02	0,620	0,632	0,623	0,573	0,531
0,04	0,560	0,536	0,549	0,535	0,517
0,05	0,502	0,489	0,502	0,524	0,538
0,06	0,504	0,529	0,476	0,443	0,432
0,075	0,475	0,441	0,491	0,458	0,456
0,08	0,476	0,436	0,406	0,414	0,396
0,085	0,482	0,475	0,489	0,502	0,510
0,1	0,428	0,460	0,451	0,449	0,466
0,15	0,413	0,384	0,371	0,358	0,341
0,2	0,390	0,372	0,387	0,389	0,386
0,3	0,322	0,305	0,306	0,310	0,296
0,4	0,296	0,275	0,272	0,267	0,258
0,5	0,282	0,269	0,264	0,259	0,249
0,6	0,283	0,266	0,261	0,258	0,244
0,7	0,297	0,319	0,276	0,271	0,262
0,8	0,256	0,275	0,241	0,234	0,227

Die mittleren Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Molalität einer gesätt. Bariumazidlösung beträgt bei 25° C 0,876³. Durch graphische Extrapolation auf diese Molalität wird bei 25° C gemäß Abb. 2 ein Aktivitätskoeffizient von $f_{\pm} = 0,26$ gefunden.

Bei den übrigen Temperaturen verlaufen die Kurven sehr ähnlich. Da die Werte unmittelbar aus der Tab. 4 abgelesen werden können,

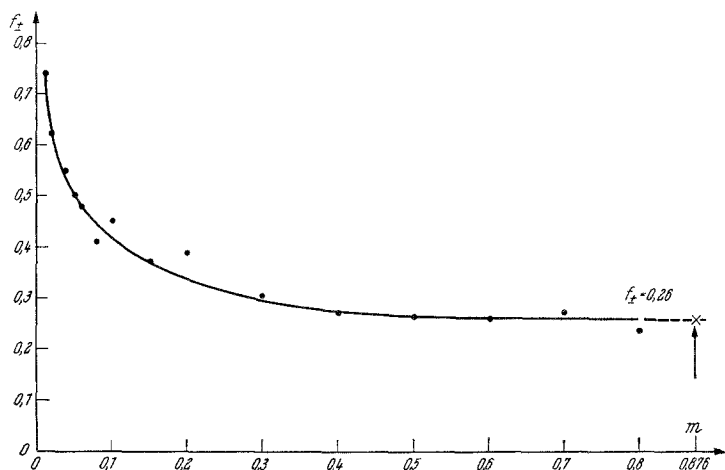


Abb. 2. Abhängigkeit des mittleren Aktivitätskoeffizienten von der Molalität bei 25° C

wurde auf eine graphische Darstellung des f_{\pm} -Verlaufes bei den übrigen Temperaturen verzichtet.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten von Salzen in wäßriger Lösung durch *EMK*-Messung ist ein sehr genaues Verfahren, da sich elektromotorische Kräfte bis auf 10^{-5} Volt messen lassen. Eine Beschränkung der Genauigkeit war bei den beschriebenen Messungen durch die Verwendung einer Amalgamzelle gegeben. Die große Reaktionsfähigkeit des Amalgams bedingt eine maximale Genauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ Volt. Dazu kommt, daß die Streuung der Werte mit zunehmender Verdünnung stark ansteigt. Da die E^0 -Werte durch Extrapolation gerade dieser Werte gewonnen werden, wirkt sich dieser Fehler auf alle f_{\pm} -Werte aus.

Mit der Möglichkeit von Phasenumwandlungen im Amalgam bei Änderung der Temperatur haben sich bereits *Tippetts* und *Newton*⁸ beschäftigt. Nach ihren Untersuchungen ist im Bereich von 15—35° C

keine, die *EMK* beeinflussende Änderung festzustellen. Auch die eigenen Untersuchungen lieferten keinen Anhaltspunkt für eine solche Umwandlung.

Ein weiterer wesentlicher Faktor für die Genauigkeit der Messungen ist die Silber—Silberazidelektrode. Sehr sorgfältig hergestellte Elektroden zeigen im Mittel eine Abweichung von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ V. Dazu kam bei den beschriebenen Versuchen noch der Umstand, daß die Elektroden nach relativ kurzen Reaktionszeiten Veränderungen aufweisen, die einen mehrmaligen Austausch von Elektroden während der Messungen erforderlich machte. Alle diese Umstände erklären, daß bei den gemessenen Potentialen Schwankungen von $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ V festgestellt wurden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Kontaktpotentiale lag weit unter der Meßgenauigkeit. Auch hatte die festgestellte Hydrolyse des Bariumazides keinen Einfluß auf die Meßergebnisse.

Aus den angegebenen Werten ergibt sich, gemessen an Absolutwerten der *EMK* von rund 2 V, ein relativer Fehler von 1⁰/₁₀₀. Für den Aktivitätskoeffizienten berechnet sich der relative Fehler zu 5,5%. Der Aktivitätskoeffizient einer bei 25° C gesättigten Bariumazidlösung beträgt somit:

$$f_{\pm} = 0,260 \pm 0,015$$

Literatur

- ¹ P. Gray und T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc. [London] A **235**, 106 (1956).
- ² P. v. Rysselberghe und S. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3030 (1939).
- ³ K. H. Radl, Dissertation, Techn. Hochschule Graz (1965); ferner
 - a) K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl, Mh. Chem. **96**, 932 (1965);
 - b) K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl, Mh. Chem. **97**, 313 (1966).
- ⁴ F. W. Paill, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Graz 1965.
- ⁵ A. C. Taylor und L. F. Nimms, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 202 (1938).
- ⁶ Shin Suzuki, J. Jap. Chem. Soc. **73**, 150, 153, 278 (1952); **74**, 296 (1953).
- ⁷ P. S. Danner, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2385 (1924).
- ⁸ E. A. Tippetts und R. F. Newton, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1675 (1934).