

Über die Druckabhängigkeit der Natriumazidzersetzung

Von

K. Torkar und A. Isenberg

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. April 1964)

Die thermische Zersetzung von NaN_3 erfolgt bevorzugt an der Oberfläche. Mit der Zersetzung ist ein Wachstum der metallischen Na-Keime an der Oberfläche verbunden. Es werden Störungen beschrieben, die durch die Verdampfung der Na-Keime hervorgerufen werden. Wird die Zersetzung unter Inertgasdruck vorgenommen, so kann die Verdampfung der Na-Keime nicht stattfinden und die Reaktion geht ohne Hinderung vor sich.

Grundlegende Untersuchungen verschiedener Autoren¹⁻⁴ über die Natriumazid-Zersetzung zeigen, daß das NaN_3 bezüglich seines Reaktionsverhaltens bei der thermischen Zersetzung eine besondere Stellung einnimmt. Die Ursachen hierfür sind verschiedener Art. Eine von diesen soll im folgenden betrachtet werden.

Bei der Zersetzung handelt es sich um eine Reaktion im festen Zustande, denn NaN_3 ist bei den üblichen Zersetzungstemperaturen (270 bis 360°C) noch nicht geschmolzen. Die Endprodukte der Zersetzung sind N_2 und metallisches Na.

Das NaN_3 ist im allgemeinen durch Fremd-Kationen und -Anionen verunreinigt, ebenso sind Gitterstörungen und Versetzungen im Kristall vorhanden. Diese Fehler bewirken, daß man Messungen, die an verschiedenen Präparaten durchgeführt werden, kaum vergleichen kann.

Als bedeutender Störfaktor muß die Oberfläche mit in die Betrachtungen einbezogen werden, da sie ebenfalls als irreversibler Gitterfehler

¹ W. E. Garner und D. J. B. Marke, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 657.

² N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A. **139**, 314 (1939).

³ P. Gray, T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc., A **235**, 106 (1956).

⁴ E. A. Secco, J. Physic. Chem. Solids, Vol. **24**, 469 (1963).

aufgefaßt werden kann und die Zersetzung des Natriumazides bevorzugt an der Oberfläche stattfindet bzw. beginnt.

Wird die Zersetzung in einer Vakuumapparatur durchgeführt, so spielt das Volumen derselben eine entscheidende Rolle. Dieser Effekt, der eine Funktion des durch die Zersetzung entstandenen Stickstoffdruckes in der Apparatur ist, wird als Druckabhängigkeit der Natriumazid-Zersetzung bezeichnet. Zur Untersuchung dieses Effektes wurde die Zersetzung des Natriumazides bei verschiedenen hoch vorgelegten Stickstoffdrucken durchgeführt.

Apparativer Teil

Die isotherme Zersetzung wurde in einer Apparatur vorgenommen, deren Anordnung die Abb. 1 wiedergibt.

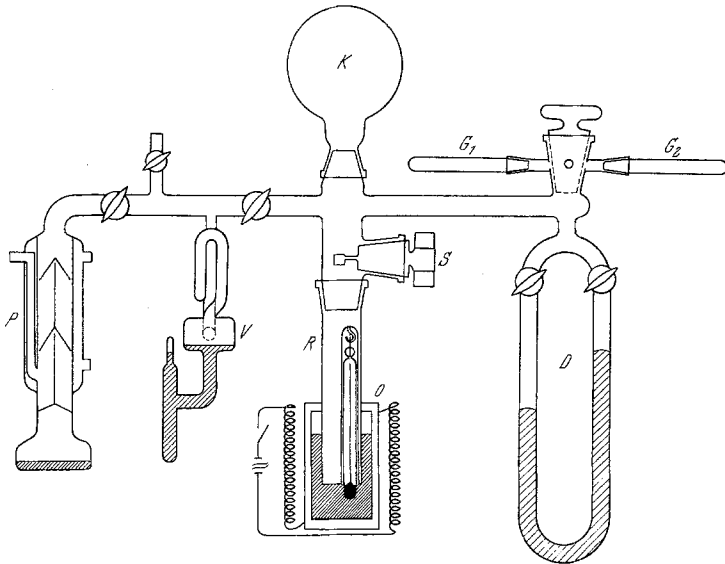


Abb. 1. Zersetzungsapparatur

Durch Drehen des Schließes *S* wird die Substanz aus dem Probenbecher auf den Boden des Reaktionsrohres *R* geworfen. Ein Thermometerschutzrohr ist in dieses eingeschmolzen und trägt durch eine Einhakvorrichtung ein Anschützthermometer, dessen Quecksilberkugel knapp unterhalb des Reaktionsrohres zu hängen kommt. Reaktionsrohr und Thermometer tauchen in ein Bad aus 100 g Zinn, welches eine hohe Wärmekapazität, verglichen mit der des Ofens *O*, besitzt. Die Temperatur des Ofens wird mit Hilfe eines Fallbügelreglers und dreier hintereinandergeschalteter Thermolemente geregelt. Die Thermolemente befinden sich an der Heizwicklung und registrieren schnell die Temperaturschwankungen. Durch Zu- und Abschalten eines Widerstandes, der parallel zum Regler angeordnet ist, werden die Regelschwingungen möglichst klein gehalten. Die Löt-

stellen der Thermolemente werden thermostatisiert. Mit dieser Anordnung gelingt es, die Temp. im Metallbad so konstant zu halten, daß ihre Schwankungen kleiner als $\pm 1/10^\circ\text{C}$ sind.

Im weiteren besteht die Apparatur aus einem Kolben *K*, der ausgewechselt werden kann, um das Apparatvolumen zu variieren, aus einem Manometer *D* mit einer Hochvakuumölfüllung und einer Quecksilberdiffusionspumpe *P*. Das erreichte Vakuum wird mit einem Vakoskop nach Leybold *V* überprüft. *G*₁ und *G*₂ sind abnehmbare Quarz- bzw. Pyrexglasrohre, in denen N_2 und CO_2 durch Zersetzung von NaN_3 bzw. Marmor in reinstem Zustand gewonnen werden können. Vor Beginn der Messungen wird die Apparatur mit Hilfe der Diffusionspumpe auf ca. $8 \cdot 10^{-4}$ Torr evakuiert und durch Spülung von Fremdgasresten befreit.

Experimenteller Teil

Für alle Untersuchungen wurde ein NaN_3 verwendet, das durch Umkristallisation von Merck- NaN_3 aus bidestilliertem Wasser und anschließende Reinigung über einen mit Na^+ beladenen Dowex-Austauscher (Dowex Chelating Resin A-1 in Na^+ -Form) gewonnen wurde. Das so präparierte NaN_3 wurde fein zerrieben und in einem Exsikkator im Dunkeln aufbewahrt.

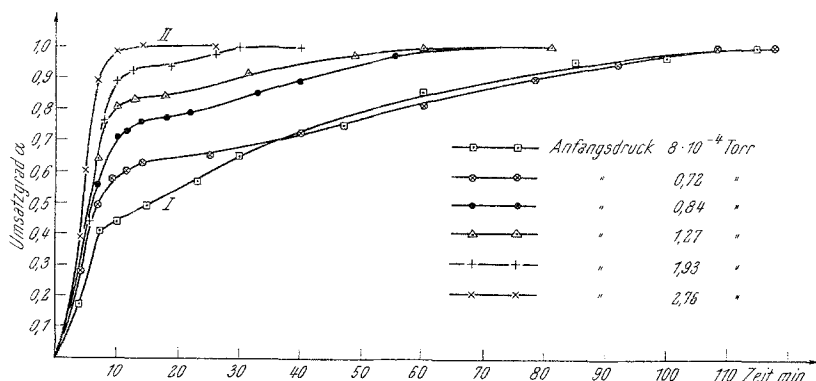


Abb. 2. Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit vom N_2 -Gasdruck bei 350°C

Die Zersetzungsversuche wurden isotherm durchgeführt. Damit das Präparat möglichst schnell auf die Zersetzungstemperatur gebracht wird, empfiehlt es sich, kleine Präparatmengen zu untersuchen. Es sollte bei der Zersetzung möglichst keine Anhäufung in der Reaktionszone vorliegen, damit alle Präparatanteile gleichen Bedingungen unterworfen sind. Bei unseren Versuchen wurden 10 mg NaN_3 zersetzt. Durch den Aufprall beim Abwerfen wird das Pulver gleichmäßig auf dem Boden des Reaktionsrohres verteilt.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wurde auf folgende Weise verfahren. Es wurde ein Apparatvolumen von 2000 cm^3 gewählt, so daß der Enddruck bei der Zersetzung von 10 mg NaN_3 ca. 1,5 Torr beträgt.

In der Abb. 2 wird die Druckabhängigkeit der Zersetzung bei 350°C unter den vorliegenden apparativen und präparativen Verhältnissen gezeigt.

Man sieht, daß bei der gewählten Temperatur und einem Anfangsdruck von ca. 10^{-3} Torr die Zersetzung sofort beginnt, jedoch nach einer gewissen Zeit stark abgebremst wird, und im Falle der Kurve I erst nach ca. 110 min beendet ist. Die anfängliche Zersetzungsbeschleunigung und anschließende Verzögerung wird immer wieder beobachtet, wenn die Zersetzung im Vak. durchgeführt wird, jedoch wurde dieser Effekt^{1, 4} bisher noch nicht zufriedenstellend interpretiert.

Bei Vorlegen eines Stickstoffdruckes von 2,8 Torr (Kurve II) verläuft die Zersetzung aber ungehindert bis zum Ende, und zwar in einer Zeit von nur 15 min. Bei der gewählten Temp. zersetzt sich das NaN_3 also erst über 2,8 Torr ohne Behinderung. Wählt man den Anfangsdruck niedriger, so wird die Zersetzung verzögert. Bei niedrigen Zersetzungstemperaturen reicht jedoch der Druck von 2,8 Torr nicht mehr aus, um die Zersetzung dieses Präparates ungehindert ablaufen zu lassen. Man muß in diesem Falle den Stickstoffdruck weiter erhöhen.

Versuche, bei denen anstelle von N_2 Krypton verwendet wurde, zeigten, daß der beobachtete Effekt von der Art des Inertgases unabhängig und nur eine Funktion des Druckes ist. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt, daß Zersetzungsstudien an NaN_3 unter Inertgasatmosphäre durchzuführen sind. Man muß jedoch darauf achten, daß bei Vorlage von größeren Mengen Inertgases dieses absolut rein ist, denn die Anwesenheit von O_2 , CO_2 und Wasserdampf in geringsten Mengen verfälschen das Ergebnis sehr, da sie mit dem entstehenden Natrium reagieren.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zersetzung des NaN_3 erfolgt wegen der großen Fehlstellendichte bevorzugt an der Oberfläche. Es bilden sich Natriumkeime, die immer mehr anwachsen und schließlich zusammenfließen. Wesentlich für die Zersetzung von NaN_3 ist die Anwesenheit der Grenzfläche Metall—Azid, da an dieser Elektronentransferprozesse stattfinden.

Wird NaN_3 im Hochvakuum zersetzt, so entsteht infolge der großen mittleren freien Weglänge der Natriumatome, die in der Größenordnung der Gefäßdimensionen liegt, ein Natriumspiegel an den kälteren Apparate-teilen. Das Na verdampft also von der Kristalloberfläche. Der Dampfdruck des Na ist bei dieser Temperatur relativ hoch (0,1 Torr bei 350°C). Verdampft das Metall sehr schnell, so kann sich keine Grenzfläche von metallischem Na gegen Azid ausbilden, wodurch der Elektronenübergangsprozeß gehindert wird. Durch die Anwesenheit von Inertgasen wird die freie Weglänge der Natriumatome so weit vermindert, daß der Verdampfungseffekt sehr stark in den Hintergrund gedrängt wird. Es wird also genug Metall am Kristall verbleiben und die Zersetzung ungehindert vor sich gehen. Natrium kann ebenfalls bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten durch Thermodiffusion vom Kristall wegwandern. Dieser Effekt ist jedoch sehr gering und hat nur dann einen Einfluß auf die Natriumazid-Zersetzung, wenn diese bei sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt wird, wo die Bildung der Keime sehr langsam vor sich geht.

Diskussion der Kurvenform

Das prinzipielle Zustandekommen des Kurventyps soll durch die Prinzipskizze Abb. 3 erklärt werden. Die Geraden *I*, *II*, *III* und *IV* stellen unabhängig von der Zersetzung die nach einer gewissen Zeit bei einem bestimmten Inertgasdruck P_1 , P_2 , P_3 , P_4 verdampfte Natriummenge dar.

Zeichnet man in das gleiche Diagramm die in der Zeit durch die Zersetzung gebildete Natriummenge ein, so schneidet diese Kurve, die der Zersetzungsdrukkurve äquivalent ist, jede Gerade in einem bestimm-

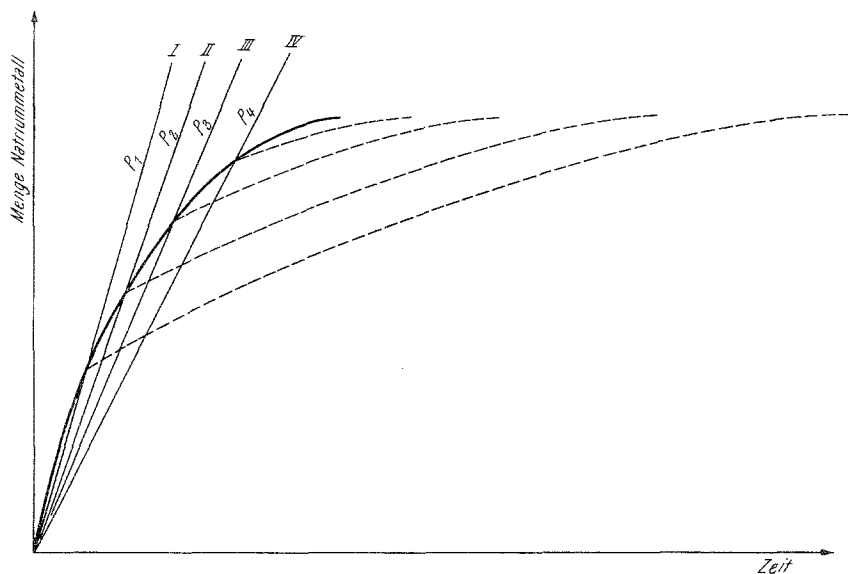


Abb. 3. Zur Deutung der Druckabhängigkeit der Natriumazidzersetzung

ten Punkt. An den Schnittpunkten ist die pro Zeiteinheit verdampfte Na-Menge gleich groß wie diejenige, welche durch die Zersetzung nachgeliefert wird. Außerdem wird an diesem Punkt der Kontakt zwischen metallischem Na und Azid unterbrochen, so daß der Elektronenübergang gehindert wird und dadurch die Zersetzung sehr verlangsamt ist. Die Form der Zersetzungskurven wird den strichlierten Kurven in Abb. 3 gleichen.

In Wirklichkeit sind *I*, *II*, *III*, *IV* keine Geraden, da sich im Laufe der Zersetzung der Druck ändert, prinzipiell bleibt jedoch dieses Modell bestehen.

Das Verdampfen der Keime muß also als die Hauptursache für die Zersetzungshemmung angesehen werden. Würde es nun gelingen, einen Kontakt Na— NaN_3 herzustellen, so müßte hierdurch eine starke Zersetzungsbeschleunigung bewirkt werden. *W. E. Garner* und *D. J. B. Marke*¹ führten dahingehende Versuche durch, indem sie NaN_3 in Na-Dampf

zersetzten, jedoch wurde in diesem Fall nur eine geringe beschleunigende Wirkung beobachtet.

Um die Notwendigkeit der Anwesenheit von metallischem Na und vor allem seinen Kontakt mit der Azidoberfläche zu beweisen, haben wir folgendes Experiment durchgeführt:

NaN_3 wurde in Gegenwart von N_2 unter einem Druck von 27 Torr bei 330°C zersetzt. Der gleiche Versuch wurde wiederholt, nur daß in den Zersetzungsstutzen vorher metallisches Na eingebracht wurde.

Nach Abwerfen des Präparates mußte sich dieses, da es wesentlich kälter war, augenblicklich mit metallischem Na überziehen. Es wurde

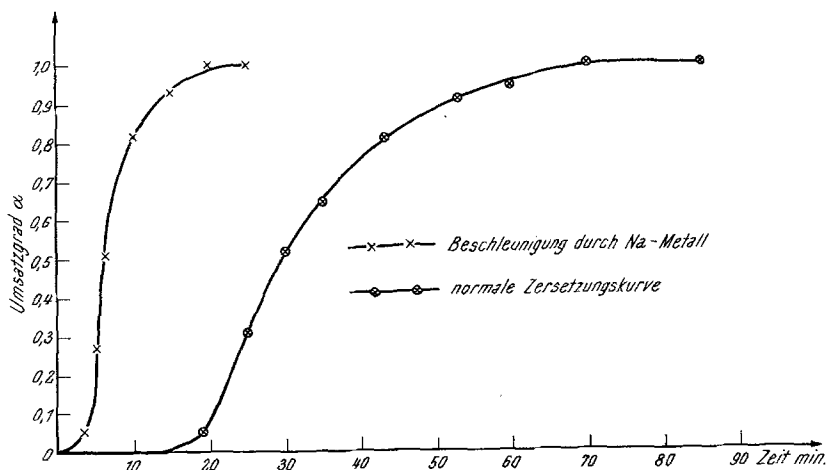


Abb. 4. Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Natriumazids von der Anwesenheit von Natriummetall bei 330°C und 27 Torr N_2 .

also auf diese Weise ein enger Kontakt von dem Metall zum Salz hergestellt. Der anwesende Stickstoffdruck verhindert das sofortige Abwandern des Na von der Azidoberfläche. Es zeigte sich mit außerordentlicher Deutlichkeit, daß ein katalytischer Effekt vorhanden ist. Der Beginn der Reaktion wird weit vorverlegt; s. Abb. 4.

Die Annahme, daß für die ungehinderte NaN_3 -Zersetzung die Ausbildung der Grenzfläche Metall—Azid nicht gestört werden darf, wird durch unsere Versuche belegt.

Die Störungen werden dadurch ausgeschlossen, daß die Zersetzung unter Stickstoffdruck durchgeführt wird und dadurch die Verdampfung des bei der Zersetzung entstehenden Na verhindert wird.

Die vorliegende Arbeit wurde gefördert von dem Office, Chief of Research and Development, US Department of the Army, durch ihr European Research Office.