

# Die wahren Molwärmen von Natriumazid

Von

**H. P. Fritzer** und **K. Torkar**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der  
Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1966)

Es wird über die Bestimmung der wahren Molwärmen von  $\text{NaN}_3$  im Bereich von  $250^\circ$  bis  $575^\circ$  K berichtet, die in einem adiabatischen Kalorimeter in reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt wurde. Die Auswertung der Messungen erfolgt nach einer neuen Methodik durch Vergleich der Wärmekapazitäten von  $\text{NaN}_3$  gegen Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) als Standard. Aus dem Temperaturverhalten der Molwärmen, das ähnlich ist dem der Alkalihalogenide, kann man auf vorherrschende *Schottky*-Fehlordnung schließen.

Measurements of true heat capacities of sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ) from  $250^\circ$  to  $575^\circ$  K performed in an adiabatic calorimeter in pure nitrogen atmosphere are described. The evaluation of the data is based on a new method comparing the heat capacities of  $\text{NaN}_3$  with those of corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) as standard substance. The temperature behaviour of the molal heat being similar to that of the alkali halides is leading to a predominant *Schottky* disorder in  $\text{NaN}_3$ .

## 1. Einleitung

Die Untersuchung der Molwärmen von Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) ist Teil eines Programmes dieses Institutes über thermodynamische Eigenschaften verschiedener anorganischer Azide.

*Satoh* und *Sagobe*<sup>1</sup> haben über Messungen der mittleren spezifischen Wärme von  $\text{NaN}_3$  zwischen  $273$  und  $373^\circ$  K nach der Mischungsmethode berichtet und haben  $0,2943 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$  erhalten, was einer mittleren Molwärme von  $19,08 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  entspricht. Es war den Autoren

---

<sup>1</sup> *S. Satoh* und *T. Sagobe*, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* [Tokyo] **38**, 174 (1941).

nicht möglich, die Messungen wegen der Zersetzlichkeit der Substanz bei höheren Temperaturen durchzuführen. Einige Messungen bei tiefen Temperaturen sind von *Zhuber-Okrog*<sup>2</sup> in diesem Laboratorium nach der Mischungsmethode durchgeführt worden und haben 19,0 (zwischen 273 und 298° K), 17,2 (zwischen 200 und 273° K) und 15,1 cal · grad<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup> (zwischen 78 und 278° K) ergeben.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der wahren Molwärmern im Temperaturbereich von 250—575° K. Besonderes Augenmerk wird auf den Bereich zwischen 273 und 303° K gelegt, weil hier Anzeichen für eine Gitterstrukturänderung vorliegen, wie *Miller* und *King*<sup>3</sup> festgestellt haben.

Aus dem Temperaturgang der Molwärmern sollen schließlich Informationen über den vorherrschenden Typus der Fehlordnung gewonnen werden.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Kalorimeter.

Für die Messungen wurde ein adiabatisches Kalorimeter verwendet, welches in Konstruktion, thermischen Eigenschaften und Wirkungsweise dem von *Nölting*<sup>4</sup> beschriebenen gleicht. Die Auswahl dieses Typs wurde aus folgenden Gründen getroffen:

- a) NaN<sub>3</sub> ist ein schlechter Wärmeleiter,
- b) Die Untersuchungen sollten in einem großen Temperaturbereich möglich sein,
- c) NaN<sub>3</sub> zersetzt sich in nichtdefinierter Gasatmosphäre und im Vak. in unkontrollierbarer Weise,
- d) Fehlordnungs- und Phasengleichgewichte stellen sich im Azidgitter langsam ein.

Einige Änderungen wurden angebracht, um u. a. auch Messungen bei Temperaturen unter 360° K durchführen zu können. Der äußere Mantel zur Abschirmung des adiabatischen Mantels<sup>4</sup> gegen die Umgebung (Raumtemp.) wurde mit einem gewundenen Kupferrohr versehen, das direkt mit dem Kühlkreislauf eines Kryostaten verbunden ist. Auf eine Heizwicklung im Kalorimeterkopf wurde verzichtet, hingegen wurde für alle übrigen Heizwicklungen und Thermolemente das Material „Thermocoax“ (Philips, 1 Ne I 10 und 2 AB Ac 10) verwendet<sup>5</sup>. Der Vakuumschluß des Kalorimeters wurde mit einer Pumpeinrichtung, einem Manometer, sowie einem Gaseinlaßventil verbunden, wodurch Versuche unter vermindertem Druck (10—40 Torr Reinstickstoff) möglich sind. Außerdem können geringe Veränderungen des NaN<sub>3</sub> durch Verfolgung des Druck—Temperatur-Verlaufes entdeckt werden (vgl. c, oben).

<sup>2</sup> G. W. *Zhuber-Okrog*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1961.

<sup>3</sup> B. S. *Miller* und G. J. *King*, J. Chem. Physics **39**, 2779 (1963).

<sup>4</sup> J. *Nölting*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 172 (1963).

<sup>5</sup> J. *Nölting*, priv. Mitt., März 1964.

## 2.2 Methodik

Das Kalorimeter arbeitet nach dem adiabatischen Prinzip, wobei der Substanz und deren Behälter während des gesamten Versuches eine konstante Wärmemenge zugeführt wird (kontinuierliches Verfahren). Bei konstanter Leistung wird die Zeit gemessen, während der ein bestimmter Temperaturanstieg im Kalorimeter erfolgt. Bei diesem Verfahren muß mit geringen Aufheizgeschwindigkeiten gearbeitet werden (maximal  $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ), weil bei den meisten Ionenkristallen die Einstellung der Wärme- und Gittergleichgewichte langsam erfolgt. Außerdem ist zur Aufrechterhaltung des adiabatischen Zustandes zwischen der Probe und der Umgebung ein großer experimenteller Aufwand notwendig.

Im allgemeinen werden bei Wärmekapazitätsuntersuchungen zwei Meßreihen durchgeführt, eine am Behälter (Leerkapazität) und eine am mit Substanz gefüllten Behälter. Die Korrekturen für den Wärmeaustausch bei adiabatischen Kalorimetern, die nach dem diskontinuierlichen Verfahren arbeiten, sind ausführlich von *West*<sup>6</sup> diskutiert worden. Beim kontinuierlichen Verfahren hat die übliche Methodik des Vergleiches von leerem zu vollem Behälter einige Nachteile. Diese sind teilweise durch die sehr voneinander verschiedenen elektrischen Energien bedingt, die wegen möglichst gleicher Aufheizgeschwindigkeit dem leeren, bzw. gefüllten Behälter zugeführt werden müssen, und teilweise durch umständliche Korrekturrechnungen für Wärmeverluste und Temperaturgradienten gegeben.

Die meisten dieser Nachteile konnten wir durch eine neue Methodik unter Verwendung einer Standardsubstanz vermeiden. Anstelle der Meßreihe mit dem leeren Behälter tritt eine andere, bei welcher der Behälter mit einer Substanz von genau bekannter Wärmekapazität gefüllt ist. Eine der empfohlenen Standardsubstanzen ist Aluminiumoxid (alpha-Korund), das leicht in sehr reiner Form erhalten werden kann. Die thermischen Eigenschaften des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind in Hinblick auf Standardisierungszwecke von *Furukawa*<sup>7</sup> untersucht worden. Ein weiterer Vorteil dieser Methodik ist, daß man den experimentellen Aufwand in erträglichen Grenzen halten kann.

## 2.3 Auswertung

Die dem Kalorimeter zugeführte elektrische Leistung  $N = U \cdot I$  ( $U$  = Spannung in V,  $I$  = Stromstärke in A) wird mit einem Kompensator in der üblichen Weise bestimmt. Die Temperaturänderung  $\Delta T$  wird als Widerstandsänderung  $\Delta R$  des Platinthermometers<sup>4</sup> gemessen, wobei bei unserem Kalorimeter einer diskreten Änderung von 0,5 Ohm eine Temperaturdifferenz von etwa  $3,5^\circ$  entspricht. Die zu dieser Temperaturerhöhung gehörende Zeitdifferenz  $\Delta t$  wird mit zwei wechselweise operierenden Zählwerken (Sodeco, Genf; 120 Impulse/Min., frequenzstabilisiert) registriert.

Die mittlere Aufheizgeschwindigkeit für die Meßreihen an  $\text{NaN}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug ca.  $0,4 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ , was einer Temperaturänderung von  $0,5 \text{ Ohm}$  in ca. 10 min entspricht. Die für die Auswertung der Messungen

<sup>6</sup> *E. D. West*, J. Res. NBS 67 A, 331 (1963).

<sup>7</sup> *G. T. Furukawa*, *T. B. Douglas*, *R. E. McCoskey* and *D. C. Ginnings*: J. Research NBS 57 A, 67 (1956).

verwendete Beziehung erhält man durch Gleichsetzen der Energie  $Q$  aus der Formel  $Q = f \cdot N \cdot \Delta t$  ( $f =$  Wärmeäquivalent) mit der Energie aus der Formel  $Q = W \cdot \Delta T$  ( $W =$  Wärmekapazität des Behälters und der Substanz bei der Temperatur  $T + \Delta T/2$ ).

Die Wärmekapazitäten beider Meßreihen wurden graphisch ausgeglichen und auf Temperaturdifferenzen von jeweils  $1^\circ$  umgerechnet. Durch Bildung der Differenzen der Wärmekapazität des Behälters mit  $\text{NaN}_3$  und der Kapazität des Behälters mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei gleichen Temperaturen fällt die Leerkapazität aus der Rechnung heraus. Bei den verbleibenden Werten werden die bekannten Molwärmern des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>7</sup> in Rechnung gestellt und die Einwaage des  $\text{NaN}_3$  auf das Mol bezogen. Die so erhaltenen Zahlen stellen die „beobachteten“ Molwärmern<sup>8</sup> dar.

### 2.4 Untersuchungssubstanzen

Das verwendete Natriumazid (Merck, Darmstadt) war für eine Durchschnittseigenschaft wie die Molwärme von genügender Reinheit. Das Präparat wurde sorgfältig gemahlen und 3 Stdn. bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Etwa 0,5 Mol wurden in den Behälter (aus Aluminium) eingewogen.

Das Aluminiumoxid (alpha-Korund) wurde durch mehrstündiges Glühen eines Äthylatbayerites<sup>9</sup> bei  $1200^\circ\text{C}$  hergestellt. Etwa 0,3 Mol waren für die Standardversuche notwendig.

## 3. Meßergebnisse

Aus praktischen Gründen wurde das gesamte Temperaturgebiet in drei Bereiche unterteilt, die sich aber überschneiden. In jedem Bereich wurden vier bis fünf Serien an  $\text{NaN}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei steigenden Temperaturen aufgenommen. Im Bereich von 250 bis  $329^\circ\text{K}$  war der äußere Mantel (vgl. 2.1) mit einem Kryostaten verbunden, dessen Temp. auf  $240^\circ\text{K}$  eingestellt war. Das Kalorimeter war mit reinem  $\text{N}_2$  zwischen 3 und 10 Torr gefüllt. Bei den Messungen in den Bereichen von  $320$  bis  $420^\circ\text{K}$  und von 410 bis  $580^\circ\text{K}$ , die bei 20 bis 40 Torr  $\text{N}_2$  durchgeführt wurden, war der äußere Mantel nicht mit dem Kühlkreislauf verbunden. Während der Messungen bei Temp. über  $520^\circ\text{K}$  wurde das Manometer ständig beobachtet, um die ersten Anzeichen einer thermischen Zersetzung des  $\text{NaN}_3$  entdecken zu können. Zeigte die Substanz Zersetzungserscheinungen, wurde der Versuch sofort abgebrochen und die Einwaage erneuert. Diese Messungen wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

In Tab. 1 sind die beobachteten Molwärmern des  $\text{NaN}_3$  zusammengestellt (vgl. 2.3).

Um die wahren Molwärmern bei abgerundeten Temperaturen zu erhalten, wurden die Werte von Tab. 1 in ein Diagramm mit großem Maßstab eingetragen und eine glatte Kurve gezeichnet. Die durch Interpolation erhaltenen Zahlen sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Im Gebiet von 250 bis  $380^\circ\text{K}$  lag die Reproduzierbarkeit bei etwa 0,3%, zwischen 380 und  $470^\circ\text{K}$  bei 0,5 und darüber bei 0,8%. Unter Berücksichti-

<sup>8</sup> G. T. Furukawa, M. L. Reilly and J. H. Piccirelli: J. Research NBS 68 A, 381 (1964).

<sup>9</sup> K. Torkar, H. Krischner und H. Biegler: Mh. Chem. 94, 110 (1963).

Tabelle 1. Wahre Molwärmen von Natriumazid,  $\text{NaN}_3$   
(Beobachtete Werte)

Temp., °K	Molwärme $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Temp., °K	Molwärme $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
249,5	16,96	413,3	20,48
253,5	17,08	416,8	20,57
257,5	17,14	420,8	20,53
261,0	17,22	424,6	20,67
264,7	17,38	428,3	20,74
268,5	17,45	432,2	20,77
272,3	17,50	436,0	20,89
276,0	17,60	439,0	20,77
279,8	17,65	443,7	20,77
283,5	17,87	447,5	20,89
287,3	18,00	451,2	20,96
291,3	18,05	455,2	21,14
295,0	18,05	459,0	21,18
298,7	18,10	462,8	21,14
302,5	18,20	466,5	21,31
306,2	18,31	470,4	21,28
310,0	18,47	474,2	21,28
313,8	18,57	478,2	21,35
317,7	18,62	482,0	21,35
321,5	18,73	485,7	21,43
325,0	18,80	489,7	21,43
328,0	18,91	493,3	21,43
332,0	19,01	497,2	21,57
336,0	19,09	501,0	21,50
339,6	19,20	504,7	21,60
342,9	19,30	508,7	21,67
347,0	19,37	512,5	21,67
350,5	19,39	516,3	21,64
354,5	19,51	520,2	21,67
358,0	19,57	523,9	21,75
362,0	19,67	527,8	21,82
365,5	19,75	531,6	21,79
369,0	19,85	535,4	21,85
372,8	19,87	539,1	21,85
376,9	19,96	543,1	21,79
380,0	20,02	546,9	21,96
384,0	20,12	550,6	21,89
388,0	20,20	554,4	21,96
391,3	20,28	558,4	21,92
394,8	20,32	562,1	21,96
399,0	20,41	566,1	22,04
403,6	20,50	569,6	22,04
408,4	20,45	573,6	21,99

gung systematischer Abweichungen, die vor allem durch das Kalorimeter, die Meethodik und die Eigenschaften des  $\text{NaN}_3$  (vgl. 2.1) bedingt sind, dürften die obigen Abweichungen zu verdoppeln sein.

Tabelle 2. Wahre Molwärmen von Natriumazid,  $\text{NaN}_3$   
(Interpolierte Werte)

Temp., °K	Molwärme, $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Temp., °K	Molwärme $\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
250	17,00	420	20,63
260	17,20	430	20,80
270	17,43	440	20,92
280	17,65	450	21,05
290	17,89	460	21,16
300	18,15	470	21,26
310	18,41	480	21,36
320	18,66	490	21,45
330	18,90	500	21,54
340	19,14	510	21,62
350	19,36	520	21,70
360	19,57	530	21,78
370	19,77	540	21,84
380	19,96	550	21,90
390	20,14	560	21,95
400	20,31	570	22,00
410	20,48	580	22,04

Im Bereich von 280 bis 300° K liegen die beobachteten Molwärmen außerhalb des mittleren systematischen Fehlers. Dieser thermische Effekt entspricht wahrscheinlich einer Umwandlungswärme des  $\text{NaN}_3$ . Die Enthalpie, die man durch Differenzbildung aus den beob. und wahren Molwärmen erhält, ist in der Größenordnung von 10 bis 20  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 4. Diskussion

Das Temperaturverhalten der wahren Molwärmen des  $\text{NaN}_3$  zeigt keine Besonderheiten und erinnert an das der Alkalihalogenide. Aus den Werten kann man den Schluß ziehen, daß sich  $\text{NaN}_3$  im Hinblick auf sein thermisches Verhalten als ein Ionenkristall mit vorwiegender *Schottky*-Fehlordnung erweist. Es fehlt der für *Frenkel*-Fehlordnung typische starke Anstieg der Molwärme, wie ihn etwa  $\text{AgBr}^{10}$  zeigt. Dieses Ergebnis stimmt mit Ionenleitfähigkeitsmessungen und Berechnungen von Fehlordnungsennergien überein, die von *Herzog*<sup>11</sup> in diesem Institut durchgeführt wurden, wonach  $\text{NaN}_3$  ein Pseudohalogenid mit dominierender *Schottky*-Fehlordnung darstellt.

Die Abweichung der Molwärmen zwischen 280 und 300° K ist möglicherweise einer Änderung der Gitterstruktur zuzuordnen. *King* und *Miller*<sup>3</sup> haben aus mikroskopischen und resonanzspektroskopischen Untersuchungen an  $\text{Mn}^{++}$ -dotierten Einkristallen des  $\text{NaN}_3$  eine scharfe und

<sup>10</sup> R. W. Christy und A. W. Lawson, J. Chem. Physics **19**, 517 (1951).

<sup>11</sup> G. W. Herzog, Dissertat., Technische Hochschule Graz, 1965.

reversible Umwandlung bei  $292 \pm 1^\circ \text{K}$  gefunden. Außerdem wurde röntgenographisch eine Symmetrieverminderung von hexagonal (über  $292^\circ \text{K}$ ) zu orthorhombisch (unter  $292^\circ \text{K}$ ) festgestellt. Die Autoren interpretieren ihre Ergebnisse als eine Änderung in der Orientierung des Azidionies im Gitter<sup>12</sup>. Aus unseren Messungen an polykristallinem Material kann man nur aussagen, daß es sich bei der Abweichung um keine ausgeprägte Strukturänderung handeln kann, weil keine scharfe Abweichung der Molwärmen zu beobachten ist. Wärmekapazitätsmessungen dieser Art können keine weiteren Informationen darüber liefern. Der Enthalpiewert hat nur größenordnungsmäßige Bedeutung.

Für Messungen bei Temperaturen über  $520^\circ \text{K}$  ist Vorsicht geboten. Das Manometer muß ständig beobachtet werden, da bei beginnender Azidzerersetzung der Versuch sofort gestoppt werden muß. Außerdem macht sich die Zersetzung durch große Abweichungen der beobachteten Molwärmen bemerkbar, weil wegen der schlechten Wärmeleitung des Azides die freiwerdende Reaktionswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann. Schließlich sind Messungen mit Mengen von 0,5 Mol bei Temperaturen über  $590^\circ \text{K}$  nicht zu empfehlen, weil im Falle einer Zersetzung in diesem Bereich der Versuch nicht so schnell gestoppt werden kann, daß großer Schaden vermieden wird.

Herrn Dr. *J. Nölting* vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen danken wir für apparative Verbesserungsvorschläge.

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

---

<sup>12</sup> *G. J. King*, priv. Mitt., Juli 1964.