

# Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 1. Mitt.:

Die formale Kinetik des Zerfalls von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen

Von

K. Torkar und H. T. Spath<sup>1</sup>

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
in Graz

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1967)

Es wird über die formale Kinetik der isothermen thermischen Zersetzung von wasserfrei präparierten  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen konstanter spezif. Oberfläche im Temperaturbereich von 120 bis 145° C berichtet. Nach Festlegung der experimentell-apparativen Bedingungen zur Aufnahme reproduzierbarer Druck—Zeit-(Umsatz  $\alpha$ —Zeit-)Kurven werden die die gesamte experimentelle Umsatzfunktion beschreibenden kinetischen Gleichungen diskutiert. Die Zersetzung setzt ohne „echte“ Induktionszeit ein, das Anfangsstadium des Zerfalls beschreibt ein  $t^4$ -Gesetz, der mittlere Übergangsbereich wird in erster Näherung durch die Gleichung von *Avrami—Erofejev* wiedergegeben und der letzte Teil der Umsatzkurve wird durch die Beziehung  $(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3 \cdot t + \text{const.}$  beschrieben. Ein diesen Funktionen zugrunde liegendes (vorläufiges) geometrisches Zerfallsmodell wird diskutiert.

The formal kinetics of the isothermal thermal decomposition of anhydrous  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  single crystals in the temperature range between 120 and 145° C are reported on. An experimental technique and equipment to record reproducible pressure—time and  $\alpha$ — $t$  curves, resp., is described and the kinetic equations governing the different stages of the decomposition are discussed. Decomposition starts without any true induction period, the initial stages of the pressure—time ( $\alpha$ — $t$ ) curve obey a  $t^4$ -law, the

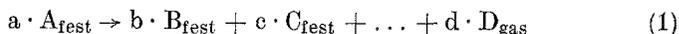
---

<sup>1</sup> Aus der Dissertation von H. T. Spath, Techn. Hochschule Graz, 1966.

sigmoid transition region may be approximated by the *Avrami—Erofeyev* equation and the last part is described by the equation  $(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3 \cdot t + \text{const.}$  A preliminary geometrical decomposition model based on these kinetic equations is discussed.

### 1. Einleitung

Ein wichtiger und häufig auftretender Typ einer Festkörperreaktion ist der thermische Zerfall eines Ionen- oder Molekülkristalls in eine oder mehrere stabile feste und eine gasförmige Komponente, entsprechend der summarischen Reaktionsgleichung:



Es ist naheliegend, für diesen Reaktionstyp eine erste Information über die Zerfallskinetik den Druck—Zeit-Funktionen isothermer Zersetzungen zu entnehmen und eine Klassifizierung in verschiedene Zerfallstypen je nach der speziellen Form dieser Umsatzkurven vorzunehmen, wie es an Hand charakteristischer Beispiele von *Garner*<sup>2</sup> durchgeführt wurde.

Zur mathematischen Beschreibung dieser Umsatzfunktionen und zur Festlegung der charakteristischen kinetischen Konstanten ist ein Modell für den Zerfallsmechanismus, insbesondere der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, zu erstellen. Dieses Zerfallsmodell läßt sich nur in den wenigsten Fällen aus der analytischen Form der Umsatzfunktionen allein ableiten. Fast immer sind eine Reihe weiterer Informationen, etwa aus Ionenleitfähigkeitsmessungen, Verfolgung des Zerfalls im Licht- oder Elektronenmikroskop, Strukturuntersuchungen, spektroskopischen Messungen, dem Einfluß einer Variation der Fehlordnung auf den Zersetzungsverlauf, analytischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte usw. notwendig, um zu einem Zerfallsmodell zu gelangen, das widerspruchsfrei an Hand der beobachteten Phänomene die aufeinanderfolgenden Einzelschritte, also den Zerfallsmechanismus und somit den Gesamteffekt als Umsatz—Zeit-Funktion zu beschreiben gestattet.

Ein charakteristisches Beispiel für den durch (1) beschriebenen Zerfallstyp ist die thermische Zersetzung von Bariumazid, die in mehreren Arbeiten beschrieben wurde<sup>3-6</sup>. Alle diese Arbeiten beschäftigen sich mit dem Studium des Zersetzungsverhaltens von *entwässertem* Bariumazid-

<sup>2</sup> *W. E. Garner*, in „Chem. of the Solid State“, Butterworths, London 1955, p. 232 ff.

<sup>3</sup> *E. Harvey*, Trans. Faraday Soc. **29**, 653 (1933).

<sup>4</sup> *A. Wischin*, Proc. Roy. Soc. **A 172**, 314 (1939).

<sup>5</sup> *J. G. N. Thomas* und *F. C. Tompkins*, Proc. Roy. Soc. **A 210**, 111 (1951).

<sup>6</sup> *W. E. Garner* und *L. E. Reeves*, Trans. Faraday Soc. **51**, 694 (1955).

*Monohydrat* in Form von Aggregaten, die die äußere Kristallgestalt der ursprünglichen Hydratkristalle beibehielten, oder in Form gepulverter Substanz mit bestimmter, nicht genau definierter Kornverteilung.

Von *Torkar, Krischner* und *Radl*<sup>7</sup> wurde eine Methode beschrieben, die es gestattet, Kristalle von *wasserfreiem* Bariumazid aus wäßriger Lösung bei Temperaturen über 52° C *direkt* zu erhalten und somit den Prozeß der Entwässerung zu umgehen, der naturgemäß einen gewaltsamen Eingriff in die Mikrostruktur der ursprünglichen Kristalle darstellt. Durch den Entwässerungsvorgang wird einerseits die innere Oberfläche der Kristalle stark vergrößert, andererseits ist die Bildung zusätzlicher Gitterstörungen unvermeidlich.

In der vorliegenden und den nachfolgenden Mitteilungen wird die thermische Zersetzungsreaktion von direkt wasserfrei präparierten Bariumazid-Einkristallen beschrieben. Die gegenüber den entwässerten Präparaten vorteilhafteren Eigenschaften dieser Einkristalle lassen besonders günstige Voraussetzungen für kinetische Untersuchungen erwarten. Da bei diesen Untersuchungen erstmals Bariumazid-Einkristalle verwendet wurden, die ohne den Umweg über die Entwässerung des Monohydrates hergestellt wurden, gelten die Resultate dieser Arbeit, vor allem was kinetische Aussagen betrifft, speziell für diesen Präparatetyp, und Analogien zu den bisherigen Arbeiten über Bariumazid, die, wie gesagt, ausschließlich mit entwässertem Monohydrat durchgeführt wurden, bestehen nur dort, wo die großen Unterschiede in der inneren Oberfläche, der Störstellendichte und der Gitterstruktur der beiden Substanztypen sich nicht wesentlich auf die beobachteten Effekte auswirken.

Zunächst werden die experimentellen Bedingungen diskutiert, unter denen sich Zersetzungsreaktionen reproduzierbar durchführen lassen. Zum Studium der Zerfallskinetik werden isotherme Zersetzungen zur Ermittlung der Umsatz—Zeit-Funktionen durchgeführt, der Zersetzungsvorgang im Lichtmikroskop verfolgt und die Ionenleitfähigkeiten an Einkristallen und gepreßten Pillen gemessen. Messungen der Ionenleitfähigkeit sollen vor allem entscheiden, ob der Zersetzungsprozeß diffusionskontrolliert ist oder nicht.

Weiters wird die Nitridbildung beim thermischen Zerfall von Bariumazid genauer untersucht und die Frage diskutiert, ob das Nitrid als sekundäres Reaktionsprodukt oder durch direkten Zerfall aus dem Azid entsteht. Messungen der Reaktionsenthalpie der Zerfallsreaktion, analytische und röntgenographische Bestimmung des Nitrides, Zersetzungen unter verschiedenen Gasatmosphären sowie Verfolgung der Nitridbildung in Abhängigkeit vom Umsatz sollen zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Der Gesamtkomplex dieser Untersuchungen soll zusammen mit korrespondierenden Literaturdaten ein Modell für den Mechanismus des thermischen Zerfalls von Bariumazid-Einkristallen und eine mathematische Beschreibung der gesamten Umsatz—Zeit-Funktion liefern.

<sup>7</sup> *K. Torkar, H. Krischner* und *K. H. Radl*, Mh. Chem. **97**, 313 (1966).

## 2. Experimentelles und Apparatives

### 2.1. Präparation

Die für sämtliche Zersetzungsversuche eingesetzten wasserfreien  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalle wurden nach zwei Methoden hergestellt. Die erste Methode besteht in der Kristallisation des Salzes aus wäßriger Lösung bei Temperaturen über  $52,5^\circ \text{C}$ <sup>7</sup>.

Durch verschieden rasches Abkühlen (einige Tage bis mehrere Wochen) einer bei  $95^\circ \text{C}$  gesätt. wäßrigen Lösung des Azides auf etwa  $55^\circ \text{C}$  erhält man gut ausgebildete, optisch klare Einkristalle jeder gewünschten Größe. Die monoklinen Kristalle sind plättchenförmig mit gut ausgebildeten (100)- und (001)-Flächen.

Die zweite Methode<sup>8</sup> geht von einer bei etwa  $130^\circ \text{C}$  mit  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  gesättigten Dimethylsulfoxidlösung aus, der etwas destill. Wasser zugegeben wird (5 bis 10 ml Wasser auf 200 ml *DMSO*). Nach etwa 24stdg. Abkühlung auf Raumtemp. fallen plättchenförmige Kristalle von äußerst gleichmäßiger Gestalt und Größe mit wiederum gut ausgebildeten (100)- und (001)-Flächen an. Anhaftende Mutterlauge wird mit *DMSO* ausgewaschen, welches selbst mit absol. Aceton, in dem  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  völlig unlöslich ist, entfernt wird. Die anfallenden Kristalle sind wiederum optisch klar und wegen ihrer Gleichmäßigkeit besonders für kinetische Untersuchungen geeignet.

### 2.2. Zersetzungsapparatur

Der Aufbau der Zersetzungsapparatur zur Registrierung der Druck—Zeit-Kurven ist der Abb. 1 zu entnehmen. Der mit A bezeichnete Teil der Glasapparatur ist fix montiert und enthält ein McLeod-Manometer B (Meßbereich  $10^{-4}$  bis 4 Torr), einen Anschlußstutzen C zur Quecksilberdiffusionspumpe sowie eine Verbindung zu einem Zersetzungsrohr D für  $\text{NaN}_3$  oder ein Gemenge von  $\text{MnO}_2/\text{KClO}_3$ , um in gewissen Fällen reinen  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  vorlegen zu können.  $V_1$  und  $V_2$  sind Kühlfallen ( $\text{CO}_2$ -Aceton). Der Dreiweghahn F ermöglicht den Abschluß der Apparatur von allen Zusatzteilen vor Beginn der eigentlichen Zersetzung. Teil A enthält ferner zwei eingeschmolzene Platindrähte G, die als Stromzuführung zum Aufschmelzen der mit einer geeigneten Lösung gefüllten Glasampullen H dienen, wenn eine Analyse des Reaktionsproduktes an die Zersetzung angeschlossen werden soll (siehe 4. Mitt.).

Über den Schliff  $K_1$  wird die Zersetzungs-kammer L mit dem Ausgleichsvolumen M und dem geheizten Rohr N an Teil A angeschlossen. Die Abdichtung erfolgt mittels Pizein oder Lithelen. Der Einwurf der Substanzprobe zum gewünschten Zeitpunkt erfolgt mittels der Einwurfvorrichtung O, die magnetisch betätigt wird. Das Aufheizen des Zersetzungsrohres N erfolgt mit einer über den Schliff  $K_2$  auf das Zersetzungsrohr aufgesetzten, gut gegen Wärmeabstrahlung isolierten Heizvorrichtung T durch den Dampf einer bei der gewünschten Temperatur siedenden Flüssigkeit. Die Temperatur im Zersetzungsrohr wird mit dem Thermometer S gemessen und kann bei dieser Anordnung auf  $\pm 0,2^\circ$  konstant gehalten werden. Kleine Temperaturkorrekturen erfolgen durch Variation des Druckes über der siedenden Flüssigkeit mittels eines an W angeschlossenem Wasserstrahlvakuum. Das Gesamtvolumen der Apparatur beträgt etwa  $1500 \text{ cm}^3$ .

<sup>8</sup> K. H. Radl, Dissertation Technische Hochschule Graz, 1965.

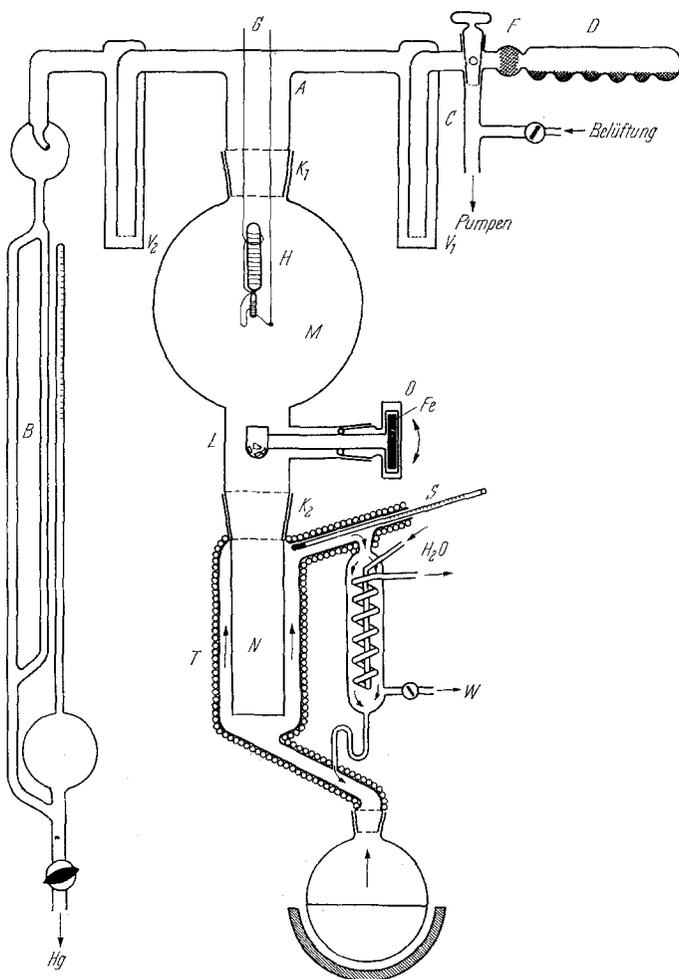


Abb. 1. Zersetzungsapparatur (Maßstab etwa 1:6)

### 2.3. Arbeitsmethodik und Reproduzierbarkeit

Um auswertbare Umsatz—Zeit-Kurven zu erhalten, müssen die experimentellen Bedingungen ermittelt werden, unter denen eine reproduzierbare Versuchsführung gewährleistet wird. Dazu ist in erster Linie notwendig, von seiten der Präparate her die geeignetsten Voraussetzungen für einwandfreie Reproduzierbarkeit festzulegen, also den Zustand der verwendeten Kristalle genau zu definieren. Der Verlauf der Zersetzungsreaktion, die, wie später noch ausführlich diskutiert wird, über diskrete Reaktionskeime erfolgt, hängt ganz entscheidend vom Fehl Ordnungsgrad der eingesetzten Kristalle ab, wobei unter Fehlordnung jede Abweichung von der idealen Struktur der Kristalle verstanden wird. Dabei ist vor allem auf größtmögliche Reinheit hinsichtlich bestimmter, durch die Präparation bedingter Fremdionen, wie Eisen, zu

achten. Durch mehrmaliges Umkristallisieren gelingt die Reinigung der Substanzen soweit, daß durch empfindlichste klassische Spurenreagentien ein Fremdionennachweis nicht mehr möglich ist. Korngrenzen und „dislocations“ sowie andere Gitterfehler, die den Zerfallsvorgang wesentlich beeinflussen, sollen bei den einzelnen Kristallen in etwa gleicher Konzentration und Verteilung vorliegen. Wesentlich ist weiters die Verwendung von Kristallen gleicher spezifischer Oberfläche für alle Zersetzungsversuche, um verschiedene Isothermen miteinander vergleichen zu können. Für unsere Untersuchungen wurden Kristalle mit einem Einzelgewicht von etwa 2 mg und Abmessungen von etwa  $3 \times 0,9 \times 0,2$  mm verwendet, die besonders ausgesucht wurden und derselben Präparationscharge entstammen. Diese Kristalle, die nur durch den Kristallisationsprozeß bedingte „natürliche“ Gitterstörungen aufweisen, eignen sich für kinetische Untersuchungen am besten, da sie das Reaktionsverhalten des gedachten „nearly perfect crystal“ am geeignetsten simulieren.

Ist die Voraussetzung definierter Präparate nach den erörterten Gesichtspunkten gegeben, so sind noch die experimentell-apparativen Bedingungen zu definieren, die eine reproduzierbare Versuchsführung sicherstellen. Zersetzungsversuche werden üblicherweise ausgehend von relativ hohen Vakua von etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Torr, also in einer sehr schlecht wärmeleitenden Umgebung vorgenommen. Da bei den in Frage kommenden Zersetzungstemperaturen (120 bis 145° C) Wärmeübertragung durch Strahlung eine untergeordnete Rolle spielt und der Wärmeübergang vom geheizten Rohr durch Wärmeleitung auf die schlecht leitenden Kristalle ebenfalls sehr ungünstig ist, ist der Temperaturzustand der Probe nach dem Einbringen ins Zersetzungsrohr nicht exakt zu definieren. Es dauert eine nicht genau bekannte Zeit (Größenordnung 10 bis 20 Min.), bis die Kristalle die konstante Reaktionstemperatur angenommen haben. Damit ist der Nullpunkt der Zeitählung, also der eigentliche Zerfallsbeginn, nicht genau festgelegt und somit eine kinetische Auswertung sehr unsicher, da die Zeit in den Anfangsstadien der Zersetzung mit einer hohen Potenz ( $\alpha = K \cdot t^4$ ) in die Umsatz—Zeit-Funktion eingeht. Noch kritischer wird dieser Zeitfehler bei der Zersetzung gepulverter Proben, deren einzelne Kriställchen in völlig willkürlicher Weise übereinander liegen, wodurch noch schlechtere Bedingungen für den Wärmeübergang bestehen.

Dieser Schwierigkeit wurde bei unseren Versuchen dadurch begegnet, daß ein gewisser Anfangsdruck von reinem N<sub>2</sub> vorgelegt wird. Bei einem Anfangsstickstoffdruck von etwa 0,1 Torr erfolgt die Erwärmung der Kristalle auf Reaktionstemp. durch Konvektion so rasch, daß der Reaktionsbeginn praktisch mit dem Einwurf der Probe in das vorgeheizte Reaktionsrohr zusammenfällt. Die vorgelegte Gasatmosphäre verhindert weiters bei genügend langsamer Reaktionsführung durch rasches Abführen der relativ großen Reaktionswärmen (siehe 4. Mitt.<sup>9</sup>) eine Selbsterwärmung der Probe.

Um den Vorteil einer Stickstoff- bzw einer anderen Inertgasatmosphäre ausnützen zu können, ist es notwendig zu prüfen, ob das vorgelegte Inertgas in irgendeiner Weise den Reaktionsablauf, im Falle vorgelegten Stickstoffs vor allem die Nitridbildung, beeinflußt. Dazu wurden bei einer mittleren Zersetzungstemp. (135° C) Isothermen unter wechselnden Anfangsdrucken zwischen 0,1 und 1 Torr N<sub>2</sub> und Krypton aufgenommen. Die resultierenden Druck—Zeit-Kurven zeigen eine so gute Übereinstimmung (Abb. 2), daß eine Beeinflussung der Reaktion, die natürlich vor allem in den Anfangsstadien der Zersetzung zu erwarten wäre, durch die Stickstoffatmosphäre nicht auf-

<sup>9</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 4. Mitt., Mh. Chem. 98 (1967), im Druck.

tritt. Da auch der Anteil des Azides, der in Nitrid übergeht (siehe 4. Mitt.<sup>9</sup>) durch vorgelegten  $N_2$  nicht geändert wird, ist der Vorteil dieser Maßnahme in jeder Hinsicht gerechtfertigt. Die Isothermen der Abb. 2 zeigen weiters die gute Reproduzierbarkeit bei dieser Versuchsführung.

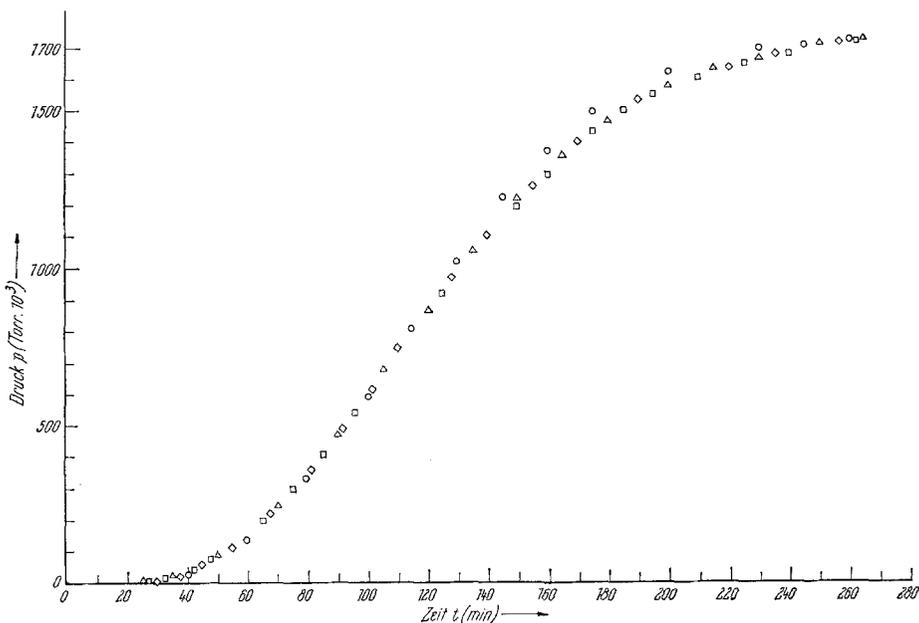


Abb. 2. Zersetzungskurven von  $Ba(N_3)_2$ -Einkristallen bei  $135^\circ C$  unter verschiedenen Anfangsdrücken von  $N_2$  und Kr (Reproduzierbarkeit)

- $p_{N_2} = 0,550$  Torr
- ◇  $p_{N_2} = 0,110$  Torr
- △  $p_{N_2} = 0,910$  Torr
- $p_{Kr} = 0,790$  Torr

Da die Genauigkeit der Druckmessung, vor allem im Anfangsstadium der Zersetzung, um so größer ist, je kleiner der bereits vorliegende Druck ist, empfiehlt es sich, Anfangsdrücke von nicht mehr als etwa 0,1 Torr zu wählen. Der Fehler der Druckmessung beträgt dann für den Zersetzungsbeginn etwa  $\pm 2\%$ .

#### 2.4. Isotherme Zersetzungen

Eine für jeden Versuch gleiche Zahl gleich großer Kristalle (gleiche spezifische Oberfläche, Einzelgewicht etwa 2 mg) wird in die Einwurfvorrichtung eingewogen (13 bis 15 mg). Nach Einstellung der gewünschten Temp. wird etwa 16 Stdn. unter Diffusionspumpenvakuum evakuiert, um sämtliches adsorptiv am Präparat und den Glaswandungen gebundenes Fremdgas zu entfernen. Vor Beginn der Zersetzung wird durch Zersetzen einer bestimmten Menge  $NaN_3$  der gewünschte Stickstoffanfangsdruck eingestellt, die Apparatur abgeschlossen und nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes die Substanz in das Reaktionsrohr geworfen. Die Ablesung des Druckes erfolgt

etwa alle 3 bis 5 Min. bis innerhalb einer Stunde keine Druckzunahme mehr festzustellen ist.

Eine Reduktion der Drucke auf eine Bezugstemperatur erübrigt sich, wenn man an Stelle der absoluten Drucke  $p(t, T)$  die relativen Umsätze  $\alpha$ , also die Verhältnisse von gemessenen Drucken  $p(t, T)$  zum gemessenen Enddruck  $p_e(T)$  unter Berücksichtigung des Anfangsdruckes für die Auswertung heranzieht. Dadurch lassen sich bei verschiedenen Zersetzungstemperaturen  $T$  aufgenommene Isothermen unmittelbar vergleichen.

Die Zersetzungen wurden im Temperaturintervall von 125 bis 145° C durchgeführt. Bei Temperaturen über 150° ist ein stationärer Zersetzungsverlauf nicht mehr sichergestellt, da die Reaktion so rasch abläuft, daß Selbst-erwärmung der Kristalle nicht zu vermeiden ist.

Für die Diskussion der formalen Zerfallskinetik aus den Druck—Zeit-Kurven muß gefordert werden, daß die Zerfallsreaktion bei allen Temperaturen vollständig verläuft, zu denselben Reaktionsprodukten führt und daß die Stickstoffentwicklung repräsentativ für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist. Die ersten beiden Voraussetzungen sind sicher erfüllt, wie später noch ausführlich dargelegt wird (siehe 4. Mitt.<sup>9</sup>) und ebenso die letztere, da Bildung und Zerfall von Azidradikalen,  $N_3^\circ$ , zu  $N_2$  den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Die Reaktionen, die zum Nitrid führen und eine kleine Menge Reststickstoff liefern, verlaufen so rasch, daß das Gesamtbild des Zersetzungsverlaufes sicher durch die Stickstoffentwicklung wiedergegeben wird.

### 3. Druck—Zeit-Funktionen

In Abb. 3 ist eine Isothermenschar für die thermische Zersetzung von  $Ba(N_3)_2$ -Einkristallen wiedergegeben. Die Umsatz—Zeit-Kurven ( $\alpha - t$ ) zeigen einen typischen S-förmigen Verlauf, der im allgemeinen für autokata-

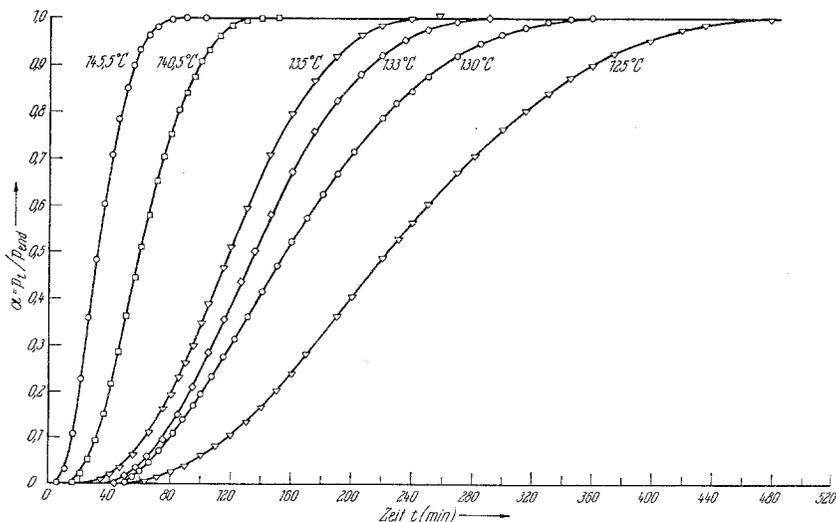


Abb. 3. Isothermenschar für die Zersetzung von  $Ba(N_3)_2$ -Einkristallen

lytische Reaktionen charakteristisch ist. Es ist daher naheliegend, den Kurvenverlauf durch eine Gleichung vom Typ

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_4 \cdot t + \text{const} \quad (2)$$

zu beschreiben. Tatsächlich gibt Gl. (2) den experimentellen Kurvenverlauf von  $\alpha = 0,05$  bis 1 gut wieder. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $K_4$  [Abb. 4 (4)] ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$E_4 = 32 \pm 3 \text{ kcal/Mol}$$

Gl. (2) ist aber nur von formaler Bedeutung, da sich daraus keine für ein Zerfallsmodell charakteristischen Schlüsse ableiten lassen.

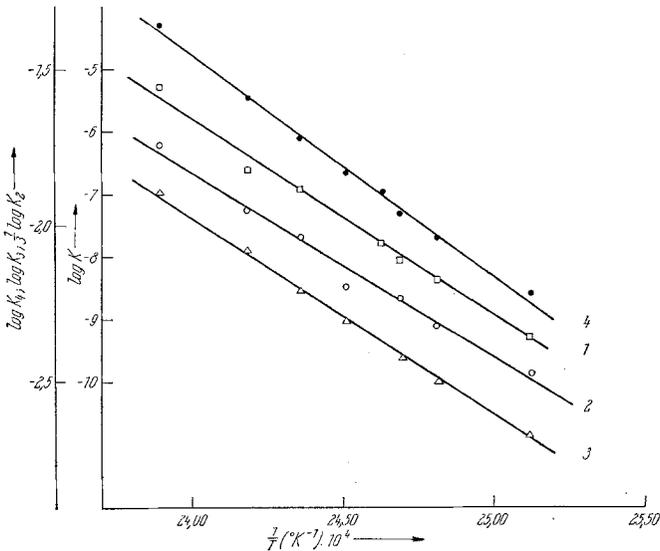


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $K_i$   
 $\log K_i = \log K_{i,0} - E_i/(2,3 \cdot R \cdot T)$

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| ① $\alpha = K \cdot t^4$                                       | $E = 141 \text{ kcal/Mol}$  |
| ② $\alpha = 1 - \exp(-K_2 \cdot t^2)$                          | $E_2 = 81 \text{ kcal/Mol}$ |
| ③ $(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3 \cdot t + \text{const.}$          | $E_3 = 28 \text{ kcal/Mol}$ |
| ④ $\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_4 \cdot t + \text{const.}$ | $E_4 = 32 \text{ kcal/Mol}$ |

Eine eingehendere mathematische Analyse der Umsatz—Zeit-Funktionen ergibt, daß der Anfangsteil der Zersetzungskurve („acceleration period“) bis zu einem Umsatz von  $\alpha \sim 0,1$  sehr gut durch die Gleichung

$$\alpha = K \cdot t^4 \quad (3)$$

beschrieben wird. Diese Beziehung kann einerseits durch eine graphische Darstellung von  $\log \alpha / \log t$  (Darstellung I), andererseits durch eine Darstellung  $\alpha^{1/4}/t$  (Darstellung II) im Gültigkeitsbereich von (3) geprüft werden. Beide

Darstellungen ergeben Geraden (Abb. 5 und 6) mit Anstiegen  $\operatorname{tg} \varphi = 4$  (I) bzw.  $\operatorname{tg} \vartheta = K^{1/4}$  (II). Der Unterschied der beiden Darstellungen ist folgender: die doppelt-logarithmische Auftragung gibt unmittelbar keinen Hinweis auf die

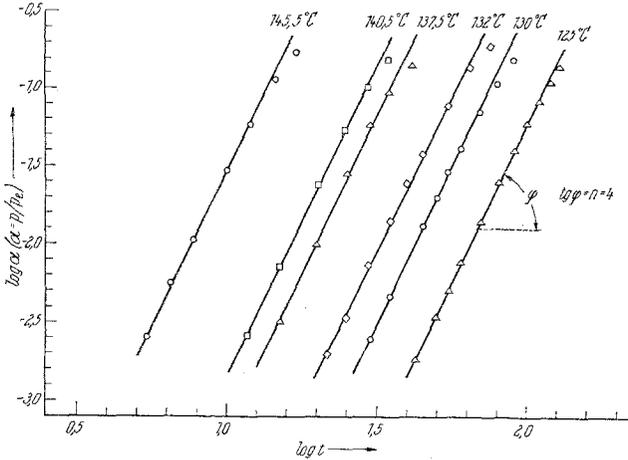


Abb. 5. Darstellung der Funktion  $\log \alpha = \log K + n \cdot \log t$  ( $\alpha \leq 0,1$ )

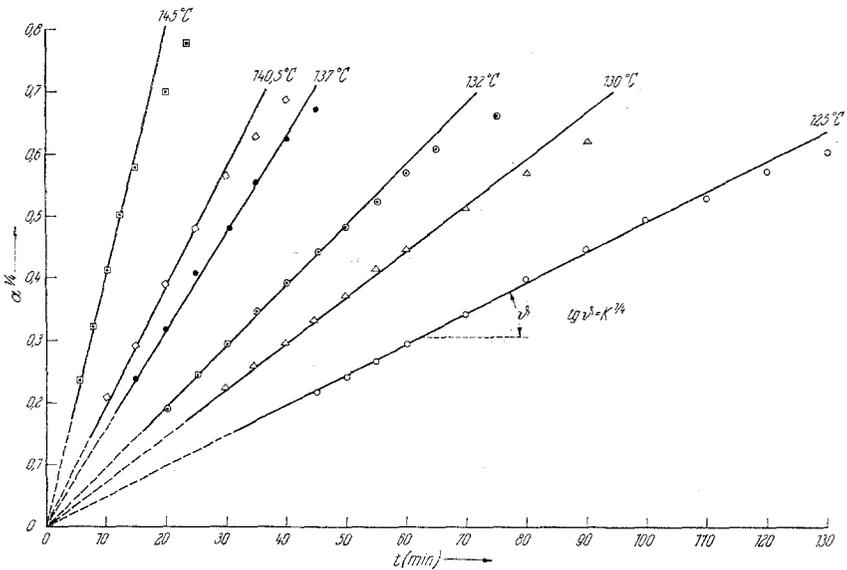


Abb. 6. Darstellung der Funktion  $\alpha^{1/4} = K^{1/4} \cdot t$  ( $\alpha \leq 0,1$ )

Dauer einer etwaigen echten Induktionsperiode  $t_0$ , während welcher laut Definition auch theoretisch keine Stickstoffentwicklung zu erwarten sein soll (Stadium vor dem eigentlichen Zersetzungsbeginn), es sei denn, man ersetzt in Gl. (3) die vom Versuchsbeginn an gezählte Zeit  $t$  durch  $(t - t_0)$  unter Variation der Induktionszeit  $t_0$ , bis die „beste“ Geradendarstellung resul-

tiert; die Darstellung (II) hingegen würde die Zeit  $t_0$  unmittelbar als Abzissenabschnitt ergeben.

Für den vorliegenden Fall ist keine „echte“ Induktionszeit vorhanden, da alle Geraden der Abb. 6 in den Zeitursprung einmünden. Daß, wie Abb. 3 zeigt, bei Zersetzungen bei tieferen Temperaturen während längerer Zeit kein meßbarer Druckanstieg registriert wird, liegt nur an der zu geringen Empfindlichkeit des McLeod-Manometers für kleine Druckdifferenzen. Für die praktische Auswertung bedeutet diese geringe Empfindlichkeit keine wesentliche Einschränkung.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $K$  (die Daten gelten für Kristalle mit einer spezif. Oberfläche  $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ )

Temp., (°C)	$\log K$ I	$\log K$ II	$\log K$ (I+II)/2
125	— 9,20	— 9,25	— 9,23
130	— 8,35	— 8,40	— 8,37
132	— 8,00	— 8,00	— 8,00
133	— 7,85	— 7,75	— 7,80
137,5	— 6,80	— 7,10	— 6,95
140,5	— 6,50	— 6,60	— 6,55
145,5	— 5,40	— 5,40	— 5,40

Die Geschwindigkeitskonstanten  $K$  (die detaillierte Form dieser Konstante wird später diskutiert) ergeben sich aus den Ordinatenabschnitten (I) bzw. den Anstiegen (II) der Geraden der Abb. 5 und 6. Sie sind in Tab. I für einige Temperaturen zusammengestellt. Die letzte Spalte gibt die Mittelwerte aus den beiden Darstellungen.

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $K$  [Abb. 4 (1)] ergibt sich eine Aktivierungsenergie von

$$E = 141 \pm 5 \text{ kcal/Mol,}$$

für den präexponentiellen Faktor  $K_0$  errechnet sich

$$K_0 = 10^{67,9 \pm 3,5} \text{ min}^{-4}.$$

(Die Werte wurden nach dem Ausgleichsverfahren von *Gauß* gewonnen). Der Verlauf der Zersetzungskurve von etwa  $\alpha = 0,1$  bis  $0,7$  wird einigermaßen befriedigend durch die Gleichung

$$\alpha = 1 - \exp(-K_2 \cdot t^3) \quad (4)$$

beschrieben. Abb. 7 gibt eine logarithmische Darstellung dieser Funktion wieder. Die Aktivierungsenergie  $E_2$  errechnet sich zu [Abb. 4 (2)]

$$E_2 = 81 \pm 4 \text{ kcal/Mol.}$$

Der letzte Teil der Zersetzungskurve, d. i. der Bereich von etwa  $\alpha = 0,5$  bis  $\alpha = 1$  wird durch die Gleichung

$$(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3 \cdot t + \text{const.} \quad (5)$$

beschrieben. Diese Gleichung entspricht formal dem von *Hüttig*<sup>10</sup> für die thermische Zersetzung von Carbonaten aufgefundenen Zerfallsgesetz. Abb. 8

<sup>10</sup> G. F. *Hüttig*, A. *Meller* und E. *Lehmann*, Z. physik. Chem. **B 19**, 1 (1932).

gibt wieder eine graphische Darstellung dieser Funktion. Die Aktivierungsenergie  $E_3$  beträgt [Abb. 4 (3)]

$$E_3 = 28 \pm 2 \text{ kcal/Mol,}$$

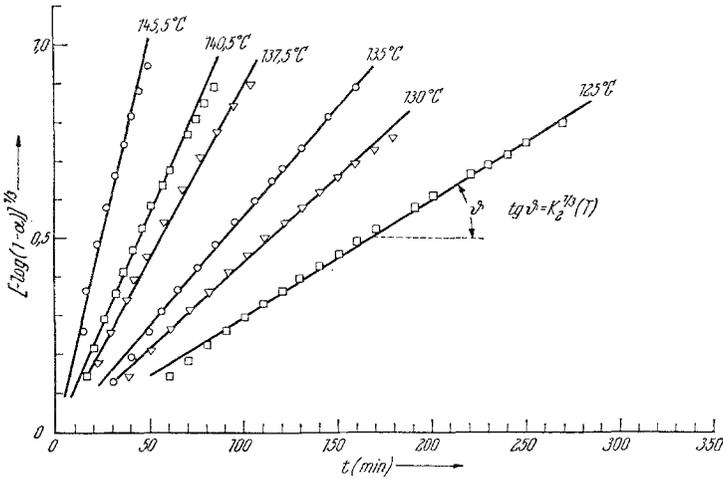


Abb. 7. Darstellung der Funktion  $[-\log(1-\alpha)]^{1/3} = K_2^{1/3} \cdot t$  (Avrami—Erofejev-Gleichung) ( $0,8 > \alpha > 0,1$ )

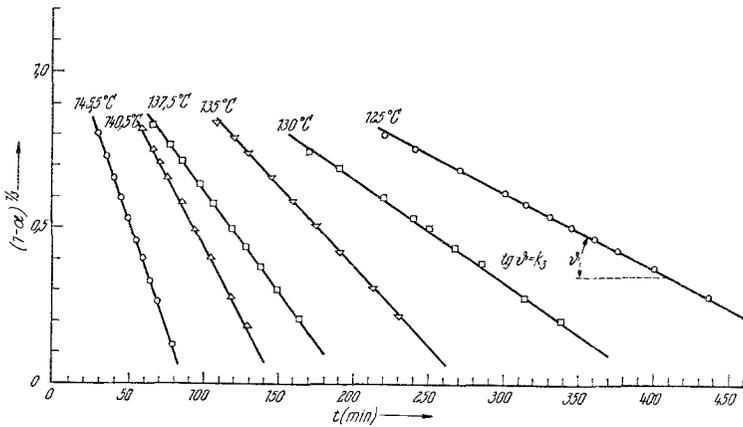


Abb. 8. Darstellung der Funktion  $(1-\alpha)^{1/3} = -K_3 \cdot t + \text{const.}$  ( $\alpha > 0,6$ )

der präexponentielle Faktor  $K_{3,0}$  ergibt sich zu

$$K_{3,0} = 10^{12,9} \pm 0,7 \text{ min}^{-1}.$$

#### 4. Erstes Zerfallsmodell

Die kinetischen Gleichungen (3), (4) und (5) geben einen ersten Hinweis für ein Zerfallsmodell. Der spezielle mathematische Charakter der Umsatz-

kurve  $\alpha = \alpha(t)$  ist nämlich durch folgende Eigenschaften der Gesetze für Keimbildung und Keimwachstum interpretierbar:

1. Es findet eine Bildung von diskreten Reaktionskeimen statistisch über den ganzen Kristall verteilt statt, wobei die Zahl  $N$  der wachsenden Keime nach einer Exponentialfunktion mit der Zeit  $t$  zunimmt:

$$N = N_0 \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (6)$$

$N_0$  bedeutet die Zahl der Stellen im Kristall pro Volumeneinheit, die auf Grund ihrer spezifischen Gitterstörung für eine Keimbildung in Frage kommen,  $k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung.

2. Die Reaktionskeime wachsen dreidimensional mit vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  in den drei Achsenrichtungen, also

$$x \sim y \sim z = k_2 \cdot t. \quad (7)$$

Das Volumen  $v$  eines zur Zeit  $s$  gebildeten Keimes beträgt zur Zeit  $t$

$$v(t) = f \cdot x \cdot y \cdot z = f \cdot k_2^3 (t - s)^3 \quad (8)$$

( $f$  ist ein Gestaltsfaktor).

Im Anfangsstadium der Zersetzung, also bei kleinen Zeiten  $t$ , braucht nach einer Entwicklung der Exponentialfunktion (6) nur der Term  $(1 - k_1 t \dots)$  berücksichtigt zu werden (geringe Keimbildungsgeschwindigkeit  $k_1$  vorausgesetzt) und man erhält für die Zahl  $N$  der Keime zur Zeit  $t$ :

$$N(t) = k_1 \cdot N_0 \cdot t \quad (9)$$

Solange die einzelnen diskreten Keime unabhängig voneinander wachsen, gilt für das zur Zeit  $t$  zersetzte Volumen  $V$ , bzw. nach Division durch das Anfangsvolumen  $V_0$  der Kristalle den Umsatz  $\alpha$  [unter Verwendung von (9)]:

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_0} = \frac{p(t)}{p_0} = \frac{f \cdot k_2^3}{V_0} \cdot \int_0^t (t-s)^3 (dN/dt) \cdot ds = \frac{f \cdot k_1 \cdot k_2^3 \cdot N_0}{4 V_0} \cdot t^4 = K \cdot t^4 \quad (10)$$

(vgl. auch *Jacobs* und *Tompkins*<sup>11</sup>). Dabei wird vorausgesetzt, daß der gemessene Druck  $p(t)$  dem zersetzten Volumen  $V(t)$  proportional ist.

3. Mit zunehmender Zersetzungsdauer ist ein unabhängiges Wachsen der einzelnen Reaktionszentren nicht mehr gegeben, es treten Überlappungen auf, die bei der mathematischen Beschreibung der Zersetzungsfunktion um so stärker ins Gewicht fallen, je weiter die Reaktion fort-

<sup>11</sup> *P. W. M. Jacobs* und *F. C. Tompkins*, in „Chem. of the Solid State“, Butterworths, London 1955, p. 184 ff.

schreitet. Für den Fall, daß die Keime völlig statistisch über das ganze Volumen verteilt sind, hat *Avrami*<sup>12, 13</sup> eine Gleichung abgeleitet, die sowohl das Überlappungsphänomen beschreibt als auch die Tatsache berücksichtigt, daß die wachsenden Keime einen gewissen Anteil der  $N_0$  möglichen Reaktionszentren einschließen und damit unwirksam machen:

$$\alpha = 1 - \exp \left[ -f \cdot k_1 \cdot k_2^3 \cdot N_0 / V_0 \cdot \int_0^t \exp(-k_1 \cdot s) (t-s)^3 \cdot ds \right] \quad (11)$$

Für große Zeiten  $t$  vereinfacht sich Gl. (11) zu dem als „*Avrami—Erofeyev*“-Gleichung bekannten Ausdruck (vgl. *Jacobs* und *Tompkins*<sup>11</sup>):

$$\alpha = 1 - \exp \left( \frac{-f \cdot N_0}{V_0} \cdot k_2^3 \cdot t^3 \right) = 1 - \exp(-K_2 \cdot t^3) \quad (12)$$

Aus (12) folgt, daß die Entstehung neuer Keime in diesem Stadium vernachlässigt wird.

4. Wenn die gesamte äußere Oberfläche eines Kristalls mit Keimen bedeckt ist, sind im Inneren noch unzersetzte Bereiche vorhanden, die von vielfächigen Reaktionszonen begrenzt werden. Das Vordringen dieser Reaktionsfronten mit konstanter Geschwindigkeit  $\text{const. } k_2$  in die in erster Näherung kugelförmig gedachten unzersetzten Bereiche kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\alpha = \frac{V_1 + f \cdot \sum_i r_i^3 - f \cdot \sum_i (r_i - \text{const. } k_2 \cdot t)^3}{V_1 + f \cdot \sum_i r_i^3} = 1 - \frac{i \cdot f \cdot (\bar{r} - \text{const. } k_2 t)^3}{V_0} \quad (13)$$

$V_1$  ist das vor Erreichen dieses Stadiums zersetzte Volumen,  $f$  ist ein Gestaltsfaktor,  $r_i$  sind die Radien der einzelnen unzersetzten Bereiche,  $f \cdot \sum_i r_i^3$  ist das Gesamtvolumen der unzersetzten Bereiche. Wenn man für die  $i$  unzersetzten Bereiche einen mittleren Radius  $\bar{r}$  einführt, vereinfacht sich die Gl. (13) zum Ausdruck auf der rechten Seite, der in etwas anderer Form geschrieben die Beziehung (5) ergibt.

#### 5. Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten

Die Bedeutung der experimentell aus den Gl. (3), (4) und (5) für die einzelnen Bereiche ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivie-

<sup>12</sup> *M. Avrami*, J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).

<sup>13</sup> *M. Avrami*, J. Chem. Phys. 8, 212 (1940).

rungsenergien ergibt sich nunmehr aus den detaillierten Gl. (10), (12) und (13):

$$K = \frac{f \cdot N_0 \cdot k_1 \cdot k_2^3}{4 V_0} \quad (14)$$

$$K_2 = \frac{f \cdot N_0 \cdot k_2^3}{V_0} \quad (15)$$

$$K_3 = \left( \frac{i \cdot f}{V_0} \right)^{1/3} \cdot \text{const.} \cdot k_2 \quad (16)$$

$k_1$  und  $k_2$  sind die absoluten Geschwindigkeitskonstanten für die Keimbildung und das eindimensionale Wachsen der Keime in jeder der drei Achsenrichtungen.

Aus (14) und (15) folgt für den Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien  $E$ ,  $E_1$  und  $E_2$ :

$$E = E_1 + E_2 = E_1 + 3 E_{2,i} \quad (17)$$

$E_1$  ist die Aktivierungsenergie für die Keimbildung und  $E_{2,i}$  die Aktivierungsenergie des eindimensionalen Keimwachstums, die zunächst als in allen Achsenrichtungen  $i$  gleich angenommen wird (der Beweis hierfür wird in der 2. Mitt.<sup>14</sup> erbracht). Die Zahlenwerte für  $E_1$  und  $E_{2,i}$  errechnen sich zu:

$$E_1 = 60 \pm 6 \text{ kcal/Mol} \quad E_{2,i} = 27 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$$

Die Aktivierungsenergie  $E_3$  [aus Gl. (5)] bezieht sich auf das Fortschreiten einer geschlossenen Reaktionsfront ins Innere von noch unzeretzten Bereichen und sollte demnach mit dem Wert für  $E_{2,i}$  übereinstimmen [vgl. Gl. (16)]. Diese Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen ist in der Tat gegeben ( $E_3 = 28 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$ ,  $E_{2,i} = 27 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$ ), so daß dieses vorläufige Zerfallsmodell eine gute Näherung darstellt (bezüglich einer genaueren Bestimmung der Aktivierungsenergien sei auf die 2. Mitt.<sup>14</sup> verwiesen).

## 6. Diskussion

Das im vorletzten Abschnitt diskutierte vorläufige Zerfallsmodell ergibt mit den Gl. (10), (12) und (13) eine theoretische Interpretation der experimentell zur kinetischen Beschreibung der einzelnen Zerfallsbereiche gefundenen Beziehungen (3), (4) und (5). Dabei wird der erste und letzte Teil der Umsatzkurve durch die Gl. (3) und (10) bzw. (5) und (13) gut

<sup>14</sup> K. Torkar und H. T. Spath, Mh. Chem. 98, 1712 (1967).

wiedergegeben, während der Mittelteil der Kurve, der dem Überlappungsstadium der einzelnen Keime entspricht, durch Gl. (4) bzw. (12) nur näherungsweise beschrieben wird (vgl. die graphischen Darstellungen in Abb. 5, 6, 7 und 8).

Dieses erste Zerfallsmodell bedarf daher noch einer Modifikation, die in erster Linie den mittleren Teil des Zersetzungsvorganges betreffen wird. Die der Ableitung von Gl. (12) zugrunde liegende Annahme einer über das ganze Kristallvolumen regellos verteilten Keimbildung entspricht offenbar nicht den wahren Verhältnissen. Aus den Umsatz—Zeit-Kurven läßt sich also nicht eindeutig ableiten, ob die Bildung der Zersetzungskeime über das ganze Volumen verteilt erfolgt oder ob die äußere Oberfläche bevorzugt oder ausschließlich Ort der Keimbildung ist. Im letzteren Fall kann Gl. (12) den mittleren Teil der Umsatzkurve nur dann annähernd richtig beschreiben, wenn der Unterschied zwischen Oberflächen- und Volumskeimen nicht bedeutend ist, also entweder bei sehr kleinen Kristallen (Pulvern) oder bei größeren Umsätzen. Auch die Geometrie der wachsenden Keime, die bisher als etwa kugelförmig angenommen wurden, wird eine Rolle bei der exakten mathematischen Beschreibung der Umsatzfunktion spielen. Eine eindeutige Aussage darüber, wie die Keimbildung erfolgt und welche geometrische Form die wachsenden Keime haben, wird in der folgenden Mitteilung<sup>14</sup>, die die Verfolgung des Zersetzungsvorganges unter dem Lichtmikroskop zum Inhalt hat, getroffen werden.

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