

Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 4. Mitt.¹:

Nitridbildung bei der thermischen Zersetzung von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

Von

K. Torkar und **H. T. Spath**²

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1967)

Beim thermischen Zerfall von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen gehen unabhängig von den experimentellen Bedingungen (Einwaage, Temperatur, Gasatmosphäre) stets 70 bis 73% (bei Pulvern 75%) des Azides in Bariumnitrid, Ba_3N_2 , über, der Rest in metall. Barium. Die Nitridbildung wird durch Messung der Zerfallswärme (DDK-Methode), aus der Druckbilanz, analytisch und röntgenographisch bewiesen. Die Nitridbildung setzt unmittelbar mit Zersetzungsbeginn ein und die Nitridmenge liegt bei kleinen Umsätzen sogar über dem konstanten Endwert. Bei den vorliegenden exper. Bedingungen (Temperaturen unter 150°C) findet keine Sekundärreaktion von primär gebildetem Ba mit N_2 im elektronischen Grundzustand statt, sondern die Nitridbildung erfolgt an der Zerfallsgrenzfläche unmittelbar im Anschluß an den eigentlichen Zersetzungs Vorgang. Das konstante Verhältnis von Ba_3N_2 : Ba wird durch Annahme der instabilen Zwischenverbindung Ba_2N_2 , die im gefundenen Verhältnis in Ba und Ba_3N_2 weiterzerfällt, erklärt. Die Verbindung Ba_2N_2 entsteht durch Reaktion von elektronisch angeregtem N_2^* (aus der Rekombinationsreaktion zweier Azidradikale N_3^0) mit Ba_2 -Aggregaten an der Zerfallsgrenzfläche. Letztere Reaktion erklärt gleichzeitig das Nichtauftreten der von *Audubert* beim thermischen Zerfall von Alkali- und Schwermetallaziden gefundenen UV-Strahlung im Fall der Erdalkaliazide.

¹ 3. Mitt.: *K. Torkar* und *H. T. Spath*, Mh. Chem. **98**, 1733 (1967).

² Aus der Dissertation von *H. T. Spath*, Techn. Hochsch. Graz, 1966.

Independent of the experimental conditions (temperature, weight-in, gas atmosphere) there are always forming 70 to 73 percent of bariumnitride, Ba_3N_2 , during thermal decomposition of $Ba(N_3)_2$ single crystals (in the case of ground material 75 percent), the rest transforms into metallic barium. Nitride formation has been proved from the pressure balance, analytically, by X-ray studies and by measuring the heat of reaction (*DDK*-method). Nitride formation starts immediately at the beginning of the decomposition and the amount of nitride in this stage even exceeds the constant final value. Within the experimental conditions of decomposition (temperatures below $150^\circ C$) no secondary reaction occurs between N_2 in its electronic ground state (present in the apparatus) and metallic barium to nitride and therefore nitride formation must be connected immediately to the decomposition process. The constant ratio of Ba_3N_2 to Ba (3 : 1) can be explained by suggesting an instable intermediary compound Ba_2N_2 which decomposes into Ba and Ba_3N_2 in the ratio given above. Ba_2N_2 forms at the interface by a reaction between activated N_2^* (arising from the recombination of two N_3^0 radicals) and Ba_2 -aggregates. Deactivation of activated N_2^* by the above reaction explains that the UV radiation found by *Audubert* during the thermal decomposition of alkaline- and heavy metal azides is only very weak in the case of alkaline earth azides.

1. Einleitung

Es wurde im Laufe der bisherigen Diskussion des thermischen Bariumazidzerfalls^{3, 4} schon auf die Bildung des Bariumnitrides als wesentliches Reaktionsprodukt hingewiesen. Die Nitridbildung soll nun eingehender behandelt werden.

Zunächst betrachten wir den thermochemischen Aspekt des Bariumazidzerfalls. In Tab. 1 sind die wichtigsten Daten zusammengestellt.

Tabelle 1

	ΔH_f° (kcal/Mol)	$S^\circ(CI)$	$\Delta S_f^\circ(CI)$
$Ba(N_3)_2$	— 3,02 ⁵	37,5 ⁵	— 115,78
Ba_3N_2	— 86,9 ⁶	34,4 ⁷	— 59,36
Ba	∅	16,0 ⁶	
N_2	∅	45,76 ⁶	

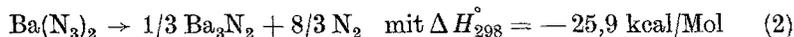
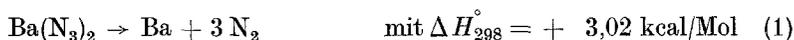
Die thermochemischen Daten zeigen, daß bei thermischen Zerfall von $Ba(N_3)_2$ prinzipiell zwei Reaktionswege denkbar sind:

³ K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 1696 (1967).

⁴ K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt.: Mh. Chem. **98**, 1712 (1967).

⁵ K. H. Radl, Dissertation, Techn. Hochsch. Graz, 1965.

⁶ Selected Values of Chem. Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards, Circular 500 — Part I (1961).



Die freien Reaktionsenthalpien ΔG_{298}° für die beiden Zerfallstypen (1) bzw. (2) betragen:

$$\Delta G_{298}^\circ = - 31,5 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (1)}]$$

$$\Delta G_{298}^\circ = - 54,4 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (2)}].$$

Nach der 1. Ullrichschen Näherung

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ \quad (3)$$

ergibt sich für die ΔG_T° -Werte bei der Zersetzungstemperatur (z. B. 130° C):

$$\Delta G_{403}^\circ = - 43,5 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (1)}]$$

$$\Delta G_{403}^\circ = - 69,7 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (2)}].$$

Die ΔG -Werte beim Zerfallsdruck $p \simeq 10^{-3}$ Atm.* ergeben sich aus der Gleichung

$$\Delta G_{T,p} = - R \cdot T \cdot \ln(K/K') = \Delta G_T^\circ + R \cdot T \cdot \ln(p_{\text{N}_2}^n) \quad (4)$$

[$n = 3$ für (1), $n = 8/3$ für (2)]:

$$\Delta G_{298,p} = - 43,8 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (1)}]$$

$$\Delta G_{403,p} = - 60,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta G_{298,p} = - 65,3 \text{ kcal/Mol} \quad [\text{für (2)}].$$

$$\Delta G_{403,p} = - 84,4 \text{ kcal/Mol}$$

Vom thermochemischen Standpunkt aus (ΔG) müßte man also erwarten, daß der Zerfall von Bariumazid praktisch ausschließlich nach Gl. (2), also unter Nitridbildung, verläuft. In den bisherigen Arbeiten, die sich mit dem thermischen Zerfall dieses Azides befaßten, wurde jedoch — bis auf eine Ausnahme (*Günther, Andreev* und *Ringbom*⁸) — die Möglichkeit der Nitridbildung nicht diskutiert bzw. nur als unbedeutende Nebenreaktion abgetan.

Die Tatsache, daß nicht ausschließlich Nitrid gebildet wird, wie die ΔG -Werte erwarten lassen, gibt einen ersten Hinweis dafür, daß die Nitridbildung nicht unmittelbar einem primären Reaktionsschritt, son-

* Die Zersetzungsreaktionen können praktisch als bei konstantem Druck ablaufend betrachtet werden.

⁷ K. K. Kelley, Bl. Bur. Mines. No. 407 (1937), 30.

⁸ P. Günther, K. Andreev und A. Ringbom, Z. Elektrochem. 36, 211 (1930).

dern einer Folgereaktion entstammt. Daß es sich bei der Nitridbildung jedoch nicht, wie in der Literatur gelegentlich vermutet, um eine Reaktion zwischen primär gebildetem Ba und im Reaktionsraum vorhandenem Stickstoff im *Grundzustand* handeln kann, konnte durch die im folgenden beschriebenen Versuche bewiesen werden. Die Nitridbildung stellt demnach ein vom Beginn der Zersetzung an wesentliches Charakteristikum des Bariumazidzerfalls dar.

2. Experimentelle Beweise für die Nitridbildung

a) Reaktionswärme des Bariumazidzerfalls

Ein wesentlicher Beweis dafür, daß die Nitridbildung in starkem Ausmaße das Zersetzungsverhalten bestimmt, ist der stark exotherme Verlauf der Zerfallsreaktion. Ein Zerfall in metallisches Ba und Stickstoff nach Gl. (1) würde einem endothermen Prozeß entsprechen. Die experimentell mit der Methode der Dynamischen Differenzkalorimetrie (*DDK*) ermittelten Reaktionswärmen zeigen jedoch, daß der Zerfall nicht ausschließlich zum Nitrid führen kann, sondern ein bestimmter Anteil des Azides nach dem Zerfall in Form von metallischem Barium vorliegen muß.

Die *DDK* besteht für das vorliegende Problem im Prinzip darin, die Zerfallsreaktion in einem kleinen Silbertiegel ablaufen zu lassen, der über einen Nickelbügel mit einem zweiten Silbertiegel verbunden ist, in dem sich als Vergleichssubstanz KNO_3 mit einer genau bekannten Umwandlungswärme im Temperaturbereich der Zersetzung befindet ($\Delta H_{u, 401} = +1,4$ kcal/Mol). Das Tiegelssystem Silber—Nickel dient gleichzeitig als Thermoelement zur Messung der Temperatur bzw. der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Tiegeln, wenn in einem eine Reaktion bzw. Umwandlung stattfindet. Die Zersetzungsreaktion wurde im Vakuum bzw. in Stickstoffatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa 3—5°/min durchgeführt. Die bei der Umwandlung bzw. Zersetzung umgesetzte Wärme wird auf das Tiegelssystem übertragen und als Temperaturdifferenz ΔT registriert (Abb. 1). Die Flächen unter den $\Delta T/T(t)$ -Kurven sind den umgesetzten Wärmen proportional und die gesuchte Reaktionswärme ΔH_x errechnet sich nach der Formel

$$\Delta H_x = \frac{1}{x} \cdot \frac{F_x}{F} \cdot \Delta H_u \cdot a \quad (5)$$

(F_x und F sind die Peakflächen von Probe und Eichsubstanz, x und a die umgesetzten Mole und ΔH_u die bekannte Umwandlungswärme des KNO_3 .)

Der Vorteil der *DDK*-Methode gegenüber der konventionellen *DTA*-Anordnung ist der, daß bei der *DDK* die umgesetzten Wärmen quantitativ dem Tiegelssystem mitgeteilt werden und damit die Voraussetzungen

für ein kalorimetrisches Verfahren gegeben sind⁹. Wenn jedoch, wie im vorliegenden Fall, bei der zu messenden Reaktion ein Gas als Reaktionsprodukt auftritt, wird die Messung dadurch etwas verfälscht, daß das Gas einen Anteil der Reaktionswärme abführt, der nur zum Teil auf das Tiegelssystem übertragen wird. Im Falle der $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Zersetzung wurde dieser Fehler zu etwa 10% abgeschätzt. Der Fehler läßt sich experimentell

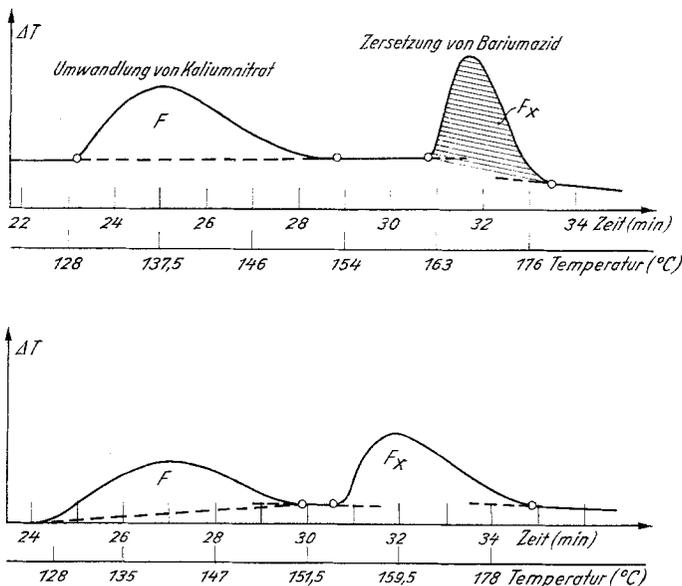


Abb. 1. DDK-Kurven [$\Delta T/T(t)$] für den therm. Zerfall von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

dadurch etwas verkleinern, daß man die Substanzproben mit Aluminiumwolle überschichtet und dadurch eine bessere Wärmeübertragung auf das Tiegelssystem erreicht.

Die auf diese Weise gefundenen Zerfallswärmen liegen unabhängig von den experimentellen Bedingungen (Einwaage, Aufheizgeschwindigkeit, Vakuum oder Stickstoffatmosphäre) zwischen

$$\Delta H_T = -15,1 \text{ und } -16,3 \text{ kcal/Mol.}$$

Aus den gut bekannten Daten für die Bildungsenthalpien von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ und Ba_3N_2 (Tab. 1) errechnet sich der Anteil des Azides, das in Nitrid bzw. metallisches Ba und Stickstoff übergeht, nach den Formeln:

$$\% \text{Ba}_3\text{N}_2 = 100 \cdot (\Delta H_T - \Delta H_{298(1)}^{\circ}) / (\Delta H_{298(2)}^{\circ} - \Delta H_{298(1)}^{\circ}) \quad (6)$$

$$\% \text{Ba} = 100 - \% \text{Ba}_3\text{N}_2$$

⁹ K. Torkar, H. P. Fritzer und K. Lasser, Sprechsaal 1962, 10.

$\Delta H_{298(1)}^\circ \dots$ Reaktionswärme für Reaktion (1), $\Delta H_{298(2)}^\circ \dots$ Reaktionswärme für Reaktion (2).

Bei Anwendung von Gl. (6) muß berücksichtigt werden, daß die gemessene Reaktionswärme ΔH_T sich auf die Temperatur T bezieht, während die ΔH -Werte für die beiden Konkurrenzreaktionen (1) und (2) bei 298° K tabelliert sind und keine Temperaturabhängigkeit bekannt ist. Der Unterschied besteht in Termen vom Typ

$$\Delta H_T - \Delta H_{298}^\circ = \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT. \quad (7)$$

Da die C_p -Werte von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ und Ba_2N_3 nicht bekannt sind, wurde das Integral (7) unter Heranziehung von C_p -Werten ähnlicher Verbindungen grob zu etwa + 0,5 kcal abgeschätzt. Dieser Betrag liegt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Aus Gl. (6) ergibt sich, daß 63 bis 67% des zersetzten Azides in Nitrid übergegangen sind. Diese Werte stimmen gut mit den analytisch bestimmten Werten, die zwischen 70 und 73% liegen, überein, wenn man die 10% mit dem Stickstoff abgeführte Wärme berücksichtigt. Mit dieser Korrektur ergibt sich:



b) Analytische Nitridbestimmung

Die Analyse des schwarzen Zersetzungsproduktes, das aus metallischem Ba und Bariumnitrid besteht, erfolgt nach Zersetzung mit verd. Essigsäure zwecks Bindung des dabei frei werdenden Ammoniaks. Dazu wird die an den Stromzuführungen hängende, mit der Säure gefüllte Glasampulle durch Stromwärme aufgeschmolzen (Abb. 1 der 1. Mitt.³). Nach Beendigung des Lösevorganges erhält man eine völlig klare Lösung. Die Bestimmung des aus der Lösung abdestillierten Ammoniaks erfolgt photometrisch mit Neßler-Reagens. Die Genauigkeit der Messung beträgt bei den vorliegenden Ammoniakmengen etwa $\pm 5\%$.

Die so erhaltenen Nitridmengen sind in Tab. 2, Spalte 7 für einige Versuche enthalten. Man erkennt, daß unabhängig von den experimentellen Bedingungen (Temperatur der Isothermen, Einwaage, vorgelegtem Stickstoff bzw. Inertgas oder Vakuum) stets etwa 70 bis 73% des zerfallenen Azides in Nitrid, Ba_3N_2 , übergeht. Der restliche Teil liegt als metallisches Ba vor. Die Konstanz der Nitridmenge (74—75%) bleibt auch erhalten, wenn an Stelle von Einkristallen gepulverte Präparate einer mittleren Korngröße von 100—500 μ zersetzt werden (s. 5. Mitt.¹⁰).

¹⁰ K. Torkar, H. T. Spath und K. Mayer, 5. Mitt.: Mh. Chem., in Vorbereitung.

Die in Tab. 2 unter „Vakuum“ zitierten Zersetzungen sind unter dem eigenen, während der Reaktion sich einstellenden Stickstoffdruck aufgenommen, die übrigen unter bekannten vorgelegten Anfangsdrucken eines Inertgases.

c) Druckbilanz

Die Druckbilanz nach völliger Zersetzung liefert die stöchiometrische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Einerseits wird dadurch indirekt die Existenz metallischen Bariums neben Nitrid bewiesen, andererseits auch die Richtigkeit der Formel Ba_3N_2 für das Nitrid. Denn es bestünde grundsätzlich die Möglichkeit, daß nicht Bariumnitrid der Formel Ba_3N_2 , sondern ein anderer Barium-Stickstoffkörper im Reaktionsprodukt vorliegt, der beim Zersetzen mit Säure ebenfalls Ammoniak liefert, wie etwa Bariumpernitrid, Ba_3N_4 .

Tabelle 2

Einwaage (mg)	Gasatmosphäre am Versuchs- beginn	Temp., ° C	Enddruck (Torr) (25° C, 10 mg)	$n_{ber.}$ (Mol · 10 ⁴)	$n_{exp.}$ (Mol · 10 ⁴)	% Nitrid*
Einkristalle gleicher Größe (2 mg/Kristall)						
20,5	Vakuum	108,5	1,590	1,254	1,283	67
13,8	0,125 Torr N ₂	125	1,575	1,252	1,270	69
15,9	0,155 Torr N ₂	130	1,575	1,248	1,270	71
11,7	Vakuum	135	1,565	1,245	1,263	73
21,7	Vakuum	135	1,540	1,252	1,243	69
13,3	0,110 Torr N ₂	135	1,580	1,250	1,275	70
10,9	0,550 Torr N ₂	135	1,580	1,250	1,275	70
13,2	0,933 Torr N ₂	135	1,580	1,248	1,275	71
15,0	0,800 Torr Kr	135	1,570	1,250	1,267	70,5
20,9	Vakuum	140	1,550	1,250	1,252	70
13,7	0,217 Torr N ₂	145,5	1,575	1,247	1,270	71,5
Gepulverte Präparate (Korndurchmesser 100—500 μ)						
11,5	0,120 Torr N ₂	131,5	1,540	1,243	1,243	74,9
15,4	0,125 Torr N ₂	140	1,540	1,242	1,243	75,4
13,7	0,115 Torr N ₂	135	1,545	1,241	1,248	76,1
14,3	0,135 Torr N ₂	130	1,535	1,234	1,240	74,1
15,1	0,105 Torr N ₂	125	1,540	1,242	1,243	75,2

$$* \% \text{ Nitrid} = \frac{c}{d} \cdot 100 \quad \begin{array}{l} c = \text{mg Ba(N}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}_3\text{N}_2 \\ d = \text{mg zersetztes Ba(N}_3)_2 \end{array}$$

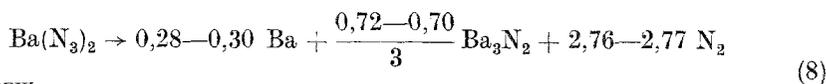
Aus Tab. 2, Sp. 4. ersieht man, daß die Enddrucke innerhalb der Fehlergrenzen der Druckmessung ($\pm 1,5\%$) sehr gute Konstanz zeigen (die Enddrucke sind auf 10 mg zersetztes Azid bezogen und auf 25° C

reduziert). Diese Konstanz der Enddrucke beweist, daß die Zerfallsreaktion immer zum selben Endzustand führt, was für die kinetische Beschreibung des Zersetzungsverlaufes von grundlegender Bedeutung ist (vgl. 1. Mitt.³⁾).

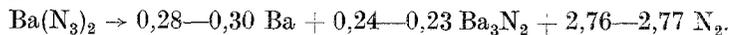
Unter Zugrundelegung der Zusammensetzung metallisches Ba—Bariumnitrid der Formel Ba_3N_2 und der analytischen Daten für deren Anteile am Zersetzungsprodukt wird der theoretisch zu erwartende Enddruck (bei genauer Kenntnis des Apparaturvolumens: $V = 1,500$ Liter) berechnet und mit den experimentell gefundenen verglichen. Es ist zweckmäßig, an Stelle der Drucke die Mole berechneten bzw. experimentell bestimmten Stickstoffs zu vergleichen (Tab. 2, Sp. 5 und 6). Man erkennt die innerhalb der Fehlergrenzen der Druckmessung und Analyse gute Übereinstimmung. Da keine andere Kombination denkbarer Zerfallsprodukte eine auch nur annähernd brauchbare Übereinstimmung mit dem Experiment liefert, muß die Zusammensetzung des Zerfallsproduktes

0,28—0,3 Mol % metallisches Ba
0,72—0,70 Mol % Bariumnitrid, Ba_3N_2 bezogen auf eingesetztes $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

als gesichert angesehen werden. Die Bruttogleichung für den Zerfall lautet demnach:



bzw.



Das Reaktionsprodukt, bestehend aus Ba und Bariumnitrid, stellt unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen ein *stabiles* Endprodukt der Zersetzung dar, da sich auch bei 24stdg. Erwärmen nach beendeter Zersetzung auf 150°C im Vak. bzw. unter N_2 weder eine Druckänderung noch eine Abweichung von der analytischen Zusammensetzung ergibt.

d) Röntgenographischer Nitridnachweis

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Formel Ba_3N_2 für den Barium-Stickstoffkörper kann durch Vergleich der Röntgeninterferenzen einer *Debye—Scherrer*-Aufnahme des Zersetzungsproduktes und des Bariumnitrides der bekannten Formel Ba_3N_2 , das durch Reaktion von reinem metallischen Ba mit reinem Stickstoff bei etwa 600°C entsteht, erbracht werden.

Dazu ist es notwendig, sowohl das Zersetzungsprodukt, als auch das Ba_3N_2 aus Ba und N_2 in einer für die röntgenographische Untersuchung geeigneten Form, also fein gepulvert, zu präparieren. Sämtliche Opera-

tionen bis zur Füllung des in die *Debye—Scherrer*-Kammer einzusetzenden Röhrchens müssen unter Ausschluß der Atmosphäre, also in einem geschlossenen System ausgeführt werden, da das Nitrid sehr empfindlich gegen geringste Feuchtigkeitsspuren und metallisches Ba empfindlich gegen Sauerstoff ist.

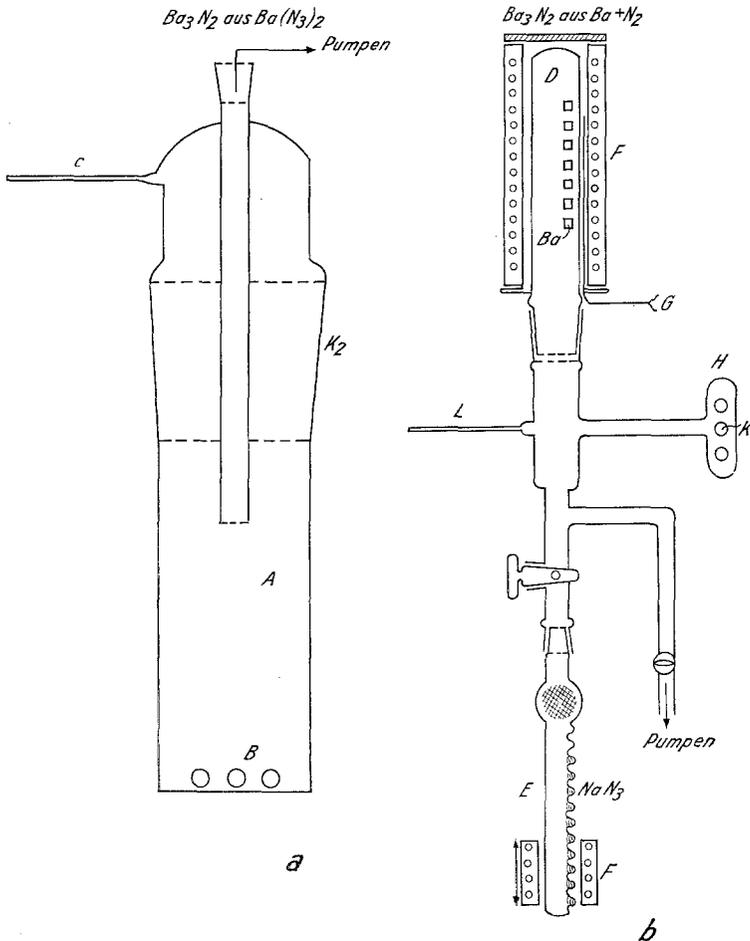


Abb. 2 a) Ba₃N₂ aus therm. Zersetzung von Ba(N₃)₂ (Maßstab 1:1,5)
 2 b) Ba₃N₂ aus metallischem Ba und N₂ (Maßstab 1:5)

Die Abb. 2 a zeigt die Apparatur zur Zersetzung des Azides unter denselben Bedingungen wie sie bei Aufnahme der Isothermen gegeben waren. Das Zersetzungsrohr A wird auf die Heizvorrichtung T der Abb. 1 (1. Mitt.³) aufgesetzt und die Zersetzung bis 135° C unter ständigem Diffusionspumpenvakuum vorgenommen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsprodukt mittels dreier im Zersetzungsrohr vorhandener Stahlkugeln B auf die

erforderliche Korngröße gemahlen und in das an die Apparatur direkt angeschmolzene Röntgenröhrchen C übergeführt.

Die erhaltenen Interferenzen sind zwar genau zu identifizieren, aber relativ breit. Daher wird das Reaktionsprodukt nach dem Mahlen etwa eine Woche im Hochvak. bei 450°C getempert, um den Kristallisationszustand des Nitrides zu verbessern. Hochvakuum (10^{-4} Torr) ist nötig, um eine bei der hohen Temperatur mögliche Reaktion zwischen Barium und etwa vorhandenem Reststickstoff auszuschließen. Die nach dieser Alterung erhaltenen Linien sind wesentlich schärfer und sehr genau zu vermessen.

Abb. 2 b zeigt die Apparatur zur Herstellung und nachfolgenden röntgenographische Analyse von Bariumnitrid, Ba_3N_2 . Metallisches Ba (99,5proz.) in kleinen Stückchen wird in das Reaktionsrohr aus Quarz D eingebracht, die Apparatur auf 10^{-4} Torr evakuiert und anschließend durch Zersetzen von NaN_3 im Zersetzungsrohr E ein Stickstoffdruck von etwa 1 Atm. erzeugt. Das Erhitzen des Reaktionsrohres D erfolgt mit einem darüberschobenen elektrischen Ofen F auf etwa 600°C , die Temperaturmessung mittels eines zwischen Ofen und Quarzrohr angebrachten Thermoelementes G. Nach v. Antropoff und Krüger¹¹ entsteht bei dieser Temp. quantit. das Nitrid Ba_3N_2 . Die Reaktion ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Die spröden Nitriddklümpchen werden in der Mühle H mit den im kalten Teil der Apparatur vorhandenen Stahlkugeln K auf die gewünschte Korngröße gemahlen und nach mehrtäglichem Tempern bei 450°C in das angeschmolzene Röntgenröhrchen L übergeführt.

Tabelle 3

d_{hkl} Ba_3N_2 (Zersetzung)	d_{hkl} Ba_3N_2	Intensität
3,646	3,646	schwach
3,277	3,325	stark
2,902	2,902	stark
2,753	2,770	schwach
2,454	2,441	sehr schwach
2,150	2,174	sehr schwach
1,988	2,056	stark
1,948	2,013	sehr schwach
1,714	1,750	stark
1,651	1,674	schwach
1,300	1,305	schwach
1,270	1,272	schwach

Tab. 3 gibt einen Vergleich der d_{hkl} -Werte der Röntgeninterferenzen (Debye—Scherrer, Cu-K α -Strahlung) des reinen Bariumnitrides Ba_3N_2 und der Barium-Stickstoffverbindung des Zersetzungsproduktes.

¹¹ A. v. Antropoff und K. H. Krüger, Z. physik. Chem. A 167, 49 (1933).

Wie man aus der Tab. 3 ersieht, ist die Übereinstimmung der Röntgeninterferenzen sehr gut. Einige Unstimmigkeiten sind auf die durch nicht idealen Kristallisationszustand der Präparate hervorgerufene Linienverbreiterung und die damit verbundenen Ungenauigkeiten bei der Ausmessung der Linien zurückzuführen. Da die Interferenzen der Bariumstickstoffverbindung des Zersetzungsproduktes sowohl in der Linienfolge, als auch in den relativen Intensitäten mit denen des reinen Ba_3N_2 völlig übereinstimmen, ist sichergestellt, daß der beim Zerfall von Bariumazid entstehende Bariumstickstoffkörper die Formel Ba_3N_2 hat.

3. Versuche zur Deutung des Mechanismus der Nitridbildung

Bisher wurde festgestellt, daß das Endprodukt der Zerfallsreaktion von Bariumazid einen unter allen Versuchsbedingungen, die zur Aufnahme von Isothermen in Frage kommen, konstanten Anteil von Bariumnitrid der Zusammensetzung Ba_3N_2 enthält.

Im folgenden soll untersucht werden, welche experimentellen Aussagen über den Bildungsmechanismus dieses Nitrides gemacht werden können. Dazu ist es in erster Linie erforderlich zu untersuchen, in welchem Stadium des Zerfallsvorganges die Nitridbildung einsetzt und welchen Einfluß eine Sauerstoffatmosphäre bzw. ein während der Zersetzung ständig über dem Präparat herrschendes Hochvak. (10^{-4} Torr, Kühlfalle) auf die anfallende Nitridmenge hat.

a) Nitridbildung in Abhängigkeit vom Umsatz α

Die für die Klärung des Reaktionsverlaufes wichtige Kenntnis, in welchem Stadium der Zersetzung die Nitridbildung auftritt, kann durch Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Nitridbildung, d. h. durch Bestimmung des Anteils des in Nitrid umgesetzten Azides im Vergleich zum Gesamtumsatz, gewonnen werden. Dazu ist es notwendig, die Reaktion zu bestimmten Zeitpunkten rasch abzustoppen, was durch Eintauchen des noch auf Reaktionstemp. befindlichen Reaktionsrohres (N in Abb. 1 der 1. Mitt.³⁾ in kaltes Wasser geschieht. Aus dem gemessenen Druck und dem bekannten Enddruck bei vollständiger Zersetzung (Tab. 2) ergibt sich der Umsatz α . Die Bestimmung von α aus den Drucken ist möglich, da die Reaktion immer zum selben Endzustand führt (s. o.), und ist auch genauer als eine bei den kleinen Substanzmengen sehr mühselige analytische Bestimmung des unzersetzten Azides.

Die analytische Bestimmung des Nitrides erfolgt in derselben Weise wie oben im Falle vollständigen Zerfalls beschrieben. Eine Störung durch Reduktion des Azidions zu Ammoniak durch den beim Lösen des metallischen Ba entstehenden Wasserstoff, wodurch ein höherer Nitridgehalt vorgetäuscht werden würde, tritt bei den vorliegenden Bedingungen nicht

auf. Dies konnte durch Auflösen des Reaktionsproduktes einer vollständigen Zersetzung, dessen Nitridgehalt wegen der bei vollständiger Zersetzung fehlenden Störung genau bekannt ist, mit azidhaltiger Essigsäure bewiesen werden: es ergaben sich genau dieselben Nitridmengen wie beim Auflösen in reiner Essigsäure (vgl. auch⁸). Um jede Störung ganz sicher auszuschließen, wird das Auflösen nur teilweise zersetzter Proben mit einer schwefelsauren Ce(IV)-sulfat-Lösung vorgenommen und damit ein Reduktionsvorgang praktisch unmöglich gemacht. Die erhaltenen Nitridmengen stimmen wiederum innerhalb der Analysenfehler ($\pm 5\%$ bei Umsätzen zwischen $\alpha \sim 0,1$ bis $0,5$; 10% bei $\alpha < 0,1$) mit den Essigsäurewerten überein.

Um die Genauigkeit der analytischen Bestimmungen zu erhöhen, werden für diese Experimente größere Einwaagen (20 bis 40 mg Einkristalle) verwendet.

In Tab. 4 sind die Daten dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Sp. 3 gibt den nach dem Abschrecken gemessenen Druck p , Sp. 4 den aus dem nach vollständiger Zersetzung zu erwartende Enddruck $p_e = 1,570$ Torr/10 mg (Tab. 2) berechneten Umsatz $\alpha = p/p_e$. Da über etwaige Barium-Stickstoff-Zwischenverbindungen zunächst nichts ausgesagt werden kann, ist der Umsatz α in den Anfangsstadien der Reaktion, wo solche Ba_xN_y -Verbindungen stärker ins Gewicht fallen könnten, durch das Druckverhältnis nur ungefähr bestimmt. Der Fehler kann jedoch nicht sehr groß sein, da die an Barium gebundene Stickstoffmenge, auch wenn

Tabelle 4

Temp., °C	Einwaage, mg	Druck p (Torr), bez. auf 10 mg Einwaage und reduziert auf 25° C	Umsatz (%) ($100 \cdot \alpha$) $\alpha = p/1,570$	zersetztes Azid (mg)	NH ₃ (mg)	Mol%* $N_3^- \rightarrow NH_3$	% Nitrid**
135	38,1	0,020	1,3	0,5	0,023	9,80	88
135	40,0	0,075	4,8	1,9 ₂	0,086	9,75	87
135	38,7	0,076	4,9	1,9	0,082	9,35	84
135	35,3	0,090	5,8	2,0	0,088	9,58	86
135	37,1	0,137	8,8	3,3	0,137	8,90	80
135	19,8	0,170	11,0	2,1 ₃	0,095	9,46	85
135	22,3	0,300	19,3	4,3	0,184	9,25	83
135	26,3	0,590	38,0	9,9	0,400	8,70	78
135	23,8	0,756	48,5	11,5	0,450	8,53	76
135	21,8	1,030	66,0	14,4	0,560	8,40	75,5
135	10,9	1,580	100	10,9	0,390	7,78	70

* Mol% $N_3^- \rightarrow NH_3 = a/3b \cdot 100$ $a = \text{Mole } NH_3, b = \text{Mole zersetztes } N_3^-$

** % Nitrid = $\frac{c}{d} \cdot 100$

$c = \text{mg } Ba(N_3)_2 \rightarrow Ba_3N_2$
 $d = \text{mg zersetztes } Ba(N_3)_2$

man Zwischenverbindungen zuläßt, die stickstoffreicher sind als Ba_3N_2 , stets viel kleiner ist, als die bei der Zersetzung bereits freigewordene und druckmäßig erfaßte. Sp. 5 der Tab. 4 enthält die Menge des zersetzten Azides und Sp. 6 die analytisch bestimmte Menge Ammoniak aus dem Zersetzungsprodukt. In Sp. 7 sind die Molprocente Azidion, die in Ammoniakstickstoff übergegangen sind, angegeben. Wenn der Ammoniakstickstoff nur als Ba_3N_2 vorliegt, erhält man die Werte der Sp. 8, die die Prozente zersetzten Azides angeben, die in dieses Nitrid zerfallen sind. Man erkennt, daß die Anfangsstadien der Zersetzung durch eine etwas stärkere Nitridbildung bzw. eine stärkere Umwandlung von Azidstickstoff in Ammoniakstickstoff ausgezeichnet sind und die Werte allmählich dem konstanten Endwert zustreben.

Das in der späteren Diskussion als Zwischenverbindung postulierte Ba_2N_2 , welches beim Auflösen in Hydrazin übergehen würde, kann nicht in wesentlichen Mengen im Reaktionsprodukt vorliegen, muß also sehr kurzlebig sein, da keinerlei durch Hydrazin verursachte Störung der Ammoniakanalyse auftritt (Hydrazin gibt mit Neßler-Reagens eine graubraune Trübung).

b) Nitridbildung bei Zersetzung unter ständigem Hochvakuum

Wenn die Zersetzungsreaktion unter ständigem Absaugen des entstehenden Stickstoffs durchgeführt wird, so daß über dem Präparat stets ein Vak. von etwa 10^{-4} Torr herrscht, nehmen die Nitridmengen mit abnehmender Temp. etwas ab (65% bei 125°C), wobei die Abnahmen bei pulverisierten Präparaten etwas stärker sind als bei Einkristallen (vgl. 5. Mitt.¹⁰). Bei Temperaturen oberhalb 135°C sind die unter eigenem oder vorgelegtem Stickstoffdruck gefundenen Nitridmengen erreicht.

Da unter ständigem Absaugen eine Reaktion zwischen Stickstoff im Reaktionsraum und bei der Zersetzung entstandenem Barium sehr unwahrscheinlich ist, muß die Nitridbildung unmittelbar an den Zersetzungsprozeß gebunden sein.

c) Zersetzungen in Sauerstoffatmosphäre

Die Zersetzungen werden, wie in der 1. Mitt.³ beschrieben, durchgeführt, nur wird an Stelle reinen Stickstoffs getrocknete Luft oder durch Zersetzung eines Gemisches von KClO_3 und MnO_2 erzeugter reiner Sauerstoff vorgelegt. Bei der Ermittlung der Enddrucke ist der durch die Probe gebundene Sauerstoff zu berücksichtigen.

Die so bei verschiedenen O_2 -Partialdrucken erhaltenen Isothermen (135°C) sind in Abb. 3 dargestellt. Die Zersetzungen verlaufen mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck immer langsamer und die Nitrid-

mengen nehmen in der gleichen Reihenfolge ab (Abb. 4). Die resultierenden Enddrucke sind, wie aus den summarischen Reaktionsgleichungen

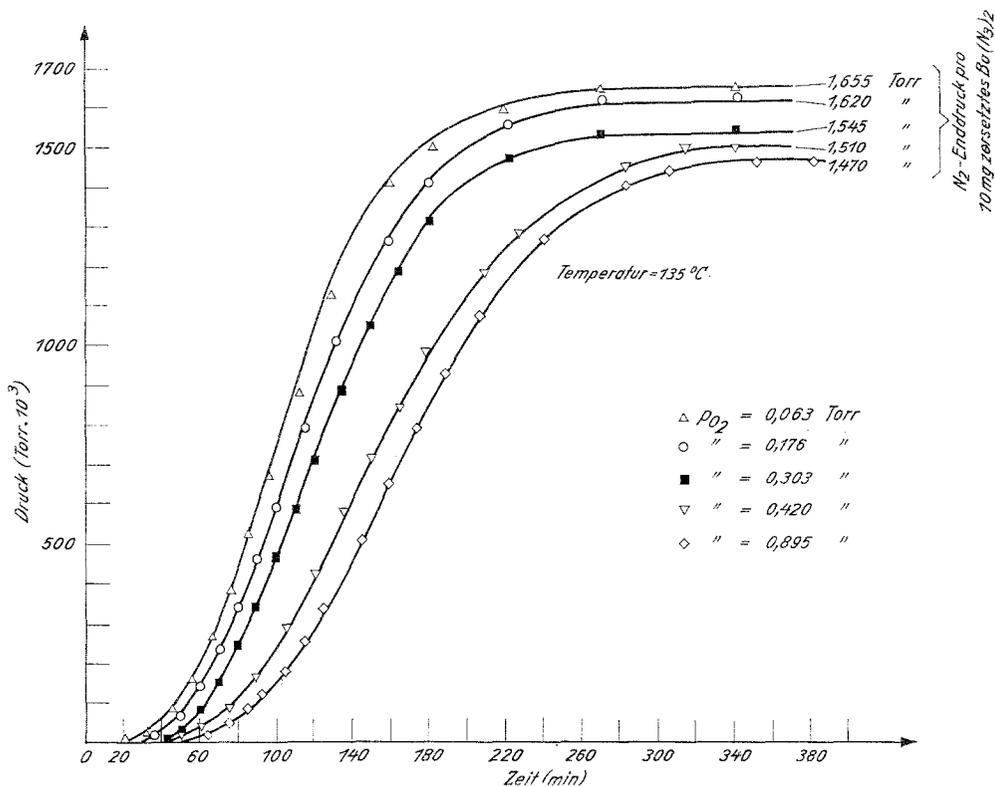
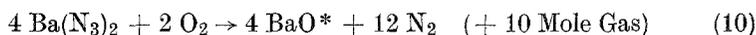
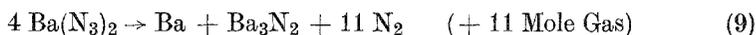


Abb. 3. Isotherme Zersetzungen in O_2 -Atmosphäre

ersichtlich, kleiner als bei einer Zersetzung unter Stickstoff. [Gl. (9) ist unter der Voraussetzung, daß, wie weiter unten diskutiert, die theoret. Nitridmenge 75% des eingesetzten Azides betragen sollte, angeschrieben und unterscheidet sich nur unwesentlich von der „experimentellen Gleichung“ (8)].

Die gemessenen Enddrucke p_e setzen sich folgendermaßen aus den einzelnen Komponenten zusammen:

$$p_e = p_{\text{N}_2, \text{ vorgelegt}} + p_{\text{O}_2, \text{ vorgelegt}} + 5x/6 + y \quad (11)$$

* Bei größeren O_2 -Partialdrücken könnte an Stelle von BaO auch BaO_2 vorliegen.

[y und x beziehen sich auf den aus Reaktion (9) und (10) gebildeten Stickstoff und können aus der analytisch bestimmten Nitridmenge berechnet werden.]

Eine genaue Analyse der in der Gl. (11) skizzierten Druckbilanz ergibt zusammen mit der chemischen Analyse des Zersetzungsproduktes, daß der

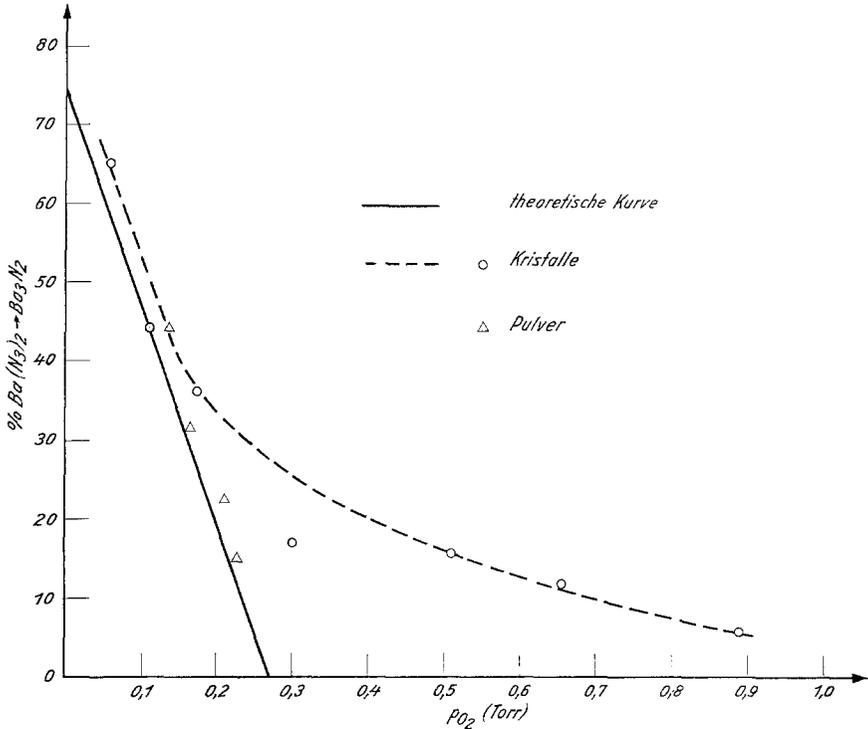


Abb. 4. Nitridbildung bei isothermer Zersetzung in O_2 -Atmosphäre

gesamte gebundene Sauerstoff als BaO vorliegt und das von Sauerstoff unbeeinflusste Azid wieder normal zu etwa 75% in Nitrid übergeht.

Dieses Ergebnis ist so zu deuten, daß als primäres Zerfallsprodukt metallisches Ba auftritt, das dort, wo der Sauerstoff Zutritt hat, also in erster Linie an der äußeren Oberfläche, sofort zu BaO reagiert. Tatsächlich findet man, wie in Abb. 4 gezeigt, daß bei gepulverten Präparaten (mit einer wesentlich größeren Oberfläche) die bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck theoretisch zu erwartenden Nitridmengen mit den experimentellen gut übereinstimmen, während bei Einkristallen der Sauerstoff vor allem im Inneren weniger gut zum primären Reaktionsprodukt Zutritt hat und daher experimentell größere Nitridmengen auftreten.

Diese Vorstellung erklärt auch, daß die Reaktion in Sauerstoffatmosphäre langsamer verläuft, da durch die Blockierung des primär

gebildeten Bariums Zersetzungskeime vernichtet werden. Damit ist auch ein Hinweis dafür gegeben, daß ein „Reaktionskeim“ aus einem oder mehreren Bariumatomen besteht.

4. Diskussion

Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Nitridbildung beim thermischen Zerfall von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ eine wesentliche Rolle spielt. Daß es sich dabei jedoch nicht um eine Reaktion zwischen metallischem Ba, das bei der Zersetzung entsteht, und um im Apparaturvolumen vorhandenen Stickstoff im Grundzustand, der also den Kristall bereits verlassen hat, handeln kann, beweisen folgende experimentelle Befunde:

1. Die Zerfallsreaktion führt (im Temperaturbereich von 110° bis 145°C) unabhängig von den experimentellen Parametern immer zum selben Endzustand, sowohl hinsichtlich der resultierenden Enddrucke, als auch der Nitridmengen, die konstant etwa 70–73% des eingesetzten Azides betragen (Tab. 2). Diese konstante Nitridausbeute muß also ihre Ursache im Mechanismus der Zerfallsreaktion haben. Darauf haben bereits *Günther*, *Andreev* und *Ringbom*⁸ hingewiesen, die etwa 75% Nitrid finden, ihre Versuche jedoch mit entwässertem Hydrat und großen Einwaagen (250 mg) durchführten, wodurch die Möglichkeit einer Selbsterwärmung und eine dadurch bedingte Störung des Zerfallsvorganges nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. *Garner*¹²). Selbsterhitzung war bei unseren Zersetzungen ausgeschlossen, da einzelne kleine Kristalle in sehr langen Zeiten (bis 10 Stdn.) zersetzt wurden und der Wärmeabtransport durch die vorgelegte Stickstoffatmosphäre stark gefördert wird.

2. Gepulverte Präparate mit einer wesentlich größeren Oberfläche ergeben die „theoretischen“ Nitridausbeuten von 75% (Tab. 2 und 5. Mitt.¹⁰). Würde es sich um eine Reaktion von metallischem Ba und Apparaturstickstoff handeln, müßte, bedingt durch die weitaus bessere Reaktionsmöglichkeit des Stickstoffs mit dem primär gebildeten Ba bei gepulverten Präparaten, eine wesentlich größere Nitridausbeute erzielt werden als bei Einkristallen.

3. Die Nitridausbeute bleibt auch für den Fall, daß die Zersetzung von Beginn an unter Stickstoffatmosphäre erfolgt, konstant (Tab. 2), was wiederum gegen die oben bereits erwähnte Sekundärreaktion spricht. Weiters bringt auch eine 24stdg. Erwärmung des Zersetzungsproduktes auf 150°C unter N_2 keine Erhöhung der Nitridmenge, womit gezeigt ist, daß unter den Bedingungen der Zersetzung eine direkte Reaktion zwischen Ba und Stickstoff ausgeschlossen werden kann.

¹² *W. E. Garner*, in „Chem. of the Solid State“, Butterworth, London 1955, 238.

Von wesentlicher Bedeutung ist der experimentelle Befund, daß die Nitridbildung schon in den allerersten Stadien des Zerfalls eine bedeutende Rolle spielt und sogar am Anfang zu dominieren scheint. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum Befund *Andreevs*⁸, der erst in den späteren Reaktionsstadien Nitrid findet (diesen Befund würde auch eine Sekundärreaktion zwischen Barium und in der Apparatur vorhandenem Stickstoff erwarten lassen).

Alle in den vorigen Paragraphen gewonnenen experimentellen Ergebnisse legen also nahe, einen grundsätzlich anderen Bildungsmechanismus für das Bariumnitrid anzunehmen.

Eine mögliche Erklärung der Tatsache, daß immer etwa 70—73% des zersetzten Azides als Nitrid gefunden werden, besteht, phänomenologisch gesehen, darin, daß man als mögliches Zwischenprodukt des Zerfalls eine Verbindung vom Typ Ba_2N_2 postuliert, die thermisch sehr instabil ist und beim weiteren Zerfall in die stabile Form Ba_3N_2 nach der Summengleichung



ein Verhältnis von Nitrid zu Metall (bezogen auf Ba) von 75 : 25 ergeben würde. Auf diese Möglichkeit wiesen auch *Andreev et al.*⁸ hin und machten die Reaktion zwischen primär gebildetem Barium und unzersetztem Azid nach der Gleichung



für die Bildung von Ba_2N_2 verantwortlich. Diese Reaktion könnte jedoch, im Einklang mit den Experimenten *Andreevs*, erst merkbar ablaufen, wenn schon eine größere Menge des Metalls vorhanden ist. Die Reaktion müßte weiters quantitativ verlaufen, was unwahrscheinlich ist, da es sich dabei um eine Reaktion zwischen festen Phasen handelt und der Kontakt zwischen den beiden festen Phasen schon aus Gründen der stark verschiedenen Dichten nicht während der ganzen Reaktion aufrechterhalten werden kann (vgl. Auseinanderreißen der Reaktionskeime⁴). Die experimentellen Ergebnisse unserer Arbeit sprechen auch insofern gegen die Formulierung *Andreevs*, als von Beginn des Zerfalls ab (sieht man von den aus analytischen Gründen nicht erfaßten Bereichen unter 1% Umsatz ab) eine stärkere Nitridbildung auftritt (Tab. 4), als dem Endverhältnis entspricht. Daß eine Zwischenverbindung vom Typ Ba_2N_2 existiert, die durch ihren Zerfall das beobachtete Verhältnis von Barium zu Nitrid erklärt, ist plausibel, nur sprechen unsere Experimente für einen grundsätzlich anderen Mechanismus ihrer Bildung.

Die Zersetzungen unter ständigem Absaugen ergeben etwas geringere Nitridausbeuten, ebenfalls zum Unterschied von den Experimenten

Andreevs. Es ist daher die Annahme gerechtfertigt, daß der Zerfall von Azidionen, der, wie in der 7. Mitt.¹³ gezeigt wird, über N_3^0 -Radikale erfolgt, zu aktiviertem Stickstoff, N_2^* , in einen metastabilen Zustand führt, und dieser Stickstoff in einer unmittelbaren Folgereaktion an der Grenzfläche Azid-Zersetzungsprodukt mit primär gebildetem Barium nach



reagiert. Ob die Reaktion des N_2^* mit metallischem Barium (Ba_2) oder einer Aggregation von F -Zentren erfolgt, sei zunächst dahingestellt. Auf jeden Fall würde das Auftreten der Spezies N_2^* die Tatsache erklären, daß unter ständigem Absaugen die Wahrscheinlichkeit des Entweichens des aktivierten Stickstoffs aus der Grenzfläche größer und damit die Reaktionswahrscheinlichkeit mit Ba_2 kleiner wird. Außerdem ist anzunehmen, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Zerfallsgeschwindigkeit, also zunehmender Temperatur, größer wird, da in diesem Fall die in der Zeiteinheit gebildete Menge reaktionsfähigen Bariums bzw. F -Zentrenaggregation größer wird und daher der aktivierte Stickstoff auf seinem Weg von der Grenzfläche nach außen eher eine Reaktionsmöglichkeit vorfindet. Dabei muß angenommen werden, daß die Entweichgeschwindigkeit des Stickstoffs von der Grenzfläche nach außen konstant ist.

Ein weiteres experimentelles Phänomen stützt den Reaktionstyp (14). Die beim Zerfall von Alkali- und Schwermetallaziden stets und unabhängig vom Kation auftretende UV-Strahlung mit Maxima im Wellenbereich zwischen 2000 Å und 2600 Å fehlt beim Zerfall von Erdalkaliaziden fast völlig, wie *Audubert*¹⁴⁻¹⁸ gezeigt hat. Nun tritt aber gerade beim Zerfall von Erdalkaliaziden immer Nitridbildung auf. Ein Zusammenhang zwischen dem Nichtauftreten der UV-Strahlung und der Nitridbildung ist somit gegeben, wenn die Strahlung dem oben erwähnten aktivierten Stickstoff zugeschrieben werden kann. Tatsächlich entsprechen die experimentell gefundenen Wellenlängen unter Berücksichtigung verschiedener Schwingungsübergänge gerade dem Übergang von metastabilen $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand des N_2 -Moleküls in den Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$,

¹³ *K. Torkar* und *H. T. Spath*, 7. Mitt.: Mh. Chem., in Vorbereitung.

¹⁴ *R. Audubert*, J. chim. physique **34**, 405 (1937).

¹⁵ *R. Audubert*, Trans. Faraday Soc. **35**, 200 (1939).

¹⁶ *R. Audubert* und *H. Muraour*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **204**, 431 (1937).

¹⁷ *R. Audubert* und *R. Ralea*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 983 (1939).

¹⁸ *R. Audubert* und *Ch. Racz*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 1810 (1939).

wie später gezeigt wird²¹. Der metastabile $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand hat eine relativ große Lebensdauer und damit die Möglichkeit zu reagieren, bevor er durch Strahlung in den Grundzustand übergeht.

Das intermediäre Auftreten einer Verbindung vom Typ $Me_2^{\text{II}}\text{N}_2$ konnte von *Andreev*¹⁹ beim Zerfall von Calciumazid nachgewiesen werden, da die Verbindung Ca_2N_2 bei niedrigen Temperaturen stabil ist. Die analoge Verbindung beim Barium ist sehr instabil, da sie bei unseren Versuchen auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht isoliert werden konnte, sondern immer die erwähnte Menge Nitrid auftrat. Der Zerfall des Ba_2N_2 in die stabilen Endprodukte erfolgt sehr rasch nach der Summengleichung



Für diesen Reaktionsweg spricht auch ein experimenteller Befund von *Okamoto* und *Goswami*²⁰, die die Verbindung Ba_3N_4 beim Zersetzen von Bariumazid in organischen Lösungsmitteln isolieren konnten.

Die Zersetzungsversuche in Sauerstoffatmosphäre zeigen, daß die Nitridbildung gehemmt wird. Dieser Befund spricht für eine primäre Bildung von *F*-Zentren-Aggregationen bzw. metallischem Barium, die durch den Sauerstoff blockiert werden und damit die Nitridbildung nach dem oben diskutierten Mechanismus verhindern. Ist aller Sauerstoff verbraucht, fällt die Hemmung weg und der Zerfall erfolgt auf dem üblichen Weg.

Daß bei der Zersetzung von Einkristallen nicht genau der nach dem vorgeschlagenen Mechanismus zu erwartende Endwert von 75% Nitrid gefunden wird, hat seine Ursache wohl darin, daß die Reaktion nicht ganz quantitativ erfolgt. Die gefundenen Nitridausbeuten schwanken um den konstanten Mittelwert von 70% um $\pm 3\%$, also etwa zwischen 67 und 73% (Tab. 2).

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

¹⁹ K. *Andreev*, Physik. Z. Sowjetunion **6**, 121 (1934).

²⁰ Y. *Okamoto* und J. C. *Goswami*, in: Inorg. Chem. **5**, 1281 (1966).

²¹ K. *Torkar* und H. T. *Spath*, 8. Mitt.: Mh. Chem., in Vorbereitung.