

# Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 5. Mitt.<sup>1</sup>:

Der Einfluß der Korngröße auf die thermische Zersetzung  
von Bariumazid

Von

**K. Torkar, H. T. Spath und K. Mayer<sup>2</sup>**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1967)

Es wird das Zersetzungsverhalten von kristallwasserfrei präparierten  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Pulvern definierter Korngröße beschrieben. Die für Einkristalle abgeleiteten kinetischen Gleichungen werden für Pulverzersetzen bestätigt.

Die wesentlich schnellere Zersetzung von Pulvern ist bedingt durch die größere Zahl potentieller Keimbildungsstellen  $N_0$  und die größere spezifische Oberfläche  $F_0/V_0$ , während die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  für Keimbildung und lineares Keimwachsen sowie deren Aktivierungsenergien mit den Einkristallwerten übereinstimmen. Die Proportionalität von Zersetzungsgeschwindigkeit und spezif. Oberfläche wird experimentell bestätigt und damit ein weiterer Beweis für das geometrische Zerfallsmodell erbracht.

Unabhängig von Korngröße und Temperatur gehen beim thermischen Zerfall immer 75% des Azides in Nitrid über, was genau dem theoretisch geforderten Wert entspricht. Es wird experimentell gezeigt, daß unter den Zersetzungsbedingungen eine Reaktion von metallischem Ba und  $\text{N}_2$  im Grundzustand nicht stattfindet; damit wird der Bildungsmechanismus des Nitrides direkt an der Zerfallsgrenzfläche erhärtet.

Decomposition studies on ground samples of anhydrous  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  with defined particle size are described. The kinetic

<sup>1</sup> 4. Mitt.: K. Torkar und H. T. Spath, Mh. Chem. **98**, 2020 (1967).

<sup>2</sup> Aus der Dissertation von H. T. Spath, Techn. Hochschule Graz (1966), und der Diplomarbeit von K. Mayer, Techn. Hochschule Graz (1967).

equations derived for single crystals hold for the decomposition of powders too.

The far faster decomposition of powders is caused both by the increased number  $N_0$  of potential nuclei forming sites and the larger specific surface  $F_0/V_0$ , whereas the rate constants  $k_1$  and  $k_2$  for nucleation and linear nucleus growth, resp., and their respective activation energies coincide with the data for single crystals. The proportionality between the rate of decomposition and the specific surface is confirmed experimentally and thereby a further proof of the geometric decomposition model is established.

Independent of particle size and temperature always 75% of the azide are transformed into nitride during thermal decomposition, this value corresponding exactly to the theoretical one. It is shown experimentally that with decomposition conditions no reaction takes place between metallic Ba and  $N_2$  in its electronic ground state and therefore the mechanism proposed for nitride formation is confirmed.

## 1. Einleitung

Kinetische Untersuchungen des thermischen Zerfalls von wasserfreien  $Ba(N_3)_2$ -Einkristallen führten zu Umsatz—Zeit-Funktionen, die linear von der Größe der äußeren Oberfläche  $F_0$  und somit von der Korngröße der Kristalle abhängen<sup>3, 4, 5</sup>. Diese Umsatzfunktionen wurden für relativ große Kristalle ( $3 \times 0,9 \times 0,2$  mm), die unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen hergestellt wurden, experimentell bestätigt.

In dieser Mitteilung wird das Zersetzungsverhalten von gepulverten Präparaten diskutiert und der Einfluß des Mahlprozesses auf den Zersetzungsverlauf und die Umsatzfunktionen untersucht. Gute Reproduzierbarkeit und eindeutige kinetische Aussagen sind nur dann gewährleistet, wenn Pulver mit einheitlicher Korngröße und definierter spezifischer Oberfläche an Stelle von solchen mit einer zufälligen Korngrößenverteilung zersetzt werden. Dies liegt in dem Umstand begründet, daß die Zersetzung ausschließlich an der äußeren Oberfläche an diskreten Keimen beginnt und sich von dort aus in das Kristallinnere fortsetzt<sup>4</sup>.

Weiters wird untersucht, ob die kinetischen Parameter, wie die Zahl  $N_0$  der potentiellen Keimbildungszentren pro Flächeneinheit, die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bzw.  $k_{2,a}$ ,  $k_{2,b}$ ,  $k_{2,c}$  für die Keimbildung bzw. das lineare Keimwachsen und deren Aktivierungsenergien, von der Korngröße abhängen oder vom Mahlprozeß beeinflußt werden.

Schließlich wird die Nitridbildung bei der Zersetzung von Pulvern unter verschiedenen äußeren Bedingungen untersucht, und die Ergebnisse werden mit denen für Einkristalle verglichen.

<sup>3</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1696 (1967).

<sup>4</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1712 (1967).

<sup>5</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 3. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1733 (1967).

## 2. Das theoretische Zersetzungsverhalten von Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Pulvern

Nach der Ableitung der Umsatzfunktion  $\alpha(t)$  für den Zerfall von Bariumazid-Einkristallen ( $\bar{d} > 0,1 \text{ cm}$ )<sup>5</sup> soll diskutiert werden, welche Voraussagen sich grundsätzlich für den Zersetzungsverlauf von gepulverten Präparaten machen lassen.

Unter Pulvern sollen Proben verstanden werden, die aus Kristallen mit mittleren Durchmessern  $\bar{d}$

$$\bar{d} \ll 0,1 \text{ cm}$$

bzw. Einzelflächen  $\bar{f}$  von

$$\bar{f} \ll 0,01 \text{ cm}^2$$

bestehen.

Es soll angenommen werden, daß die temperaturabhängigen kinetischen Konstanten und der Zerfallsmechanismus von der Korngröße unabhängig sind (wenn wir von extrem feinen Pulvern absehen), da der Zerkleinerungsvorgang keinen Einfluß auf die Elektronenstruktur und die energetischen Verhältnisse des Kristallinneren hat. Dies gilt aber nicht für die Zahl der möglichen Keimbildungsstellen  $N_0$ , da ein Mahlprozeß eine starke Vermehrung der Oberflächenstörstellen und somit der Zahl  $N_0$  zur Folge hat.

Weiters muß unterschieden werden, ob es sich um ein Kristallpulver einheitlicher Korngröße oder eines mit bekannter oder unbekannter Kornverteilung handelt. Diese beiden Fälle sollen getrennt behandelt werden.

### 2.1. Kristallpulver einheitlicher Korngröße

Für den Fall einheitlicher Korngröße werden im Prinzip folgende Gleichungen<sup>3, 4, 5</sup> den Zersetzungsverlauf innerhalb der einzelnen Zerfallstadien richtig wiedergeben:

$$\alpha(t) = \frac{F_0}{V_0} \cdot \frac{1}{48} \cdot k_1 \cdot N_0 \cdot k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} \cdot \sin(180-\beta) \cdot t^4 = K \cdot t^4 \quad (1)$$

$$\alpha(t) = \frac{F_0}{V_0} \cdot \bar{k}_2' \cdot t \left[ 1 - \bar{\Psi}\{\bar{p}(t)\} \right] \quad (\text{mit } \bar{k}_2' = \frac{1}{2} \bar{k}_2 \sin 68^\circ) \quad (2)$$

und

$$(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3(t - t_0) + \text{const.} = \text{const.}' \bar{k}_2(t - t_0) + \text{const.} \quad (3)$$

[ $t_0$  ist die Zeit, ab der Gl. (3) gilt]

Auf Grund der größeren spezifischen Oberfläche  $F_0/V_0$  und der wesentlich größeren Zahl  $N_0$  potentieller Keimbildungszentren von gemahlene Präparaten wird die Zersetzung formal schneller verlaufen und die „scheinbaren“ Induktionszeiten, während welchen lediglich wegen

der zu geringen Empfindlichkeit der Druckmeßgeräte kein Umsatz festgestellt werden kann<sup>3, 4</sup>, sind kürzer. Abb. 1 zeigt vergleichsweise an Hand von drei unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Isothermen den Einfluß der spezifischen Oberfläche  $F_0/V_0$  und des Mahlprozesses auf die Umsatzfunktion  $\alpha(t)$ .

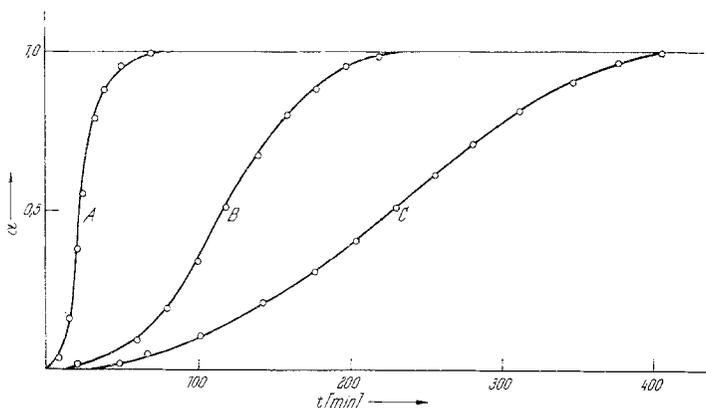


Abb. 1. Einfluß der spezifischen Oberfläche und des Mahlprozesses auf die Umsatzkurven  $\alpha(t)$   
 Zersetzungstemperatur  $\vartheta = 135^\circ \text{C}$   
 A:  $F_0/V_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  (gemahlen)  
 B:  $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  [natürlich gewachsene Kristalle (einige Tage)]  
 C:  $F_0/V_0 = 0,6 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  [natürlich gewachsene Kristalle (einige Wochen)]

Die  $t^4$ -Beziehung [Gl. (1)] für das erste Zerfallsstadium wird bis zu um so größeren Umsätzen  $\alpha$  Gültigkeit haben, je kleiner die einzelnen Kristallkörner sind, da innerhalb des Gültigkeitskriteriums<sup>5</sup>

$$k_1 \cdot t \leq \frac{1}{3} \quad (4)$$

der Volumenanteil der unabhängig wachsenden Keime mit abnehmender Korngröße größer wird. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß mit abnehmender Korngröße Überlappungen der einzelnen Keime viel früher auftreten können und dadurch trotz Erfüllung des Kriteriums (4) das  $t^4$ -Gesetz nicht mehr streng anwendbar ist. Diese Verhältnisse sind qualitativ in Abb. 2 skizziert.

Gl. (2) für den mittleren Zerfallsbereich, bis etwa zum Wendepunkt, verliert mit abnehmender Korngröße mehr und mehr an Bedeutung, da die der Ableitung dieser Gleichung zugrunde liegende Statistik (völlig zufällige Verteilung der Keime über die ganze Oberfläche) mit abnehmender absoluter Keimzahl bei kleiner werdender Fläche nicht mehr gegeben ist und das Kriterium für die Anwendbarkeit von Gl. (2)<sup>5</sup>

$$t' \leq \frac{\bar{h}}{2\bar{k}_2'} \quad (5)$$

( $t'$  ist die Zeit,  $\bar{h}$  die mittlere Höhe der Teilchen,  $\bar{k}_2' = \frac{1}{2} \cdot \bar{k}_2 \sin 68^\circ$ ,  
 $\bar{k}_2$  die mittlere lineare Wachstumsgeschwindigkeit eines Keimes)

innerhalb des Gültigkeitsbereiches (4) für das  $t^4$ -Gesetz liegt.

Es ist aber zu erwarten, daß mit abnehmender Korngröße die Avrami—  
 Erofeyev-Gleichung<sup>3, 6</sup>

$$\alpha = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma \cdot N_0 \cdot \bar{k}_2^3}{V_0} \cdot t^3 \right) \right] = 1 - \exp (-K_2 t^3) \quad (6)$$

( $\sigma$  ist ein Gestaltsfaktor für das Volumen der Keime)

die Umsatzfunktion im mittleren Bereich befriedigend wiedergeben wird, da bei sehr kleinen Kristallen oder größeren Umsätzen die Unterschiede

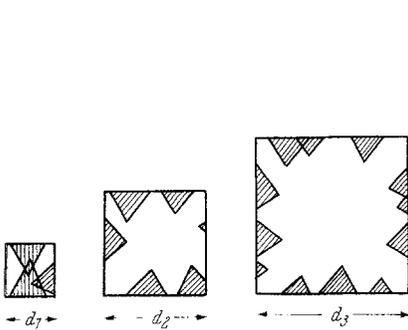


Abb. 2

Abb. 2. Schematische Darstellung eines Zersetzungsstadiums nach gleichen Zeiten bei verschiedenen Korndurchmessern  $d$

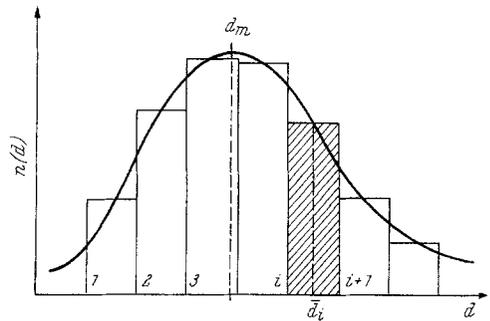


Abb. 3

Abb. 3. Korngrößenverteilung  $n(d)$

zwischen Flächen- und Volumskeimen nicht sehr ausgeprägt sind (Abb. 2), obwohl auch für diese Gleichung bei kleinen Kristallen der Einwand von seiten der Statistik berücksichtigt werden müßte.

Gl. (3) wird das letzte Zersetzungsstadium unabhängig von der Korngröße richtig beschreiben, da das der Ableitung dieser Gleichung zugrunde liegende Modell bei größeren Umsätzen immer in guter Näherung gültig ist.

## 2.2. Kristallpulver mit bestimmter Kornverteilung

Im Zusammenhang mit dem Zersetzungsverhalten von Kristallpulvern mit gegebener Kornverteilung  $n(d)$  soll vor allem die Frage diskutiert werden, ob die den Zersetzungsverlauf der einzelnen Stadien beschreibenden Funktionstypen (1), (2) und (3) erhalten bleiben bzw. welche Abweichungen zu erwarten sein können.

<sup>6</sup> P. W. M. Jacobs, and F. C. Tompkins, in: „Chem. of the Solid State“ Butterworths, London 1955, p. 184.

Abb. 3 zeigt eine typische Verteilungsfunktion  $n(d)$ . Wir betrachten das  $i$ -te und  $(i + 1)$ -te Intervall mit der mittleren Korngröße

$$\bar{d}_i = (d_i + d_{i+1})/2 \quad (7)$$

Die Zahl der Teilchen  $n_i$  im betrachteten Intervall beträgt:

$$n_i = n(\bar{d}_i) \cdot \Delta d_i \quad (8)$$

und ihr Volumen  $v_{0,i}$  ist:

$$v_{0,i} = s \cdot n_i \cdot \bar{d}_i^3 = s \cdot n(\bar{d}_i) \cdot \bar{d}_i^3 \cdot \Delta d_i \quad (9)$$

( $s$  ist ein Gestaltsfaktor für das Volumen).

Das zur Zeit  $t$  im  $i$ -ten Intervall zersetzte Volumen  $v'_i(t)$  beträgt:

$$v'_i(t) = v_{0,i} \cdot \alpha(t, \bar{d}_i) = s \cdot n(\bar{d}_i) \cdot \bar{d}_i^3 \cdot \alpha_i(t, \bar{d}_i) \Delta d_i \quad (10)$$

Für  $\alpha_i(t, \bar{d}_i)$  setzen wir die Umsatzfunktionen (1) bzw. (2) ein, wobei wir mit Ausnahme des Faktors  $f_{0,i}/v_{0,i}$  alle Konstanten und die Zeitfunktion unter  $F(t)$  zusammenfassen:

$$v'_i(t) = s' \cdot n(\bar{d}_i) \cdot \bar{d}_i^2 \cdot F(t) \Delta d_i \quad (11)$$

( $s'$  ist ein geometrischer Gestaltsfaktor für die Oberfläche  $f_0$ ).

Durch Summation über alle Intervalle  $\Delta d_i$  erhalten wir das gesamte bis zur Zeit  $t$  zersetzte Volumen  $V'(t)$  und nach Division durch das Gesamtvolumen  $V_0$  den Gesamtumsatz  $\alpha(t)$ :

$$\alpha(t) = \frac{V'(t)}{V_0} = \frac{s' \cdot F(t) \cdot \sum_i n(\bar{d}_i) \cdot \bar{d}_i^2 \cdot \Delta d_i}{s \cdot \sum_i n(\bar{d}_i) \cdot \bar{d}_i^3 \cdot \Delta d_i} \quad (12)$$

Nach dem Grenzübergang zu unendlich kleinen Intervallen erhalten wir den Integralausdruck:

$$\alpha(t) = s'' \cdot F(t) \cdot \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} n(x) \cdot x^2 \cdot dx}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} n(x) \cdot x^3 \cdot dx} \quad (13)$$

$$(s'' = s'/s)$$

Der Quotient der Integrale in Gl. (13) stellt die spezifische Oberfläche der Kristallverteilung dar und kann bei Vorliegen einer bekannten Kornverteilung  $n(x)$  berechnet werden. Im Falle einer *Gaußschen* Verteilung, die für einen natürlichen Kristallisationsprozeß angenommen werden kann, lautet die Funktion  $n(x)$ :

$$n(x) = a \cdot \exp[-b(x - d_m)^2] \quad (14)$$

( $a$  und  $b$  sind Verteilungsparameter,  $d_m$  ist die häufigste Korngröße).

Für die einem Mahlprozeß besser entsprechende *Rosin—Rammler*-Verteilung

$$R = 100 \cdot \exp[-(x/b)^n] \quad (15)$$

wurden spezifische Oberflächen von *Langemann*<sup>7</sup> berechnet.

( $R$  ist der Rückstand bei der Maschenweite,  $x$ ,  $n$  und  $b$  sind Verteilungskonstanten)

Nach Gl. (13) ist die Zeitfunktion  $F(t)$  als Konstante der Summation bzw. Integration vom speziellen Charakter der Kornverteilung unabhängig und der Funktionstyp der Gl. (1) und (2) bleibt prinzipiell erhalten.

Gl. (13) ist jedoch nur näherungsweise richtig, wenn man berücksichtigt, daß die Gültigkeitskriterien für die beiden Funktionstypen  $F(t)$  der Gl. (1) und (2) von der Korngröße abhängen, da, wie schon diskutiert, das  $t^4$ -Gesetz bis zu um so größeren Umsätzen gilt, je kleiner die Kristalle sind und die Gültigkeit der Gl. (2) an das Kriterium der Gl. (5) geknüpft ist. Die Gültigkeitskriterien innerhalb der einzelnen Kornklassen überschneiden sich daher und haben eine prinzipielle Abweichung von den reinen Funktionstypen (1) und (2) zur Folge. Die Funktion  $F(t)$  kann daher nur in erster Näherung — wenn die Verteilung einen nicht zu großen Bereich erfaßt — als Konstante betrachtet werden. Daher sind zur Prüfung der Anwendbarkeit der aus Einkristallzersetzungen abgeleiteten kinetischen Gleichungen auf Pulverzersetzungen einheitliche Korngrößen Voraussetzung.

Für Gl. (3) gilt das bereits im Abschnitt 2.1. Gesagte. Die *Avrami—Erofeyev*-Gleichung (6) bleibt von der spezifischen Oberfläche und damit einer Kornverteilung unbeeinflusst.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Präparation und Fraktionierung

Die Präparation von wasserfr. Bariumazidkristallen wurde bereits beschrieben<sup>3, 8</sup>. Die Kristalle werden im Achatmörser gemahlen und anschließend durch Sieben in Kornfraktionen zerlegt.

Wegen der guten Spaltbarkeit der  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Kristalle parallel zur (100)-Ebene sind die beim Mahlen anfallenden Partikel plättchen- und stäbchenförmig und können daher in verschiedener Weise durch die Siebmaschen hindurchfallen. Daher stimmen die mittleren Korndurchmesser nicht mit den Maschenweiten überein und die einzelnen Kornklassen überschneiden sich

<sup>7</sup> H. Langemann, Chem. Ing. Techn. **27**, 27 (1955).

<sup>8</sup> K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl, Mh. Chem. **97**, 313 (1966).

teilweise. Für die Zersetzungsversuche wurden solche Fraktionen ausgewählt, die sich nicht überschneiden (Tab. 1).

Tabelle 1

Fraktion Nr.	Maschenweite ( $\mu$ )	Breite der Fraktion ( $\mu$ )
I	350	400—650
II	200	260—400
III	75	90—190

### 3.2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche $S$

An Stelle der allgemein üblichen Bezeichnung der spezif. Oberfläche  $S$  als „Oberfläche pro Gramm Substanz“ wird hier die Größe  $S$  als das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Substanz definiert:

$$S = \frac{F}{V} [\text{cm}^{-1}]. \quad (16)$$

Zur Berechnung von  $S$  ist die Kenntnis der Gestalt sowie der Abmessungen der Einzelkristallite erforderlich. Aus mikroskopischen Beobachtungen ergab sich als durchschnittliche Gestalt eines Kornes die eines quadratischen Prismas. Ausmessungen im Mikroskop ergaben für die Kantenlänge  $\bar{d}$  und die Höhe  $\bar{h}$  der Prismen folgende Mittelwerte (Tab. 2):

Tabelle 2

Fraktion Nr.	$\bar{d}$ ( $\mu$ )	$\bar{h}$ ( $\mu$ )	$S$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
I	505	126	$3 \cdot 10^2$
II	300	75	$5 \cdot 10^2$
III	135	35	$15 \cdot 10^2$

Die mittleren Höhen  $\bar{h}$  sind demnach ein Viertel der mittleren Basislängen  $\bar{d}$  und die spezif. Oberfläche  $S$  ergibt sich zu

$$S = \frac{F}{V} = 12 \cdot \bar{d}^{-1} [\text{cm}^{-1}]. \quad (17)$$

Der nicht idealen Prismengestalt der Teilchen Rechnung tragend, erwies es sich in praxi als notwendig, den Gestaltsfaktor auf 15 zu erhöhen. Die so berechneten spezif. Oberflächen  $S$  sind in Sp. 4 der Tab. 2 zusammengestellt.

### 3.3. Reproduzierbarkeit der Zersetzungen

Mit der in einer früheren Mitteilung<sup>3</sup> beschriebenen Arbeitstechnik (Anfangsstickstoffdruck 0,1 Torr, Temperaturkonstanz  $\pm 0,2^\circ \text{C}$ ) ist eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der isothermen Zersetzungen sichergestellt (Abb. 4). Eine wesentliche Voraussetzung für die gute Reproduzier-

barkeit bei Pulverzersetzen ist die Konstanz der Kornverteilung innerhalb einer Fraktion, um Konstanz der spezif. Oberfläche zu gewährleisten.

Da die Zersetzungen mit etwa 15 mg Substanz durchgeführt wurden, kommen auch bei Fraktion I mit den größten Teilchen noch etwa 150 Einzelkristalle zum Einsatz, die einen guten Durchschnitt der Fraktion repräsentieren.

#### 4. Ergebnisse

##### 4.1. Der Einfluß der Korngröße auf die Zersetzungsgeschwindigkeit

Zur Untersuchung der Oberflächenabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit wurden die Fraktionen I, II und III bei 129,5° C isotherm

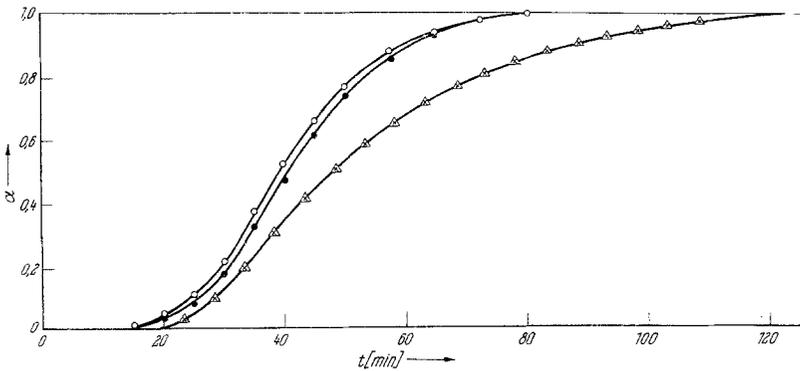


Abb. 4. Reproduzierbarkeit der Umsatzfunktionen  $\alpha(t)$  ( $\theta \approx 131^\circ \text{C}$ )

○ ● Fraktion II  
△ × Fraktion I

(Die Reproduzierbarkeit liegt zwischen den beiden dargestellten Extremfällen)

zersetzt. Abb. 5 zeigt die erhaltenen Umsatz—Zeit-Funktionen ( $\alpha-t$ ). Um die drei Umsatzfunktionen miteinander vergleichen zu können, machen wir die folgenden plausiblen Annahmen:

a) Die Zahl der potentiellen Keimbildungsstellen pro Flächeneinheit  $N_0$  wird durch den Mahl- und Siebprozeß zwar gegenüber natürlich gewachsenen Kristallen<sup>5, 4</sup> erhöht, doch kann sie innerhalb der drei untersuchten Fraktionen I, II und III als konstant angesehen werden, wenn konstante Präparations- und Fraktionierungsbedingungen gegeben sind.

b) Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$ , a, b, c in den Umsatzfunktionen (1), (2), (3) und (6) werden von der Korngröße (Oberfläche) und dem Mahlprozeß nicht beeinflusst; diese Voraussetzung ist sicherlich erfüllt, wenn man, wie es bei unseren Experimenten der Fall war, von extrem feinen Pulvern und extremen Mahlverhältnissen (Vibrator) absieht; dies liegt darin begründet, daß die energetischen Verhältnisse eines Keimbildungszentrums durch vorsichtiges Zerkleinern nicht wesentlich

geändert werden sollten und das Keimwachsen in wenig gestörten Bereichen stattfindet (s. auch Abschnitt 4.5.).

Demnach sollten sich nach den Gl. (1) und (2) die Zersetzungsgeschwindigkeiten bzw. die Umsätze  $\alpha$  zweier Fraktionen  $i$  und  $k$  nach gleichen Zeiten  $t$  wie ihre spezif. Oberflächen  $S$  verhalten:

$$\alpha_i/\alpha_k = \frac{(F_{0,i}/V_{0,i})}{(F_{0,k}/V_{0,k})} = S_i/S_k \quad (18)$$

Die Beziehung (18) ist natürlich nur innerhalb der Gültigkeitskriterien (4) und (5) für die Umsatzfunktionen (1) und (2) anwendbar, also etwa bis zum Wendepunkt der einzelnen Zersetzungskurven.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Unter Berücksichtigung einer gewissen Unsicherheit in der Bestimmung der spezif. Oberflächen  $S$  kann von einer guten Übereinstimmung mit Gl. (18) und einer Bestätigung der gemachten Annahmen gesprochen werden.

Tabelle 3

$S_i : S_k$	$\alpha_i : \alpha_k$ 20 min.	$\alpha_i : \alpha_k$ 25 min.	$\alpha_i : \alpha_k$ 30 min.	$\alpha_i : \alpha_k$ 40 min.
$S_{II} : S_I$ 1,7 : 1	1,6 : 1	1,6 : 1	1,6 : 1	1,6 : 1
$S_{III} : S_I$ 5 : 1	4,7 : 1	4,7 : 1	5,0 : 1	—
$S_{III} : S_{II}$ 3 : 1	3 : 1	2,9 : 1	3,2 : 1	—

#### 4.2. Vergleich gemahlener mit ungemahlener Präparate

Bisher wurde das Zersetzungsverhalten verschiedener Fraktionen, die durch mechanisches Zerkleinern von Einkristallen und Sieben hergestellt worden sind, diskutiert. Es interessiert nunmehr, einen Vergleich dieser Präparate mit solchen anzustellen, deren Kristalle sich zwar in der spezif. Oberfläche unterscheiden, aber einem natürlichen Kristallisationsprozeß entstammen. In Abb. 1 sind die Zersetzungskurven für Kristalle folgender Oberflächenklassen dargestellt:

- (A)  $F_0/V_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  gemahlen
- (B)  $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  natürlich gewachsen (einige Tage)
- (C)  $F_0/V_0 = 0,6 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  natürlich gewachsen (einige Wochen).

Die Zersetzungskurven zeigen, daß sich das gemahlene Präparat (A) gegenüber den natürlich gewachsenen Kristallen (B) und (C) wesentlich schneller zersetzt als es dem Verhältnis der spezif. Oberflächen entsprechen würde. Diese Tatsache bestätigt die zuvor gemachte Annahme

einer starken Erhöhung der Zahl  $N_0$  der potentiellen Keimbildungsstellen durch das Zerkleinern und Mahlen.

Die Kristalle (B) und (C) unterscheiden sich in den Kristallisationsbedingungen und daher ebenfalls in der Zahl  $N_0$  der potentiellen Keimbildungszentren: die Kristalle (B) bzw. (C) wurden durch Abkühlen einer gesätt. Lösung während einiger Tage bzw. einiger Wochen hergestellt.

#### 4.3. Der Gültigkeitsbereich des $t^4$ -Gesetzes

Wie schon erwähnt, gilt das  $t^4$ -Gesetz [Gl. (1)] für den Bereich des unabhängigen Keimwachstums<sup>3, 5</sup>. Dies sollte bis zu um so größeren Umsätzen  $\alpha$  der Fall sein, je kleiner die Teilchengröße  $\bar{d}$  ist (vgl. Abb. 2). Die Richtigkeit dieser Modellvorstellung konnte experimentell an Hand der Präparate I, II und III bewiesen werden. Die Abweichungen von den Geraden in der Darstellung  $\alpha^{1/4}$  gegen  $t$  (in Abb. 6 durch Pfeile markiert) entspricht den Gültigkeitsgrenzen des Zerfallsgesetzes (1). In Tab. 4 sind die entsprechenden Umsätze ( $\alpha_{\text{lim}}$ ) für die einzelnen Korngrößen zusammengestellt.

Tabelle 4

Fraktion	mittlerer Korndurchmesser ( $\mu$ )	Umsatz $\alpha_{\text{lim}}$ , bis zu dem das $t^4$ -Gesetz gilt
III	135	0,60
II	300	0,40
I	505	0,25

#### 4.4. Induktionsperiode

Bei den bisherigen Arbeiten über die thermische Zersetzung von entwässertem  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>9, 10, 11</sup> wurden große Induktionszeiten gefunden, während bei unseren Zersetzungsversuchen mit hydratwasserfrei präpariertem Azid sowohl bei Einkristallen<sup>3</sup> als auch bei Pulvern unabhängig von der Korngröße und auch bei niedrigen Zersetzungstemperaturen (110° C) keine echte Induktionsperiode auftritt. Dies ersieht man unmittelbar aus der Darstellung  $\alpha^{1/4}-t$  (Abb. 6 und 8), in der alle Geraden im Ursprung münden. Eine echte Induktionsperiode müßte sich in einem endlichen Abszissenabschnitt äußern. Die scheinbaren Induktionszeiten der Umsatzfunktionen (Abb. 5 und 7) sind nur auf die zu geringe Empfindlichkeit des McLeod-Manometers für sehr kleine Druckdifferenzen zurückzuführen. Die Zersetzung setzt also sofort nach Erreichung des Temperaturgleich-

<sup>9</sup> A. Wischin, Proc. Roy. Soc. A **172**, 314 (1939).

<sup>10</sup> J. G. N. Thomas and F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A **210**, 111 (1951).

<sup>11</sup> W. E. Garner and L. E. Reeves, Trans. Faraday Soc. **51**, 694 (1955).

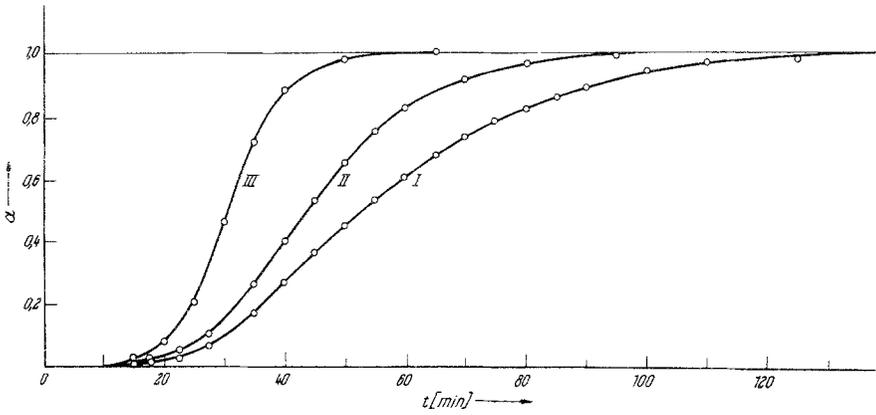


Abb. 5. Umsatzfunktionen  $\alpha(t)$  von Pulvern in Abhängigkeit von der spezif. Oberfläche  $F_0/V_0$  ( $\vartheta = 129,5^\circ \text{C}$ )

- I :  $F_0/V_0 = 3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$
- II :  $F_0/V_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$
- III :  $F_0/V_0 = 15 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$

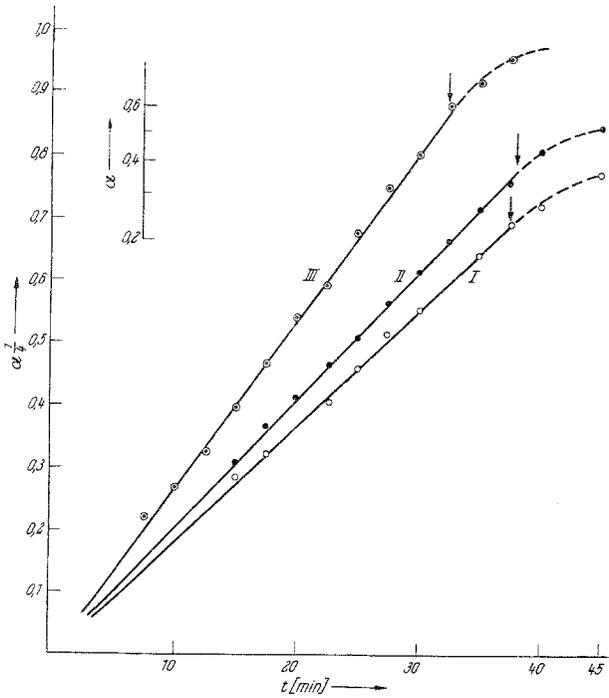


Abb. 6. Gültigkeitsbereich des  $t^4$ -Gesetzes bei verschiedenen Korngrößen (Fraktionen I, II, III),  $\vartheta = 129,5^\circ \text{C}$

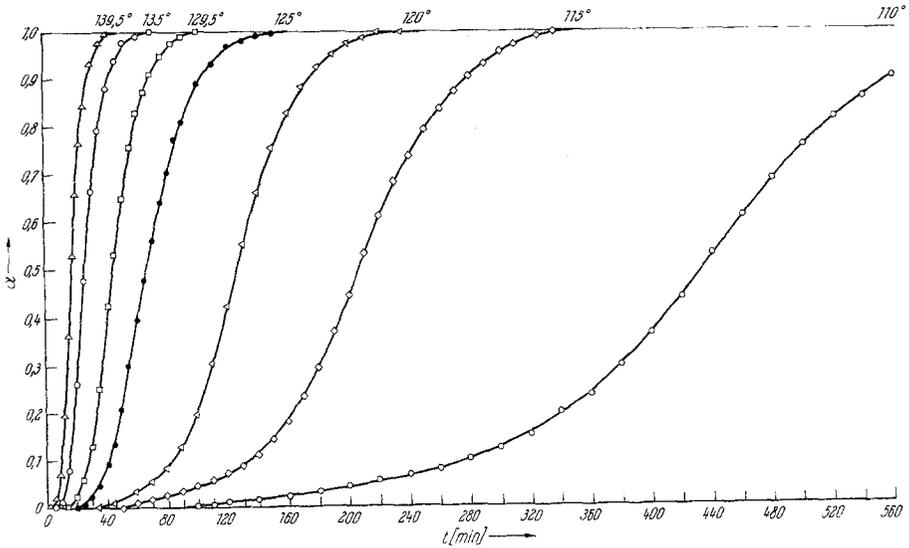


Abb. 7. Isothermenschar für die Zersetzung von Fraktion II ( $P_0/V_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ )

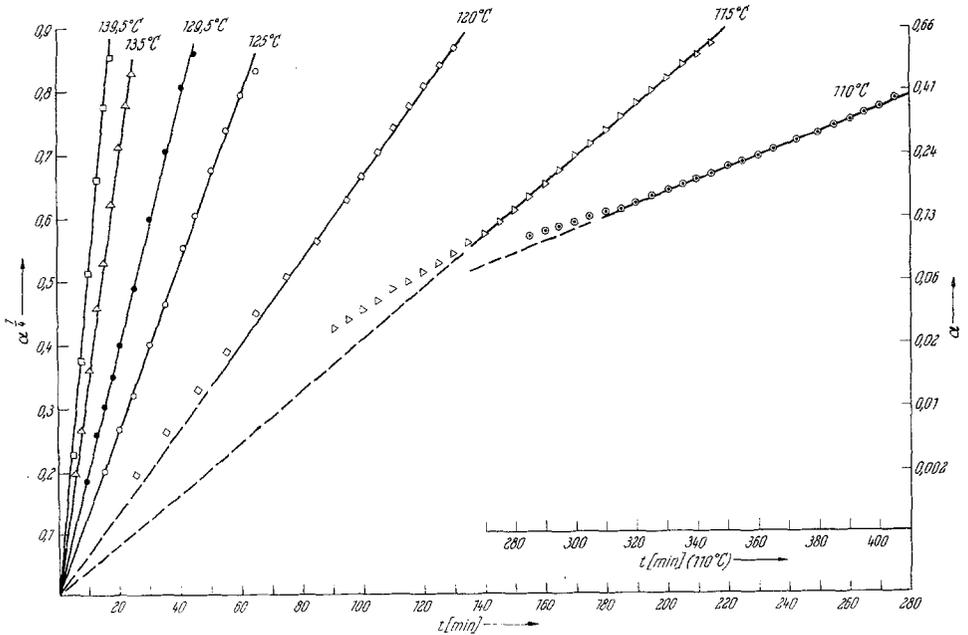


Abb. 8. Darstellung der Funktion  $\alpha^{1/4} = K(T)^{1/4} \cdot t$  (Fraktion II)

gewichtetes (innerhalb einiger Sekunden<sup>3</sup>) unter N<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Dies konnte auch direkt bei der Beobachtung des Zersetzungs Vorganges im

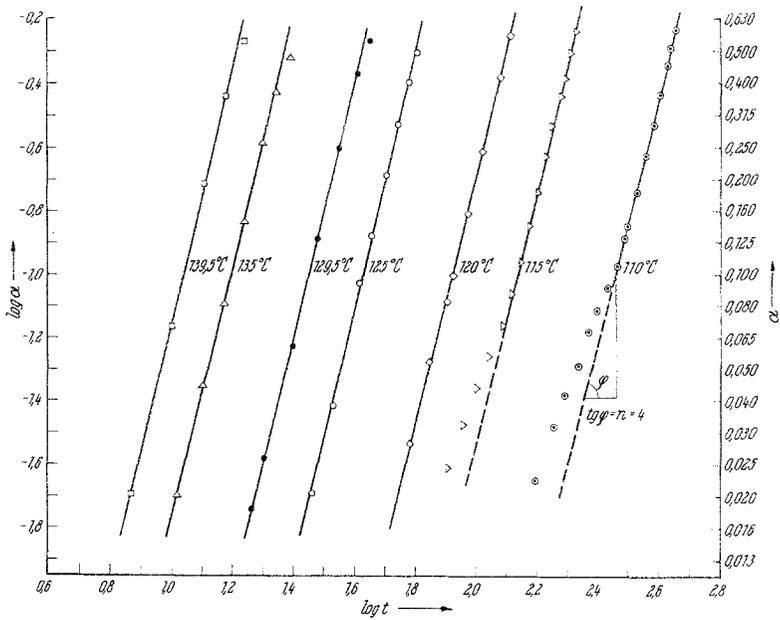


Abb. 9. Darstellung der Funktion  $\log \alpha = \log K(T); t + n \cdot \log \cdot t, n = 4$

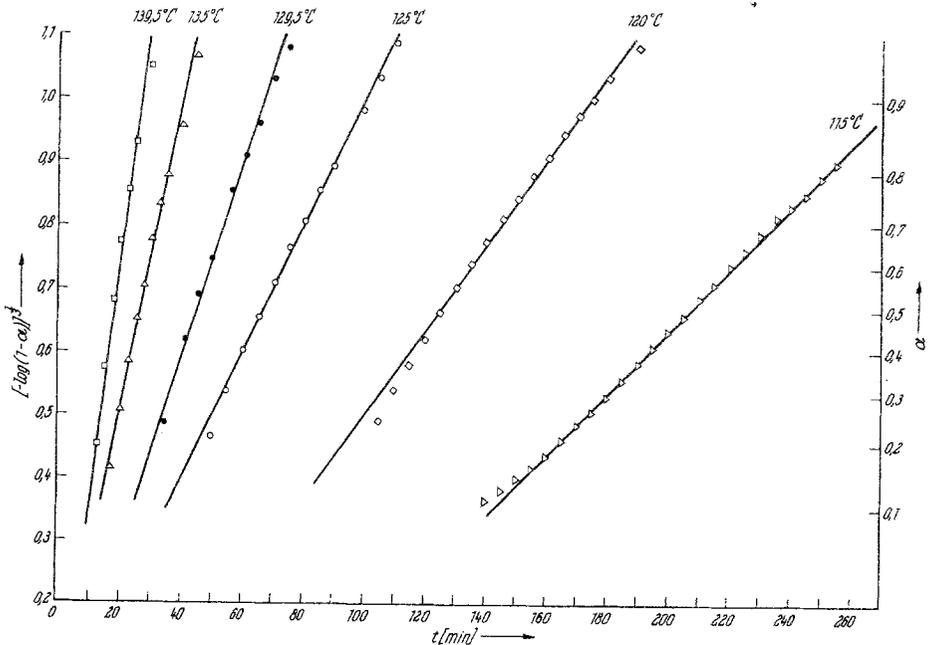


Abb. 10. Darstellung der Funktion  $[-\log(1-\alpha)]^{1/3} = K_2(T)^{1/3} \cdot t$  (Fraktion II)  
 Monatshfte für Chemie, Bd. 98/6

Mikroskop festgestellt werden<sup>4</sup>, wo unmittelbar nach Erreichung des Temperaturgleichgewichtes die ersten Zerfallskeime zu sehen waren. Die mikroskopische Beobachtung unter starker Vergrößerung ist bei sehr kleinen Umsätzen  $\alpha$  viel empfindlicher als die Druckmessung.

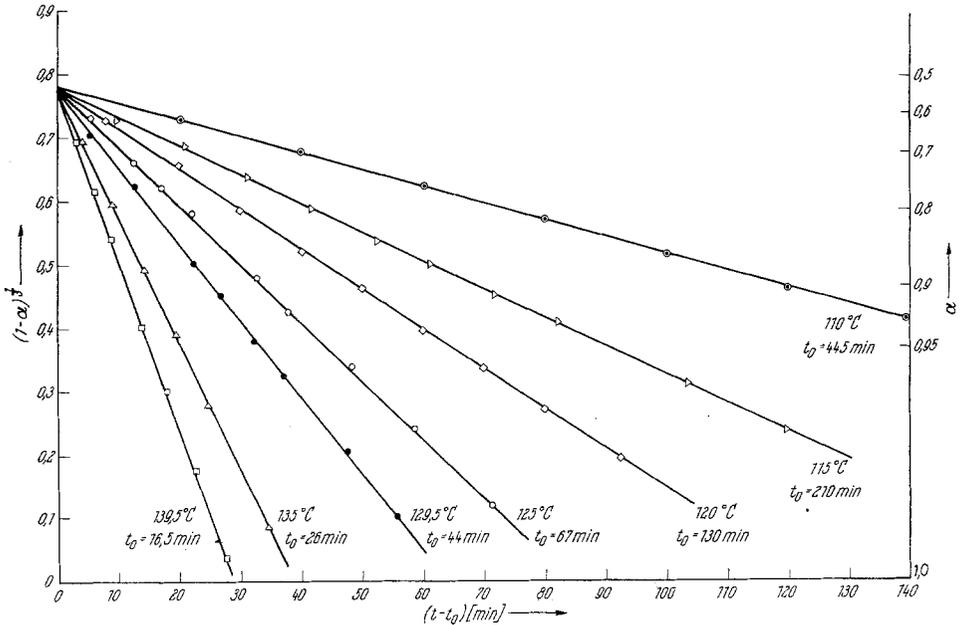


Abb. 11. Darstellung der Funktion  $(1 - \alpha)^{1/3} = -K_3(T) \cdot (t - t_0) + \text{const.}$  (Fraktion II)  
( $t_0$  ist die Zeit, ab der die Funktion gilt)

#### 4.5. Die Temperaturabhängigkeit der Pulverzersetungen

In Abb. 7 ist eine Isothermenschar für Zersetzungen der Fraktion II ( $F_0/V_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , s. oben) im Bereich von 110 bis 140° C dargestellt (die Isothermen bei 110 und 115° C wurden von Guggi<sup>12</sup> gemessen). Die einzelnen Zersetzungsgebiete werden durch die Umsatzgleichungen (1), (6) und (3) beschrieben, deren Gültigkeitsbereiche aus den linearen Darstellungen der Abb. 8 bzw. 9, 10 und 11 entnommen werden können. Es fällt auf, daß für Isothermen bei niedrigen Temperaturen (110° und 115° C) und sehr kleinen Umsätzen ( $\alpha < 0,1$ ) Abweichungen vom  $t^4$ -Gesetz auftreten. Dies kann darauf zurückzuführen sein, daß die in geringer Menge im Präparat vorhandenen sehr feinteiligen Partikel (Abrieb) bzw. die durch den Mahl- und Siebprozeß bedingten Ecken und Spitzen an den Einzelkristallen sich unabhängig von den Mutterkristallen zersetzen, so daß sich

<sup>12</sup> D. J. Guggi, Dissertation (in Arbeit), Techn. Hochschule Graz.

also der Grundisotherme eine solche wesentlich kleinerer Teilchengröße überlagert. Bei Umsätzen  $\alpha > 0,1$  gilt das  $t^4$ -Gesetz aber wieder streng.

Wie erwartet, wird der mittlere Zerfallsbereich in guter Näherung durch die *Avrami—Erofeyev*-Gleichung (6) beschrieben. Die den Gl. (1), (6) und (3) entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $K$ ,  $K_2$  und  $K_3$  ergeben sich aus den Anstiegen der Geraden, ihre Temperaturabhängigkeit

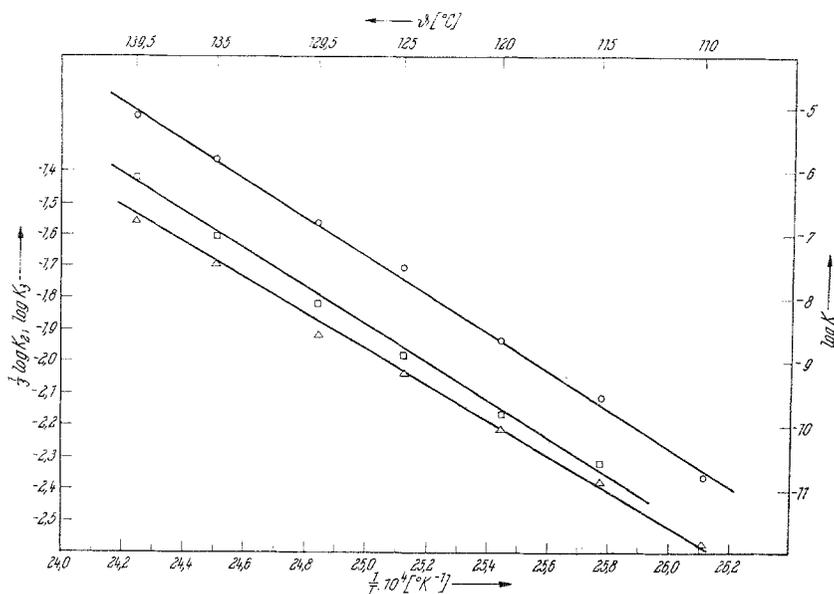


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $K_i$   
( $\log K_i = \log K_{i,0} - E_i/2,3 RT$ ) (Fraktion II)

○ :	$\log K - 1/T$	$E = 140$ kcal/Mol
□ :	$\frac{1}{3} \log K_2 - 1/T$	$E_2 = 27$ kcal/mol
△ :	$\log K_3 - 1/T$	$E_3 = 26$ kcal/Mol

ist in  $\log K_i - 1/T$ -Darstellung in Abb. 12 wiedergegeben. Die entsprechenden Aktivierungsenergien betragen:

$$\text{für } K: E = 140 \pm 4 \text{ kcal/Mol}$$

$$\text{für } K_2: E_2 = 27 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$$

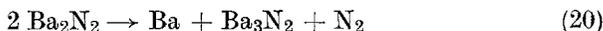
$$\text{für } K_3: E_3 = 26 \pm 2 \text{ kcal/Mol}$$

Die Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien der Einkristallzersetzen<sup>3, 4</sup> ist ausgezeichnet und damit werden die in Abschnitt 2 und 4.1 gemachten Annahmen, daß die Energetik des Zerfalls sorgfältig gemahlener Pulver mittlerer Teilchengröße ( $\bar{d} = 100$  bis  $500 \mu$ ) durch den Mahlprozeß nicht wesentlich verändert wird, bestätigt. Wie es das geometrische Zerfallsmodell<sup>4</sup> fordert, stimmen die Aktivierungsenergien  $E_2$  und  $E_3$ ,

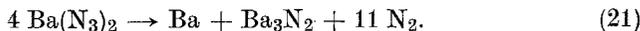
die beide dem eindimensionalen Keimwachsen entsprechen und richtungsunabhängig sind, innerhalb der Fehlergrenzen überein.

### 5. Nitridbildung beim thermischen Zerfall von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

Es wurde bereits in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> gezeigt, daß die Bildung von  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  beim thermischen Zerfall von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen eine wesentliche Rolle spielt und als unmittelbar an der Zerfallsgrenzfläche stattfindende Reaktion zu betrachten ist, die unabhängig vom äußeren  $\text{N}_2$ -Partialdruck abläuft. Bei der Zersetzung von Einkristallen ( $3 \times 0,9 \times 0,2$  mm) wurde gefunden, daß immer 70—73% des Azides in Nitrid übergehen<sup>1</sup>. Die Rekombinationsreaktion zweier  $\text{N}_3^0$ -Radikale, die der primären Zerfallsstufe entsprechen, liefert elektronisch angeregte  $\text{N}_2^*$ -Moleküle in einem  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand<sup>13</sup>, die an der Grenzfläche Azid—Reaktionsprodukt mit  $\text{Ba}_2$ -Aggregaten zu einer instabilen Zwischenverbindung  $\text{Ba}_2\text{N}_2$  reagieren, welche dann zu metallischem Ba und  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  weiter zerfällt:



Die Bruttoreaktion des  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Zerfalls muß demnach lauten



Nach (21) sollten also 75% des Azides in Nitrid übergehen. Eine detaillierte Diskussion<sup>1</sup> zeigt auch Übereinstimmung des hier kurz zusammengefaßten Mechanismus mit anderen experimentellen Daten, etwa dem Fehlen der UV-Strahlung beim  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Zerfall<sup>14, 15</sup>. Details des Zerfallsmechanismus und der Nitridbildung werden in späteren Mitteilungen<sup>13, 15</sup> diskutiert.

#### 5.1. Nitridbildung in Abhängigkeit von der Korngröße

Experimentelle Details der Nitridbestimmung nach vollständiger oder partieller Zersetzung wurden schon früher beschrieben<sup>1</sup>. Die Zersetzungen wurden ausgehend von Vakuum ( $10^{-4}$  Torr) oder  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (0,1 bis 2 Torr) mit Substanzmengen von etwa 15 mg durchgeführt.

In Tab. 5 sind die Nitridmengen nach vollständiger Zersetzung für Pulver verschiedener Korngröße bei einigen Temperaturen zusammengestellt:

<sup>13</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 8. Mitt., in Vorbereitung.

<sup>14</sup> R. Audubert, J. chim. phys. **34**, 405 (1937).

<sup>15</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 7. Mitt., in Vorbereitung.

Tabelle 5

Fraktion Nr.	Korngröße $\bar{d}$ ( $\mu$ )	Temp., (°C)	%Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
I	505	130	74,6
II	300	140	75,4
II	300	135	76,1
II	300	130	74,1
III	135	131,5	74,9
IV	750	125	75,2

Die Nitridmengen bei Pulverzersetzungen betragen also unabhängig von der Teilchengröße und der Temperatur immer  $75 \pm 1\%$  und stimmen exakt mit dem theoretisch erwarteten Wert überein. Weiters beweisen diese Ergebnisse, daß bei den vorliegenden experimentellen Zersetzungsbedingungen (Temp. zwischen 120° und 140° C, N<sub>2</sub>-Drucke 0,1 bis 2 Torr) eine Reaktion zwischen N<sub>2</sub> im Grundzustand und metallischem Barium nicht eintritt, da in diesem Falle die Nitridmenge mit abnehmender Korngröße des Azides wegen der besseren Reaktionsbedingungen zunehmen müßte.

### 5.2. Nitridbildung in Abhängigkeit vom Umsatz $\alpha$

Diese Untersuchungen sollen zeigen, in welchem Stadium des Zerfalls Nitridbildung eintritt und wie der weitere zeitliche Verlauf der Nitridreaktion aussieht. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 graphisch dargestellt. Wie im Fall von Einkristallen ist die Nitridmenge im Anfangsstadium der Zersetzung größer und nähert sich mit zunehmendem Umsatz dem theoretischen Endwert von 75%.

Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zum Befund von *Günther, Andreev* und *Ringbom*<sup>16</sup>, die zunehmende Nitridmengen mit zunehmendem Umsatz bei der Zersetzung von entwässertem Hydrat fanden. Wir können demnach für die Zersetzung von wasserfrei präpariertem Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> den von obigen Autoren vorgeschlagenen Mechanismus, wonach Nitrid durch Reaktion von primär gebildetem Ba mit unzersetztem Azid entstehen sollte, ausschließen.

Hingegen kann das Auftreten größerer Nitridmengen bei kleinen Umsätzen in Hinblick auf den hier vorgeschlagenen Mechanismus [Gl. (19) und (20)] interpretiert werden: die Keimbildung und Reaktion beginnt an stark gittergestörten Stellen der Oberfläche und demnach werden auch die zunächst entstehenden Reaktionsprodukte Ba und Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in stark gittergestörter Form anfallen. Das heißt, daß das beim Zerfall von Ba<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ent-

<sup>16</sup> P. *Günther*, K. *Andreev* und A. *Ringbom*, Z. Elektrochem. **36**, 211 (1930).

stehende Ba ebenfalls dem Angriff durch aktivierten Stickstoff ausgesetzt ist und teilweise zu Nitrid weiterreagiert. Dies dürfte in mehr oder weniger starkem Ausmaß solange der Fall sein, als die Reaktionskeime noch nicht ihre charakteristische geometrische Form erreicht haben, sondern rundlich bzw. oval sind<sup>4</sup>, was unmittelbar auf die stark gittergestörte Umgebung

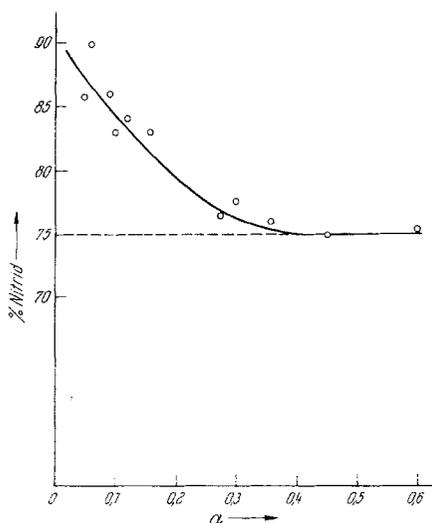


Abb. 13

Abb. 13. Nitridbildung in Abhängigkeit vom Umsatz  $\alpha$  (Fraktion II,  $\vartheta = 125^\circ \text{C}$ )

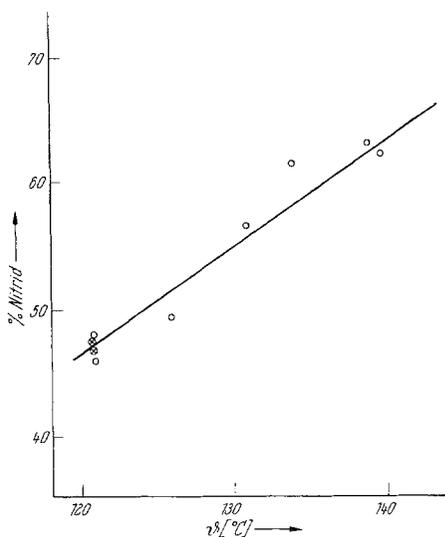


Abb. 14

Abb. 14. Nitridbildung bei ständigem Absaugen des gebildeten  $\text{N}_2$  (Fraktion II)

○ Nitridmenge nach mehrst. Erhitzen des Zersetzungsproduktes ( $\vartheta = 120^\circ \text{C}$ )  
unter 2 Torr  $\text{N}_2$  auf  $150^\circ \text{C}$

der Primärkeime hinweist (stark gestörte Orientierung der  $\text{N}_3^-$ -Ionen im Azidgitter).

Nach dem Vordringen der Reaktion in weitgehend ungestörte Gitterbereiche wird auch das Nitrid in gittermäßig definierterer Form anfallen (feststellbar durch Röntgenaufnahmen<sup>1</sup>), wobei das nach Gl. (20) gebildete Ba in die Nitridmatrix eingebaut wird (etwa auf Zwischengitterplätzen) und dann dem Angriff durch aktivierten Stickstoffs entzogen ist. Von diesem Zeitpunkt an geht die Reaktion weitgehend im stöchiometrischen Verhältnis (21) vor sich. Der statistische Einbau des Ba in die Nitridmatrix äußert sich auch darin, daß im *Debye—Scherrer*-Diagramm keine Ba-Linien gefunden werden konnten<sup>1</sup>.

### 5.3. Nitridbildung unter ständigem Hochvakuum

Wenn das Nitrid aus einer Reaktion zwischen  $\text{N}_2$ , der in der Zersetzungsapparatur vorhanden ist, und metallischem Ba entsteht, müßte bei

ständigem Absaugen des  $N_2$  kein oder nur sehr wenig Nitrid gebildet werden. Tatsächlich aber sind die Nitridausbeuten bei Zersetzungstemperaturen um  $140^\circ C$  etwa 65% und sinken mit abnehmender Temperatur nur auf etwa 50% (Abb. 14). Das Absinken der Nitridmengen kann durch die im Hochvakuum ( $10^{-4}$  Torr) begünstigte Abdiffusion des aktivierten  $N_2^*$  (mittlere Lebensdauer etwa  $10^{-3}$  sec)<sup>17, 18</sup> aus der Reaktionsgrenzfläche in die Gasphase begründet werden. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen analoger Versuche bei Einkristallen<sup>1</sup>, wo wegen der größeren Diffusionswege die Abnahme der Nitridmenge bei ständigem Absaugen wesentlich geringer ist (etwa 60—65% bei  $125^\circ C$ ). Eine Diskussion über die steigende Abnahme der Nitridmengen mit sinkenden Temperaturen wurde schon früher gegeben<sup>1</sup>.

#### 5.4. Verhalten von metallischem Ba unter $N_2$

Es wurde schon mehrmals festgestellt, daß eine Reaktion von metallischem Ba mit  $N_2$  im Grundzustand unter den Zersetzungsbedingungen des Azides nicht eintritt. Ständiges Absaugen des  $N_2$  bei einer Zersetzungstemperatur von  $120^\circ C$  liefert ein Zersetzungsprodukt, das etwa 50% Ba enthält (Abb. 14). Dieses Zersetzungsprodukt wurde einer reinen  $N_2$ -Atmosphäre ausgesetzt und mehrere Stunden auf  $145$ — $150^\circ C$  erhitzt. Eine anschließende Analyse ergab dieselben Nitridmengen, wie sie auch unmittelbar nach der Zersetzung gegeben waren (Kreuzchen in Abb. 14), und damit den Beweis, daß keine Reaktion des  $N_2$  mit metallischem Ba stattgefunden hat.

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

<sup>17</sup> R. Audubert und C. Racz, Bull. soc. chim. [5] 7, 353 (1940).

<sup>18</sup> R. Audubert und G. Calmar, J. chim. phys. 54, 324 (1957).