

Die Fehlordnung des Natriumazides und deren Einfluß auf die thermische Zersetzung, 4. Mitt.:

Über die Programmierung von Zersetzungsreaktionen
mit Hilfe von Korngrößenverteilungen

Von

K. Torkar, G. W. Herzog, W. Schintlmeister

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
in Graz

und

Dieter Fischer

I. Institut für Mathematik der Technischen Hochschule Wien,
derzeit VÖEST Linz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Oktober 1966)

Am Beispiel der thermischen Natriumazidzersetzung wird gezeigt, daß die Gesamt-Kinetik der Festkörperreaktion $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ durch den Parameter Korngröße vorgegeben werden kann, wenn man das NaN_3 mit definierter Korngrößenverteilung einsetzt. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Geschwindigkeitskonstante eine Funktion der Korngröße ist, so daß sich dieses spezielle Beispiel auf ähnliche Festkörperreaktionen verallgemeinern läßt. Voraussetzung ist, daß die einzelnen Teilchen unabhängig voneinander reagieren, was bei der thermischen Natriumazidzersetzung experimentell belegt werden konnte. Läßt man demzufolge Additivität der zu den Kornfraktionen gehörenden Umsatz/Zeitfunktionen gelten, so kann man einen Ansatz für den Gesamtumsatz mit beliebiger Korngrößenverteilung angeben. Mit der für das NaN_3 charakteristischen Umsatz/Zeitfunktion ist der Gesamtumsatz für eine *Gaußsche* Korngrößenverteilung exakt berechenbar. Es werden außerdem die Trivialfälle der Verteilung einer bzw. zweier Kornklassen diskutiert. Weiters wird eine Näherungsmethode für beliebige Umsatz/Zeitfunktionen und Verteilungen mit Hilfe einer Schwerpunktsdeutung beschrieben, die sowohl graphisch als auch numerisch durchgeführt werden kann. Die numerische Näherung wird durch ein Anwendungs-

beispiel illustriert. Die für Festkörperreaktionen charakteristischen Umsatz/Zeitfunktionen verlieren dann ihre analytische Form und spiegeln nur mehr die vorgegebene Verteilung wieder. Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus sind daher bei Pulverreaktionen dieser Art nicht mehr möglich.

It is shown that in the case of thermal decomposition of sodium azide the overall kinetics can be predicted by defined particle size of the decomposed sodium azide crystals. This is always the case if the rate constant is a function of the particle size. Hence this special example can be generalized for similar decomposition reactions. It is necessary that the particles decompose independently which could be proved experimentally with sodium azide. If for this reason we state for true that the pressure/time-function of each particle size add together it is possible to set up a formula for the pressure/time-function of any particle size distribution. With the pressure/time function holding for sodium azide of uniform particle size, the total function for a Gauß distribution can be calculated exactly. Moreover, the trivial case of one single particle size and the case of two different particle sizes are discussed. Furthermore an approximation method for any arbitrary pressure/time-functions and distribution by means of „Schwerpunktdeutung“ are discussed which can be carried out graphically as well as numerically. The numerical approximation is illustrated by an example. Pressure/time-functions then lose their characteristic form because of their dependence on the particle size distributions under consideration. In this case, reaction mechanism cannot be derived from pressure/time functions.

Die Gesamtumsatz/Zeitfunktion

Studiert man Festkörperreaktionen am Einkristall und findet man, daß die Umsatz/Zeitfunktion $\alpha(t, r)$, von einem geometrischen Formfaktor abgesehen, die Kristallgröße r enthält, so kann man unter der Voraussetzung einer unabhängigen Reaktion leicht einsehen, daß zufolge dieses Parameters r mit Hilfe von Korngrößenverteilungen $n(r)$ eine Programmierung der Gesamt-Kinetik $\bar{\alpha}(t, r)$ möglich ist. Es wird nun ein Ansatz gesucht, der es gestattet, $\bar{\alpha}(t, r)$ bei gegebener Additivität von $\alpha(t, r)$ bzw. $n(r)$ zu bestimmen.

Es wird so vorgegangen, daß die Korngrößenverteilung $n(r)$ in eine genügend große Anzahl von Intervallen n zerlegt wird (vgl. Abb. 1). Summiert man über die Massen aller Partikel, die sich bis zur Zeit t in jedem Intervall umgesetzt haben und setzt diese Massen in das Verhältnis zur Gesamtmasse aller vorhandenen Partikel, so gewinnt man den Gesamtumsatz $\bar{\alpha}(t, r)$. Die Anzahl der Partikel im i -ten Intervall ist gegeben durch:

$$n(\bar{r}_i) \cdot (\bar{r}_i - \bar{r}_{i-1}) = n(\bar{r}_i) \cdot \Delta r_i. \quad (1)$$

Die Masse Δm_{oi} aller Partikel dieses Intervalles ist folglich:

$$\Delta m_{oi} = \rho \cdot \chi \cdot \bar{r}_i^3 \cdot n(\bar{r}_i) \cdot \Delta r_i, \tag{2}$$

wobei ρ die Dichte und χ ein Faktor ist, der die Abweichung von einem Würfel berücksichtigt.

Zur Zeit t haben davon reagiert:

$$\Delta m_{ti} = \Delta m_{oi} \cdot \alpha(t, \bar{r}_i) \tag{3}$$

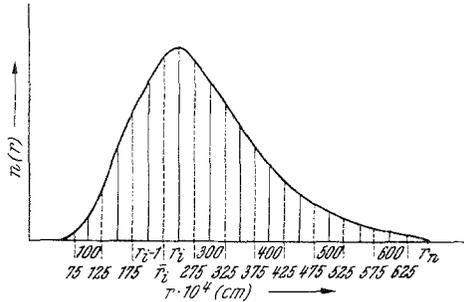


Abb. 1. Willkürlich gewählte Korngrößenverteilung $n(r)$ zum Anwendungsbeispiel

Der Gesamtumsatz $\alpha(t, r)$ zur Zeit t ist dann:

$$\alpha(t, r_i) = \frac{m_t}{m_o} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta m_{ti}}{\sum_{i=1}^n \Delta m_{oi}} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho \cdot \chi \cdot \bar{r}_i^3 \cdot n(\bar{r}_i) \cdot \alpha(\bar{r}_i, t) \cdot \Delta r_i}{\sum_{i=1}^n \rho \cdot \chi \cdot n(\bar{r}_i) \cdot \Delta r_i} \tag{4}$$

Nach dem Grenzübergang zu unendlich kleinen Intervallen ergibt sich für die gesuchte Gesamtumsatz/Zeitfunktion:

$$\bar{\alpha}(t, r) = \frac{\int_{r_{i-1}}^{r_i} r^3 \cdot n(r) \cdot \alpha(t, r) \cdot dr}{\int_{r_{i-1}}^{r_i} r^3 \cdot n(r) \cdot dr} \tag{5}$$

Berechnung des Gesamtumsatzes beim Vorliegen einer *Gaußschen* Verteilung

Am Beispiel der Natriumazidzersetzung wird gezeigt, daß bereits für die *Gaußsche* Korngrößenverteilung die Lösung auf Reihen führt¹.

¹ W. Schintlmeister, Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Graz (1964).

Die Umsatz/Zeitfunktion $\alpha(t, r)$ ist für diese Festkörperreaktion im Korngrößenbereich von 100 bis 500 μ gegeben durch²:

$$\alpha(t, r) = 1 - e^{-\left(\frac{k_0}{r^2}\right) \cdot t} \quad (6)$$

Verwendet man die für die mathematische Behandlung einfachste Form der Korngrößenverteilung, welche sich von der realen Verteilung durch eine Parallelverschiebung der Ordinatenachse unterscheidet:

$$n(r) = a \cdot e^{-br^2} \quad (7)$$

(a, b : charakteristische Verteilungskonstanten), so sind für eine exakte Berechnung folgende Integrale zu lösen:

$$I_Z = \int_{r_{i-1}}^{r_i} r^3 \cdot e^{-b \cdot r^2} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{k_0}{r^2}\right) \cdot t}\right) \cdot dr \quad (8)$$

$$I_N = \int_{r_{i-1}}^{r_i} r^3 \cdot e^{-b \cdot r^2} \cdot dr$$

Für $k_0 \cdot t$ wird c gesetzt und der Ausdruck innerhalb des Integrals ausmultipliziert. Da sich aber die Integrale nicht zwischen den Grenzen Null und Unendlich erstrecken, sondern jeweils zwischen r_i und r_{i-1} bewegen, sind vorerst die Stammfunktionen zu ermitteln. Das Zählerintegral I_Z wird in zwei Integrale I_1 und I_2 aufgespalten, das Nennerintegral I_N ist gleich I_1 .

$$I_Z = \int r^3 \cdot e^{-b \cdot r^2} \cdot dr - \int r^3 \cdot e^{-(br^2 + cr^{-2})} \cdot dr \quad (9)$$

I_2 läßt sich nicht geschlossen ausdrücken und führt, nachdem man $c \cdot b = f$ und $b \cdot r^2 = x$ substituiert hat, auf ein Integral der Form:

$$I_2 = \frac{1}{2b^2} \int x \cdot e^{-\left(x + \frac{f}{x}\right)} \cdot dx \quad (10)$$

Man kann dieses Integral als ein Parameterintegral von f auffassen und eine Differentialgleichung zweiter Ordnung herleiten, für die I_2 eine Lösung ist. Es ergibt sich dann eine Darstellung des Integrals mit Hilfe von Bessel-Funktionen zweiter Ordnung:

$$I_2(f) = c_1 J_2(2i\sqrt{f}) + c_2 Y_2(2i\sqrt{f}) + \left. + \pi \cdot \chi e^{-x} \left\{ Y_2 \cdot \int e^{-\frac{f}{x}} \cdot J_2 \cdot df - J_2 \int e^{-\frac{f}{x}} \cdot Y_2 \cdot df \right\} \right\} \quad (11)$$

(J_2 Besselfunktionen zweiter Ordnung erster Art,

Y_2 Besselfunktionen zweiter Ordnung zweiter Art.)

² K. Torkar, G. W. Herzog, W. Schintlmeister und D. Fischer, Mh. Chem. 97, 1339 (1966).

Die Konstanten c_1 und c_2 werden aus den Randbedingungen ermittelt für:

$$J_2(f=0) = -e^{-x} \cdot (x+1) \cdot \frac{1}{2b^2} \tag{12}$$

$$J_2(f=\infty) = 0.$$

Triviale Verteilungen

Im folgenden werden noch zwei Grenzfälle von Verteilungen diskutiert. Im Trivialfall einer einzigen Kornklasse wird die Korngrößenverteilung durch die *Diracsche* Deltafunktion repräsentiert:

$$n(r) = \delta(r_i - r_{i-1}) \tag{13}$$

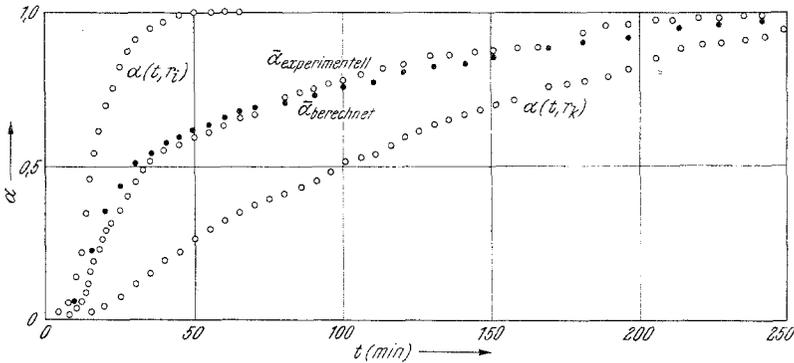


Abb. 2. Umsatz/Zeit-Kurven: $\alpha(t, r_i)$ und $\alpha(t, r_k)$ zweier Fraktionen i und k , α experimentell gewonnen durch Mischung von i und k (50 : 50), α berechnet nach (15)

Es ist leicht einzusehen, daß mit dieser Verteilung $\bar{\alpha}(t, r)$ identisch $\alpha(t, r)$ wird. Für den Fall zweier Kornklassen lautet die Verteilung:

$$n(r) = \frac{\delta(r_i - r_{i-1}) + \delta(r_k - r_{k-1})}{2} \tag{14}$$

Mit (5) ergibt sich:

$$\bar{\alpha}(t, r) = \frac{m_i \cdot \alpha(t, r_i) + m_k \cdot \alpha(t, r_k)}{m_i + m_k}, \tag{15}$$

wobei r_i und r_k die Teilchengrößen und m_i und m_k die Massen der beiden Kornklassen sind. Dieser Fall wurde bei der thermischen Natriumazidzersetzung experimentell bewiesen: Die Kornklassen 510 und 140 μ wurden zu je 50 Gew% gemischt und isotherm zersetzt. Betr. präparativer und apparativer Details sei auf *Torkar, Herzog, Schintlmeister* und *Fischer*² verwiesen. Die Abb. 2 zeigt das Ergebnis in Form von Umsatz/Zeit-Kurven. Die durch Mischung erhaltene experimentelle Kurve stimmt mit der nach (15) aus $\alpha(t, r_i)$ und $\alpha(t, r_k)$ berechneten gut überein.

Integration mittels Schwerpunktsdeutung beim Vorliegen beliebiger Verteilungen

Der Ausdruck (5) ist sehr günstig mit einem Näherungsverfahren zu berechnen, wenn man ihn folgendermaßen deutet: Wird die Kurve $\alpha(t, r)$ mit der Masse $r^3 \cdot n(r)$ belegt, so stellt $\bar{\alpha}(t, r)$ den Schwerpunktsabstand der Massenbelegung nach Definition der Mechanik³ dar:

$$\text{Schwerpunkt} = \frac{\Sigma \text{statische Momente der Einzelmassen}}{\Sigma \text{Massen}} \tag{16}$$

Nachdem mit Hilfe irgendeines Standardverfahrens die Korngrößenverteilung $n(r)$ experimentell bestimmt wurde, wird diese mit r^3 multipliziert. Die Ermittlung des

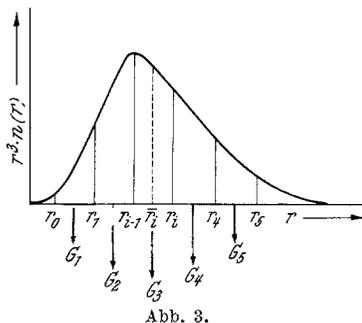


Abb. 3.

Abb. 3. Verteilungskurve $r^3 \cdot n(r)$

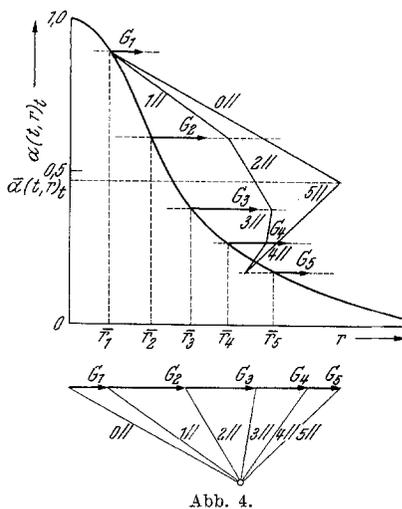


Abb. 4.

Abb. 4. Graphische Bestimmung von $\alpha(t, r)_t$ mit Hilfe des Seileckverfahrens

Schwerpunktsabstandes kann dann sowohl graphisch als auch numerisch durchgeführt werden.

Zur *graphischen Auswertung* wird die Fläche unter der Kurve $r^3 \cdot n(r)$ in Intervalle geteilt und die prozentuellen Anteile G_i der Intervalle in bezug auf die Gesamtfläche durch Planimetrieren bestimmt (Abb. 3). Die Punkte $\alpha(t, r_i)$ werden dann in einem $\alpha(t, r)/r$ -Diagramm mit den Gewichten G_i belegt und mittels „Seileck“³ wird die Resultierende bestimmt (Abb. 4). Der Schnittpunkt der Resultierenden mit der Ordinate ergibt direkt den Umsatzgrad $\alpha(t, r)$ zur Zeit t , die hier als Parameter auftritt.

Zur *numerischen Berechnung* von $\bar{\alpha}(t, r)$, braucht man nur über die Produkte zu summieren:

$$\bar{\alpha}(t, r) = \frac{\sum_i G_i \cdot \alpha(\bar{r}_i, t)}{\sum_i G_i} \tag{17}$$

³ K. Wolf, Mechanik der festen Körper, Springer-Verlag (1950).

Für verschiedene Zeiten t wird eine Reihe solcher Werte entweder graphisch oder numerisch bestimmt und ergibt, in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, die Umsatz/Zeitfunktion $\bar{\alpha}(t, r)$ für beliebige $\alpha(t, r)$ und $n(r)$.

Anwendungsbeispiele zur numerischen Auswertung

Als Beispiel zur numerischen Auswertung wird wiederum die Reaktion $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ herangezogen, die kinetisch durch (6) charakterisiert ist. Zur Illustration sind Umsatz/Zeitfunktionen $\alpha(t, r)$ mit konstantem Korngrößenparameter $r = 100, 200, 300, 400$ und $500 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ in Abb. 5

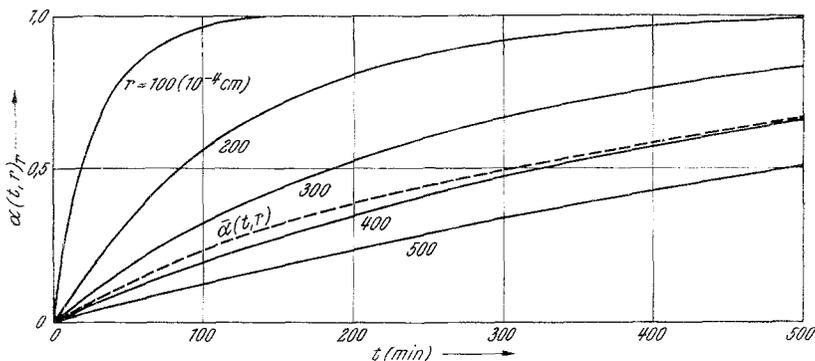


Abb. 5. Umsatz/Zeit-Kurven $\alpha(t, r)_r$ verschiedener Kornfraktionen zum Anwendungsbeispiel

dargestellt. Von dieser Darstellung $\alpha(t, r)_r/t$ gelangt man sehr leicht zur Darstellung $\alpha(t, r)_t/r$ bei konstanten Zeiten $t = 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300$ und 500 min. , wie dies Abb. 6 veranschaulicht. Abb. 1 zeigt eine willkürlich gewählte Korngrößenverteilung $n(r)$ des eingesetzten NaN_3 . Hierzu ist zu bemerken, daß für eine beliebige Festkörperreaktion, deren Kinetik von der Teilchengröße abhängig ist, die analytischen Darstellungen von $\alpha(t, r)_r$ bzw. $\alpha(t, r)_t$ und $n(r)$ nicht notwendig sind. Es genügen experimentell bestimmte Umsatz/Zeit-Kurven mit r als Parameter, um eine numerische Auswertung vornehmen zu können.

Zur Berechnung von $\bar{\alpha}(t, r)$ nach (17) müssen die Summen der $G_i \cdot \alpha(r_i, t)$ und G_i über i bei konstanten Zeiten t gefunden werden. Die G_i -Werte erhält man durch Multiplikation der g_i mit \bar{r}_i^3 , nachdem man die g_i -Werte durch

Division der Intervallflächen $\int_{r_{i-1}}^{r_i} n(r) dr$ durch die Gesamtfläche $\int_{r_0}^{r_n} n(r) dr$

nach Planimetrieren bestimmt hat. Die nachfolgende Tabelle zeigt die so gefundenen g_i - und G_i -Werte. Außerdem enthält die Tabelle die Umsätze $\alpha(t, \bar{r}_i)$ sowie die Produkte $G_i \cdot \alpha(t, \bar{r}_i)$ zur Zeit $t = 20 \text{ Min.}$ als Beispiel für die analoge Berechnung bei anderen Zeiten t .

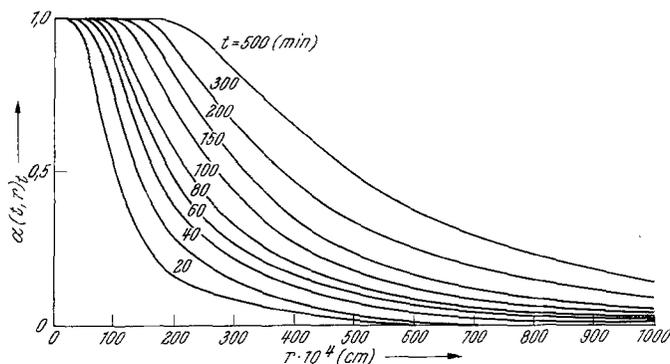
Die Summierung der G_i -Werte ergibt die Nennersumme und die der $G_i \cdot \alpha(t, \bar{r}_i)_t$ -Werte die Zäblersumme in (17), woraus sich der Gesamtumsatz $\bar{\alpha}(t, r)$ bei $t = 20$ zu $0,063$ berechnet. Die auf diese Weise berechnete Gesamtumsatz/Zeitfunktion ist in Abb. 5 gezeichnet.

Tabelle 1

\bar{r}_i (10^{-4} cm)	g_i (10^{-2})	G_i (10^{-7} cm ³)	$\alpha(t, \bar{r}_i)_{t=20}$	$G_i \cdot \alpha(t, \bar{r}_i)_{t=20}$ (10^{-7} cm ³)
75	0,94	0,003	0,73	0,002
125	6,27	0,122	0,38	0,046
175	14,10	0,755	0,20	0,151
225	20,10	2,289	0,14	0,320
275	18,80	3,909	0,10	0,390
325	15,10	5,183	0,08	0,414
375	9,72	5,125	0,06	0,307
425	6,58	5,051	0,04	0,202
475	3,76	4,029	0,03	0,120
525	3,14	4,543	0,02	0,090
575	1,28	2,433	0,01	0,024
625	0,63	1,538	0,00	0,000

$$G_i = 34,980 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

$$G_i \cdot \alpha(t, \bar{r}_i) = 2,066 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Abb. 6. Umsatz/Teilchenradius-Kurven $\alpha(t, r)_t$ bei konstanten Zeiten zum Anwendungsbeispiel

Diskussion

Die durch den Ausdruck (5) gegebene Gesamtumsatz/Zeitfunktion ist nur in sehr wenigen Fällen exakt berechenbar, und zwar nur dann, wenn $n(r)$ und $\alpha(t, r)$ sehr einfache Funktionen sind, wie dies z. B. bei der thermischen Natriumazidzerersetzung der Fall ist. Aber auch dann, wenn (5) exakt integrierbar ist, wird die Berechnung sehr umfangreich. Das Verfahren mittels der Schwerpunktsdeutung hat demgegenüber den großen Vorteil, mit nur wenigen Intervallteilungen sehr genaue Werte zu liefern. Zufolge der glatten Kurvenverläufe von Umsatz/Zeitfunktionen wird die Genauigkeit noch weiter begünstigt. Außerdem brauchen $\alpha(t, r)$ und $n(r)$ nicht in analytischer Form bekannt zu sein. Kehrt man das aufgezeigte Verfahren um, so kann man bei vorgegebenen $\alpha(t, r)$ und $\bar{\alpha}(t, r)$

zugehörige Korngrößenverteilungen finden und die Reaktion danach programmieren.

An Hand des gegebenen Anwendungsbeispielen ist leicht einzusehen, daß mit der Verwendung von Korngrößenverteilungen die physikalischen Interpretationsmöglichkeiten der Umsatz/Zeitfunktionen verlorengehen und aus $\bar{\alpha}(t, r)$ keine Aussagen über den Reaktionsmechanismus mehr gemacht werden können. Es kann nämlich bewiesen werden, daß es unendlich viele Funktionen $\alpha(t, r)$ gibt, die, mit $r^3 \cdot n(r)$ multipliziert und über r integriert, denselben Wert für das bestimmte Integral (5) ergeben. Es können wohl vergleichende Aussagen bei gleichen Korngrößenverteilungen gemacht werden, aber eine eindeutige Aussage über das zugrunde liegende Zeitgesetz ist nicht möglich.

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