

Kinetik der thermischen Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$

Von

Hagen T. Spath, Herwig G. Winkler, Klaus D. Handel und Karl Torkar*

Aus dem Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Technischen Universität in Graz, Österreich

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juli 1975)

Kinetics of the Thermal Decomposition of $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$

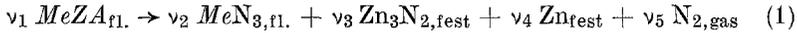
The thermal decomposition of two complex inorganic azides, i.e. $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ and $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$, has been studied. Decomposition proceeds from the melt in the temperature range from 285–330 °C and 310–360 °C, resp., the main reaction products being N_2 and small solid particles of Zn_3N_2 containing minor amounts of finely divided metallic zinc. The alkali metal component (CsN_3 and KN_3) is stable to decomposition in the temperature region investigated. The kinetics of the decomposition process are described in terms of the acceleratory action of the solid $\text{Zn}_3\text{N}_2(\text{Zn})$ -particles and their mutual agglomeration with increasing fractional decomposition X (kinetic models I and III). In the final stages of decomposition the metal azide component may crystallize from the melt. This situation is accounted for within the kinetic model IV. The experimental data [$X(t)$ -isotherms] have been analyzed with respect to the postulated kinetic models by statistical techniques (nonlinear regression).

1. Einleitung

Die komplexen anorganischen Azide $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ (*CZA*) und $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ (*KZA*) sind u. a. auf Grund ihrer Sonderstellung bei der thermischen Zersetzung im Vergleich zu anderen anorganischen Aziden (etwa den ionogenen Erdalkaliaziden) von Interesse. *CZA* und *KZA* sind nämlich im festen Zustand thermisch stabil und zersetzen sich mit meßbarer Geschwindigkeit erst etwa 100 °C über ihren Schmelz-

* Herrn Professor Dr. R. Kieffer zum 70. Geburtstag gewidmet.

punkten¹ [*CZA*: Schmp. 153—171 °C (inkongruent), *KZA*: Schmp. 206 °C (kongruent)] entsprechend der summarischen Reaktionsgleichung



wobei neben N₂ ein festes, in der Schmelze suspendiertes Reaktionsprodukt (Zn₃N₂/Zn) auftritt, welches den Zerfall merklich beschleunigt.

Zunächst wird die exakte Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion (1) analysiert und anschließend die Kinetik des thermischen Zerfalls der beiden komplexen Azide behandelt.

Die Kinetik der Zerfallsreaktionen wird auf der Basis isothermer Umsatz/Zeit-Funktionen, die durch Registrierung der zeitlichen Zunahme des N₂-Druckes während der Reaktion in einer Hochvakuumapparatur erhalten werden, diskutiert. Die Aufstellung kinetischer Modelle für eine Reaktion in einem Mehrphasensystem erfordert jedoch neben den relativ unspezifischen *X(t)*-Funktionen zusätzliche Informationen über den *räumlichen* Verlauf der Reaktion („Reaktionsgeometrie“). Bei Kristallen kann die mikroskopische Beobachtung des Zersetzungsverlaufes direkt quantitative Aussagen über die phänomenologische Kinetik der Reaktion liefern²⁻⁴. Für Zersetzungen aus der Schmelze ist der Informationsgehalt einer mikroskopischen Beobachtung mehr qualitativer Art, da die Schmelze wegen der Gasentwicklung ständig in Bewegung, eine stationäre Beobachtung daher unmöglich ist; sie kann aber trotzdem nützliche Anhaltspunkte zur Aufstellung von Zerfallsmodellen liefern.

Entsprechend Gl. (1) muß die Kinetik der Zerfallsreaktionen im Rahmen eines Mehrphasensystems fest/flüssig/gasförmig interpretiert werden; das setzt die Kenntnis der Schmelzdiagramme CsN₃/*CZA* und KN₃/*KZA* voraus¹. Es werden vier kinetische Modelle diskutiert, von denen drei nach statistischen Methoden mit den experimentellen *X(t)*-Funktionen verglichen und bewertet werden.

2. Arbeitstechnik

2.1. Darstellung

Die Darstellung von *CZA*- und *KZA*-Kristallen erfolgt, wie in ¹ beschrieben. Die Kristalle werden im Vak. unter Ausschluß von Licht über P₂O₅ aufbewahrt.

2.2. Isotherme Zersetzungen

Die isothermen thermischen Zersetzungen werden in einer Vakuumapparatur aus Glas, ähnlich der, wie sie von *Torkar* und *Spath*⁵ beschrieben wurde, durchgeführt (Volumen 1,74 l). Das Anfangsvak. (etwa 10⁻⁶ Torr) wird mit einem Ionisationsmanometer (*Leybold* IM III) kontrolliert. Das im unteren Teil des Zersetzungsrohres angebrachte Heizelement besteht aus einem Silberzylinder (20 × 20 mm), auf dessen Mantelfläche eine

Wicklung aus Thermocoax angelötet ist. Die Temp. wird mit einem Ni/NiCr-Thermoelement gemessen, welches gleichzeitig als Temperaturfühler für die Proportionalregelung dient. Die gepulverte Probe befindet sich in einem Glasschälchen über dem Silberzylinder. Um den Wärmeübergang Silber/Glas/Probe zu verbessern, werden die Zersetzungen in einer Reinststickstoffatmosphäre (N_2 aus der thermischen Zersetzung von NaN_3) von etwa 4 Torr durchgeführt. Die effektive Probentemp. unter Reaktionsbedingungen wird mit Hilfe definierter Schmelzpunkt-Eichsubstanzen ermittelt. Zur Aufrechterhaltung eines konstanten Wärmestromes vom Heizelement zur Wand des Zersetzungsrohres wird letzteres auf 40 °C thermostatisiert.

Nach 6stdg. Evakuieren (etwa 10^{-6} Torr) wird die Apparatur mit 4–5 Torr Reinststickstoff gefüllt (Anfangsdruck p_0), anschließend die fein gepulverte Probe, die mit kleinen Glaskugeln bedeckt ist, langsam aufgeschmolzen (245 °C) und dann innerhalb etwa 1 Min. auf die gewählte Zersetzungstemp. aufgeheizt. Unter den gegebenen Bedingungen findet weder Sublimation noch Verdampfen der komplexen Azide statt.

Der isotherme Zerfall wird durch Messung des Druckes (McLeod-Manometer) in Abständen von 5 Min. verfolgt [$p(t)$] bis ein konstanter Enddruck (p_e) erreicht ist. Die Umsatzwerte $X(t)$ ergeben sich aus der Beziehung

$$X(t) = \frac{p(t) - p_0}{p_e - p_0} \quad (2)$$

2.3. Zersetzung unter dem Lichtmikroskop

Die Vakuumzersetzungskammer zur mikroskopisch-photographischen Verfolgung des Zersetzungs Vorganges ist eine Weiterentwicklung einer von *Torkar* und *Spath*⁴ beschriebenen Anordnung. Die in Ganzmetall-Bauart ausgeführte Kammer besteht aus einem Zwischenstück (Leybold NW 35 CF, 25 mm hoch) mit zwei über Cu-Dichtprofile angeflanschten Schaufenster (NW 35 CF), einem angeschweißten Flansch (NW 16 CF) und den erforderlichen Stromdurchführungen. Die Kammer ist über einen elastischen Stahlfederungskörper mit dem Druckmeßsystem verbunden (Leybold Ionivac IM 30, Meßbereich von 10^{-8} bis 10^{-2} Torr; Varian-Alphatron, Meßbereich 10^{-3} bis 1000 Torr in sechs dekadischen Stufen, Meßröhre in CF-Ausführung). Der Anschluß an den Vakuumteil der Apparatur erfolgt über ein Ganzmetall-Eckventil (NW 35 CF). Die Ganzmetall-Bauart wurde gewählt, um Zersetzungs Vorgänge im Hochvakuum und unter definierter Gasatmosphäre bei minimalen Leckraten unter statischen Bedingungen (geschlossenes System) verfolgen zu können.

Im Zentrum der Kammer ist ein zylindrisches Heizelement aus Silber von der in Abschnitt 2.2. skizzierten Bauart, mit analoger Temperaturmessung und -regelung, auf einer ringförmigen Halterung angebracht. Eine zentrale Bohrung ermöglicht die mikroskopische Beobachtung der auf einem Quarzglas aufgetragenen Probe, deren effektive Temp. wieder mittels definierter Schmelzpunktsubstanzen bestimmt wird.

Da im Falle von *OZA* und *KZA* die Zersetzung aus der Schmelze erfolgt, wird die Probe mit einem Deckglas bedeckt. Die Beobachtung des Zersetzungs Vorganges (Vergrößerung etwa 100mal) erfolgt im polarisierten oder unpolarisierten Licht, wobei über der Probe wieder eine Reinststickstoffatmosphäre (etwa 4 Torr) herrscht. Die Reaktion wird wie in Abschnitt 2.2. beschrieben gestartet.

2.4. Analytik

Die Zusammensetzung des festen Reaktionsrückstandes wird röntgenographisch (qualit.) und naßanalytisch (quantit.) ermittelt. Für die naßanalytische Bestimmung wird der Zersetzungsrückstand nach Belüften der Zersetzungsapparatur mit trockener Luft in H_2O oder 0,01N-Essigsäure aufgenommen und weiterverarbeitet. N_3^- wird durch Titration mit $AgNO_3$ nach *Mohr* bestimmt. Zur Ermittlung des Nitridgehaltes im Rückstand wird die korrespondierende NH_3 -Menge photometrisch mit *Neßlers*-Reagens bestimmt. Ergänzend zu den naßanalytischen Methoden kann aus der Druckbilanz der thermischen Zersetzung ($p_e - p_0$) auf die Stöchiometrie der Zersetzung geschlossen werden.

3. Stöchiometrie der Zersetzungsreaktionen

Die thermische Zersetzung der komplexen Azide wird im Temperaturintervall zwischen 285 und 330 °C (*CZA*) bzw. 312—360 °C (*KZA*) untersucht. Röntgenographisch wird im festen Reaktionsrückstand nach beendeter Zersetzung zunächst nur die Alkaliazidkomponente (CsN_3 bzw. KN_3) festgestellt, während Interferenzen anderer fester Reaktionsprodukte nicht gefunden werden. Wird der feste Reaktionsrückstand jedoch 4 Tage im Vak. bei 175 °C getempert, treten in beiden Fällen Reflexe von Zinknitrid, Zn_3N_2 , auf, während etwaige Reflexe von metallischem Zn nicht festgestellt werden.

Aus der Messung des Gewichtsverlustes nach beendigter Reaktion folgt, daß beide komplexen Azide etwas weniger als 50% der gebundenen Stickstoffmenge verlieren (*CZA*: 46% N-Verlust, *KZA*: 48% N-Verlust). Da röntgenographisch Zn_3N_2 und MeN_3 gefunden werden, bleibt die Alkaliazid-Komponente offenbar unzersetzt.

Die quantitative N_3^- -Bestimmung im Rückstand ergibt, daß von der ursprünglichen Menge an N_3^- noch 49,5% (*CZA*) bzw. 48,5% (*KZA*) in Form von CsN_3 bzw. KN_3 vorliegen. Die Differenz auf 50% ist in einer geringfügigen Zersetzung der MeN_3 -Komponente begründet (CsN_3 : $\approx 1\%$ zersetzt, KN_3 : $\approx 3\%$ zersetzt).

Aus der Druckbilanz ($p_e - p_0$) kann die Menge an freigesetztem Stickstoff berechnet werden. Aus 38 Messungen wird gefunden, daß bei der Zersetzung von *CZA*, unabhängig von der Temperatur und dem Anfangsdruck p_0 , im Mittel 46,5% des Azid-Stickstoffs frei wird. Für *KZA* beträgt ein entsprechender Mittelwert 48,3%. Diese Werte stimmen gut mit den aus der Gewichtsabnahme errechneten überein (vgl. vorher).

Die Bestimmung des Zn_3N_2 -Anteiles im Zersetzungsrückstand ergibt als Mittel von 21 Analysen, daß im Falle von *CZA* 87% der theoretisch möglichen Menge an Nitrid vorliegt. Für *KZA* beträgt der Zn_3N_2 -Anteil fast 100%. Der Rest an Zink liegt in feindispers-metallischer Form in der Nitridmatrix eingebettet vor.

Ausgehend von der Reaktionsgleichung (1) lautet die Stickstoffbilanz (mit $\nu_1 = 3$):

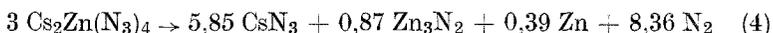
$$36 (\text{N}) = 3 \nu_2 (\text{N}) + 2 \nu_3 (\text{N}) + 2 \nu_5 (\text{N}) \quad (3)$$

Wenn f die freigesetzte Menge an Stickstoff (in %) bedeutet (aus der Druckbilanz bzw. der Gewichtsabnahme, vgl. oben) ist $2 \nu_5 = \frac{36}{100} \cdot f$.

Aus der Nitridanalyse findet man $\nu_3 = 0,87$ (CZA) bzw. $\nu_3 \approx 1$ (KZA). Damit erhält man:

$$\nu_2 = 5,85 \text{ (CZA) bzw. } \nu_2 = 5,55 \text{ (KZA).}$$

Die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen lauten somit:

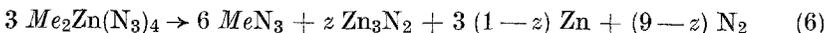


bzw.



Aus den Gl. (4) und (5) folgt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Alkaliazidkomponente zu 2,5% (CsN_3) bzw. 7,5% (KN_3) zersetzt wird. Die entsprechenden Werte aus den N_3^- -Bestimmungen ergeben eine Zersetzung von etwa 1% (CsN_3) bzw. 3% (KN_3). Die langsame thermische Zersetzung der Alkaliazidkomponenten steht in Übereinstimmung mit dem direkten Experiment: im Temperaturbereich zwischen 300—350 °C zersetzt sich KN_3 sehr langsam, aber etwas rascher als CsN_3 . Bis zu Umsatzwerten von etwa 0,05 ist der Verlauf der entsprechenden $X(t)$ -Funktionen praktisch linear.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß bei der thermischen Zersetzung von CZA (285—330 °C) und KZA (312—360 °C) im wesentlichen nur die $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Komponente zerfällt, wobei als festes, in der Restschmelze suspendiertes Reaktionsprodukt hauptsächlich Zn_3N_2 anfällt, das wenig feindisperses metallisches Zn enthält. Wenn die geringfügige thermische Zersetzung der MeN_3 -Komponente vernachlässigt wird, kann die Stöchiometrie der Zersetzung wie folgt formuliert werden:



mit $z = 0,87$ (CZA) bzw. $z \approx 1$ (KZA).

Die Verwendung von Gl. (2) zur Ermittlung von Umsatzwerten $X(t)$ beruht auf der Annahme, daß die Stöchiometrie der Reaktion unabhängig vom Umsatz X und die N_2 -Entwicklung repräsentativ für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion ist. Gl. (6) bezieht sich auf die Verhältnisse nach vollständiger Reaktion. Da die an Zn_3N_2 gebundene Stickstoffmenge klein ist, wird jedoch ein etwaiger Fehler, der auf variierender Stöchiometrie beruht, bei der Berechnung der $X(t)$ -Werte nicht stark ins Gewicht fallen.

4. Kinetische Untersuchungen

4.1. Umsatz/Zeit-Funktionen

Zur Aufnahme der isothermen Umsatz/Zeit-Funktionen werden jeweils etwa 50 mg eines komplexen Azides eingesetzt. Die Druckänderung während der Zersetzung [$(p_e - p_0) \approx 3$ Torr bei *CZA* bzw. ≈ 5 Torr bei *KZA*] ist am McLeod-Manometer mit großer Genauigkeit registrierbar. Der Zersetzungsbeginn wird mit dem Erreichen der gewünschten

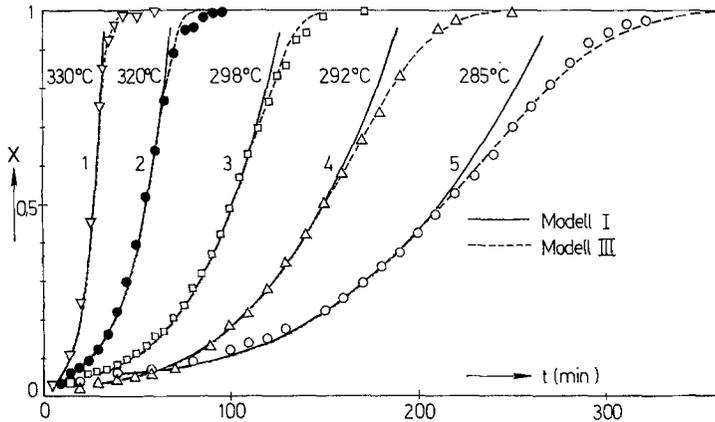


Abb. 1. Isothermenschar für die thermische Zersetzung von *CZA*

$\nabla, \bullet, \square, \triangle, \circ$ Meßpunkte
 — Modell I berechnete $X(t)$ -Funktionen
 - - - nach Modell III

Zersetzungstemperatur (auf einem Schreiber registriert) festgelegt und ist mit einem Fehler von ≈ 1 min behaftet. Die Temperaturkonstanz liegt bei ≈ 2 °C. Da während eines Versuches wegen des vorgelegten Anfangsdruckes ($p_0 \approx 4$ Torr) Temperaturgradienten innerhalb der Apparatur konstant bleiben, kann der relative Umsatz $X(t)$ direkt nach Gl. (2) berechnet werden. Daß die Stickstoffentwicklung repräsentativ für den kinetischen Verlauf der Reaktion ist, wird bei der Diskussion des Zerfallsmechanismus gezeigt werden⁶.

Abb. 1 zeigt eine Isothermenschar (285—330 °C) für die Zersetzung von *CZA* (die eingezeichneten Meßpunkte sind Mittelwerte aus 3 bis 4 Versuchen). Die $X(t)$ -Funktionen zeigen einen typisch S-förmigen Verlauf, was auf eine autokatalytische Reaktion schließen läßt.

Eine entsprechende Isothermenschar (312—357 °C) für die Zersetzung von *KZA* zeigt Abb. 2. Bei der Zersetzung von *KZA* tritt innerhalb der ersten 5 Minuten der Reaktion ein sprunghafter Druckanstieg auf,

entsprechend einem Umsatz von etwa 5%. Dies ist darauf zurückzuführen, daß *KZA* ein N_3^- -Defizit von 1–3% aufweist und von der Präparation her durch basisches Zn-Carbonat verunreinigt ist (diese geringe Verunreinigung läßt sich von der Technik der Präparation her nicht vermeiden). Wie bei der Diskussion des Zerfallsmechanismus

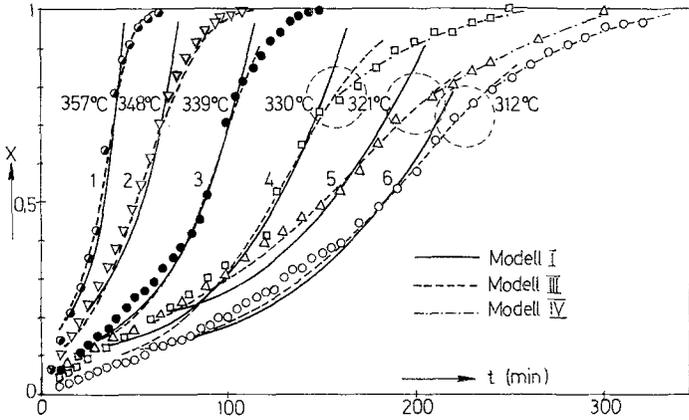


Abb. 2. Isothermenschar für die thermische Zersetzung von *KZA*

●, ▽, ●, □, △, ○ Meßpunkte
 ————— nach Modell I berechnete $X(t)$ -Funktionen
 - - - - - nach Modell III

Die strichlierten Kreise in den Isothermen 4, 5 und 6 zeigen den Bereich der Unstetigkeit an
 - · - · - Modell IV

gezeigt wird^{6, 7}, beschleunigen kationische Verunreinigungen, also auch nicht an N_3^- gebundene Zn^{++} -Ionen, den thermischen Zerfall der komplexen Azide beträchtlich. Ist dieser Anteil an Zn^{++} verbraucht, d. h. als Zn_3N_2 gebunden, zerfällt *KZA* „normal“ weiter. Die $X(t)$ -Funktionen der Abb. 2 gelten für das Stadium *nach* der sprunghaften Anfangsreaktion. Die Verunreinigung im *KZA* ist wahrscheinlich auch für die schlechtere Reproduzierbarkeit der Zerfallsisothermen verantwortlich.

Charakteristisch für die Zersetzung von *KZA* ist eine Unstetigkeit in den $X(t)$ -Isothermen bei niedrigen Zersetzungstemperaturen (Kurven 4, 5 und 6 in Abb. 2). Bei höheren Temperaturen verschiebt sich diese Unstetigkeit zu größeren Umsatzwerten und ist bei Isothermen über etwa 340 °C nicht mehr erkennbar.

Nach Erreichen des Umsatzwertes $X = 1$ erfolgt eine weitere Stickstoffentwicklung bei beiden komplexen Aziden nur sehr langsam, in

Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Abschnitt 3. Die $X(t)$ -Funktionen sind demnach repräsentativ für die Kinetik des Zerfalls der $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Komponente von *CZA* und *KZA*; der geringe Zerfall der Alkaliazidkomponente fällt kinetisch nicht ins Gewicht.

Die Meßdaten für die einzelnen Isothermen des *CZA* sind in Tab. A zusammengefaßt, die des *KZA* sind in der Dissertation von *H. G. Winkler*, Techn. Hochschule Graz (1975) enthalten¹⁰.

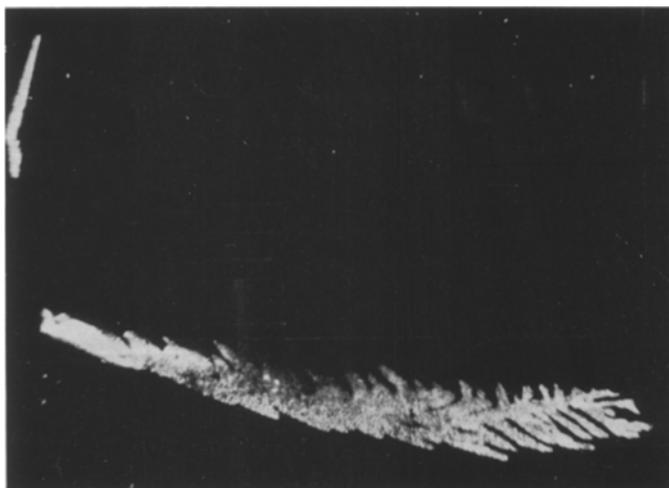


Abb. 3. Kristallisation von KN_3 aus der Schmelze im Endstadium der Zersetzung von *KZA* (Aufnahme im polarisierten Licht)

4.2. Mikroskopische Untersuchungen

Nach dem Aufheizen der Probe auf etwa 245°C liegt eine klare, durchsichtige Schmelze vor. Ist die Zersetzungstemperatur erreicht, findet eine rasche Bildung von Zersetzungskeimen statt, die sich über die gesamte, stark bewegte Schmelze ausbreitet. Es ist zu beobachten, daß das entstehende feste Reaktionsprodukt, $\text{Zn}_3\text{N}_2(\text{Zn})$, in Form vieler kleiner Einzelpartikel etwa gleicher Größe anfällt und den weiteren Zerfall stark beschleunigt. Mit zunehmender Reaktionsdauer agglomerieren die Einzelpartikel zu größeren Komplexen, da das Volumen der Schmelze merklich abnimmt. Der Zerfall der $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Komponente findet an der Grenzfläche Schmelze/ $\text{Zn}_3\text{N}_2(\text{Zn})$ statt.

Bei niedrigen Zersetzungstemperaturen kristallisiert im Endstadium der Reaktion die Alkaliazidkomponente aus der Restschmelze aus (Abb. 3). Eine Erklärung dafür geben die Schmelzdiagramme *MeN₃/MeZA* (Abb. 4), in welchen der Zersetzungsverlauf durch die Gerade

A \rightarrow C wiedergegeben wird. Nach Erreichen der Liquiduskurve beim Umsatz X' (Punkt B_1 bzw. B_2 in Abb. 4) muß bei fortschreitender Zersetzung ($X > X'$) entsprechend der stöchiometrischen Gl. (6) der Anteil

$$\frac{\Delta n_2}{n_0} = 2 \cdot \frac{(X - X')}{(1 - X')} \quad (7)$$

an MeN_3 aus der Restschmelze auskristallisieren, deren Zusammenset-

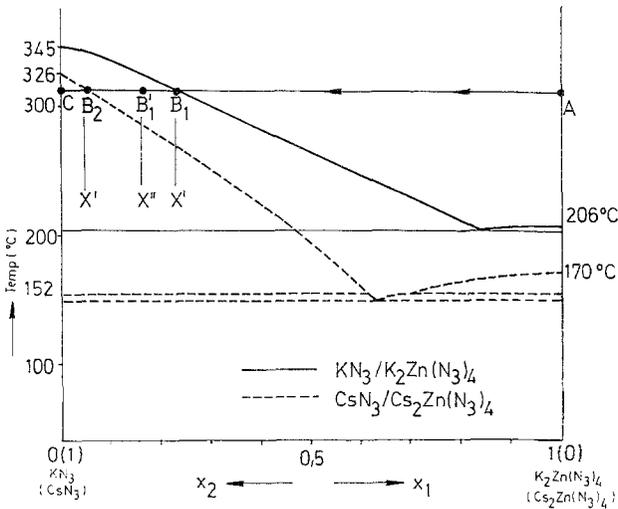


Abb. 4. Schmelzdiagramme KN_3/KZA und CsN_3/CZA . Isotherme Zersetzung in Richtung $A \rightarrow B_1 (B_1') \rightarrow C$

zung bis zum Ende der Reaktion konstant bleibt [$x_2/x_1 = 2X'/(1 - X')$]. In Gl. (7) bedeuten Δn_2 die Mole MeN_3 , die auskristallisieren, und n_0 die Mole an MeZA zu Beginn der Reaktion. Für $X = 1$ (Punkt C in Abb. 4) ist $\Delta n_2 = 2 \cdot n_0$ in Übereinstimmung mit Gl. (6), d. h. die gesamte in MeZA enthaltene Menge an MeN_3 liegt kristallisiert vor.

Der Abb. 4 entnimmt man, daß die Kristallisation der MeN_3 -Komponente bei den niedrigsten Zersetzungstemperaturen beim Zerfall von CZA bei höheren Umsätzen ($X' > 0,70$) als beim Zerfall von KZA ($X' > 0,6$) erfolgen sollte und daß die kritischen X' -Werte mit zunehmender Reaktionstemperatur weiter ansteigen. Bei Zersetzungstemperaturen über 326°C (CZA) bzw. 345°C (KZA) liegt die MeN_3 -Komponente immer geschmolzen vor.

Erfolgt die Kristallisation der MeN_3 -Komponente stetig ab Punkt B der Abb. 4, weist auch die $X(t)$ -Funktion keine Unstetigkeit auf. Tat-

sächlich jedoch beginnt die Kristallisation des MeN_3 oft aus stark übersättigten Schmelzen bei Umsätzen $X'' > X'$ (Punkt B_1' in Abb. 4). Bei der spontanen Kristallisation wird ein Teil der in der Schmelze suspendierten $Zn_3N_2(Zn)$ -Partikel in die feste MeN_3 -Matrix eingeschlossen und damit unwirksam. Die $X(t)$ -Isothermen zeigen in diesem Fall eine Unstetigkeit, besonders deutlich erkennbar bei der Zersetzung von KZA (Abb. 2). Im Falle von CZA treten Unstetigkeiten in den $X(t)$ -Isothermen praktisch nicht oder erst bei sehr hohen X -Werten auf (Abb. 1).

5. Kinetische Modellgleichungen

Aus der mikroskopischen Beobachtung des Zersetzungsverlaufes lassen sich drei Abschnitte unterscheiden:

1. Die rasche Bildung individueller Partikel des festen Reaktionsproduktes $Zn_3N_2(Zn)$, die über die ganze Schmelze verteilt sind und den weiteren Zerfall stark beschleunigen (Keimbildungsperiode, $0 < X < 0,05$).

2. Dreidimensionales Wachsen der festen Partikel (kinetische Hauptperiode). Während dieser Periode ($X < X', X''$) nimmt das Volumen der Schmelze nach

$$V(X) = V_0 \left\{ 1 + \left(\frac{2v_2}{v_1} - 1 \right) \cdot X \right\} = V_0 (1 + \varepsilon \cdot X) \quad (8a)$$

ab und es kommt zu einer teilweisen Agglomeration der Einzelpartikel zu größeren Komplexen.

3. Kristallisation der MeN_3 -Komponente aus der Schmelze nach Erreichen der Liquiduskurve (Punkte B_1, B_2 in Abb. 4).

In diesem letzten Stadium der Reaktion ($X > X'$) nimmt das Volumen der Schmelze sehr stark ab

$$V(X) = V_0 \left\{ 2 \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{X'}{(1 - X')} + 1 \right\} \cdot (1 - X) = V_0 \cdot \varepsilon' \cdot (1 - X) \quad (8b)$$

und die Agglomeration der Einzelpartikel und -komplexe wird noch stärker. Die Kristallisation der MeN_3 -Komponente beginnt oft spontan aus stark übersättigten Schmelzen und die kinetische Hauptperiode erstreckt sich bis zu Umsätzen $X = X'' > X'$ (Punkt B_1' in Abb. 4). Ein Teil des festen Reaktionsproduktes wird dabei in die MeN_3 -Kristalle eingeschlossen. Die Zusammensetzung der Schmelze bleibt bis zum Ende der Reaktion konstant [$X' = X''$ in Gl. (8b)].

Für die kinetischen Formulierungen wird in den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen (1) und (6) $v_1 = -1$, $v_2 = 2$ und $v_3 = 1/3$ gesetzt.

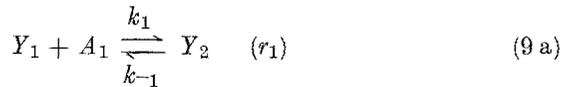
5.1. Keimbildungsperiode ($0 < X < X_0$)

Die Bildung der festen Zersetzungskeime findet so rasch statt, daß eine exakte kinetische Analyse unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich ist.

5.2. Kinetische Periode ($X_0 < X < X', X''$)

5.2.1. Modell I und II

Der Zerfall von *MeZA* findet an positiv geladenen Zn-Atomen oder Komplexen von Zn-Atomen an der Oberfläche des festen Zn_3N_2 statt (*aktive Zentren Y*). Im ersten Schritt wird *MeZA* (A_1) reversibel an den *freien Zentren* Y_1 adsorbiert. Die Adsorptionskomplexe Y_2 zerfallen im zweiten Schritt *irreversibel* zu A_2 . Die Folgereaktionen von A_2 zu den stabilen Endprodukten verlaufen sehr rasch und sind kinetisch irrelevant. Das Reaktionsschema lautet:



$[(Y_1) + (Y_2) = (Y)]$. Für den stationären Zustand (*) gilt:

$$r_1 = r_2 = r = k_2 \cdot (Y_2)^* = \frac{k_2 \cdot K \cdot (Y) \cdot (A_1)}{[1 + K \cdot (A_1) + k_2/k_{-1}]} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) \tag{10}$$

($K = k_1/k_{-1}$). Wenn die Flächendichte (Y) der aktiven Zentren konstant bleibt, ist die Volumenzunahme *eines* wachsenden festen Zn_3N_2 -Teilchens proportional seiner Oberfläche $f(X)$:

$$dv/dt = \gamma \cdot f(X) \cdot r = \frac{(Y) \cdot \gamma \cdot k_2 \cdot K \cdot f(X) \cdot [A_1(X)]}{1 + K [A_1(X)] + k_2/k_{-1}} \text{ (cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}) \tag{11}$$

$$\left(\gamma = 1/3 \cdot \frac{v_3'}{N_L} \text{ cm}^3 \right)$$

Mit den Substitutionen

$$(A_1) = [A_1(X)] = (A_1^\circ) \cdot (1 - X)/(1 + \varepsilon \cdot X) \tag{12}$$

$$X = N_0 \cdot v/V' \tag{13}$$

$$f(X) = \alpha \cdot v^{2/3} = \alpha \cdot (V'/N_0)^{2/3} \cdot X^{2/3} \tag{14}$$

wird das unabhängige Wachsen von N_0 gleich großen Zn_3N_2 -Teilchen durch die Gleichung

$$dX/dt = N_0/V' \cdot dv/dt = \frac{k_2 \cdot \gamma \alpha \cdot (Y) \cdot K' \cdot \left(\frac{N_0}{V'}\right)^{1/3} \cdot X^{2/3} \cdot \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon \cdot X)}}{\left[1 + K' \cdot \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon \cdot X)} + k_2/k_{-1}\right]} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (15)$$

beschrieben [$K' = K \cdot (A_1^\circ)$].

Im Grenzfall $k_2 \ll k_{-1}$, k_1 herrscht Adsorptionsgleichgewicht und Teilschritt (9 b) ist geschwindigkeitsbestimmend. Wenn $K' \gg 1$, geht Gl. (15) über in

Modell I:

$$dX/dt = k_2 \cdot \gamma \alpha \cdot (Y) \cdot (N_0/V')^{1/3} \cdot X^{2/3} = k_I' \cdot X^{2/3} \quad (\text{min}^{-1}) \quad (16)$$

Im Grenzfall $k_2 \gg k_1$, k_{-1} ist die Adsorption von A_1 an Y geschwindigkeitsbestimmend und wir erhalten

Modell II:

$$\begin{aligned} dX/dt &= k_1 \cdot \gamma \cdot \alpha \cdot (Y) \cdot (N_0/V')^{1/3} \cdot X^{2/3} \cdot (A_1^\circ) \cdot (1-X)/(1+\varepsilon \cdot X) = \\ &= k_{II} \cdot X^{2/3} \cdot \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon \cdot X)} \quad (\text{min}^{-1}) \end{aligned} \quad (17)$$

Im Fall von *Modell II* ist dX/dt proportional der (variablen) Konzentration an *MeZA* an der Reaktionsgrenzfläche.

Integration von Gl. (16) liefert die Umsatz/Zeit-Funktion für

Modell I:

$$X = \frac{1}{V'} \cdot \sigma \cdot N_0 \cdot [k_2 \cdot (Y) \cdot \gamma]^3 \cdot t^3 = \left(\frac{k_I'}{3}\right)^3 \cdot t^3 = k_I'^3 \cdot t^3 \quad (18)$$

($\sigma = 4 \pi/3 = 27 \cdot \alpha^3$ für kugelförm. Teilchen). Die N_0 -Teilchen wachsen mit konstanter Radialgeschwindigkeit $d\rho/dt = [k_2 \cdot (Y) \cdot \gamma]$ ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$).

Gl. (17) läßt sich mit der Substitution $Z = X^3$ integrieren und wir erhalten für *Modell II:*

$$(\varepsilon + 1) \left\{ \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{(1-X)}{(1-\sqrt[3]{X})^3} + \sqrt[3]{3} \left[\arctg \frac{(2 \cdot \sqrt[3]{X} + 1)}{\sqrt[3]{3}} \right] \right\} - 3 \cdot \varepsilon \cdot \sqrt[3]{X} = k_{II} \cdot t \quad (19)$$

5.2.2. *Modell III:*

Die Modelle I und II beschreiben das unabhängige Wachsen von N_0 Einzelpartikeln, d. h. die durch die Alternativmodelle I und II gegebenen Umsätze stellen hypothetische Maximalumsätze, X_m , dar. Wegen

der mit zunehmendem Umsatz zunehmenden Agglomeration der Einzelpartikel ist nicht ihre gesamte Oberfläche aktiv und der *effektive* Umsatz X ist *kleiner* als der durch die Gl. (18) bzw. (19) gegebene Umsatz X_m . Da die Agglomeration nicht durch ein definiertes geometrisches Modell erfaßt werden kann, wird versucht, mit folgender empirischen Relation zwischen dX und dX_m zu arbeiten:

$$dX_m = dX \cdot \frac{(1 - \lambda X)}{(1 - X)} \tag{20}$$

($0 \leq \lambda \leq 1$).

Der Fall $\lambda = 1$ heißt, daß keine Agglomeration stattfindet ($dX = dX_m$), während der Fall $\lambda = 0$ den Grenzfall maximaler Agglomeration darstellt [dieser Fall wurde bei der thermischen Zersetzung fester Azide, z. B. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, gefunden^{4, 8}]. Mit X_m aus Gl. (18) erhalten wir die *Modell III* entsprechende Umsatz/Zeit-Funktion

$$-(1 - \lambda) \cdot \ln(1 - X) + \lambda X = k_1^3 \cdot t^3 \tag{21}$$

Der erste Term auf der linken Seite von Gl. (21) stellt die durch die Teilchenzusammenballung erforderliche Korrektur dar, um von X_m auf den effektiven Umsatz X zu kommen. Für $\lambda = 1$ geht Gl. (21) in Gl. (18) über. Die Umsatzgleichungen (18) und (19) gelten nur *vor* der Kristallisation der MeN_3 -Komponente.

5.3. Kinetik während der Kristallisation von MeN_3 ($X > X', X''$)

Die stärkere Agglomeration der Teilchen und Teilchenkomplexe im Stadium $X > X'$ kann durch eine geringfügige Modifikation von Gl. (20) beschrieben werden [für $X = X'$ muß Gl. (22) in Gl. (20) übergehen]:

$$dX_m = dX \frac{[1 - \lambda X + \lambda' (X - X')]}{(1 - X)} \tag{22}$$

($\lambda' < \lambda$).

Weiters muß berücksichtigt werden, daß durch den Einschluß eines Teiles der $N_0 \text{Zn}_3\text{N}_2$ -Partikel in die feste MeN_3 -Matrix die Zahl der effektiv wachsenden Teilchen $N(X)$ und damit auch X_m bzw. dX_m kleiner wird. Setzen wir den eingeschlossenen und damit für die weitere Zersetzung unwirksam gewordenen Anteil der N_0 -Primärteilchen proportional dem Volumenanteil x_v' bzw. x_v'' an kontinuierlich bzw. spontan auskristallisiertem MeN_3 , so ist in den Gl. (16) bzw. (17) anstelle von N_0 der Ausdruck

$$N(X) = N_0 [(1 - \beta' x_v')(1 - \beta'' \cdot x_v'')] \tag{23}$$

zu setzen. In Gl. (23) sind

$$x_v'' = \frac{2 \cdot \frac{(X'' - X')}{(1 - X')}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{v_3'}{v_2'} \cdot X'' + \frac{v_1}{v_2'} \left\{ 2 \frac{v_2}{v_1} \cdot \left[\frac{X'}{(1 - X')} \right] + 1 \right\} \cdot (1 - X'') + 2 \frac{(X'' - X')}{(1 - X')}} \quad (24)$$

und

$$x_v' = \frac{2 \cdot \frac{(X - X'')}{(1 - X'')}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{v_3'}{v_2'} \cdot X + \frac{v_1}{v_2'} \left\{ 2 \frac{v_2}{v_1} \cdot \left[\frac{X''}{(1 - X'')} \right] + 1 \right\} \cdot (1 - X) + 2 \frac{(X - X'')}{(1 - X'')}} \quad (25)$$

Findet keine spontane Kristallisation statt ($\beta'' = 0$), ist in den Gl. (24) und (25) an Stelle von $X'' = X'$ ($x_v'' = 0$) und in Gl. (26) $t'' = t'$ zu setzen. Kombination der Gl. (16), (22) und (23) liefert folgende Umsatz/Zeit-Funktion für das letzte Zerfallsstadium.

Modell IV:

$$\int_{X' (X'')}^X \frac{[1 - \lambda X + \lambda' (X - X')]}{(1 - X)} \cdot \frac{dX}{(1 - \beta'' x_v'') (1 - \beta' x_v')} = k_1^3 \cdot (t^3 - t''^3) \quad (26)$$

Die Integration von Gl. (26) erfolgt numerisch.

Für den Fall $\beta'' \neq 0$ hat die $X(t)$ -Funktion beim Umsatz $X = X''$ eine Unstetigkeit (vgl. Abb. 2 für *KZA*).

6. Ergebnisse und Diskussion

Die Frage, welche der kinetischen Modellgleichungen zur Beschreibung der exp. $X(t)$ -Isothermen im Bereich $X_0 < X < X'$ (X'') am besten geeignet sind, wird mit Hilfe statistischer Methoden diskutiert. Für die Rechnung müssen in den Funktionen Gl. (18), Gl. (19) und Gl. (21) Anfangswerte X_0' , t_0' (Integrationsgrenzen) eingeführt werden. Gl. (21) (Modell III) beispielsweise lautet dann:

$$g(t) = t^3 = t_0'^3 + \frac{1}{k_1^3} \left[\lambda (X - X_0') + (1 - \lambda) \ln \frac{(1 - X_0')}{(1 - X)} \right] = f_{\text{III}}(X; X_0', t_0', k_1^3, \lambda) \quad (27)$$

t_0' ist im Prinzip eine Induktionszeit t_0 , ab welcher das betreffende Modell die $X(t)$ -Funktion beschreiben soll (Beginn der kinetischen Periode). Für $t < t_0$ gilt grundsätzlich ein anderes kinetisches Gesetz.

Da t_0 nicht bekannt ist, hat t_0' den Charakter eines variablen Parameters (der formal auch negativ sein kann), welcher die Zeitachse so transformiert, daß der Punkt (X_0', t_0') auf der Modellfunktion liegt. Ist das Modell linear in t [wie z. B. Gl. (19)], kann ein beliebiger Anfangspunkt (X_0', t_0') für die Rechnung vorgegeben werden, vorausgesetzt, daß $t_0' > t_0$. Ist das Modell nicht linear in t [wie in den Gl. (18) und (21), wo $g(t) = t^3$] darf höchstens einer der beiden Parameter X_0' oder t_0' (am besten X_0') vorgegeben werden, der andere wird gemäß der Forderung Gl. (29) adjustiert. Grundsätzlich können sowohl t_0' als auch X_0' unabhängig voneinander adjustiert werden.

Bezeichnen wir den Parameter ε in Gl. (19) allgemein mit ω , so können die Alternativmodelle I und II in *einer* Rechnung getestet werden, da für $\omega = -1$ Modell II in Modell I [Gl. (18)] übergeht ($k_{\text{II}} \rightarrow k_{\text{I}}'$). Die zu testende Funktion Gl. (19) kann dann in der Form

$$g(t) = t = f_{\text{II}}(X; X_0', t_0', k_{\text{II}}, \omega) \tag{28}$$

geschrieben werden.

Die gesuchten Parameter aus Gl. (27) bzw. aus Gl. (28) werden gemäß der Forderung

$$S_t^2 = \sum_i [g(t_i) - \hat{g}(t_i)]^2 \cdot w_i = \text{Min!} \tag{29}$$

durch *nichtlineare Regression* bestimmt. Die Gewichtungsfaktoren w_i sind wie folgt definiert:

$$1/w_i = \left(\frac{\partial f_{\text{III}}}{\partial X}\right)_i^2 \sigma_{x_i}^2 \text{ bzw. } 1/w_i = \left(\frac{\partial f_{\text{II}}}{\partial X}\right)_i^2 \sigma_{x_i}^2 \tag{30}$$

(Die Varianzen $\sigma_{x_i}^2$ werden als konstant angenommen.)

Zusätzlich zu statistischen Kriterien muß für die Akzeptierung eines Modelles gefordert werden, daß die berechneten Parameter folgende Bedingungen erfüllen:

1. Der Punkt (X_0', t_0') muß auf der Modellfunktion liegen (vgl. oben).
2. ω muß unter Zugrundelegung eines 95% Konfidenzintervalls innerhalb des Bereiches $-1 < \omega < 0$ liegen, wobei auf der Basis desselben Konfidenzkriteriums für die Akzeptierung eines der Alternativmodelle I oder II gefordert wird:

Modell I: $\omega = -1$

Modell II: $-0,4 > \omega > -0,5$ (vgl. unten).

3. λ muß im Bereich $+1 > \lambda > 0$ liegen (Modell III).
4. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{II} (k_{I}') bzw. k_{I}^3 müssen den richtigen Temperaturgang zeigen (*positive* Aktivierungsenergie).

Die zu erwartenden Werte für $\varepsilon(\omega)$ können aus den bekannten Molvolumina v_j' der Komponenten j im festen Zustand abgeschätzt werden, wenn wir annehmen, daß das Volumen beim Übergang fest \rightarrow flüssig für alle Komponenten um einen etwa gleich großen Faktor zunimmt. Bei den korrespondierenden Halogeniden, die den Aziden in vieler

Tabelle 1. Nach Gl. (19) bzw. (28) berechnete Parameter zur Bewertung der Alternativmodelle I und II für CZA und KZA (X_0', t_0' vorgegeben)

Vers. Nr.	Temp. °C	$(\omega \pm \sigma)$	$ t_\omega $	$(k_{II}, k_I' \pm \sigma) \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$	$X_0' \cdot 10^2$	t_0', min	$\overline{S_t^2}, \text{min}^2$
<i>CZA</i>							
1	330	$-1,08 \pm 0,09$	0,9	$67,6 \pm 3,2$	2,7	5	1,73
2	320	$-1,15 \pm 0,07$	2,1	$28,2 \pm 1,0$	5,9	15	4,76
6	315	$-1,13 \pm 0,06$	2,2	$27,8 \pm 0,8$	3,6	15	5,07
3	298	$-1,20 \pm 0,05$	4,0	$14,9 \pm 0,3$	5,4	25	9,66
4	292	$-1,05 \pm 0,05$	1,0	$11,8 \pm 0,3$	4,1	40	15,50
5	285	$-1,18 \pm 0,04$	4,5	$6,4 \pm 0,1$	5,8	40	36,20
<i>KZA</i>							
1	357	$-0,96 \pm 0,08$	0,5	$36,5 \pm 3,1$	22,7	15	3,53
2	348	$-0,81 \pm 0,02$	9,5	$24,1 \pm 0,4$	15,1	15	1,27
3	339	$-1,21 \pm 0,05$	4,2	$12,5 \pm 0,3$	11,6	20	3,95
4	330	$-0,92 \pm 0,11$	0,7	$10,1 \pm 0,4$	9,1	25	14,65
5	321	$-0,84 \pm 0,09$	1,8	$8,0 \pm 0,4$	16,6	50	18,03
6	312	$-1,01 \pm 0,03$	0,3	$7,6 \pm 0,1$	11,3	60	3,72

Hinsicht sehr ähnlich sind, beträgt dieser Faktor im Mittel etwa 1,25. Die Molvolumina v_j' der festen Komponenten sind:

j	CsN ₃	KN ₃	CZA	KZA	Zn ₃ N ₂
v_j' (cm ³ /Mol)	50,3	40	167,5	143	45.

Die daraus nach Gl. (8 a) berechneten Werte für $\varepsilon(\omega)$ betragen $\varepsilon = -0,40$ (CZA) bzw. $\varepsilon = -0,45$ (KZA).

Die Ergebnisse der Regressionsanalysen aus Gl. (28) für die Alternativmodelle I und II sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Für die Parameter ω und k_{II} bzw. k_I' sind auch die asymptotischen Standardabweichungen σ angegeben. Die in der letzten Spalte angegebene mittlere Fehlerquadratsumme ist definiert als

$$\overline{S_t^2} = S_t^2 / (n - p) \quad (31)$$

(n ist die Zahl der Meßpunkte für eine Isotherme, p ist die Zahl der zu bestimmenden Parameter).

Da der Parameter ω für fast alle Isothermen innerhalb eines 95%-Konfidenzbereiches den Wert $\omega = -1$ annehmen kann, fällt die Entscheidung zwischen den Alternativmodellen I und II eindeutig zugunsten von Modell I. Die Hypothese $\omega = -1$ wird akzeptiert, wenn der Quotient $(\omega + 1)/\sigma_\omega = |t_\omega|$ kleiner als der für die entsprechende Anzahl

Tabelle 2. Aus Gl. (18) berechnete Parameter für CZA und KZA für Modell I (X_0' vorgegeben, t_0' berechnet)

Vers. Nr.	Temp., °C	$(k_T^3 \pm \sigma) \cdot 10^8, \text{min}^{-3}$	$X_0' \cdot 10^3$	t_0', min	$\overline{S_x^2} \cdot 10^4$
<i>CZA</i>					
1	330	2226,1 ± 167	2,7	— 10,7	42,6
2	320	269,90 ± 3,43	5,9	+ 13,0	0,98
6	315	193,75 ± 2,54	3,6	+ 12,6	1,46
3	298	42,55 ± 0,37	5,4	— 16,7	0,73
4	292	12,22 ± 0,32	4,1	— 46,8	7,42
5	285	4,1 ± 0,07	5,8	— 83,5	2,06
<i>KZA</i>					
1	357	864 ± 82	7,5	— 23,5	55,2
2	348	183 ± 13,8	10,4	— 38,4	28,9
3	339	54,8 ± 2,2	6,9	— 51,6	11,8
4	330	18,6 ± 1,1	5,5	— 71,0	13,8
5	321	8,3 ± 0,6	8,8	— 106,7	25,1
6	312	6,2 ± 0,2	3,3	— 108,6	14,8

von Freiheitsgraden ($n - p$) und dem Signifikanzniveau von 95% tabellierte statistische t -Wert ist. Für die hier diskutierten Rechnungen (5 bis 15 Freiheitsgrade) liegt der kritische t -Wert zwischen 2,57 und 2,13⁹. Die Ergebnisse der Rechnung rechtfertigen auch die früher gemachte Annahme $K' \gg 1$, die Gl. (15) in die einfachere Beziehung Gl. (16) überführte. Auch die Kriterien für k_T' sind erfüllt und Modell I daher zur Beschreibung der $X(t)$ -Isothermen für beide komplexen Azide qualifiziert, solange keine zu starke Agglomeration der Zn_3N_2 -Partikel stattfindet.

Tab. 2 enthält die nach dem exakten Modell I [Gl. (18)] aus der Forderung

$$S_x^2 = \sum_i (X_i - \hat{X}_i)^2 = \text{Min!} \tag{32}$$

berechneten Parameter k_T^3 und t_0' .

Die Abb. 1 (*CZA*) und 2 (*KZA*) illustrieren die Übereinstimmung der nach Modell I berechneten $X(t)$ -Funktion mit den Meßpunkten.

Modell I gilt, je nach der Zersetzungstemperatur, im Bereich $0,1 - 0,2 < X < 0,5 - 0,8$.

Eine noch bessere Beschreibung der Experimente erwarten wir, wenn in Modell I der Agglomerationseffekt miteinbezogen wird. Die für Modell III [Gl. (21) bzw. (27)] berechneten Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Kriterien für die berechneten Parameter sind

Tabelle 3. Nach Gl. (21) bzw. (27) berechnete Parameter für CZA und KZA zur Bewertung von Modell III (X_0' , t_0' berechnet)

Vers. Nr.	Temp., °C	$(\lambda \pm \sigma)$	$(k_1^3 \pm \sigma) \cdot 10^8, \text{ min}^{-3}$	$X_0' \cdot 10^2$	$t_0', \text{ min}$	$\overline{S_t^2}, \text{ min}^2$
<i>CZA</i>						
1	330	$0,69 \pm 0,08$	3366 ± 302	0,50	3,65	1,11
2	320	$0,59 \pm 0,07$	384 ± 37	1,33	4,64	6,20
3	298	$0,79 \pm 0,01$	$49 \pm 0,75$	4,42	5,00	1,82
4	292	$0,82 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,28$	3,11	13,40	4,87
5	285	$0,77 \pm 0,01$	$4,83 \pm 0,01$	6,48	20,00	9,19
<i>KZA</i>						
1	357	$0,40 \pm 0,18$	1480 ± 210	22,7	15	2,30
2	348	$(-0,57 \pm 0,22)$	501 ± 44	15,1	15	2,65
3	339	$0,80 \pm 0,14$	$65,8 \pm 7,3$	13,2	11,5	28,40
4	330	$0,52 \pm 0,26$	$26,5 \pm 3,9$	9,5	5,0	158,6
5	321	$0,07 \pm 0,41$	$13,9 \pm 2,9$	21,4	30,0	40,8
6	312	$0,53 \pm 0,14$	$7,7 \pm 0,6$	12,5	— 11,7	23,4

erfüllt und Modell III daher qualifiziert. Ein Vergleich der mittleren Abweichungsquadrate $\overline{S_t^2}$ aus Tab. 1 und 3 zeigt, daß Modell III die experimentelle $X(t)$ -Funktion für CZA noch besser beschreibt als Modell I. Der Abb. 1 entnimmt man, daß Modell III für CZA praktisch den gesamten Kurvenverlauf richtig wiedergibt, d. h., daß das Stadium der Kristallisation der CsN_3 -Komponente entweder gar nicht oder erst bei Umsätzen $X > 0,9 - 0,95$ auftritt. Der Parameter λ liegt im Mittel bei etwa 0,75, was auf einen relativ starken Agglomerationseffekt schließen läßt, in Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen.

Weniger eindeutig ist die Situation für KZA, wo Modell III in bezug auf $\overline{S_t^2}$ schlechter abschneidet als Modell I. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, daß die Zerfallskinetik im Anfangsstadium der Reaktion durch Verunreinigungen (bas. Zn-carbonat, vgl. 4.1.) beeinflusst wird und bei Umsätzen $X = X' (X'') > 0,7 - 0,75$ die KN_3 -Komponente

Tabelle 4. Arrheniusparameter $\ln k_0$ und E_a für die Modelle I/II, I und III

Geschwindigkeitskonstante	CZA		KZA	
	$(\ln k_0 \pm \sigma)$	$(E_a \pm \sigma)$, kcal/Mol	$(\ln k_0 \pm \sigma)$	$(E_a \pm \sigma)$, kcal/Mol
Modell I/II (Tab. 1)	$22,8 \pm 0,2$	30 ± 4	$17,6 \pm 0,2$	26 ± 4
Modell I (Tab. 2)	$60,2 \pm 0,4$	86 ± 7	$51,6 \pm 0,5$	$81 \pm 9,5$
Modell III (Tab. 3)	$20,1 \pm 0,15$	$28,7 \pm 2,3$	$17,5 \pm 0,16$	$27 \pm 3,2$
	$65 \pm 6,6$	$91 \pm 7,6$	$58,6 \pm 9$	88 ± 11
	$21,7 \pm 2,2$	$30,3 \pm 2,5$	$19,5 \pm 3$	$28 \pm 3,5$

Tabelle A. Isothermen der thermischen Zersetzung von CZA

t (min)	X	t (min)	X	t (min)	X
Vers. Nr. 1 $\vartheta = 330^\circ\text{C}$		Vers. Nr. 3 $\vartheta = 298^\circ\text{C}$		Vers. Nr. 5 $\vartheta = 285^\circ\text{C}$	
5	0,027	70	0,202	60	0,074
10	0,050	75	0,238	80	0,094
15	0,109	80	0,278	100	0,122
20	0,239	85	0,322	110	0,139
25	0,453	90	0,373	120	0,151
30	0,756	95	0,427	130	0,175
35	0,928	100	0,487	150	0,220
40	0,964	105	0,567	160	0,255
45	0,989	110	0,628	170	0,297
50	0,984	115	0,697	180	0,341
60	1,000	120	0,768	190	0,376
		125	0,828	200	0,425
		130	0,858	210	0,475
Vers. Nr. 2 $\vartheta = 320^\circ\text{C}$		135	0,923	220	0,530
5	0,017	140	0,945	230	0,577
10	0,031	150	0,989	240	0,629
15	0,059	170	1,000	250	0,701
20	0,073			260	0,755
25	0,094	Vers. Nr. 4 $\vartheta = 292^\circ\text{C}$		270	0,815
30	0,125	20	0,017	280	0,871
35	0,162	25	0,017	290	0,922
40	0,223	30	0,033	300	0,948
45	0,300	40	0,041	310	0,969
50	0,396	50	0,050	320	0,979
55	0,520	60	0,058	340	1,000
60	0,641	70	0,075		
65	0,773	80	0,100	Vers. Nr. 6 $\vartheta = 315^\circ\text{C}$	
70	0,891	90	0,135	5	0,001
75	0,953	100	0,187	10	0,021
80	0,959	110	0,222	15	0,036
85	0,985	120	0,285	20	0,049
90	0,997	130	0,350	25	0,057
95	1,000	140	0,425	30	0,086
		150	0,502	35	0,114
Vers. Nr. 3 $\vartheta = 298^\circ\text{C}$		160	0,581	40	0,158
5	0,011	170	0,671	45	0,203
15	0,040	180	0,743	50	0,261
25	0,054	190	0,838	55	0,359
30	0,060	210	0,956	60	0,463
35	0,068	220	0,989	65	0,591
40	0,083	250	1,000	70	0,698
45	0,092			75	0,828
50	0,106	Vers. Nr. 5 $\vartheta = 285^\circ\text{C}$		80	0,912
55	0,130	20	0,035	85	0,979
60	0,151	40	0,058	95	1,000
65	0,171				

aus der Schmelze stetig oder spontan auskristallisiert, was dem Übergang von Modell III in Modell IV [Gl. (26)] entspricht. Da der Beginn der Kristallisation von KN_3 aus dem Experiment nicht genau erfaßt werden kann (vgl. strichlierte Kreise in Abb. 2) wurden die Rechnungen für Modell III mit dem vollständigen Datensatz (X, t) durchgeführt, was die stärkeren Abweichungen erklärt. Grundsätzlich jedoch muß auch für *KZA* Modell III als qualifiziert betrachtet werden. Da die Volumenänderung beim Zerfall von *KZA* stärker ist, sind die Agglomerationsfaktoren λ kleiner.

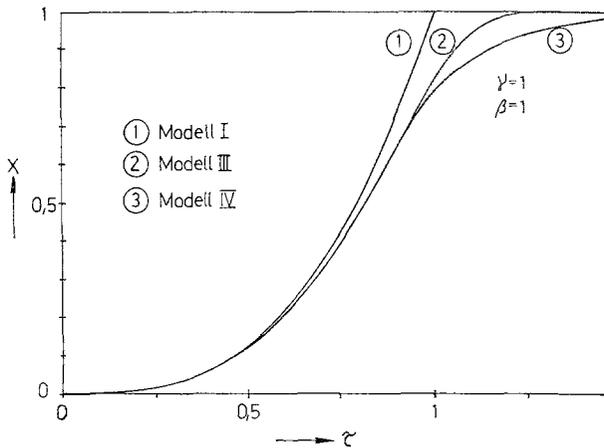


Abb. 5. Darstellung der Funktionen $f(X) = \tau$ für die Modelle I, III und IV

Die aus der Temperaturabhängigkeit von k_I' (k_{III}) und k_I^3 , bzw. k_I für die einzelnen Modelle berechneten Arrheniusparameter E_a und $\ln k_0$ sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Das Stadium nach der Kristallisation der MeN_3 -Komponente ist praktisch einer exakten Auswertung nicht zugänglich, da Modell IV [Gl. (26)] zu viele Parameter enthält und die Werte für X' und X'' bzw. t' und t'' nicht genau festzulegen sind.

Einen qualitativen Überblick über den Verlauf der Umsatzfunktionen für die Modelle I, III und IV

$$f(X) = \tau \tag{33}$$

($\tau = k_I \cdot t$) gibt Abb. 5. Für Modell IV wurden folgende Parameter gewählt: $X' = 0,6$, $X'' = 0,7$, $\lambda = 0,8$, $\lambda' = 0,2$, $\gamma = 1$ und $\beta = 1$. Modell IV zeigt bei $X'' = 0,7$ die erwartete Unstetigkeit, wie sie in den experimentellen $X(t)$ -Funktionen für *KZA* zu erkennen ist (vgl. Abb. 2). Ein Vergleich der Abb. 5 mit den Abb. 1 und 2 zeigt deutlich den Über-

gang von Modell I zu Modell II und IV während der einzelnen Zerfallsstadien: das erste Stadium wird gut durch ein t^3 -Gesetz beschrieben [Gl. (18)], d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der aktiven Oberfläche der N_0 wachsenden $Zn_3N_2(Zn)$ -Partikel, jedoch unabhängig von der Konzentration an *MeZA* in der Schmelze. Die Wendepunkte in den $X(t)$ -Isothermen und deren asymptotischer Verlauf bei $X \rightarrow 1$ sind auf die Agglomeration der festen Partikel zurückzuführen, wodurch die aktive Reaktionsgrenzfläche zunehmend verringert wird. Eine Unstetigkeit in den $X(t)$ -Isothermen ist nur bei spontaner Kristallisation der *MeN₃*-Komponente aus übersättigter Schmelze zu erwarten.

Abschließend betrachten wir die in Tab. 4 zusammengestellten Aktivierungsenergien E_a . Da die Geschwindigkeitskonstante k_I für Modell I und II dieselbe ist, muß man auch gleiche Werte für E_a erwarten, was innerhalb der Fehlergrenzen gut erfüllt ist. Zu bemerken ist, daß diese Aktivierungsenergie, die dem geschwindigkeitsbestimmenden Elektronentransfer von N_3^- zu Akzeptoren an der $Zn_3N_2(Zn)$ -Grenzfläche zuzuordnen ist ($E_a = 27-30$ kcal/Mol), praktisch identisch ist mit der korrespondierenden Energie bei der thermischen Zersetzung von $Ba(N_3)_2$. Dies kann als weitere Bestätigung für das hier vorgeschlagene Zerfallsmodell gelten.

Sämtliche Rechnungen für diese Arbeit wurden auf einem Hewlett-Packard-Tischrechner (Modell 9830) durchgeführt, der uns vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, im Rahmen des Projektes 2098 freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

7. Nomenklatur

<i>MeZA</i>	Metall-Zink-Azid ($Me = Cs, K$)
<i>CZA</i>	$Cs_2Zn(N_3)_4$
<i>KZA</i>	$K_2Zn(N_3)_4$
X, X_m	relativer Umsatz an <i>MeZA</i> , hypothetischer Maximalumsatz
x_j	Molenbruch der Komponente j
x_v', x_v''	Volumenanteil an kontinuierlich bzw. spontan kristallisiertem <i>MeN₃</i>
V	Volumen der Schmelze (cm^3)
V'	Endvolumen der N_0 Zn_3N_2 -Partikel ($X = 1$) (cm^3)
$v_j (v_j')$	Molvolumen der Komponente j im flüssigen (festen) Zustand (cm^3)
v	Volumen eines wachsenden Zn_3N_2 -Teilchens zur Zeit t (cm^3)
N_0	Zahl der unabhängig wachsenden Zn_3N_2 -Partikel
N_L	<i>Loschmidtsche</i> Zahl (Mol^{-1})
Y	aktive Zentren an der Oberfläche der Zn_3N_2 -Partikel
(Y_i)	Oberflächenkonzentration der aktiven Zentren i (cm^{-2})
(A_1)	Konzentration der Komponente A_1 (<i>MeZA</i>) in der Schmelze (cm^{-3})
$[A_1(X)]$	

r	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)	
k_1	Geschwindigkeitskonstanten	
k_{-1}		($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)
k_2		(min^{-1})
K	Adsorptionsgleichgewichtskonstante (cm^3)	
$K' = K \cdot (A_i^\circ)$	dimensionslose Adsorptionsgleichgewichtskonstante	
$f(X)$	Oberfläche eines wachsenden Zn_3N_2 -Teilchens als Funktion von X (cm^2)	
$k_{\text{I}} = \frac{k_{\text{I}'}}{3}$	zusammengefaßte Geschwindigkeitskonstanten (min^{-1})	
k_{II}		
w_i	Gewichtsfaktoren	
t_0	Induktionszeit (min)	
X_0	Umsatz zur Zeit t_0	
X_0', t_0'	Startpunkt für die numerische Auswertung	
X', t'	Umsatz/Zeit bei Erreichung der Liquiduskurve	
X'', t''	Umsatz/Zeit beim Einsetzen der spontanen Kristallisation von MeN_3	
\hat{t}_i, \hat{X}_i	durch Regressionsanalyse berechnete Werte für t_i bzw. X_i	
S^2	Fehlerquadratsumme	
$\overline{S_t^2}, \overline{S_x^2}$	mittlere Fehlerquadratsumme in bezug auf t bzw. X	
v_j	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente j	
$\varepsilon, \varepsilon'$	Faktoren zur Beschreibung der Volumenänderung der Schmelze	
γ	Beitrag eines $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$ -Moleküls zum Volumen eines Zn_3N_2 -Teilchens (cm^3)	
α	Proportionalitätsfaktor zwischen Volumen und Oberfläche eines wachsenden Zn_3N_2 -Teilchens	
ρ	Radius eines wachsenden Zn_3N_2 -Teilchens (cm)	
σ	Gestaltfaktor für kugelförmige Teilchen	
λ, λ'	Agglomerationsparameter vor und nach der Kristallisation von MeN_3	
β', β''	Proportionalitätsfaktoren für den Einschluß von festen Zn_3N_2 -Teilchen in die MeN_3 -Kristalle bei $X > X'$ bzw. $X > X''$	
ω	allgemeiner Parameter in Gl. (27)	
σ_k	asymptotische Standardabweichung des Parameters k	

Indizes j für v_j, v_j, v_j' :

1	MeZA
2	CZA, KZA
3	Zn_3N_2
$^{\circ}, 0$	Bedingungen zu Beginn der Reaktion

Literatur

- ¹ H. G. Winkler, H. T. Spath und K. Torkar, Mh. Chem. **106**, 535 (1975).
- ² A. Wischin, Proc. Roy. Soc. A **172**, 314 (1939).
- ³ E. A. Secco, J. Phys. Chem. Solids **24**, 469 (1963).
- ⁴ K. Torkar und H. T. Spath, Mh. Chem. **98**, 1712 (1967).
- ⁵ K. Torkar und H. T. Spath, Mh. Chem. **98**, 1969 (1967).

- ⁶ *H. T. Spath, H. G. Winkler, K. D. Handel und K. Torkar*, Mh. Chem., in Vorbereitung.
- ⁷ *H. G. Winkler, H. T. Spath und K. Torkar*, Proc. 25^e Réunion Internationale: Cinétique des Réactions dans les systèmes chimiques hétérogènes. Dijon, 1974, Elsevier, 1975.
- ⁸ *K. Torkar und H. T. Spath*, Mh. Chem. **98**, 1734 (1967).
- ⁹ Handbook of Tables for Probability and Statistics, 2nd ed., p. 283. Cleveland: The Chemical Rubber Co. 1968.
- ¹⁰ *H. G. Winkler*, Dissertation, Technische Hochschule, Graz (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. H. T. Spath
Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie
Technische Universität Graz
Reichbauerstraße 12
A-8010 Graz
Österreich*