

# Die Fehlordnung des Natriumazides und deren Einfluß auf die thermische Zersetzung, 3. Mitt.:

Modell einer diffusionskontrollierten thermischen  
Zersetzung des Natriumazides

Von

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

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

und

**Dieter Fischer**

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

Mit 7 Abbildungen

*(Eingegangen am 28. Juni 1966)*

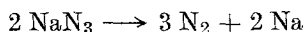
Abweichungen von der normalen Leitfähigkeit des  $\text{NaN}_3$  lassen vermuten, daß bei der Keimbildung und beim Keimwachstum atomare Diffusionsprozesse stattfinden. Unter der Annahme, daß die Zersetzungsreaktion durch das Keimwachstum an den  $hk0$ -Begrenzungen des Kristalls gegeben ist und für jedes an den Kontakt  $\text{Na}/\text{NaN}_3$  diffundierende Natriumion die äquivalente Menge Stickstoff frei wird, wird mit Hilfe eines Zylindermodells eine Geschwindigkeitsgleichung abgeleitet. Zur experimentellen Überprüfung werden isotherme Zersetzungen von  $\text{NaN}_3$ -Pulvern mit definierter Korngröße herangezogen. Die analytische Auswertung der Umsatz/Zeit-Funktion ergibt eine quadratisch-hyperbolische Teilchenradienabhängigkeit sowie eine der Diffusion entsprechende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, wie sie durch das Modell gefordert wird.

From deviations of the normal ionic conductivity of  $\text{NaN}_3$  it may be concluded that atomic diffusion processes are taking place with nucleation and nucleus growth. A rate equation can be derived by means of a cylindric model, supposing that a decomposition reaction is given by nucleus growth at  $hk0$ -planes of the crystal and supposing that for each sodium ion diffusing to the sodium/sodiumazide-contact an equivalent quantity of nitrogen becomes free.

Isothermic decompositions of  $\text{NaN}_3$  powders with defined particle size are carried out for experimental examination. The analytical evaluation of the pressure—time-function shows a square-hyperbolic dependance of the particle radius as well as a temperature dependance of the rate constant corresponding to the diffusion as it is requested by the model.

### 1. Leitfähigkeitsänderungen während der thermischen Zersetzung

Das Problem, ob und unter welchen Umständen die Kinetik der thermischen Zersetzungsreaktion:



diffusionskontrolliert sein kann, deckt sich weitgehend mit der Frage, ob man eher einem Elektrolysemechanismus, wie *Mott*<sup>1</sup> ihn für die thermische Zersetzung von Bariumazid vorgeschlagen hat, oder einer „interface reaction“ den Vorzug geben soll. Dies soll experimentell durch Registrierung der Leitfähigkeit während der Zersetzung entschieden werden. Wenn atomare Diffusionsprozesse daran beteiligt sind, müssen Abweichungen vom normalen Leitfähigkeitsverhalten festzustellen sein.

### Experimentelles

Abb. 1 zeigt die Anordnung, die zur Registrierung der Leitfähigkeitsänderung während des dynamischen Zersetzens verwendet wird. Das Meßprinzip, die elektrische Meßanordnung sowie die Meßzelle sind dieselben, wie sie zur Messung der Ionenleitfähigkeit verwendet wurden<sup>2</sup>. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Meßzelle in einem mit einer Hg-Diffusionspumpe evakuierbaren Kolben angebracht ist, der von außen geheizt werden kann. Zur gleichzeitigen Druckregistrierung dient ein thermostatisierter Thermistor, der in einer Brückenschaltung angeordnet ist. Der Nullabgleich kann von einem Schreiber registriert werden. Zur Eichung des Thermistors wurde ein McLeod-Manometer verwendet.

Zur Untersuchung gelangten reine Natriumazidkristalle — Fremdmetallionen waren in der Größenordnung von 1 ppm vorhanden —, die in der *z*-Richtung der hexagonalen Zelle vermessen wurden. Die Graphitsuspension wurde allerdings nicht bis zum Rand der Kristalle aufgetragen, sondern eine ca. 1 mm breite Randzone wurde freigelassen, um die Zersetzung an den *hkl*o-Begrenzungen ungehindert anlaufen lassen zu können. Die Zersetzungsversuche wurden bei  $10^{-2}$  Torr und in 1 atm Luft durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde eine ungefähr lineare Aufheizung von 3° pro Minute vorgegeben. Das Ergebnis wurde in Form einer Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit dargestellt. Abb. 2 gibt diese Abhängigkeit im Vak., Abb. 3 in Luft wieder. Abweichungen vom normalen Leitfähigkeitsverhalten machen sich bei diesen Kristallen im Hochtemperaturbereich bemerkbar und werden im folgenden im Hinblick auf atomare Transportvorgänge diskutiert.

<sup>1</sup> N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A **139**, 325 (1939).

<sup>2</sup> K. Torkar und G. W. Herzog, Mh. Chem. **97**, 765 (1966).

*Diskussion der Leitfähigkeitsänderungen*

Auf Grund der Untersuchungen von *Secco*<sup>3</sup> und der Arbeiten am hiesigen Institut steht fest, daß die Zersetzung bevorzugt an *hko*-Flächen beginnt. Wenn also senkrecht zur Basisfläche der hexagonalen Natriumazidkristalle während der Zersetzung Leitfähigkeitsabweichungen auftreten, müssen atomare Vorgänge damit verknüpft sein. Unter den genannten Bedingungen ist daher das Auftreten einer Interface-Reaktion nicht sehr wahrscheinlich.

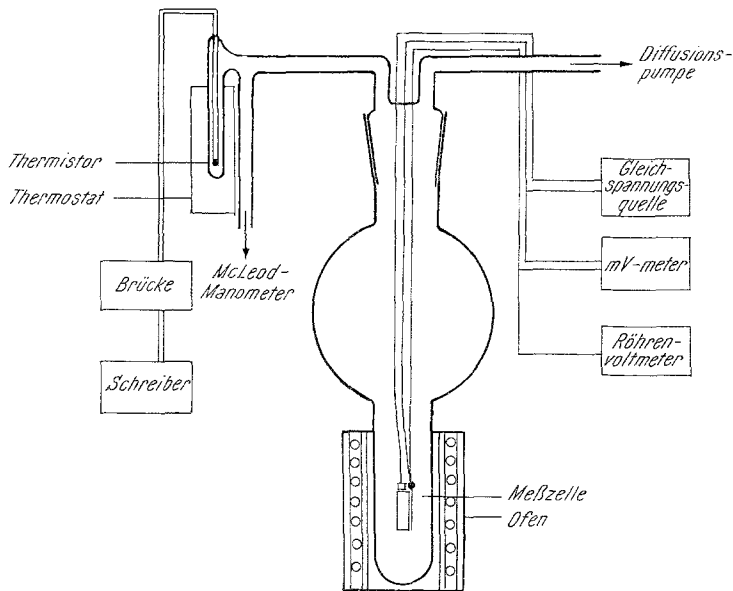


Abb. 1. Anordnung zur Registrierung der Leitfähigkeit während der dynamischen Aufheizung und Zersetzung von Natriumazideinkristallen

An Hand einer *Schottky*-Fehlordnung, wie sie für  $\text{NaN}_3$  durch die neuen Untersuchungen gefordert wird<sup>2, 4</sup>, müssen die Leitungsänderungen wie folgt gedeutet werden:

Analog wie bei den Natriumhalogeniden tragen die Azidionen infolge ihrer kleinen Überführungszahl zum Stromtransport praktisch nichts bei. Eine Leitfähigkeitsabnahme muß daher in erster Linie auf einen Verbrauch von Natriumionen oder Natriumleerstellen zurückzuführen sein.

Die ersten Abweichungen von der *Hochtemperaturgeraden* in den Abb. 2 und 3 werden daher einem Keimbildungsprozeß zuzuschreiben sein:

<sup>3</sup> G. A. Secco, J. Physic. Chem. Solids **24**, 469 (1963).

<sup>4</sup> K. Torkar und G. W. Herzog, Mh. Chem. **97**, 1217 (1966).

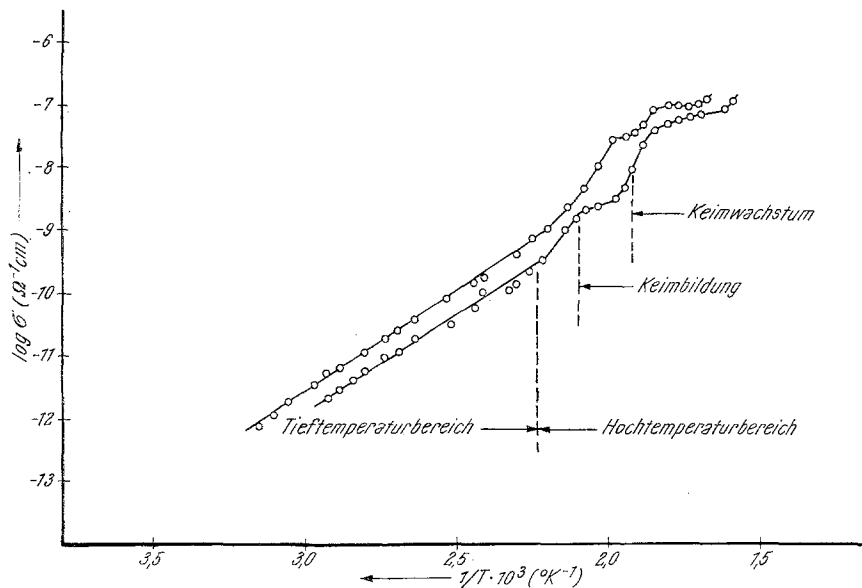


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  während der Zersetzung reiner Natriumazideinkristalle ( $10^{-2}$  Torr, Aufheizgeschwindigkeit  $3^\circ/\text{min}$ )

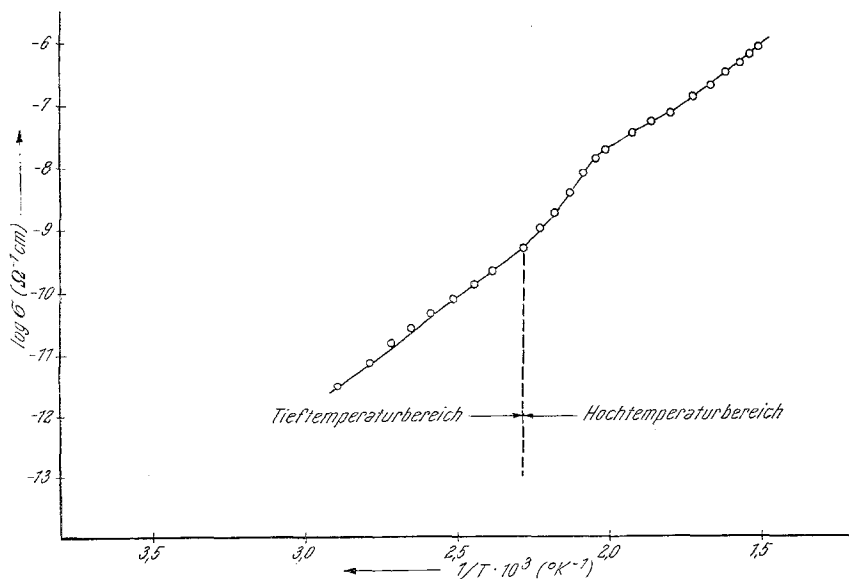


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  während der Zersetzung reiner Natriumazideinkristalle (1 Atm. Luft, Aufheizgeschwindigkeit  $3^\circ/\text{min}$ )

Trotz Temperaturerhöhung tritt in diesem Bereich eine Verringerung der Leitfähigkeit auf. Bei weiterer Temperaturerhöhung überwiegt die Fehlerbildung die Keimbildung und die Leitfähigkeit strebt wieder ihrem normalen Hochtemperaturverlauf zu. Erhitzt man nach dem gleichen Programm weiter, so tritt ein temperaturkonstanter Leitfähigkeitsbereich auf, der dem Wachstum der Natriumkeime zugeordnet wird. Es werden dabei alle durch Temperaturerhöhung neu erzeugten Fehler der Ionenleitung entzogen. Zu Beginn dieses Bereiches wird auch erstmals ein Stickstoffdruckanstieg registriert.

Bei den Zersetzungen in Luft wird die Keimbildung wesentlich verzögert, ein temperaturkonstanter Leitungsbereich tritt nicht auf.

Der Unterschied zwischen dem Keimwachstumsbereich im Vak. und in Luft kann mit Hilfe der Betrachtung des Natriumazid/Natrium-Kontaktes gedeutet werden<sup>5</sup>:

Faßt man die Grenzschichte Natriumazid/Natrium als Halbleiter/Metall-Kontakt auf, wobei der Halbleitercharakter der Azidrandschicht durch Donatoren wie Oberflächenzustände und Zentren gegeben sein soll, so kann Elektronentransfer von Azidionen ins Leitungsband des Natrium nur erfolgen, so lange das *Fermi*potential des Metalles niedriger liegt als das der Azidrandschicht. Das *Fermi*potential kann durch Positionierung — z. B. durch Na-ionen — erniedrigt werden. Nach diesem Modell sollte das Wachstum diffusionskontrolliert erfolgen: Gitterfehler werden zur Reaktionsdiffusion verbraucht. Wenn aber elektrophile Gase, wie Sauerstoff und Wasserdampf, vorhanden sind, so erfolgt der Elektronentransfer über die Grenzschichte an den Sauerstoff und zur Senkung des *Fermi*potentials werden keine Natriumionen benötigt: sie stehen der normalen Ionenleitung zur Verfügung.

Daß der Keimbildungsbereich in Luft verzögert wird, ist demnach erklärbar. Dem Grenzfall völliger Keimvernichtung durch Sauerstoff an der äußeren Oberfläche steht dann nur mehr die Zersetzung an inneren Oberflächen gegenüber. Eine dynamische Zersetzung, die in elektrophiler Gasatmosphäre durchgeführt wird, muß aus diesem Grund auch explosionsartig verlaufen, was in den Arbeiten von *Torkar*, *Heiß*, *Isenberg* und *Herzog*<sup>5</sup> und *Isenberg*<sup>6</sup> experimentell bestätigt wurde.

## 2. Modell der diffusionskontrollierten thermischen Zersetzung von $\text{NaN}_3$

Nach den Ergebnissen des vorherigen Abschnittes kann man für das Keimwachstum eine diffusionskontrollierte Reaktion vorschlagen. Folgende Annahmen werden diesem Modell zugrunde gelegt:

<sup>5</sup> K. *Torkar*, O. *Heiß*, A. *Isenberg* und G. W. *Herzog*, Beitrag zum „5th International Symposium on the Reactivity of Solids“, August 1964, München, ed. G. M. *Schwab*, Elsevier. Amsterdam 1965.

<sup>6</sup> A. *Isenberg*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz (1964).

1. Die hexagonale Kristallgestalt des  $\text{NaN}_3$  wird durch einen Zylinder angenähert.

2. Die Zersetzung beginnt gleichzeitig an der ganzen Mantelfläche des Zylinders.

3. Natriumionen bzw. Natriumleerstellen diffundieren zur Mantelfläche, verschwinden durch Reaktion und ergeben die äquivalente Menge Stickstoff.

Nach diesem Modell wird im folgenden eine Geschwindigkeitsgleichung für die Zersetzungsreaktion abgeleitet, die dann experimentellen Prüfungen unterzogen wird.

Die Separation der allgemeinen Diffusionsgleichung in Zylinderkoordinaten in einen zeitabhängigen  $T(t)$ - und einen ortsabhängigen  $R(r)$ -Teil ergibt als partikuläre Lösung für die Konzentration  $c$ :

$$\begin{aligned} c &= T(t) \cdot R(r) \\ c &= A \cdot \exp(-Dl^2t) \cdot J_0(lr) \end{aligned} \quad (1)$$

Dabei sind  $t$  die Zeit,  $r$  die Zylinderkoordinate,  $l$  eine ganze Zahl,  $A$  eine willkürliche Konstante,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $J_0$  die Besselfunktionen nullter Ordnung. Das vorliegende Problem ist dem Wärmeleitungsproblem in einem Zylinder analog<sup>7</sup>.

Die Anpassung an die Rand- und Anfangsbedingungen, für die zur Zeit  $t = 0$ :  $c = c_0$  und  $r = R$  gilt, ergibt:

$$c = 2c_0/R \cdot \sum_{v=1}^{\infty} 1/l_v J_1(\xi_v) \cdot \exp(-Dl_v^2t) \cdot J_0(l_v r) \quad (2)$$

$l_v = \xi_v/R$ , wobei  $\xi_v$  die  $v$ -te Nullstelle der Besselfunktion nullter Ordnung ist und  $J_1(\xi_v)$  die Werte der Besselfunktionen erster Ordnung für  $\xi_v$  sind. Der Teilchenstrom  $dN/dt$  ist gegeben durch:

$$dN/dt = -D \left( \frac{\delta c}{\delta r} \right)_{r=R} \quad (3)$$

Setzt man in (3) für  $c$  den Ausdruck (2) ein, so erhält man:

$$dN/dt = -D \cdot 2c_0/R \cdot \sum \exp(-Dl_v^2t) \quad (4)$$

Die Integration von (4) nach  $t$  ergibt:

$$N = 2c_0/R \cdot \sum [\exp(-Dl_v^2t)]/l_v^2 + c \quad (5)$$

<sup>7</sup> P. Frank und R. Mises, Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, Braunschweig (1943), 561.

$c$  ist eine Integrationskonstante, die sich für  $N(t = \infty)$  zu  $c = 0$  ergibt. (4) stellt den Teilchenstrom durch die Zylinderfläche  $r = R$ , bezogen auf die Flächeneinheit, dar. (5) repräsentiert die Zahl der Teilchen, die durch die gleiche Fläche zur Zeit  $t$  treten. Drückt man nun  $dN/dt$  durch  $N$  aus, um die Form einer in der Kinetik üblichen Geschwindigkeitsgleichung

$$dN/dt + f(N) = 0 \quad (6)$$

zu erhalten, ergibt sich nach Abbruch der Reihen in (4) und (5) nach dem ersten Glied die Beziehung:

$$dN/dt + \xi_v^2 \cdot D/R^2 \cdot N = 0 \quad (7)$$

Den Abbruch der Reihen kann man ohne großen Fehler durchführen, wie *Schintlmeister*<sup>8</sup> gezeigt hat. Nach Einsetzen für  $\xi_v$  erhält man:

$$dN/dt + k \cdot N = 0 \quad (8)$$

$$k = 5,5 \cdot D/R^2 \quad (9)$$

(9) ist eine Beziehung zwischen den Konstanten des Diffusionsmodells und einer Geschwindigkeitskonstante. Bei Kenntnis der Diffusionskonstante und der Kristallabmessungen erlaubt diese prinzipiell eine Absolutberechnung der Geschwindigkeitskonstante.

#### Experimentelle Prüfung der Geschwindigkeitsgleichung

Zur experimentellen Prüfung der abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung (7) bzw. (8) wurden isotherme Zersetzungen von Pulvern mit definierter Korngröße durchgeführt, da diese eine besser reproduzierbare Repräsentation darstellen als Einkristalle selbst. Zum Einsatz kamen reine  $\text{NaN}_3$ -Kristalle, die in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einem Achatmörser zerrieben und dann durch Sieben fraktioniert wurden. Die erhaltenen Fraktionen besaßen die mittleren Korndurchmesser: 142  $\mu$ , 237  $\mu$ , 332  $\mu$ , 369  $\mu$ , 509  $\mu$ , 918  $\mu$ . Diese Durchmesser wurden durch Ausmessen von photographischen Aufnahmen gewonnen, wobei über 100 Kristalle in einer Richtung gemittelt wurde. Die Zersetzungen wurden in einer von *Torkar* und *Isenberg*<sup>9</sup> entwickelten Apparatur und unter den dort zitierten Versuchsbedingungen durchgeführt.

Abb. 4 zeigt als Ergebnis die Umsatz—Zeit-Kurven bei 340° C. Zur experimentellen Überprüfung der Geschwindigkeitsgleichung kann (8) umgeformt werden:

$$-\ln(1 - \alpha)/dt = k \quad (10)$$

Hiebei wurde  $\alpha = (N_0 - N)/N_0$  gesetzt, wo  $N_0$  die zur Zeit  $t = 0$  vorhandene Teilchenzahl (Natriumionen) ist. Trägt man in einem Diagramm  $-\ln(1 - \alpha)$  gegen  $t$  auf (Abb. 5), so erhält man zu Beginn der Zersetzung Gerade, deren Bereich mit steigender Korngröße größer wird und die der Form (10) genügen.

<sup>8</sup> *W. Schintlmeister*, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Graz (1964).

<sup>9</sup> *K. Torkar* und *A. Isenberg*, *Mh. Chem.* **95**, 1129 (1964).

Exakt gilt (10) allerdings nur bis zum Auftreten der ersten Abweichungen, die durch Störungen des  $\text{NaN}_3/\text{Na}$ -Kontaktes hervorgerufen werden.

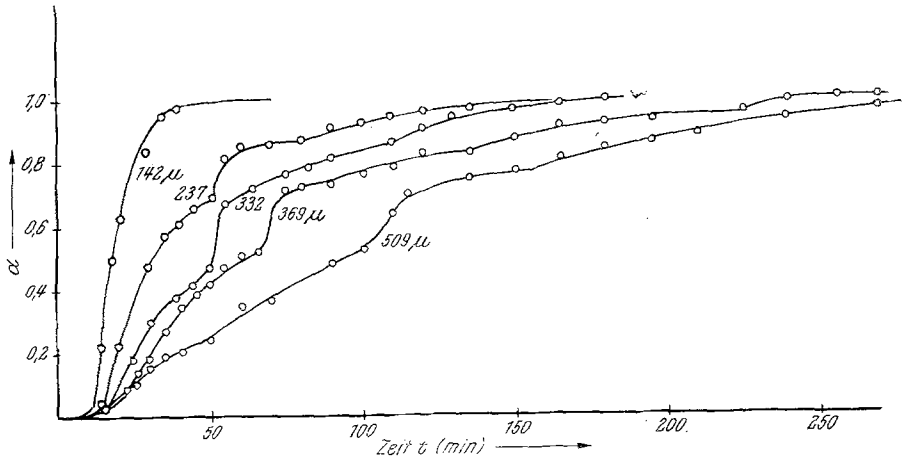


Abb. 4. Isotherme Umsatz/Zeit-Kurven der Fraktionen 142, 237, 332, 369 und 509  $\mu$ , 340°C

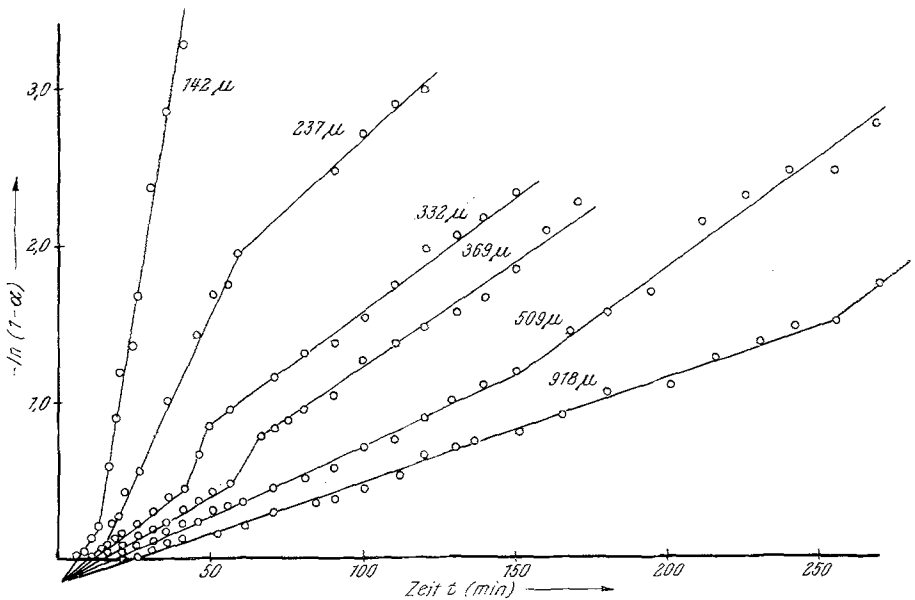


Abb. 5.  $-\ln(1-\alpha)/t$ -Kurven der Fraktionen 142, 237, 332, 369, 509 und 918  $\mu$  zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, 340°C

#### Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Teilchengröße

Verwendet man (8) zur Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  aus den Kurven der Abb. 5, so erhält man für die verschiedenen Kornfraktionen die Werte:



Fraktion	$k \cdot 10^2$ (min <sup>-1</sup> )
142 $\mu$	11,2
237 $\mu$	4,2
332 $\mu$	1,5
369 $\mu$	1,1
509 $\mu$	0,87
918 $\mu$	—

Trägt man die Werte für  $k$  gegen den mittleren Durchmesser  $\bar{d}$  auf, wie dies in Abb. 6 geschehen ist, so ergibt sich eine hyperbolische Abhängigkeit der allgemeinen Form:

$$k = a \cdot \bar{d}^{-n} \quad (11)$$

wobei  $a$  dimensionsmäßig eine Korngrößenunabhängige Geschwindigkeitskonstante darstellt und den Wert  $2,2 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>-1</sup> besitzt. Der Exponent  $n$  besitzt den Wert 2,1. Vergleicht man die Abhängigkeit (11) mit der Beziehung (9), so findet man die durch das Diffusionsmodell geforderte quadratisch-reziproke Teilchenradienabhängigkeit experimentell bestätigt.

#### *Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur*

Zu einer weiteren experimentellen Prüfung des Diffusionsmodelles kann wiederum die Beziehung (9) dienen. Da nach (9)  $k$  dem Diffusionskoeffizienten  $D$  direkt proportional ist, muß die Temperaturabhängigkeit der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit jener des Diffusionskoeffizienten übereinstimmen. Auf Grund der allgemeinen Diffusionstheorie gilt im einfachsten Fall isotroper Kristalle:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (12)$$

so daß auf Grund der Proportionalität:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (13)$$

erwartet werden kann. Wenn das Diffusionsmodell den reellen Bedingungen gut angepaßt ist, müssen die Aktivierungsenergien der Diffusion und der Kinetik identisch sein.

Um diese Identität zu prüfen, wurden isotherme Zersetzungen in der bereits zitierten Apparatur bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eingesetzt wurden die Kornfraktionen: 142  $\mu$ , 332  $\mu$ , 369  $\mu$ , 918  $\mu$ , sowie zwei mit Manganionen (500 ppm und 1000 ppm) dotierte Präparate. Diese Natriumazidpräparate wurden deshalb ausgewählt, um verschiedene Temperaturbereiche experimentell erfassen zu können. Aus den erhaltenen Umsatz—Zeit-Funktionen wurde dann mit Hilfe eines  $-\ln(1-x)/t$ -Diagrammes die  $k$ -Werte aus den Steigungen der Geraden ermittelt. Trägt man dann die Logarithmen

dieser  $k$ -Werte gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so lassen sich aus den erhaltenen Geraden die Aktivierungsenergien ermitteln.

Abb. 7 zeigt die  $\log k/1/T$ -Kurven für die eingesetzten Präparate. Daraus resultieren folgende Aktivierungsenergien für die undotierten

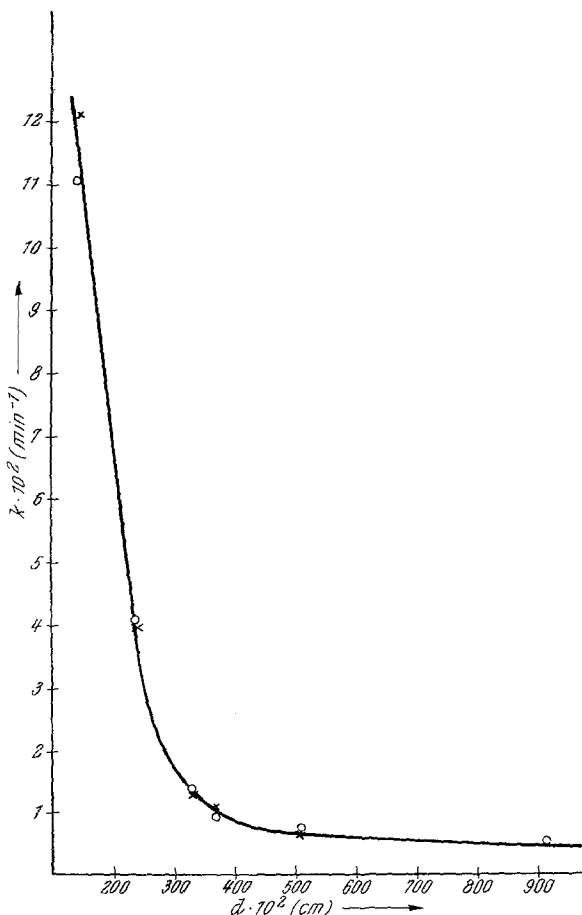


Abb. 6. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Teilchengröße (×, ○ verschiedene Präparationschargen)

Präparate: 41,2 kcal und 20,0 kcal (142  $\mu$ ), 42,5 kcal (332  $\mu$ ), 18,3 kcal (369  $\mu$ ), 47,3 kcal (918  $\mu$ ). Für die dotierten Präparate erhält man 20,8 kcal. Da die  $k$ -Werte dieser beiden Präparate praktisch identisch sind, wurde nur eine Kurve gezeichnet. Sämtliche Aktivierungsenergien sind mit nahezu denselben mittleren Fehlern von 5% behaftet, wie eine Gaußsche Fehlerberechnung ergab. Man sieht, daß bei niedrigen Temperaturbereichen eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 20 kcal

und bei höheren Temperaturen eine ungefähr doppelt so große vorhanden ist. Vergleicht man diese Daten mit den von *Torkar* und *Herzog*<sup>2</sup> gefundenen Aktivierungsenergien der Ionenleitung bzw. Diffusion, so bekommt man folgende Gegenüberstellung:

Aktivierungsenergie der Tieftemperaturdiffusion bzw. Ionenleitung 20,0 kcal	Aktivierungsenergie der Hochtemperaturdiffusion bzw. Ionenleitung 42,0 kcal
Aktivierungsenergie der Tieftemperaturkinetik der thermischen Zersetzung 20,0 kcal 18,3 kcal 20,8 kcal	Aktivierungsenergie der Hochtemperaturkinetik der thermischen Zersetzung 41,2 kcal 42,5 kcal 47,3 kcal

Die Proportionalität zwischen  $k$  und  $D$  der Beziehung (9) scheint durch diesen Vergleich bewiesen zu sein. Obwohl  $\text{NaN}_3$  hexagonal kristallisiert und  $D$  exakt tensorieller Natur ist, ist der Vergleich durchführbar, da experimentell keine richtungsabhängige Temperaturabhängigkeit für die Tief- und Hochtemperaturdiffusion bzw. Ionenleitung gefunden wurde<sup>2</sup>. Eine Abgrenzung der Temperaturbereiche der Zersetzungs- kinetik und damit der Aktivierungsenergien ist mithin sehr vom Fehl- ordnungsgrad der eingesetzten Kristalle abhängig und daher von Präparat zu Präparat verschieden.

### 3. Diskussion des Diffusionsmodells

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen während dynamischer Zer- setzungen konnte festgestellt werden, daß bei der Keimbildung und beim Keimwachstum ein Diffusionsprozeß eine essentielle Rolle spielt. Unter dem Aspekt der Ergebnisse von *Torkar* und *Herzog*<sup>2, 4</sup>, die *Schottky-* fehlordnung für  $\text{NaN}_3$  erbrachten, kommt hierfür nur eine Natriumionen- diffusion in Frage. Mit diesen Ergebnissen läßt sich auch das Problem: innere Elektrolyse oder „interface reaction“ besser beleuchten. Da die „bulk“-Leitfähigkeit bei einer „interface reaction“ an den  $hk0$ -Flächen des Kristalls nicht wesentlich geändert werden kann, werden auch keine Leitfähigkeitsabweichungen erwartet. Für die thermische Zersetzung könnte daher nur mehr eine Art innerer Elektrolyse nach den Vorstel- lungen von *Mott* in Frage kommen, die mit den referierten Versuchen in Einklang zu bringen sind. Folgende Überlegung spricht aber auch da- gegen: Nimmt man ein durch eine geladene Natriumgrenzschicht her- vorgerufenes elektrisches Feld an, welches in der Diffusionsrichtung

des Modelles liegt, so ergibt die Lösung der um  $(-uE \cdot dc/dx)$  erweiterten Diffusionsgleichung nach einer zu der in Abschnitt 2 analogen Ableitung:

$$k = uE/2D + \pi^2 D/R^2 \quad (14)$$

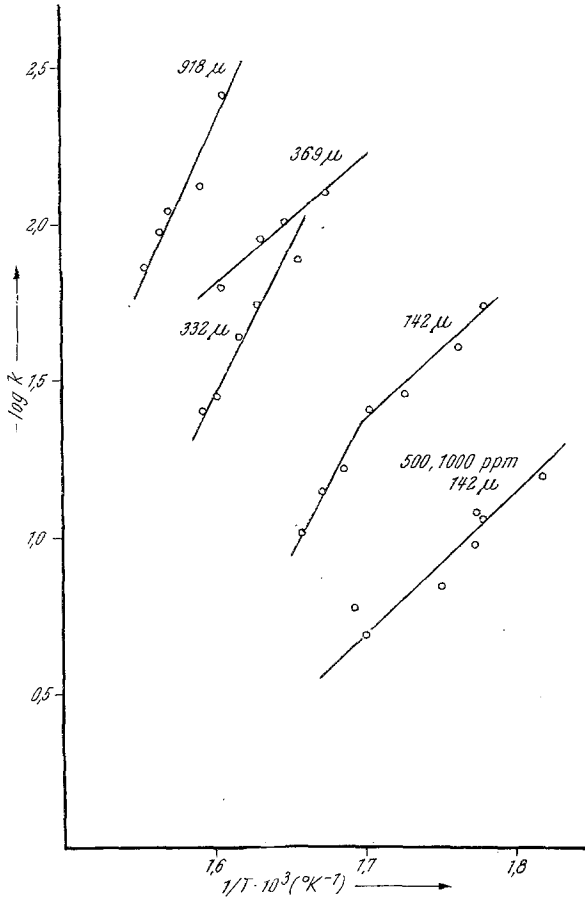


Abb. 7. —  $\log k/1/T$ -Kurven zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Fraktionen 142, 332, 369 und 918  $\mu$  sowie der mit 500 und 1000 ppm Mn<sup>++</sup> dotierten Natriumazidpräparate

wobei  $u$  die Beweglichkeit der Natriumionen und  $E$  die Feldstärke sein soll. Die experimentelle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von den Parametern  $R$  und  $D$  liefert jedoch nur eine Übereinstimmung mit dem zweiten Term in (14), der mit (9) identisch wird. Die Annahme eines Feldes bzw. die einer Elektrolyse ist daher besser durch das Konzept einer reinen Konzentrationsdiffusion zu ersetzen.

Unter diesem Aspekt kann dann mit Hilfe eines zylindrischen Modelles die Geschwindigkeitsgleichung (7) abgeleitet werden, die formal mit der

Differentialgleichung einer homogenen chemischen Reaktion erster Ordnung gleich ist. Wenn das Modell annähernd richtig gewählt worden war, müßte eine quadratisch-reziproke Teilchenradienabhängigkeit sowie eine der Diffusion entsprechende Temperaturabhängigkeit gefunden werden. Beides konnte experimentell bestätigt werden. Der Exponent des Radius ergab sich zu  $-2,1$  und die Aktivierungsenergien der Zersetzungskinetik stimmen mit jenen der Tief- und Hochtemperaturdiffusion innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen überein.

So gut der funktionelle Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante, Diffusionskonstante und Teilchenradius bestätigt werden konnte, die Absolutberechnung von  $k$  liefert um 2 bis 3 Zehnerpotenzen zu kleine Werte. Es kann zwar im Rahmen dieser Arbeit keine exakte Erklärung dafür gegeben werden, doch ist folgende Deutung sehr wahrscheinlich: Dem Diffusionsmodell liegt ein konstanter Radius  $R$ , gegeben durch die zylindrische Mantelfläche des Kristalls, zugrunde. In Wirklichkeit sinkt aber  $R$  im Verlaufe der Zersetzung auf Null ab. Somit ist  $R$  zwar eine instationäre Größe, doch bleibt die reziprok-quadratische Abhängigkeit erhalten. Der Beziehung (9) entnimmt man sofort, daß  $k$  mit kleiner werdendem  $R$  quadratisch zunimmt. Experimentell kann aber nur ein Wert  $k$  zeitunabhängig gemessen werden, der zufolge dieser Überlegung auf jeden Fall größer ist. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Freilegung innerer Oberflächen und dadurch der Verringerung der Diffusionsstrecke.

Für die Durchsicht des Manuskriptes sind wir Herrn Professor Dr. *L. Breitenhuber* vom Institut für theoretische Physik der T. H. Graz zu besonderem Dank verpflichtet.

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