

Die Fehlordnung des Natriumazids und deren Einfluß auf die thermische Zersetzung, 1. Mitt.:

Die Ionenleitfähigkeit des Natriumazides

Von

K. Torkar und G. W. Herzog

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Februar 1966)

Es werden Messungen der Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit an Natriumazid-Einkristallen beschrieben. Weiters wurden Mn^{++} -dotierte Präparate hergestellt, die als Pillen zum Einsatz kamen. Es zeigte sich, daß die Potentialschwelle für die Ionenwanderung achsenrichtungs-unabhängig ist. Unterschiede ergaben sich nur in den präexponentiellen Faktoren. Die Mangandotierten Pillen zeigten im Tieftemperaturteil mit zunehmender Dotierung eine Erhöhung des präexponentiellen Faktors. Aus den Aktivierungsenergien der Tief- und Hochtemperaturleitung ergibt sich eine Fehlerbildungsenergie von 1,9 eV bzw. 44 kcal/Mol. Damit kann für Natriumazid eine *Schottky*-Fehlordnung angenommen werden. Über die *Nernst—Einstein*-Beziehung ist damit auch das Diffusionsverhalten in Natriumazid festgelegt.

Measurements of the temperature dependance of ionic conductivity on sodium azide single crystals are described. Furthermore, Mn^{++} -doped preparations have been investigated as pellets. The potential barrier for ionic migration was found to be independent of axis orientation in the crystal. The differences are due to the preexponential factors. In the low-temperature part, the pellets are showing an increase of the preexponential factor with increasing amounts of Mn. From the activation energies of both the high- and low-temperature conduction an energy of defect-formation of 1.9 eV or 44 kcal per mole, resp., is obtained. Therefore, a *Schottky* disorder is assumed for NaN_3 . Furthermore, from the *Nernst—Einstein* relation the diffusion behaviour in sodium azide can be explained.

Einleitung

Es ist bekannt, daß die Kinetik von Festkörperreaktionen von den Baufehlern des Festkörpers abhängt und zwar besonders dann, wenn diese Fehler in den geschwindigkeitsbestimmenden Teil des Reaktionsweges eingreifen. Kennt man diesen Reaktionsweg und ist man in der Lage, definierte Baufehler herzustellen, so besteht die Möglichkeit die Reaktion zu steuern, was für eine technische Anwendung von großer Bedeutung sein kann. Man kann sozusagen dem Festkörper in der „Sprache der Fehler“ mitteilen, wie die Reaktion abzulaufen hat. Solche Überlegungen liegen der in 5 Mitteilungen erscheinenden Arbeit über die thermische Natriumazidzersetzung zugrunde.

Das Hauptinteresse der Arbeit gilt demnach dem Studium der Gitterfehler des Natriumazides und deren Einfluß auf den Zersetzungsmechanismus. Die Frage nach den Gitterfehlern wirft zunächst die Frage nach den Eigenschaften des Grundzustandes auf, wobei man in erster Näherung Elektronen- und Ionenbewegung getrennt behandelt. Allen Eigenschaften des Natriumazides, möge deren Ursache eine Elektronen- oder Ionenbewegung sein, ist ein tensorieller Charakter gemein, da Natriumazid anisotrop kristallisiert. Das Gitter ist bei Zimmertemperatur hexagonal und daher irgendeine auf Hauptachsen transformierte Eigenschaft E von der Form:

$$E = \begin{pmatrix} E_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & E_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & E_{zz} \end{pmatrix}$$

wobei $E_{xx} = E_{yy}$ ist. Zu deren Bestimmung sind daher immer Messungen in den Hauptachsenrichtungen eines Kristalles notwendig.

In diesem Sinne erfolgten auch die Messungen und Berechnungen von Eigenschaften in der vorliegenden Arbeit. Sind richtungsabhängige Messungen nicht durchführbar, d. h. nur Messungen an polykristallinem Material möglich, werden mittlere Eigenschaften verwendet. Alle mit tensoriellen Eigenschaften verknüpften Phänomene sind daher auf der Basis mittlerer Eigenschaften nicht zu interpretieren, es sei denn, die Richtungsabhängigkeit ist nicht sehr ausgeprägt. Das Studium der Eigenschaften wurde weiters unter dem Aspekt der Analogie zu den Natriumhalogeniden im allgemeinen und zu Natriumchlorid im speziellen durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Gitterfehler auf die thermische Zersetzung wurde diese auf die Reaktionen primärer Fehler zurückgeführt. Allgemein bedeutet das die Rückführung festkörperchemischer Reaktionen auf festkörperphysikalische Grundlagen. Die Grundlagen werden unter dem Gesichtspunkt der Abweichungen des Realzustandes vom abstrakten Idealzustand eines Kristalles vermittelt. Durch Definition wird somit festgelegt, daß chemische Reaktionen nur an gittergestörten Festkörpern

vor sich gehen können. Chemische Reaktionen, also elektronische und atomare Transportvorgänge, führen direkt zu den Begriffen der Gitterfehler, da sowohl Ladungs- als auch Materietransport funktionell mit diesen verknüpft sind. Von den elektronischen Fehlern interessieren insbesondere Elektronen, Defektelektronen und Excitonen, die im wesentlichen durch das Energiebandschema des Natriumazides charakterisiert sind. Bei den atomaren Fehlern gilt das Hauptinteresse dem Problem: *Schottky-* oder *Frenkel*fehlordnung, was im Zusammenhang mit dem Zersetzungsmechanismus von Bedeutung ist.

Eine Entscheidung wird durch eine experimentelle Bestimmung der Fehlorderungsenergie und theoretische Berechnung der Polarisationsenergie herbeigeführt.

In der vorliegenden 1. Mitt. wird die Fehlerbildungsenergie aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Da eine Differenzierung zwischen *Schottky-* und *Frenkel*fehlordnung auf Grund experimentell ermittelter Fehlerenergien allein nicht eindeutig möglich ist, werden meist Messungen von Dichteänderungen oder Gitterabstandsänderungen vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurden solche Messungen nicht durchgeführt sondern Polarisationsenergien, die die Basis für die Berechnung von Fehlerenergien darstellen, berechnet und zur Bestätigung der Fehlordnung herangezogen (2. Mitt.). Weiters wird das Problem studiert, ob und unter welchen Umständen die Zersetzungsreaktion diffusionskontrolliert verläuft. Die Annahme eines Diffusionsmodells liefert über eine experimentell prüfbare Geschwindigkeitsgleichung eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante, der Diffusionskonstante und dem Teilchenradius, die experimentell bestätigt werden kann (3. Mitt.). Eine definierte Variation der Korngröße ermöglicht dann eine gezielte Programmierung der Kinetik der Zersetzung, wie dies am Beispiel einer Kornverteilungsvariation gezeigt wird (4. Mitt.). Nimmt man als Primärschritt der Zersetzungsreaktion einen Elektronentransfer von Azidionen über angeregte Zustände zu Elektronenfallen an, so zeigt die Analyse der gestörten Gitterpotentiale, daß kationische Fremdionen, anionische Leerstellen und Oberflächen Elektronenfallen, kationische Leerstellen und anionische Fremdionen hingegen Streustellen für Elektronen und Excitonen darstellen (5. Mitt.).

Grundlagen der Diffusion und der Ionenleitfähigkeit

Da die Diffusion und damit die Ionenleitfähigkeit eine direkte Konsequenz der Fehlertheorie ist, können Leitfähigkeitsmessungen Aufschluß über die vorhandene Fehlordnung liefern. Im besonderen kommt es dabei auf die Größe der Fehlerbildungsenergie an, die sich experimentell aus den Temperaturabhängigkeiten der Hoch- und Niedertemperaturleitung ermitteln läßt.

Diffusionsprozesse werden durch die Diffusionsgleichung beschrieben:

$$\dot{c} = D \Delta c \quad (1)$$

wobei c die Konzentration der diffundierenden Teilchen, \dot{c} deren Ableitung nach der Zeit und D der Diffusionskoeffizient sind. Experimentell zeigt sich, daß dieser mit $D = D_0 \cdot \exp(-E/kT)$ temperaturabhängig und für isotrope Medien eine Konstante ist. Für anisotrope Kristalle wie z. B. für das untersuchte Natriumazid, ist D jedoch ein Tensor, der, auf Hauptachsen transformiert, folgendes Aussehen besitzt:

$$D = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Die Temperaturabhängigkeit von D folgt direkt aus der Fehlordnungstheorie, was leicht einzusehen ist, wenn man den Diffusionsprozeß — vorerst richtungsunabhängig — atomar betrachtet. In allen Fällen einer Ionenwanderung — unabhängig davon, welcher Art der Wanderungsmechanismus ist — muß das Ion beim Platzwechsel eine Potentialschwelle (Aktivierungsenergie E) überwinden, die die beiden Plätze voneinander trennt. Die Wahrscheinlichkeit, daß irgendein Ion des Kristalles in der Zeiteinheit einen Platzwechsel vornimmt, ist in einer vereinfachten Darstellung gegeben durch¹: $1/\alpha \cdot a^2 \cdot \nu \cdot \exp(-E/kT)$. a ist der Sprungweg (Gitterabstand), α die Zahl der Potentialschwellen um eine gegebene Gleichgewichtslage und ν eine atomare Schwingungsfrequenz, die zum Verlassen des Platzes führt. Dieser Ausdruck entspricht der Definition des Diffusionskoeffizienten, wie er durch (1) gefordert wird:

$$D = 1/\alpha \cdot a^2 \cdot \nu \cdot \exp(-E/kT) \quad (3)$$

Liegen im Temperaturgleichgewicht mehr Fehler vor als es dem reinen Fehlgleichgewicht entspricht, so wird die Diffusion durch (3) geregelt. Dieser Fall liegt bei Tieftemperaturen vor; bei höheren Temperaturen müssen Fehler neu gebildet werden und dazu die Fehlordnungsenergie aufgebracht werden. (3) ist daher um den Fehlordnungsgrad n/N zu reduzieren, womit eine Spezifizierung hinsichtlich der Fehlordnung vorgenommen wird:

$$D = n/N \cdot 1/\alpha \cdot \nu \cdot a^2 \cdot \exp(-E/kT) \quad (4)$$

Substituiert man für n Schottky- (Index s) und Frenkel-Fehlordnung (Index f), so resultiert:

$$D = 1/\alpha \cdot \nu \cdot a^2 \cdot \exp(-[E + E_s/2]/kT) \quad (5)$$

$$D = \sqrt{N'/N} \cdot 1/\alpha \cdot \nu \cdot a^2 \cdot \exp(-[E + E_f/2]/kT)$$

¹ F. Seitz, Modern Theory of Solids, S. 494, McGraw Hill (1940).

N ist die Zahl der gesamten Teilchen, N' die Zahl der freien Zwischen-
gitterplätze und n die Zahl der Teilchen, die ihren regulären Gitterplatz
verlassen haben. E_s ist die Fehlerbildungsenergie bei *Schottky*-Fehlordnung,
 E_f diejenige bei *Frenkel*. Der Zusammenhang zwischen Diffusion und
Ionenleitung ist durch die *Nernst—Einstein*-Beziehung gegeben:

$$\begin{aligned} u/D &= e/kT \\ \sigma/D &= N \cdot e^2/kT \end{aligned} \quad (6)$$

wobei u die Beweglichkeit, e die Elementarladung, k die *Boltzmann*-
konstante und T die absolute Temperatur sind. Zur Ableitung dieser Bezie-
hung seien *Mott* und *Gurney*² zitiert. Ersetzt man in (6) D durch (4) und
(5), so gewinnt man explizite Ausdrücke für die spezifische Ionenleitfähig-
keit σ bei tiefen⁽¹⁾ und hohen⁽²⁾ Temperaturen:

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)} &= 1/\alpha \cdot e^2 \cdot \nu \cdot a^2 \cdot 1/kT \cdot \exp(-E/kT) \\ \sigma^{(2)} &= 1/\alpha \cdot N \cdot e^2 \cdot \nu \cdot a^2 \cdot 1/kT \cdot \exp(-[E + E_s/2]/kT) \\ \sigma^{(2)} &= 1/\alpha \sqrt{\bar{N} \cdot \bar{N}'} \cdot e^2 \cdot \nu \cdot a^2 \cdot 1/kT \cdot \exp(-[E + E_f/2]/kT) \end{aligned} \quad (7)$$

Faßt man weiterhin alle präexponentiellen Faktoren zu Konstanten σ_0 zu-
sammen, ergeben sich Ausdrücke, die der direkten experimentellen Prü-
fung unterzogen werden können.

Für den Niedertemperaturbereich gilt

$$\sigma^{(1)} = \sigma_0^{(1)} \cdot \exp(-E/kT)$$

für den Hochtemperaturbereich

$$\sigma^{(2)} = \sigma_0^{(2)} \cdot \exp(-[E + E_s/2]/kT).$$

Bei Vorliegen einer *Frenkel*-Fehlordnung steht anstelle von E_s sinngemäß
 E_f .

Mißt man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und trägt
in einem Diagramm $\ln \sigma$ gegen $1/T$ auf, so erhält man zwei Gerade mit den
Steigungen E/k und $(E + E_s/2)/k$. Aus der Differenz der Steigungen ist
dann die Fehlerbildungsenergie E_s bzw. E_f bestimmbar. Verwendet man
verschiedene mit anderswertigen Fremdionen dotierte Kristalle, ergeben
sich mehrere Tieftemperaturgerade.

Die Ableitung der Ionenleitfähigkeit wurde für isotrope Medien durch-
geführt; für anisotrope Kristalle ist σ analog zu (2) durch einen Tensor zu
ersetzen:

² *M. F. Mott* und *R. W. Gurney*, *Electronic Processes in Ionic Crystals*,
Oxford Univ. Press, S. 63 (1948).

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Im Falle des Natriumazides ist σ_{xx} gleich σ_{yy} , da dieses hexagonal kristallisiert, und (9) geht über in:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Messung der Ionenleitfähigkeit an Natriumazid

a) Präparation

Um Natriumazid-Einkristalle von brauchbarer Größe und frei von mehrwertigen Fremdionen zu erhalten, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet:

Aus umkristallisiertem Natriumazid der Fa. *Merck* wurde eine 5proz. wäbr. Lösung bereitet und diese über den Austauscher Dowex Chelat A 1 geschickt, um das Natriumazid von mehrwertigen Kationen zu befreien. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 2 ml/min. Die dann durch Filtrieren von Keimen befreite Lösung wurde in Plastikfläschchen gefüllt und in einem Wasserbad bei 90° C mit weiterem reinen Azid so lange gesättigt, bis Spuren von ungelösten Kristallen vorhanden waren, die nun als Kristallisationskeime dienten. Bis zum Kristallisationsbeginn, der bei ca. 65—70° C lag, wurde mit 5°/Stde. und anschließend mit 1°/Stde. abgekühlt. Hexagonal gewachsene Blättchen mit Abmessungen von 2 × 1 × 0,5 cm waren die Ausbeute. Tab. 1 zeigt die Daten einer massenspektroskopischen Analyse von Natriumazid (*Merck*), sowie die der reinen Einkristalle, die von *W. Riepe* freundlicherweise am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie unter der Leitung von Prof. Dr. *H. Kaiser*, Dortmund, durchgeführt wurde.

Tabelle 1

Element	Na-Azid, <i>Merck</i>	Na-Azid, „rein“
Ba	0 ppm	0,4 ppm
Ag	0	0,4
Sr	3	2
Br	5	4
Fe	7	1
Ca	10	1
K	2	5
Cl	5	1
Mn	0,1	0,1

(Die Nachweisgrenze der nicht angeführten Elemente liegt bei 0,1 ppm)

Es wurde auch versucht, mit mehrwertigen Kationen dotierte Einkristalle herzustellen. Die Versuche mißlangen insofern, als bei langsamer Kristallisation zwar große Kristalle erhalten wurden, diese sich aber selbst reinigten. Bei schneller Kristallisation wurden zwar Fremdionen eingebaut, die Kristalle

hatten aber nicht die zur Vermessung notwendige Größe. Trotzdem konnten Mn^{++} -dotierte Präparate hergestellt werden, die dann, vermahlen und gepreßt, als Pillen zum Einsatz kamen.

Die Dotierung mit $Mn(N_3)_2$ wurde jedoch aus Hydrolysegründen nicht auf die oben beschriebene Weise vorgenommen, sondern es wurde folgende Methode angewandt³: Über Austauscher gereinigtes Natriumazid wurde in wäßr. HN_3 gelöst und verschieden konzentrierte Mn-Azidlösungen zugegeben. Durch Wasserentzug über P_2O_5 im Exsikkator erfolgte Kristallisation bei Zimmertemp. Mn-Azid wurde durch Umsetzung von Ba-Azid mit Mn^{++} -Sulfat hergestellt. 0,01, 0,1 und 1 Gew.% Mn-Azid wurden zugegeben. Eine spektroskopische Analyse ergab eingebaute Mn-Mengen von 100, 500 und 1000 ppm.

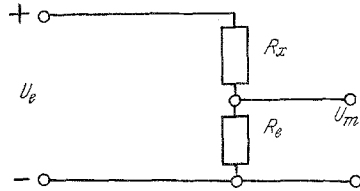


Abb. 1. Meßprinzip

b) Beschreibung der Meßanordnung

Als Meßprinzip der Ionenleitfähigkeit wurde eine Potentiometerschaltung (Abb. 1) gewählt. Bei vorgegebener Gleichspannung U_e und vorgegebenem

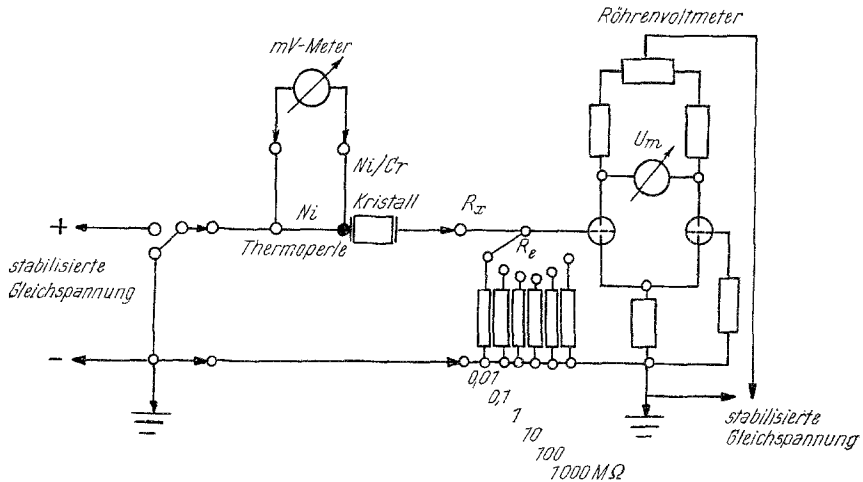


Abb. 2. Schaltskizze der Meßanordnung

Eingangswiderstand R_e kann bei gemessener Spannung U_m der unbekannte Widerstand R_x nach:

$$\begin{aligned}
 U_m &= i \cdot R_e \\
 U_e &= i \cdot (R_e + R_x) \\
 U_m/U_e &= R_e/(R_e + R_x)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

³ H. Ortner, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Graz (1964).

berechnet werden. Eine detaillierte Meßanordnung zeigt die Schaltskizze in Abb. 2. Als Gleichstromquelle für den Meßkreis diente die Gleichstromversorgung eines Geigerzählrohres der Fa. Frieseke-Hoepfner, Erlangen, mit variabler Spannung bis 2000 V. Zur genaueren Messung der Eingangsspannung wurde ein Röhrenvoltmeter (Norma, Mod. 267) verwendet. Da sich der Widerstand des Kristalles R_x exponentiell mit der Temperatur ändert, wurden Eingangswiderstände von 0,01 bis 1000 M Ω , dekadisch abgestuft, bereitgestellt. Der Spannungsabfall im Meßkreis wird durch die Meßbrücke des Röhrenvoltmeters nach vorherigem Null-Abgleich registriert.

Der Aufbau der *Meßzelle* (Abb. 3) soll genauer beschrieben werden. Der Kern der Meßzelle ist ein Magnet, der ein Eisenblättchen anzieht. An dieses Blättchen ist ein Nickel—Nickel/Chrom-Drahtpaar angeschweißt, das zur

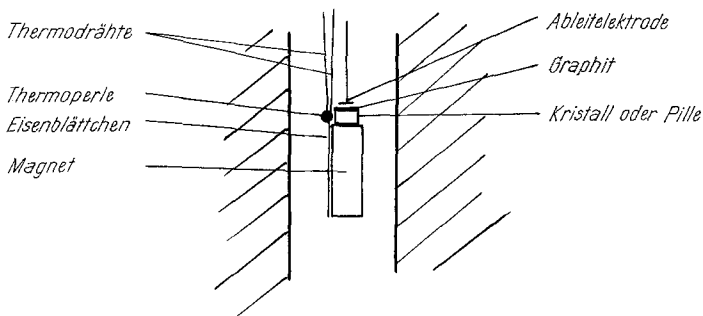


Abb. 3. Aufbau der Meßzelle

Temperaturregistrierung dient. Der Ni-Draht dient gleichzeitig zur Stromzuführung über den Magnet zum Kristall, der auf dem Magnet aufliegt. Der Kristall (Dimension: Länge/Fläche $\approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$) wird beidseitig mit einer Graphit— CCl_4 -Paste graphitisiert, wovon nach kurzem Erwärmen das CCl_4 verdampft. Auf die Oberseite des Kristalles wird ein Eisenblättchen als Ableitелеktrode aufgesetzt. Die Ableitung führt direkt zur Röhrenbrücke. Über das vertikal hängende System wird dann ein Ofen geschoben, der Temperaturen im Inneren der Zelle bis 500° C zuläßt. Die Steuerung des Ofens wird von Hand über einen Regeltransformator betrieben.

Die Anordnung mit dem Magnet wurde aus zweierlei Gründen gewählt: erstens aus Isolationsgründen und zweitens aus Kontaktgründen. Eine auf einer Unterlage ruhende oder in einem Rahmen eingespannte Anordnung hätte eine um zwei Potenzen bessere Isolation erfordert, als sie der zu messende Isolator selbst besitzt. In der entwickelten Anordnung fällt dieses Problem weg. Der zweite Grund bezieht sich auf einen gleichbleibenden Elektrodenkontakt, der durch die magnetische Anziehung gewährleistet wird.

c) Eichung

Es sei eingangs erwähnt, daß alle Messungen, die referiert werden, in der Luft durchgeführt wurden.

Um zeitraubende isotherme Messungen zu ersparen und um diese durch dynamische zu ersetzen, mußte die Gleichwertigkeit beider Verfahren bestätigt werden. Dies geschah durch Messungen an einem NaCl-Einkristall und einer Pille aus demselben Material.

Da Messungen der Leitfähigkeit nur bei Erfüllung des *Ohmschen* Gesetzes sinnvoll sind, wurden zunächst isotherme Strom—Spannungs-Kurven aufgenommen. Diesen Kurven wurde entnommen, daß das *Ohmsche* Gesetz im Bereich von 10—600 V bis zu Temp. von 400° C erfüllt ist. Um ein Aufheizprogramm für das dynamische Verfahren zu finden, wurden Ofenkennlinien bei konstanter Spannung des Regeltrafos aufgenommen und aus diesen ein lineares Programm von 0,5°/min abgegriffen. Eine automatische Programmregelung war nicht notwendig. Die Aufheizgeschwindigkeit von 0,5°/min wurde dann bei allen Versuchen beibehalten, da isotherme und

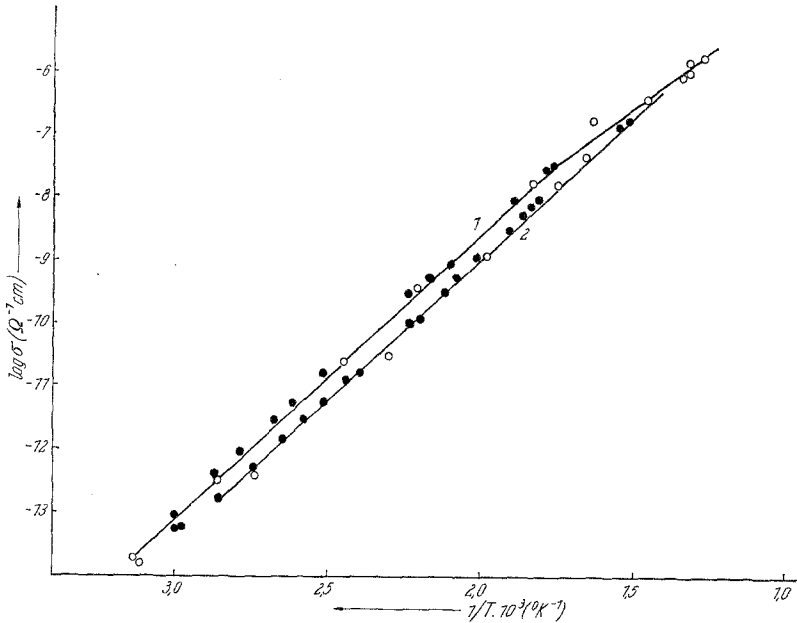


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit nach der isothermen (○) und dynamischen (●) Meßmethode
1: NaCl-Einkristall
2: NaCl-Pille

dynamische Messungen zum selben Resultat führten. Dies bestätigten die an NaCl durchgeführten Messungen; die Temperaturabhängigkeit des Nieder-temperaturbereiches ist in Abb. 4 wiedergegeben. Sie läßt sich analytisch auf die Form bringen:

$$\begin{aligned} \text{NaCl-Einkristall: } \sigma &= 2,5 \cdot \exp(-20\,700/RT) \\ \text{NaCl-Pille: } \sigma &= 1,0 \cdot \exp(-20\,700/RT) \end{aligned} \quad (12)$$

*Smekal*⁴ bestimmte die Aktivierungsenergie im selben Bereich zu 20,6 kcal. Die Koeffizienten σ_0 sind zwar präparatabhängig, liegen aber bei den natürlichen Steinsalzkristallen meist in der Größenordnung 1 bis 10 Ω^{-1} cm.

⁴ W. Finkenburger, Einführung in die Atomphysik, S. 490, Springer, Berlin (1958).

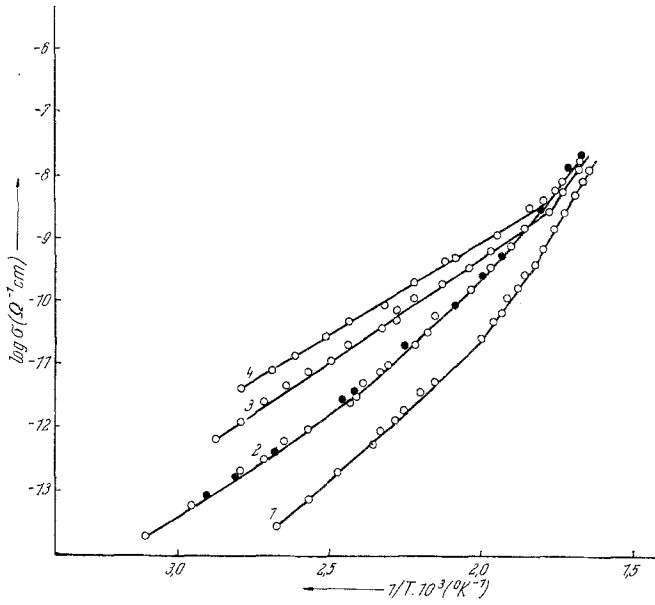


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_{zz} verschiedener NaN_3 -Einkristalle in Z-Richtung; \circ isotherm, \bullet dynamisch

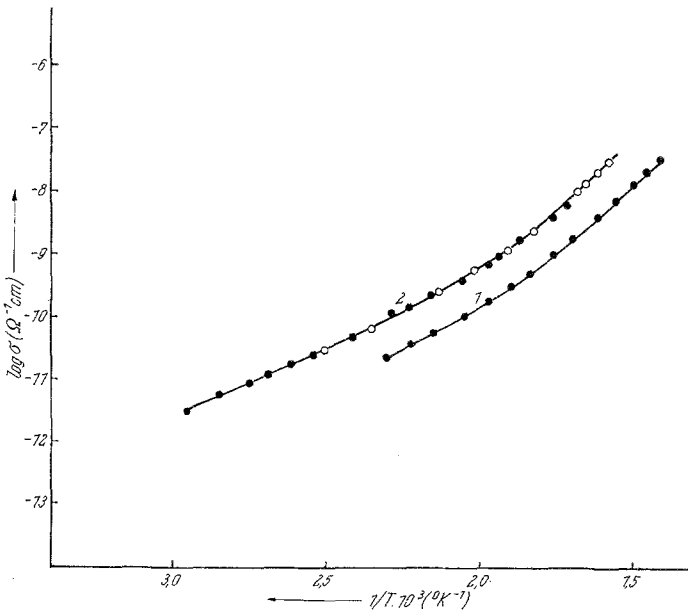


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_{xx} zweier verschiedener NaN_3 -Einkristalle in X-Richtung; \circ isotherm, \bullet dynamisch

Darstellung wiedergegeben. Es wurde der Logarithmus der Stromstärke i gegen den Logarithmus der Feldstärke \mathfrak{E} aufgetragen. Die geraden Teile der Kurven mit den Steigungen von 45° entsprechen dem *Ohmschen* Gesetz. Diesen Bereichen entsprechend wurde die Eingangsspannung U_e gewählt. Alle Versuche mit Natriumazid wurden zwischen 100 und 400°C durchgeführt. Die untere Grenze ist apparativer Natur und durch Wasseradsorption gegeben, die obere durch die Eigenschaft der Zersetzung bedingt.

Abb. 6 und 7 zeigen Messungen der Temperaturabhängigkeit an verschiedenen Einkristallen in der *Z*- und *X*-Richtung.

Zur analytischen Auswertung dienten die in Abb. 8 wiedergegebenen Messungen. Einkristalle derselben Präparationscharge, sowie aus diesen gefertigte Pillen (20 t/cm^2) wurden zur Ausheilung irreversibler Gitterfehler 12 Std. bei 200°C an Luft getempert und dann nach der dynamischen Meßmethode untersucht. Dies geschah deshalb, um die Daten der einzelnen Messungen miteinander vergleichen zu können. Es ergaben sich folgende Leitfähigkeiten:

$$\begin{array}{l}
 \text{Einkristall } \sigma_{zz} \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{zz}^{(1)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-20000/RT) \\ \sigma_{zz}^{(2)} = 2,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-42000/RT) \end{array} \right. \\
 \text{Einkristall } \sigma_{xx} \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{xx}^{(0)} = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-13000/RT) \\ \sigma_{xx}^{(1)} = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-20000/RT) \end{array} \right. \quad (13) \\
 \text{Pille } \bar{\sigma} \left\{ \begin{array}{l} \bar{\sigma}^{(1)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-20000/RT) \\ \bar{\sigma}^{(2)} = 7,8 \cdot 10^8 \cdot \exp(-42000/RT) \end{array} \right.
 \end{array}$$

Die mit dem Index ⁽¹⁾ und ⁽²⁾ versehenen Leitfähigkeiten beziehen sich auf den Nieder- und Hochtemperaturbereich, der Index ⁽⁰⁾ soll die Korngrenzenleitung kennzeichnen. Die Zuordnung der Bereiche erfolgte nur auf Grund der Werte der Aktivierungsenergien.

Zur Erleichterung der Interpretation der Fehlordnung wurden außerdem Versuche mit den schon beschriebenen Mn-dotierten Präparaten gemacht. Die Präparate wurden in Pillenform eingesetzt und unter denselben Bedingungen wie die undotierten vermessen. Die in der Abb. 9 dargestellten vier Temperaturabhängigkeiten entsprechen den Dotierungskonzentrationen: 0,1, 100, 500 und 1000 ppm Mn. Für den Tieftemperaturbereich ergeben sich folgende Leitfähigkeiten:

$$\begin{array}{ll}
 0,1 \text{ ppm Mn } \bar{\sigma} = 1,61 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-20000/RT) \\
 100 \quad \quad \quad \bar{\sigma} = 6,0 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-20000/RT) \\
 500 \quad \quad \quad \bar{\sigma} = 3,3 \cdot 10 \cdot \exp(-20000/RT) \\
 1000 \quad \quad \quad \bar{\sigma} = 1,41 \cdot 10^2 \cdot \exp(-20000/RT)
 \end{array} \quad (14)$$

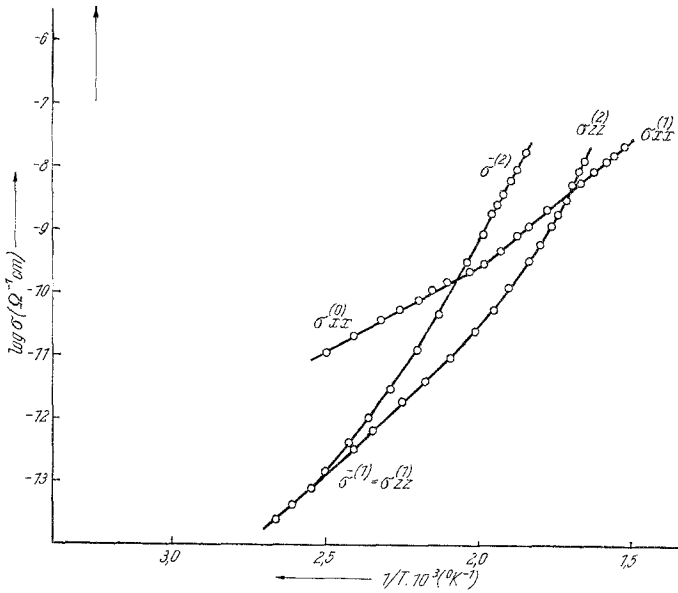


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_{zz} , $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ und $\bar{\sigma}$ von NaN_3 -Einkristallen und NaN_3 -Pillen der gleichen Präparationscharge

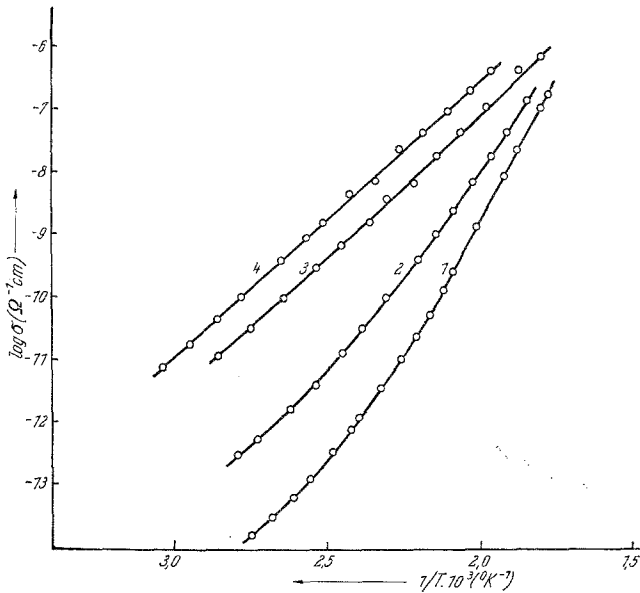


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit $\bar{\sigma}$ Mn^{++} -dotierter NaN_3 -Pillen

- 1: 0,1 ppm Mn
- 2: 100 ppm Mn
- 3: 500 ppm Mn
- 4: 1000 ppm Mn

Für den Hochtemperaturbereich, der aus Zersetzungsgründen nur beim Präparat mit 0,1 ppm in Erscheinung tritt, ergibt sich eine Leitfähigkeit von

$$\bar{\sigma} = 3,55 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-42000/RT) \quad (15)$$

Jacobs und Tompkins⁶ referierten für Natriumazid-Pillen im Bereich von 75 bis 210° C 25 kcal für die Tieftemperatur-Aktivierungsenergie.

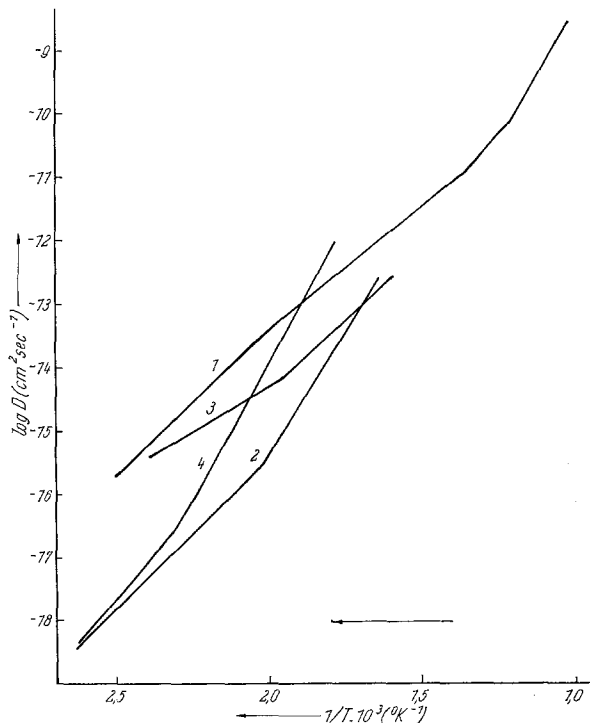


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von NaCl und NaN₃.

- 1: D (NaCl)
- 2: D_{zz} (NaN₃)
- 3: $D_{xx} = D_{yy}$ (NaN₃)
- 4: D (NaN₃-Pille)

Aus den Leitfähigkeiten (13) und (14) ist zu entnehmen, daß im Tieftemperaturbereich die Schwellenenergie der Diffusion von 20 kcal innerhalb experimenteller Fehlergrenzen von $\pm 5\%$ richtungsunabhängig erscheint. Unterschiede treten nur in den richtungsabhängigen präexponentiellen Faktoren: α , ν und a auf, was plausibel erscheint, da $\sigma_{xx}^{(1)}/\sigma_{zz}^{(1)}$ in der Größenordnung von 10 liegt. Man kann demnach für den Leitfähigkeitstensor schreiben:

⁶ P. W. M. Jacobs und F. C. Tompkins, J. Chem. Physics **23**, 1445 (1955).

$$\sigma = \begin{pmatrix} 10^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-2} \end{pmatrix} \cdot \exp(-20\,000/RT) \quad (16)$$

Der entsprechende Tensor des Diffusionskoeffizienten lautet nach Umrechnung mittels der *Nernst—Einstein*-Beziehung, wonach $\sigma/D \simeq 3 \cdot 10^4$ ist²:

$$D = \begin{pmatrix} 10^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 10^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-2} \end{pmatrix} \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-20\,000/RT) \quad (17)$$

Diese Angabe ist deshalb möglich, weil direkt in den Hauptachsenrichtungen gemessen wurde. Da der Hochtemperaturzweig nur in der *Z*-Richtung in Erscheinung tritt, ist ein der Eigenleitung entsprechender Tensor nicht angebbar. Aus (13) folgt ein Diffusionskoeffizient für den Einkristall von:

$$D_{zz}^{(2)} = 8,25 \cdot 10^2 \cdot \exp(-42\,000/RT)$$

bzw. für Pillen: (18)

$$\bar{D} = 2,57 \cdot 10^4 \cdot \exp(-42\,000/RT)$$

Die Temperaturabhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 10 dargestellt. Zu Vergleichszwecken ist auch die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von NaCl angegeben.

Tabelle 2

Leitfähigkeiten: $\sigma = \sigma_0^{(1)} \cdot \exp(-E/RT) + \sigma_0^{(2)} \cdot \exp(-[E + E_s/2]/RT)$

	$\sigma_0^{(1)}$	E	$\sigma_0^{(2)}$	$(E + E_s/2)$	E_s
NaF	—	—	$2 \cdot 10^6$	51,9	—
NaCl	0,5	19,5	$5 \cdot 10^5$	42,3	45,6
NaBr	0,2	18,4	$2 \cdot 10^5$	38,4	40,0
NaJ	0,06	13,8	$1 \cdot 10^4$	28,3	29,0
NaN ₃	0,1	20,0	—	—	— ($x = y$)
NaN ₃	0,01	20,0	$2 \cdot 10^7$	42,0	44,0 (z)

(Energien in kCal)

Aus der halben Differenz beider Aktivierungsenergien kann eine Fehlorderungsenergie von 44 kCal berechnet werden. Ein Vergleich der Leitfähigkeitsdaten der Natriumhalogenide und der des Natriumazides, der in Tab. 2 gegeben wird, läßt erkennen, daß sich Azidion wie ein Pseudohalogenid verhält.

Diese Daten der Natriumhalogenide entstammen der Arbeit von *P. W. M. Jacobs* und *F. C. Tompkins*⁷, alle übrigen Details über NaN_3 sind der Dissertation von *G. W. Herzog*⁸ zu entnehmen.

Im speziellen läßt sich Natriumazid am besten mit NaCl vergleichen. Es wird daher auch eine *Schottky*-Fehlordnung für das Natriumazid angenommen.

Diese Annahme wird auf Grund theoretischer Berechnungen der Polarisationsenergien bzw. der Fehlordnungsenergie, worüber in der 2. Mitt. referiert wird, bestätigt.

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

⁷ *P. W. M. Jacobs* und *F. C. Tompkins*; Quart. Rev. Chem. Soc. **6**, 238 (1952)

⁸ *G. W. Herzog*, Dissertation, Techn. Hochschule Graz (1965).