

## Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 2. Mitt.<sup>1</sup>:

Die Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen unter dem  
Lichtmikroskop

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
in Graz

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1967)

Die Verfolgung des isothermen thermischen Zersetzungsvorganges im Lichtmikroskop liefert hypothesenfrei das geometrisch-phänomenologische Zerfallsmodell. Die Zersetzung beginnt ausschließlich an der äußeren Oberfläche [(100)- und (001)-Ebenen] des Kristalls an statistisch verteilten, diskreten Zerfallskeimen, deren Zahl nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit zunimmt. Die Keime wachsen dreidimensional mit konstanten Lineargeschwindigkeiten. Die Basisflächen der wachsenden Zerfallszentren sind exakt rhombusförmig mit charakteristischer Orientierung relativ zu den Kristallachsen der monoklinen Kristalle. Das Wachsen voneinander unabhängiger Keime wird durch ein Überlappungsstadium abgelöst. Die letzte Zersetzungsperiode entspricht geometrisch dem Vordringen einer geschlossenen Reaktionsfront in das unzersetzte Innere des Kristalls.

Sämtliche kinetischen Parameter (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien) für die einzelnen Zerfallsstadien und Teilprozesse werden unter Berücksichtigung der Daten aus den Umsatz—Zeit-Funktionen ermittelt.

Observation of the decomposition process of  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  single crystals under a light microscope yields directly the geometrical

---

<sup>1</sup> 1. Mitt.: K. Torkar und H. T. Spath, *Mh. Chem.* **98**, 1796 (1967).

<sup>2</sup> Aus der Dissertation von H. T. Spath, Technische Hochschule Graz, 1966.

basis for a decomposition model. The decomposition starts only on the outer surface (100- and 001-planes) of the crystals via randomly distributed discrete nuclei the number of which increases according to an exponential law. The nuclei are growing three dimensionally with (somewhat different) constant rates in all directions. The basal planes of the growing nuclei are diamond shaped and orientated in a characteristic way relative to the crystallographic axes. The independent growing of the nuclei is followed by their mutual overlapping until the total surface is covered. Finally, the coherent reaction interface penetrates into the interior of the crystal.

All kinetic parameters (rate constants, activation energies) have been determined for the individual stages of the decomposition process.

## 1. Einleitung

Eine eindeutige Aussage darüber, ob die Keimbildung bei der thermischen Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  im ganzen Volumen des Kristalls oder nur an dessen äußerer Oberfläche einsetzt, und eine Aussage über die Geometrie der wachsenden Keime kann nur aus der mikroskopischen Beobachtung der sich zersetzenden Kristalle gewonnen werden. Mikroskopische Untersuchungen liefern weiters direkt die mathematischen Gesetze für die Keimbildung und das Keimwachsen in den einzelnen Achsenrichtungen bei Beobachtung zweier kristallographisch unabhängiger Flächen, (001) und (100), sowie die Verteilung der Keime über das Volumen bzw. die äußere Oberfläche. Damit erhält man hypothesenfrei das dem thermischen Zerfall von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen zugrunde liegende geometrische Modell.

Es soll betont werden, daß dieses *geometrische* Zerfallsmodell nur die Grundlage für die kinetische Beschreibung der Umsatzkurven liefert, daß sich daraus jedoch nicht unmittelbar Aussagen über den eigentlichen Zerfallsmechanismus ableiten lassen, d. h. über die einzelnen Elementarschritte, die aus dem Ausgangsprodukt  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  die Zerfallsprodukte  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  und Ba in bestimmtem Verhältnis sowie  $\text{N}_2$  liefern. Dazu sind weitere spezielle Informationen notwendig, worüber in nachfolgenden Mitteilungen berichtet werden wird.

## 2. Zersetzungsapparatur

An Stelle der Zersetzungsapparatur aus Glas tritt eine Zersetzungs-kammer aus Messing (Abb. 1). Sie besteht aus einem fix montierten Unter-teil A, auf den der Deckel B aufgeschraubt wird. Die Dichtung erfolgt mittels eines Gummiringes C. In der Kammer befindet sich als Träger für den Kristall D ein dünnes Kupferblech E, über welches zwei Glimmerfolien F gelegt werden. Die Beheizung erfolgt mittels eines um die Glimmerfolien gewickelten Platindrahtes G. Die Zuleitungen aus Kupferdraht O sind vakuumdicht in das

Messinggehäuse eingebracht; sie dienen gleichzeitig als Halterung für den Heiztisch. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines auf das obere Glimmerplättchen angeklebten Cu-Konstantan-Thermoelementes H. Um eine Beobachtung im Durchlicht zu ermöglichen, ist das ganze Heizelement einschließlich Thermoelement mit einem kleinen Loch I von etwa 1 mm Durchmesser versehen. Die Beobachtung erfolgt durch zwei mit planen Glasplatten K

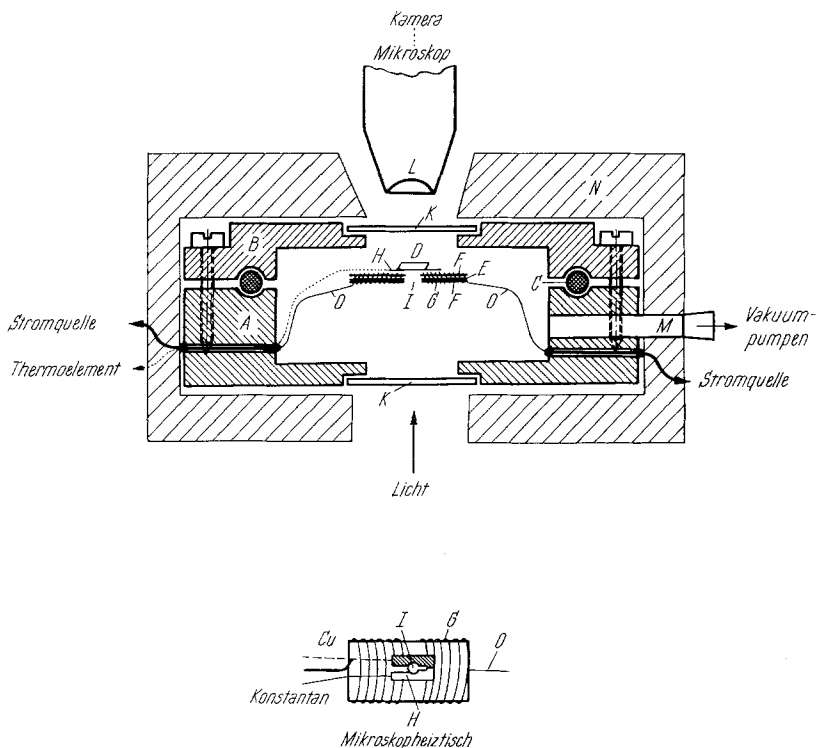


Abb. 1. Apparatur zur mikroskopischen Beobachtung des Zersetzungs Vorganges (Maßstab etwa 1:1)

verschlossene Öffnungen. Der Abstand Heizelement—Mikroskopobjektiv L beträgt etwa 5 mm. Daher können übliche Objektive nur bis zu einer numerischen Apertur von etwa 1,25 (entsprechend einer Vergrößerung von 1:10) verwendet werden. Für stärkere Vergrößerungen wurde ein Spiegelobjektiv der Fa. Reichert verwendet, das bei einem Objektabstand von zirka 8 mm eine Vergrößerung von 1:45 gestattet. Die Gesamtvergrößerung bei einem Okular 1:10 betrug  $100\times$  im einen,  $450\times$  im anderen Fall. Zur photographischen Verfolgung des Zerfallsvorganges ist das Mikroskop mit einer Kamera verbunden.

Die Kammer wird über den Stützen M mittels des üblichen, aus Vorvakuum und Diffusionspumpe sowie Kühlfallen ( $\text{CO}_2$ -Aceton) bestehenden Systems evakuiert. Die Messung des Stickstoffdruckes erfolgt wieder mittels eines McLeod-Manometers.

### 3. Experimentelle Durchführung

Ausgesuchte Kristalle mit definierten parallelen Flächen [bei den üblichen Präparationsmethoden fallen ausschließlich Kristalle in Plättchenform mit (100)-Ebenen als Basis und (001)-Ebenen als Seitenflächen an] werden auf dem Heitzisch justiert. Nach 16stdg. Evakuieren wird eine Stickstoffatmosphäre von etwa 0,1 Torr erzeugt und die gewünschte Temp. eingestellt (125 bis 145° C). Nach 3 bis 5 Min. stellt sich das Temperaturgleichgewicht zwischen Heitzisch und Umgebung (Heizkammer mit N<sub>2</sub>-Atmosphäre und Wärmeisolation N) ein. Die vorgelegte Gasatmosphäre bewirkt, daß bei beginnender Zersetzung, die in einer N<sub>2</sub>-Entwicklung besteht, das Temperaturgleichgewicht durch eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit nicht gestört wird, da die Wärmeableitung vom Heizelement über das Gas ab etwa 0,1 Torr vom Druck unabhängig ist. Der Kristall hat nach etwa 10 bis 15 Min. die Reaktionstemp. angenommen. Der Nullpunkt der Zeitachse ist mit dem Auftreten des ersten Zersetzungskeimes nach Extrapolation auf den Zeitpunkt seiner Entstehung definiert, wird also visuell bestimmt. Die Temp. des Kristalls, der direkt am Thermoelement aufliegt, kann auf  $\pm 0,5^\circ$  konstant gehalten werden. Daß innerhalb des Kristalls Temperaturgleichgewicht herrscht, konnte durch die Beobachtung sichergestellt werden, daß Keime an der oberen und unteren (100)-Fläche gleich schnell wachsen (s. später).

Die zersetzten Kristalle hatten eine Größe von etwa  $5 \times 2 \times 0,5$  mm und ein Gewicht zwischen 12 und 17 mg. Von der gesamten (100)- bzw. (001)-Fläche wurden 0,3 bis 1 mm<sup>2</sup> beobachtet, das sind etwa 10% der Gesamtfläche.

### 4. Zersetzungsverlauf

Abb. 2 a und 2 b zeigen Aufnahmen des Zersetzungsverganges bei 145° C zu sechs verschiedenen Zeiten. Die Keimbildung setzt sofort nach Erreichen des Temperaturgleichgewichtes ein, und zwar *nur* an der *äußeren Oberfläche* des Kristalls. In Abb. 2 ist eine (100)-Ebene gezeigt. Gleichzeitig setzt auch die Zersetzung an den (001)-Seitenflächen ein, es ist also keine Bevorzugung einer bestimmten Kristallfläche zu erkennen. Die Verteilung der Keime über die Oberfläche ist statistisch. Da die Keimbildung an Gitterstörungen gebunden ist, ist deren Verteilung eine statistische. Natürlich ist diese Verteilung an gut ausgebildete Kristalle gebunden, schlecht ausgebildete Kristalle zeigen zwar das gleiche Bild der Keimbildung, nur treten die Keime deutlich längs Oberflächenstörungen (dislocations und Kristallitgrenzen) auf.

Charakteristisch ist die Geometrie der wachsenden Keime. Die rhombusförmigen Basisflächen der Keime in einer Ebene [(100) bzw. (001)] sind in definierter Weise relativ zu den Kristallachsen orientiert: die längere Diagonale der Keime auf einer (100)-Ebene ist genau parallel zur *b*-Achse, die senkrecht dazu stehende kürzere Diagonale parallel zur *c*-Achse des monoklin kristallisierenden Azidkristalls orientiert; für Keime auf der (001)-Ebene ist die längere Diagonale wiederum parallel zur

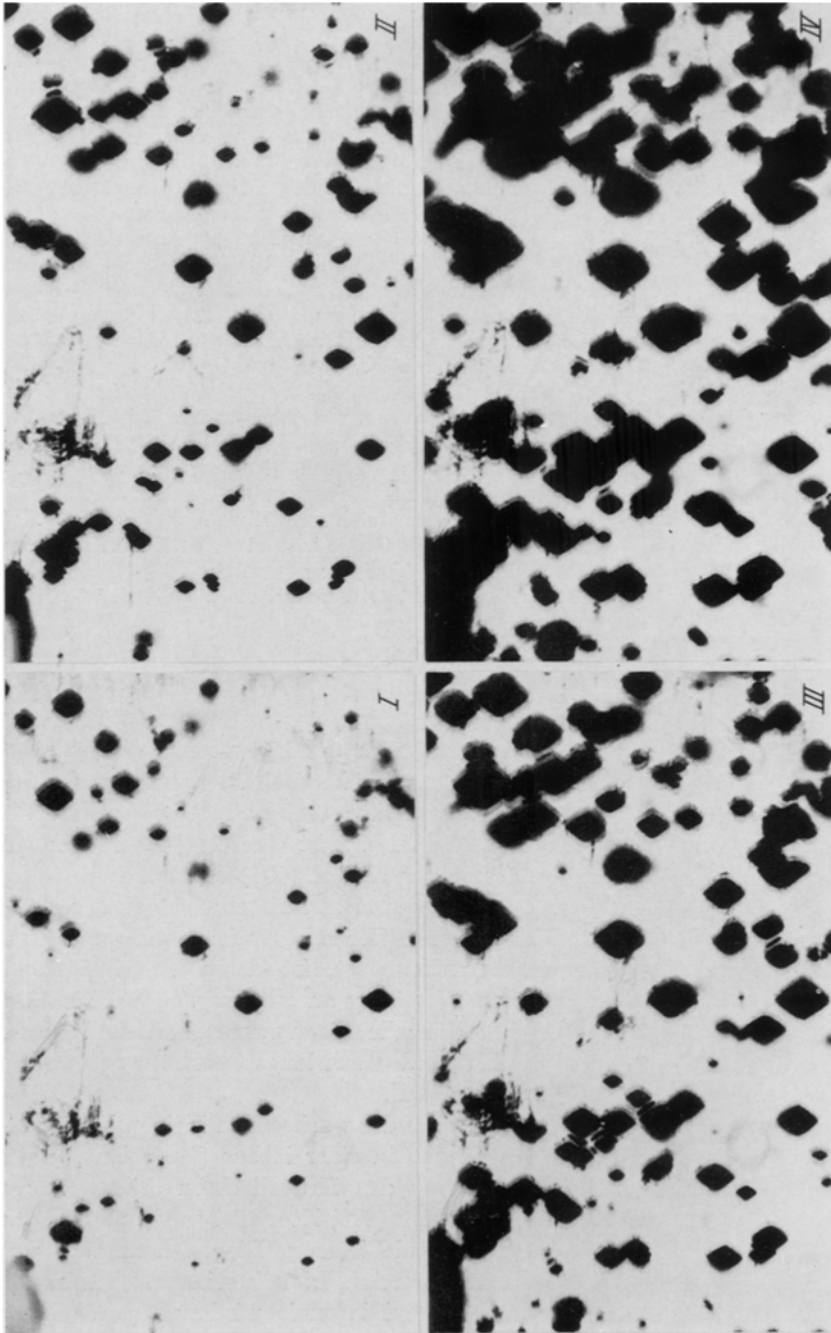


Abb. 2 a. (I—IV) Zersetzung eines  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalles bei  $145^\circ\text{C}$  [obere (100)-Ebene]  
 I:  $t = 25$  min,  $\alpha = 0,005$  II:  $t = 30$  min,  $\alpha = 0,010$  III:  $t = 35$  min,  $\alpha = 0,022$  IV:  $t = 40$  min,  $\alpha = 0,038$   
 1 cm entspricht etwa  $1,88 \cdot 10^{-3}$  cm

$b$ -Achse, die kürzere parallel zur  $a$ -Achse orientiert. Schematisch sind die verschiedenen Wachstumsrichtungen in Abb. 3 dargestellt.

Die Keime sind unmittelbar nach ihrer Entstehung oval mit teilweise noch nicht ausgeprägter Orientierung. Erst ab einer gewissen Größe, die von Fall zu Fall verschieden ist (etwa ab  $3-5 \cdot 10^{-2}$  mm), nehmen sie die charakteristische Orientierung an. Dieses nicht immer ausgeprägte Verhalten ist letztlich wohl auf stärker oberflächengestörte Kristalle beschränkt, die eine diskrete Orientierung verzögern.

Während die einzelnen Keime zunächst unabhängig voneinander wachsen, setzt nach längerer Zersetzungsdauer eine Überlappung der einzelnen Keime ein, die mit zunehmendem Zerfallsgrad immer stärker wird, bis schließlich die gesamte Oberfläche bedeckt ist. Bei der vorliegenden Kristallgröße ist dies bei einem Umsatz zwischen 20 und 30% der Fall. Dann schreitet die Zersetzung weiter in das noch unzersetzte Innere des Kristalls fort.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben weiters, daß die tatsächliche Zersetzung schon früher beginnt, als die meßbare Stickstoffentwicklung einsetzt. Diese Beobachtung beruht nicht auf einem verzögerten Entweichen des Stickstoffs aus

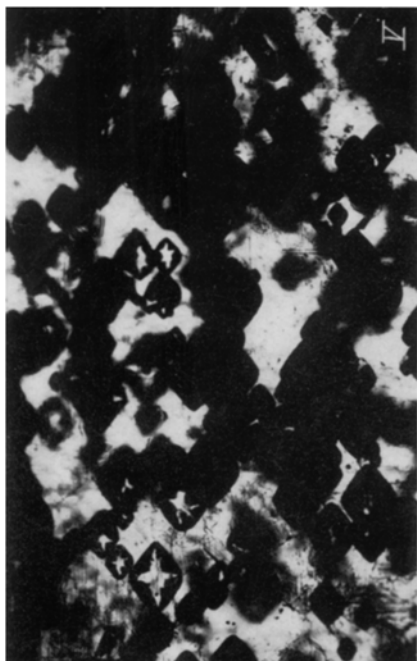
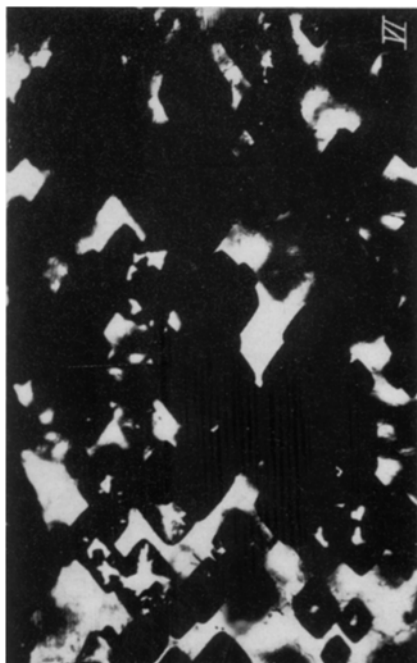


Abb. 2a. (V—VI)  
 V:  $t = 55$  min,  $\alpha = 0,110$   
 VI:  $t = 65$  min,  $\alpha = 0,178$   
 1 cm entspricht etwa  $1,88 \cdot 10^{-2}$  cm

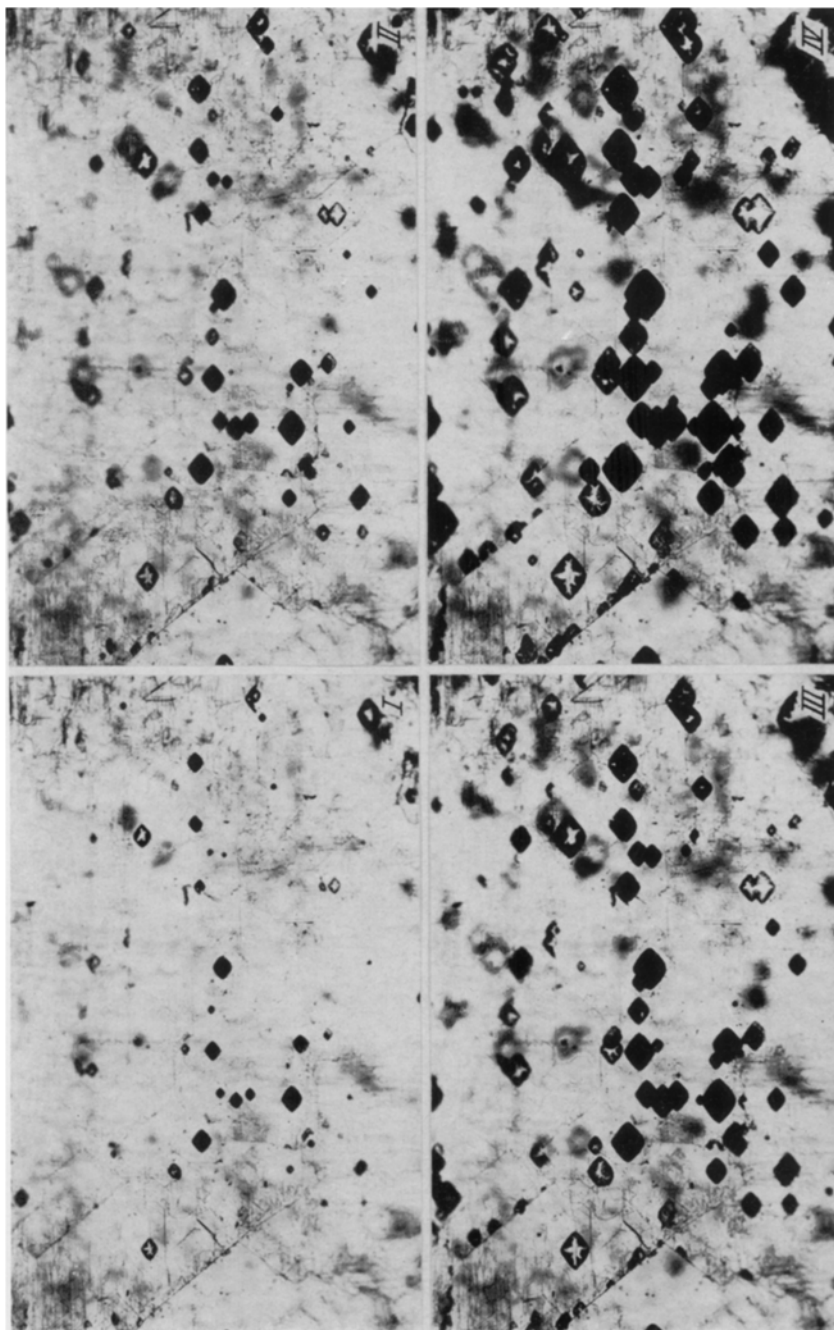


Abb. 2b. (I—IV) Zersetzungsprozess auf der unteren (100)-Ebene eines  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalles bei  $14,5^\circ \text{C}$  (die diffusen Schatten rühren von der Doppelbrechung und von Keimen der gegenüberliegenden Kristalle her)

I:  $t = 33 \text{ min}$ ,  $\alpha = 0,015$  II:  $t = 39 \text{ min}$ ,  $\alpha = 0,035$  III:  $t = 44 \text{ min}$ ,  $\alpha = 0,065$  IV:  $t = 48 \text{ min}$ ,  $\alpha = 0,085$

1 cm entspricht etwa  $1,47 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

dem Kristall, sondern ist der Unmöglichkeit einer Registrierung sehr kleiner Druckdifferenzen mittels des verwendeten Druckmeßgerätes zuzuschreiben. Damit ist bestätigt, daß eine „echte“ Induktionszeit beim Zerfall von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen im Temperaturbereich von  $120^\circ$  bis  $145^\circ \text{C}$ , wie bereits in einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> diskutiert, nicht auftritt.

### 5. Auswertung der Versuchsergebnisse

Die Auswertung der Versuchsergebnisse zerfällt in drei Teile:

1. Keimzahl  $N$  als Funktion der Zeit  $t$ .
2. Wachstumsgeschwindigkeit der Keime in den 3 Achsenrichtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  des monoklinen Azidkristalls.
3. Bestimmung der Geometrie der dreidimensional wachsenden Keime.

#### 1. Keimzahl $N$ als Funktion der Zeit $t$

Die Funktion  $N(t)$  kann einerseits durch direktes Auszählen der Keimzahl innerhalb einer definierten Fläche zu verschiedenen Zeiten, andererseits durch Ausmessen aller Keime innerhalb einer bestimmten Fläche zu verschiedenen Zeiten und Extrapolation auf die Zeitpunkte

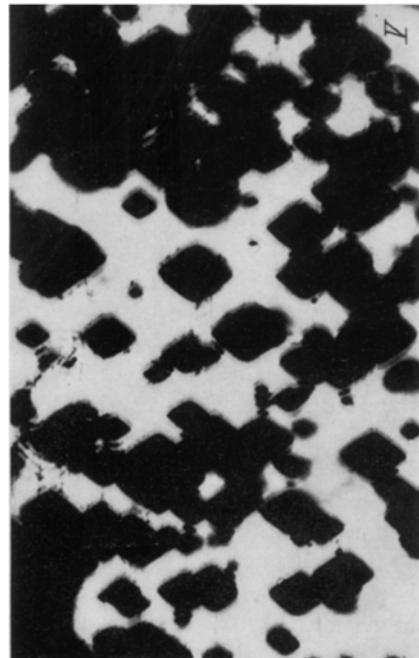
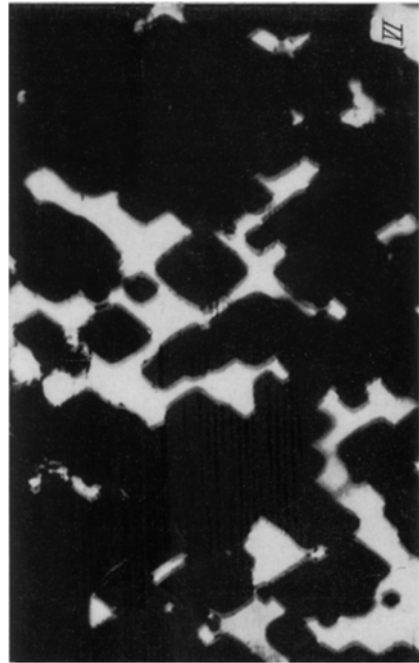


Abb. 2 b. (V—VI)  
 V:  $t = 54$  min,  $\alpha = 0,100$  VI:  $t = 63$  min,  $\alpha = 0,150$   
 1 cm entspricht etwa  $1,47 \cdot 10^{-4}$  cm



ihrer Entstehung ermittelt werden. Bei der zweiten Methode muß eine Korrektur bezüglich des etwas langsameren Wachsens sehr kleiner Keime berücksichtigt werden (s. weiter unten). Die Ergebnisse für fünf Temperaturen sind in Abb. 4 graphisch zusammengefaßt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Keimbildungsgeschwindigkeit, ebenso wie die Zahl der wachsenden Keime überhaupt, sehr rasch ab.

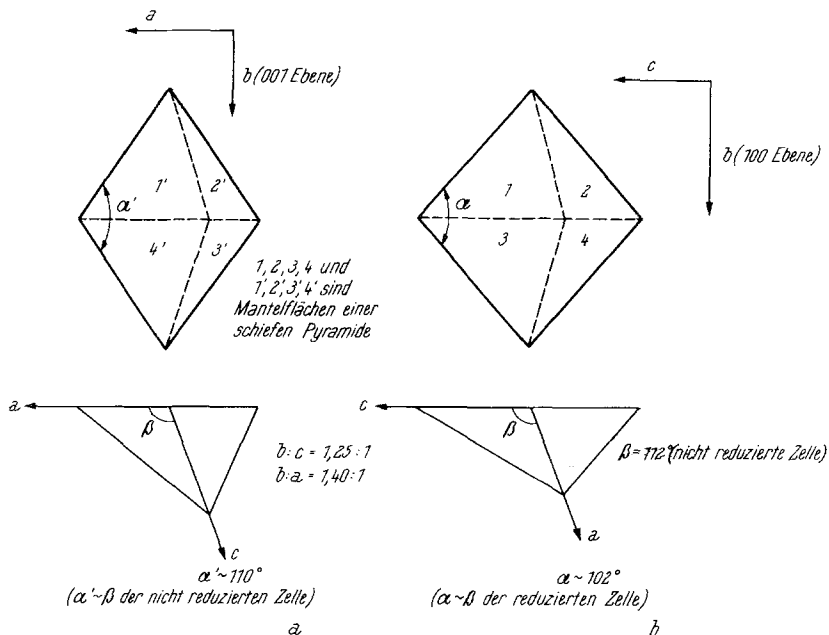


Abb. 3. Geometrie des Keimwachstums [in bezug auf die nicht reduzierte  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Zelle]

Die experimentelle Funktion  $N(t)$  legt einen Ansatz vom Typ

$$dN/dt = k_1 (N_0 - N) \quad (1)$$

nahe. Die Funktion  $N(t)$  strebt einem Grenzwert  $N_{\text{grenz}}$  für die Zahl der gebildeten Reaktionszentren zu. Dieser Grenzwert kann nicht genau ermittelt werden, da mit zunehmender Zersetzung ein Auszählen immer unsicherer und schließlich unmöglich wird (vgl. Abb. 2).  $N_0$  ist die Zahl der Stellen pro Einheitsfläche, die auf Grund ihrer spezifischen Gitterstörungen für eine Keimbildung in Frage kommen. Diese Zahl hängt entscheidend von den Präparationsbedingungen ab und daher können für quantitative kinetische Studien nur Kristalle derselben Präparationscharge eingesetzt werden, von denen man weitgehend gleiche Eigenschaften erwarten darf. Wenn die Wahrscheinlichkeit  $k_1$  für eine Keimbildung an allen  $N_0$ -Zentren dieselbe ist und  $N_0'(t)$  die zur Zeit  $t$  noch verfügbare Anzahl von Keimbildungszentren bedeutet, ergibt sich die

Zahl  $N(t)$  der pro Einheitsfläche zur Zeit  $t$  vorhandenen Keime aus der Gleichung

$$dN/dt = k_1 \cdot N_0'(t) \quad (2)$$

mit

$$N_0'(t) = N_0 - N'(t) - N(t) \quad (3)$$

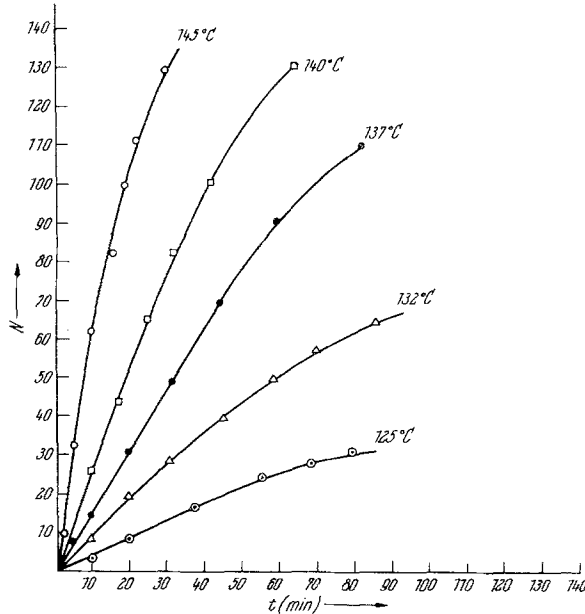


Abb. 4. Keimzahl  $N$  als Funktion der Zeit  $t$  ( $N = F \cdot N_0 \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$ )  
Anstiege der Endtangente ( $(dN/dt)_{t=0} = F \cdot N_0 \cdot k_1$ ):

145° C : 6,2 min <sup>-1</sup>	132° C : 0,8 min <sup>-1</sup>
140° C : 2,6 min <sup>-1</sup>	125° C : 0,3 min <sup>-1</sup>
137° C : 1,5 min <sup>-1</sup>	

In der Funktion  $N_0'(t)$  muß die Zahl  $N'(t)$  der durch Einschluß innerhalb der neuen Phase (wachsende Keime) für eine Keimbildung verlorengegangenen Keimbildungszentren berücksichtigt werden (vgl. *Jacobs und Tompkins*<sup>3</sup>). Da  $N_0$  und auch die Funktion  $N'(t)$  nicht direkt bestimmt werden können, kann auch die Konstante  $k_1$  nicht absolut ermittelt werden. Wohl aber kann man ihre Temperaturabhängigkeit, also die Aktivierungsenergie der Keimbildung, bestimmen. In Gl. (2) bzw. (3) geht für  $t \rightarrow 0$  der Funktionswert  $N_0'(t) \rightarrow N_0$ . Die Anstiege der im Punkt ( $N = 0, t = 0$ ) an die  $N(t)$ -Kurven gelegten Endtangente ergeben direkt die Keimbildungsgeschwindigkeiten  $(dN/dt)_0, T$  zur Zeit  $t = 0$  bei der Temperatur  $T$ :

$$(dN/dt)_{0, T} = k_1(T) \cdot N_0 \quad (4)$$

<sup>3</sup> P. W. M. Jacobs und F. C. Tompkins, in „Chem. of the Solid State“, Butterworths, London 1955, p. 184.

Für die praktische Anwendung der Gl. (4) ist zu berücksichtigen, daß die beobachtete Keimbildungsgeschwindigkeit  $(dN/dt)_0$  von der Größe der zur Auswertung herangezogenen, immer gleich groß zu wählenden Fläche  $F$  abhängt. Die Anstiege der Endtangenten an die  $N(t)$ -Kurven der Abb. 4 liefern somit die Ausdrücke

$$(dN/dt)_0, T = F \cdot k_1(T) \cdot N_0 \quad (5)$$

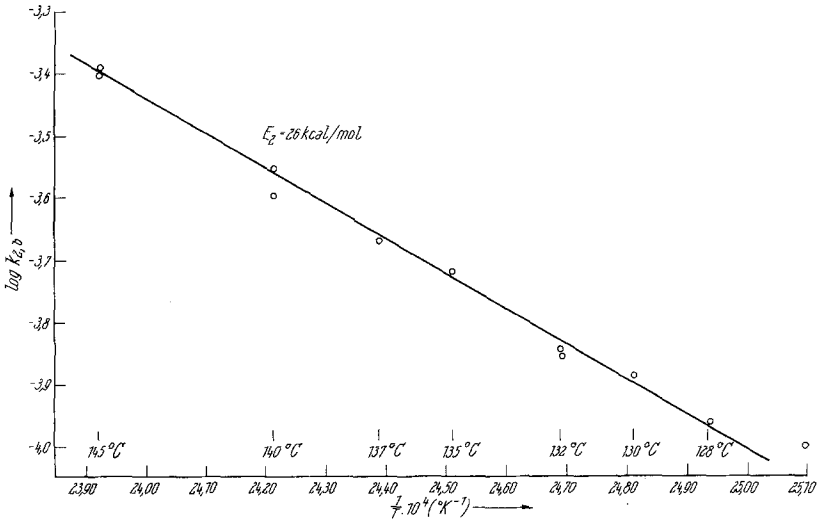


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Keimbildung (direkte Bestimmung).

$$\log (dN/dt)_{t=0} = \log F \cdot N_0 \cdot k_{1,0} - \frac{E_1}{2,3 \cdot E} \cdot \frac{1}{T}$$

mit der Temperaturabhängigkeit von  $k_1$ :

$$\frac{d \log (dN/dt)_{0, T}}{d(1/T)} = - \frac{E_1}{2,3 \cdot R} \quad (6)$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  ist in Abb. 5 dargestellt. Die Aktivierungsenergie  $E_1$  der Keimbildung ergibt sich zu

$$E_1 = 55 \pm 6 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Genauigkeit dieses direkt bestimmten Wertes für  $E_1$  ist auf Grund der Schwierigkeit,  $(dN/dt)_0$  genau zu bestimmen, nicht sehr groß, doch stimmt er innerhalb der Fehlergrenzen mit dem indirekt aus den Umsatzkurven ermittelten Wert von

$$E_1 = 60 \pm 6 \text{ kcal/Mol}$$

überein<sup>1</sup>.

## 2. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime in den verschiedenen Achsenrichtungen

Die Zersetzungskeime wachsen dreidimensional mit verschiedenen Geschwindigkeiten in den drei Achsenrichtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  des monoklinen Azidkristalls, wodurch das charakteristische Bild der Abb. 2 in

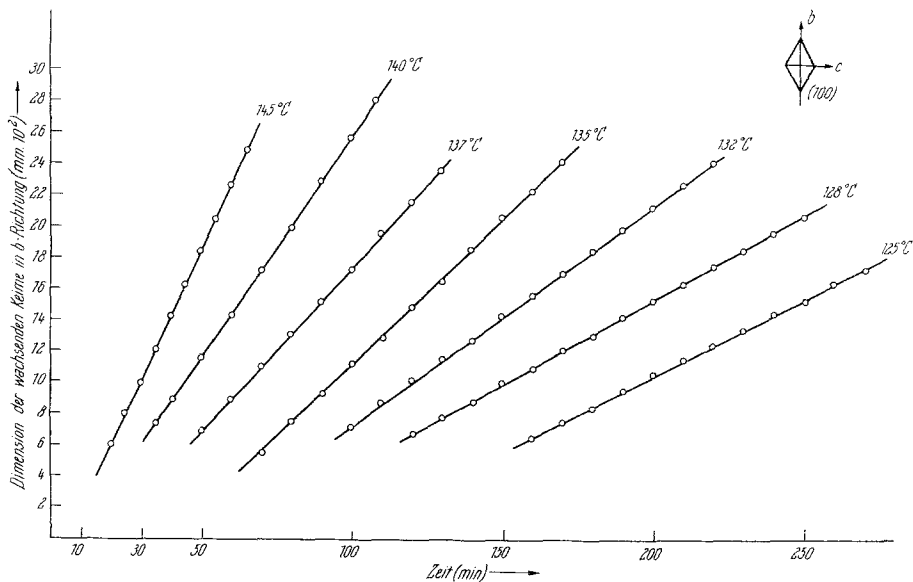


Abb. 6. Keimwachsen in der  $b$ -Richtung auf der (100)-Ebene eines  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalles  
 $[b = k_{2,b}(T) \cdot t]$

einer Ebene resultiert. Das Keimwachsen in allen Richtungen erfolgt streng linear:

$$a = k_{2,a}(T) \cdot t \quad (7)$$

$$b = k_{2,b}(T) \cdot t \quad (8)$$

$$c = k_{2,c}(T) \cdot t \quad (9)$$

Die Meßergebnisse sind graphisch in den Abb. 6 und 7 zusammengefaßt. Die Verhältnisse der Längen der Diagonalen  $a : b$  und  $c : b$  der Keime auf der (001) bzw. (100)-Ebene sind unabhängig von der Temperatur konstant (Abb. 7):

$$a : b = 1 : 1,40 \quad \text{und} \quad c : b = 1 : 1,25.$$

Die Konstanz des Verhältnisses  $a : b : c$  bzw. analog des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten des eindimensionalen Wachstums  $k_{2,a} : k_{2,b} : k_{2,c}$  bedeutet, daß die Temperaturabhängigkeit des Keim-

wachsens und damit die Aktivierungsenergie  $E_{2,i}$  in allen Richtungen  $i$  dieselbe ist. Dies erkennt man unmittelbar, wenn man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,i}$  und  $k_{2,j}$  in zwei beliebigen Richtungen  $i$  und  $j$  betrachtet:

$$k_{2,i}(T)/k_{2,j}(T) = k_{2,0,i}/k_{2,0,j} \cdot \exp [-(E_{2,i} - E_{2,j})/RT] \quad (10)$$

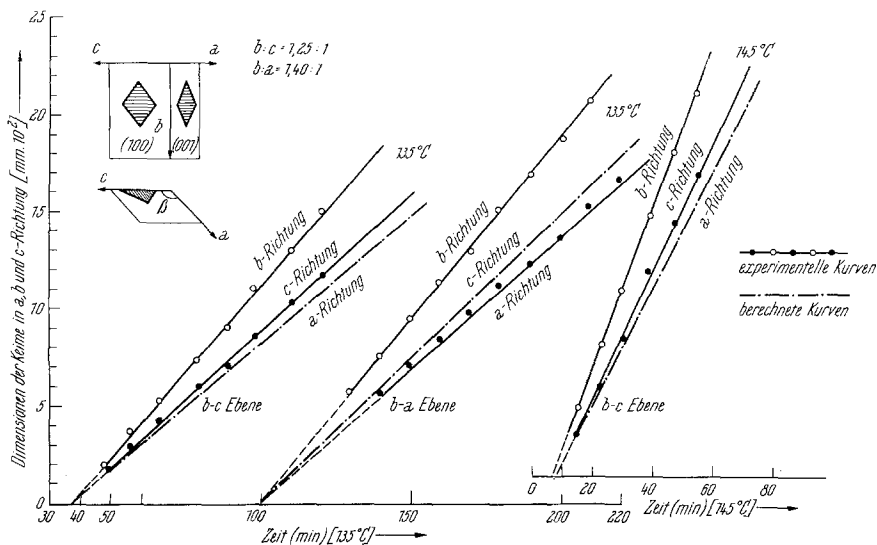


Abb. 7. Richtungsabhängigkeit des Keimwachstums auf den Kristallebenen (100) und (001) ( $b$ — $c$ - bzw.  $b$ — $a$ -Richtungen)

Der Quotient (10) ist nur dann von der Temperatur  $T$  unabhängig konstant, wenn gilt:

$$E_{2,i} = E_{2,j} \quad (11)$$

In Tab. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,b}$  für das Keimwachsen in der  $b$ -Richtung zusammengestellt. Die den Richtungen  $c$  und  $a$  entsprechenden Konstanten  $k_{2,c}$  und  $k_{2,a}$  ergeben sich aus den oben gegebenen Verhältnissen.

Die Temperaturabhängigkeit von  $k_{2,b}$  ist wieder in einem  $\log k_{2,b}/T$ -Diagramm wiedergegeben (Abb. 8). Die Aktivierungsenergie  $E_{2,b}$  in der  $b$ -Richtung und somit in jeder anderen Richtung  $i$  ergibt sich zu

$$E_{2,b} = E_{2,i} = E_2 = 26 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$$

(Im folgenden wird die Aktivierungsenergie des eindimensionalen Wachstums mit  $E_2$  bezeichnet).

Der Wert für  $E_{2,i} = E_2$  stimmt gut mit dem aus den Umsatz—Zeit-Kurven mittels der *Avrami—Erofeyev*-Gleichung bestimmten Wert von  $E_{2,i} = E_2 = 27 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$  überein<sup>1</sup>.

Die Konstanz der Verhältnisse der Wachstumsgeschwindigkeiten in Richtung der drei kristallographischen Hauptachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  erfordert folgenden Ansatz für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,i}$ :

$$\begin{aligned} k_{2,a} &= k_{2,0,a} \cdot \exp(-E_2/RT) \\ k_{2,b} &= k_{2,0,b} \cdot \exp(-E_2/RT) \\ k_{2,c} &= k_{2,0,c} \cdot \exp(-E_2/RT) \end{aligned} \quad (12)$$

Tabelle 1

Temp., (° C)	$k_{2,b}$ (cm/min)
145	$4,1 \cdot 10^{-4}$
145	$4,0 \cdot 10^{-4}$
140	$2,8 \cdot 10^{-4}$
140	$2,5 \cdot 10^{-4}$
137	$2,1 \cdot 10^{-4}$
135	$1,9 \cdot 10^{-4}$
132	$1,4 \cdot 10^{-4}$
132	$1,4 \cdot 10^{-4}$
130	$1,3 \cdot 10^{-4}$
128	$1,1 \cdot 10^{-4}$
125	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Da die energetischen Verhältnisse für das Keimwachsen in allen Richtungen dieselben sind, liegen die Unterschiede in den präexponentiellen Faktoren ( $k_{2,0,a,b,c}$ ). Da die charakteristische Form der Keime an die Primärstruktur der Azidmatrix geknüpft ist und das Keimwachsen durch Elektronentransfer von Azidionen auf  $Ba^+$  bzw.  $Ba_2^{++}$ -Aggregate vonstatten geht (s. 7. Mitt.<sup>4</sup>), muß man schließen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Elektronentransfers in Richtung der N—N—N-Achse eine andere ist, als senkrecht dazu und dadurch die Unterschiede in den Frequenzfaktoren bedingt sind. Eine detaillierte Diskussion muß bis zur vollständigen Strukturanalyse des Bariumazidgitters zurückgestellt werden.

### 3. Die Geometrie der wachsenden Keime

Bisher wurde das Wachsen der Zersetzungskeime nur zweidimensional auf den Kristallflächen (100) und (001), also in der  $b$ — $c$ - bzw.  $a$ — $b$ -Richtung betrachtet. Es soll nun gezeigt werden, wie das Wachsen in der jeweilig dritten Dimension vor sich geht, also in der  $a$ -Richtung im einen, in der  $c$ -Richtung im anderen Fall. Zu diesem Zwecke sollen die Struktur-

<sup>4</sup> K. Torckar und H. T. Spath, 7. Mitt., Mh. Chem., in Vorbereitung.

parameter des  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  nochmals zusammengefaßt werden:  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem und hat folgende Gitterparameter (Torkar, Krischner und Radl<sup>5</sup>).

Die hier verwendete Indizierung der Flächen [(100) und (001)] bezieht sich auf die nicht reduzierte Azidzelle.

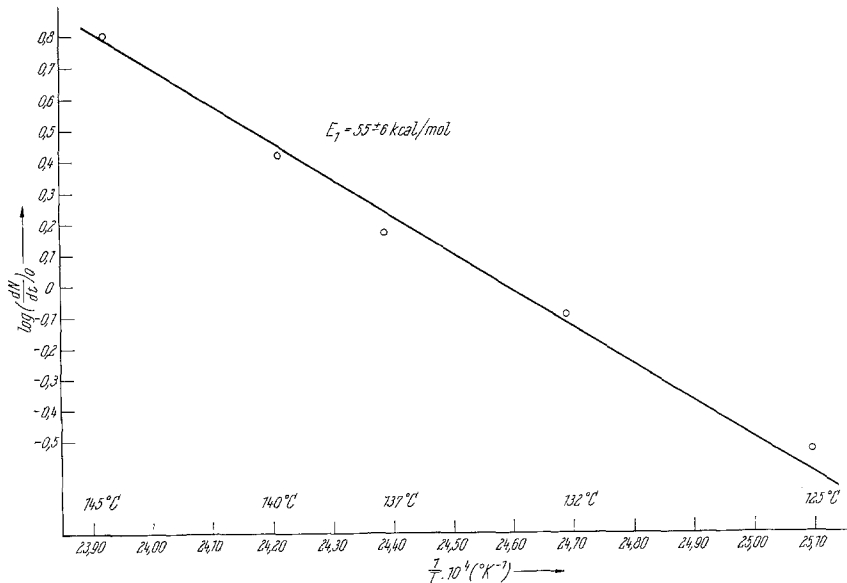


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des linearen Keimwachstums  $k_{2,b}$  in  $b$ -Richtung

$$\left( \log k_{2,b} = \log k_{2,b,0} - \frac{E_2}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}, k_{2,b} \text{ in } \text{cm} \cdot \text{min}^{-1} \right)$$

Eine schematische Darstellung des Azidkristalles mit dreidimensional wachsenden Keimen ist in Abb. 3 wiedergegeben. Aus dem Verhältnis

Werte aus Einkristall-aufnahmen	Reduzierte Zelle
$a = 10,26 \text{ \AA}$	$a = 9,59 \text{ \AA}$
$b = 4,39 \text{ \AA}$	$b = 4,39 \text{ \AA}$
$c = 5,42 \text{ \AA}$	$c = 5,42 \text{ \AA}$
$\beta = 111^\circ 53'$	$\beta = 99^\circ 45'$

$b : c = 1,25 : 1$  ergibt sich für den größeren Winkel  $\alpha$  der Basisflächen der rhombusförmig wachsenden Keime auf der (100)-Ebene

$$\alpha \sim 102^\circ.$$

<sup>5</sup> K. Torkar, H. Krischner und K. H. Radl, Mh. Chem. **96**, 932 (1965).

Das entspricht etwa dem Winkel  $\beta$  zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse der reduzierten Azidzelle. Entsprechend ergibt sich für den größeren Winkel  $\alpha'$  der Basisfläche der in der  $b$ - $a$ -Richtung [(001)-Ebene] wachsenden rhombusförmigen Keime aus dem Verhältnis  $b : a = 1,40 : 1$  der Wert

$$\alpha' \sim 110^\circ.$$

Das entspricht etwa dem Winkel  $\beta$  zwischen der  $a$ - und  $c$ -Achse der nicht reduzierten Azidzelle. Die Winkel  $\alpha$  und  $\alpha'$  ergeben sich auch durch

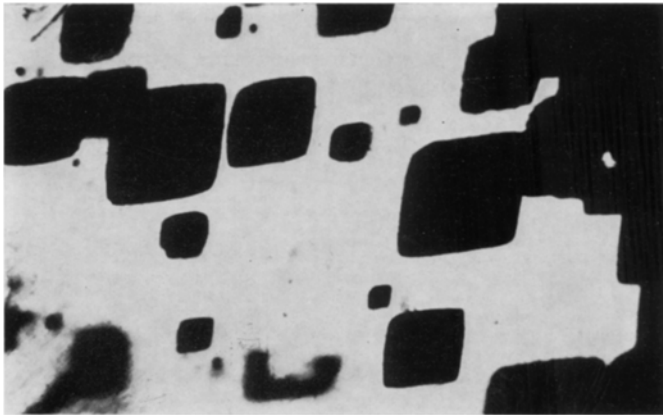


Abb. 9. Keimwachsen auf einer (100)-Ebene eines  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalles (die diffusen Schatten rühren von Keimen auf der gegenüberliegenden Kristallfläche her)

direkte Messung an gut ausgebildeten Keimen (Abb. 9 für  $\alpha$ ). Wieder wird der enge Zusammenhang zwischen der Geometrie der Keime und der Struktur des Azids augenscheinlich.

Die Frage, wie ein Keim in der dritten Dimension wächst, konnte durch folgenden experimentellen Befund klargestellt werden. Wie man der Abb. 2 entnimmt, kommt es vor, daß die Keime, wenn sie größer geworden sind, auf Grund der Dichteunterschiede zwischen der ursprünglichen und der neu gebildeten Phase auseinanderreißen. Es geschieht nun gelegentlich, daß nach diesem Auseinanderreißen ein neuer Keim zum Vorschein kommt, und zwar in charakteristischer Weise gegen den ursprünglichen Keim versetzt (Abb. 10). Dieses Verhalten muß folgendermaßen gedeutet werden: Ein Keim wächst in Form einer schiefen Pyramide, deren Basis, eine Rhombusfläche, auf der (100)- bzw. (001)-Ebene liegt. Die Spitze der Pyramide liegt auf einer vom Keimursprung aus parallel zur  $a$ -Richtung [Basisfläche (100)] bzw.  $c$ -Richtung [Basisfläche (001)] gezogenen Geraden. Das heißt: das Wachsen eines Keimes von seinem Ursprungsort aus geht in drei Richtungen  $a$ ,  $b$  und  $c$  im oben gegebenen Verhältnis vor sich, so daß also die vier in Abb. 3 mit 1,2,3,4



bzw. 1', 2', 3' und 4' bezeichneten Flächen mit konstanter Geschwindigkeit ins Innere des Kristalls fortschreiten. Wenn nun ein Keim zerreißt, wirkt die Spitze seiner Pyramide als neues Reaktionszentrum und es entsteht der gegen den ursprünglichen Keim versetzte neue.

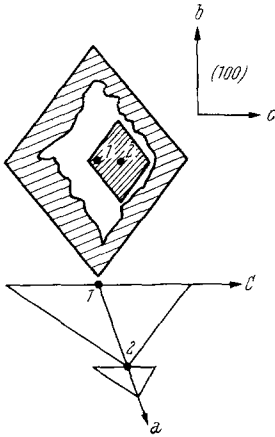


Abb. 10. Wachsen eines Zeretzungskeimes 2 von der Spitze des Keimes 1 aus. Das Zentrum von Keim 2 ist relativ zum Zentrum 1 in *c*-Richtung verschoben

### 6. Anomales Wachsen kleiner Keime

Es wurde schon erwähnt, daß sehr kleine Keime nicht immer die charakteristische Rhombusform haben, sondern oval bzw. rundlich, ohne ausgeprägte Orientierung sind. Dies äußert sich auch darin, daß sie in der *b*-Richtung zunächst langsamer wachsen als die größeren Keime. Besonders ist dieser Effekt bei weniger gut ausgebildeten Kristallen und tieferen Temperaturen zu erkennen. Abb. 11 gibt Beispiele für Zersetzungen bei 125° und 132° C. Die Erklärung für diesen Effekt ist folgende: Keime entstehen an Stellen, wo die ideale Azidmatrix stark gestört ist. Da der Orientierungseffekt des Keimwachstums unmittelbar an die Gitterstruktur des Azids geknüpft ist, d. h. an die Orientierung der

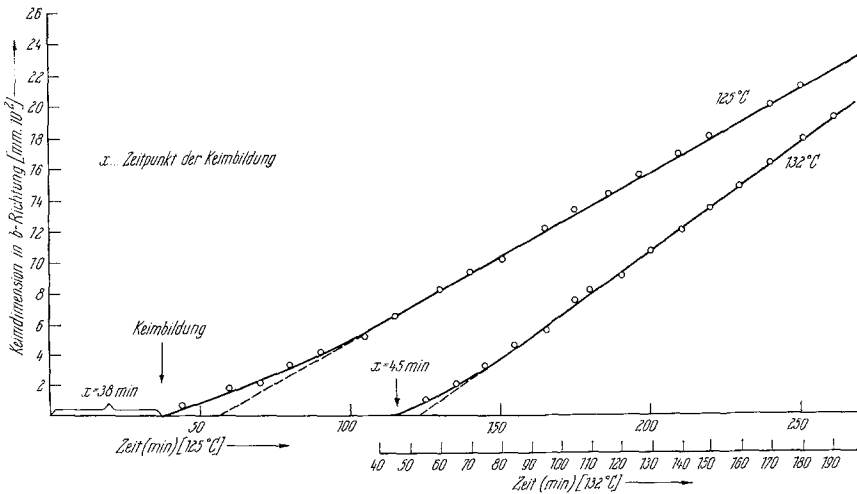


Abb. 11. Normales und anomales Keimwachsen (in *b*-Richtung)

Azidionen im Gitter, wird an Stellen stärkerer Störung keine Richtung besonders ausgezeichnet sein und ein Mittelwert für die Wachstums-

geschwindigkeit auftreten, der natürlich in der *b*-Richtung kleiner ist, als der „normale“ Wert in dieser Richtung. Erst wenn die Keime ungestörte Gitterbereiche erreichen, kommt der Orientierungseffekt zur Geltung.

### 7. Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten

In der 1. Mitt.<sup>1</sup> wurden Aktivierungsenergien aus einem ersten, vorläufigen Zerfallsmodell mit einer den Mittelteil der Umsatzkurve nur näherungsweise beschreibenden Gleichung [Gl. (12)<sup>1</sup>] angegeben. Die Tatsache, daß Keimbildung nur an der äußeren Oberfläche stattfindet, wirkt sich nur auf diesen Mittelteil der Umsatzfunktion aus (s. 3. Mitt.<sup>6</sup>), während Anfangs- und Endstadium der Umsatzkurve weiterhin durch die Gl. (10) bzw. (13) der 1. Mitt.<sup>1</sup> beschrieben werden. Daher bedürfen die Aktivierungsenergien

$$E = 141 \pm 5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{und} \quad E_3 = 28 \pm 2 \text{ kcal/Mol}^1$$

keiner Revision. Der Wert der Aktivierungsenergie des eindimensionalen Wachsens in einer beliebigen Richtung *i*,  $E_{2,i} = E_2$  wurde jedoch nunmehr direkt sehr genau ermittelt:

$$E_{2,i} = E_2 = 26 \pm 1 \text{ kcal/Mol.}$$

Damit erhalten wir aus  $E_1 = E - 3 E_2$  auch einen besseren Wert für die Aktivierungsenergie  $E_1$  der Keimbildung, nämlich

$$E_1 = 63 \pm 6 \text{ kcal/Mol.}$$

Der aus schon diskutierten Gründen weniger verlässliche Wert für  $E_1$  aus der direkten Messung

$$E_1 = 55 \pm 6 \text{ kcal/Mol}$$

stimmt zwar innerhalb der Fehlergrenzen mit dem indirekt bestimmten überein, muß aber wohl als untere Grenze für  $E_1$  betrachtet werden. Denn zweifellos ist der Wert der Aktivierungsenergie  $E$  (141 kcal/Mol) aus Gl. (10) der 1. Mitt.<sup>1</sup>, die den über mehrere Kristalle gemittelten Gesamteffekt beschreibt, besser, als der durch Auszählen der sehr strukturrempfindlichen Keimzahl innerhalb nur eines Teiles der Kristallfläche direkt bestimmte Wert für  $E_1$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,i}$  und somit  $E_2$  können hingegen unabhängig von der Störstellendichte immer mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden, da sich stärkere Störungen nur insofern auswirken, als

<sup>6</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 3. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1733 (1967).

dann die Keime anfänglich von ihrer charakteristischen Form abweichen, während sie nach längerer Zersetzungsdauer stets Rhombus- bzw. Pyramidenform annehmen und sich gut vermessen lassen. Außerdem wirken sich strukturempfindliche Schwankungen der Konstanten  $k_{2,i}$  nur in den präexponentiellen Faktoren  $k_{2,0,i}$  und nicht in der Aktivierungsenergie aus.

Eine Kontrolle für den indirekt bestimmten Wert  $E_1$  ergibt sich durch Einsetzen des Produktes der direkt bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,a}$ ,  $k_{2,b}$  und  $k_{2,c}$  in die Gleichung

$$K = \frac{f \cdot k_1 \cdot k_2^3 \cdot N_0}{4 \cdot V_0} \quad (13)$$

[Gl. (14) der 1. Mitt.<sup>1</sup>] an Stelle von  $k_2^3$ . Unter Berücksichtigung der detaillierten Geometrie der Keime lautet der Gestaltsfaktor  $f$  (Pyramidenfläche  $\times$  Pyramidenhöhe/3, Abb. 3):

$$f = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(180 - \beta)}{2} \cdot \frac{1}{3} = 1/12 \cdot \sin(180 - \beta) \quad (14)$$

( $\beta$  ist der Kristallwinkel der monoklinen Zelle).  $N_0$  bezieht sich nunmehr auf die Flächeneinheit, daher muß mit der effektiven Kristalloberfläche multipliziert werden. Somit lautet die detaillierte Form der Konstanten  $K$  für das erste Zersetzungsstadium ( $t^4$ -Bereich):

$$K = \frac{F_0}{V_0} \cdot \frac{1}{48} \cdot \sin(180 - \beta) \cdot k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} \cdot k_1 \cdot N_0. \quad (15)$$

Die Konstanten  $K$  sind für isotherme Zersetzungen von Kristallen mit einer spezifischen Oberfläche  $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. 1. Mitt.<sup>1</sup>) zusammen mit den Produkten  $k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c}$  und  $k_1 \cdot N_0$  in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Temp., (° C)	$K$ ( $\text{min}^{-4}$ )	$k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-3}$ )	$k_1 \cdot N_0$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
125	10 <sup>-9,23</sup>	0,57 · 10 <sup>-12</sup>	0,44 · 10 <sup>3</sup>
130	10 <sup>-8,37</sup>	1,25 · 10 <sup>-12</sup>	1,42 · 10 <sup>3</sup>
132	10 <sup>-8,00</sup>	1,57 · 10 <sup>-12</sup>	2,53 · 10 <sup>3</sup>
137	10 <sup>-7,00</sup>	8,08 · 10 <sup>-12</sup>	5,50 · 10 <sup>3</sup>
140	10 <sup>-6,60</sup>	12,54 · 10 <sup>-12</sup>	9,10 · 10 <sup>3</sup>
145	10 <sup>-5,55</sup>	39,40 · 10 <sup>-12</sup>	28,50 · 10 <sup>3</sup>

Die Absolutwerte von  $k_1$  und  $N_0$  können getrennt nicht direkt bestimmt werden. Aus der üblichen Darstellung

$$\log k_1 \cdot N_0 = \log k_{1,0} \cdot N_0 - \frac{E_1}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (16)$$

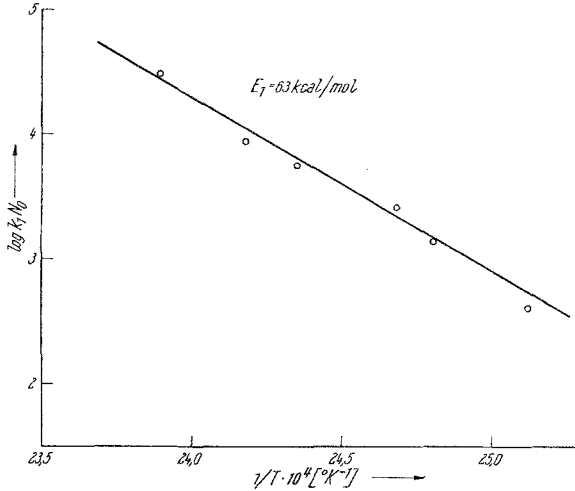


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Keimbildung (indirekte Bestimmung)

$$\log k_1 \cdot N_0 = \log k_{1,0} \cdot N_0 - \frac{E_1}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}$$

(Abb. 12) errechnet sich die Aktivierungsenergie  $E_1$  zu

$$E_1 = 63 \pm 5 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Kontrollwert für  $E_1$  stimmt gut mit dem aus Gl. (17) der 1. Mitt.<sup>1</sup> ermittelten überein.

Die Aktivierungsenergien  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  stellen zunächst nur kinetische Parameter dar, die für die Zerfallsreaktion wegen ihrer geringen Strukturempfindlichkeit charakteristisch sind. Sie werden später bei der Interpretation des Zerfallsmechanismus den Energien bestimmter Elementarschritte zugeordnet werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten selbst sind mit Ausnahme von  $k_{2,i}$  stark vom Fehlordnungsgrad und somit von den Präparationsbedingungen abhängig (Störstellendichte  $N_0$ ). Nachfolgend werden die für eine Zersetzung von gut ausgebildeten Einkristallen derselben Präparationscharge

mit einer spezifischen Oberfläche  $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  ermittelten kinetischen Parameter zusammengefaßt (vgl. 1. Mitt.<sup>1</sup>):

$$\begin{aligned}
 K &= 10^{67,9} \cdot \exp(-E/RT) \text{ min}^{-4} & E &= 141 \pm 5 \text{ kcal/Mol [aus (15)]} \\
 k_{2,b} &= 10^{10,1} \cdot \exp(-E_2/RT) \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} \\
 k_{2,c} &= 10^{10,0} \cdot \exp(-E_2/RT) \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} & E_2 &= 26 \pm 1 \text{ kcal/Mol [aus (12)]} \\
 k_{2,a} &= 10^{9,85} \cdot \exp(-E_2/RT) \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1} \\
 k_1 \cdot N_0 &= 10^{37,2} \cdot \exp(-E_1/RT) \text{ min}^{-1} \text{cm}^{-2} & E_1 &= 63 \pm 5 \text{ kcal/Mol [aus (16)]} \\
 K_3 &= 10^{12,9} \cdot \exp(-E_3/RT) \text{ min}^{-1} & E_3 &= 28 \pm 2 \text{ kcal/Mol [aus (5)^1]}
 \end{aligned}$$

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