

# Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 3. Mitt.<sup>1</sup>:

Die mathematische Beschreibung der gesamten Umsatzfunktion

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 28. April 1967)*

Für das der isothermen thermischen Zersetzung von wasserfrei präparierten  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen konstanter spezifischer Oberfläche entsprechende geometrische Zerfallsmodell wird eine allgemeine Umsatzfunktion abgeleitet. Die allgemeine Umsatzgleichung vereinfacht sich für kleine Umsätze zum experimentell gefundenen  $t^4$ -Gesetz. Für Umsätze bis zum Wendepunkt der S-förmigen Zersetzungskurven wird eine numerische Lösung der allgemeinen Gleichung angegeben.

Die theoretisch abgeleiteten Umsatzfunktionen werden mit den experimentellen Zersetzungskurven verglichen und stehen in guter Übereinstimmung mit diesen.

A general kinetic equation [ $\alpha(t)$ -function] governing the isothermal thermal decomposition of anhydrous  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  single crystals with defined specific surface is derived from the respective geometrical decomposition model. For small values of  $\alpha$  ( $\alpha \leq 0,1$ ) the general equation can be reduced to the  $t^4$ -law, for greater values of  $\alpha$  up to the inflection point of the sigmoid  $\alpha-t$ -curve a numerical solution is given.

The theoretical functions are in good agreement with the experimental curves.

---

<sup>1</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1712 (1967).

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

### 1. Geometrisches Zerfallsmodell

Durch Beobachtung des Zersetzungsvorganges unter dem Lichtmikroskop<sup>1</sup> konnte folgendes geometrisches Zerfallsmodell sichergestellt werden:

1. Die Bildung von Zerfallskeimen findet ausschließlich an der äußeren Oberfläche der Kristalle statt, wobei alle den Kristall begrenzenden Flächen gleiches Verhalten zeigen [stets auftretende Begrenzungsflächen sind (100)- und (001)-Ebenen, andere sind von untergeordneter Bedeutung]. Die Keimbildung erfolgt nach einem Exponentialgesetz und die einzelnen diskreten Keime sind statistisch über die Oberfläche verteilt.

2. Das Wachsen der Keime erfolgt dreidimensional in Form schiefer Pyramiden mit rhombischen Basisflächen auf den (100)- und (001)-Ebenen und in der *a*- bzw. *c*-Richtung verschobenen Spitzen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist in allen Richtungen konstant und die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,a}$ ,  $k_{2,b}$  und  $k_{2,c}$  stehen in konstanten Verhältnissen zueinander.

3. Die einzelnen diskreten Reaktionskeime wachsen zunächst unabhängig voneinander, überlappen sich aber mit zunehmender Zerfallsdauer immer mehr, bis nach völliger Bedeckung der äußeren Oberfläche eine Reaktionsfront, definiert durch viele Pyramidenmantelflächen, ins Innere des Kristalls fortschreitet. Dieses letzte Stadium wurde bereits diskutiert<sup>3</sup> und hat durch mikroskopische Beobachtung seine Bestätigung gefunden.

### 2. Mathematische Ableitung der $\alpha(t)$ -Funktion

Es sei:

$N_0$  die Zahl der Stellen pro Flächeneinheit der Kristalloberfläche, die grundsätzlich für eine Keimbildung in Frage kommen, zur Zeit  $t = 0$  (Keimzentrendichte)

$N_0'$  diese Dichte zur Zeit  $t$

$N'(t)$  die bis zur Zeit  $t$  durch Überlappung verlorengegangenen Zentren pro Flächeneinheit

$N(t)$  die Zahl der bis zur Zeit  $t$  gebildeten Zerfallskeime pro Flächeneinheit

$F(t)$  der Bruchteil der bis zur Zeit  $t$  zersetzten Einheitsfläche.

Nach diesen Definitionen und unter Zugrundelegung der Ausführungen in der 2. Mitt.<sup>1</sup> gilt (vgl. auch *Jacobs* und *Tompkins*<sup>4</sup>):

$$d N_0' = - d N - d N' \quad (1)$$

<sup>3</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt., Mh. Chem. **98**, 1696 (1967).

<sup>4</sup> P. W. M. Jacobs and F. C. Tompkins, in „Chem. of the Solid State“, Butterworths, London 1955, p. 184ff.

bzw.:

$$d N_0' = -k_1 N_0' (t) dt - N_0' (t) / [1 - F(t)] \cdot dF \quad (2)$$

Integration der Gl. (2) liefert:

$$N_0' (t) = N_0 [1 - F(t)] \cdot \exp(-k_1 t). \quad (3)$$

Der Bruchteil  $dN$  der zur Zeit  $t$  im Intervall  $dt$  neu entstehenden Keime beträgt somit

$$dN = k_1 N_0' (t) dt = k_1 N_0 [1 - F(t)] \cdot \exp(-k_1 t) \cdot dt. \quad (4)$$

Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf die (100)-Ebenen eines Kristalls, analoge Überlegungen gelten für die (001)-Ebenen.

Der Bruchteil der bis zur Zeit  $t$  zersetzten Einheitsfläche (100),  $F(t)_{100}$ , mit  $g$  als Gestaltsfaktor ( $g = 1/2$ ) würde sich aus der Gleichung

$$F(t)_{100} = \int_0^t g \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} (t-x)^2 \cdot k_1 \cdot N_0 [1 - F(x)] \cdot \exp(-k_1 x) dx \quad (5)$$

errechnen, die aber nicht in geschlossener Form integrierbar ist. Außerdem würde Gl. (5) nach größeren Zeiten zu große Werte für die zersetzte Einheitsfläche liefern, da der Überlappungseffekt nicht berücksichtigt wird.

*Avrami*<sup>5, 6</sup> hat die Lösung eines analogen Problems bei Berücksichtigung der Überlappung für den effektiven Volumsumsatz  $\alpha$  unter Definition einer sogenannten „extended volume fraction“  $\alpha_{ex}$  durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß die Verteilung der Keime über das ganze Volumen des Kristalls eine rein zufällige ist, bedeutet  $\alpha_{ex}$  den Bruchteil des zersetzten Volumens unter der Annahme, daß sowohl die tatsächlich wachsenden Keime  $N(t)$  als auch die durch Überlappung verlorengegangenen  $N'(t)$  zur Zersetzung beitragen und das Wachsen aller Keime unabhängig voneinander vonstatten geht, also eine Überlappung nicht stattfindet. Aus einer statistischen Überlegung ergibt sich der effektive Volumsumsatz  $\alpha$  aus der Gleichung

$$d\alpha/d\alpha_{ex} = 1 - \alpha. \quad (6)$$

Ein analoger Ausdruck gilt auch für die Oberflächenzersetzung, wenn die Keime statistisch verteilt sind und die Keimbildung nach dem Exponentialgesetz erfolgt. Der effektiv zersetzte Bruchteil der Einheitsfläche (100) ist dann:

$$F(t)_{100} = 1 - \exp[-F(t)_{ex, 100}] \quad (7)$$

<sup>5</sup> *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).

<sup>6</sup> *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).

mit

$$F(t)_{\text{ex}, 100} = g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot N_0 \int_0^t (t-x)^2 \cdot \exp(-k_1 x) \, dx, \quad (8)$$

wobei zur Vereinfachung  $k_2, b \cdot k_2, c = k_2^2$  gesetzt wird.

Um vom Oberflächenumsatz zum pro Einheitsfläche zersetzten Volumen  $v(t)_{100}$  zu kommen, bestimmen wir die Flächenumsätze  $F(t, z)$  zu einer bestimmten Zeit  $t$  in den Tiefen  $z$  des Kristalls (Abb. 1) und erhalten  $v(t)_{100}$  durch Integration über  $z$ , wobei die Integrationsgrenzen von  $z = 0$  bis  $z = k_2' \cdot t = k_2, a \cdot \sin(180-\beta)/2 \cdot t$  zu nehmen sind [ $\beta$  ist der Kristallwinkel der nicht reduzierten  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Zelle,  $k_2' = \frac{1}{2} \cdot k_2, a \cdot \sin(180-\beta)$ ]:

$$v(t)_{100} = \int_0^{k_2' t} F(t, z) \cdot dz. \quad (9)$$

Die Funktion  $F(t, z)$  erhalten wir aus folgender Überlegung (vgl. Abb. 1): die in Form schiefer Pyramiden ins Innere des Kristalls wachsenden und sich überlappenden Keime „induzieren“ in der Tiefe  $z$  mit ihren Spitzen neue Keime, so daß also in der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t$  derselbe Flächenumsatz  $F(t, z)$  gegeben ist, wie er zu einer früheren Zeit  $t' = [t - 2z/(k_2, a \cdot \sin(180-\beta))]$  an der Oberfläche  $z = 0$  gegeben war. Wir rechnen also so, als ob in der Tiefe  $z$  dieselbe Keimzahl  $N(t)$  wie an der Oberfläche gebildet würde, aber zu einer um  $z/k_2'$  späteren Zeit.

Somit lautet die Funktion  $F(t, z)$ :

$$F(t, z)_{100} = 1 - \exp\left[-g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot N_0 \int_{z/k_2'}^t (t-x)^2 \cdot \exp(-k_1 x) \cdot dx\right] \quad (10)$$

Nach Integration erhalten wir:

$$F(t, z)_{100} = 1 - \exp\left\{-g k_1 k_2^2 N_0 \exp(-k_1 z/k_2') \cdot [-\exp(-k_1(t-z/k_2')) + 1 - k_1(t-z/k_2') + k_1^2(t-z/k_2')^2/2!] \cdot 2/k_1^3\right\} \quad (11)$$

Gl. (9) mit  $F(t, z)_{100}$  aus Gl. (11) stellt den exakten Ausdruck für das pro Einheitsfläche der Kristallebene (100) zersetzte Volumen  $v(t)_{100}$  dar. Analoge Beziehungen für  $F(t, z)_{hkl}$  und  $v(t)_{hkl}$  gelten natürlich für alle anderen den Kristall begrenzenden Ebenen ( $hkl$ ) nach Einsetzen der entsprechenden Konstanten.

Der Gesamtumsatz  $\alpha$  ergibt sich durch Summation über die Gesamtflächen  $F_{hkl}$  sämtlicher den Kristall begrenzenden Ebenen ( $hkl$ ) und

Summation über alle einzelnen Kristalle  $n$ , nach Division durch das Gesamtvolumen  $V_0$ :

$$\alpha(t) = \frac{1}{V_0} \cdot \sum_n \sum_{(hkl)} F_{hkl, n} \cdot v(t)_{hkl} \tag{12}$$

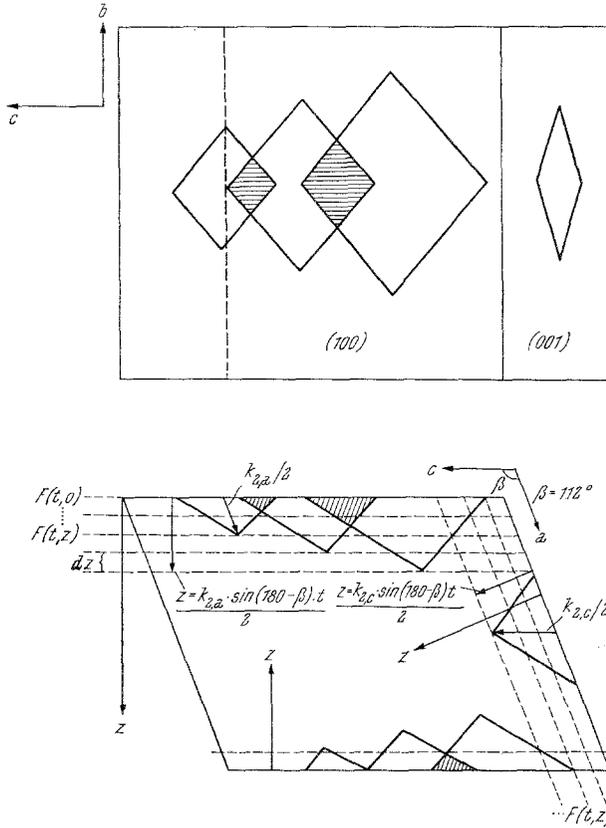


Abb. 1. Zur Berechnung des Volumenumsatzes  $\alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \int_0^z F(t, z) \cdot dz$

$F(t, z)$  = zersetzter Bruchteil der Einheitsfläche in der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t$

Gl. (9) gilt nur bis zur Zeit

$$t' = d/2 k_2' \tag{13}$$

( $d$  ist der kleinste Abstand paralleler Flächen im Kristall), da dann die von der oberen und unteren Kristallfläche aus wachsenden Reaktionsfronten zusammentreffen (Abb. 1). Dieses Stadium tritt bei nicht zu kleinen Kristallen ( $d \geq 0,2$  mm) jedoch erst nach der völligen Bedeckung

der betrachteten Oberfläche mit Keimen auf, wenn also bereits die schon diskutierte Gl. (5) der 1. Mitt. den Zersetzungsverlauf beschreibt. Für die gleichzeitige Zersetzung mehrerer Kristalle von nicht zu verschiedener Größe, für die Gl. (12) gilt, bestimmt der kleinste Kristall den Wert von  $t'$ .

In Gl. (12) für die Umsatzfunktion  $\alpha(t)$  läßt sich das Integral (9) nicht geschlossen berechnen. Wir können aber zwei Grenzfälle betrachten, die von großer praktischer Bedeutung sind. Wir berücksichtigen dabei, daß bei den beschriebenen isothermen Zersetzungsversuchen<sup>3</sup>  $n$  gleich große Kristalle identischer spezifischer Oberfläche  $F_0/V_0$  verwendet wurden, so daß Gl. (12) einfach lautet:

$$\alpha(t) = \frac{n}{V_0} \sum_{(hkl)} F_{hkl} \cdot v(t)_{hkl} \quad (14)$$

### 2.1. Ableitung des $t^4$ -Gesetzes

Für das Anfangsstadium der Zersetzung, also bei kleinen Zersetzungszeiten  $t$ , läßt sich Gl. (11) wesentlich vereinfachen. Wir entwickeln die Exponentialfunktion  $\exp[-k_1(t - z/k_2')]$  und berücksichtigen in dem verbleibenden Ausdruck

$$[k_1^3(t - z/k_2')^3/3! - k_1^4(t - z/k_2')^4/4! + \dots]$$

nur den ersten Term. Dies ist etwa solange zulässig, als

$$k_1 \cdot t \leq 1/3 \quad (15)$$

ist, dann ist der zweite Term ungefähr  $1/12$  vom ersten und in erster Näherung zu vernachlässigen ( $k_1$  liegt in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , s. u.). Die Bedingung (15) begrenzt somit den Gültigkeitsbereich des Resultates. Im verbleibenden Ausdruck

$$F(t, z)_{hkl} = 1 - \exp\left[-\frac{1}{3} \cdot g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot N_0 \cdot (t - z/k_2')^3 \cdot \exp(-k_1 \cdot z/k_2')\right] \quad (16)$$

stellt der Exponent der Exponentialfunktion nach Gl. (7)  $F(t, z)_{\text{ex}, hkl}$  dar. Da bei kleinen Umsätzen noch keine Überlappung stattfindet, kann für dieses Stadium praktisch

$$F(t, z)_{hkl} = F(t, z)_{\text{ex}, hkl} \quad (17)$$

gesetzt werden. Für das pro Einheitsfläche zersetzte Volumen nach kleinen Zeiten  $t$  ergibt sich somit das einfache Integral:

$$v(t)_{hkl} = \frac{1}{3} \cdot g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot k_2' \cdot N_0 \int_0^t (t - u)^3 \cdot \exp(-k_1 u) \cdot du \quad (18)$$

$$(u = z/k_2')$$

Die Integration liefert:

$$v(t)_{hkl} = \frac{1}{3} \cdot g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot k_2' \cdot N_0 \cdot \frac{6}{k_1^4} \left[ \exp(-k_1 t) - 1 + k_1 t - (k_1 t)^2/2! + \right. \\ \left. + (k_1 t)^3/3! \right] \quad (19)$$

Dasselbe Argument, das zu Gl. (16) führte, vereinfacht Gl. (19) zum Endresultat:

$$v(t)_{hkl} = \frac{1}{12} \cdot g \cdot k_1 \cdot k_2^2 \cdot k_2' \cdot N_0 \cdot t^4 = \frac{1}{48} \cdot k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} \sin(180 - \beta) \cdot k_1 N_0 t^4. \quad (20)$$

Der Gesamtumsatz  $\alpha$  ergibt sich wiederum durch Summation nach Gl. (12) bzw. (14). Wir ersparen uns in diesem Grenzfall jedoch die Summation über die verschiedenen Kristallflächen bzw. die diesen Flächen entsprechenden Volumensumsätze  $v(t)_{hkl}$ , da der Faktor

$$g \cdot k_2^2 \cdot k_2' = \frac{1}{4} \cdot \sin(180 - \beta) k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c}$$

in Gl. (20) für jede Fläche ( $hkl$ ) derselbe ist, wie man sich leicht an Hand der Abb. 1 überzeugen kann. Wir erhalten damit für den Gesamtumsatz  $\alpha(t)$  mit  $F_0$  als Gesamtoberfläche der gleich großen Kristalle und  $V_0$  als Gesamtvolumen:

$$\alpha(t) = \frac{1}{48 \cdot V_0} \cdot F_0 \cdot k_1 \cdot N_0 \cdot k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} \sin(180 - \beta) \cdot t^4 \quad (21)$$

Wir haben somit die schon an Hand eines einfachen Modells abgeleitete Gleichung wieder erhalten<sup>1</sup>.

Gl. (21) beschreibt das Zersetzungsverhalten bis zu einem Umsatz von etwa 10% bei der gewählten Kristallgröße ( $F_0/V_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). Aus Gl. (21) erkennt man, wie wichtig die Zersetzung von Kristallen mit konstantem Verhältnis  $F_0/V_0$  ist, da dieser, der spezifischen Oberfläche proportionale Faktor, linear in das Zerfallsgesetz eingeht.

Das langsamere Wachsen sehr kleiner Keime wurde bei der mathematischen Beschreibung der Umsatzfunktion nicht berücksichtigt, da es nur im allerersten Zerfallsstadium eine gewisse Rolle spielt.

## 2.2. Umsatzfunktion $\alpha(t)$ bis zum Wendepunkt

Für Zeiten  $t > 1/3 k_1$  sind die Vereinfachungen, die zum  $t^4$ -Gesetz führen, nicht mehr zulässig. Es soll nun versucht werden, für größere Zeiten  $t$  eine numerische Lösung der Gl. (9) zu finden, da eine geschlossene

Integration, wie gesagt, nicht durchführbar ist. Wir betrachten dabei zunächst wieder die Zersetzung pro Flächeneinheit auf einer (100)-Ebene und gehen dann durch Summation über alle Kristallebenen ( $hkl$ ) zum Gesamtumsatz über.

In der Gl. (11) führen wir folgende dimensionslose Parameter ein:

$$a = 2 \cdot g \cdot N_0 \cdot k_2^2 / k_1^2 \quad \text{mit} \quad k_2^2 = k_{2,b} \cdot k_{2,c} \quad (\text{I})$$

$$[a] = [\text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{min}^2] = [1]$$

$$y = z \cdot k_1 / k'_2 \quad \text{mit} \quad k_2' = k_2' \cdot a \cdot \sin(180 - \beta) / 2 \quad (\text{II})$$

$$[y] = [\text{cm} \cdot \text{min}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{min}] = [1]$$

$$\tau = k_1 \cdot t \quad (\text{III})$$

$$[\tau] = [\text{min}^{-1} \text{min}] = [1]$$

$$u = y - \tau \quad (\text{IV})$$

$$[u] = [1]$$

Gl. (9) nimmt sodann folgende Gestalt an ( $dz = k_2' / k_1 \cdot dy$ ):

$$v(\tau)_{100} = k_2' \int_0^\tau \left\{ 1 - \exp \left[ -a e^{-y} \left( -e^{-\tau+y} + 1 + (-\tau + y) + \frac{(-\tau + y)^2}{2!} \right) \right] \right\} dy \quad (22)$$

und mit (IV) ( $du = dy$ ):

$$v(\tau)_{100} = k_2' \int_{-\tau}^0 \left\{ 1 - \exp \left[ -a e^{-u-\tau} (-e^u + 1 + u + u^2/2!) \right] \right\} du \quad (23)$$

Zur numerischen Auswertung ersetzen wir im Integrationsintervall  $(-\tau, 0)$  nach *D. Fischer*<sup>7</sup> den Ausdruck

$$(1 + u + u^2/2!) \quad \text{durch} \quad e^u \cdot f(u), \quad (24)$$

wobei  $|\tau|$  aus Konvergenzgründen nicht zu groß sein darf. Für alle praktisch interessierenden Fälle ist  $|\tau| \leq 1$ , und die Korrekturfunktion  $f(u)$  lautet im Intervall  $(-1, 0)$ :

$$f(u) = (1 + 0,36 \cdot u^{3,76}) = (1 + \beta \cdot u^{3,76}) \quad (25)$$

Diese Korrekturfunktion ist für das vorliegende Zerfallsmodell innerhalb der angegebenen Intervallsgrenzen allgemein gültig. [Als Beweis für die Brauchbarkeit der Ersatzfunktion  $e^u \cdot f(u)$  setzen wir die obere Grenze  $u = -1$  in Gl. (24) ein und finden für  $e^{-1} f(-1)$  praktisch den richtigen Funktionswert 0,5].

Mit Gl. (24) geht Gl. (23) in den wesentlich einfacheren Ausdruck

$$v(\tau)_{100} = k_2' \int_{-\tau}^0 [1 - \exp(-a \cdot \beta \cdot e^{-\tau} \cdot u^{3,76})] du \quad (26)$$

über. Wir setzen weiters  $u = -w$  und führen die Integration über den konstanten Term der Gl. (26) aus:

$$v(\tau)_{100} = k_2' \cdot \tau \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \exp(-a \cdot e^{-\tau} \cdot \beta \cdot w^{3,76}) \cdot dw \right] \quad (27)$$

Mit der Transformation

$$s = w \cdot (a \cdot \beta \cdot e^{-\tau})^{1/3,76} \quad (28)$$

erhalten wir das Endergebnis:

$$v(\tau)_{100} = k_2' \cdot \tau \cdot \left[ 1 - \frac{1}{p(\tau)} \int_0^{p(\tau)} \exp(-s^{3,76}) \cdot ds \right] \quad (29)$$

bzw.

$$v(t)_{100} = k_2' \cdot t \cdot \left[ 1 - \frac{1}{p(t)} \int_0^{p(t)} \exp(-s^{3,76}) \cdot ds \right] \quad (30)$$

mit

$$p(\tau) = \tau \cdot (a \cdot \beta \cdot e^{-\tau})^{1/3,76} \quad (31)$$

$$p(t) = k_1 t (a \cdot \beta \cdot e^{-k_1 t})^{1/3,76} \quad (32)$$

Der Einfachheit halber schreiben wir Gl. (29) und (30) in der Form:

$$v(\tau)_{100} = k_2' \cdot \tau \cdot [1 - \Psi\{p(\tau)\}] \quad (33)$$

bzw.

$$v(t)_{100} = k_2' \cdot t \cdot [1 - \Psi\{p(t)\}] \quad (34)$$

mit

$$\Psi\{p(\tau)\} = \frac{1}{p(\tau)} \int_0^{p(\tau)} \exp(-s^{3,76}) \cdot ds. \quad (35)$$

bzw.

$$\Psi\{p(t)\} = \frac{1}{p(t)} \int_0^{p(t)} \exp(-s^{3,76}) \cdot ds. \quad (36)$$

Die Variable  $p$  ist nur eine Funktion von  $\tau$  bzw. der Zeit  $t$ . Bei Kenntnis aller Konstanten ( $k_1, k_2, a, b, c, N_0$ ) findet man den Verlauf der Funktion  $v(\tau)$  bzw.  $v(t)$  durch graphische Integration. Die Funktionen

$$\Psi'(\tau) = \frac{1}{p(\tau)} \int_0^{p(\tau)} \exp(-s^{3,76}) \cdot ds \quad (37)$$

und

$$\Psi'(\tau) = 1 - \Psi(\tau) \quad (38)$$

sind in Abb. 2 dargestellt.

Die Funktionswerte  $\Psi(\tau)$  und  $[1 - \Psi(\tau)]$  erhält man nach Berechnung der in Abb. 2 als Abszissen aufgetragenen  $p(\tau)$ -Werte aus Gl. (31).

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Gl. (29) und (30) ohne nennenswerte Fehler nur für

$$\tau \leq 1 \quad (39)$$

gelten. Die Zeit  $t$ , bis zu der der Zersetzungsverlauf richtig wiedergegeben wird, hängt somit von der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ab. Das zweite Kriterium für die Gültigkeit der Gl. (29) und (30) ist die Bedingung (13).

Die Interpretation der Endgleichungen (33) und (34) kann zusammen mit den Abb. 1 und 2 gegeben werden. Der erste Term stellt das von der Einheitsfläche auf der (100)-Ebene bis zur Tiefe  $z = k_2' \cdot t$  eingeschlossene Volumen  $V$  dar. Der zweite Term  $[1 - \Psi\{p(t)\}]$  ist ein Korrekturfaktor, der den in Wirklichkeit gar nicht zersetzten Teil  $V'$  des Volumens  $V$  berücksichtigt. Diese Korrektur ist natürlich im Anfangsstadium der Zersetzung am größten ( $\sim 0$ ) und wird mit zunehmender Zersetzungsdauer immer unbedeutender ( $\sim 1$ ), da der vom Volumen  $V$  nicht zersetzte Anteil  $V'$

$$V' = k_2' \cdot t \cdot \Psi\{p(t)\} \quad (40)$$

gegenüber  $V$  immer weniger ins Gewicht fällt, bis schließlich der Zersetzungsverlauf einfach durch eine mit konstanter Geschwindigkeit  $k_2'$  ins Innere fortschreitende geschlossene Fläche dargestellt wird und das pro Zeiteinheit und Flächeneinheit zersetzte Volumen einfach  $k_2'$  ohne nennenswerte Korrektur wird (für große Zeiten  $t$  geht  $\Psi\{p(t)\}$  gegen 0, Abb. 2).

Praktisch tritt dieser letztere Fall jedoch nicht auf, da schon viel früher zwei parallelen Flächen (Abstand  $d$ ) entsprechende Reaktionszonen zusammentreffen (zur Zeit  $t' = d/2 k_2'$ ) und die Umsatzfunktion durch Gl. (5) der 1. Mitt.<sup>3</sup> beschrieben wird.

Der Gesamtumsatz  $\alpha$  ergibt sich wieder durch Summation über die Gesamtflächen  $F_{hkl}$  der den Kristall begrenzenden Ebenen ( $hkl$ ) und Summation über alle Kristalle  $n$  ( $V_0$  ist das Gesamtvolumen):

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_0} = \frac{1}{V_0} \cdot \sum_n \sum_{(hkl)} F_{hkl, n} v(t)_{hkl} =$$

$$= \frac{1}{V_0} \cdot t \cdot \sum_n \sum_{(hkl)} F_{hkl, n} \bar{k}_{2', hkl} [1 - \Psi_{hkl} \{p(t)\}] \quad (41)$$

Im Falle des Ba(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> haben wir nur zwei Flächentypen, (100) und (001), zu berücksichtigen und können zur Bestimmung des Umsatzes  $\alpha$

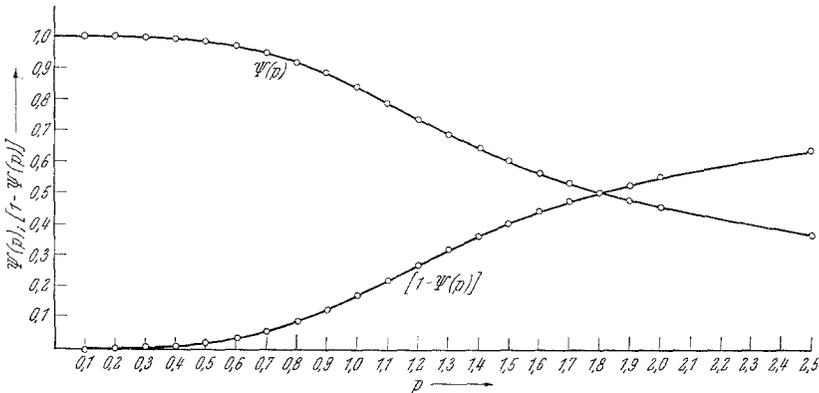


Abb. 2. Darstellung der Funktionen Ψ(p) und [1 - Ψ(p)]

ohne nennenswerte Fehler, nach Mitteilung der Umsätze auf den beiden Flächen, die Summation leicht durchführen. Mit  $\bar{k}_2 = (k_{2, a} + k_{2, b} + k_{2, c})/3$  und  $F_0$  als Gesamtoberfläche der  $n$  gleich großen Kristalle erhalten wir:

$$\alpha(t) = \frac{F_0}{V_0} \cdot \bar{k}_{2'} \cdot t [1 - \bar{\Psi} \{p(t)\}]. \quad (42)$$

Die spezifische Oberfläche der Kristalle geht wiederum linear in die Umsatzfunktion ein und muß daher beim Vergleich verschiedener Isothermen unbedingt konstant gehalten werden.

Gl. (42) ist höchstens bis zum Wendepunkt der experimentellen Umsatzfunktion gültig, da die Grundgleichungen (33) und (34) eine monoton steigende Funktion darstellen, die bei großen Zeiten  $t$  (bzw.  $\tau$ ) in eine Gerade übergeht. Der theoretische Endanstieg dieser Geraden sollte  $\bar{k}_{2'}$  sein. Dieser Wert wird natürlich mit der nur im Intervall

$$0 \leq |\tau| \leq 1 \quad (39)$$

ohne nennenswerten Fehler geltenden Ersatzfunktion (25) nicht erreicht, sondern nur nach entsprechender Erweiterung der Intervallgrenzen von

$|\tau|$  und somit Modifikation der Konstanten bzw. Erweiterung der Ersatzfunktion (25). Für die Beschreibung praktisch vorkommender Umsatzfunktionen ist das Intervall ( $|\tau| \leq 1$ ) immer ausreichend (s. nächster Abschnitt).

### 3. Anwendung und Prüfung der theoretischen Umsatzfunktionen

Die für das vorliegende Zerfallsmodell abgeleiteten Gleichungen für die einzelnen Zersetzungsstadien können unter Zugrundelegung der experimentellen Zersetzungsfunktion  $\alpha(t)$  zur Bestimmung der Zerfallskonstanten  $k_1$ ,  $\bar{k}_2$ ,  $K_3$  und  $N_0$  in einem Analogrechner verwendet werden. Wenn man (etwa durch planimetrische Auswertung von Mikroskopaufnahmen) Flächenumsätze  $F(z=0, t)$  auf verschiedenen Ebenen ( $hkl$ ) des Kristalls experimentell bestimmt, können nach dem Analogverfahren neben  $N_0$  und  $k_1$  auch direkt die Konstanten  $k_{2,a}$ ,  $k_{2,b}$  und  $k_{2,c}$  ermittelt werden.

Eine Prüfung der Umsatzfunktionen für das erste und letzte Stadium wurde bereits vorweggenommen (s. 1. Mitt.<sup>3</sup>).

Gl. (42) soll an Hand der bei 125°, 130° und 140,5° C aufgenommenen Isothermen unter Zugrundelegung der bei diesen Temperaturen experimentell nach den verschiedenen Verfahren bestimmten kinetischen Konstanten (1. Mitt.<sup>3</sup> und 2. Mitt.<sup>1</sup>) geprüft werden.

Als Beispiel für die Berechnung wählen wir die Isotherme bei 130° C.

#### *Isotherme bei 130° C*

##### *Versuchsdaten*

Einwaage 14,2 mg (8 gleich große Kristalle)

Kristalldimensionen etwa  $3 \times 0,9 \times 0,2$  mm

Dichte  $3,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$V_0 = 4,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$F_0 = 5,75 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ (Gesamtoberfläche der 8 Kristalle)}$$

$$V_0/F_0 = 1,3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}.$$

#### *Experimentell bestimmte Konstanten<sup>1, 3</sup>*

$$K = 10^{-8,35}$$

$$K = F_0/V_0 \cdot 1/48 \cdot k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} \cdot \sin 68^\circ \cdot k_1 N_0$$

$$k_{2,b} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{2,c} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{2,a} = 0,93 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{2,a} \cdot k_{2,b} \cdot k_{2,c} = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ min}^{-3}$$

$$k_1 N_0 = 1,42 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Die beiden Konstanten  $k_1$  und  $N_0$  können ohne Analogrechner nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Zur Abschätzung von  $k_1$  benützen wir das Gültigkeitskriterium (15) für Gl. (21). Für Wert  $t'$  wählen wir die Zeit, bei der Abweichung vom  $t^4$ -Gesetz auftritt:

$$t' \approx 75 \text{ min (Abb. 5 und 6 der 1. Mitt. }^3)$$

Die Abschätzungen für  $k_1$  und  $N_0$  ergeben somit:

$$k_1 \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$N_0 \approx 3,15 \cdot 10^5$$

(die Abschätzungen für  $k_1$  und  $N_0$  ergeben plausible Werte, da die mikroskopischen Zersetzungsversuche einen Maximalwert der tatsächlich wachsenden Keime bei  $145^\circ \text{ C}$  zu etwa 500 pro  $\text{mm}^2$ , also etwa 20% von  $N_0$  ergaben; der restliche Teil von  $N_0$  geht ja bekanntlich durch Überlappung verloren).

Zur Berechnung der Funktion  $\alpha(t)$  nach Gl. (42) brauchen wir folgende Konstanten und Funktionen:

$$\bar{k}_2 = (k_{2,a} + k_{2,b} + k_{2,c})/3 = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{F_0 \cdot \bar{k}_2 \cdot \sin 68^\circ}{2 \cdot V_0} = 6,57 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (\bar{k}_2' = \bar{k}_2 \cdot \sin 68^\circ/2)$$

$$a = 184,5 \quad a \cdot \beta = 66,25$$

$$\bar{p} = k_1 \cdot t \cdot (a \cdot \beta \cdot e^{-k_1 t})^{1/3,76} \cdot \tau \cdot (a \cdot \beta \cdot e^{-\tau})^{1/3,76}.$$

Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1  
(Isotherme bei  $135^\circ \text{ C}$ )

$t_i$ (min)	$\tau$	$\bar{p}(t)$	$[1 - \Psi\{\bar{p}(t)\}]$	$\alpha_{\text{ber}}$	$\alpha_{\text{exp}}$
35	0,157	0,460	0,014	0,003	0,004
45	0,202	0,585	0,028	0,008	0,013
55	0,247	0,706	0,056	0,021	0,029
70	0,315	0,885	0,115	0,053	0,069
80	0,360	0,996	0,165	0,087	0,105
90	0,405	1,110	0,220	0,130	0,148
100	0,450	1,215	0,273	0,180	0,194
110	0,459	1,325	0,325	0,235	0,248
120	0,528	1,400	0,360	0,277	0,301
130	0,572	1,505	0,403	0,337	0,360
140	0,616	1,590	0,434	0,390	0,413
150	0,660	1,690	0,465	0,447	0,469
160	0,704	1,780	0,492	0,506	0,520
170	0,765	1,905	0,526	0,586	0,575

In der letzten Spalte der Tab. 1 sind die experimentellen Werte  $\alpha_{\text{exp}}$  enthalten.

In analoger Weise werden die Isothermen für die anderen Temperaturen berechnet. Die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 3 dargestellt. Die

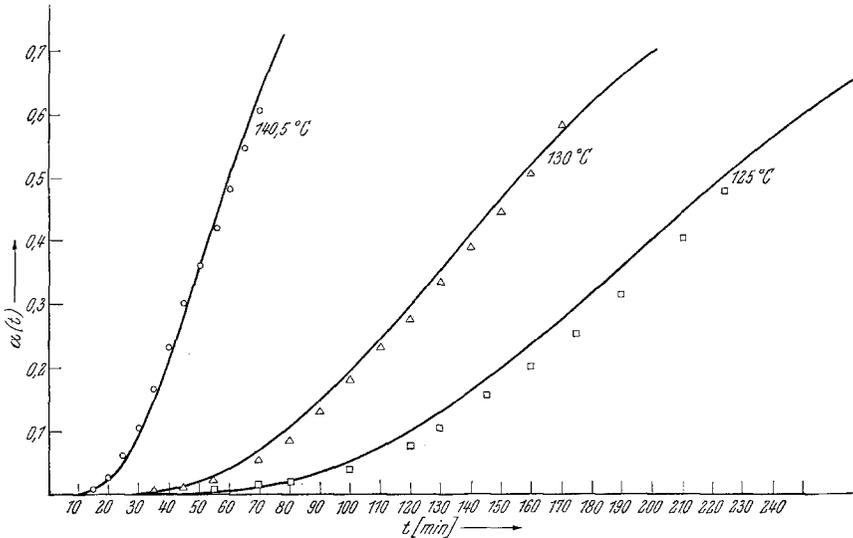


Abb. 3. Experimentelle und berechnete Umsatzfunktionen  $\alpha(t)$  bei verschiedenen Zersetzungstemperaturen

— experimenteller  
 ○ △ □ berechneter } Kurvenverlauf

berechnete Umsatzfunktion zeigt den typischen Verlauf der experimentellen Kurven und stimmt auch absolut gut mit diesen überein. Eine noch bessere Übereinstimmung würde durch geeignete Variation der Werte für  $N_0$  und  $k_1$  erreicht werden (s. o.).

Das Kriterium für die Gültigkeit der Gl. (42)  $\tau \leq 1$  ist erfüllt. Der Abb. 3 entnimmt man weiters, daß die Zeit  $t'$ , bis zu welcher Gl. (42) gilt, etwa

$$t' = 165 \text{ min}$$

beträgt. Theoretisch ergibt sich  $t'$  aus der Beziehung (13) mit  $d = 0,02 \text{ cm}$  zu

$$t' = 175 \text{ min.}$$

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

<sup>7</sup> D. Fischer (Linz), private Mitteilung.