

Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 6. Mitt.¹:

Die Ionenleitfähigkeit des Bariumazides

Von

K. Torkar und H. T. Spath²

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule in Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1967)

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von wasserfrei präparierten $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen senkrecht zu den Kristallebenen (100) und (001) und von gepreßten Pillen wird im Temperaturbereich zwischen 25° C und Zersetzungstemperatur nach der Gleichstrommethode gemessen. Der Bereich unter 80° C ist durch eine kleine Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung (3,5 bis 4,5 kcal/Mol) ausgezeichnet (Oberflächenleitung), der Bereich von etwa 80° C bis zum Zersetzungsbeginn mit richtungsabhängigen Aktivierungsenergien [9,5 bzw. 12,7 bis 13 kcal/Mol senkrecht zu den Ebenen (001) und (100)] entspricht dem Tieftemperaturbereich (strukturempfindliche Ionenleitung). Sowohl die äußerst kleinen Absolutwerte (Größenordnung $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) als auch die Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit sprechen gegen einen diffusionskontrollierten Zerfallsmechanismus.

Abschließend wird der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen und Pillen diskutiert.

The temperature dependence of the specific ionic conductivity of anhydrous $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ pellets and single crystals in two directions perpendicular to the crystal-planes (001) and (100) has been measured in the range of 25° C up to decomposition temperature by a D.C. method. The low activation energies below about 80° C (3,5 to 4,5 kcal/mole) speak in favour of surface conductance,

¹ 5. Mitt.: K. Torkar, H. T. Spath und K. Mayer, Mh. Chem. **98**, 2363 (1967).

² Aus der Dissertation von H. T. Spath, Techn. Hochsch. Graz (1966).

whereas above this temperature the activation energies (9,5 and 13,0 kcal/ mole for σ_{yy} and σ_{xx} , resp.) are of the order of magnitude for the structure sensitive region. Both, the very low values for σ and the non-coincidence of the activation energies of ionic conductivity and those of decomposition suggest an interface mechanism for decomposition rather than a diffusion-controlled one.

Finally, a relation between the conductivity of single crystals and pellets is discussed.

1. Einleitung

Leitfähigkeitsmessungen werden durchgeführt, um zu ermitteln, ob die thermische Zersetzung von kristallwasserfrei präparierten $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen ein diffusionskontrollierter Prozeß ist (wie im Falle der thermischen Zersetzung von NaN_3 , Torkar et al.³) oder ob es sich dabei (wie im Falle der Zersetzung von entwässertem $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Thomas und Tompkins⁴) um eine diffusionsunabhängige Grenzflächenreaktion handelt.

Ionenleitfähigkeit ist an die Beweglichkeit geladener Partikel im Kristall geknüpft und gibt daher wertvolle Hinweise auf deren Bedeutung für den Zerfallsmechanismus. So kann man etwa Diffusionskoeffizienten aus Leitfähigkeitsmessungen mit Geschwindigkeitskonstanten des Zerfallsprozesses vergleichen. Dies wurde z. B. für NaN_3 (Torkar et al.³) und auf etwas andere Weise auch für entwässertes $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Thomas und Tompkins⁴) durchgeführt.

Kristallwasserfreies $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ gehört dem monoklinen Kristallsystem an, daher muß der Leitfähigkeitstensor auf drei zunächst nicht bekannte Hauptachsen transformiert werden (Diagonalisierung), um brauchbare Aussagen in bezug auf Absolutwerte und Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit machen zu können. Da diese Hauptachsen nicht unbedingt mit den kristallographischen Hauptachsen zusammenfallen, sind direkte Leitfähigkeitsmessungen in Hauptachsenrichtung ohne geeignetes Schleifen der Kristalle nicht möglich. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalle haben nur gut ausgebildete (100)- und (001)-Flächen, während Flächen senkrecht zur zweizähligen Drehachse b (die Hauptachsenrichtung z) fehlen.

Messungen an gepreßten Pillen geben für anisotrope Materialien nur begrenzte Informationen, da alle möglichen Orientierungen der kleinen Kristallite statistisch verteilt vorliegen und daher nur ein Mittelwert gemessen wird, der oft nur wenig charakteristisch ist. Weiters sind störende Effekte, wie Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen Kristalliten, Korngrenzenleitfähigkeit usw. zu erwarten.

³ K. Torkar, G. W. Herzog, W. Schintlmeister und D. Fischer, Mh. Chem. **97**, 1339 (1966).

⁴ J. G. N. Thomas und F. C. Tompkins, J. Chem. Physics **20**, 662 (1952).

Leitfähigkeitsmessungen an Pillen von entwässertem $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden von *Jacobs* und *Tompkins*⁵ sowie *Garner* und *Reeves*⁶ durchgeführt. Da die spezifischen Leitfähigkeiten sehr klein sind (etwa $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), kann die Ionenbeweglichkeit und somit Diffusion keine wesentliche Rolle beim thermischen Zerfall dieses Azides spielen.

Im folgenden werden Messungen an wasserfreien $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen und Pillen beschrieben. Die Einkristalle werden entsprechend ihrer Wachstumsform senkrecht zu den Ebenen (100) und (001) vermessen [Schleifen der

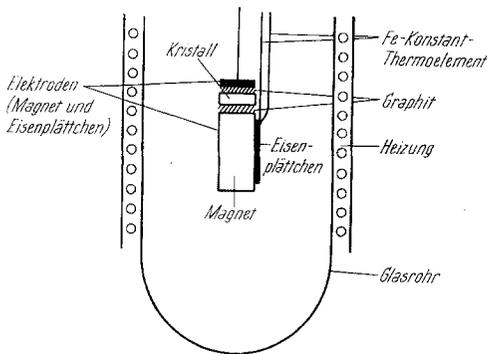


Abb. 1. Leitfähigkeitszelle

Kristalle ist wegen der außerordentlich guten Spaltbarkeit parallel zu (100)-Ebenen und der Explosionsgefahr nur schwer durchführbar]. Die Messungen sollen einerseits einen allgemeinen Vergleich zwischen Einkristall- und Pillenmessungen, andererseits einen Vergleich mit den Meßdaten an entwässertem Material (loc. cit.) und somit eine Aussage über die eventuelle Bedeutung eines diffusionskontrollierten Zerfallsmechanismus geben.

2. Experimenteller und apparativer Teil

Die Ionenleitfähigkeit wird nach der Gleichstrommethode gemessen. Geeignete Spannungen werden nach dem Kriterium der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ausgewählt. Im Bereich zwischen 100 und 1000 V gilt für den gesamten Temperaturbereich (25° bis etwa 140°) eine lineare Strom—Spannungscharakteristik.

Die verwendete Meßanordnung ist in der Arbeit von *Torkar* und *Herzog*⁷ beschrieben (bezüglich der Brauchbarkeit der Gleichstrommethode vgl. dort).

Vermessen werden sorgfältig präparierte $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristalle mit gut ausgebildeten parallelen (100)- und (001)-Flächen (Kristalldimensionen: $5-10/5-10/2-3$ mm) und Kristallpulver (mittlerer Korndurchmesser 100μ), die unter einem Druck von 5 t/cm^2 zu Pillen mit 10 mm Durchmesser und 2—3 mm Dicke gepreßt werden.

Die zu vermessenden Proben werden an zwei gegenüberliegenden Flächen mit Graphitsuspension bestrichen, um guten elektrischen Kontakt mit den Elektroden sicherzustellen, und zwischen einem Magneten und einem Eisenplättchen, die als Elektroden wirken, fixiert. Die Temperatur wird mittels eines Konstantan—Eisen-Thermoelementes gemessen. Die Anordnung ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

⁵ P. W. M. Jacobs und F. C. Tompkins, J. Chem. Physics **23**, 1445 (1955).

⁶ W. E. Garner und L. E. Reeves, Trans. Faraday Soc. **51**, 694 (1955).

⁷ K. Torkar und G. W. Herzog, Mh. Chem. **97**, 765 (1966).

Über die Elektrodenanordnung wird ein Glasrohr geschoben, das eine Heizwicklung aus Thermocoax trägt. Die Anordnung wird mindestens 20 Stdn. unter Diffusionspumpenvakuum mit vorgeschalteter Kühlfalle (10^{-5} Torr) evakuiert, um alle Spuren adsorbierten Wassers zu entfernen.

Die Messungen werden im Vak. oder unter reinem Stickstoff (0,1 Torr) vorgenommen. Gleichzeitige Messungen des Druckes liefern einen direkten Vergleich von Leitfähigkeits- und Umsatzkurven.

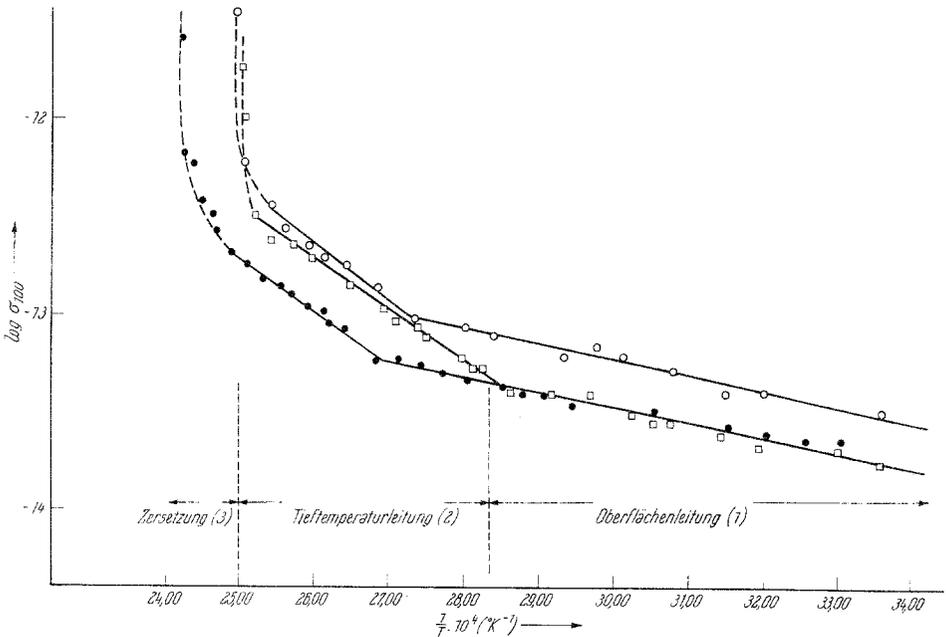


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_{100} von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen

- Kristall 1
- Kristall 3
- Kristall 6

Die Messungen werden dynamisch mit einer Aufheizgeschwindigkeit zwischen 0,5 bis 1° pro Min. ausgeführt. An jeder Probe werden mehrere Messungen durchgeführt (wenn unterhalb der Zersetzungstemperatur gearbeitet wird), bis aufeinanderfolgende Aufheiz- und Abkühlkurven zusammenfallen.

3. Meßergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit verschiedener Einkristalle und Pillen ist in einer $\log \sigma - 1/T$ -Auftragung in den Abb. 2, 3 und 4 wiedergegeben. Man erkennt drei Bereiche, die durch mehr oder weniger scharfe Übergangsstadien getrennt sind. In Abb. 2 sind diese Bereiche durch Doppelpfeile angedeutet.

Die Leitfähigkeit der Einkristalle in den beiden gemessenen Richtungen senkrecht zur (100)- und (001)-Ebene werden mit $\sigma_{(100)}^{(1)}$ und $\sigma_{(100)}^{(2)}$ be-

zeichnet, der hochgestellte Index in () bezeichnet den Bereich (1) oder (2).

Bei den Pillen erhält man einen Mittelwert über alle möglichen Kristallit-Orientierungen. Es wird später gezeigt, daß eine der drei Hauptachsenleitfähigkeiten σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} die Gesamtleitfähigkeit der Pille in erster Näherung bestimmt.

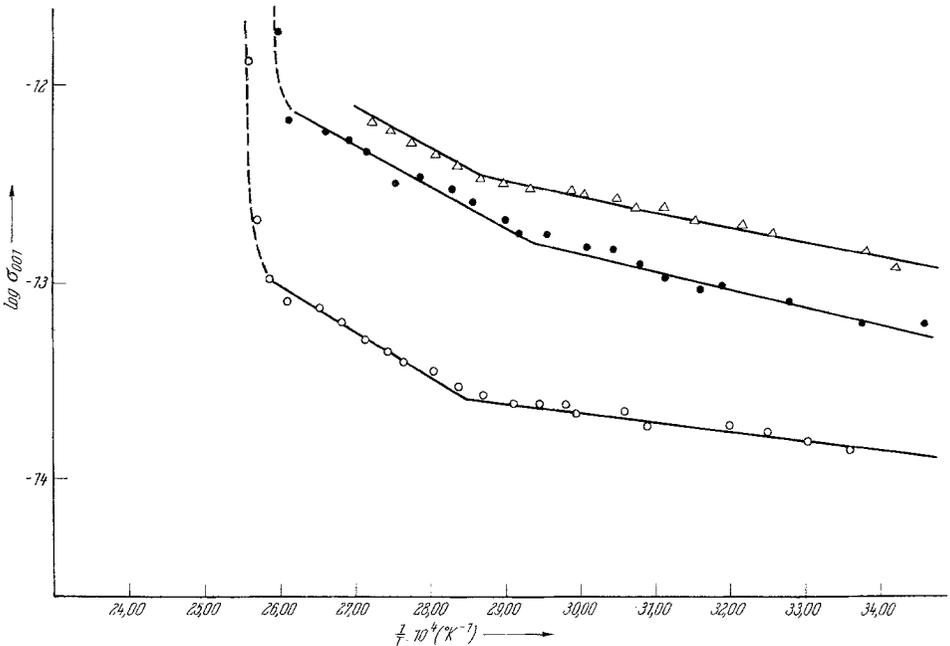


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_{001} von $\text{Ba}(\text{Na})_2$ -Einkristallen

Kristall 8: ○ Aufheizung
 Kristall 9: △ Abkühlung, ● Aufheizung

Den Abb. 2, 3 und 4 entnimmt man, daß in den Bereichen (1) und (2) die $\log \sigma - 1/T$ -Auftragung Gerade ergibt. Wir können daher die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit in der üblichen Schreibweise

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

darstellen. Die Aktivierungsenergie E_1 für den Tieftemperaturbereich (1) liegt bei

$$E_1 = 3,5 \text{ bis } 4,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Oberhalb etwa 60° bis 80° C [Bereich (2)] findet man für die Aktivierungsenergien E_2

$$E_2 = 12,5 - 13 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für } \sigma_{(100)}^{(2)}$$

$$E_2 = 9,5 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für } \sigma_{(001)}^{(2)}$$

$$E_2 = 13-14 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für } \sigma_{\text{Pille}}^{(2)}$$

Die Absolutwerte der Leitfähigkeiten, also die präexponentiellen Faktoren $\sigma_0^{(1),(2)}$, variieren mit den verschiedenen Kristallen und (etwas

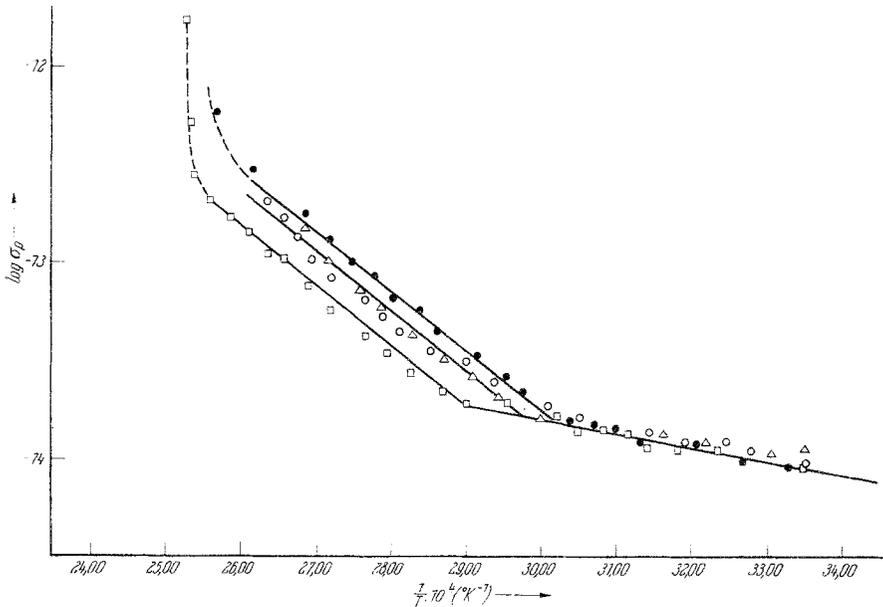


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit σ_p von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Pillen

- Pille 1: 1. Aufheizung \circ
 Abkühlung \triangle
 2. Aufheizung \square
 Pille 2: Aufheizung \bullet

weniger) auch mit den verschiedenen Pillen. Als Beispiele für den Bereich (2) sollen folgende Werte angeführt werden.

$$\sigma_{(100)}^{(2)}: \text{ Kristall 1: } \log \sigma_{0,(100)}^{(2)} = -5,2$$

$$\text{ Kristall 3: } \log \sigma_{0,(100)}^{(2)} = -5,6$$

$$\text{ Kristall 6: } \log \sigma_{0,(100)}^{(2)} = -5,8,$$

der Mittelwert aus 5 Messungen ist

$$\sigma_{0,(100)}^{(2)} = -5,5.$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma_{(100)}^{(2)}$ ergibt sich:

$$\sigma_{(100)}^{(2)} = 10^{-5,5} \cdot \exp(-13000/RT) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma_{(001)}^{(2)}: \text{Kristall 8} : \log \sigma_{0,(001)}^{(2)} = -7,0$$

$$\text{Kristall 9} : \log \sigma_{0,(001)}^{(2)} = -6,4;$$

der Mittelwert aus 4 Messungen ist:

$$\log \sigma_{0,(001)}^{(2)} = -6,8.$$

Für die Leitfähigkeit $\sigma_{1(00)}^{(2)}$ ergibt sich somit:

$$\sigma_{(001)}^{(2)} = 10^{-6,8} \cdot \exp(-9500/RT) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{Pille}}^{(2)}: \text{Pille 1} : \log \sigma_{o,p}^{(2)} = -4,8$$

$$\text{Pille 2} : \log \sigma_{o,p}^{(2)} = -4,8;$$

der Mittelwert beträgt:

$$\log \sigma_{o,p}^{(2)} = -4,8$$

Für die Pillenleitfähigkeit kann man also schreiben:

$$\sigma_{\text{p}}^{(2)} = 10^{-4,8} \cdot \exp(-14000/RT) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

4. Diskussion

Es wurde schon erwähnt, daß sich drei Bereiche in der Leitfähigkeitskurve unterscheiden lassen. Bei Temperaturen unter etwa 60—70° C ist die Leitfähigkeit sehr klein mit Aktivierungsenergien zwischen 3,5 und 4,5 kcal/Mol [Bereich (1)]. Diese geringen Aktivierungsenergien legen die Annahme nahe, daß es sich in diesem Bereich um reine Oberflächenleitung handeln könnte. An der Oberfläche lokalisierte Fehlstellen (Kationen- und Anionenleerstellen usw.) benötigen nur kleine Energien zu ihrer Bewegung und können für die Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen in Frage kommen. Ein ähnliches Ergebnis haben *Jacobs* und *Tompkins*⁵ für KN₃ erhalten. Es ist möglich, daß die Beweglichkeit solcher Oberflächenfehlstellen eine Rolle beim Keimbildungsprozeß der thermischen Zersetzung spielt. Dies konnte jedoch bisher nicht mit Sicherheit bewiesen werden, obwohl ein Hinweis dafür in dem Umstand zu sehen ist, daß Keimbildung nur an der äußeren Oberfläche eintritt (vgl. ⁸).

Der zweite Bereich (2) oberhalb einer Temperatur von 60—80° C (abhängig von individuellen Kristalleigenschaften, Aufheizgeschwindigkeit usw.) entspricht dem eigentlichen strukturempfindlichen Tieftemperaturleitungsbereich eines Ionenkristalls. Die Aktivierungsenergien liegen in der Größenordnung von 9,5 bis 13 kcal/Mol (in Abhängigkeit von der Richtung im Kristall).

⁸ K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt., Mh. Chem. 98, 1712 (1967).

Bemerkenswert ist, daß die Aktivierungsenergien für die Pillen und die Kristallrichtung senkrecht zur (100)-Ebene praktisch identisch sind.

Der dritte Bereich ist durch einen sehr raschen Anstieg der Leitfähigkeit ausgezeichnet. Aus Abb. 5 ersieht man, daß dieser Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Beginn der Zerfallsreaktion zusammenfällt. Während des Zerfalls werden als Reaktionsprodukte metall. Ba und Bariumnitrid gebildet, deren Leitfähigkeit um Zehnerpotenzen größer ist als die des

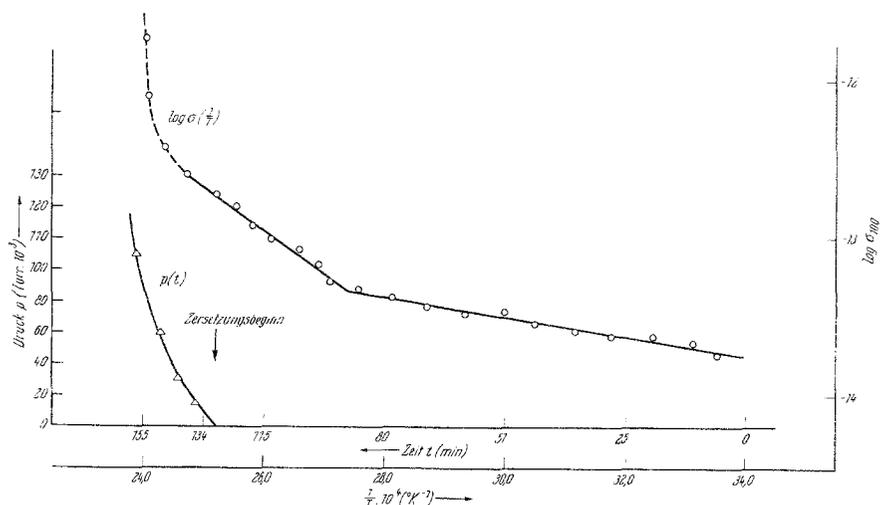


Abb. 5. Ionenleitfähigkeit und Zersetzung von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ -Einkristallen

Isolators $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$. Die pyramidenförmig ins Innere des Kristalls wachsenden Keime verringern die Elektrodenabstände zwischen dem schlecht leitenden unzersetzten Azid und verringern somit den Widerstand der Probe. Wenn die von zwei Seiten aus wachsenden Keime sich berühren, treten in unserer Anordnung nicht mehr meßbare Leitfähigkeiten auf.

Die beschriebenen Phänomene gelten sowohl für Einkristalle als auch für Pillen. Da die Absolutwerte und Aktivierungsenergien in beiden Fällen in derselben Größenordnung liegen (s. o.), kann man ausschließen, daß die kleine Leitfähigkeit von Pillen auf große Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Kristallitkörnchen zurückzuführen ist (vgl. Garner und Reeves⁶). Die sehr kleinen Leitfähigkeiten (Größenordnung $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sind daher eine spezifische Eigenschaft des Isolators Bariumazid. Man kann auf Grund dieser geringen Ionenbeweglichkeit mit Sicherheit annehmen, daß ein diffusionskontrollierter Schritt keine Bedeutung für den Mechanismus der thermischen Zerfallsreaktion, etwa das Keimwachsen, hat. Die aus Leitfähigkeitsmessungen ableitbaren Diffusionskoeffizienten

würden eine um mehr als 6 Zehnerpotenzen zu kleine Wachstumsgeschwindigkeit der Keime ergeben. Damit gelten die von *Jacobs* und *Tompkins* (l. c.) an entwässertem Hydrat gewonnenen Resultate auch für kristallwasserfreie Einkristalle und daher muß man in beiden Fällen den Zerfall als reine Grenzflächenreaktion auffassen. Die Unabhängigkeit des Zerfallsmechanismus von Diffusionseinflüssen ersieht man auch daraus, daß keine der Aktivierungsenergien des thermischen Zerfalls^{8, 9} mit der Aktivierungsenergie einer Leitfähigkeit identisch ist.

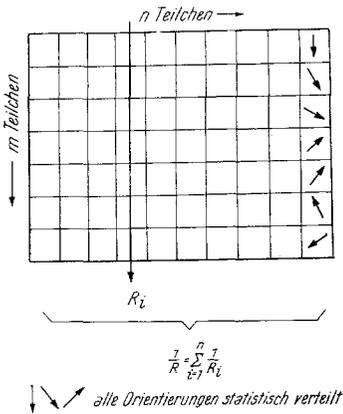


Abb. 6. Modell für die Ionenleitfähigkeit von Pillen

5. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen an Kristallen und Pillen

Abschließend sollen noch in allgemeinen Zügen Einkristall- und Pillenleitfähigkeitsmessungen im Bereich (2) diskutiert werden.

Es ist erstaunlich, daß sowohl die Messungen in zwei willkürlichen Kristallrichtungen als auch Pillenmessungen eine Temperaturabhängigkeit vom Typ der allgemeinen Gleichung (1) ergeben haben. Gl. (1) gilt aber grundsätzlich *nur* in einer Hauptachsenrichtung des Kristalls; vor allem bei Pillenmessungen

eines anisotropen Materials müßte man starke Abweichungen erwarten. Andererseits kann man ausschließen, daß die gute Gültigkeit der Gl. (1) zufällig und nur auf Unzulänglichkeiten der Meßordnung zurückzuführen ist.

Eine Erklärung geben die folgenden Überlegungen. In einem Koordinatensystem, das wir so gewählt haben, daß die Koordinatenachsen mit den Leitfähigkeitshauptachsen zusammenfallen, ist der Leitfähigkeitstensor \mathcal{S} antisymmetrisch. Dies gilt allgemein für Kristallklassen niedriger Symmetrie (*Jost*¹⁰). Die Divergenz der Beiträge der Nichtdiagonalelemente σ_{ij} verschwindet, diese Terme haben also keinen Anteil an der Gesamtleitfähigkeit. Trotzdem können sie von Null verschieden sein. Daß der Leitfähigkeitstensor tatsächlich diagonalisiert werden kann (Diagonalelemente σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}) folgt aus den *Onsagerschen* Reziprozitätsrelationen¹⁰ für irreversible Prozesse, wonach für die Nichtdiagonalelemente gilt:

$$a_{ij} = a_{ji}. \quad (2)$$

⁹ K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt., Mh. Chem. 98, 1696 (1967).

¹⁰ W. Jost, Diffusion, Academic Press, New York 1952.

Da, wie oben gesagt, der allgemeine Leitfähigkeitstensor antisymmetrisch ist, d. h.

$$\sigma_{ij} = -\sigma_{ji}, \quad (3)$$

kann Relation (2) nur mit $\sigma_{ij} = -\sigma_{ji} = 0$ erfüllt sein.

Der Leitfähigkeitstensor hat demnach folgendes Aussehen:

$$\mathfrak{S} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Gl. (1) gilt *nur* in bezug auf diese Hauptachsenleitfähigkeiten:

$$\sigma(x, y, z) = \sigma_{0,(x, y, z)} \cdot \exp(-E_{(x, y, z)}/RT). \quad (5)$$

Der in einer willkürlich herausgegriffenen Richtung fließende Strom $|i|$ setzt sich additiv aus Beiträgen der drei Hauptachsenrichtungen zusammen:

$$|i| = \sigma \cdot \mathfrak{E} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathfrak{E}_x \\ \mathfrak{E}_y \\ \mathfrak{E}_z \end{pmatrix} = (\sigma_{xx} \cdot \mathfrak{E}_x + \sigma_{yy} \cdot \mathfrak{E}_y + \sigma_{zz} \cdot \mathfrak{E}_z). \quad (6)$$

\mathfrak{E} ist die Feldstärke in der betrachteten Richtung mit Komponenten $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z$ in den Hauptachsen. Für den Strom $|i|$ können wir auch schreiben

$$|i| = \sigma \cdot |\mathfrak{E}| = |\mathfrak{E}| (\sigma_{xx} \cdot \cos \gamma_1 + \sigma_{yy} \cdot \cos \gamma_2 + \sigma_{zz} \cdot \cos \gamma_3) \quad (7)$$

mit $\cos \gamma_i$ als Richtungskosinussen.

Aus Gl. (7) erkennt man, daß in einer beliebigen Richtung nur dann ein linearer Zusammenhang zwischen $\log \sigma$ und $1/T$ auftreten kann, wenn zwei der drei Komponentenleitfähigkeiten gegenüber der dritten vernachlässigbar sind, d. h. daß entweder zwei $\cos \gamma_i$ oder zwei σ_{ii} sehr klein sind. Wir erhalten in diesem Fall etwa:

$$\sigma \simeq \sigma_{xx} \cos \gamma_1 \quad \text{mit} \quad E \simeq E_{xx}.$$

Im Falle der $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ Einkristalle haben wir $\sigma^{(2)}$ senkrecht zu den Ebenen (100) und (001) gemessen und gute Linearität für $\log \sigma - 1/T$ gefunden. Das heißt nach dem oben Gesagten, daß wir praktisch die Leitfähigkeitsdaten für zwei Hauptachsen, x und y , gefunden haben (z ist in Richtung der b -Achse, also senkrecht zu x und y), obwohl die Messungen in zwei anderen Richtungen durchgeführt wurden. Damit gilt näherungsweise

$$\sigma_{xx}^{(2)} \simeq \sigma_{(100)}^{(2)}; \quad \sigma_{yy}^{(2)} \simeq \sigma_{(001)}^{(2)}. \quad (8)$$

Für die Leitfähigkeit von Pillen soll folgendes Modell zur Diskussion gestellt werden: die (würfelförmig und gleich groß gedachten) einzelnen

Körner der Pille sind teils hintereinander, teils parallel geschaltet, wie in Abb. 6 angedeutet. Die Orientierungen der in Serie geschalteten Partikel sind statistisch über alle Richtungen verteilt. Da der Leitfähigkeitstensor diagonal ist, kann der Widerstandstensor in der Form

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{C}^{-1} = \begin{pmatrix} r_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & r_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & r_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

geschrieben werden. Der Gesamtwiderstand R_i von m hintereinandergeschalteten Partikeln statistisch verteilter Orientierungen ist:

$$R_i = \text{const} \cdot m \cdot (r_{xx} + r_{yy} + r_{zz})/3 \quad (10)$$

Wenn n solcher Ketten parallel geschaltet werden, ergibt sich für die Gesamtleitfähigkeit unseres Pillenmodells:

$$\sigma_{\text{Pille}} = 1/R = \sum_{i=1}^n 1/R_i = \text{const} \cdot 3 \cdot \frac{n}{m} \cdot \frac{1}{1/\sigma_{xx} + 1/\sigma_{yy} + 1/\sigma_{zz}} \quad (11)$$

bzw.

$$\sigma_{\text{Pille}} = \text{Const.} \cdot \frac{\sigma_{xx} \cdot \sigma_{yy} \cdot \sigma_{zz}}{(\sigma_{xx} \cdot \sigma_{yy} + \sigma_{xx} \cdot \sigma_{zz} + \sigma_{yy} \cdot \sigma_{zz})}. \quad (12)$$

Nach Gl. (12) wird eine Pillenmessung im allgemeinen keine Linearität von $\log \sigma - 1/T$ ergeben. Nur wenn eine Komponente, z. B. σ_{xx} , wesentlich kleiner ist als die beiden anderen, erhalten wir näherungsweise die Beziehung

$$\sigma_{\text{Pille}} \simeq \text{const.} \cdot \sigma_{xx} \quad \text{mit} \quad E_{\text{Pille}} \simeq E_{xx}. \quad (13)$$

Der letztere Fall liegt bei den Leitfähigkeitsmessungen an Bariumazid vor, wo wir für $\sigma_{\text{Pille}}^{(2)}$ und $\sigma_{(100)}^{(2)}$ praktisch dieselben Aktivierungsenergien gefunden haben (s. o.). Da wir $\sigma_{(100)}^{(2)}$ mit $\sigma_{xx}^{(2)}$ identifiziert haben, gilt für die Pillenleitfähigkeit Gl. (13).

Die dritte Komponente σ_{zz} konnte aus präparationstechnischen Gründen bisher nicht gemessen werden.

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