

# Die Fehlordnung des Natriumazides und deren Einfluß auf die thermische Zersetzung, 5. Mitt.:

Primärprozesse der thermischen Zersetzung  
von Natriumazid

Von

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

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule  
in Graz

Mit 9 Abbildungen

*(Eingegangen am 5. Oktober 1966)*

Elektronische Zustände des Natriumazides werden durch ein Energiebandmodell charakterisiert, dem mittlere spektroskopische Eigenschaften zugrunde liegen. Unter Verwendung von UV-Absorptionsspektren sowie der in der 2. Mitt. ber. Polarisations- und Gitterenergie kann mit Hilfe eines Kreisprozesses das Bandmodell vervollständigt werden. Ein Vergleich mit den elektronischen Daten der Natriumhalogenide ergibt, daß sich das  $\text{NaN}_3$ , wenn man von den feinstrukturellen Eigenschaften, die zur Zersetzung führen, absieht, natriumhalogenidähnlich verhält. Weiters werden Studien über elektronische Primärprozesse bei der thermischen Zersetzung mitgeteilt. Als geschwindigkeitsbestimmender Primärschritt wird ein Elektronentransfer von Azid-Ionen zu Elektronenfallen angenommen. Wie eine quantenmechanische Betrachtung gestörter Gitterpotentiale zeigt, ergeben kationische Fremdionen, anionische Leerstellen und Oberflächen Elektronenfallen, während kationische Leerstellen und anionische Fremdionen Streustellen für Elektronen und Excitonen darstellen. Auf der Basis eines Störzentrengases kann eine Geschwindigkeitsgleichung für den Primärschritt abgeleitet werden, die qualitativ durch Umsatz/Zeit-Kurven belegt wird. Diese wurden durch Registrierung der bei der Zersetzung entstehenden Stickstoff-Druck-Zunahme gewonnen. Durch Zersetzung von  $\text{NaN}_3$ -Präparaten mit verschiedenen Gitterfehlern wird gezeigt, daß mit steigendem Einbau von kationischen Fremdionen, anionischen Leerstellen sowie einer Vergrößerung der Oberfläche die autokatalytische Zersetzung beschleunigt und mit

steigendem Einbau von anionischen Fremdionen die Reaktion verzögert wird. In der Sprache der Festkörperchemie entspricht dies einer Variation der Keimbildungsperiode.

Electronic states of sodium azide are characterized by an energy band model, based on mean spectroscopic properties. Using UV-absorption-spectra and the calculated polarization and lattice energies (see paper 2) the band model can be completed by means of a cyclic process. A comparison with the electronic data of sodium halogenides shows that sodium azide behaves similar neglecting the microstructural properties leading to the decomposition. Moreover, studies on electronic primary processes during thermal decompositions are reported on. An electron transfer from azide ions to electron traps is assumed to be a rate determining step. As shown by a quantum mechanical consideration of disturbed lattice potentials cationic impurities, anionic vacancies and surfaces give rise to electron traps, whereas cationic vacancies and anionic impurities represent defraction centers for electrons and excitons. Based on imperfections behaving like a gas a rate equation for the primary step can be derived, which is proved qualitatively by pressure/time-curves. By decomposing samples of sodium azides with various lattice defects it is shown that with increasing amounts of cationic impurities, anionic vacancies and an increase of the surface, the autocatalytic decomposition is accelerated, whereas with increasing amount of anionic impurities the reaction is slowed down. In decomposition chemistry this corresponds to a variation of the nucleiation period.

### 1. Elektronische Energiezustände im Natriumazid

Natriumazid stellt wie ein Alkalihalogenid einen Isolator dar, besitzt jedoch infolge seiner hexagonalen Struktur zum Unterschied von den isotropen Alkalihalogeniden ein mehrdimensionales Energieschema. Da bislang UV-Absorptionsspektren nur von pulverförmigen Präparaten, und zwar von *Deb*<sup>1</sup>, existieren, muß man sich derzeit mit der Aufstellung eines „Mischbandschemas“ begnügen. Der Autor erwähnt jedoch, daß sich die Spektren von Pulvern und Einkristallen nicht wesentlich unterscheiden. Unter Zugrundelegung des Excitonenmodells nach *Wannier*<sup>2</sup> gibt *Deb* das Anregungsspektrum durch folgendes Termschema näherungsweise wieder:

$$\nu_n = 68300 - 15900/n^2 \quad (1)$$

Diesem Termschema liegt das Energieschema  $E_n(k=0)$  zugrunde:

$$E_n(k) = -\frac{\mu \cdot e^4}{2 \hbar^2 \cdot k_0^2 \cdot n^2} + \frac{\hbar^2 \cdot \vec{k}^2}{2 \cdot (m_e^* + m_p^*)} \quad (2)$$

<sup>1</sup> S. K. *Deb*: J. Chem. Physics **33**, 2122 (1961).

<sup>2</sup> G. H. *Wannier*, Physic. Rev. **52**, 191 (1937).

$\nu_n$  sind die Wellenzahlen des  $n$ -ten Anregungszustandes,  $\mu$  die reduzierte Masse des Excitons,  $e$  die Elementarladung,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $k_0$  die mittlere Hochfrequenzdielektrizitätskonstante,  $m$  die freie Elektronenmasse und  $m_e^*$ ,  $m_p^*$  die effektiven Massen des Elektrons und Defektelektrons,  $\vec{k}$  Wellenzahlvektor.

Dieses Spektrum charakterisiert den Energiebereich vom obersten Zustand des Valenzbandes bis zum untersten des Leitfähigkeitsbandes. Um ein vollständigeres Bild zu erhalten, wird die Breite des Leitfähigkeits- ( $X$ ) und des Valenzbandes ( $Y$ ) bestimmt. Zur Berechnung von  $X$  kann man das von Miller<sup>3</sup> gemessene Absorptionsspektrum von kolloidalem Na in Natriumazid heranziehen. Wie Cunningham und Tompkins<sup>4</sup> schon früher festgestellt haben, entspricht eine solche Bande der Photoemission von Elektronen in das Leitungsband des Natriumazides. Die Differenz der langwelligen Absorptionskante dieser Bande und des langwelligen Endes der Photoemission von freiem Natriummetall in das Vakuum entspricht dann der Leitfähigkeitsbandbreite  $X = 0,65$  eV. Die langwellige Grenze der Photoemission wurde einer Arbeit von Hughes und Du Bridge<sup>5</sup> entnommen.

Die Breite des Valenzbandes  $Y$  wurde nach einer Methode von Mott<sup>6</sup> mit Hilfe eines Kreisprozesses abgeschätzt: Im ersten Schritt wird ein Anion aus dem Kristall ins Unendliche gebracht. Hält man die Ionen des Gitters fest, so ist an Energie die Differenz der Gitterenergie ( $L$ ) und der Polarisationsenergie ( $V$ ) aufzuwenden. Ionisiert man dann das Anion, so ist die Elektronenaffinität ( $E$ ) aufzuwenden. Bringt man das Anion in das Gitter zurück, so soll dies ohne Energieänderung geschehen. Der Kreisprozeß liest sich dann:

$$\Phi - L + V - E = 0 \quad (3)$$

$\Phi$  ist identisch mit der Energie des Abstandes: Valenzbandmitte — Außenpotential 0. Verwendet man für Natriumazid die Daten:

$$L = 7,6 \text{ eV}$$

$$E = 3,0 \text{ eV}$$

$$V = 1,2 \text{ eV}$$

Gray, Waddington<sup>7</sup>

Torkar, Herzog<sup>8</sup>

so erhält man aus (3):  $\Phi = 9,4$  eV.

<sup>3</sup> B. S. Miller, J. Chem. Physics **33**, 889 (1960).

<sup>4</sup> J. Cunningham and F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. [London] **10**, 236 (1956).

<sup>5</sup> A. L. Hughes and Du Bridge, Photoelectric Phenomena, New York (1932) 161.

<sup>6</sup> N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, S. 74 (1948).

<sup>7</sup> P. Gray and P. C. Waddington, Proc. Roy. Soc. [London] **A 235**, 481 (1956).

<sup>8</sup> K. Torkar und G. W. Herzog, Mh. Chem. **97**, 1217 (1966).

Bildet man die doppelte Differenz von  $\Phi$  und der Seriengrenze, so ergibt sich die Valenzbandbreite  $X$  zu 0,5 eV. Mit diesen Daten ergibt sich dann das in Abb. 1 gezeichnete Bandschema. Vergleicht man das Bandenspektrum des  $\text{NaN}_3$  mit den Spektren der Alkalihalogenide, so läßt sich jenes zwanglos darin einordnen. Einige Daten der Natriumhalogenide sollen diese Verhältnisse veranschaulichen. Tab. 1 gibt die soweit bekannten Werte für das erste und zweite Absorptionsmaximum ( $h\nu_{n=1}$  und  $h\nu_{n=2}$ ), für die Elektronenaffinität ( $E$ ), für die Gitterenergie ( $L$ ), für die Polarisationsenergie ( $V$ ), für die Leitfähigkeitsbandbreite ( $X$ ) und für die durch (3) definierte Energie  $\Phi$  wieder.

Tabelle 1.

	$h\nu_{n=1}$	$h\nu_{n=2}$	$E$	$L$	$V$	$X$	$\Phi$
NaCl	7,7	9,6	3,75	8,0	1,53	0,50	10,2
NaBr	6,5	8,4	4,52	7,7	1,61	—	—
NaJ	5,4	—	3,15	7,2	1,57	—	—
$\text{NaN}_3$	6,6	9,0	3,02	7,6	1,20	0,65	9,4

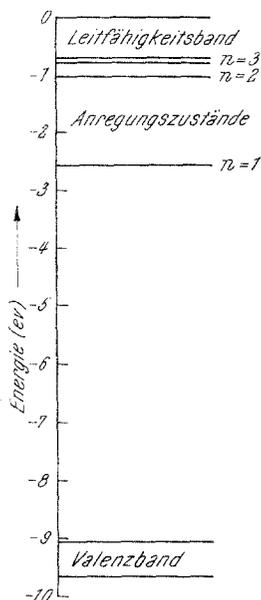
(Energien in eV)

Die Daten sind dem Buch von *Mott* und *Gurney*<sup>6</sup> entnommen, woraus die Quellen der speziellen Werte zu ersehen sind. Sieht man von einer Feinstrukturanalyse der Elektronenterme ab, kann man als Ergebnis einer vergleichenden Betrachtung feststellen, daß sich Natriumazid als Festkörper in bezug auf seine Isolatoreigenschaften wie Natriumchlorid verhält. Speziell elektronische und auch atomare Gitterfehler müßten daher, wie auch aus den Arbeiten von *Torkar* und *Herzog*<sup>8, 9</sup> zu ersehen ist, in Analogie zu den Gitterfehlern der Natriumhalogenide zu setzen sein.

## 2. Gestörte Gitterpotentiale

Alle atomaren Gitterfehler verursachen Störungen des periodischen Gitterpotentials und haben das Auftreten von Zwischenbandtermen zur Folge. Folgende Fehler stehen in dieser Arbeit zur Diskussion:

1. Kationische und anionische Fremdionen,
2. Kationische und anionische Leerstellen,
3. Oberfläche.

Abb. 1. Mittleres Energiebandschema des  $\text{NaN}_3$ .

<sup>9</sup> K. Torkar und G. W. Herzog, *Mh. Chem.* **97**, 765 (1966).

Wenn man in erster Näherung von einer Abstandsänderung einer Störzelle absieht, so führen Fremdionen und Leerstellen zu einer Hebung oder Senkung des Gitterpotentials. Abb. 2 a zeigt das bekannte *Kronig*poten-

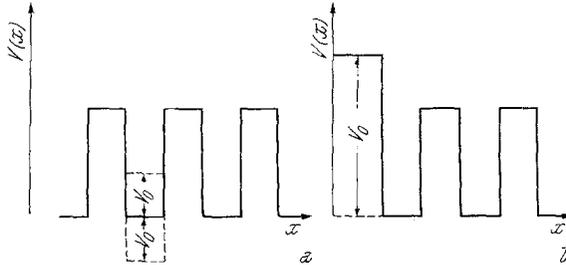


Abb. 2. Gestörte *Kronig*-Potentiale

tial<sup>10</sup>, wo eine Zelle einmal um das Störpotential  $V_0$  gehoben und einmal um  $V_0$  gesenkt wurde. Abb. 2 b stellt die Potentialverhältnisse an einer Oberfläche eines Festkörpers dar. Das Außenpotential sei hier um  $V_0$  höher. Auf eine detaillierte wellenmechanische Behandlung der Probleme 1) und 2) wird an dieser Stelle verzichtet und auf *Kockel*<sup>11</sup> verwiesen. Lösungen für die Störzelle werden an den Störzellengrenzen an die *Bloch*funktionen

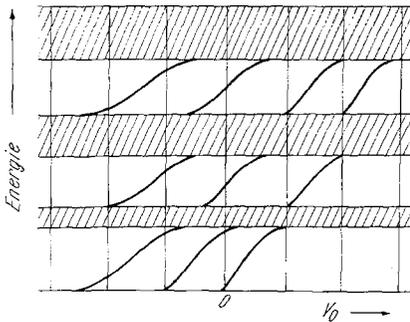


Abb. 3.

Abb. 3. Abhängigkeit der Energie vom Störpotential  $V_0$ .

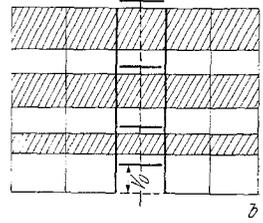
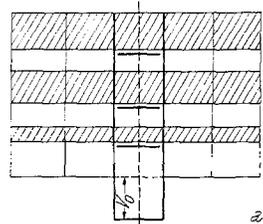


Abb. 4.

Abb. 4. Störterme zu  $V_0 < 0$ ,  $V_0 > 0$

des ungestörten *Kronig*potentials angeschlossen. Zugelassen werden sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Wellenfunktionen. Nach *Kockel* erhält man dann eine Quantisierungsbedingung für

<sup>10</sup> R. de L. Kronig and W. Penney, Proc. Roy. Soc. [London] A 130, 499 (1931).

<sup>11</sup> P. Kockel, Z. Naturforsch. 7 a, 10 (1952).

die Energie, die nicht nur das bereits bekannte Energiebandmodell liefert, sondern auch Energieterme in den verbotenen Bereichen (Zwischenbandterme) zuläßt (Abb. 3): Für  $V_0 > 0$  treten Zwischenbandterme aus den oberen Bandrändern aus und in den unteren Bandrändern ein; bei  $V_0 < 0$  sind die Verhältnisse umgekehrt. An Stellen mit negativem Störpotential existieren somit knapp unter den Bändern (Abb. 4 a) und an Stellen mit positivem Störpotential knapp über den Bändern (Abb. 4 b) Störterme. Im Fall 3) erhält man nach *Tamm*<sup>12</sup> an der Oberfläche lokalisierte Zwischenbandterme. Zur Ableitung dieser Terme werden die Wellenfunktionen des ungestörten *Kronig*problems an die Funktionen für das Potential im negativen Koordinatenbereich angeschlossen. Die auftretende Quantisierungsbedingung ergibt für den periodischen Potentialbereich Energiebänder, aber zusätzlich reelle Wurzeln zwischen diesen, wenn man die Gesamtenergie kleiner als  $V_0$  wählt. Verallgemeinert man auf den dreidimensionalen Kristall, so hat man ebenso viele Oberflächenzustände als Oberflächenzellen vorhanden sind.

Bedeutung für die Chemie gewinnen die genannten Störterme dann, wenn Festkörperreaktionen über Keime verlaufen: Solche Terme können nämlich als Keimbildungsstellen fungieren. Dieser Fall liegt z. B. bei der thermischen Zersetzung von  $\text{NaN}_3$  vor.

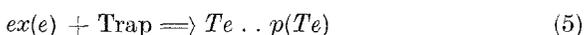
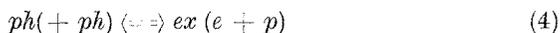
Man kann folgende Aussagen zusammenfassen:

Kationische Fremdionen, anionische Leerstellen und Oberflächen sind mit den Elektronenfallen (Traps) zu identifizieren, während anionische Fremdionen und kationische Leerstellen Streustellen für Elektronen darstellen oder äquivalent als Traps für Defektelektronen zu bezeichnen sind.

In dieser Arbeit wird angenommen, daß analoge Verhältnisse für Excitonen existieren: Diffundierende Excitonen können an Störstellen eingefangen oder gestreut werden. Im Wellenbild entspricht das dem Auftreten von lokalisierten oder gestreuten Wellenpaketen laufender Anregungswellen.

### 3. Primärprozesse bei der thermischen Zersetzung von $\text{NaN}_3$

Als Primärschritt der thermischen Zersetzung wird ein irreversibler Elektronentransfer von Azid-Ionen zu Traps postuliert. Durch Phononenstöße angeregte Elektronen werden an Störstellen negativer Potentiale eingefangen und geben stationäre elektronische Zustände, die mit mehr oder weniger locker gebundenen Defektelektronen gekoppelt sind. In Form einer Reaktionsgleichung geschrieben lauten diese Prozesse:



<sup>12</sup> *J. Tamm*, Physik. Z. Sowjetunion **1**, 657 (1936).

Es gelten folgende Abkürzungen:

*ph* Phonon

*T* lokalisierter Trap

*p* freies Defektelektron

*e* freies Elektron

*ex* diffundierendes Exciton.

Zur Ableitung einer Geschwindigkeitsgleichung für (5) wird die Gesamtheit der Fehler als Störzentrengas betrachtet. Stellt man sich die atomaren Fehler bzw. Traps im Vergleich zu den wandernden Excitonen lokalisiert vor, kann man die Zahl *Z* der erfolgreichen Zusammenstöße der Excitonen mit den Traps (mit den untenstehenden Abkürzungen) anschreiben:

$$Z = v \cdot s \cdot c_{ex} \cdot c_T \quad (6)$$

*v* mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Excitonen

*s* mittlerer Einfangquerschnitt der Traps

*c<sub>ex</sub>* Excitonenkonzentration

*c<sub>T</sub>* Trapkonzentration

*E* Excitonenanregungsenergie

*c<sub>N<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>* Azidionenkonzentration

Schreibt man für die Excitonenkonzentration in erster Näherung:

$$c_{ex} = c_{N_3^-} \cdot \exp(-E/RT), \quad (7)$$

so erhält man weiter:

$$Z = v \cdot s \cdot c_{N_3^-} \cdot c_T \cdot \exp(-E/RT) \quad (8)$$

Es ist dabei zu bedenken, daß die thermische Anregungsenergie auf Grund der Potentialverhältnisse kleiner als die optische Anregungsenergie ist. Da *Z* identisch mit den pro Zeiteinheit zerfallenden Azidionen ist, lautet die Geschwindigkeitsgleichung für den Primärschritt:

$$-dc_{N_3^-}/dt = v \cdot s \cdot c_T \cdot \exp(-E/RT) \cdot c_{N_3^-} \quad (9)$$

Im Gitter vorhandene Trapbildende Fehler sollten daher die Keimbildung erleichtern, und Fehler mit positiven Störpotentialen diese verzögern, da sie Potentialsperrern für wandernde Excitonen darstellen. Nach (9) hängt die Keimbildungsgeschwindigkeit auch wesentlich von der Excitonenkonzentration ab, die exponentiell mit *E* von der Temperatur abhängt.

An die Primärschritte (4) und (5) schließen sich Sekundärvorgänge bis zur Ausbildung von thermodynamisch stabilem Natrium an, die quantitativ wohl kaum erfaßbar sind; Anfangs- und Endzustand sind hingegen gesichert: Trap → Na. Zu Beginn der Zersetzung befinden sich Störterme zwischen Valenz- und Leitungsband des Natriumazides, die im Verlaufe der Keimbildung in den Potentialtopf des Natriummetalls übergehen. In (5) ist dann Trap durch Na zu substituieren:



Abb. 5 zeigt schematisch Anfangs- und Endzustand eines Keimes an Hand des Energiebandmodells.

Auch das nächste Stadium, das Wachstum der Keime, das nach *Torkar*, *Herzog*, *Schintlmeister* und *Fischer*<sup>13</sup>, kinetisch gesehen, diffusionskontrolliert verläuft, erfordert einen Elektronentransfer nach (10). Parallel zu allen Stadien erfolgt der Zerfall von Defektelektronen unter Bildung von Stickstoff, der nach *Mott*<sup>14</sup> an äußeren Oberflächen stattfindet. Dieser Mechanismus, der Stabilität der Defektelektronen im Gitter verlangt, kann letzten Endes an allen gittergestörten Bereichen angenommen werden. Nach *Audubert*<sup>15</sup> tritt hierbei UV-Emission auf, die bisher noch keinen Übergängen eindeutig zugeordnet werden konnte. Der Defektelektronenzerfall wird in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

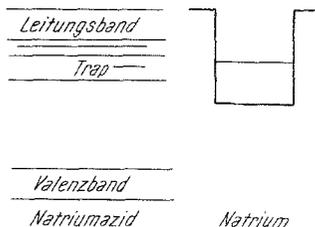
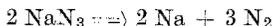


Abb. 5. Anfangs- und Endzustand eines Keimes im energetischen Bild

### Experimenteller Teil

Da im Rahmen dieser Arbeit keinerlei Möglichkeit bestand, (9) direkt experimentell zu bestätigen, mußten qualitative Rückschlüsse aus Umsatz/Zeit-Kurven isothermer Zersetzungen verschieden gittergestörter Natriumazidpräparate zur Bestätigung dienen. Zur Registrierung des Umsatzes diente der nach:



entstehende Stickstoff. Mit dieser Methode können Primärprozesse nicht verfolgt werden, da jede Druckregistrierung zu unempfindlich ist. Registriert werden erst Stickstoffmengen, die Umsätzen von 0,1% entsprechen. Solche Umsätze sind bereits makroskopisch endlichen Natriummengengen äquivalent, die sich mikroskopisch noch im Keimbildungsstadium oder schon in Form einiger großer Metalltropfen befinden können. Welcher Fall nun vorliegt, hängt ganz von der Art und Konzentration der überwiegenden Gitterfehler ab.

Die Dotierung mit Fremdionen erfolgte nach den schon in der 1. Mitt.<sup>9</sup> referierten zwei Methoden. Nach der ersten wurden zur heißgesättigten reinen  $\text{NaN}_3$ -Lösung je 0,01, 0,1 und 1 Molproz. Fremdsalz zugegeben und auskristallisiert. Auf diese Weise wurden eingebaut:

Fremdanionen:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Fremdkationen:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ .

Die Fremdanionen wurden als Natriumsalze, die Kationen als Metallazide eingesetzt. Analog zum Manganazid wurde auch mit Eisenazid dotiert.

Die erhaltenen Kristalle wurden in Stickstoffatmosphäre gemahlen und gesiebt. Die Kornfraktion 117  $\mu$  wurde zur Untersuchung verwendet. Analysen

<sup>13</sup> K. Torkar, G. W. Herzog, W. Schintlmeister und D. Fischer, Mh. Chem. 97, 1339 (1966).

<sup>14</sup> N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London] A 139, 325 (1939).

<sup>15</sup> R. Audubert, Trans. Farad. Soc. 35, 200 (1939).

liegen bisher nur für die Mangandotierten Präparate vor<sup>9</sup>. Es wird angenommen, daß die anderen Fremdionen in analogen Verhältnissen eingebaut wurden.

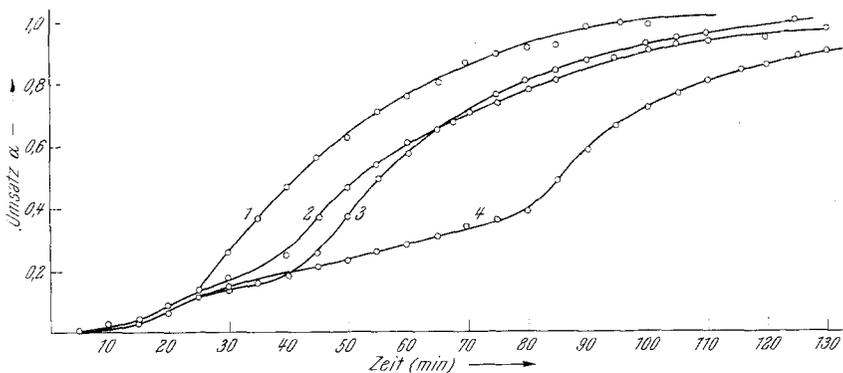


Abb. 6. Isotherme (318°C) Umsatz/Zeit-Kurven Fluorid-dotierter Natriumazide

- 1: undotiert
- 2: 0,01 Mol% F<sup>-</sup>
- 3: 0,1 Mol% F<sup>-</sup>
- 4: 1 Mol% F<sup>-</sup>

Zur Durchführung der Zersetzung wurde eine von *Isenberg*<sup>16</sup> entwickelte Apparatur verwendet. Auf eine genaue Beschreibung der Apparatur und der Messungen wird hier verzichtet und auf *Ortner*<sup>17</sup> und *Priemer*<sup>18</sup> verwiesen. Einige Bemerkungen zu den vorgelegten Bedingungen, wie die Gasatmosphäre, sind jedoch notwendig.

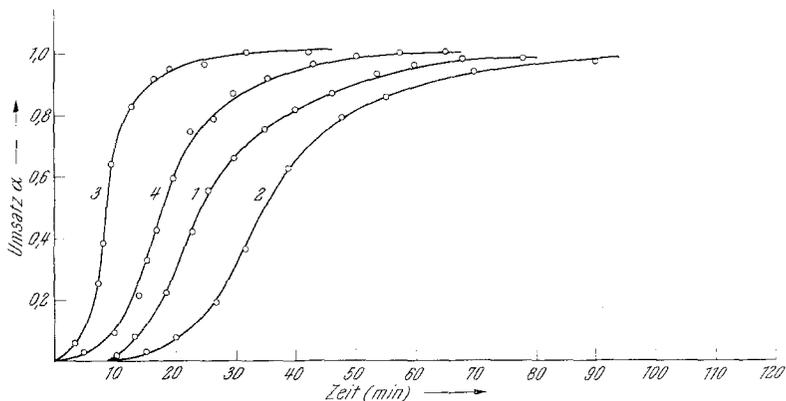


Abb. 7. Isotherme (330°C) Umsatz/Zeit-Kurven Carbonat-dotierter Natriumazide

- 1: undotiert
- 2: 0,01 Mol% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- 3: 0,1 Mol% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- 4: 1 Mol% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

<sup>16</sup> A. Isenberg, Dissertation, Techn. Hochsch. Graz (1964).

<sup>17</sup> H. Ortner, Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Graz (1964).

<sup>18</sup> H. Priemer, Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Graz (1965).

Alle Zersetzungen wurden unter  $N_2$  von 40 Torr durchgeführt. Dies hat seine Ursache einmal in der Reaktionsfähigkeit des Na mit elektrophilen Gasen, zum anderen in der Verdampfung der Natriumkeime, wodurch beide Male der Kontakt  $NaN_3/Na$  gestört werden kann und der Elektronenübergang mehr oder weniger aufgehoben wird. Details sind in einer Arbeit von *Torkar* und *Isenberg*<sup>19</sup> zu finden. Eine Unterdrückung der Verdampfung und der Reaktion mit elektrophilen Gasen gelingt demnach nur mit reinstem  $N_2$  von ca. 10 Torr aufwärts.

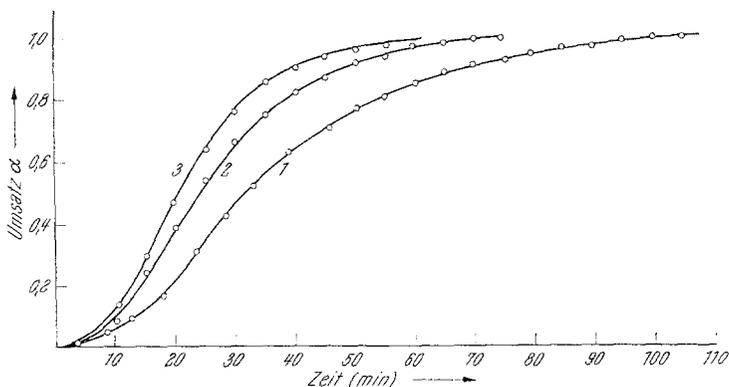


Abb. 8. Isotherme (330°C) Umsatz/Zeit-Kurven Mangan-dotierter Natriumazide

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

Die Abb. 6, 7, und 8 zeigen Umsatz/Zeit-Kurven von Zersetzungen verschiedener gittergestörter Präparate:

Abb. 6 zeigt solche von Fluoriddotierten Natriumaziden. Mit steigenden Einbauten an Fluorid erhält man eine Verlängerung der Keimbildungsperiode. Analoge Verhältnisse werden auch bei den anderen einwertigen Fremdanionen vorgefunden. Zweiwertige Fremdanionen ergeben unter den diskutierten Bedingungen sowohl einen verzögernden als auch einen beschleunigenden Effekt (Abb. 7). Fremdkationen zeigen durchwegs beschleunigende Effekte. Abb. 8 gibt als Beispiel die Verhältnisse bei Mangandotierten Natriumaziden wieder.

Es wurden nur einige charakteristische Beispiele ausgewählt, da die Einbauten anderer Fremdanionen dieselben Phänomene zeigen und so keine weiteren neuen Erkenntnisse bringen. Der Vollständigkeit halber sei hier auch der Einfluß der Oberfläche aufgezeigt, der nicht nur beim Keimwachstum eine Rolle spielt<sup>13</sup>, sondern primär Oberflächenzustände zur Keimbildung liefert.

## 5. Diskussion

Man kann zeigen<sup>20</sup>, daß (9) nach Anpassung an den Prozeß (10) in eine Geschwindigkeitsgleichung für den Reaktionsbeginn übergeführt werden kann:

$$d\alpha/dt = k \cdot \alpha \quad (\alpha = \text{Umsatz}) \quad (11)$$

<sup>19</sup> K. *Torkar* und A. *Isenberg*, *Mh. Chem.* **95**, 1129 (1964).

<sup>20</sup> G. W. *Herzog*, Dissertation, Techn. Hochsch. Graz (1965).

In Worten lautet (11): Für den Reaktionsbeginn ist der Umsatz proportional dem bereits vorhandenen Natrium, wie dies für autokatalytische Keimreaktionen charakteristisch ist.

An Hand von (10) bzw. (11) lassen sich die Umsatz/Zeit-Kurven qualitativ diskutieren. Der Fremdanioneneinbau macht sich durch eine Verlängerung der Keimbildungsperiode bemerkbar, dessen Ursache nach dem Modell der Primärschritte die Streuung diffundierender Excitonen an Potentialschwellen ist, wie sie durch den Einbau der Anionen erzeugt werden. Mit steigender Dotierung erhält man auch stärkere Verzögerung. Eine Differenzierung der Effekte verschiedener einwertiger Anionen (z. B. Halogene), die sich in unterschiedlichen Streuquerschnitten äußern sollte, ist nicht möglich, da bislang keine Analysen vorliegen und somit eine

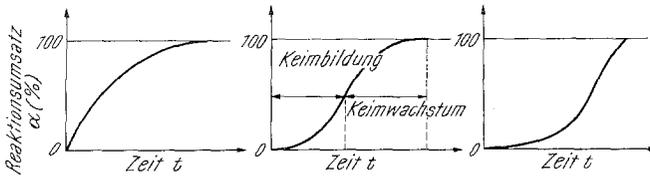


Abb. 9. Isotherme Umsatz/Zeit-Kurven verschieden gittergestörter Natriumazide

Separation von Konzentration und Art der Störpotentiale nicht durchführbar ist.

Fremdkationen zeigten die erwarteten Effekte in bezug auf beschleunigende Wirkung. Mit zunehmender Dotierung erhöht sich die Trappkonzentration und damit die Keimzahl, was sich in kürzeren Keimbildungsperioden auswirkt. Bei zweiwertigen Fremdanionen besteht einmal die Möglichkeit der Streuung wie bei den einwertigen, zum anderen werden pro Fremdion eine Gitterleerstelle der Anionenmatrix eingebaut, so daß die Überlagerung zweier entgegengesetzter Effekte zu erwarten ist. Experimentell zeigte sich, daß bei geringen Dotationen ( $\text{CO}_3^{--}$ ) eine Verzögerung eintritt, bei mittleren ein Maximum an Zersetzungsgeschwindigkeit auftritt, und bei hohen Dotierungen die Reaktion wieder langsamer wird. Beweise für die Richtigkeit dieser Hypothese liegen allerdings nicht vor.

Die Keimbildung wird durch die Oberfläche sehr stark beeinflusst, wie *Isenberg*<sup>16</sup> experimentell gezeigt hat. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche erhöhen sich die potentiellen Keimbildungsstellen, die im Rahmen des verwendeten Modells mit Oberflächenzuständen identisch sind.

Abschließend sollen an Hand der Zersetzungen verschiedener Natriumazidpräparate allgemeine Formen von Umsatz/Zeit-Kurven autokatalytischer Reaktionen diskutiert werden.

Sehr stark mit Gitterfehlern negativer Störpotentiale versehene Präparate müssen dem Modell nach immer kleinere Keimbildungszeiten ergeben, bis im Grenzfall die Keimbildungsperiode überhaupt verschwindet. Dies wurde von *Heiß*<sup>21</sup> beim  $\text{NaN}_3$  präparativ und experimentell bestätigt („Schwarzes Natriumazid“). Die Zersetzung erfolgt schon von kleinsten Umsätzen an nach den Umsatz/Zeit-Funktionen des diffusionskontrollierten Keimwachstums. Dieser Grenzfall ist in Abb. 9 a schematisch gezeichnet. Abb. 9 c zeigt dem zweiten Grenzfall sehr langsamer Keimbildung, die sich nahezu über den gesamten Umsatzbereich erstreckt. Dieser Fall wird experimentell durch Zersetzung sehr reiner, gut kristallisierter oder fremdanionendotierter Natriumazide, die einem Einbau positiver Störpotentiale entsprechen, realisiert. Den Normalfall einer autokatalytischen, S-förmigen Zersetzungskurve gibt Abb. 9 b wieder.

Im Sinne einer programmierten Zersetzung kann zusammenfassend gesagt werden, daß ein definierter Einbau von Fremdionen die gewünschten Effekte erzielen läßt.

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

<sup>21</sup> O. Heiß, Dissertation, Techn. Hochsch. Graz, (1963).