

Die Kinetik im Kalziumoxyd

ROLAND LINDNER

(Unter experimenteller Mitarbeit von St. Auströmdal und Å. Åkerström)

Abteilung „Kristallkinetik“, Institut für Silikatforschung, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

Im Zusammenhang mit Untersuchungen des Mechanismus von Festkörperreaktionen ergab sich u.a. die Aufgabe, Beweglichkeit und elektrischen Charakter der im Kalziumoxyd diffundierenden Gitterbausteine zu bestimmen. (Solche Beobachtungen an Erdkalioxyden scheinen darüber hinaus auch von Interesse zu sein im Zusammenhang mit der Frage der »Aktivierung« von Oxydkathoden¹.)

In vorliegender Arbeit wird berichtet über Messungen der Selbstdiffusion und der Überführungszahl von radioaktivem Kalzium in Kalziumoxyd.

DIE VERSUCHSMETHODIK

Kalziumoxyd (CaO) zeigt in der Literatur¹ folgende Konstanten: Dichte: 3,4; Schmelzpunkt: 2 572° C; Verdampfungswärme: 128 kcal/mol.

Wir gingen aus von Kalziumkarbonat p. A. Schering-Kahlbaum, das bei 900° vorerhitzt, dann zu Tabletten von 1 cm Durchmesser und 1–2 mm Höhe gepresst wurde, die bei ca 1 450° C etwa 10 Stunden lang erhitzt wurden, wonach sie Dichten von durchschnittlich 3,1 (maximal 3,25), also 91 % Raumerfüllungsgrad aufwiesen.

Als radioaktiver Indikator wurde Ca-45 verwendet (geliefert von der Isotope Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England), für das eine Halbwertszeit von 152 Tagen und eine maximale β -Energie von 0,254 MeV angegeben wird.

Der Absorptionskoeffizient der β -Strahlung wurde von uns bestimmt in Kalziumglas (der Dichte 2,405) sowie in Aluminium. Für die Diffusionsversuche nach der Methode der β -Absorption (mit einer dünnen radioaktiven Schicht als Ausgangsbedingung) und die Tablettendichte 3,1 wurde mit einem Wert des Absorptionskoeffizienten von 430 cm⁻¹ gerechnet.

BESTIMMUNG DER DIFFUSION

(Eine ausführliche Besprechung der Methoden findet sich in den zitierten Arbeiten, daher hier nur eine summarische Besprechung.)

A. *Die Methode der aktiven Teiltabelle* ^{2,3} (anwendbar für Diffusionskonstanten bis minimal $10^{-10}\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$). Hierbei wird eine Presstablette verwendet, die aus einer radioaktiven und einer unaktiven Schicht besteht; und die im Laufe der Diffusion (durch Absorption im untersuchten Material) eintretende Aktivitätsabnahme auf der »aktiven« sowie die Aktivitätszunahme auf der vordem »inaktiven« Seite beobachtet. Aus dem zeitlichen Aktivitätsverlauf lässt sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung der für diesen Fall ausgewerteten Diffusionsgleichung die Diffusionskonstante entnehmen.

B. *Die Methode der radioaktiven dünnen Schicht* ^{2,3}. (Anwendungsbereich etwa: D-Werte von 10^{-4} bis $10^{-12}\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$). Es wird auf geeignete Art (z.B. durch Kondensation im Vakuum) eine sehr dünne Schicht des entsprechenden radioaktiven Materials auf die Stirnseite des Probekörpers aufgebracht. Nach erfolgter Diffusion kann der Diffusionskoeffizient aus der durch Absorption verminderten, auf der Stirnseite der Tablette gemessenen Radioaktivität entnommen oder aber durch direkte Ermittlung des Konzentrationsgradienten mittels Abschmiegeln dünner Schichten bestimmt werden.

C. *Die Kontaktmethode* ^{3,4}. (Anwendungsbereich etwa: D-Werte von 10^{-12} bis $10^{-16}\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$). Eine homogen stark radioaktiv indizierte Tablette wird in idealem Kontakt gegen eine inaktive Tablette gepresst. Nach dem Diffusionsversuch wird die »übergegangene« Radioaktivität gemessen, woraus die Diffusionskonstante bestimmt werden kann.

DIE MESSUNG VON LEITFÄHIGKEIT UND ÜBERFÜHRUNGSZAHL

Der bei der Kontaktmethode verwendete Pastillhalter (andererorts eingehend beschrieben ⁵) wurde auch für die Messung von Leitfähigkeit und Überführungszahl benutzt. Alle Messungen wurden in Luft durchgeführt (entsprechend den üblichen Bedingungen bei Pulverreaktionen). Die Bestimmung der Leitfähigkeitswerte geschah mit einer Messbrücke »Philoskop«. Der Kontakt zwischen Platinelektroden und Tabletten wurde durch 0,01 mm dicke Platinfolien ausreichend hergestellt.

Die Bestimmung der Überführungszahl wurde in enger Anlehnung an die eben erwähnte »Kontaktmethode« durchgeführt. Auch hier wurde eine (bzw. zwei — auf jeder Seite eine —) inaktive gegen eine aktive Tablette gepresst, an die Elektroden jedoch eine Spannung von grössenordnungsmässig 1000V gelegt, was bei Kalziumoxyd im untersuchten Temperaturbereich zu Strömen von der Grössenordnung 1 mA führte, die mit einem Angus-Esterline Milli-Ampèremeter registriert wurden.

Es zeigte sich eine erhebliche Erhöhung der übergehenden Aktivität durch die Einwirkung des elektrischen Feldes; und durch Analyse der Aktivitäts-Zeitkurve (weiter unter an einem Beispiel beschrieben) lassen sich auch recht kleine Überführungszahlen ermitteln, die der klassischen *Tubandtschen* Wägemethode nicht mehr recht zugänglich sind.

DIE VERSUCHE UND IHRE ERGEBNISSE

Die getemperten und falls nötig plangeschliffenen Tabletten wurden in geeigneten Öfen erhitzt. (Wärmekörper: Platin-Rhodiumdraht auf Alundumrohren bzw. „Kanthal“-Band auf Pythagorasrohren.) Die Ofentemperatur wurde mit in den Heizkreis geschalteten Eisen-Wasserstoff-widerständen oder — in der Mehrzahl der Versuche — mit einem schreibenden »Cambridge«-Regulator konstant gehalten. Die Thermomessung geschah mit kalibrierten Pt/Pt-Rh-Thermoelementen.

Bei den radioaktiven Messungen wurden Zählrohre des Typ EHM2 der General Electric Co. Ltd. sowie ein Zählrohrverstärker mit bis zu 64-facher Untersetzung verwendet. Die Konstanz der Zählapparatur wurde in üblicher Weise durch Messung eines »Standard-Präparates« in Form einer mit radioaktivem Kalzium aktivierten Tablette kontrolliert.

1. *Die Selbstdiffusionskonstante.* Die Methode der *aktiven Teiltabelle* erwies sich in dem uns zur Verfügung stehenden Temperaturbereich als zu unempfindlich. Vorversuche hatten zwar ansehnliche Aktivitätsänderungen ergeben, doch waren diese Werte schlecht reproduzierbar und offenbar durch unzureichende Sorgfalt bei der Herstellung der aktiven Teiltabletten bedingt.

Es genügt nämlich in vorliegendem Fall nicht, den einen Teil der Tablette als Pulver auf den andern Teil aufzupressen und dann den Diffusionsversuch zu beginnen, da in diesem Fall zunächst eine Grenzflächendiffusion in dem verhältnismässig porösen Material vorzuherrschen scheint, die jedoch mit der Dichtezunahme der Tablette während des Diffusionsversuches geringer wird, so dass die gemessenen Aktivitätswerte einem konstanten Grenzwert zustreben. Es ist also nötig, die aktive und die inaktive Teiltabelle bis zum Erreichen einer möglichst hohen Dichte zu sintern, ehe sie zusammengefügt werden. Zwei derartige Versuche bei 1640° C (Molybdänofen) und 20 Stunden Diffusionszeit zeigten nur sehr geringe Aktivitätsänderungen von etwa 1 %, woraus sich die ungefähre Diffusionskonstante von $3 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ abschätzen lässt (in der Figur 1 als Quadrat wiedergegeben). — Die Methode der *aktiven dünnen Schicht* stiess in diesem Fall auf die Schwierigkeit, jene Schicht auf die Tablette aufzubringen, da eine Verdampfung von CaO mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war.

Es wurde zunächst der folgende Versuch gemacht, die dünne Schicht durch Ausfällen auf der Tablette herzustellen: Als die geeigneten Reagenzien * erwiesen sich eine Lösung von Ammoniumformiat in Alkohol, mit der die Tablettenoberfläche »imprägniert« wurde, sowie eine Lösung radioaktiven Kalziumchlorides in Alkohol, von der ein

* Für die Angabe der Reagenzien sind wir Civ. Ing. N. Hartler zu Dank verpflichtet.

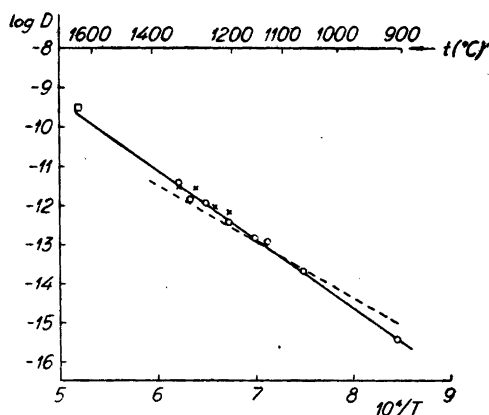


Fig. 1. Die Konstante D der Diffusion von radioaktivem Kalzium in Kalziumoxyd, logarithmisch aufgetragen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

Tropfen auf die »imprägnierte« Oberfläche gebracht wurde, worauf Ausfällung einer Schicht radioaktiven Kalziumformiates eintrat, das durch Erhitzen in Kalziumoxyd übergeführt wurde. Wie jedoch die Betrachtung im Mikroskop zeigt, kommen in der so erhaltenen Schicht Körner bis zu 0,05 mm Grösse vor, deren Kontakt mit der Tablette unzulänglich sein dürfte. Es ist daher nicht verwunderlich, dass auf diese Art keine reproduzierbaren Diffusionswerte erhalten wurden, und die Diffusionskonstante so nur der ungefähren Grössenordnung nach festgestellt werden konnte.

Aussichtsreicher schien es, die dünne radioaktive Schicht durch Überführung im elektrischen Felde herzustellen wie in vorliegender Mitteilung beschrieben. (Dies scheint eine allgemein brauchbare Methode zu sein, falls die Überföhrungszahl nicht allzu klein ist ($>10^{-4}$), da sonst Störungen durch die Joule'sche Wärme des Elektronenstroms bei den zur Überföhrung ausreichender Mengen radioaktiver Substanz nötigen Feldstärken auftreten. Trotz der beim Überföhrungsversuch eintretenden »Verwischung« der aktiven Schicht durch gleichzeitige Diffusion dürfte die Schicht ausreichend die Anfangsbedingungen für einen Diffusionsversuch bei höheren Temperaturen erfüllen.)

So konnten also die durch Überföhrungsversuch aktivierten Tabletten später zu Diffusionsversuchen nach der Methode der dünnen aktiven Schicht verwendet werden. Die so erhaltenen Werte sind als Kreuze in Figur 1 eingezeichnet.

Die meisten befriedigenden Ergebnisse lieferte jedoch die *Kontaktmethode*, die hier im Temperaturbereich 850 bis nahezu 1400° C angewendet werden konnte und gut reproduzierbare Werte ergab (in der Fig. 1 als Kreise eingezeichnet).

Die Summe der Messwerte lässt sich durch folgenden Ausdruck wiedergeben: $D = 0,4 \exp(-81\,000/RT) \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. In diesem Ausdruck dürfte hauptsächlich die Gitterdiffusion zum Ausdruck kommen; (wie durch direkte

Ermittlung des Konzentrationsgradienten, durch fraktioniertes Abschleifen von Tabletten⁶ nach der Diffusion kontrolliert wurde).

2. *Die Überföhrungszahl.* Wie erwöhnt, wurden geringe Mengen von im elektrischen Feld überföhrter Substanz durch Radioaktivitätsmessung statt durch Wägung bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass gleichzeitig ein Aktivitätsübergang stattfindet, der auf Austausch an den Phasengrenzen und Diffusion zurückzuführen (Kontaktmethode, s. oben) und mit keiner Gewichtsänderung verbunden ist.

Dies wird am einfachsten auf folgende Art berücksichtigt:

Die auf die entsprechende (im Falle der positiven Ca-Ionen an der Kathode befindliche) Tablette übergegangene Radioaktivität wird graphisch als Funktion der Versuchszeit t dargestellt. Die so resultierende Kurve zeigt zunächst parabolischen Verlauf (Diffusion proportional \sqrt{t}) um später in eine praktisch gerade Linie umzubiegen (elektrische Überföhrung proportional t bei konstanter Stromstärke). Aus der Neigung dieser Geraden lässt sich die pro Strommenge transportierte Aktivität und bei Kenntnis der Aktivität pro Äquivalent die Überföhrungszahl entnehmen.

(Als eine Art Kontrolle und zur qualitativen Veranschaulichung der Überföhrung kann in gleicher Weise die Aktivität aufgetragen werden, welche auf die an der anderen Elektrode gelegene Tablette übergegangen ist. Die Differenzwerte der beiden Kurven können jedoch offenbar nicht zur Berechnung der Überföhrungszahl verwendet werden, da ja bei der zuletzt genannten Tablette eine Aktivitätsverringernng durch elektrische Überföhrung stattfindet und darüber hinaus die Ausgangsbedingungen für die Diffusion geändert werden durch Belegung der entsprechenden Seite der aktiven Tablette mit einer inaktiven Schicht.)

Das ganze sei veranschaulicht an dem Beispiel eines Überföhrungsversuches an CaO bei 990° C, wiedergegeben in Fig. 2.

Die obere Kurve verbindet die Messwerte für die an der Kathode gelegene Tablette und zeigt nach anfänglich parabolischem Verlauf den für die Überföhrung der Ca⁺⁺-Ionen charakteristischen linearen Anstieg. Dieser entspricht der Überföhrung einer Aktivität von 48 imp/min pro mAh. Da die spezifische Aktivität des Präparates $3,4 \cdot 10^4$ imp/min pro mg Ca war, entspräche einer Überföhrungszahl 1 eine Aktivität von $3,4 \cdot 10^4 \cdot 20,04 \cdot 3,73 \cdot 10^{-2} = 2,56 \cdot 10^4$ imp / min pro mAh.

(20,04 = Ca-Äquivalentgewicht; $3,73 \cdot 10^{-2}$ = mF (Millifaraday) / mAh.

Die vorliegende Überföhrungszahl ist also: $48/25\ 600 = 1,9 \cdot 10^{-3}$.

Die Ergebnisse der Überföhrungsmessungen sind in Fig. 3 zusammengefasst und zeigen annähernd exponentielle Temperaturabhängigkeit.

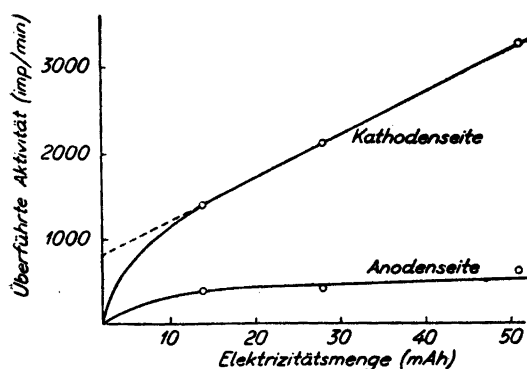


Fig. 2. Überführung von Kalzium in Kalziumoxyd bei 990° C.

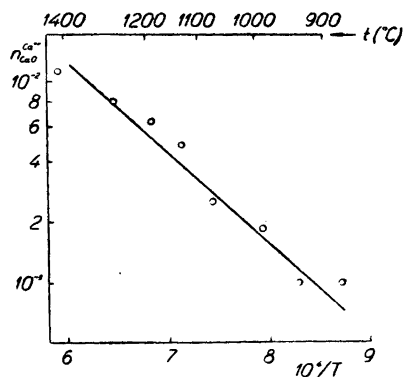


Fig. 3. Die Überführungszahl n für Kalzium in Kalziumoxyd, logarithmisch aufgetragen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur.

3. Die Ionenpartialleitfähigkeit und die indirekte Ermittlung der Selbstdiffusionskonstante. Bekanntlich lässt sich die Selbstdiffusionskonstante nach folgendem Ausdruck berechnen:

$$D = \frac{n \cdot \kappa}{Fzce} kT, \quad (n = \text{Überführungszahl, } \kappa = \text{spezifische Leitfähigkeit, } F = \text{Faradaykonstante, } z = \text{Wertigkeit, } c = \text{Konzentration in Äquivalent/cm}^3, e = \text{Elementarladung, } k = \text{Boltzmannkonstante, } T = \text{absolute Temperatur}).$$

Die Durchführung der Rechnung unter Verwendung der in Fig. 3 wiedergegebenen Werte für die Überführungszahl sowie der bei den gleichen Versuchen gewonnenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit führt zu Werten für die Diffusionskonstante, deren Temperaturabhängigkeit durch die gestrichelte Linie in Fig. 1 wiedergegeben ist. Aus der Verschiedenheit in der Neigung der beiden Geraden dürfen angesichts der Fehlergrenzen unser bisherigen Leitfähigkeitsmessungen keine übereilten Schlüsse gezogen werden. Die Übereinstimmung erscheint uns ausreichend, um praktisch ausschliesslich Kalziumionen-Diffusion im Kalziumoxyd anzunehmen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Diffusion von radioaktiven Kalzium in Kalziumoxyd wurde gemessen im Temperaturbereich von etwa 850 bis etwa 1 600° C und gehorcht dem Ausdruck: $D = 0,4 \exp(-81\,000/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$.

Die Überföhrungszahl für Kalzium in Kalziumoxyd, nach einer neuem radioaktiven Methode gemessen, liegt im Temperaturbereich 900—1400 °C in der Grössenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} .

Die aus der Ionenpartialleitfähigkeit berechnete Selbstdiffusionskonstante stimmt mit der radioaktiv gemessenen so gut überein, dass auf ausschliessliche Ionendiffusion geschlossen werden kann.

Herrn Prof. J. A. Hedvall danke ich für sein Interesse an der Untersuchung, *Statens Tekniska Forskningsråd* sowie *Nobelstiftelsen* für die Bereitstellung von Mitteln.

LITERATUR

1. Blewett, J. P. *J. Applied Phys.* **19** (1939) 668.
2. Zimen, K. E., Johansson, G., und Hillert, M. *J. Chem. Soc.* (1949) 392.
3. Lindner, R., und Johansson, G. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 307.
4. Lindner, R. *J. Chem. Soc.* (1949) 395.
5. Lindner, R. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 457.
6. Lindner, R. *Acta Chem. Scand.* **5** (1951) 735.

Eingegangen am 12. Januar 1952.