

DK 537.311 : 546.41-31 : 546.185-31

DEC B 21/A 5259 - A 5964

Das elektrische Leitungsverhalten von Kalk und hochschmelzenden Kalziumphosphaten bei 1400 bis 1650 °C*)

Von W. A. Fischer, D. Janke und K. Zielinski, Düsseldorf**)

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

(Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit variierendem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase und EMK-Messungen an Festkörperketten ergeben Bereiche einer n-Leitung, Ionenleitung und p-Leitung für CaO und $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie eine ausschließliche Ionenleitung für $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; das Auftreten der p-Leitung wird durch Thermokraftmessungen bestätigt.)

(Measurements of electrical conductivity in gas atmospheres of varying oxygen partial pressure and EMF measurement in solid state galvanic cells yield n-type, ionic, and p-type conduction in CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and exclusively ionic conduction in $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; the occurrence of p-type conduction is proved by the measurement of thermoelectric power.)

(Des mesures de conductibilité électrique sous pression partielle variable dans la phase gazeuse et des mesures de force électromotrice dans des cellules galvaniques à l'état solide, mettent en évidence une conduction du type n, une conduction ionique et une conduction du type p pour CaO et $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ et une conduction ionique exclusivement pour $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; l'existence de la conduction du type p est confirmée par des mesures de puissance thermo-électrique.)

1. Einleitung

Die gebräuchlichen hochfeuerfesten Oxide und Oxidverbindungen sind bei Raumtemperatur Isolatoren. Mit steigender Temperatur nimmt ihre Leitfähigkeit zu: Sie werden halbleitend. Gleichzeitig entsteht eine Wechselwirkung mit sauerstoffhaltigen Gasphasen, welche den Mechanismus und das Ausmaß der elektrischen Leitung in den oxidischen Stoffen entscheidend bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Leitungsvorgänge in reinem Kalziumoxid sowie in hochfeuerfesten Verbindungen des Kalziumoxids mit der Phosphorsäure erstmals in dem für metallurgische Reaktionen entscheidenden Bereich hoher Temperaturen untersucht. An den genannten Stoffen wurde die elektrische Leitfähigkeit bei 1400 bis 1650 °C und Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase zwischen 10^{-14} und 0,2 atm sowie die Thermokraft bei 1100 bis 1650 °C in Luft ermittelt. Um die aus diesen Messungen gewonnenen Vorstellungen über die Art der Halbleitung zu ergänzen, wurden an einigen Proben zusätzlich galvanische Spannungen in geeigneten Gas- und Festkörper-Konzentrationsketten gemessen.

2. Grundlagen

2.1 Kennzeichnung der untersuchten Stoffe

Reines Kalziumoxid kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten NaCl-Typ mit Spaltflächen in der (100)-Orientierung, einer Gitterkonstanten von 4,8075 Å (1) und einer Dichte von 3,340 g/cm³ (1).

Die Verbindung Kalziumtetraphosphat

$4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ hat eine monokline Kristallstruktur (2) und zeigt keine Umwandlungen bei höheren Temperaturen. Die Verbindung Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ weist drei verschiedene Modifikationen auf: Bei Temperaturen unter 1125 °C ist hexagonales β - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 10,25$ Å, $c_0 = 36,9$ Å und einer Dichte von 3,12 g/cm³ beständig (2). Im Temperaturbereich zwischen 1125 und 1430/1470 °C besteht das monokline α - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 12,86$ Å, $b_0 = 9,11$ Å, $c_0 = 15,23$ Å und einer Dichte zwischen 2,814 und 3,14 g/cm³ (2). Für die Hochtemperatur-Modifikation $\bar{\alpha}$ - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zwischen 1430/1470 °C und dem Schmelzpunkt sind der Gittertyp sowie die Gitterkonstanten und die Dichte nicht bekannt.

Im Zustandsschaubild CaO-P₂O₅ (Abb. 1 a und b) (3), (4) stellt sich das Kalziumtetraphosphat $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ als eine bei 1710 bis 1720 °C inkongruent schmelzende Verbindung dar, deren Zusammensetzung mit 61,2 % CaO sehr nahe der peritektischen Schmelze bei 60,5 % CaO und der eutektischen Schmelze bei 56,5 % CaO liegt. Über die kongruent schmelzende Verbindung Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bestehen zwei unterschiedliche Auffassungen im Schrifttum. G. Trömel und W. Fix (3) (Abb. 1 a) ermittelten für das stöchiometrisch zusammengesetzte $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (54,2 % CaO) einen Schmelzpunkt von 1810 °C und eine $\bar{\alpha} \rightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur von 1470 °C. Nach den Untersuchungen von

*) Teilauszug aus der von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Technischen Hochschule Aachen genehmigten Dr.-Ing.-Dissertation von K. Zielinski, Aachen 1971.

**) Prof. Dr.-Ing. habil. W. A. Fischer, Dr.-Ing. Dieter Janke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf; Dr.-Ing. Klaus Zielinski, jetzt BBC, Abt. Industrieofenbau, Dortmund.

J. H. Welch und W. Gutt (4) (Abb. 1 b) bildet das Kalziumtriphosphat eine Mischphase mit P_2O_5 -Überschuß. Sie erreicht bei einem CaO-Gehalt von 53 % ihr Schmelzmaximum von 1777 °C. Die $\bar{\alpha} \rightarrow \alpha$ -Umwandlung vollzieht sich in einem schmalen heterogenen Bereich zwischen 1430 und 1472 °C. Zur Verbindung $2 CaO \cdot P_2O_5$ hin dehnt sich die $\bar{\alpha}$ -Mischphase von der stöchiometrischen Zusammensetzung ausgehend bis zu einem CaO-Gehalt von 52 % und die α -Mischphase bis zu einem CaO-Gehalt von 50 % aus.

Die Auffassungen des Zustandsschaubildes stimmen darin überein, daß im Bereich zwischen

$4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ sind als homogene oder heterogene oxidische Halbleiter zu betrachten, die bei höheren Temperaturen stets einer Wechselwirkung mit der sie umgebenden sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre ausgesetzt sind.

Reines Kalziumoxid ist nach K. Hauffe (6) als amphoter leitendes Oxid zu bezeichnen, das bei erhöhten Temperaturen je nach dem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase drei verschiedene Fehlordnungstypen bilden kann. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken, z. B. in Luft, wird durch den Einbau von gasförmigem Sauerstoff

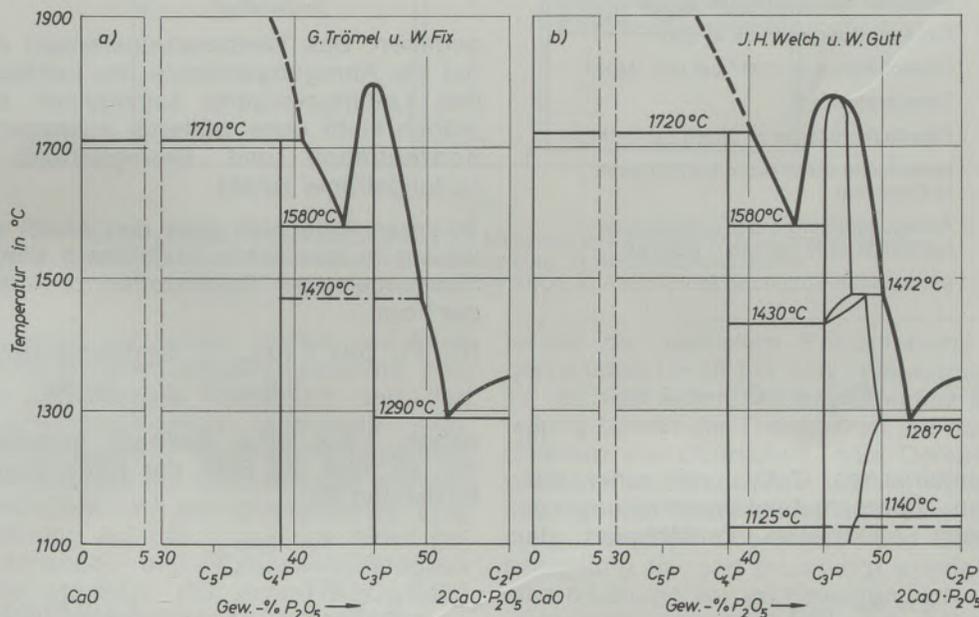


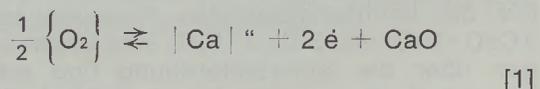
Abb. 1

Das Zustandsschaubild $CaO - 2 CaO \cdot P_2O_5$

dem $3 CaO \cdot P_2O_5$ und $4 CaO \cdot P_2O_5$ beide Verbindungen heterogen nebeneinander vorliegen. Auch im ausgedehnten Konzentrationsbereich zwischen dem Kalziumtetraphosphat und dem reinen CaO konnten Mischphasen oder weitere Verbindungen bisher nicht nachgewiesen werden. Anzeichen für eine weitere möglicherweise auftretende Mischphase in diesem Bereich ergaben sich aus dem Verlauf der von W. A. Fischer und D. Janke (5) aufgenommenen Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit, die bei der Zusammensetzung $7 CaO \cdot P_2O_5$ ein deutlich ausgeprägtes Maximum aufwiesen. Die Bildung einer neuen Kristallstruktur konnte durch röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen bis zu einer Temperatur von 1200 °C jedoch nicht bestätigt werden.

2.2 Leitungsmechanismus und Fehlordnung

Die hier untersuchten Stoffe, reines Kalziumoxid, $4 CaO \cdot P_2O_5$, Gemenge aus CaO und $4 CaO \cdot P_2O_5$, $3 CaO \cdot P_2O_5$ und Gemenge aus

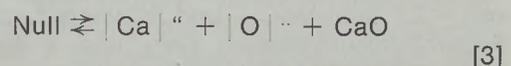


ein überstöchiometrisches CaO_{1+x} mit einer überwiegenden Defektelektronenleitung erzeugt. (Die in dieser Arbeit verwendeten Formelzeichen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und erläutert.)

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck sollte der Beziehung

$$\sigma = k_1 \cdot p_{O_2}^{1/6} \quad [2]$$

folgen. In einem mittleren Sauerstoffdruckbereich bildet sich annähernd stöchiometrisches Kalziumoxid

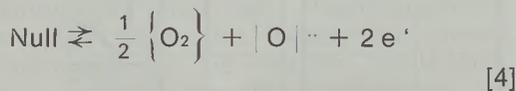


mit einer überwiegenden Ionenfehllordnung, dessen Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase wird durch Ausbau von Sauerstoff aus dem Oxidgitter

Tabelle 1

Erläuterung der verwendeten Formelzeichen

| | |
|----------------------------|--|
| Ca " | Leerstelle eines zweiwertigen Kalziumions |
| O " | Sauerstoffionenleerstelle |
| Me " | zweiwertiges Metallion auf einem Zwischengitterplatz |
| P ⁵ . | fünfwertiges Phosphorion auf einem Zwischengitterplatz |
| P Ca ³ . | Phosphorion auf einem Kalziumgitterplatz |
| O O | besetzter Sauerstoffgitterplatz |
| P _{O₂} | Sauerstoffpartialdruck in atm |
| R | Gaskonstante = 1,987 cal grad ⁻¹ Mol ⁻¹ |
| T | Temperatur in K |
| F | Faradaykonstante = 23066 cal V ⁻¹ Mol ⁻¹ |
| κ | spezifische elektrische Leitfähigkeit in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ |
| A | Anregungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit in cal Mol ⁻¹ oder eV |
| E | galvanische Spannung in V |



unterstöchiometrisches CaO_{1-x} mit einer vorherrschenden Überschubelektronenleitung erzeugt, dessen elektrische Leitfähigkeit der Gleichung

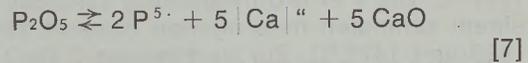
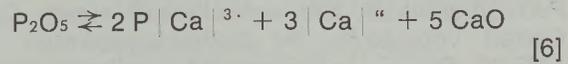
$$\kappa = k_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad [5]$$

genügen sollte.

Für die hochschmelzenden Kalziumphosphate 4CaO · P₂O₅ und 3CaO · P₂O₅ sind Untersuchungen über die Gitterfehlordnung und die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase bisher nicht bekannt.

Im 4CaO · P₂O₅ ist ein ähnlicher Leitungsmechanismus wie im reinen CaO zu vermuten, wenn man davon ausgeht, daß CaO-reichere Verbindungen als das hochschmelzende Orthophosphat 3CaO · P₂O₅ ihr überschüssiges CaO nur in lockerem Kristallverband halten – für die Abbildung des CaO im 4CaO · P₂O₅ nach der Reaktion 3CaO · P₂O₅ + CaO \rightleftharpoons 4CaO · P₂O₅ ermittelten K. Schwerdtfeger und H.-J. Engell (7) nur eine geringe Änderung der Freien Enthalpie von -2,1 kcal/Mol. – und in einem bestimmten Sauerstoffdruckbereich Ca²⁺- und O²⁻-Ionen als vorherrschende Ladungsträger auftreten können. In der 3CaO · P₂O₅-Mischphase mit P₂O₅-Überschuß könnte ein Transport von Kalziumionen über Kalziumionenleerstellen im Gitter stattfinden. Zur Erzeugung einer entsprechenden Fremdfehlordnung der Ionen durch den Einbau

von P₂O₅ in das 3CaO · P₂O₅-Gitter bieten sich zwei Möglichkeiten an:

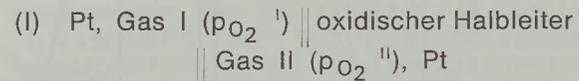


Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit oxidischer Halbleiter ist bei konstantem Sauerstoffpartialdruck der Gasphase durch die Beziehung

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \quad [8]$$

gegeben. Das Temperaturinkrement A bezeichnet die Anregungsenergie der Leitfähigkeit, die den Leitungsvorgang summarisch beschreibt, jedoch nicht ohne weiteres Aussagen über die Konzentration und Beweglichkeit einzelner Ladungsträger zuläßt.

Weiteren Aufschluß über den Anteil der Ionenleitung in oxidischen Halbleitern können EMK-Messungen an Sauerstoffkonzentrationsketten der Form



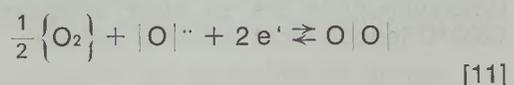
geben. Liegt eine meßbare Ionenleitfähigkeit vor, so folgt die EMK der Kette allgemein der Beziehung (8)

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}^{\ln p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} t_{\text{Ionen}} d \ln p_{\text{O}_2} \quad [9]$$

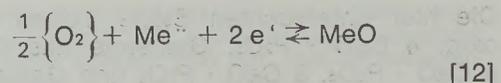
Die Überföhrungszahl der Ionen t_{Ionen} läßt sich danach aus der gemessenen Zellspannung E und den bekannten Sauerstoffpartialdröcken p_{O₂}^I und p_{O₂}^{II} berechnen:

$$t_{\text{Ionen}} = \frac{4F}{RT} \frac{dE}{d \ln p_{\text{O}_2}} \quad [10]$$

Der Ladungstransport im Festleiter kann im Fall einer überwiegenden Ionenleitung durch Sauerstoffionen über Sauerstoffionenleerstellen nach der Gleichung



aber auch durch Metallionen auf Zwischengitterplätzen nach der Gleichung



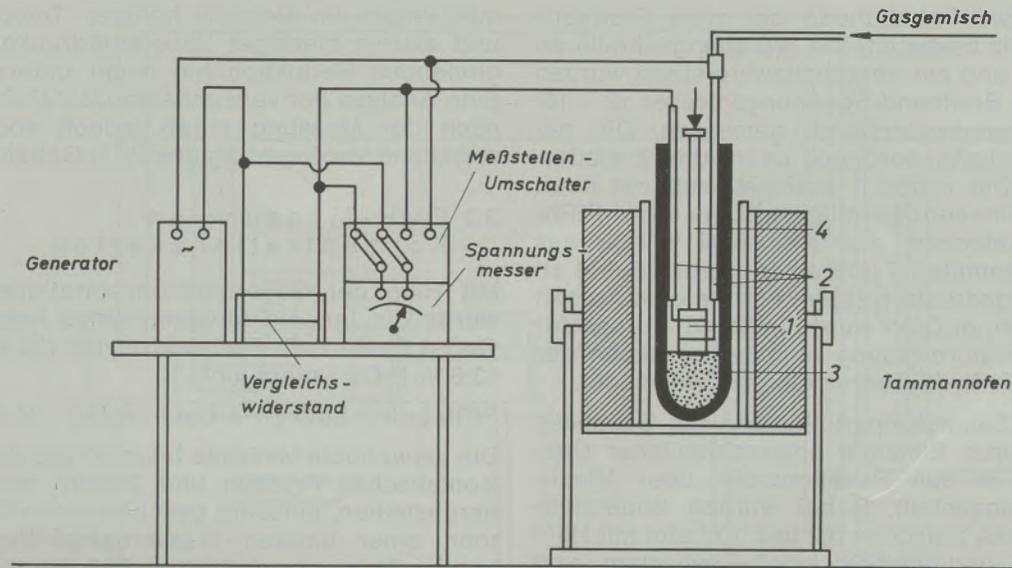


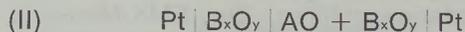
Abb. 2

Schematische Versuchsanordnung zur Messung des elektrischen Widerstandes

- 1) Probe mit Edelmetall-Meßkontakten, 2) Al_2O_3 -Führungsrohr,
- 3) Rohr aus rekristallisiertem Al_2O_3 , 4) Al_2O_3 -Druckstab

stattfinden, wenn auf beiden Seiten des Festleiters definierte Reaktionsgleichgewichte zwischen dem gasförmigen Sauerstoff und den fehlgeordneten Metallionen eingestellt sind. Eine überwiegende Sauerstoffionenleitung wurde für Mischoxide mit CaF_2 -Struktur wie das ZrO_2 mit CaO -Dotierung nachgewiesen (9). Eine Ionenfehlordnung auf der Grundlage einer gemischten Anionen- und Kationenleitfähigkeit erscheint für Mg_2SiO_4 - (10) sowie Al_2O_3 - SiO_2 - (11) und MgAl_2O_4 -Mischphasen (12) möglich.

Festkörper-Konzentrationsketten wie z. B.



(mit A = zweiwertiges Kation, B = drei- oder vierwertiges Kation, O = Sauerstoffion) können zur Klärung des Leitungsmechanismus in oxidischen Halbleitern beitragen. Aus dem Vorzeichen der gemessenen Zellspannung kann auf die relative Beweglichkeit der unterschiedlichen Kationen A und B in der gebildeten Zwischenphase $\text{AB}_x\text{O}_{y+1}$ (2) geschlossen werden, wenn eine weitgehende Unbeweglichkeit der Sauerstoffionen vorausgesetzt wird (10), (13) bis (15). Eine Berechnung der theoretischen Zellspannung der Ketten ist jedoch nur dann möglich, wenn die Überführungszahlen der beiden Kationen und das chemische Potential des Oxids B_xO_y bekannt sind.

2.3 Thermokraft

In einer Thermokette Metall/oxidischer Halbleiter/Metall läßt sich eine Thermospannung messen, wenn die beiden Kontaktstellen von Metall und Halbleiter unterschiedliche Temperaturen T_1 und T_2 aufweisen. Die an dem Oxid meßbare homogene Thermokraft $\alpha = dE/dT$ beruht im Fall einer Ionenleitung auf der Dif-

ferenz der partiellen Entropiewerte der fehlgeordneten Ionen bei den Temperaturen T_1 und T_2 . Im Fall einer vorherrschenden Elektronenleitung beruht die Thermokraft auf der Entropiedifferenz von Überschuß- oder Defektelektronen bei den Temperaturen T_1 und T_2 , wobei das Vorzeichen der Thermokraft hier eine Unterscheidung zwischen Überschuß- und Defektelektronenleitung (n- und p-Leitung) ermöglicht. Liegt eine n-Leitung vor, so bewegen sich Überschußelektronen vom heißeren zum kälteren Halbleiterteil, wodurch die heiße Kontaktstelle positiver Pol wird. Im Fall einer p-Leitung wird die heißere Kontaktstelle durch das Abwandern von Defektelektronen zum negativen Pol.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der Proben

Reines Kalziumoxid wurde durch längeres Glühen von p. a. Kalziumkarbonat (zur Silikatanalyse nach Smith) bei 1000°C hergestellt. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der verschiedenen $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Proben wurde durch mehrfaches Mischen und Sintern von p. a. CaCO_3 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bzw. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewonnen (16), (17). Die auf diese Weise vorbehandelten Substanzen wurden zu zylinderförmigen Probekörpern verpreßt und hatten nach der Sinterung bei 1750°C einen Durchmesser von 7 mm und eine Länge von 8,5 mm.

3.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand der Proben wurde durch Wechselspannungsvergleichsmessungen

mit der Zwei-Pol-Methode bei einer Frequenz von 100 kHz bestimmt. Die Spannungsabfälle an der Probe und am Vergleichswiderstand wurden mit einem Breitband-Spannungsmesser ($2 \cdot 10^6$ Ohm Eingangswiderstand) gemessen. Die gewählte Versuchsanordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Probe 1 befindet sich mit ihren plangeschliffenen Stirnflächen zwischen PtRh-Elektrodenblechen, die über zwei Körper aus dem Probenmaterial und einen Korundstab 4 an die Probe gedrückt werden. Für die elektrischen Zuleitungen im Ofen wurde Iridiumdraht und für die Temperaturmessung unmittelbar neben der Probe ein PtRh-18-Thermoelement verwendet.

Definierte Sauerstoffpartialdrücke der Gasphase wurden durch Einleiten unterschiedlicher Gasgemische in das Reaktionsrohr über Mischpumpen eingestellt. Dabei wurden Sauerstoffpartialdrücke zwischen 0,2 und 10^{-5} atm mit Hilfe von Luft- und Luft-Stickstoff-Gemischen und Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-5} und 10^{-14} atm mit H_2 - CO_2 -Gemischen unter Ausnutzung des Wassergasgleichgewichts (18) vorgegeben. Bei der Anwendung von H_2 - CO_2 -Gasgemischen muß deren reduzierende Wirkung auf die untersuchten Stoffe CaO , $4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ berücksichtigt werden. Kalziumoxid wird bei $1700^\circ C$ erst unterhalb eines Sauerstoffpartialdruckes von 10^{-22} atm reduziert (19). Unter-

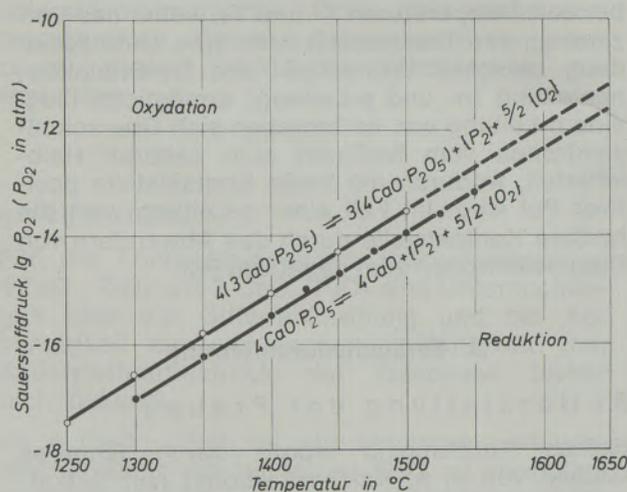


Abb. 3

Die Sauerstoffgleichgewichtsdrücke der Bildung von $3 CaO \cdot P_2O_5$ und $4 CaO \cdot P_2O_5$ bei 1250 bis $1550^\circ C$ nach J. B. Bookey

suchungen der Sauerstoffgleichgewichtsdrücke von $4 CaO \cdot P_2O_5$ und $3 CaO \cdot P_2O_5$ sind von J. B. Bookey (20) bei 1250 bis $1550^\circ C$ über die Reduktion der Kalziumphosphate im Wasserstoffstrom und die Bestimmung des Wassergehaltes im Reaktionsgas durchgeführt worden. Die aus den Ergebnissen berechneten Sauerstoffpartialdrücke sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Diese Gleichgewichtsggeraden wurden bei den Leitfähigkeits-

messungen im Bereich höherer Temperaturen und extrem niedriger Sauerstoffdrücke zur beginnenden Reduktion hin leicht unterschritten. Eine Analyse der verwendeten $CaO \cdot P_2O_5$ -Proben nach der Messung ergab jedoch noch keine merkliche Verringerung des P_2O_5 -Gehalts.

3.3 EMK-Messung an Konzentrationsketten

Mit Hilfe der Sauerstoffkonzentrationskette (I) wurde die Ionenleitfähigkeit eines heterogenen $CaO \cdot 4 CaO \cdot P_2O_5$ -Festelektrolyten (86,4 % CaO , 13,6 % P_2O_5) untersucht:



Die verwendete Meßzelle bestand aus dem durch isostatisches Pressen und Sintern bei $1750^\circ C$ hergestellten, einseitig geschlossenen Elektrolytrohr, einer inneren Wasserdampf-Wasserstoff-Iridium-Elektrode und einer äußeren Luft-PtRh-Bezugselektrode. Der Sauerstoffpartialdruck im Innern des Rohres wurde durch die Einstellung verschiedener H_2O - H_2 -Gaszusammensetzungen verändert. Die in einer früheren Arbeit experimentell mit Hilfe von Zirkonoxidzellen ermittelten Sauerstoffpartialdrücke wurden übernommen (21). Das Elektrolytrohr hatte einen Außendurchmesser von 20 mm, einen Innendurchmesser von 8 mm und eine Länge von 120 mm.

In der Anordnung der Festkörperkonzentrationskette (II) wurden folgende Oxidproben an Luft gegeneinander gemessen:



Von je zwei Mischungen wurden zylindrische Probekörper gepreßt, gesintert und an ihren Stirnseiten plangeschliffen. Zur EMK-Messung wurden jeweils folgende Probenkombinationen in senkrechter Anordnung zusammengestellt:

| Probe I | Probe I | Probe II | Probe II |
|---------|---------|----------|----------|
|---------|---------|----------|----------|

wobei die ausgezogenen Trennstriche PtRh-Kontaktbleche andeuten. Ein leichter Druck mit einem Korundstab ergab einen ausreichenden Meßkontakt. Die Zellspannungen wurden mit einem hochohmigen Digitalvoltmeter registriert. Sämtliche Leitfähigkeits- und EMK-Messungen wurden im Tammanofen in einem Korundschutzrohr und einem einseitig verschlossenen Arbeitsrohr aus Korund oder Zirkonoxid durchgeführt.

3.4 Thermokraftmessungen

Die Thermokräfte der oxidischen Halbleiter wurden in einem elektrischen Widerstandsofen mit thyristorgesteuerter Temperaturregelung gemessen. Die Probe befand sich in senkrechter Anordnung unter leichtem Druck zwischen zwei Rhodiumscheiben mit fest angeschweißten PtRh-18-Thermoelementen (Abb. 4). Die Lötstelle des

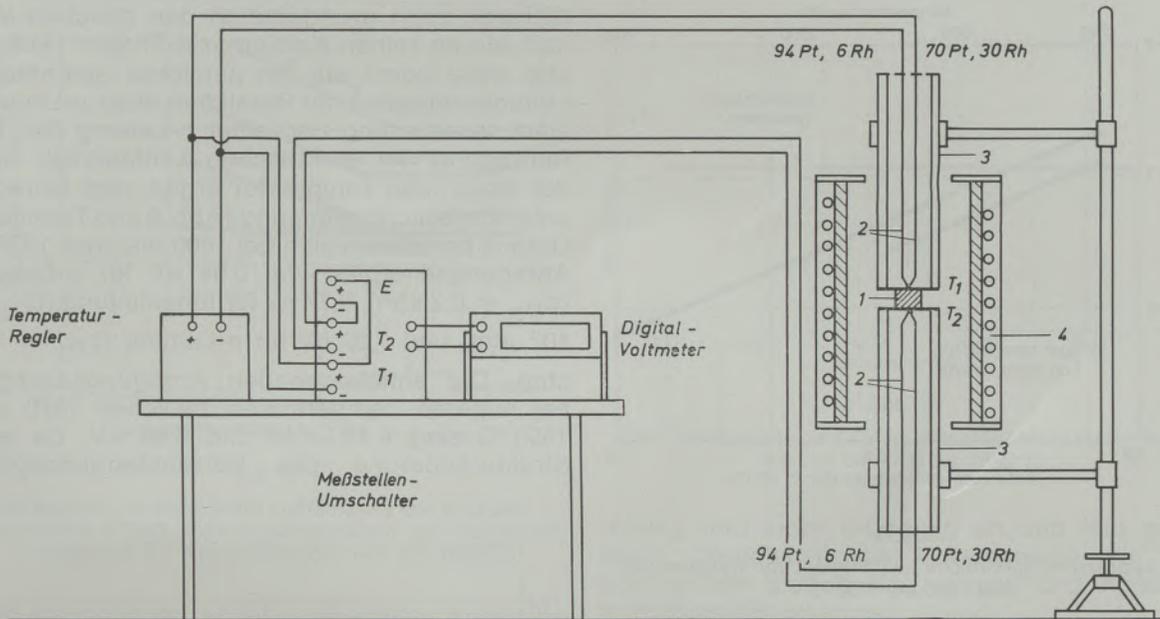


Abb. 4

Schematische Versuchsanordnung zur Messung der Thermospannung
 1) Probe mit Edelmetall-Kontakten, 2) PtRh-Thermoelemente,
 3) Al₂O₃-Rohre, 4) Molybdän-Heizwicklung

oberen Thermoelementes wurde mit Hilfe der Regelung bei konstanter Temperatur gehalten, während die Temperatur der unteren Kontaktstelle durch Verschieben der Probe im Ofen erhöht oder erniedrigt wurde. Die Differenz zwischen oberer und unterer Probertemperatur betrug 20 bis 35 °C. Die Meßwerte wurden bei kurzzeitig abgeschaltetem Heizstrom mit einem Digitalvoltmeter aufgenommen.

4. Meßergebnisse

4.1 Reines Kalziumoxid

In Abb. 5 ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase bei Temperaturen zwischen 1400 und 1700 °C doppellogarithmisch dargestellt. Die Meßergebnisse lassen drei Bereiche unterschiedlichen Leitungsverhaltens erkennen: a) bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2} > 10^{-3}$ atm wird die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Sauerstoffdruck durch einen positiven Exponenten $1/n$ beschrieben; b) im Bereich mittlerer Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10^{-7} und 10^{-3} atm ist die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck; c) bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2} < 10^{-7}$ atm ergibt sich für die Abhängigkeit ein negativer Exponent $-1/n$. Das reine Kalziumoxid wird somit durch die vorliegenden Ergebnisse grundsätzlich als amphoter leitendes Oxid mit Bereichen einer Defekt-elektronenleitung, einer überwiegenden Ionenleitung und einer Überschusselektronenleitung ausgewiesen. Statt der nach Gleichung [2] und

[5] geforderten Exponenten von $\pm 1/6$ werden jedoch experimentell Werte von $\pm 1/7$ bis $\pm 1/15$ erreicht.

Abb. 6 zeigt für reines Kalziumoxid in logarithmischer Darstellung den linearen Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und reziproker Temperatur in Luft. Die bei Frequenzen von 5 und 100 kHz ermittelten Meßwerte weichen nicht wesentlich voneinander ab und ergeben im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1700 °C eine übereinstimmende Anregungsenergie des Leitungsvorganges von 3,3 eV (Tabelle 2).

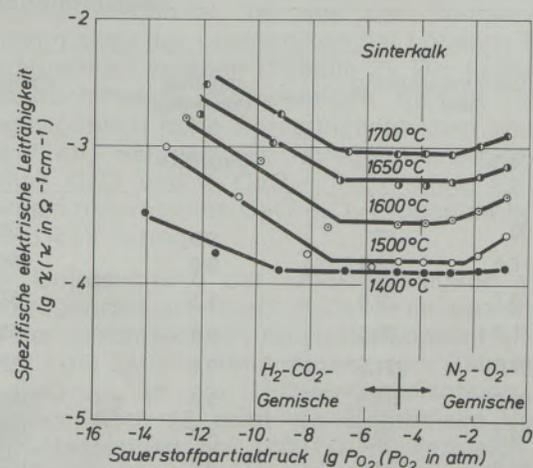


Abb. 5

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von gesintertem Kalziumoxid in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1400 bis 1700 °C

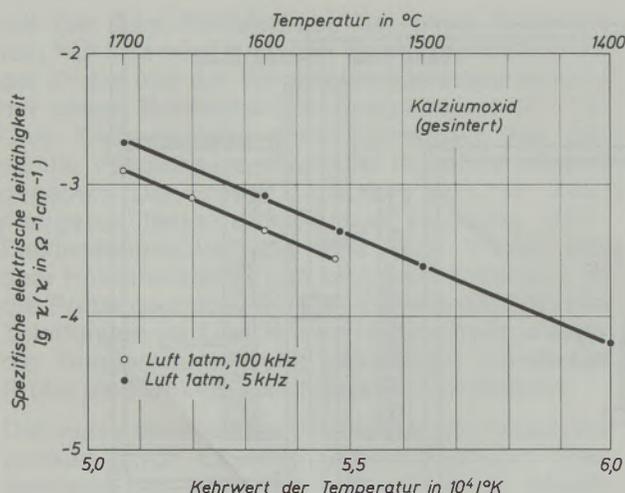


Abb. 6

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumoxid bei 1400 bis 1700 °C

Aufgrund der an Kalziumoxid gemessenen Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit sollte in Luftatmosphäre eine p-Leitung vorliegen. Durch Spannungsmessungen an Kalziumoxid in einer Thermokette, deren heißere Kontaktstelle den negativen Pol bildete, wurde diese Erwartung bestätigt. Abb. 7 zeigt den Temperaturverlauf der Thermokraft an Kalziumoxid in Luft, der durch ein Maximum von 0,9 mV/Grad bei 1400 °C gekennzeichnet ist.

4.2 Kalziumtetraphosphat 4 CaO · P₂O₅

Die an Kalziumtetraphosphat-Proben gemessene Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leit-

fähigkeit zeigt grundsätzlich den gleichen Verlauf wie an reinen Kalziumoxid-Proben (Abb. 8) und weist somit auf ein ähnliches amphoterer Leitungsverhalten mit Bereichen einer p-Leitung, einer Ionenleitung und einer n-Leitung hin. Die Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur ergibt zwei Geraden unterschiedlicher Steigung (Abb. 9 und Tabelle 2). Daraus berechnen sich bei 1400 bis etwa 1570 °C Anregungsenergien von 0,94 eV für p-Leitung ($p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$), 0,77 eV für Ionenleitung ($p_{O_2} = 10^{-5} \text{ atm}$) und 1,32 eV für n-Leitung ($p_{O_2} = 10^{-9} \text{ atm}$). Die entsprechenden Anregungsenergien bei höheren Temperaturen zwischen 1570 und 1650 °C sind 4,11, 4,14 und 6,94 eV. Da eine Strukturänderung des Kalziumtetraphosphats

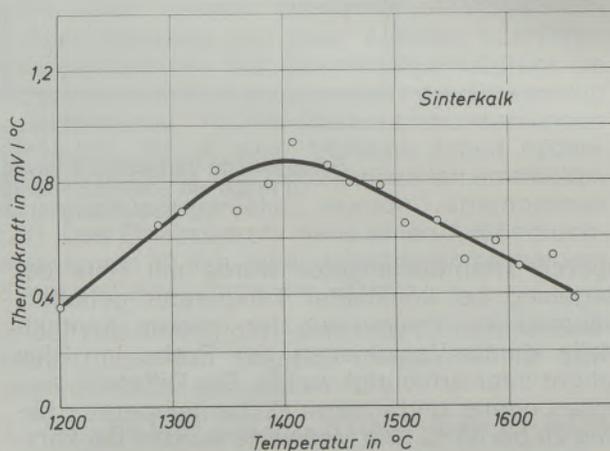


Abb. 7

Die Thermokraft von Sinterkalk an Luft bei 1200 bis 1650 °C

Tabelle 2

Anregungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit von CaO-P₂O₅-Proben verschiedener Zusammensetzung

| Zusammensetzung Gew.-% | | molares Verhältnis CaO/P ₂ O ₅ | Temperaturbereich °C | Anregungsenergie in eV für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke der Gasphase | | |
|------------------------|-------------------------------|---|-------------------------|--|----------------------|----------------------|
| CaO | P ₂ O ₅ | | | 0,21 atm | 10 ⁻⁵ atm | 10 ⁻⁹ atm |
| 100 | — | — | 1600 bis 1700 | 3,30 | 3,96 | 3,30 |
| 77,8 | 22,2 | 9,0 | 1550 bis 1650 | 2,98 | 3,83 | 3,12 |
| 73,7 | 26,3 | 7,1 | 1570 bis 1650 | 6,60 | 6,40 | 5,02 |
| 71,7 | 28,3 | 6,5 | 1550 bis 1650 | 3,13 | 3,05 | 3,13 |
| 68,5 | 31,5 | 5,5 | 1570 bis 1650 | 7,10 | — | — |
| 66,2 | 33,8 | 5,0 | 1550 bis 1650 | 1,98 | — | — |
| 64,8 | 35,2 | 4,7 | 1550 bis 1650 | 6,53 | 5,83 | 6,77 |
| 61,2 | 38,8 | 4,0 | 1570 bis 1650 | 4,11 | 4,14 | 6,94 |
| — | — | — | 1400 bis 1570 | 0,94 | 0,77 | 1,32 |
| 53,5 | 46,7 | 2,9 | 1450 bis 1650 | 1,20 | 1,20 | 1,20 |
| — | — | — | 1150 bis 1430 | 3,60 | 3,60 | 3,60 |

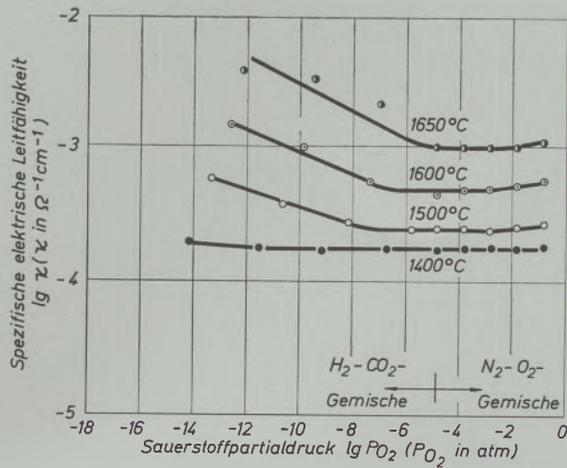


Abb. 8

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1400 bis 1650 °C

nicht bekannt ist, könnte die starke Änderung der Anregungsenergie bei einer Temperatur um 1570 °C als ein Übergang von einer Fremdfehlordnung in eine Eigenfehlordnung gedeutet werden.

Die Thermokraft des Kalziumtetrphosphats an Luft besitzt ein positives Vorzeichen, welches den Befund einer Defektelektronenleitung bestätigt. Sie ist zwischen 1200 und 1650 °C temperaturunabhängig und beträgt 0,6 mV/Grad (Abb. 10).

4.3 Heterogene $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gemenge

Die Zusammensetzung der untersuchten heterogenen $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben ist Tabelle 3 zu entnehmen. Der Verlauf der Leitfähigkeit-Sauerstoffdruck-Isothermen dieser Proben zeigt ebenfalls Bereiche einer p-Leitung, einer Ionen-

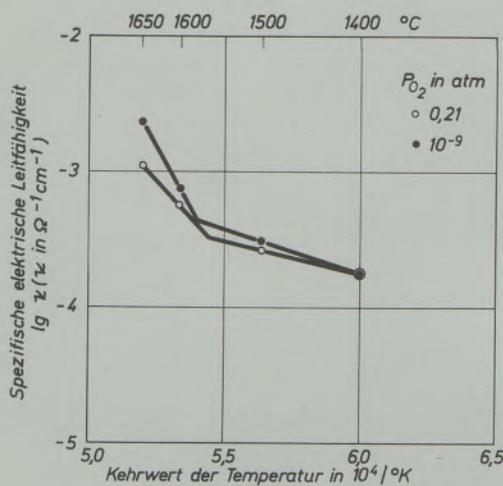


Abb. 9

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken der Atmosphäre

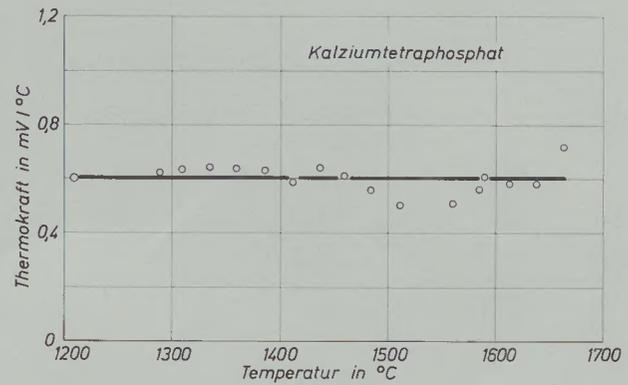


Abb. 10

Die Thermokraft von Kalziumtetrphosphat $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ an Luft bei 1200 bis 1650 °C

leitung und einer n-Leitung an und läßt somit keine grundsätzlichen Unterschiede zu den homogenen Stoffen Kalziumoxid und Kalziumtetrphosphat erkennen.

Die elektrische Leitfähigkeit von reinem CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ist annähernd gleich groß, z. B. etwa $10^{-3} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1650 °C an Luft, und läßt folglich keine wesentliche Änderung der Leitfähigkeit für Proben im heterogenen Konzentrationsbereich zwischen CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ erwarten. Tatsächlich durchlaufen die Leitfähigkeitsisothermen in diesem Bereich jedoch eine Reihe deutlich ausgeprägter Maxima und Minima (Abb. 11). Die das Leitfähigkeitsniveau von CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bis zu $1^{1/2}$ Zehnerpotenzen übersteigenden Maximalwerte sind etwa den molaren Zusammensetzungen $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $5,5 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $4,7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ zuzuordnen. Auf das in einer früheren Arbeit (5) ermittelte Leitfähigkeitsmaximum der Zusammensetzung $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ wurde bereits hingewiesen. Daß bei den angegebenen Probenzusammensetzungen eine Änderung des Leitungsverhaltens und damit möglicherweise auch der Kalziumphosphatstruktur stattfindet, ist aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen zu ersehen (Tabelle 2). Die Leitfähigkeitshöchstwerte aufweisenden Proben haben ungewöhnlich hohe Anregungsenergien von 6,5 bis 7 eV, während die Anregungsenergien für reines CaO und $4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie für die übrigen heterogenen $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben zwischen 2 und 4 eV betragen.

Zur Untersuchung der Ionenleitfähigkeit eines heterogenen $\text{CaO} - 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gemenges wurde an der beschriebenen Sauerstoffkonzentrationskette I die EMK in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ -Gasmischung gemessen. Abb. 12 zeigt die Ergebnisse dieser EMK-Messungen bei 1400 °C im Vergleich mit den Ergebnissen für das sauerstoffionenleitende $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ -Mischoxid. Die EMK folgt bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{O_2}^{\text{H}_2\text{O}}, p_{O_2}^{\text{H}_2}$ zwischen 10^{-13} und 10^{-9} atm einer linearen Beziehung, aus deren

Tabelle 3
Zusammensetzung der untersuchten CaO-P₂O₅-Mischungen

| Probe Nr. | Zusammensetzung | | nach dem Zustandsschaubild existierende Phasen *) |
|-----------|-------------------|---------------------------------|--|
| | % CaO | % P ₂ O ₅ | |
| 1 | Kalziumoxid p. a. | | CaO |
| 2 | 90,4 | 9,6 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 3 | 81,0 | 19,0 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 4 | 77,8 | 22,2 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 5 | 75,7 | 24,3 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 6 | 73,7 | 26,3 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 7 | 73,0 | 27,0 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 8 | 71,7 | 28,3 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 9 | 70,4 | 29,6 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 9a | 68,5 | 31,5 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 9b | 66,2 | 33,8 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 10 | 64,8 | 35,2 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 11 | 63,1 | 36,9 | CaO + 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 12 | 61,2 | 38,8 | 4 CaO · P ₂ O ₅ |
| 13 | 57,5 | 42,5 | 4 CaO · P ₂ O ₅ + 3 CaO · P ₂ O ₅ |
| 14 | 54,2 | 45,8 | 3 CaO · P ₂ O ₅ mit P ₂ O ₅ -Überschuß |

*) Zustandsschaubild nach G. Trömel, W. Fix (3) und J. H. Welch, W. Gutt (4)

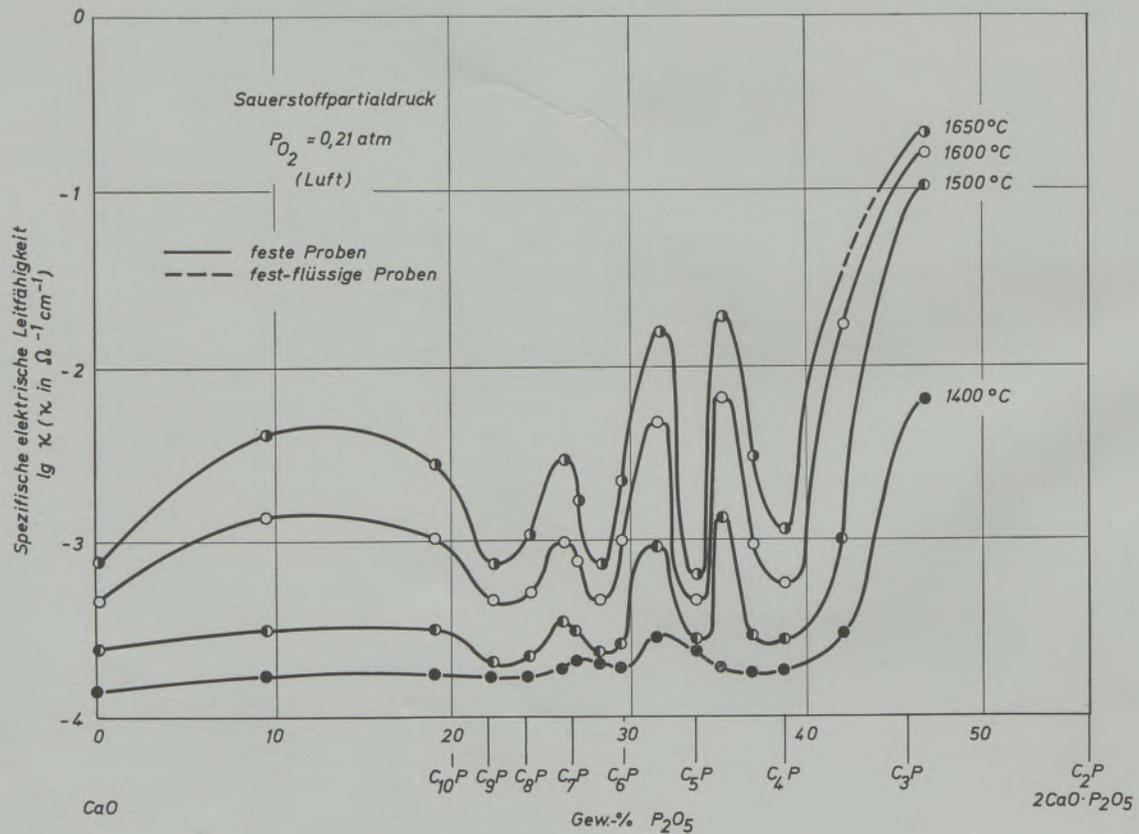


Abb. 11

Isothermen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im System CaO — 3 CaO · P₂O₅

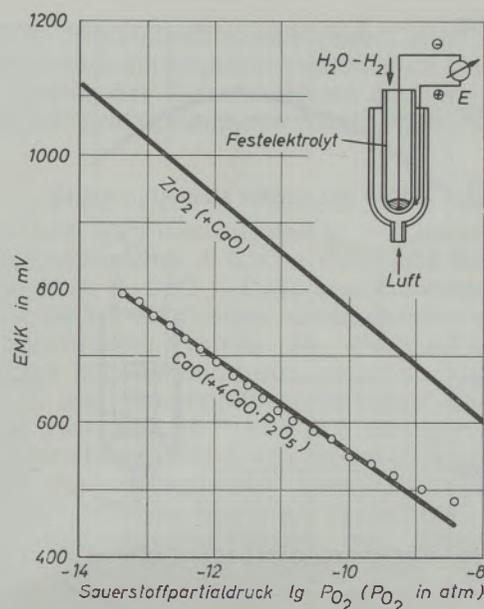


Abb. 12

Die EMK der Sauerstoffkonzentrationskette PtRh-Luft // CaO + 4 CaO · P₂O₅ // H₂O, H₂ — Ir in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im H₂O — H₂ — Gas bei 1400 °C (Festelektrolyt: 86,4 % CaO, 13,6 % P₂O₅)

Steigungsmaß sich eine Ladungszahl $n = 5,5$ berechnen läßt. Die eindeutige Zuordnung der gemessenen Zellspannungen und der eingestellten Sauerstoffpartialdrücke läßt auf eine überwiegende Ionenleitfähigkeit des heterogenen Oxidgemenges, vermutlich der Phase CaO, bei 1400 °C schließen, auch wenn die für eine vollständige Ionenleitung geforderte Ladungszahl $n = 4$ sowie die nach Gleichung [9] für $t_{\text{Ion}} = 1$

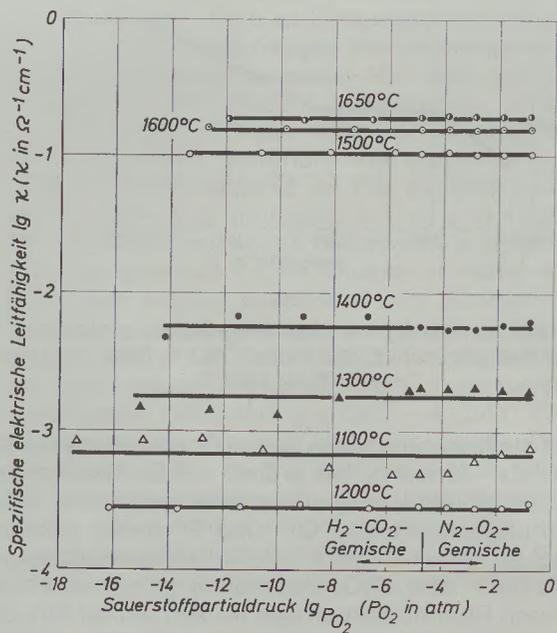


Abb. 13

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von 3 CaO · P₂O₅ mit P₂O₅-Überschuß in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bei 1100 bis 1650 °C

berechenbaren Zellspannungen in der verwendeten Meßanordnung nicht erreicht wurden. Frühere Messungen an einer Phosphor-Sauerstoff-Konzentrationskette mit Hilfe eines CaO · 4 CaO · P₂O₅-Festelektrolyten der gleichen Zusammensetzung ergaben die für eine überwiegende Ionenleitung zu erwartenden EMK-Werte (17).

4.4 Kalziumtriphosphat 3 CaO · P₂O₅

Eine Sonderstellung im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus nimmt die 3 CaO · P₂O₅-Mischphase mit P₂O₅-Überschuß ein. Ihre elektrische Leitfähigkeit von 0,2 Ohm⁻¹cm⁻¹ bei 1650 °C übersteigt die des

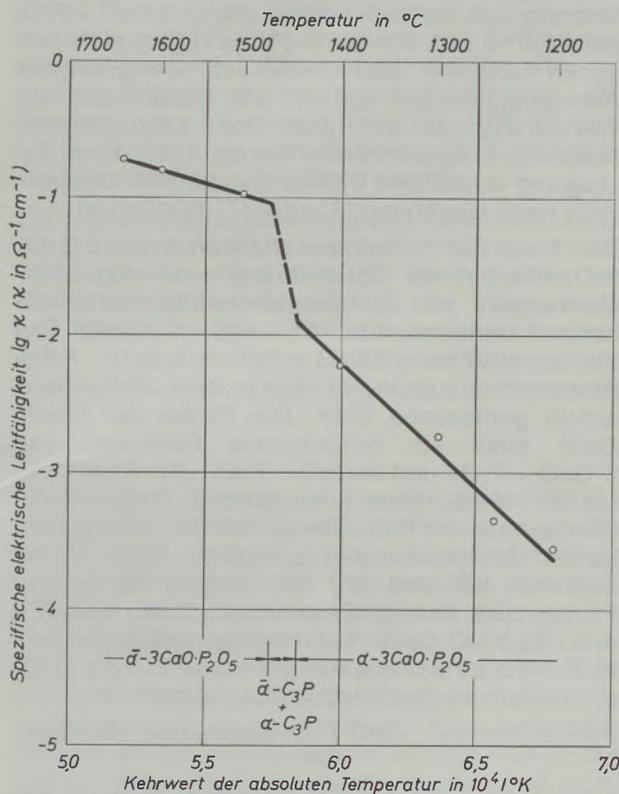


Abb. 14

Temperaturverlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Kalziumtriphosphat 3 CaO · P₂O₅ mit P₂O₅-Überschuß (53,3 % CaO / 46,7 % P₂O₅) bei Sauerstoffpartialdrücken der Atmosphäre von 0,21 bis 10⁻¹² atm und Temperaturen von 1200 bis 1650 °C

Kalziumtetraphosphats und auch des Kalziumoxids um etwa 2 Zehnerpotenzen (Abb. 11) und erreicht die des stabilisierten Zirkonoxides. Abb. 13 gibt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei Temperaturen zwischen 1100 und 1650 °C wieder. Die Unabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase zeigt eine vorherrschende Ionenleitfähigkeit in weiten Grenzen des Sauerstoffdrucks an.

Für eine Temperatur von 1650 °C wird bei $p_{O_2} = 10^{-12}$ atm noch keine n-Leitung, bei $p_{O_2} =$

0,21 atm noch keine p-Leitung festgestellt. Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Kalziumtriphosphats beim Überschreiten einer Temperatur von etwa 1150 °C ist durch eine sprunghafte Leitfähigkeitserniedrigung gekennzeichnet, die jedoch wegen ihres langsamen Ablaufs nur bei ausreichenden Haltezeiten zu erfassen ist.

In Abb. 14 ist die elektrische Leitfähigkeit der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase über der reziproken Temperatur dargestellt. Zusätzlich sind über der Temperaturkoordinate die Zustandsbereiche der einzelnen Phasen angegeben. Für die α -Phase errechnet sich zwischen 1150 und 1430 °C eine Anregungsenergie von 3,6 eV. Eine sprunghafte Leitfähigkeitserhöhung tritt in dem schmalen heterogenen Bereich von α - und α' - $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ um 1450 °C auf. Für die α -Phase ergibt sich zwischen 1450 und 1650 °C eine sehr viel geringere Anregungsenergie von 1,2 eV. Diese kann der Wanderung von Ca^{2+} -Ionen über Kalziumionenleerstellen zugeschrieben werden (22), deren Erzeugung durch den Einbau von überschüssigem P_2O_5 nach Gleichung [6] oder [7] möglich ist.

Eine hohe Ca^{2+} -Ionenbeweglichkeit in der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase läßt sich auch aus den EMK-Messungen an der Festkörperkonzentrationskette II herleiten. Abb. 15 zeigt im oberen Teil die bei 1000 bis 1500 °C an einer $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Probenkombination mit CaO- bzw. P_2O_5 -Überschuß gemessene EMK. Die Probe der linken Seite stellt ein heterogenes Gemenge von $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, die Probe der rechten Seite eine homogene $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase mit P_2O_5 -Überschuß dar. Die gemessenen Zellspannungen erreichen hohe Werte zwischen 500 und 620 mV, obwohl die beiden Proben sich in ihrer Zusammensetzung von 57,9 und 53,3 % CaO nur wenig unterscheiden. K. S c h w e r d t f e g e r und H. - J. E n g e l l (7) ermittelten an der Sauerstoffbildungskette

Pt-P-Schmelze || $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Schmelze || O_2 (Gas), Pt

ähnlich hohe Potentialänderungen, wenn in der Kette die an $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ gesättigte Phosphatschmelze mit CaO-Überschuß bei gleichem Sättigungszustand gegen eine Phosphatschmelze mit P_2O_5 -Überschuß ausgetauscht wurde. Der Minuspol der hier untersuchten Festkörperkette befand sich auf der Seite des CaO-Überschusses. Daraus können für die Beweglichkeiten der einzelnen Ionenarten folgende Überlegungen abgeleitet werden: Eine vorherrschende Beweglichkeit von P^{5+} -Ionen in Richtung zur CaO-reichen Probe und von O^{2-} -Ionen in Richtung zur P_2O_5 -reichen Probe ist aufgrund der beobachteten Polung auszuschließen. Im Sinne der ermittelten Polung würde dagegen eine Wanderung von Ca^{2+} -Ionen verlaufen (ein Transport komplexer PO_4^{3-} -Ionen zur CaO-reichen Probe hin ist unwahrscheinlich). Die Polung der Kette bestätigt so-

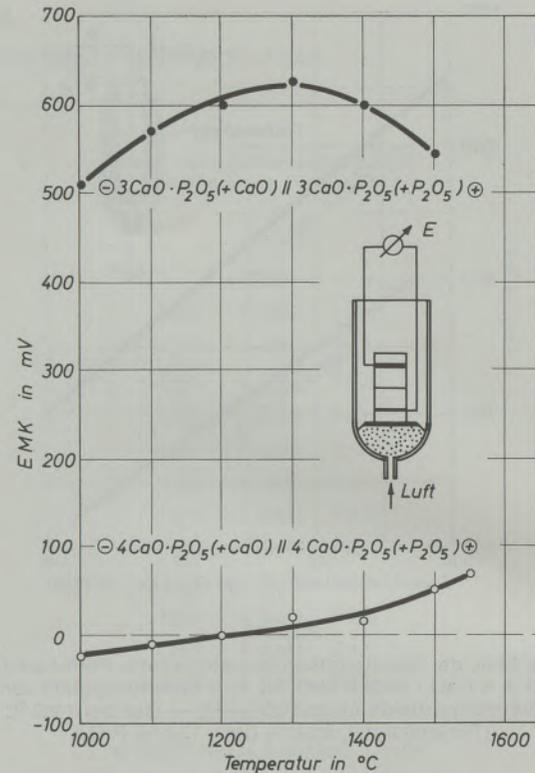


Abb. 15

Die EMK von $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ - Konzentrationsketten bei 1000 bis 1550 °C

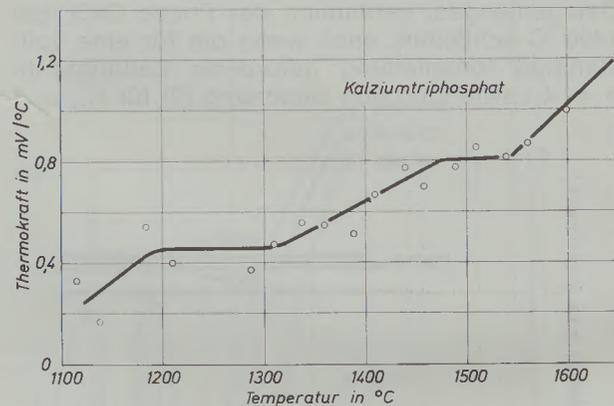


Abb. 16

Die Thermokraft von Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit P_2O_5 -Überschuß (53,3 % CaO, 46,7 % P_2O_5) an Luft bei 1100 bis 1650 °C

mit die Annahme eines hohen Überförungsanteils der Ca^{2+} -Ionen in der $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase. Daneben sind vergleichsweise geringere Überförungsanteile von O^{2-} - und P^{5+} -Ionen möglich. Die an einer $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Probenkombination mit CaO- bzw. P_2O_5 -Überschuß gemessenen geringen Spannungsbeträge weisen darauf hin, daß im Kalziumtetraphosphat an Luft der elektronische Leitungsanteil überwiegt (Abb. 15, unterer Teil).

Die $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Mischphase zeigt an Luft eine

positive Thermokraft entsprechend einer heißen Kontaktstelle mit negativem Vorzeichen (Abb. 16). Der Anstieg der Thermokraft mit der Temperatur ist durch zwei sprunghafte Änderungen gekenn-

zeichnet, die den $\beta \rightarrow \alpha$ - und $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ -Phasenumwandlungen zugeschrieben werden können und auf unterschiedliche Entropieterme des β -, α - und $\bar{\alpha}$ -Kalziumtriphosphats hinweisen.

Zusammenfassung

An reinem Kalziumoxid, den Verbindungen Kalziumtetraphosphat $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ sowie heterogenen $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, wurde die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 1400 und 1650 °C und Sauerstoffpartialdrücken der Gasphase zwischen 10^{-14} und 0,2 atm gemessen. Kalziumoxid und Kalziumtetraphosphat sind aufgrund der vorliegenden Untersuchungen als amphoter leitende Stoffe zu bezeichnen, die je nach dem Sauerstoffdruck der Atmosphäre einen Sauerstoffüberschuß, eine stöchiometrische Zusammensetzung oder einen Metallüberschuß aufweisen und damit p-leitend, ionenleitend oder n-leitend werden können. Das gleiche Leitungsverhalten zeigen auch heterogene $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Proben. EMK-Messungen an einer Sauerstoffkonzentrationskette mit einem heterogenen $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Festelektrolyten bei 1400 °C lassen auf eine überwiegende Ionenleitung in diesem Oxidgemenge schließen.

Eine Ausnahmestellung gegenüber den anderen Proben im System $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ nimmt das Kalziumtriphosphat $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ein. Es erreicht eine

ungewöhnlich hohe elektrische Leitfähigkeit ($0,2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 1650 °C), die in weiten Grenzen unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase ist und somit auf eine überwiegende Ionenleitfähigkeit hindeutet. Daß im Kalziumtriphosphat eine Ca^{2+} -Ionenbeweglichkeit vorliegt, läßt sich aus EMK-Messungen an einer Festkörperkonzentrationskette $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{CaO}) \parallel 3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{P}_2\text{O}_5)$ herleiten, deren Minuspol auf der Seite des CaO -Überschusses lag. Ein Transport von Kalziumionen durch das $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Gitter könnte über Kalziumionenleerstellen stattfinden, die durch den Einbau von überschüssigem P_2O_5 erzeugt werden. Die ermittelte Anregungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit von 1,2 eV bei 1450 bis 1650 °C kann einer Wanderung von Kalzium über Kalziumionenleerstellen zugeordnet werden.

Die Defektelektronenleitung von Kalziumoxid und Kalziumtetraphosphat an Luft wird durch das Vorzeichen der gemessenen Thermokräfte bestätigt. Im Temperaturverlauf der Thermokraft des ionenleitenden Kalziumtriphosphats werden die $\beta \rightarrow \alpha$ - und $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ -Phasenumwandlungen durch sprunghafte Änderungen des Anstiegs angezeigt.

Summary

The electrical conductivity has been measured in CaO , $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ and mixtures of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ at temperatures between 1400 and 1650 °C and oxygen partial pressures of the gas atmosphere between 10^{-14} and 0,2 atm. The result of the present investigation is that CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ may be classified as amphoteric oxide materials the electrical properties of which depend on the oxygen partial pressure of the gas atmosphere. CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ may have an excess of oxygen, a stoichiometric composition or an excess of metal and thus exhibit p-type, ionic or n-type conduction. The mechanism of conduction of heterogeneous compositions of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ is similar. From EMF measurements at 1400 °C in an oxygen concentration cell bearing a $\text{CaO} - 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ solid electrolyte a prevailing ionic conductivity can be concluded in this heterogeneous oxide. Electrical properties of calciumtriphosphate $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ with P_2O_5 in excess differ from those of the materials mentioned before. Its high conductivity of $0,2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ is independent on

the oxygen pressure of the gas phase in the range of 10^{-12} and 0,2 atm, indicating a predominant ionic conductivity. In calciumtriphosphate a high mobility of Ca^{2+} ions can be assumed, because EMF measurements performed on the concentration cell $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{CaO}) \parallel 3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+ \text{P}_2\text{O}_5)$ led to a minus polarity in the half cell with CaO in excess. Ca^{2+} ions should be able to migrate through calcium ion vacancies, created by the introduction of excess P_2O_5 to the lattice. The activation energy of electrical conductivity of 1,2 eV determined for temperatures between 1470 and 1650 °C may be attributed to the migration of calcium ions through calcium ion vacancies.

An electron hole conductivity of CaO and $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ can also be stated by the polarity of thermoelectric power measured in air atmosphere. A plot of the thermoelectric power of $3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ against temperature exhibits two sharp changes of slope, indicating the $\beta \rightarrow \alpha$ and $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$ phase transformations of this oxide compound.

Résumé

On a mesuré la conductibilité électrique de l'oxyde de calcium pur, du phosphate tétracalcique $4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ et du phosphate tricalcique

$3 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, ainsi que d'échantillons hétérogènes de $\text{CaO} \cdot 4 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ de différentes compositions, à des températures comprises

entre 1400 et 1650 °C et sous des pressions partielles d'oxygène de la phase gazeuse comprises entre 10^{-14} et 0,2 at. D'après ces essais, l'oxyde de calcium et le phosphate tétracalcique doivent être considérés comme des substances à conductibilité amphotère qui, selon la pression d'oxygène de l'atmosphère, présentent un excès d'oxygène, une composition stoechiométrique ou un excès métallique et peuvent ainsi être doués d'une conductibilité-p, d'une conductibilité ionique ou d'une conductibilité-n. Les échantillons hétérogènes de $\text{CaO} \cdot 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ont le même comportement de conductibilité. Des mesures de la f. e. m. effectués sur une chaîne de concentration d'oxygène avec un électrolyte solide hétérogène de $\text{CaO} \cdot 4 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, à 1400 °C, permettent de conclure à une conductibilité ionique dans ce mélange d'oxydes.

Le phosphate tricalcique $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ occupe une position spéciale par rapport aux autres échantillons du système $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Il atteint une conductibilité électrique remarquablement élevée ($0,2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 1650 °C) qui est indépendante, dans de larges limites, de la pression partielle d'oxygène de la phase gazeuse, ce qui

indique que la conductibilité ionique prédomine. On peut conclure qu'il existe, dans le phosphate tricalcique, une mobilité ionique de Ca^{2+} , d'après les mesures de la f. e. m. effectuées sur une chaîne de concentration de corps solide $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+\text{CaO}) \parallel 3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 (+\text{P}_2\text{O}_5)$ dont le pôle moins était situé du côté de l'excès de CaO. Un transport d'ions calcium par le réseau de $3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ pouvait avoir lieu par l'intermédiaire des lacunes d'ions calcium formées par insertion d'un excès de P_2O_5 . L'énergie d'activation de la conductibilité électrique, dont la valeur est de 1,2 eV entre 1450 et 1650 °C, peut être attribuée à une migration de calcium dans les lacunes d'ions calcium.

La conductibilité électronique des défauts de l'oxyde de calcium et du phosphate tétracalcique dans l'air, est confirmée par le signe précédant des forces thermiques mesurées.

Sur la courbe de variation, en fonction de la température, de la force thermique du phosphate tricalcique à conductibilité ionique, les transformations de phases $\beta \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \bar{\alpha}$, sont marquées par des variations par sauts de la pente d'accroissement de la courbe.

Literaturverzeichnis

- Fischer, W. A., u. A. Hoffmann; *Eisenhüttenwes.* **35** (1964), S. 37—38.
- Narita, K.; *Tetsu-to-Hagané* **52** (1966), S. 62—111.
- Trömel, G., u. W. Fix; *Arch. Eisenhüttenwes.* **32** (1961), S. 209—212.
- Welch, J. H., u. W. Gutt; *J. Chem. Soc.* (1961), S. 4442—4444.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **37** (1966), S. 963—970.
- Hauffe, K.; In: „Reaktionen in und an festen Stoffen“, 2. Aufl., Springer 1966.
- Schwerdtfeger, K., u. H.-J. Engell; *Arch. Eisenhüttenwes.* **34** (1963), S. 647—652.
- Wagner, C.; *Z. phys. Chem. B.* **21** (1933), S. 25—47.
- Hund, F.; *Z. phys. Chem.* **199** (1952), S. 142—151.
- Pluschkeil, W., u. H.-J. Engell; *Ber. Dt. Keram. Ges.* **45** (1968), S. 388—394.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **40** (1969), S. 707—716.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **40** (1969), S. 837—841.
- Fischer, W. A., u. G. Lorenz; *Arch. Eisenhüttenwes.* **28** (1957), S. 497—503, und *Z. phys. Chem. NF* **18** (1958), S. 265 u. 308.
- Fischer, W. A., u. A. Hoffmann; *Arch. Eisenhüttenwes.* **26** (1955), S. 63—70.
- Fischer, W. A., u. R. Schäfer; *Arch. Eisenhüttenwes.* **24** (1953), S. 105—111.
- Trömel, G., u. W. Oelsen; *Arch. Eisenhüttenwes.* **23** (1952), S. 17—20.
- Fischer, W. A., D. Janke u. H.-J. Engell; *Arch. Eisenhüttenwes.* **37** (1966), S. 853—862.
- Muan, A., u. E. F. Osborn; In: „Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking“. AISI, Addison-Wesley Publ. Comp., Inc., Reading, Mass., 1965, S. 48—49.
- Richardson, F. D., u. J. H. E. Jeffes; *J. Iron Steel Inst.* **160** (1948), S. 261—270.
- Bookey, J. B.; *J. Iron Steel Inst.* **172** (1952), S. 61—66.
- Fischer, W. A., u. D. Janke; *Arch. Eisenhüttenwes.* **39** (1968), S. 89—99.
- Kingery, W. D.; In: „Diffusion in Oxides“, Conference on Kinetics of High-Temperature Processes, M. I. T. Press and Wiley N. Y., 1959, S. 37.