

## Elektrische Leitfähigkeitsänderungen bei der Festkörperreaktion

IRENA OKOŃSKA-KOZŁOWSKA

*Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, 40-007 Katowice, ul. Uniwersytecka 4, Poland*

Received June 21, 1978; in revised form January 31, 1979

The equation describing changes in the electric conductivity (measured by the dc method) of a mixture of powdered reactants undergoing solid state reactions which fulfill some assumptions was derived. The equation depicts the temperature dependence of the specific electric conductivity at a linear increase of temperature as a function of electric conductivities of reagents and the reaction product (which also depend on temperature), as well as kinetic parameters. The following assumptions were made: statistically distributed close-packed ball-shaped identical grains are flattened in places of contact, and the reaction proceeds without intermediate products, by the mechanism of counterdiffusion through the product layer. Changes in the electric resistivity of grains on increasing the thickness of the product layer were considered. The specific electrical conductivity of the system grains was given. The effect of the process on additional defecting of the product layer was taken into consideration.

### I. Einleitung

Viele Prozesse die in Festkörpern stattfinden haben einen grossen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Auch bei der Festkörperreaktion wurden charakteristische Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt (1-18). Bielański, Deren, Haber und Mitarbeiter haben als Erste elektrische Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Spinellbildungsreaktion angewandt (1-7). Es wurde festgestellt, dass das eine sehr empfindliche Methode ist, die ermöglicht die Diffusionsvorgänge an den Kristallitoberflächen und die Bildung von Oberflächenschichten bei der Festkörperreaktion nachweisen (4-7). In oxidischen Systemen, haben auf die Leitfähigkeitsänderungen mehrere, verschiedene Prozesse Einfluss die, die Interpretation erschweren (6).

Lutz hat festgestellt dass die in den bei zeitlinearer Aufheizung aufgenommenen  $\sigma$  vs  $T$ -Kurven (bei der Thiospinellbildung) enthaltenen Leitfähigkeitsmaxima und-

minima mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben werden (11). Aus röntgenographischen Untersuchungen folgt, dass der am Kurvenmaximum oder-minimum erreichte Umsatz, unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit den gleichen Wert besitzt (12). Aus den Bildungsuntersuchungen an Thio- und Selenochromspinellen geht hervor dass eine Abhängigkeit zwischen dem Umsatz und der elektrischen Leitfähigkeit existiert (9, 11, 12, 15-17). Ein theoretischer Ansatz über das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit im Verlauf einer Festkörperreaktion existiert bis jetzt nicht.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell der elektrischen Leitfähigkeitsänderung (bei Verwendung von Gleichstrom) beim Verlauf einer Festkörperreaktion (bei angegebenen Annahmen) vorgestellt.

### II. Modell

Wir nehmen an:

1. die Reagenzkörner, haben in Berüh-

zungspunkten eine Form gleicher, verflachener Kugeln  $R_A = R_B$ , welcher Formen sich im ganzen Prozess nicht ändern.

2. statistische Körnerverteilung

3. die Reaktion verläuft zwischen Reagenskörnern im Gegendiffusionsprozess (Abb. 1).

Wir berechnen die Kugelauffindungswahrscheinlichkeit  $A$  und  $B$ . Wenn die Kugelgesamtzahl in der Volumeneinheit gleich  $N$  ist und die Zahl der Kugeln  $A - n_A$  und der Kugeln  $B - n_B$ , dann gilt:

$$n_A + n_B = N. \quad (1)$$

Bestimmen wir<sup>1</sup>

$$b = \frac{n_A}{n_B}, \quad (2)$$

dann gilt:

$$n_B = \frac{N}{1+b}, \quad (3)$$

und analog

$$n_A = \frac{bN}{1+b}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Wenn die Reaktanden  $A$  und  $B$  nach der Gleichung  $sA + tB = A_sB_t$  reagieren und die Mischung stochiometrisch ist, dann gilt:  $b = sv_A/tv_B$ , wo:  $v_A, v_B$  — Molvolumine der Reaktanden  $A$  und  $B$ .

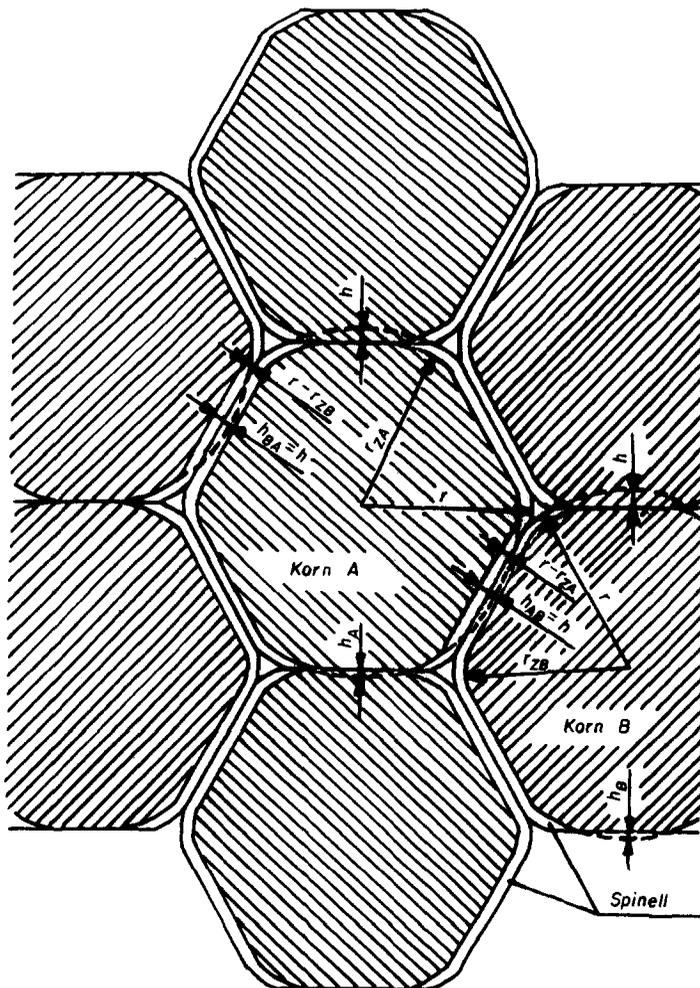


ABB. 1. Körnerverteilung.

Die Auffindungswahrscheinlichkeit der Kugel *A* ist:

$$p_A = \frac{n_A}{N} = \frac{b}{1+b}, \quad (5)$$

analog

$$p_B = \frac{n_B}{N} = \frac{1}{1+b}. \quad (6)$$

Nehmen wir an, dass in einem zufälligen Kugelpaar die Art einer auf die Art der zweiten Kugel (unabhängige Ereignisse) keinen Einfluss hat, dann ist die Auffindungswahrscheinlichkeit des Paares *AB* gleich:

$$p_{AB} = p_A \cdot p_B = \frac{b}{(1+b)^2}, \quad (7)$$

des Paares *BA*:

$$p_{BA} = p_B \cdot p_A = \frac{b}{(1+b)^2},$$

ähnlich für das Paar *AA*:

$$p_{AA} = \frac{b^2}{(1+b)^2}, \quad (8)$$

und für das Paar *BB*:

$$p_{BB} = \frac{1}{(1+b)^2}. \quad (9)$$

In einer Schicht befinden sich  $N^{2/3}$  Kugeln. Dadurch dass nur die angesetzte elektrische Feldrichtung ausgezeichnet ist, ist die Senkrechtebene zu dieser äquipotentiell. Zwischen Körnern in der Schicht existiert kein Stromfluss.

Zwischen zwei Schichten ist mittelmässig eine Kugel im Kontakt mit *I* Kugeln von der benachbarten Schicht. Zwischen zwei Schichten haben wir also  $IN^{2/3}$  Kontakte (z.B. für die dichteste Packung  $I=3$ ). Daraus folgt:

$$IN^{2/3} \cdot p_{AB} = \frac{IN^{2/3}b}{(1+b)^2}$$

Kugelkontakte *A* mit *B*, (10)

$$IN^{2/3} \cdot p_{AA} = \frac{IN^{2/3}b^2}{(1+b)^2}$$

Kugelkontakte *A* mit *A*, (11)

$$IN^{2/3} \cdot p_{BB} = \frac{IN^{2/3}}{(1+b)^2}$$

Kugelkontakte *B* mit *B*, (12)

$$IN^{2/3} \cdot p_{BA} = \frac{IN^{2/3}b}{(1+b)^2}$$

Kugelkontakte *B* mit *A*. (13)

Wenn die Widerstände zwischen Körnern: *AA* –  $r_A$ , *BB* –  $r_B$ , *AB* und *BA* –  $r_{AB}$  sind und der Resultierende Körnerparallelgeschaltete Widerstand zwischen zwei benachbarten Schichten  $r_W$  ist, dann<sup>2</sup>:

$$\frac{1}{r_W} = \frac{IN^{2/3}}{(1+b)^2} \left( \frac{1}{r_B} + \frac{2b}{r_{AB}} + \frac{b^2}{r_A} \right). \quad (14)$$

In einer würfelförmigen Volumeneinheit sind  $N^{1/3}$  solche Schichten. Ihr Widerstand, das heisst der spezifische Widerstand  $\rho$  (Reihenschaltung zwischen  $N^{1/3}$  Schichtenwiderständen) ist:

$$\rho = N^{1/3} r_W.$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist:

$$\sigma_{(\alpha, T)} = \frac{1}{N^{1/3} \cdot r_W}.$$

Durch Einsetzung (14) haben wir:

$$\sigma_{(\alpha, T)} = \frac{IN^{1/3}}{(1+b)^2} \left( \frac{1}{r_B} + \frac{2b}{r_{AB}} + \frac{b^2}{r_A} \right). \quad (15)$$

Wir betrachten ein Korn (Abb. 1).

Als Resultat der Reaktion bildet sich auf der ganzen Kornoberfläche (mit Ausnahme der Kontaktoberflächen mit Körnern der gleichen Ausgangssubstanzen) eine gleichmässig dicke Spinellschicht. Der Umset-

<sup>2</sup> Grössen  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_{AB}$ ,  $r_W$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$  usw. sind von vielen Parametern abhängig, von welchen der Umsetzungsgrad- $\alpha$  und die Temperatur- $T$  die bedeutungsvollsten sind. Aus Rücksicht auf die Übersichtlichkeit der Gleichungen wurden an vielen Stellen dieser Arbeit die Abhängigkeiten bei den Variablen entfernt.

zungsgrad ist gleich:

$$\alpha = \frac{V_{SA} + V_{SB}}{V_A + V_B}, \quad (16)$$

wobei

$V_{SA}, V_{SB}$  Spinellgesamtvolumen  
entsprechend auf Körnern  
 $A$  oder  $B$  der  
Ausgangssubstanzen verteilt  
 $V_A, V_B$  Körnergesamtvolumen der  
Ausgangssubstanzen

In Übereinstimmung mit Annahmen:

$$V_A = n_A \cdot V_0 = \frac{bN}{1+b} \cdot V_0.$$

Wenn die Molvolumina  $v_A + v_B \approx v_S$  sind beispielsweise für  $ZnSe$  ( $26,6 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ) +  $Cr_2Se_3$  ( $61,0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ )  $\approx ZnCr_2Se_4$  ( $87,2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ) und wir annehmen, dass das Kornvolumen während der Reaktion sich nicht ändert, dann bildet sich auf dem Korn  $A$  das gleiche Spinellvolumen ( $V_S$ ) wie auf  $B$  und

$$\alpha = \frac{V_S}{V_0}.$$

Wenn das Volumen des nicht umgesetztes Körnerteils  $V_Z$  ist, dann gilt:

$$V_S = V_0 - V_Z$$

und

$$\alpha = 1 - \frac{V_Z}{V_0}. \quad (16a)$$

Das Korn hat eine Kugelform abzüglich der  $J$  Kalotten (in den Berührungspunkten, Abb. 1). Wenn eine Kugel mittelmässig- $J$  Berührungspunkte hat (z.B. in der dichtesten Packung  $J = 12$ ) dann:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 - JV_K$$

wo  $r$ —Kornradius. Weil

$$V_K = \frac{1}{3}\pi h^2(3r - h) \quad h\text{—Kalottenhöhe}$$

Einführung  $c = h/r$  gibt:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \left[ 1 - \frac{Jc^2}{4}(3-c) \right].$$

Das nicht umgesetzte Kornteil hat ebenfalls eine abgeschnittene Kugelform (ohne  $J$  Kalotten) (Abb. 1).

Bei statistischer Betrachtung des Kornes  $A$  ist das Korn im Kontakt mit  $Jp_A$  Körnern  $A$  und  $Jp_B$  Körnern  $B$ . Darum:

$$V_Z = \frac{4}{3}\pi r_{ZA}^3 - Jp_B \cdot V_{AB} - Jp_A \cdot V_{AA},$$

wobei

$r_{ZA}$  Radius des nicht umgesetztes Kornteils

$V_{AB}$  Kalottenvolumen des nicht umgesetztes Kornteils an den Berührungspunkten  $A$  mit  $B$

$V_{AA}$  Kalottenvolumen des nicht umgesetztes Kornteils an den Berührungspunkten  $A$  mit  $A$

$$V_{AB} = \frac{1}{3}\pi h_{AB}^2(3r_{ZA} - h_{AB}) \cdot H(3r_{ZA} - h_{AB}),$$

wobei  $H(3r_{ZA} - h_{AB})$ —die Heaviside Funktion,

$$V_{AA} = \frac{1}{3}\pi h_A^2(3r_{ZA} - h_A),$$

$h_{AB}, h_A$ —Kalottenhöhen,

$$h_{AB} = r_{ZA} - [r - h - (r - r_{ZA})] = h,$$

$$h_A = r_{ZA} - (r - h)$$

$$= r_{ZA} - r + h \quad \text{für } r - r_{ZA} \leq h$$

$$(h_A = 0 \quad \text{für } r - r_{ZA} \geq h).$$

Durch Einführung  $r_{ZA}/r = x$  und durch Benutzung der Heaviside Funktion "H" erhalten wir:

$$h_A = r(x + c - 1)H_{(x+c-1)},$$

$$V_Z = \frac{4}{3}\pi r^3 \left\{ x^3 - \frac{J}{4(1+b)} [c^2(3x - c) \right.$$

$$\cdot H(3x - c)$$

$$\left. + b(c + x - 1)^2(2x + 1 - c)H_{(x+c-1)} \right\}.$$

Analog für das Korn *B*:

$$V_Z = \frac{4}{3}\pi r_{ZB}^3 - Jp_A \cdot V_{BA} - Jp_B \cdot V_B.$$

Durch Einführung  $h_{BA}$ ,  $h_B$ ,  $(r_{ZB}/r) = y$  erhalten wir:

$$V_Z = \frac{4}{3}\pi r^3 \left\{ y^2 - \frac{J}{4(1+b)} [bc^2(3y-c) \cdot H(3y-c) + (c+y-1)^2(2y+1-c) \cdot H_{(y+c-1)}] \right\}.$$

Einsetzung  $V_Z$  und  $V_0$  in die Gleichung (16a) gibt:

$$\alpha = 1 - \left\{ x^3 - \frac{J}{4(1+b)} [c^2(3x-c) \cdot H(3x-c) + b(c+x-1)^2 \cdot (2x+1-c)H_{(x+c-1)}] \right\} \cdot \left[ 1 - \frac{Jc^2}{4}(3-c) \right]^{-1} \quad (17)$$

sowie

$$\alpha = 1 - \left\{ y^3 - \frac{J}{4(1+b)} [bc^2(3y-c) \cdot H(3y-c) + (c+y-1)^2(2y+1-c) \cdot H_{(y+c-1)}] \right\} \left[ 1 - \frac{Jc^2}{4}(3-c) \right]^{-1} \quad (18)$$

Wenn man annimmt, dass die Spinellbildungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Schichtdicke des Spinells ist (19), dann gilt:

$$\frac{d(r-r_{ZA}+r-r_{ZB})}{dt} = \frac{k_{(T)}}{r-r_{ZA}+r-r_{ZB}}$$

wo

$$k_{(T)} = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}.$$

Für eine Reaktion mit zeitlinearer Aufheizung ( $dT/dt = q$ ) erhalten wir durch integrieren:

$$\int (2r - (r_{ZA} + r_{ZB})) d[2r - (r_{ZA} + r_{ZB})] = \frac{k_0}{q} \int_0^T e^{-E_A/RT'} \cdot dT';$$

für  $T \ll E_A/R$ ,

$$\int_0^T e^{-E_A/RT'} dT' \cong \frac{RT^2}{E_A} \cdot e^{-E_A/RT},$$

$$[2r - (r_{ZA} + r_{ZB})]^2 = \frac{2k_0RT^2}{qE_A} \cdot e^{-E_A/RT},$$

$$x + y = 2 - T \left( \frac{K_0R}{qE_A} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_A/2RT}, \quad (19)$$

wo  $K_0 = 2k_0/r^2$ . Aus Gleichungen (17), (18) und (19) kann man mit Hilfe der numerischen Rechenmethode  $x$  und  $y$  in Abhängigkeit von der Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit ausrechnen.

Der Widerstand  $R$  des Kornes *A* zwischen gegenüberliegenden Berührungsflächen mit Körnern *A* (Abb. 2) ist:

$$R = 2 \int_{I,II} dR \quad \text{im Gebiet I,II.}$$

(Unter der Annahme, dass das elektrische Feld homogen ist.)  $dR$ —Schichtwiderstand einer Kreisoberfläche der Dicke  $dl$ .

In der Schicht des Bereichs I ist nur Spinell vorhanden. Die Schicht des Bereichs II enthält einen Teil des Kornes *A* umhüllt mit einem Spinellring. Der resultierende Schichtwiderstand  $dR$  ist eine Parallelschaltung von Widerständen des Spinellrings  $dR_S$  und Komponentenskreises— $dR_A$  (wir vernachlässigen die Oberflächenleitfähigkeit). (Bei Benutzung des Wechselstroms muss noch der Einfluss der Kapazität zwischen Reagenten in Betracht gezogen werden.)

$$R = 2 \int_I dR_S + 2 \int_{II} \frac{dR_A dR_S}{dR_S + dR_A} \quad (20)$$

Wenn die spezifischen Widerstände des Spinells  $-\rho_{S(T)}$  und der Komponente *A*— $\rho_{A(T)}$  sind, Schichtradius— $p$ , Kreisradius der Komponente *A*— $t$  (Abb. 2), dann haben wir

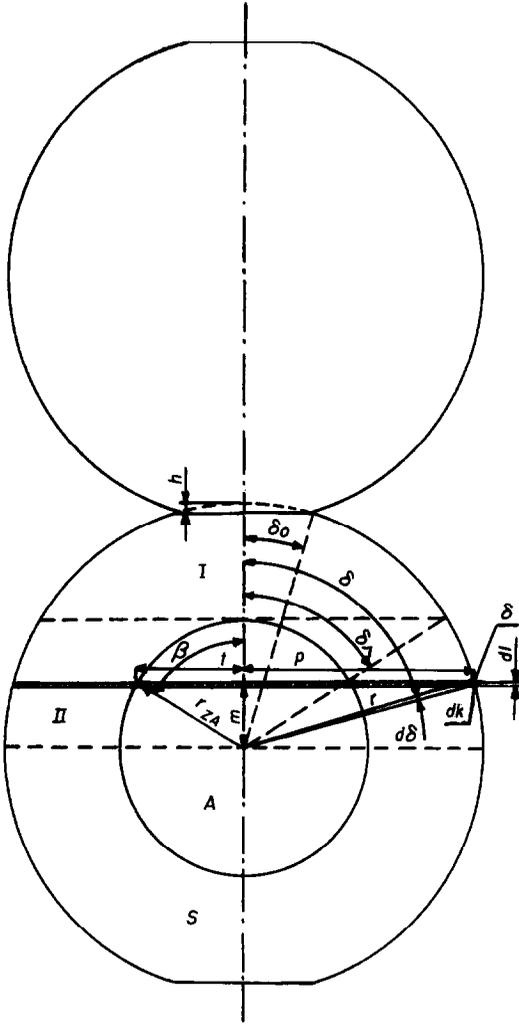


ABB. 2. Querschnitt des Kornes A.

für den Bereich I:

$$dR_S = \frac{\rho_{S(T)} dl}{\pi p^2} \quad (21)$$

sowie für den Bereich II.

$$dR_S = \frac{\rho_{S(T)} dl}{\pi(p^2 - t^2)}, \quad (22)$$

$$dR_A = \frac{\rho_{A(T)} dl}{\pi t^2}, \quad (23)$$

Weil  $dl/dk = \sin \delta$  und  $dk = r \cdot d\delta$ ,

$$dl = r \sin \delta d\delta,$$

$$\frac{t}{r_{ZA}} = \sin \beta, \quad (24)$$

$p/r = \sin \delta$ ,  $m/r_{ZA} = \cos \beta$ , und  $m/r = \cos \delta$ ,  
daraus

$$\cos \beta = \frac{r \cos \delta}{r_{ZA}},$$

bzw.

$$\sin^2 \beta = 1 - \left(\frac{r}{r_{ZA}}\right)^2 \cos^2 \delta = 1 - x^{-2} \cos^2 \delta \quad (25)$$

Wenn man die Gleichungen (24) und (25) in Anspruch nimmt, dann ist:

$$t^2 = r_A^2 - r^2 \cos^2 \delta = r^2(x^2 - \cos^2 \delta).$$

Durch Einsetzung  $p^2$ ,  $t^2$  und  $dl$  in die Gleichungen (21), (22), (23) und anschliessend in die Gleichung (20) erhalten wir:

$$R = \frac{2}{\pi r} \left\{ \rho_S(T) \int_{\delta_0}^{\delta_1} \frac{d\delta}{\sin \delta} - \rho_A(T) \int_{\delta_1}^{\pi/2} \frac{d \cos \delta}{\left[ x^2 + \frac{\rho_A(T)}{\rho_S(T)} (1 - x^2) \right] - \cos^2 \delta} \right\},$$

wenn wir

$$u_{(\alpha, T)} = \left\{ x_{(\alpha)}^2 + \frac{\rho_A(T)}{\rho_S(T)} [1 - x_{(\alpha)}^2] \right\}^{1/2}$$

setzen, erhalten wir durch Integration:

$$R = \frac{2}{\pi r} \left\{ \rho_S(T) \left[ \ln \left( \frac{\delta}{2} \right) \right]_{\delta_0}^{\delta_1} + \frac{\rho_A(T)}{2u} \left[ \ln \frac{u - \cos \delta}{u + \cos \delta} \right]_{\delta_1}^{\pi/2} \right\}. \quad (26)$$

Die Integrationsgrenzen sind:

$$\cos \delta_0 = \frac{r-h}{r} = 1-c$$

$$\text{daraus } \operatorname{tg} \frac{\delta_0}{2} = \left( \frac{1 - \cos \delta_0}{1 + \cos \delta_0} \right)^{1/2} = \left( \frac{c}{2-c} \right)^{1/2}$$

für  $0 \leq x_{(\alpha)} \leq 1 - c$

$$\cos \delta_1 = \frac{r_A}{r} = x \quad \text{daraus } \operatorname{tg} \frac{\delta_1}{2} = \left( \frac{1-x}{1+x} \right)^{1/2}$$

sowie für  $1 \geq x_{(\alpha)} \geq 1 - c$

$$\cos \delta_1 = \cos \delta_0 = 1 - c$$

$$\text{daraus } \operatorname{tg} \frac{\delta_1}{2} = \left( \frac{c}{2-c} \right)^{1/2}$$

Einsetzung in (26) gibt:

$$R_{(\alpha, T)} = \frac{1}{\pi r} \left\{ \rho_s \ln \left( \frac{1-x}{1+x} \cdot \frac{2-c}{c} \right) + \frac{\rho_A}{u} \ln \frac{u+x}{u-x} \right\} \quad (27)$$

für  $0 \leq x_{(\alpha)} \leq 1 - c$  sowie

$$R_{(\alpha, T)} = \frac{1}{\pi r} \frac{\rho_A}{u} \ln \frac{u+1-c}{u-1+c} \quad (28)$$

für  $1 \geq x_{(\alpha)} \geq 1 - c$ . Analog für das Korn B, wenn wir

$$w_{(\alpha, T)} = \left[ y_{(\alpha)}^2 + \frac{\rho_B(T)}{\rho_S(T)} (1 - y_{(\alpha)}^2) \right]^{1/2},$$

setzen

$$R'_{(\alpha, T)} = \frac{1}{\pi r} \left\{ \rho_S(T) \ln \left( \frac{1-y}{1+y} \cdot \frac{2-c}{c} \right) + \frac{\rho_B(T)}{w} \ln \frac{w+y}{w-y} \right\} \quad (29)$$

für  $0 \leq y_{(\alpha)} \leq 1 - c$  sowie

$$R'_{(\alpha, T)} = \frac{1}{\pi r} \frac{\rho_B(T)}{w_{(\alpha)}} \ln \frac{w_{(\alpha)}+1-c}{w_{(\alpha)}-1+c} \quad (30)$$

für  $1 \geq y_{(\alpha)} \geq 1 - c$ .

Ähnlich errechnen wir den Widerstand  $R$  zwischen Körnern A und B (wir Vernachlässigen den Korngrenz Widerstand) (Abb. 1)

zu:

$$\begin{aligned} R''_{(\alpha, T)} &= \int_{\text{I,II Korn A}} dR + \int_{\text{I,II Korn B}} dR \\ &= \int_{\text{I}_A} dR_S + \int_{\text{II}_A} \frac{dR_S dR_A}{dR_S + dR_A} \\ &\quad + \int_{\text{I}_B} dR_S + \int_{\text{II}_B} \frac{dR_S dR_B}{dR_S + dR_B} \end{aligned}$$

Ähnlich wie für Gleichungen (26) bis (30) erhalten wir:

$$\begin{aligned} R''(\alpha T) &= \frac{1}{\pi r} \left\{ \rho_s \left[ \ln \left( \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \right) \right]_{\delta_0}^{\delta_1} + \frac{A}{2u} \left[ \ln \frac{u - \cos \delta}{u + \cos \delta} \right]_{\delta_1}^{\pi/2} \right. \\ &\quad \left. + \rho_s \left[ \ln \left( \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \right) \right]_{\delta_0}^{\delta_2} + \frac{B}{2w} \left[ \ln \frac{w - \cos \delta}{w + \cos \delta} \right]_{\sigma_2}^{\pi/2} \right\}. \quad (31) \end{aligned}$$

Die Integrationsgrenzen sind:

$$\cos \delta_0 = 1 - c \quad \text{daraus} \quad \operatorname{tg} \frac{\delta_0}{2} = \left( \frac{c}{2-c} \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \cos \delta_1 &= \frac{r_{ZA} - h}{r} \cdot H(r_{ZA} - h) \\ &= (x - c) \cdot H(x - c), \end{aligned}$$

$$\operatorname{tg} \frac{\delta_1}{2} = \left[ \frac{1 - (x - c)H(x - c)}{1 + (x - c)H(x - c)} \right]^{1/2},$$

$$\cos \delta_2 = \frac{r_{ZB} - h}{r}$$

$$\cdot H(r_{ZB} - h) = (y - c) \cdot H(y - c),$$

$$\operatorname{tg} \frac{\delta_2}{2} = \left[ \frac{1 - (y - c)H(y - c)}{1 + (y - c)H(y - c)} \right]^{1/2}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir:  $R'$  aus Gleichung (30), für  $y = 1$  ist:

$$R''(\alpha, T) = \frac{1}{2\pi r} \left\{ \rho_s(T) \ln \left[ \frac{1 - (x-c)H(x-c)}{1 + (x-c)H(x-c)} \right] \cdot \frac{1 - (y-c)H(y-c) \left( \frac{2-c}{c} \right)^2}{1 + (y-c)H(y-c) \left( \frac{2-c}{c} \right)^2} \right. \\ \left. + \rho_A(T) \frac{1}{u} \ln \frac{u + (x-c)H(x-c)}{u - (x-c)H(x-c)} \right. \\ \left. + \rho_B(T) \frac{1}{w} \ln \frac{w + (y-c)H(y-c)}{w - (y-c)H(y-c)} \right\} \quad (32)$$

Wir nehmen an, dass der Widerstand zwischen zwei Körnern proportional zum Kornwiderstand ist (die Korngrenz widerstände und die Zwischenkornkapazitäten werden vernachlässigt):

$$r_A = G \cdot R, \\ r_B = G \cdot R', \\ r_{AB} = G \cdot R'',$$

$G$ —Koeffizient nur von der Korngeometrie abhängig.

Durch Einsetzen in die Gleichung (15) erhalten wir:

$$\sigma(\alpha, T) = \frac{IN^{1/3}}{G(1+b)^2} \cdot \left( \frac{1}{R'(\alpha, T)} + \frac{2b}{R''(\alpha, T)} + \frac{b^2}{R(\alpha, T)} \right). \quad (33)$$

Wenn nur Körner  $B$  vorhanden sind ( $b = 0$ ), ist die Leitfähigkeit:

$$\sigma_B(T) = \frac{IN^{1/3}}{G \cdot R'(0, T)}$$

$$R'(0, T) = \frac{\rho_B(T)}{\pi r} \ln \frac{2-c}{c},$$

$$\sigma_B(T) = \frac{I\pi N^{1/3} r}{G\rho_B(T) \ln(2-c)/c}$$

$$\text{daraus folgt: } \sigma_B(T) = \frac{I\pi N^{1/3} r}{\sigma_B(T) G \cdot \ln(2-c)/c}.$$

Analog:

$$\rho_A(T) = \frac{I\pi N^{1/3} r}{\sigma_A(T) G \cdot \ln(2-c)/c}$$

wo:

$\rho_A(T), \rho_B(T)$  spezifische elektrische Widerstände für massive Substanzen entsprechend  $A$  und  $B$  (die in Gleichungen für  $R, R'$  und  $R''$  auftreten)

$\sigma_A(T), \sigma_B(T)$  spezifische Leitfähigkeiten für eine Pulversubstanz (experimentelle Werte)

ähnlich

$$\rho_s = \frac{I\pi N^{1/3}}{\sigma'_s(\sigma_s, T, q) G \cdot \ln(2-c)/c},$$

$\sigma'_s(\sigma_s, T, q)$  spezifischer Widerstand der während der Reaktion gebildeten Spinellphase.

Wenn wir die Defekte der während der Reaktion gebildeten Spinellschicht in Betracht ziehen, dann nehmen wir an:

$$\sigma'_s(\sigma_s, T, q) = f(\sigma_s, T, q) \cdot \sigma_s(T),$$

wobei

$\sigma_s(T)$  spezifische, elektrische Leitfähigkeit des Spinells (experimentelle Werte)

$f(\sigma_s, T, q)$  Funktion der Zahl der zusätzlichen Defekte (abhängig von der Reaktion) ( $f \geq 1$ )

Wenn wir die Gleichungen für  $\rho_A(T)$ ,  $\rho_B(T)$ ,  $\rho_S(T)$  in Anspruch nehmen, dann können wir  $R(\alpha, q, T)$ ,  $R'(\alpha, q, T)$  und  $R''(\alpha, q, T)$  als Funktion  $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma_S(T)$  darstellen. Durch Einsetzen in die Gleichungen (27-30, 32) erhalten wir:

$$R(\alpha, q, T) = \frac{IN^{1/3}}{G \cdot \ln(2-c)/c} \cdot A(\alpha, q, T),$$

$$R'(\alpha, q, T) = \frac{IN^{1/3}}{G \cdot \ln(2-c)/c} \cdot B(\alpha, q, T),$$

$$R''(\alpha, q, T) = \frac{IN^{1/3}}{G \cdot \ln(2-c)/c} \cdot C(\alpha, q, T),$$

wobei:

$$A(\alpha, q, T) = \frac{1}{\sigma_A u} \ln \frac{u+1-c}{u-1+c} \quad \text{für } 1 \geq x(\alpha) \geq 1-c$$

$$= \frac{1}{\sigma'_S} \ln \left( \frac{1-x}{1+x} \frac{2-c}{c} \right) + \frac{1}{\sigma_A u} \ln \frac{u+x}{u-x} \quad \text{für } 1-c \geq x(\alpha) \geq 0,$$

$$B(\alpha, q, T) = \frac{1}{\sigma_B w} \ln \frac{w+1-c}{w-1+c} \quad \text{für } 1 \geq y(\alpha) \geq 1-c$$

$$= \frac{1}{\sigma'_S} \ln \left( \frac{1-y}{1+y} \frac{2-c}{c} \right) + \frac{1}{\sigma_B w} \ln \frac{w+y}{w-y} \quad \text{für } 1-c \geq y(\alpha) \geq 0,$$

$$C(\alpha, q, T) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sigma'_S} \ln \left[ \frac{1-(x-c)H(x-c)}{1+(x-c)H(x-c)} \right] \cdot \frac{1-(y-c)H(y-c)}{1+(y-c)H(y-c)} \cdot \left( \frac{2-c}{c} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{\sigma_A \cdot u} \ln \frac{u+(x-c)H(x-c)}{u-(x-c)H(x-c)} \right. \\ \left. + \frac{1}{\sigma_B \cdot w} \ln \frac{w+(y-c)H(y-c)}{w-(y-c)H(y-c)} \right\}.$$

$u(\alpha, q, T)$  und  $w(\alpha, q, T)$  in neuen Variablen sind:

$$u(\alpha, q, T) = \left[ x^2(\alpha) + \frac{\sigma'_S(\alpha, q, T)}{\sigma_A(T)} (1-x^2(\alpha)) \right]^{1/2},$$

$$w(\alpha, q, T) = \left[ y^2(\alpha) + \frac{\sigma'_S(\alpha, q, T)}{\sigma_B(T)} (1-y^2(\alpha)) \right]^{1/2}.$$

Durch Einsetzen in die Gleichung (33)  $R(\alpha, q, T)$ ,  $R'(\alpha, q, T)$ ,  $R''(\alpha, q, T)$  erhalten wir:

$$\sigma(\alpha, q, T) = \frac{\ln(2-c)/c}{(1+b)^2} \left( \frac{1}{B(\alpha, q, T)} + \frac{2b}{C(\alpha, q, T)} + \frac{b^2}{A(\alpha, q, T)} \right). \quad (34)$$

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer reagierenden Mischung (die die bestimmten Bedingungen erfüllt)<sup>3</sup> lässt sich mit Hilfe der Gleichung (34) beschreiben. Bei Kenntnissen der Leitfähigkeitstemperaturabhängigkeiten von den Reaktanden und des Endproduktes, als auch der kinetischen Parameter- $E_A$  und  $K_0$ , ermöglicht die vorgestellte Arbeit, die spezifische, elektrische Leitfähigkeit einer reagierenden Mischung zu bestimmen:

1. Die Gleichung (34) gibt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer

<sup>3</sup> Wenn z.B. bei grossen Leitfähigkeitsunterschieden der Reaktanden und bei kleinen Mengen, besser leitenden Reaktandenkörner keine kontinuierliche Verbindung zwischen gut leitenden Körnern vorhanden ist, dann bilden sich nur gut leitende "Cluster". Die Symmetrie des Systems wird zerstört - die gleichen Reaktandenkörner sind nicht mehr gleichwertig, weil sie zu verschiedenen "Clustern" gehören. Die Ebene senkrecht zur Stromrichtung ist dann nicht mehr äquipotentiell. Eine Schwelle in der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung tritt auf. Das findet bei Konzentration unterhalb 30% der leitenden Körner statt (20).

reagierenden Mischung von folgenden Parametern an:

$b$ —Reaktandenvolumenverhältnis  $A$  zu  $B$  (Gleichung (2)),

$c$ —Verhältnis der Kornabflächung zu dem Kornradius ( $c = h/r$ ).

Die Abhängigkeit von den übrigen Parametern [ $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma'_S(T)$ ,  $q$ ,  $\alpha(E_A, K_0, q, T)$ ] in der Gleichung (34) ist mittelbar durch die Funktionen  $A(\alpha, q, T)$ ,  $B(\alpha, q, T)$ ,  $C(\alpha, q, T)$ . In den letzten, ist diese Abhängigkeit ebenfalls mittelbar durch die Funktionen  $u(\alpha, q, T)$  und  $w(\alpha, q, T)$ .

2. Die Funktionen  $u(\alpha, q, T)$  und  $w(\alpha, q, T)$  sind von den Funktionen  $x(\alpha)$ ,  $y(\alpha)$  und von den Leitfähigkeiten  $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma'_S(T)$  abhängig.

3. Die Funktionen  $x(\alpha)$ ,  $y(\alpha)$ , und  $\alpha(E_A, K_0, q, T, J)$  sind mit den Gleichungen (17), (18) und (19) gegenseitig verbunden.

4. Für bekannte Größen  $b, c, J, E_A, q, K_0, T$  mit Hilfe der Gleichungen (17), (18) und (19), kann man  $x(\alpha)$ ,  $y(\alpha)$  und  $\alpha(E_A, K_0, q, T, J)$  numerisch bestimmen.

5. Bei Kenntnissen der Werte  $x(\alpha)$ ,  $y(\alpha)$ ,  $\sigma_A(T)$ ,  $\sigma_B(T)$ ,  $\sigma'_S(T)$  können die Funktionen  $u(\alpha, q, T)$ ,  $w(\alpha, q, T)$  berechnet werden, durch welche die Funktionen  $A(\alpha, q, T)$ ,  $B(\alpha, q, T)$ ,  $C(\alpha, q, T)$  bestimmt sind.

6. Durch einsetzen der letzten in die Gleichung (34) erhalten wir die elektrische Leitfähigkeit einer reagierenden Mischung bei Zeitlineareraufheizung.

Eine Diskussion und praktische Anwendung der Gleichung, besonders die Abweichungen von den Annahmen sowie von anderen Faktoren, welche auf die Reaktion im festen Zustand einen Einfluss haben, ist in folgender Arbeit vorgestellt (21).

## Literatur

1. A. BIELAŃSKI UND J. DEREŃ, *Rocz. Chem.* **28**, 154 (1954); **29**, 1145 (1955) (polnisch).
2. A. BIELAŃSKI, J. DEREŃ, J. HABER, UND E. POLACZKOWA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **294**, 269 (1958).
3. A. BIELAŃSKI UND J. DEREŃ, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Geol. Geog.* **6**, 239 (1958).
4. A. BIELAŃSKI, J. DEREŃ, UND Z. BARUTOWICZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 169 (1960).
5. A. BIELAŃSKI, J. DEREŃ, UND E. DUCZYMIŃSKA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 75 (1962).
6. J. DEREŃ UND J. HABER, *J. Elektrochem. Soc.* **113**, 1349 (1966).
7. J. HABER, *Zesz. Nauk. Akad. Gorn.-Hutn. St. Stasz.* **329**, 51 (1973) (polnisch).
8. Z. G. SZABO UND F. SOLYMOSI, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **301**, 225 (1959).
9. H. D. LUTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **348**, 30 (1966).
10. A. N. COOP, M. NAKAHIRA, UND G. W. BRINDLEY, *J. Elektrochem. Soc.* **113**, 237 (1966).
11. H. D. LUTZ, H. J. SCHOLZ, UND H. RANDOLPH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 291 (1970).
12. H. D. LUTZ, H. RANDOLPH, G. P. GÖRLER, UND H. J. SCHOLZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **390**, 41 (1972).
13. I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA, J. HEIMANN, UND A. CHEŁKOWSKI, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **407**, 109 (1974).
14. H. D. LUTZ UND I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 65 (1976).
15. I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA, "Untersuchung im festen Zustand des Reaktionsmechanismus der Spinellbildung mit Elementen der VI. Gruppe des Periodensystems," Verlag Schlesisches Universität, Katowice (1978) (polnisch).
16. I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA UND J. KROK, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**, 235 (1978).
17. I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA UND J. HEIMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **447**, 230 (1978).
18. I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA UND J. KWAPULIŃSKI, nicht publiziert.
19. W. JANDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **163**, 1 (1927).
20. H. OTTAVI, J. CLERC, G. GIRAND, J. ROUSSENG, E. GUYON, UND C. D. MITESCU, *J. Phys. C* **11**, 1311 (1978).
21. J. HABER UND I. OKOŃSKA-KOZŁOWSKA, *J. Solid State Chem.*