

DIE FEHLSTELLENTHERMODYNAMIK DER MISCHPHASE CoO-MgO

DIPLOMARBEIT

angefertigt von

and. chem. Rüdiger Dieckmann

im Institut für Theoretische Hüttenkunde und angewandte Physikalische Chemie der
Technischen Universität Clausthal

Herrn Prof. Dr. H. Schmalzried und Herrn Dipl.-Ing. G. Schwier danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre Unterstützung während der Anfertigung. Dank auch allen anderen Mitarbeitern des Institutes, ohne deren Hilfe die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt zu haben.

Clausthal, im Mai 1972

(im Original hier Unterschrift von Rüdiger Dieckmnan)

<u>Inhalt:</u>	<u>Seite:</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Fehlordnungstheorie für das System CoO-MgO	3
3. Versuchsdurchführung	13
3.1. Probenherstellung	13
3.2. Verwendete Apparatur	14
3.2.1. Aufbau der Apparatur	14
3.2.2. Wirkungsweise der Meßanordnung	16
3.2.3. Empfindlichkeit	16
3.3. Meßablauf	17
3.4. Eichung	18
4. Versuchsergebnisse und Diskussion	20
4.1. Auswertung	20
4.2. Leerstellenkonzentration im System CoO-MgO	22
4.3. Freie Bildungsenthalpien	25
5. Zusammenfassung	27
6. Literatur	28
7. Anhang	
Inhaltsverzeichnis	
7.1. Abbildungen	
7.2. Tabellen	

1. Einleitung und Problemstellung

Der vollständig regelmäßig aufgebaute, streng stöchiometrisch zusammengesetzte binäre Ionenkristall stellt einen Ausnahmefall dar, der sich näherungsweise nur bei tiefsten Temperaturen erreichen lässt. Bereits bei Raumtemperatur besitzen solche Kristalle keine völlig regelmäßige Anordnung mehr; es tritt thermische Fehlordnung (Schottky-, Anti-Schottky-, Frenkel- oder Anti-Frenkel-Fehlordnung) ¹⁾ auf, wobei die strenge Stöchiometrie zunächst erhalten bleibt. Zusätzlich treten in Ionenkristallen oft, durch unterschiedliche Oxidationsstufen einer Ionensorte bedingt, Abweichungen von der Stöchiometrie auf, wie es zum Beispiel im "FeO" sehr ausgeprägt der Fall ist ²⁾.

Sowohl die thermische als auch die aktivitätsabhängige chemische Fehlordnung lassen sich, besonders wenn die Konzentrationen der Punktfehlstellen gering sind, leicht mit Hilfe der Fehlstellenthermodynamik behandeln. Im Gegensatz hierzu lassen sich Kristallbaufehler wie Poren, Versetzungen (mit Ausnahme von Gleichgewichtsversetzungen, deren Auftreten jedoch sehr unwahrscheinlich ist ³⁾) und Korngrenzen nicht mit den Hilfsmitteln der Thermodynamik erfassen.

Aufgabe dieser Arbeit ist die experimentelle Bestimmung der Konzentrationen von Leerstellen und Defektelektronen im System CoO-MgO, welche die Majoritätsfehlstellen sind, in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Aus den erhaltenen Konzentrationswerten können dann freie

Bildungsenthalpien für richtig formulierte Fehlstellenreaktionen berechnet werden.

Da die Konzentration der Leerstellen im Mischkristall (Co,Mg)O eine Funktion von Temperatur, Probenzusammensetzung und Sauerstoffpartialdruck ist, wird aus der Änderung der Gasmenge über der Probe nach einem Sprung im Sauerstoffpartialdruck bis zur neuen Gleichgewichtseinstellung die Änderung der Leerstellenkonzentration bestimmt. Daraus werden durch Vergleich mit bestimmten Fehlordnungsmo­dellen Absolutwerte für die Leerstellenkonzentration ermittelt.

Die Untersuchungen wurden im Temperaturbereich zwischen 940 °C und 1200 °C durchgeführt, da CoO nur über ca. 915 °C (Luftdruck 760 Torr = 0,21 atm O₂)⁴⁾ stabil ist und die obere Temperatur die Leistungsgrenze der verwendeten Apparatur darstellt.

2. Fehlordnungstheorie für das System CoO-MgO

Sowohl CoO als auch MgO kristallisieren in der Steinsalzstruktur ⁵⁾; es existiert im untersuchten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich über das gesamte System CoO-MgO eine Mischkristallphase ⁶⁾, die man sich so entstanden denken kann, daß Co²⁺-Ionen im Kristallgitter gegen Mg²⁺-Ionen ausgetauscht worden sind. Die Kantenlängen der Elementarzellen im CoO- (4,25 Å) bzw. im MgO-Gitter (4,2 Å) ⁵⁾ sind annähernd gleich. Ebenso unterscheiden sich die beiden Gitterenergien, die aus Kreisprozessen berechnet wurden, (MgO: 944 kcal/Mol; CoO: 956 kcal/Mol) ⁵⁾, kaum voneinander. Die Ionenradien ⁸⁾ von Mg²⁺ (0,65 Å), Co²⁺ (0,74 Å) und Co³⁺ (0,63 Å) sind einander ähnlich, so daß keine größere Gitterdeformation im Mischkristall zu erwarten ist. Tatsächlich wird ein linearer Verlauf der Gitterkonstanten mit dem Molenbruch der Komponenten gefunden ⁷⁾. Im Existenzbereich der Mischkristallphase wird von einem idealen Verlauf der CoO-Aktivität berichtet ($a_{\text{CoO}} = N_{\text{CoO}}$) ⁹⁾.

CoO ist ein Defektelektronenleiter ¹⁰⁾, d.h. die elektrische Leitfähigkeit wird von beweglichen Defektelektronen \oplus getragen. Kobalt liegt also im Ionenkristall als Co²⁺ und als Co³⁺ vor, während Magnesium im MgO-Kristall als Mg²⁺-Ion vorliegt. Höhere Oxidationsstufen des Magnesiums könnten nur mit einem sehr hohen Energieaufwand erreicht werden, da hierzu Elektronen aus einer "abgeschlossenen Edelgasschale" entfernt werden müßten. Mg⁺ ist im Gleichgewichtszustand ebenfalls nicht zu erhalten; es konnte bisher nur bei

Elektrodenprozessen kurzzeitig festgestellt werden ¹¹⁾.

Im CoO-MgO-Mischkristall sollten demnach folgende Ionenarten vorliegen: Co^{2+} -, Co^{3+} -, Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen. Zur Erfüllung der Ladungs- und Platzbilanz müssen zur Kompensation der Co^{3+} -Ionen Leerstellen im Kationenteilgitter vorhanden sein. Die Annahme, daß diese Kompensation auch durch Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen realisiert sein könnte, ist unwahrscheinlich, da die Anionen annähernd den doppelten Ionenradius der Kationen besitzen ⁸⁾.

Durch das Vorliegen von dreiwertigen Kobaltionen wird die Stöchiometrie geringfügig verändert. Man schreibt $\text{Co}_{(1-\Delta)}\text{O}$, beziehungsweise für den Mischkristall $\text{Co}_{(N-\Delta)}\text{Mg}_{(1-N)}\text{O}$, wobei Δ die Abweichung von der Stöchiometrie bedeutet und mit dem auf die Kationenplätze bezogenen Molenbruch der Leerstellen identisch ist.

Die Lokalisierung eines Defektelektrons mittels der Definition $\oplus = \text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^{3+}$ auf einen Gitterplatz stellt eine Näherung dar. Es erscheint durchaus als möglich, daß über einen Sauerstoffbrückenmechanismus eine Verschmierung der relativ zum Gitter positiven Ladung über mehrere Kationen hinweg erfolgt.

Da Defektelektronen und Leerstellen wie elektrisch geladene Teilchen aufzufassen sind, müssen im Kristall zwischen ihnen Coulombsche Kräfte wirksam sein. Werden die Abstände entgegengesetzt geladener Teilchen klein, so sollte mit Assoziatbildungen zu rechnen sein. Da diese Abstände eine

Funktion der Zahl der im Gleichgewicht vorhandenen Leerstellen und Defektelektronen sind, sollte mit zunehmender Leerstellen- und Defektelektronenkonzentration die Tendenz zur Assoziatbildung zunehmen. Untersuchungsergebnisse von Fisher und Tannhauser ¹²⁾ bestätigen dies.

Zur Beschreibung von Fehlordnungserscheinungen bedient man sich bestimmter atomistischer Modelle. Gehorchen beobachtete Fehlordnungseffekte in einem Bereich im Zustandsdiagramm den Folgerungen aus einem bestimmten Modell, so stellt dieses Fehlordnungsmodell die dort wahrscheinlich geltende Majoritätsfehlordnung dar. Für das reine CoO lassen sich z.B. je nach Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich zwei Majoritätsfehlordnungen angeben ¹²⁾; dazwischen liegt ein Übergangsgebiet, das nur mit Näherungen beschrieben werden kann.

Da die Abweichungen von der Stöchiometrie im CoO ¹²⁾ und erst recht im Mischkristall ¹³⁾ sehr klein sind, sollte sich die Fehlstellenthermodynamik im Rahmen des Modells ideal verdünnter Lösungen auf die Fehlordnungsgleichgewichte anwenden lassen ³⁾; thermische Fehlordnung wird jedoch nicht berücksichtigt. Zur Beschreibung wird eine Symbolik ähnlich der von Kröger und Vink ³⁾ verwendet.

Für die Bildungsreaktion zweifach geladener Leerstellen läßt sich folgende Gleichung schreiben:



Für die Assoziation einer zweifach geladenen Leerstelle und eines Defektelektrons folgt:



Die Bildung von neutralen Leerstellen ist nach folgender Gleichung möglich:



Aus den Gleichungen (1) und (2) läßt sich, wenn man annimmt, daß nur einfach geladene Leerstellen gebildet werden, die Gleichung (4) entwickeln:



Führt man die folgenden experimentellen Befunde und Normierungen ein:

$$a_{\text{CoO}} = N_{\text{CoO}}, \quad 9)$$

$$a_{\left(\text{Co}_{\text{Me}^{2+}}^{2+}\right)} = N_{\text{CoO}} \quad \left(a_{\left(\text{Co}_{\text{Me}^{2+}}^{2+}\right)} \approx 1, \text{ wenn } N_{\text{CoO}} = 1 \right)$$

und

$$a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{1 \text{ atm}} \quad \left(a_{\text{O}_2} = 1, \text{ wenn } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm} \right)$$

so ergeben sich für die freien Enthalpien der Reaktionen gemäß den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) die folgenden Beziehungen:

$$\Delta G_1^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_1 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{N_{\#}^2 \cdot N_{V''}}{N_{\text{CoO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5)$$

$$\Delta G_2^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_2 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{N_{V'} \cdot N_{\text{CoO}}}{N_{\oplus} \cdot N_{V''}} \quad (6)$$

$$\Delta G_3^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_3 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{N_V \cdot N_{\text{CoO}}}{N_{\oplus} \cdot N_{V'}} \quad (7)$$

$$\Delta G_4^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K_4 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{N_{\oplus} \cdot N_{V'}}{N_{\text{CoO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (8)$$

In den Gleichungen (5) bis (8), wie in allen folgenden Diagrammen und Gleichungen ist zu beachten, daß " P_{O_2} " aufgrund der Normierung der Sauerstoffaktivität dimensionslos ist.

Falls nur zweifach bzw. einfach geladene Leerstellen im Kristall vorliegen, lassen sich unter Verwendung der Elektroneutralitätsbedingungen

$$N_{\oplus} = 2 N_V \quad \text{bzw.} \quad N_{\oplus} = N_{V'}$$

aus den Gleichungen (5) und (8) folgende Abhängigkeiten der Leerstellenkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck ermitteln:

$$N_{V''} \propto P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (9)$$

und

$$N_{V'} \propto P_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (10)$$

Für die Beziehung zwischen der Konzentration neutraler Leerstellen und dem Sauerstoffpartialdruck würde gelten:

$$N_V \propto P_{O_2}^{1/2} \quad (11)$$

Im weiteren werden neutrale Leerstellen nicht mehr betrachtet, zumal sich im reinen CoO unter den gewählten Versuchsbedingungen nur eine Abhängigkeit von $P_{O_2}^{1/4}$ ergibt ¹²⁾, während im Mischkristall eine Änderung bis zur Abhängigkeit $P_{O_2}^{1/6}$ erfolgt ¹³⁾.

In Übergangsgebieten, in denen die Leerstellenkonzentration nicht mehr gemäß den Gleichungen (9) und (10) vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, sondern Werte zwischen 1/4 und 1/6 im Exponenten auftreten, liegen einfach und zweifach geladene Leerstellen nebeneinander vor. Unter der Voraussetzung idealer Lösung von Leerstellen und Defekt-elektronen im Kristall läßt sich die freie Bildungsenthalpie für ein Mol Leerstellen aus den entsprechenden Anteilen von ΔG_1° und ΔG_4° anteilig zusammensetzen. Sind $n_{V''}$ die Molzahl der zweifach geladenen und $n_{V'}$ die Molzahl der einfach geladenen Leerstellen, die im Gleichgewicht vorhanden sind, so sollte folgender Ansatz möglich sein:

$$\Delta G_M = \frac{n_{V''}}{n_{V''} + n_{V'}} \cdot \Delta G_1^\circ + \frac{n_{V'}}{n_{V''} + n_{V'}} \cdot \Delta G_4^\circ \quad (12)$$

Es ist hier ausdrücklich festzustellen, daß ΔG_M kein Standardwert im Sinne der Thermodynamik ist, sondern eine gemischte Größe, die sich zur Beschreibung der Verhältnisse im Übergangsgebiet eignen sollte.

Definiert man die Zahl λ als die mittlere Ladungszahl aller Leerstellen, so lautet die Elektroneutralitätsbedingung:

$$N_{\oplus} = 2 N_{V''} + N_{V'} = \lambda \cdot N_{V_{\text{gesamt}}} \quad (13)$$

mit $N_{V_{\text{gesamt}}} = N_{V''} + N_{V'}$, (= N_V im weiteren Text).

Ferner muß gelten:

$$1 \cdot \frac{n_{V'}}{n_{V'} + n_{V''}} + 2 \cdot \frac{n_{V''}}{n_{V'} + n_{V''}} = \lambda \quad (14)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{n_{V'}}{n_{V'} + n_{V''}} = 2 - \lambda \quad (15)$$

und

$$\frac{n_{V''}}{n_{V'} + n_{V''}} = \lambda - 1 \quad (16)$$

Damit nimmt die Gleichung (12) folgende Form an:

$$\Delta G_M = (2 - \lambda) \cdot \Delta G_4^{\circ} + (\lambda - 1) \cdot \Delta G_1^{\circ} \quad (17)$$

Aus den Gleichungen (15) und (16) folgen unter Verwendung der Näherung $n_V \approx N_V$ für kleine Konzentrationen:

$$N_{V'} = (2 - \lambda) \cdot N_V \quad (18)$$

und

$$N_{V''} = (\lambda - 1) \cdot N_V \quad (19)$$

Setzt man die Gleichungen (18) und (19) unter Verwendung der Elektroneutralitätsbedingung (13) in die Gleichungen (5) und (8) ein, so erhält man die beiden folgenden Beziehungen:

$$\Delta G_1^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{\lambda^2 \cdot (\lambda - 1) \cdot N_V^3}{N_{CoO}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (20)$$

und

$$\Delta G_4^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{\lambda \cdot (2 - \lambda) \cdot N_V^2}{N_{CoO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (21)$$

wobei zu beachten ist, daß ΔG_1° nur im Gebiet $2 \geq \lambda > 1$ definiert ist und ΔG_4° nur im Bereich $2 > \lambda \geq 1$.

Es lassen sich also, wenn man die mittlere Ladungszahl λ und die Leerstellenkonzentration durch einen geeigneten Versuch bestimmt, im gesamten Übergangsbereich Werte für die verschiedenen freien Bildungsenthalpien angeben. Setzt man die Beziehungen (20) und (21) in Gleichung (17) ein, so ergibt sich:

$$\Delta G_M = -R \cdot T \cdot \ln \frac{\lambda^{\lambda} \cdot (2 - \lambda)^{(2 - \lambda)} \cdot (\lambda - 1)^{(\lambda - 1)} \cdot N_V^{(\lambda + 1)}}{N_{CoO}^{\lambda} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (22)$$

Diese Gleichung ist für den Bereich $1 \leq \lambda \leq 2$ definiert. Falls λ gleich 1 oder 2 wird, so gelangt man in einen Majoritätsfehlordnungsbereich und die Gleichung (22) geht in (21) bzw. (20) über.

Versucht man, für die mittlere Ladungszahl λ der Leerstellen eine allgemeine Funktion zu erhalten, so ergibt sich nach einem Ansatz über die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_4 eine kubische Gleichung:

$$\lambda^3 - \lambda^2 \cdot \frac{2 + 6b}{1 + b} + \lambda \cdot \frac{1 + 12b}{1 + b} - \frac{8b}{1 + b} = 0 \quad (23)$$

in der

$$b = \frac{K_1^2 \cdot N_{\text{CoO}}}{K_4^3 \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

ist. Diese Gleichung läßt sich mit einfachen mathematischen Hilfsmitteln nicht allgemein lösen. Da die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_4 zumindest Temperaturfunktionen sind, muß für die mittlere Ladungszahl λ gelten:

$$\lambda = f(T, P_{\text{O}_2}, N_{\text{CoO}}) \quad (24)$$

Auch der Versuch, durch eine Kombination der Gleichungen (5) und (8) unter Benutzung der Elektroneutralitätsbedingung den Molenbruch der zweifach negativ geladenen Leerstellen zu berechnen, führt zu einer kubischen Gleichung, die nicht allgemein lösbar ist:

$$\frac{K_1}{K_4} = \frac{N_{V''} \cdot N_{\oplus}}{N_{V'} \cdot N_{\text{CoO}}} = \frac{N_{V''} \cdot N_{\oplus}}{(N_{\oplus} - 2 N_{V''}) \cdot N_{\text{CoO}}} \quad (25)$$

Löst man die Gleichung (25) nach dem Molenbruch der Defektelektronen auf und setzt diesen in die Gleichung (5) ein, so ergibt sich:

$$N_{V''}^3 - N_{V''}^2 \cdot \frac{K_4^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{4 K_1} + N_{V''} \cdot \frac{K_4 \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot N_{CoO}}{2} - \frac{K_1 \cdot N_{CoO}^2 \cdot P_{O_2}^{1/2}}{4} = 0 \quad (26)$$

Es läßt sich also aufgrund Gleichung (26) nicht mehr sagen, als daß

$$N_{V''} = F(T, P_{O_2}, N_{CoO}) \quad (27)$$

ist.

3. Versuchsdurchführung

Die Bestimmung der Änderung der Leerstellenkonzentration im Mischkristall wurde mittels einer Differenzdruckmeßapparatur im Temperaturbereich zwischen 940 und 1200 °C durchgeführt. Bei konstanter Temperatur wurde das vor Versuchsbeginn eingestellte thermodynamische Gleichgewicht durch einen Sprung im Sauerstoffpartialdruck gestört; die daraufhin stattfindende Einstellung eines neuen Gleichgewichts wurde über die Änderung des Gasdrucks über der Probe verfolgt ($V = \text{const.}; \Delta P \ll P_{\text{O}_2} + \Delta P$).

3.1. Probenherstellung

Zur Herstellung der Mischkristall-Pulver wurden spektralreine Co- und MgO-Pulver der Fa. Johnson Matthey Chemicals Ltd., London, verwendet.

Um Fehler bei der Einwaage zu vermeiden, wurde das MgO-Pulver bei 1100 °C bis zur Gewichtskonstanz gegläht. Am Co-Pulver wurde ein Reduktionsversuch durchgeführt, um zu überprüfen ob das Material nicht bereits teilweise als CoO vorlag. Dabei wurde eine Probe bei 950 °C mehrere Stunden einer Wasserstoffatmosphäre von ca. 720 Torr ausgesetzt. Es ergab sich ein Gewichtsverlust von ca. 0,3 Gew.%. Da dieser Gewichtsverlust nicht sicher auf eine Reduktion eines Teils des eingesetzten Pulvers hindeutet, sondern auch durch Sublimation von Co erklärt werden könnte, wurde er nicht weiter berücksichtigt.

Die der jeweilig gewünschten Zusammensetzung entsprechenden Mengen Co und MgO wurden mit einer (abgeschätzten) Genauigkeit von $\pm 0,2$ Gew.% eingewogen, zermörsert und zu Tabletten gepreßt. Die Tabletten wurden nun ca. 48 Stunden bei 1400 °C geglüht um das Co zu CoO zu oxidieren und die Mischkristallbildung einzuleiten. Um die Mischkristallbildung zu beschleunigen, wurde nach dieser Glühung das Material erneut zermörsert und anschließend wieder zu Tabletten gepreßt. Die Tabletten wurden nun ca. 160 Stunden bei 1400 °C geglüht, um die Mischkristallbildung abzuschließen.

Das so erhaltene Material wurde grob zermörsert und in die Probengefäße eingebracht.

3.2. Verwendete Apparatur

Zu den Messungen wurde die gleiche Zwillingsapparatur verwendet, wie sie von Greskovich und Schmalzried ¹⁴⁾, Meurer ¹⁵⁾ und Zieschang ¹⁶⁾ beschrieben wurde.

3.2.1. Aufbau der Apparatur

Aus der Abbildung 1a (Foto der Apparatur) ist ersichtlich, daß die verwendete Apparatur aus einem Ofen mit den dazugehörigen Steuereinrichtungen, einem Hahnssystem (Abb. 1b: Foto des Hahnsystems) mit angeflanschem Druckmeßkondensator und zwei Quarzkapillaren, von denen eine als Probengefäß dient, einem Druckmeßgerät in Verbindung mit einem Schreiber und einer Anordnung zur Trocknung von Luft besteht.

In Abbildung 1c (Aufbau der Differenzdruckmeßapparatur) ist der Aufbau des Hahn-systems mit Druckmeßkondensator und den an den Enden aufgeweiteten Quarzkapillaren schematisch dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist dieser Teil der Apparatur weitgehend symmetrisch angeordnet; dieses ist erforderlich, um Druckschwankungen, die ihrerseits durch Temperaturschwankungen in der Umgebung der Anordnung hervorgerufen werden, weitgehend auszugleichen. Aus dem gleichen Grunde wurden Hahn-system und Druckmeßkondensator in mit Glaswolle isolierte Holzgehäuse eingebaut (s. Abb. 1a und 1b). Die freien Enden der Quarzkapillaren befanden sich in der Mitte des Versuchsofens.

Der Versuchsofen wurde mit einem Temperatursteuergerät auf konstanter Temperatur (maximal ± 5 °C Abweichung von der Solltemperatur) gehalten. Sowohl für das Temperatursteuergerät als auch für die Absolutmessung der Temperatur, die mit einem Digitalvoltmeter erfolgte, wurden Pt-Pt10Rh-Thermoelemente verwendet (Bezugstemperatur 50 °C).

Der Absolutdruck in der Apparatur wurde mit einem Kompressionsmanometer gemessen. Zur Einstellung des gewünschten Versuchsdruckes diente eine Vakuumpumpe.

Um Adsorptionseffekte, die durch Wasserdampf in der Apparatur hervorgerufen werden, zu vermeiden, wurde die Luft zunächst durch eine Säule mit CaCl_2 , dann durch eine Gaswaschflasche mit KOH und zuletzt durch eine Kühlfalle, die mit Trockeneis gekühlt wurde, durchgeleitet, bevor sie in das Hahn-system gelangte.

3.2.2. Wirkungsweise der Meßanordnung

Der Meßkondensator (Fa. Varian MAT, Bremen) hat zwei voneinander durch eine bewegliche Membran getrennte Kammern. Ferner befindet sich eine fest eingebaute Gegenelektrode im Kondensator. Wird von der Probe nach einem Drucksprung Sauerstoff aufgenommen oder abgegeben, so wird sich, wenn die Hähne 5, 4, 8 und 3 (s. Abb. 1c) geschlossen sind, zwischen den Kammern des Meßkondensators eine Druckdifferenz ergeben. Diese Druckdifferenz bewirkt nun, daß die Membran ausgelenkt wird und der Abstand zur Gegenelektrode und damit die Kapazität des Kondensators sich ändern.

"Der Meßkondensator bildet einen Zweig einer Wechselstrombrücke, die seine Kapazitätsänderung in eine proportionale Ausgangsspannung umwandelt. Diese Ausgangsspannung wird verstärkt und gleichgerichtet. Sie ist ein direktes Maß für die Druckdifferenz." ¹⁷⁾ (s. Abb. 2: Meßprinzip)

Die gleichgerichtete Ausgangsspannung wird mit einem Schreiber registriert.

3.2.3. Empfindlichkeit

Der bei den Messungen verwendete Meßkondensator (Typ MMCT) ist für Differenzdrucke zwischen $2 \cdot 10^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ Torr geeignet. Im kleinsten Empfindlichkeitsbereich (der ausschließlich verwendet wurde) beträgt die Meßgenauigkeit ± 2 % vom Vollausschlag. Damit können im benutzten Meßbereich

mit dem vorhandenen Hahnsystem gerade noch $2 \cdot 10^{-8}$ Mole Gas nachgewiesen werden (s. 3.4. Eichung). Durch Umschalten auf den empfindlichsten Bereich kann die Empfindlichkeit verzehnfacht werden, wobei die Meßgenauigkeit besser als $\pm 10\%$ vom Vollausschlag ist. (Angaben über MMCT lt. Herstellerfirma ¹⁷⁾.)

3.3. Meßablauf

Der Meßvorgang soll anhand der Abbildungen 1c (Aufbau der Differenzdruckmeßapparatur) und 3 (Druckverlauf während eines Meßvorganges an der Meßseite des Kondensators) erläutert werden.

Zu Beginn befindet sich in der gesamten Apparatur der Ausgangsdruck P_0 , bei dem sich die Probe im Gleichgewicht befindet. Hahn 3 ist während des gesamten Meßablaufs geschlossen; zum Abpumpen wird jeweils Hahn 5 geöffnet. Zunächst werden die Räume A und B (s. Aufteilung in Abb. 1c) auf den Meßdruck P_x abgepumpt (zwischen 1 und 2 auf der t-Achse in Abb. 3), was ca. 15 Sekunden dauert. Dann werden A und B voneinander getrennt um die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes verfolgen zu können. Von Zeit zu Zeit wird während dieser Gleichgewichtseinstellung ein Druckausgleich zwischen A und B herbeigeführt (3a, 3b).

Nachdem nach etwa 40 Minuten ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist, werden A und B auf einen Druck P_y abgepumpt, der so zu wählen ist, daß sich nach Anschließen von C wieder

der Druck P_x ergibt (4 bis 6 auf t-Achse). Da dieser Vorgang nur ca. 30 Sekunden dauert und die Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten erfahrungsgemäß langsam verläuft, wird dabei das erreichte Gleichgewicht kaum gestört.

Nun werden A, B und C auf einen Druck P_z abgepumpt, der wiederum so zu wählen ist, daß sich nach Zuschalten von D (hierin befindet sich die Probe) der Meßdruck P_x ergibt. Ca. 2 Sekunden nach dem Anschließen von D werden A und C von B und D getrennt. Der Schreiber beginnt das freiwerdende Gas zu registrieren.

Nach Einstellung des Gleichgewichts (9 auf der t-Achse in Abb. 3) wird der Meßvorgang noch über ca. 30 Minuten fortgesetzt, um sicher zu gehen, daß das Ergebnis nicht durch kurzzeitige Instabilitäten in der Elektronik verfälscht wird.

Für die Zeit zwischen der Verbindung von D mit A, B und C (7 in Abb. 3) und dem Beginn der Registrierung durch den Schreiber (8 in Abb. 3) ist eine Extrapolation vorzunehmen. Eine typische Meßkurve, wie sie der Schreiber aufzeichnet, ist in Abb. 4 ("Typische Messkurve") wiedergegeben.

3.4. Eichung

Der Eichung der Apparatur liegen Werte für die Konzentration der Leerstellen im reinen CoO von Fisher und Tannhauser ¹²⁾ und Meurer ¹⁵⁾ zugrunde, die gut miteinander übereinstimmen.

Oben angeführte Werte wurden auf 940, 1000, 1100 und 1200 °C für 720, 70, 7 und 1 Torr Luft extrapoliert.

An einem CoO-Einkristall (Hersteller: Marubeni Iida, Japan; Analyse CoO: 0,2 Gew.% Ni, 0,03 Fe, 0,005 Cu, 0,03 Pb) wurden bei o.a. Temperaturen Drucksprünge von 720 auf 70, von 70 auf 7 und von 7 auf 1 Torr Luft durchgeführt. Die erhaltenen Schreiber ausschläge zuzüglich der Nullpunktextrapolationen wurden mit der Änderung des Δ -Wertes in $\text{Co}_{(1-\Delta)}\text{O}$ verglichen und daraus Eichwerte errechnet. Dies ist möglich, da die Änderung der Mole des Gases über der Probe direkt der Änderung der Leerstellenkonzentration proportional ist. Die erhaltenen Eichwerte besitzen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Eichwerte für die verwendete Differenzdruckmeßapparatur); die Genauigkeit dieser Werte kann mit $\pm 5\%$ angegeben werden.

Zusätzlich durchgeführte Eichmessungen mit zu CoO oxidiertem Co-Pulver stimmten mit obigen Werten bei 1100 °C und 1200 °C gut überein; bei tieferen Temperaturen zeigten sich größere Abweichungen, die wahrscheinlich auf die Ungenauigkeit der Nullpunktextrapolationen zurückzuführen sind, zumal das erhaltene Oxidationsprodukt nicht längere Zeit gesintert worden war.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1. Auswertung

Der Auswertung der Meßergebnisse liegt die Näherung zugrunde, daß sich das Fehlordnungsmodell im betrachteten Druckbereich bei bestimmter Temperatur in einer Probe nicht wesentlich ändert. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß sich die mittlere Ladungszahl der Leerstellen unter den genannten Bedingungen nicht ändert. Durch diese Näherung werden sich in den Übergangsgebieten für die größeren Sauerstoffpartialdrucke zu große Ladungszahlen und für kleinere Sauerstoffpartialdrucke zu kleine ergeben. Als weitere Näherung wird die Molzahl der Leerstellen gleich ihrem Molenbruch gesetzt ($n_V \approx N_V = \Delta$).

Unter der getroffenen Annahme müssen die Werte von $\log \Delta$ im $\log \Delta - \log P_{O_2}$ -Diagramm auf Geraden liegen. Daraus ergibt sich für die Auswertung, daß ein Wert für Δ bei einem Sauerstoffpartialdruck anzunehmen ist und mit den gemessenen $\delta\Delta$ -Werten (Änderung der Molzahl der Leerstellen nach einem Drucksprung) daraus Werte für Δ bei den verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken zu berechnen sind. Der angenommene Δ -Wert ist solange zu variieren, bis sein Logarithmus und die Logarithmen der errechneten Δ -Werte auf einer Geraden liegen.

Aus der Steigung o.a. Gerade läßt sich die mittlere Ladungszahl λ ermitteln. Durch Auflösen von Gleichung (22) nach

$\log N_V$ ergibt sich die Abhängigkeit:

$$\log N_V \propto \frac{1}{2(\lambda + 1)} \cdot \log P_{O_2} \quad (28)$$

Die Steigung m der Geraden ist also:

$$m = 2 \cdot (\lambda + 1) \quad (29)$$

Aus der Auswertung ergeben sich zunächst die $\log \Delta - \log P_{O_2}$ -Diagramme (Abb. 6, 7, 8 und 9) für die verschiedenen Temperaturen. Die mittlere Ladungszahl λ ist in Abb. 10 als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Eine Auswertung nach der Temperaturabhängigkeit ergibt keine systematische Abhängigkeit, sondern die Werte sind innerhalb der Genauigkeit der Auswertung als temperaturunabhängig anzusehen.

In Abb. 11 werden die erhaltenen Werte für $\log \Delta$ bei 720 Torr Luft und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von $\log N_{CoO}$ aufgetragen. Diese Darstellung wurde gewählt, da sie sich durch Auflösen von Gleichung (22) ergibt:

$$\log N_V \propto \frac{\lambda}{\lambda + 1} \cdot \log N_{CoO} \quad (30)$$

Schließlich wurden die Absolutwerte von $\log \Delta$ in den Abbildungen 12, 13, 14 und 15 für die verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von N_{CoO} wiedergegeben.

Aus den Werten von Δ , λ , P_{O_2} , N_{CoO} und T wurden nach den Gleichungen (20), (21) und (22) ΔG° - bzw. ΔG_M -Werte errechnet und graphisch in Abhängigkeit von N_{CoO} dargestellt (s. Abb. 16).

4.2. Leerstellenkonzentration im System CoO-MgO

Durch die zur Eichung am reinen $\text{Co}_{(1-\Delta)}\text{O}$ durchgeführten Messungen ergibt sich, daß die Anhängigkeit zwischen N_V und P_{O_2} gut durch die Gleichung (10) wiedergegeben wird. Damit werden die von Meurer ¹⁵⁾, Eror und Wagner ¹⁸⁾ und Sockel ¹⁹⁾ gefundenen Abhängigkeiten bestätigt. Es liegen im Kobaltoxid im betrachteten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich also überwiegend einfach geladene Leerstellen vor. Über die Absolutwerte von N_V können keine Aussagen gemacht werden; für die Auswertung wurden die Ergebnisse von Fisher und Tannhauser als richtig angenommen. Einen Hinweis auf die Richtigkeit der Relation dieser Werte in ihrer Temperaturabhängigkeit liefert die gefundene lineare Temperaturabhängigkeit der Eichwerte, die für die verwendete Meßanordnung zu erwarten ist (s. Abb. 5).

Aus den Abbildungen 12, 13, 14 und 15 ergibt sich, daß die Leerstellenkonzentration bei allen betrachteten Drucken und Temperaturen über das System im Bereich $1 \geq N_{\text{CoO}} \geq 0,15$ exponentiell abnimmt. Die Steigung $d \log \Delta / d N_{\text{CoO}}$ ist eine Funktion vom Sauerstoffpartialdruck. Eine Temperaturabhängigkeit dieser Steigung läßt sich nicht zeigen, wenn man die Genauigkeit der Δ -Werte mit $\pm 10\%$ annimmt. (Zahlenwerte s. Tabelle 3).

Extrapoliert man in Abbildung 7 ($\log \Delta / \log P_{\text{O}_2}$ -Diagramm für 1000 °C) auf die Werte für 760 Torr Luft, so lassen sich daraus Defektelektronenkonzentrationen berechnen. Dabei wird

angenommen, daß pro Leerstelle zwei Defektelektronen vorhanden sind ($N_V = 1/2 N_{\oplus}$). Es ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit Übereinstimmung mit der Geradenäherung von Zintl¹³⁾ für diesen Sauerstoffpartialdruck. Die von Zintl für 1 Torr Luft gegebene Gerade liegt so, daß sie bei $N_{\text{CoO}} \approx 0,2$ die in dieser Arbeit ermittelte Gerade schneidet und bei $N_{\text{CoO}} = 1$ außerhalb der Fehlergrenze liegt.

Die gefundene exponentielle Abnahme der Leerstellenkonzentration (und damit gleichzeitig der Defektelektronenkonzentration) über das System im Bereich $1 \geq N_{\text{CoO}} \geq 0,15$ läßt sich nicht mit den im theoretischen Teil dieser Arbeit abgeleiteten Beziehungen erklären. Zintl führt diesen Effekt auf Resonanzerscheinungen, die zu einer Stabilisierung von Co^{3+} führen, zurück. Diese Resonanz ist so zu verstehen, daß über die das Defektelektron umgebenden Sauerstoff-Ionen eine Wechselwirkung mit den nächstliegenden Kationen auftritt, so, daß die Ladung des Defektelektrons delokalisiert wird, also nicht mehr an einen Gitterplatz gebunden ist. Mg^{2+} -Ionen können an dieser Resonanz nicht teilnehmen, da sie "abgeschlossene Edelgasschalen" besitzen. Es bleiben zur Resonanz also nur die Co^{2+} -Ionen, deren Konzentration über das System mit sinkendem N_{CoO} abnimmt. Betrachtet man die dem Defektelektron nächstliegenden Kationenplätze, so ergibt sich, daß bei $N_{\text{CoO}} = 1$ 12 Co^{2+} -Ionen und bei $N_{\text{CoO}} \leq 0,125$ keine Co^{2+} -Ionen, statistische Verteilung vorausgesetzt, sich auf diesen Plätzen befinden (s. Abb. 17: Zur Struktur von $\text{Co}_{0,125}\text{Mg}_{0,875}\text{O}$). Dies bedeutet, daß bei $N_{\text{CoO}} \leq 0,125$

keine direkte Resonanz mehr vorliegen sollte. Die Resonanzetabilisierung müßte mit wachsender CoO-Konzentration zunehmen. Bei höheren Kobaltoxid-Gehalten sind sicher nicht nur die Resonanzerscheinungen mit den dem Defektelektron nächstliegenden Kationen zu berücksichtigen, sondern auch die in weiterer Umgebung. Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Erklärung liefert die zu beobachtende Änderung der Abhängigkeit in den $\log \Delta - N_{\text{CoO}}$ -Diagrammen bei N_{CoO} zwischen 0,2 und 0,1.

Aus den Meßwerten ergibt sich, daß die Leerstellenkonzentration in grober Näherung dem Molenbruch von CoO proportional wird, sobald N_{CoO} den Wert von 0,2 annimmt oder unterschreitet. Die Druckabhängigkeit der Leerstellenkonzentration gehorcht Gleichung (9); es liegen also zweifach geladene Leerstellen vor. Extrapoliert man im $\log \Delta / \log N_{\text{CoO}}$ -Diagramm (Abb. 11) auf die Werte von $\log \Delta$ für kleine N_{CoO} -Werte, so ergeben sich fast die gleichen Werte für Δ , wie man sie erhält, wenn man Δ gegen N_{CoO} (für $N_{\text{CoO}} \leq 0,2$) aufträgt und hier extrapoliert. Eine Aussage, ob Δ als Funktion von N_{CoO} bei T und $P = \text{const.}$ durch die Gleichung (20) richtig wiedergegeben wird oder nicht, kann nicht gemacht werden.

Betrachtet man die mittlere Ladungszahl λ in Abhängigkeit von N_{CoO} (s. Abb. 10), so hat man hiernach im betrachteten Druck- und Temperaturbereich zwischen drei Gebieten im System CoO-MgO zu unterscheiden: Bei hohen CoO-Konzentrationen

($N_{\text{CoO}} \geq 0,8$) liegen im thermodynamischen Gleichgewicht nur einfach geladene Leerstellen vor. Im Bereich $N_{\text{CoO}} \approx 0,8$ bis $N_{\text{CoO}} \approx 0,3$ liegen einfach und zweifach geladene Leerstellen nebeneinander vor. Wird N_{CoO} schließlich kleiner als 0,3, so finden sich nur noch zweifach geladene Leerstellen. Der in Relation zum Mischkristallsystem breite Übergangsbereich (s. Abb. 10) zwischen der Gültigkeit der reinen Modelle kann nicht erklärt werden. Da eine ideale Lösung von Leerstellen und Defektelektronen bzw. Resonanzassoziaten anzunehmen ist, sollte keine Mischungsenthalpie auftreten, die die Breite des Übergangsgebietes beeinflussen könnte. Vermutlich spielt hier die Resonanzstabilisierung der Defektelektronen eine wesentliche Rolle.

4.3. Freie Bildungsenthalpien

In Abbildung 16 sind die nach den Gleichungen (20), (21) und (22) errechneten freien Bildungsenthalpien für die Bildung von 1 Mol Leerstellen in Abhängigkeit von N_{CoO} dargestellt. Zusätzlich ist die von Zintl¹³⁾ angegebene Änderung der freien Bildungsenthalpie für 1000 °C und 760 Torr Luft in Abhängigkeit von N_{CoO} angegeben. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte zeigen nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den Werten von Zintl. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Annahme von Zintl, daß Assoziation vernachlässigt werden kann und in der daraus resultierenden Formulierung der Gleichung zur Berechnung der freien Bildungsenthalpie.

Die nach den Formeln (20) und (21) berechneten Bildungsenthalpien ΔG_1° und ΔG_4° lassen sich näherungsweise unter Einschluß der Werte für das Übergangsgebiet durch Geraden nähern. Auch die ΔG_M -Werte für das Übergangsgebiet lassen sich durch Geraden beschreiben. Die Werte von ΔG_1° , ΔG_4° und ΔG_M lassen sich bei P_{O_2} , $N_{CoO} = \text{const.}$ in Abhängigkeit von der Temperatur als Geraden darstellen. Hieraus folgt, daß die zugehörigen ΔS° -Werte temperaturunabhängig sind.

Extrapoliert man die ΔG_1° -Werte für $N_{CoO} = 1$, ermittelt dann aus der Temperaturabhängigkeit die ΔS_1° -Werte, so lassen sich ΔH_1° -Werte gemäß der Beziehung $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ errechnen. Analog ergeben sich ΔH_4° -Werte für reines CoO. Der Unterschied zwischen den jeweils zusammengehörenden Werten sollte die Enthalpie der Reaktion (2), d.h. der Assoziation einer zweifach geladenen Leerstelle und eines Defektelektrons, sein. Es ergibt sich ein temperatur- und druckunabhängiger Wert von ca. $-0,45$ eV. Der entsprechende Wert von Fisher und Tannhauser ¹²⁾ beträgt $-0,65$ eV; es liegt also eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung vor.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fehlstellenkonzentration im System CoO-MgO zwischen 940 °C und 1200 °C im Druckbereich zwischen 720 und 1 Torr Luft durch Drucksprünge an pulverförmigen Proben ermittelt.

Die Leerstellenkonzentration nimmt im Bereich $N_{\text{CoO}} \geq 0,15$ exponentiell mit sinkender CoO-Konzentration ab. Im Bereich $N_{\text{CoO}} \leq 0,15$ findet sich eine annähernd lineare Abnahme mit sinkender CoO-Konzentration.

Im Bereich $N_{\text{CoO}} \geq 0,8$ gilt die Abhängigkeit $N_V \propto P_{\text{O}_2}^{1/4}$, im Bereich $N_{\text{CoO}} \leq 0,3$ gilt $N_V \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$. Dazwischen liegt ein Übergangsgebiet, in dem die Exponenten o.a. Abhängigkeit zwischen 1/6 und 1/4 liegen.

Die gemäß Ansätzen aus der Fehlstellenthermodynamik berechneten Werte für die freien Bildungsenthalpien sind näherungsweise proportional zu N_{MgO} . Hieraus errechnete Werte für die Enthalpie der Assoziationsreaktion zwischen einer zweifach geladenen Leerstelle und einem Defektelektron stimmen größenordnungsmäßig mit früher ermittelten Werten überein.

6. Literatur

- 1) K. Hauffe
Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XXV, 196 ff. (1951)
- 2) E.R. Jette and F. Foote
J. Chem. Physics 1, 29 (1933)
- 3) H. Schmalzried
"Festkörperreaktionen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1971) S. 36 — 53
- 4) E. Aukrust and A. Muan
Trans. AIME 230, 378 (1964)
- 5) Landolt-Börnstein
"Zahlenwerte und Funktionen" I,4 Springer-Verlag (1955)
S. 22/23, 98, 143, 541/542
- 6) J. Robin
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 235, 1301 (1952)
- 7) J. Robin
Ann. Chimie XII,10, 389 (1955)
- 8) L. Pauling
"Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964),
3. Aufl., S. 475, 479
- 9) E. Aukrust and A. Muan
Trans. AIME 227, 1378 (1963)

- 10) C. Wagner und E. Koch
Z. physik. Chemie (B) 32, 439 (1936)
- 11) F.A. Cotton, G. Wilkinson
"Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1968) S. 403
- 12) B. Fisher and D.S. Tannhauser
J. Chem. Phys. 44, 1663 (1966)
- 13) G. Zintl
Z. Phys. Chem. N.F. 48, 340 (1966)
- 14) C. Greskovich and H. Schmalzried
J. Phys. Chem. Solids 31, 639 (1970)
- 15) H. Meurer
Dissertation TU Clausthal 1970
- 16) J. Zieschang
Diplomarbeit TU Clausthal 1969
- 17) Fa. Varian MAT, Prospekt D-1176-d 10/65
- 18) N.G. Eror and J.B. Wagner
J. Phys. Chem. Solids 29, 1597 (1968)
- 19) H.—G. Sockel
Dissertation TU Clausthal 1968

" DIE FEHLSTELLENTHERMODYNAMIK DER MISCHPHASE CoO-MgO "

7. Anhang

Inhaltsverzeichnis

7.1. Abbildungen

7.2. Tabellen

Inhaltsverzeichnis	Seite
Abb. 1a: Foto der Apparatur	A 3
Abb. 1b: Foto des Hahnsystems	A 3
Abb. 1c: Aufbau der Differenzdruckmeßapparatur	A 4
Abb. 2: Meßprinzip ¹⁷⁾	A 4
Abb. 3: Druckverlauf während eines Meßvorganges an der Meßseite des Kondensators	A 5
Abb. 4: "Typische Meßkurve"	A 6
Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Eichwerte für die verwendete Differenzdruckmeßapparatur	A 6
Abb. 6: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 940 °C	A 7
Abb. 7: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1000 °C	A 8
Abb. 8: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1100 °C	A 9
Abb. 9: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1200 °C	A 10
Abb. 10: Änderung der mittleren Ladungszahl der Leerstellen im System CoO-MgO bei 720 Torr Luft im Temperatur- bereich 940 — 1200 °C	A 11
Abb. 11: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log N_{CoO}$ bei 720 Torr Luft und verschiedenen Temperaturen	A 12
Abb. 12: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 940 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken	A 13
Abb. 13: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1000 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken	A 14
Abb. 14: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1100 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken	A 15
Abb. 15: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1200 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken	A 16
Abb. 16: Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie für 1 Mol Leerstellen im System MgO-CoO von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und 720 Torr Luft	A 17

Abb. 17: Zur Struktur von $(\text{Co}_{0,125}\text{Mg}_{0,875})\text{O}$ A 18

Tab. 1: Werte für $\log \Delta$ in $\text{Co}_{(N-\Delta)}\text{Mg}_{(1-N)}\text{O}$ bei verschiedenen Drucken und Temperaturen A 19

Tab. 2: Aus den Meßergebnissen errechnete Werte für ΔG_1° , ΔG_4° und ΔG_M A 20

Tab. 3: $d \log \Delta / d N_{\text{CoO}}$ im Temperaturbereich 940 — 1200 °C für $1 \geq N_{\text{CoO}} \geq 0,15$ A 21

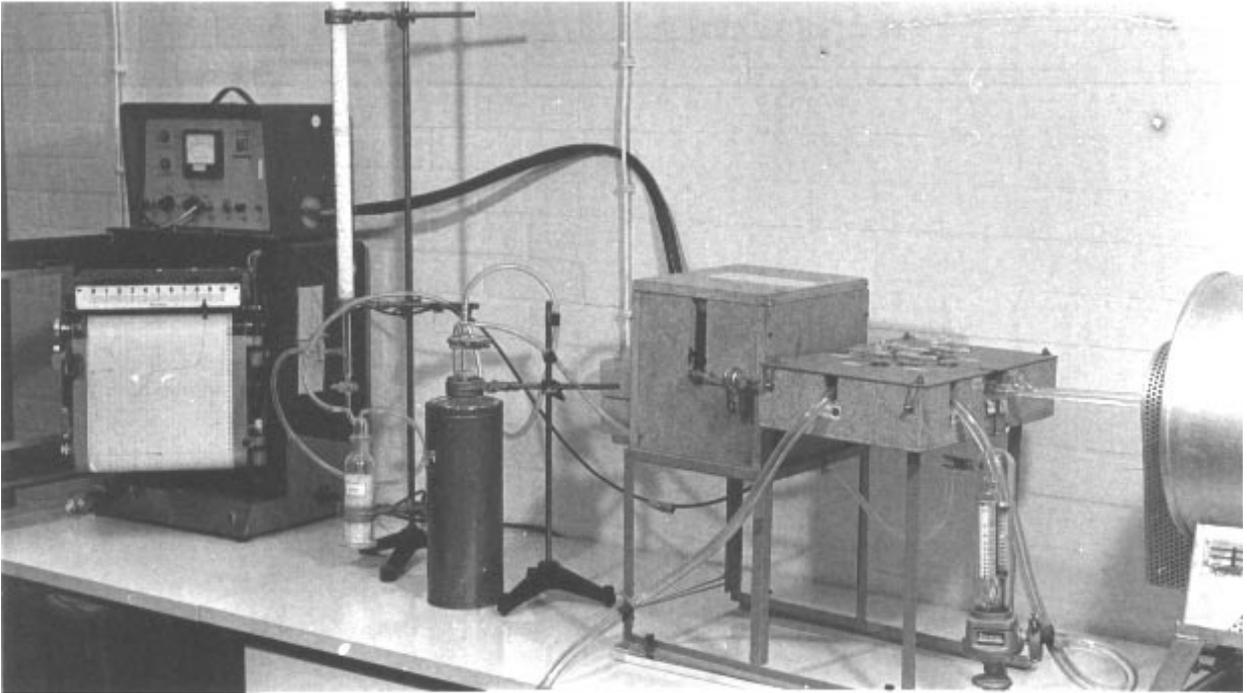


Abb. 1a: Foto der Apparatur.

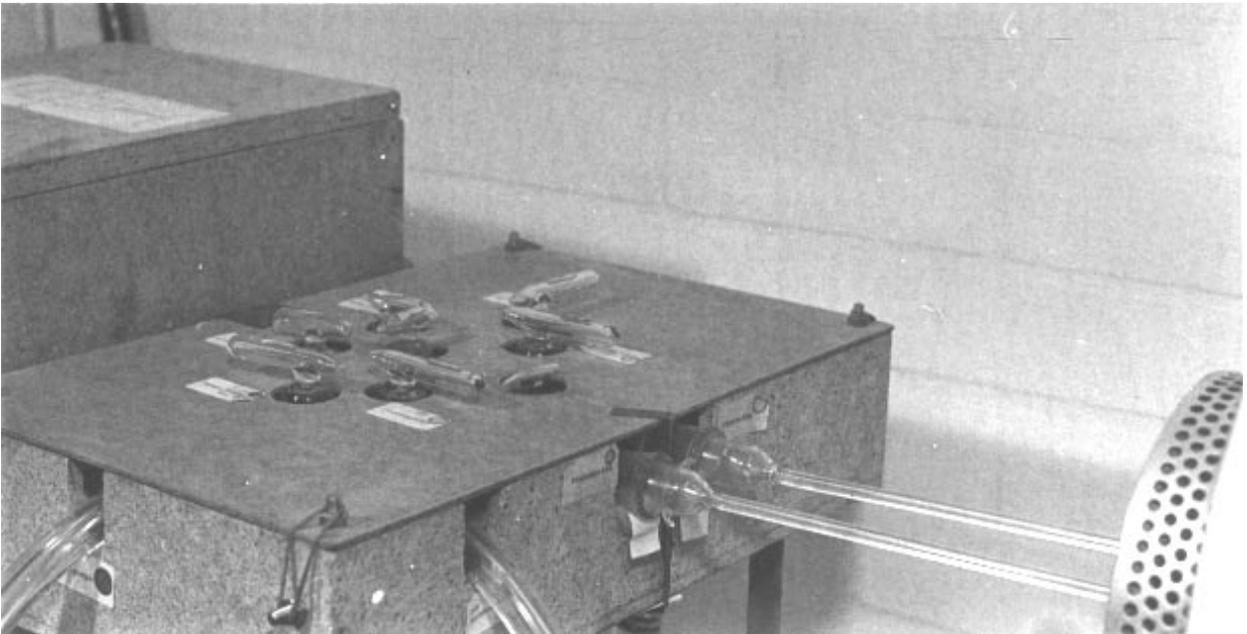
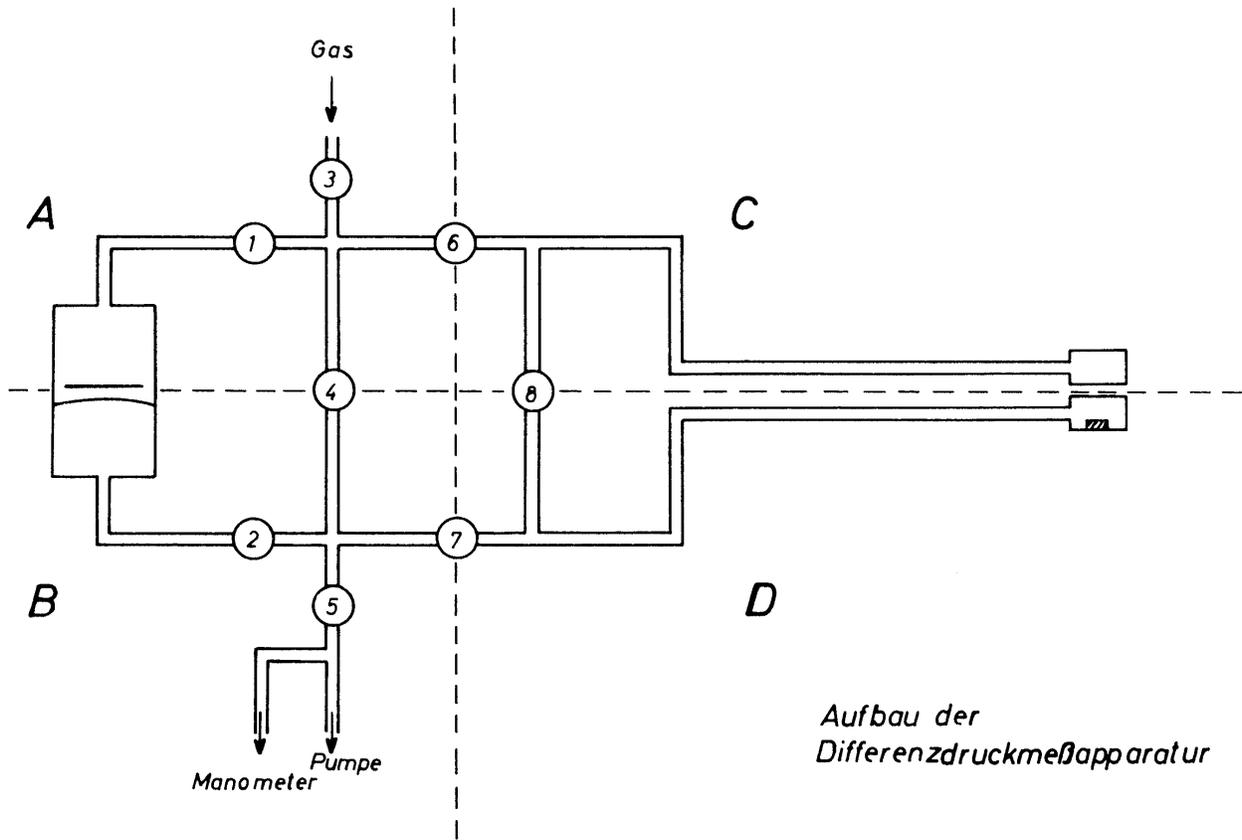


Abb. 1b: Foto des Hahnsystems.



Aufbau der
Differenzdruckmeßapparatur

Abb. 1c: Aufbau der Differenzdruckmeßapparatur.

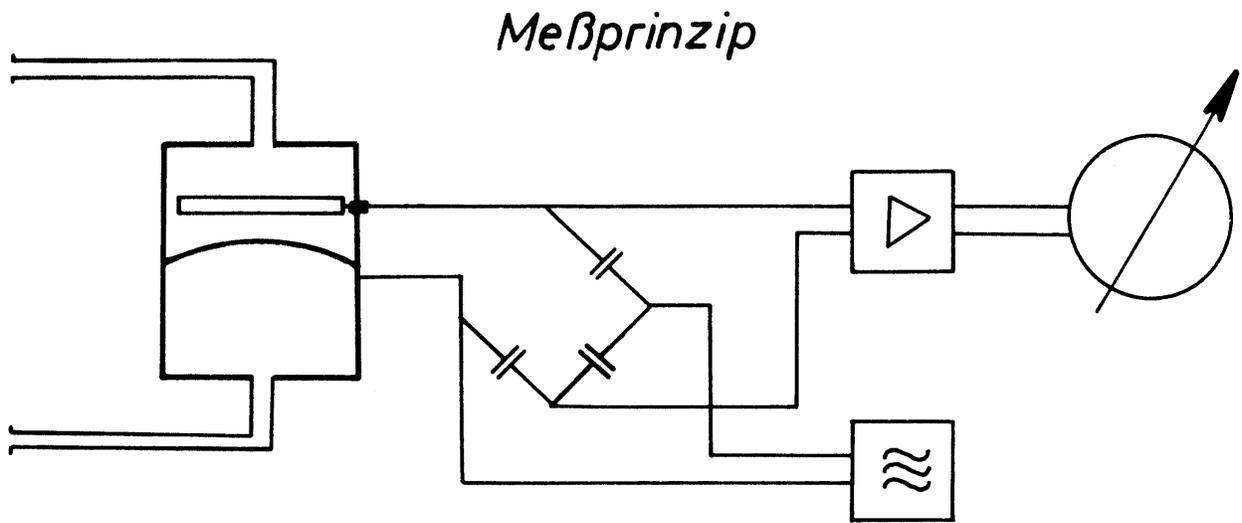


Abb. 2: Meßprinzip ¹⁷⁾.

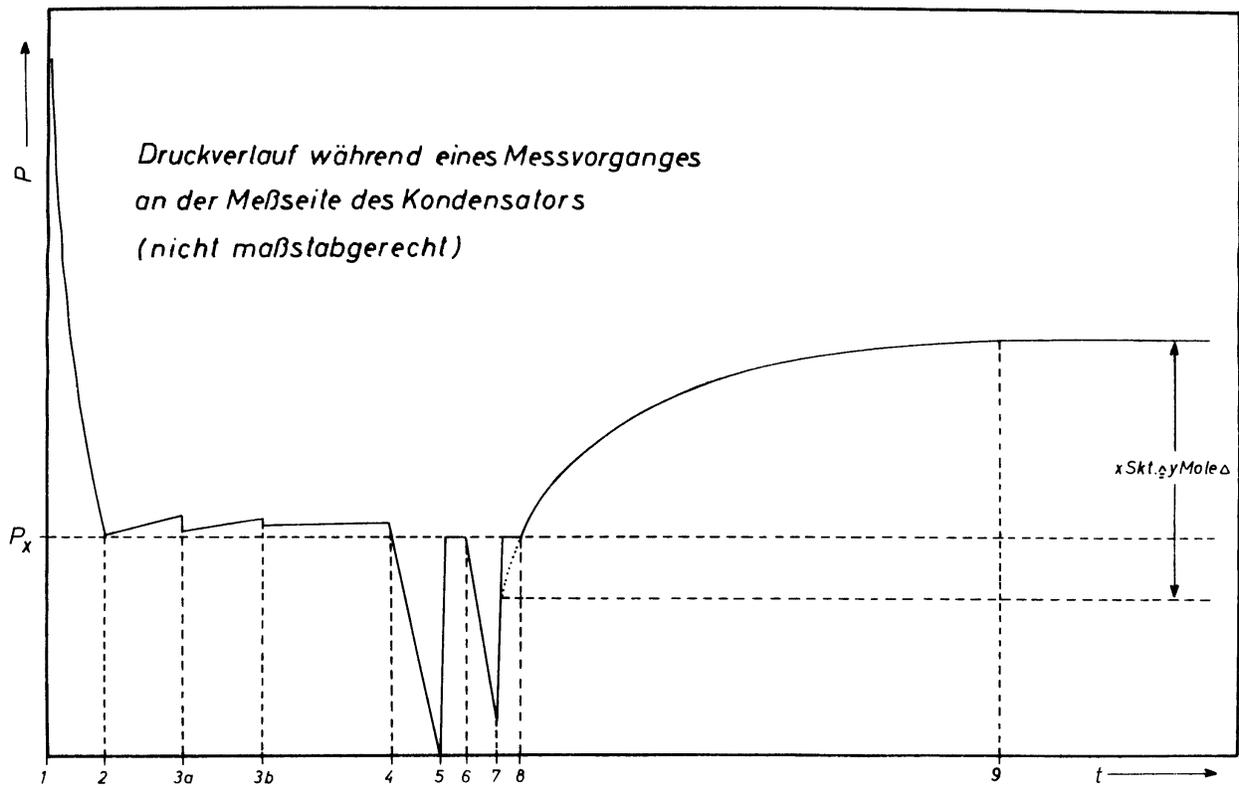


Abb. 3: Druckverlauf während eines Meßvorganges an der Meßseite des Kondensators (nicht maßstabgerecht).

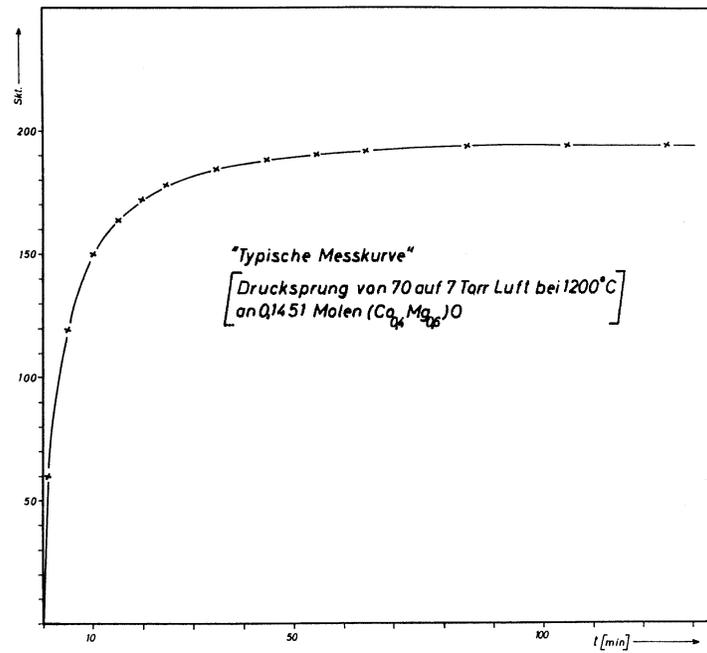


Abb. 4: "Typische Meßkurve".

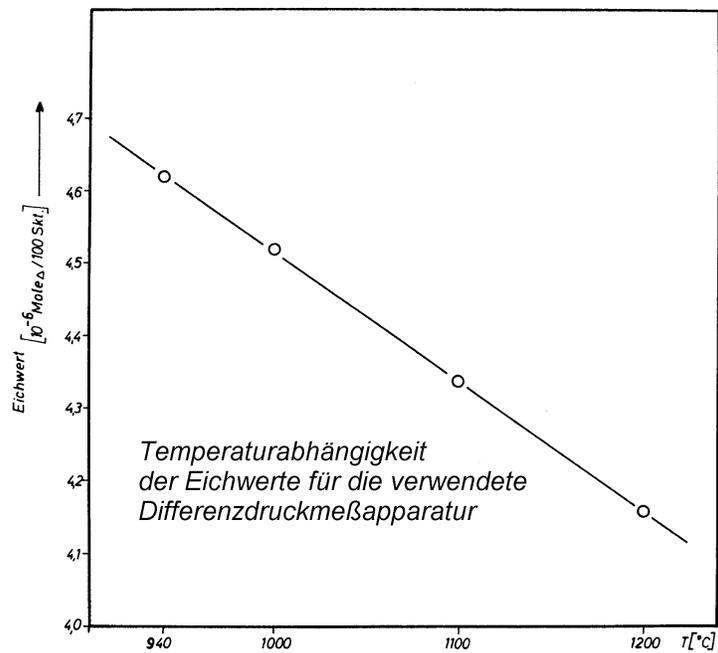


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Eichwerte für die verwendete Meßapparatur.

$\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 940°C

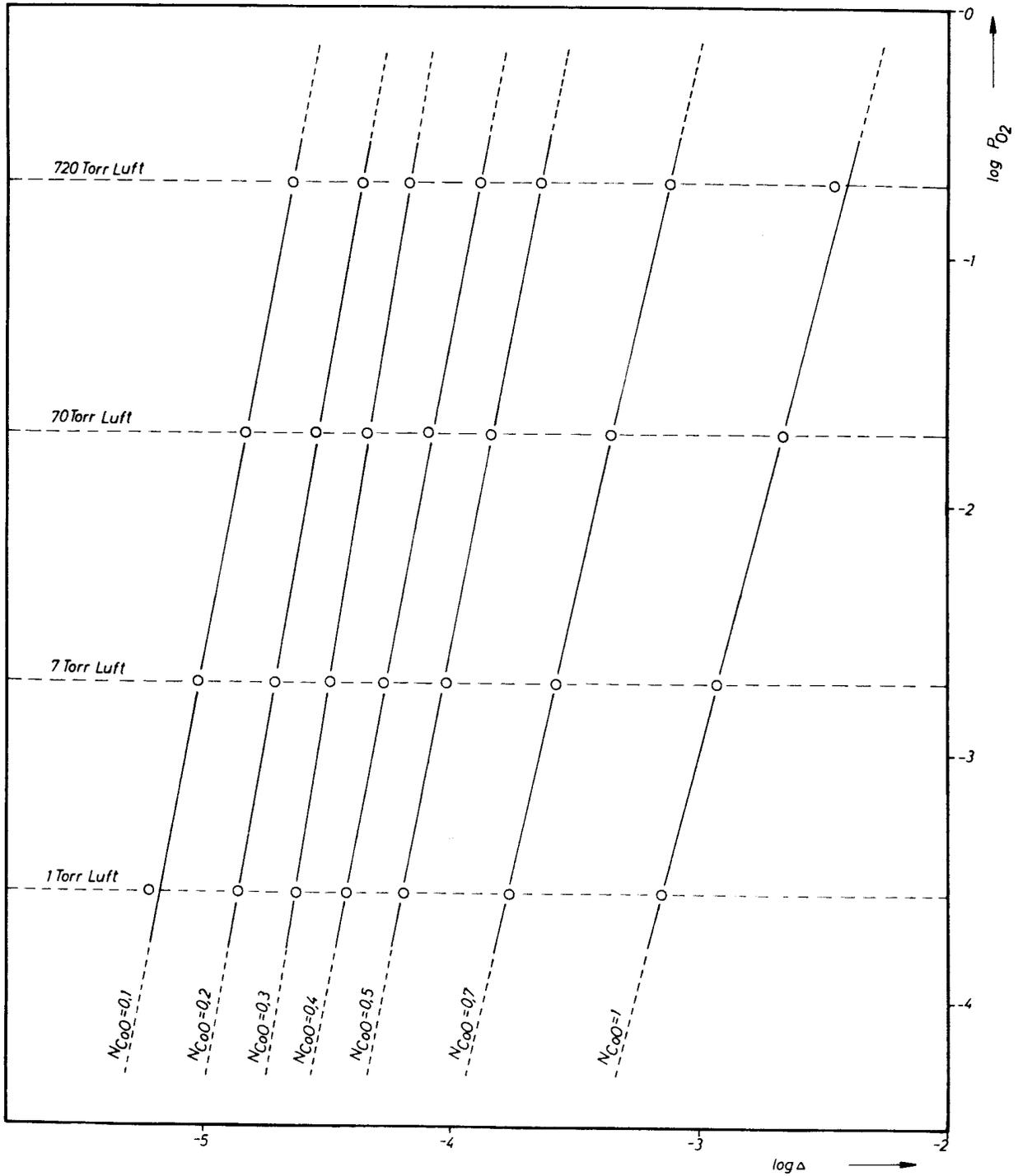


Abb. 6: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 940°C .

$\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1000°C

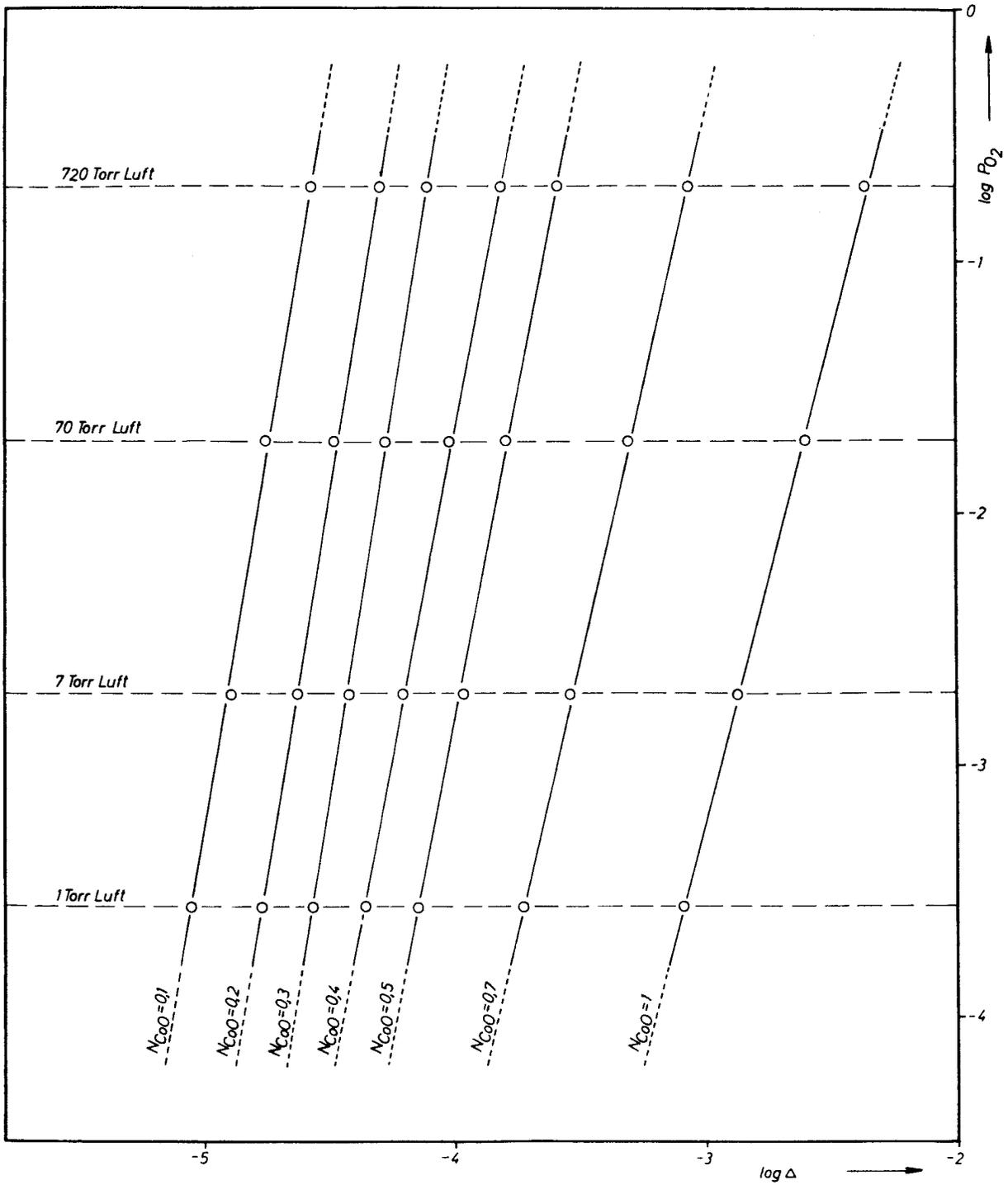


Abb. 7: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1000°C .

$\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1100°C

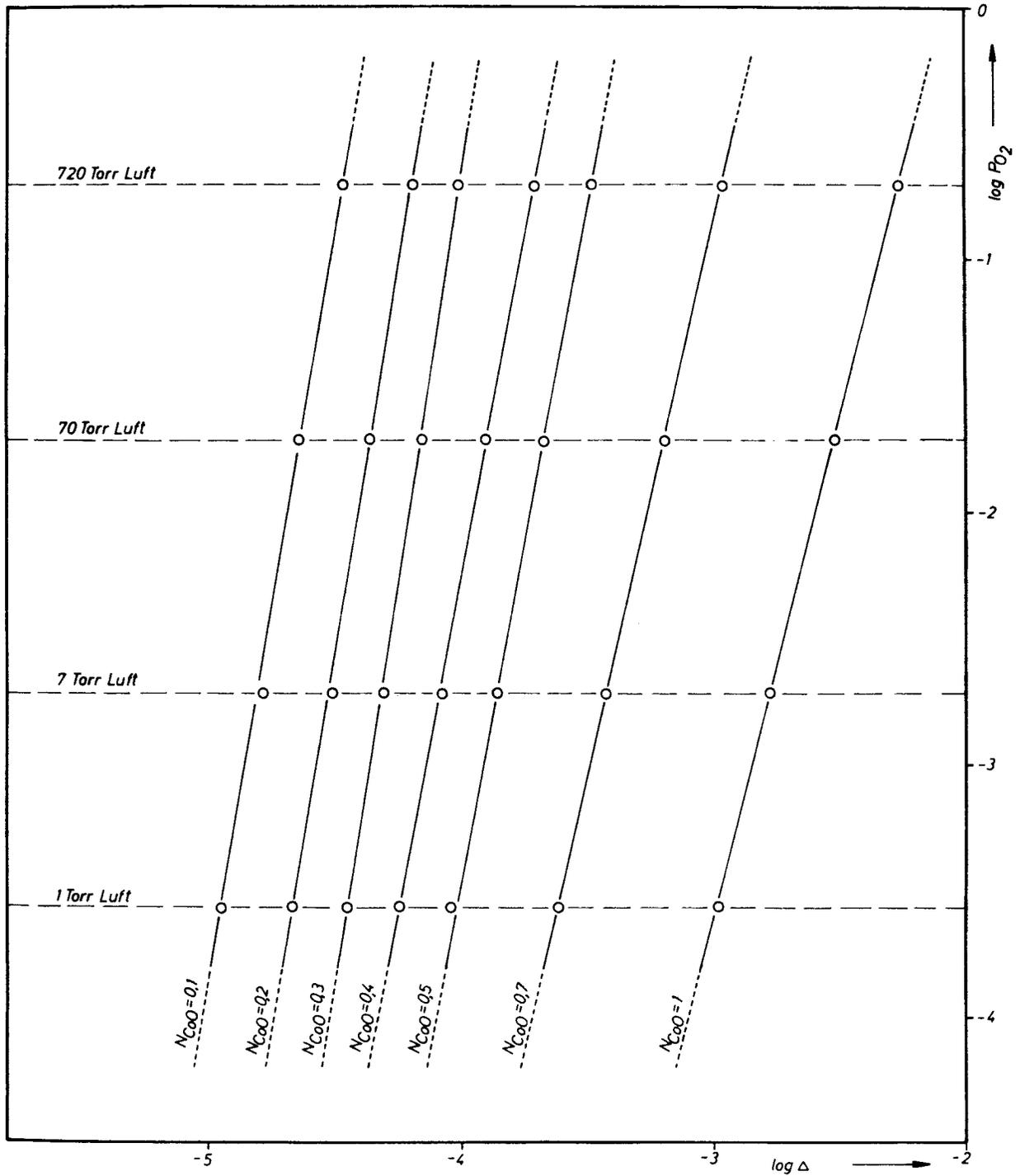


Abb. 8: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1100°C .

$\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1200°C

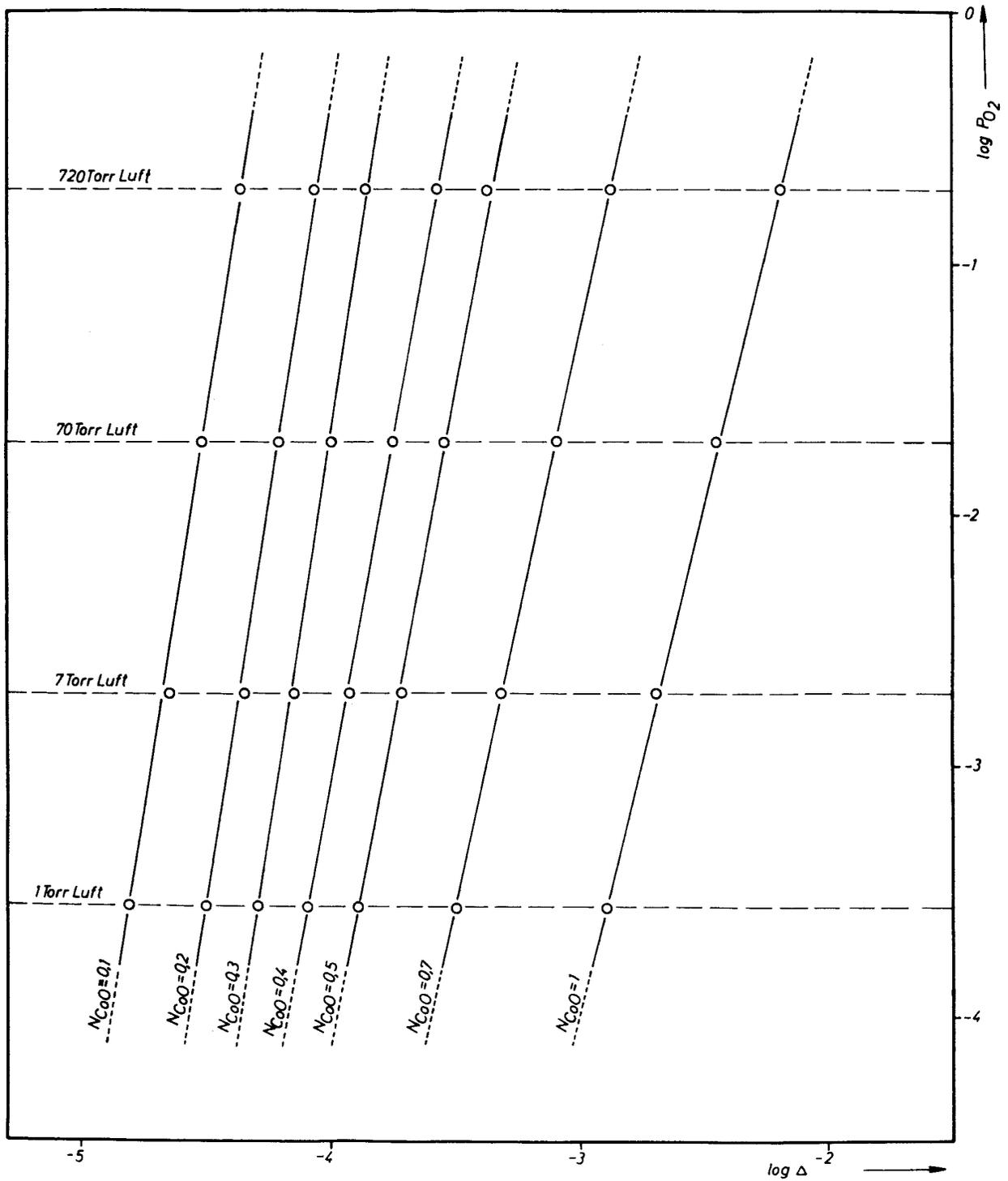


Abb. 9: $\log \Delta$ in Abhängigkeit von $\log P_{O_2}$ bei 1200 °C.

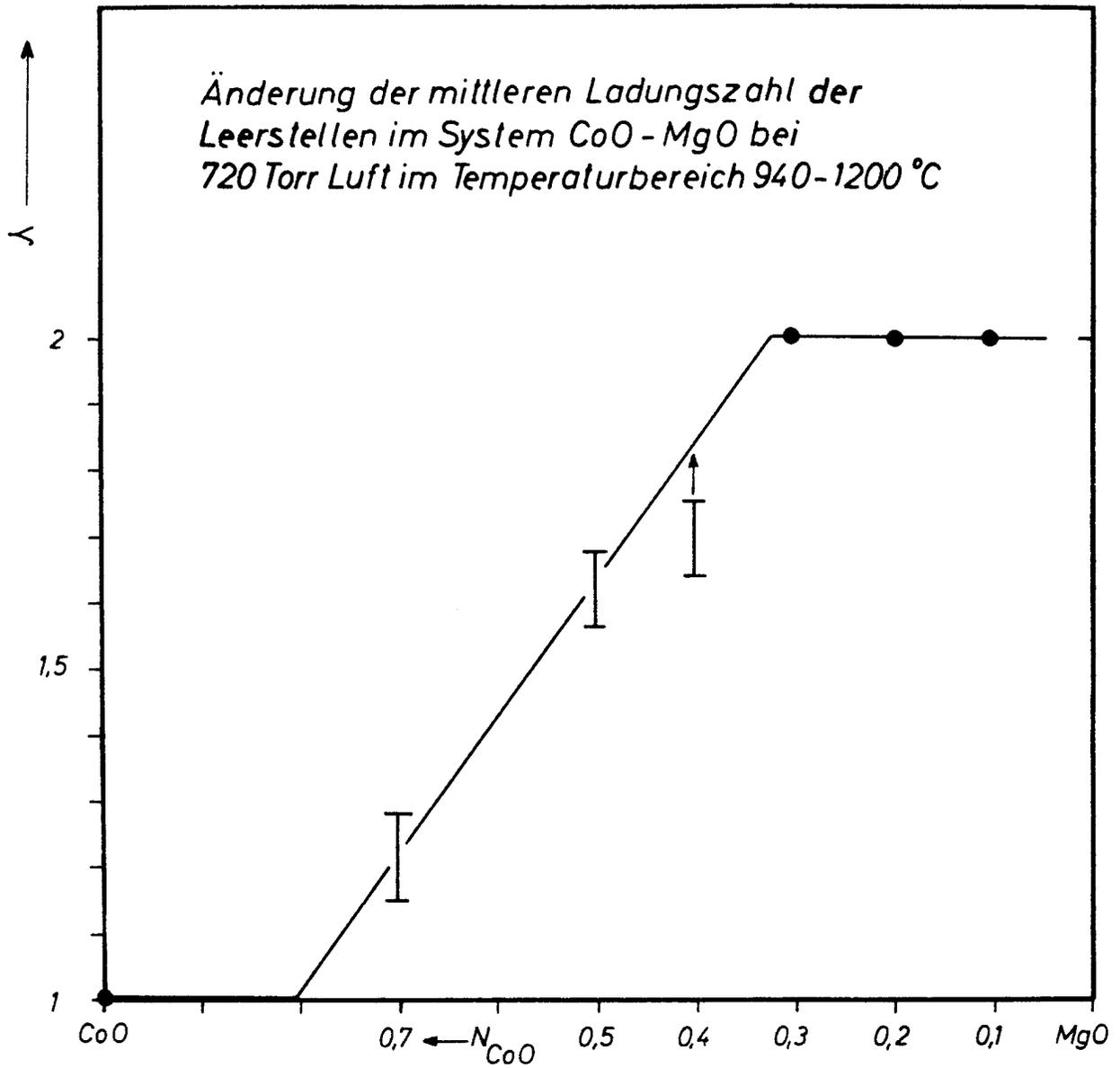


Abb. 10: Änderung der mittleren Ladungszahl der Leerstellen im System CoO-MgO bei 720 Torr Luft im Temperaturbereich 940 — 1200 °C.

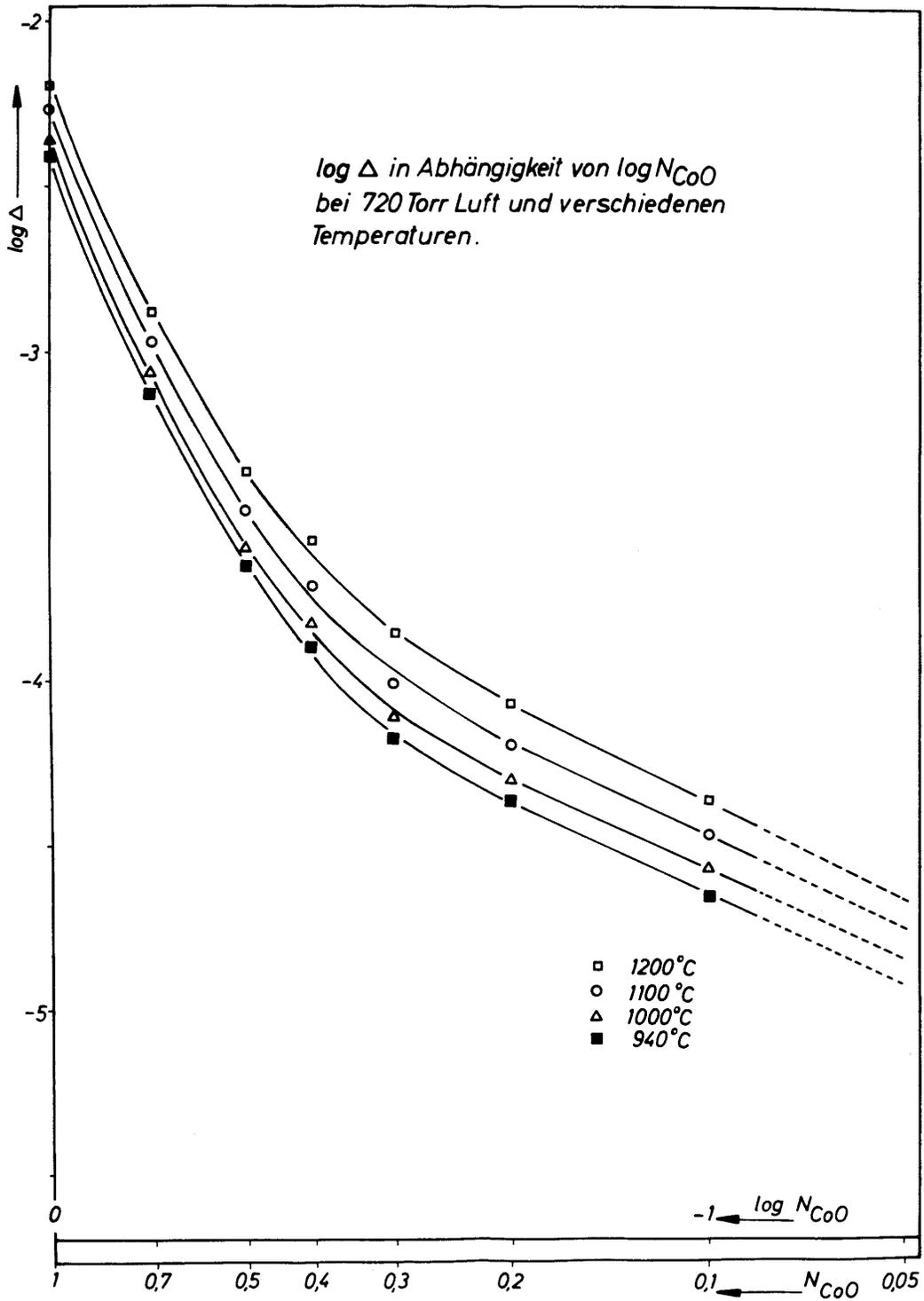


Abb. 11: log Δ in Abhängigkeit von log N_{CoO} bei 720 Torr Luft und verschiedenen Temperaturen.

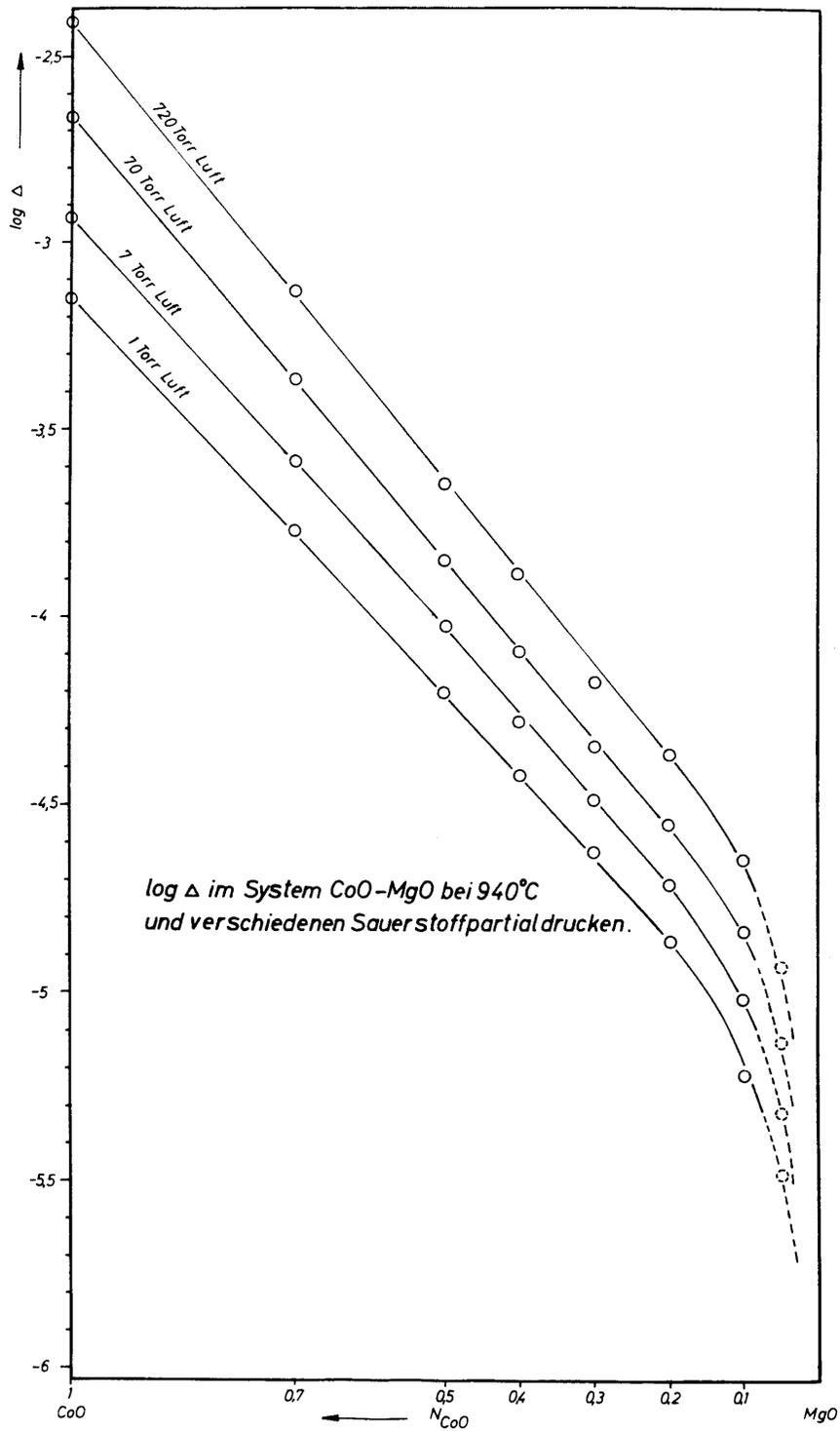


Abb. 12: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 940 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken.

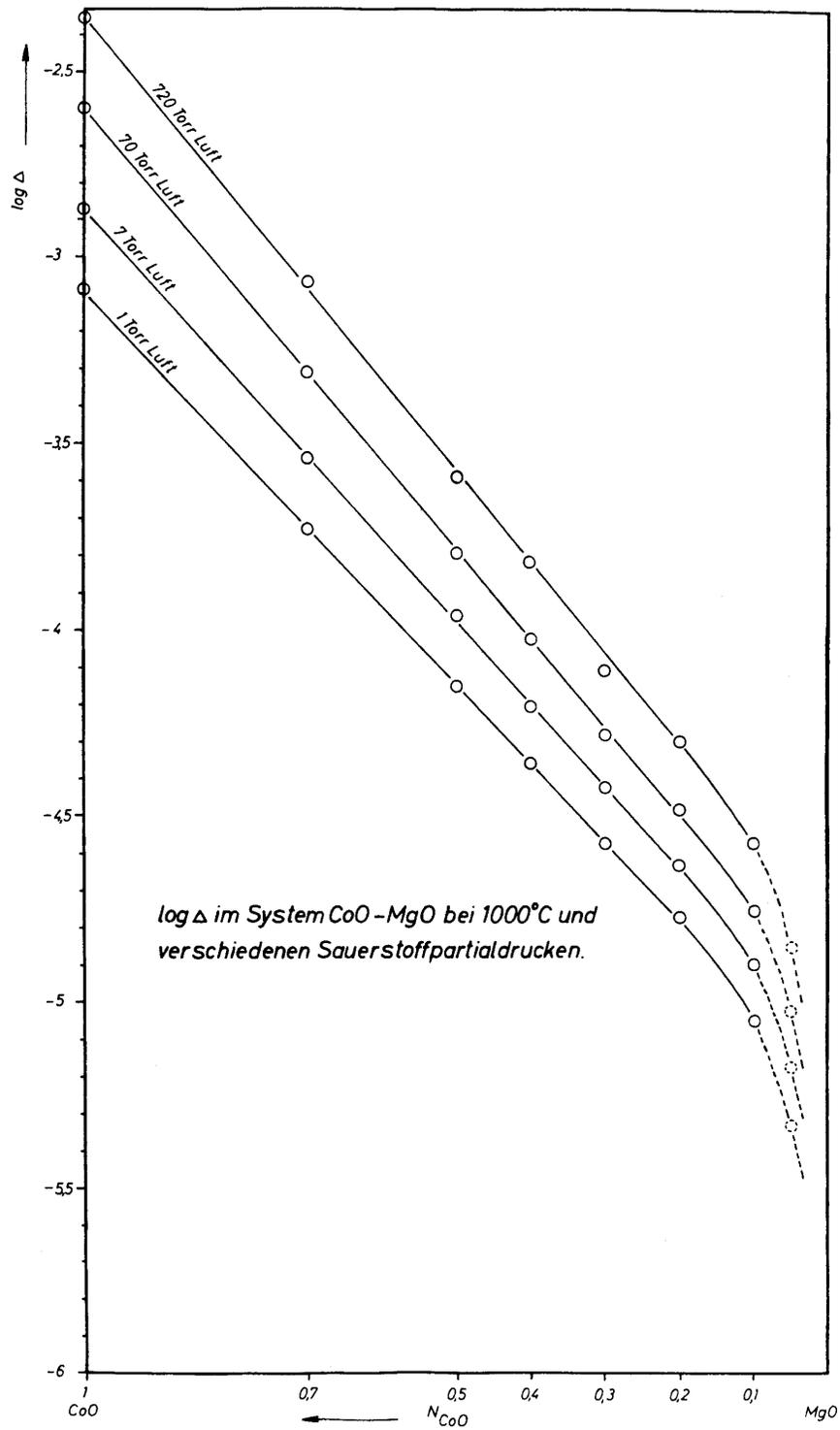


Abb. 13: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1000 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken.

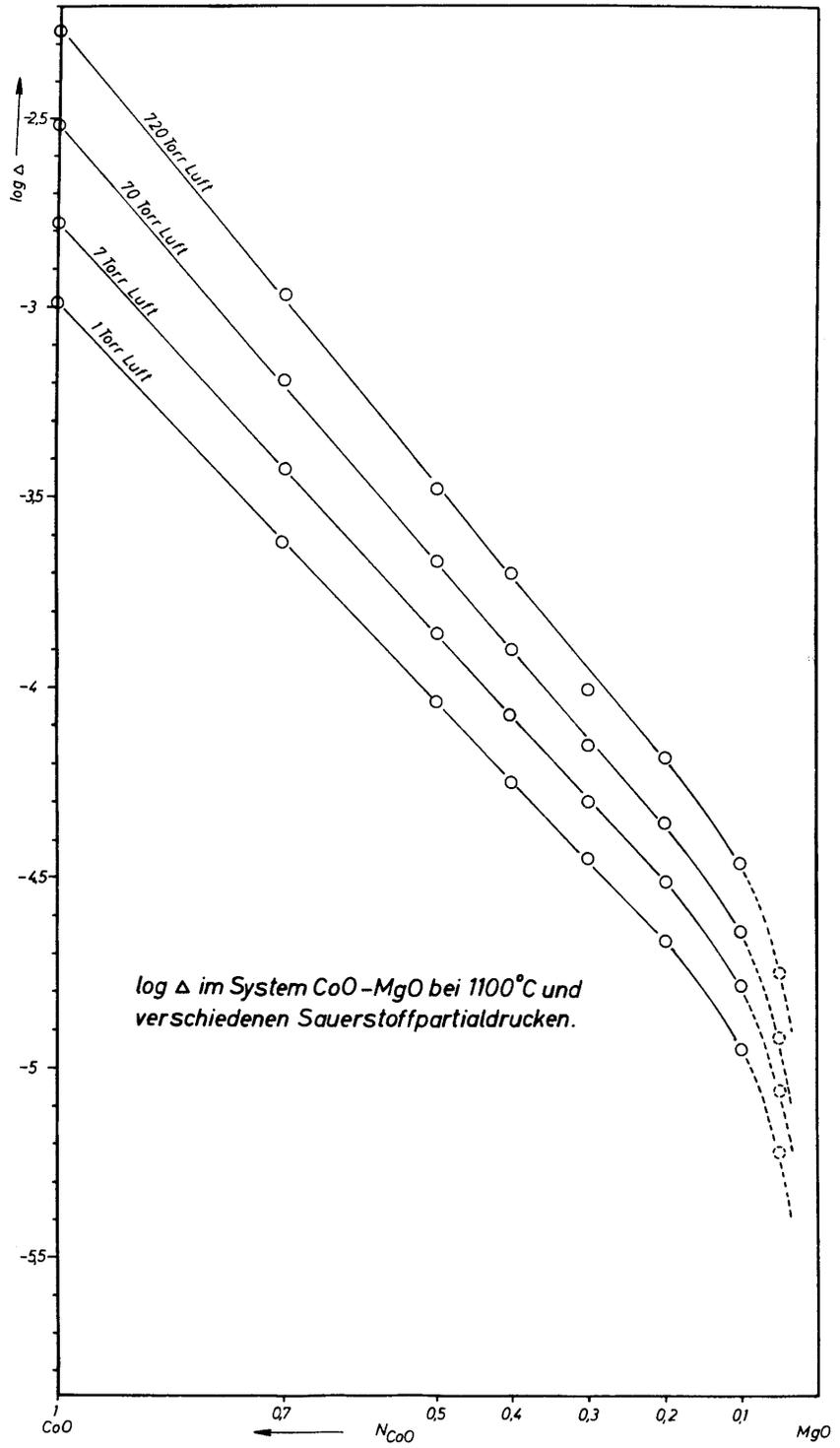


Abb. 14: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1100 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken.

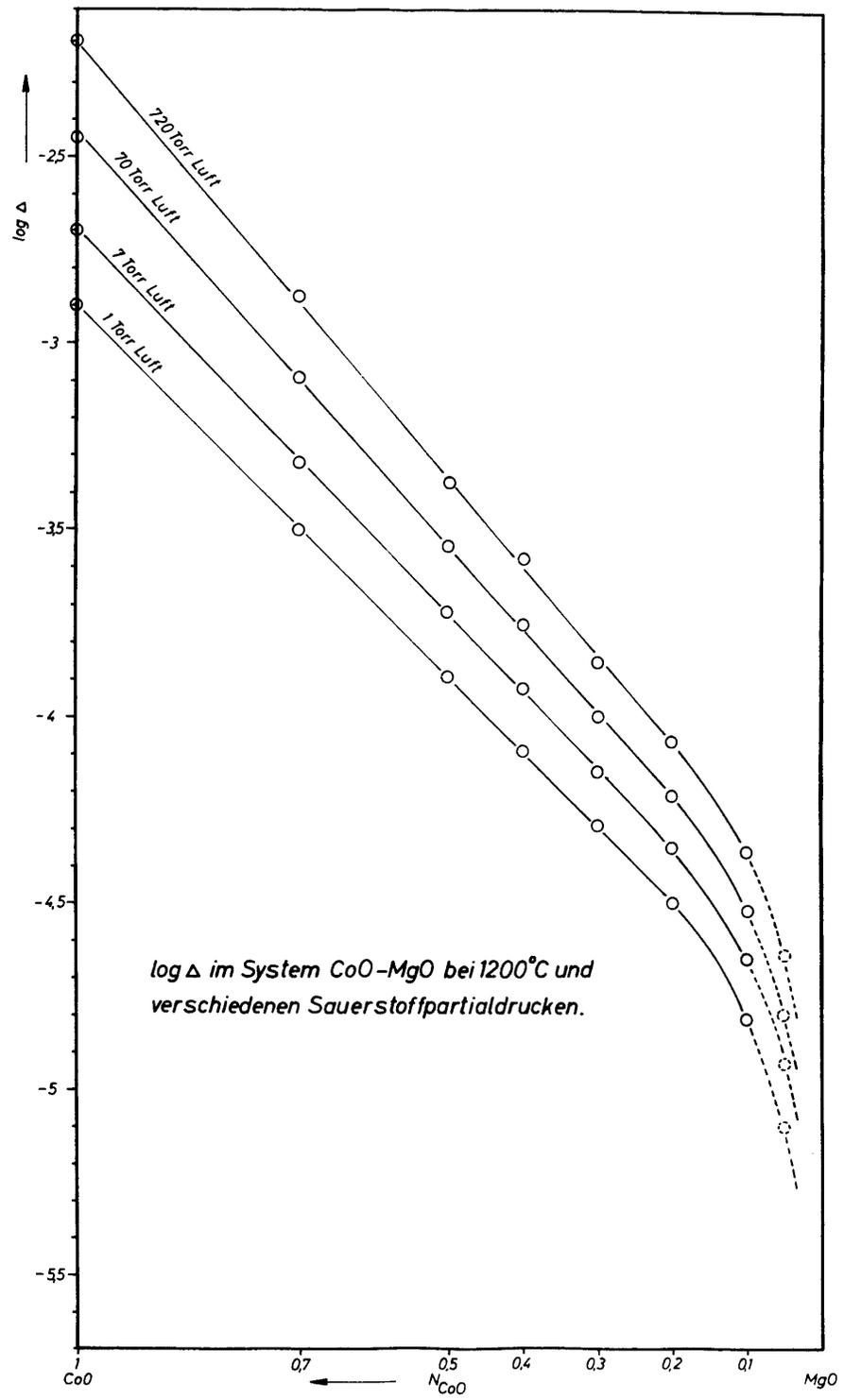


Abb. 15: $\log \Delta$ im System CoO-MgO bei 1200 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken.

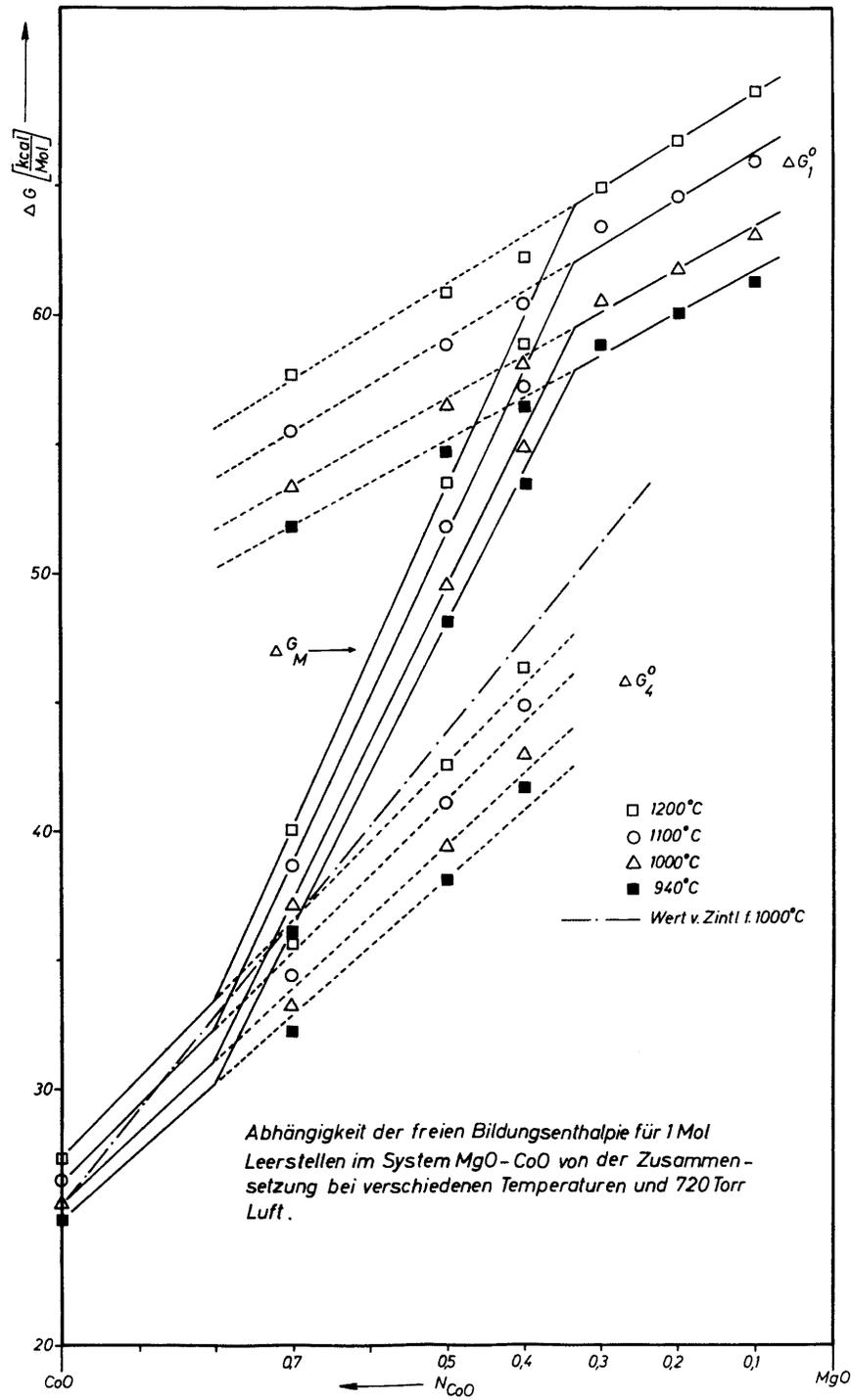


Abb. 16: Abhängigkeit der freien Bildungsenthalpie für 1 Mol Leerstellen im System MgO-CoO von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und 720 Torr Luft.

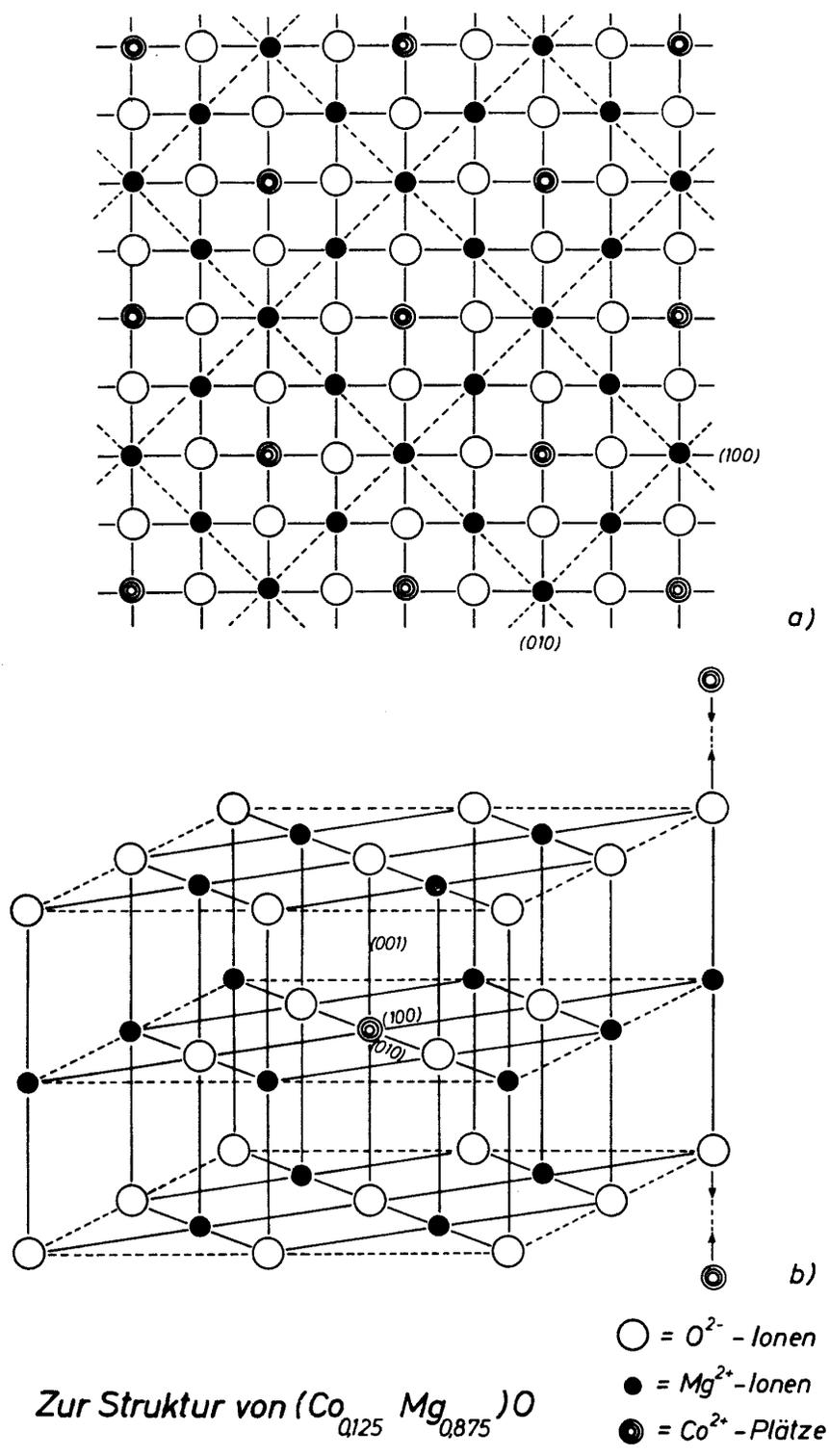


Abb. 17a,b: Zur Struktur von $(\text{Co}_{0,125} \text{Mg}_{0,875})\text{O}$.

Tabelle 1: Werte für $\log \Delta$ in $\text{Co}_{(N-\Delta)}\text{Mg}_{(1-N)}\text{O}$ bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

T = 940 °C							
N_{CoO}	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\log \Delta_1$	-2,405	-3,129	-3,644	-3,888	-4,172	-4,364	-4,645
$\log \Delta_2$	-2,663	-3,365	-3,847	-4,093	-4,344	-4,554	-4,836
$\log \Delta_3$	-2,936	-3,586	-4,021	-4,278	-4,488	-4,71	-5,014
$\log \Delta_4$	-3,15	-3,77	-4,195	-4,42	-4,625	-4,86	-5,22

T = 1000 °C							
N_{CoO}	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\log \Delta_1$	-2,361	-3,07	-3,592	-3,819	-4,109	-4,298	-4,57
$\log \Delta_2$	-2,599	-3,312	-3,795	-4,025	-4,281	-4,48	-4,752
$\log \Delta_3$	-2,872	-3,542	-3,961	-4,205	-4,424	-4,63	-4,896
$\log \Delta_4$	-3,09	-3,73	-4,15	-4,36	-4,57	-4,77	-5,05

T = 1100 °C							
N_{CoO}	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\log \Delta_1$	-2,266	-2,968	-3,482	-3,704	-4,009	-4,189	-4,465
$\log \Delta_2$	-2,516	-3,192	-3,671	-3,903	-4,155	-4,359	-4,638
$\log \Delta_3$	-2,781	-3,428	-3,858	-4,076	-4,306	-4,51	-4,782
$\log \Delta_4$	-2,99	-3,62	-4,04	-4,245	-4,45	-4,665	-4,95

T = 1200 °C							
N_{CoO}	1	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\log \Delta_1$	-2,19	-2,875	-3,37	-3,57	-3,856	-4,064	-4,36
$\log \Delta_2$	-2,452	-3,092	-3,541	-3,75	-4	-4,206	-4,516
$\log \Delta_3$	-2,698	-3,32	-3,718	-3,923	-4,15	-4,348	-4,647
$\log \Delta_4$	-2,896	-3,5	-3,89	-4,09	-4,29	-4,5	-4,81

Die Δ -Werte beziehen sich auf folgende Luftdrucke: 720, 70, 7 und 1 Torr \triangleq 0.198, 0,01935, 0,001935 und 0,000276 atm Sauerstoff.

Tabelle 2: Aus den Meßergebnissen errechnete Werte für ΔG_1° , ΔG_4° und ΔG_M .

ΔG_1° -Werte (kcal/mol)						
N_{CoO}	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
ΔG_1° (940 °C)	51,76	54,70	56,44	58,75	60,00	61,35
ΔG_1° (1000 °C)	53,29	56,49	58,02	60,55	61,81	63,07
ΔG_1° (1100 °C)	55,54	58,84	60,40	63,41	64,60	66,03
ΔG_1° (1200 °C)	57,69	60,85	62,07	64,92	66,76	68,70

ΔG_4° -Werte (kcal/mol)				
N_{CoO}	1	0,7	0,5	0,4
ΔG_4° (940 °C)	24,91	32,23	38,15	41,73
ΔG_4° (1000 °C)	25,62	33,16	39,43	42,99
ΔG_4° (1100 °C)	26,43	34,45	41,13	44,91
ΔG_4° (1200 °C)	27,33	35,69	42,61	46,36

ΔG_M -Werte (kcal/mol)			
N_{CoO}	0,7	0,5	0,4
ΔG_M (940 °C)	36,14	48,09	53,40
ΔG_M (1000 °C)	37,16	49,67	54,91
ΔG_M (1100 °C)	38,66	51,77	57,19
ΔG_M (1200 °C)	40,09	53,56	58,81

Bei $N_{\text{CoO}} = 1$ wird ΔG_M gleich den entsprechenden ΔG_4° -Werten, bei $N_{\text{CoO}} \leq 0,3$ gleich den ΔG_1° -Werten.

Tabelle 3: $d \log \Delta / d N_{\text{CoO}}$ im Temperaturbereich 940 °C bis 1200 °C für $1 \geq N_{\text{CoO}} \geq 0,15$.

P_{Luft} (Torr)	$d \log \Delta / d N_{\text{CoO}}$
720	$2,42 \pm 2,9 \%$
70	$2,3 \pm 3,5 \%$
7	$2,16 \pm 4,5 \%$
1	$2,08 \pm 4,0 \%$