



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften

***Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie
quecksilberfreier Metallhalogenid-
Entladungslampen mit keramischem Brenner***

Mischa Ohnesorge

***Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie
quecksilberfreier Metallhalogenid-
Entladungslampen mit keramischem Brenner***

Mischa Ohnesorge

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4171

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2 : Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-4171

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Untersuchungen zur Hochtemperaturchemie quecksilberfreier Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischem Brenner

Mischa Ohnesorge

Kurzfassung

Die Entwicklung quecksilberfreier Metallhalogenid-Entladungslampen erfordert eine Veränderung des Brennerdesigns und der Metallhalogenidbefüllung gegenüber den quecksilberhaltigen Modellen. Metallhalogenide wie NaI, TlI, DyI₃ werden den Entladungslampen zugesetzt um ein linienreiches, sonnenlicht-ähnliches Emissionsspektrum zu erzielen. Bei ihrer Verdampfung kommt es zwischen den verschiedenen eingesetzten Metallhalogeniden zu chemischen Reaktionen, die sich auf die Leuchteigenschaften einer Lampe auswirken. Ferner bewirken chemische Reaktionen der Metallhalogenide mit dem Wandmaterial (Polykristallines Aluminiumoxid = PCA) einen Korrosionsangriff der Brennergefäße.

Zur Verbesserung der Leuchteigenschaften ist es das Ziel, die Lampen modellmäßig zu beschreiben um Aussagen über Lichtfarbe und Lichtausbeute zu treffen. Hierfür wird eine vollständige Datengrundlage zu den Gas- und Schmelzphasenreaktionen benötigt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden thermodynamische Daten zur Bildung von Homöo- und Heterokomplexen sowie chemische Aktivitäten und Exzessenthalpien in Metallhalogenidsystemen bestimmt.

Dem Lampensystem wird durch den Quecksilberersatz Zn/ZnI₂ eine weitere reaktive Komponente hinzugesetzt. Durch Wechselwirkungen zwischen Zn/ZnI₂ und den Metallhalogeniden entstehen weitere Gasphasenspezies. Diese wurden identifiziert und ihr Einfluss auf die Leuchteigenschaften sowie auf die Korrosion wurde untersucht. Hierzu wurden Auslagerungsexperimente zur Hochtemperaturkorrosion von PCA durchgeführt. Die beobachteten Korrosionsphänomene wurden nach den Gesetzmäßigkeiten des chemischen Transportes interpretiert. Modellrechnungen mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten dienen zur Interpretation der Ergebnisse der Auslagerungsexperimente.

Investigations of the High-Temperature Chemistry of mercury-free Metal Halide Discharge Lamps with ceramic burner

Mischa Ohnesorge

Abstract

The development of mercury-free metal halide lamps requires a modification of the burner vessel design and of the metal halide filling, compared to mercury-containing lamp types. Metal halides as NaI, TlI, DyI₃ are added to discharge lamps in order to achieve a line-rich emission spectrum, resembling the sunlight. While evaporating, several chemical reactions occur among the inserted metal halides. Thus affecting the properties of light generation in a metal halide lamp. Further a corrosion attack on the burner vessel is observed due to chemical reactions of metal halides with the wall material Polycrystalline Alumina (PCA).

In order to enhance the properties of light generation, it is aimed to describe the lamps in a thermodynamic model. Therefore statements on the light colour and the efficiency can be made. A complete thermodynamic data set of both gas and liquid phase reactions is required.

Within the scope of the work in hand thermodynamic data for the formation of homo and hetero complexes as well as for chemical activities and excess enthalpies in metal halide systems were determined.

A further reactive component is added to the chemical system of a metal halide lamp due to the mercury replacement Zn/ZnI₂. Interactions between Zn/ZnI₂ and metal halides cause the formation of new gas phase species, which were identified. Their influence on the properties of light generation and on corrosion was investigated. Therefore annealing experiments were conducted to elucidate the high-temperature corrosion of PCA. The observed corrosion phenomena were interpreted with respect to the principles of chemical transport. Model calculations using the beforehand determined data were accomplished to support the interpretation of the results, the annealing experiments obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung-----	5
2	Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit -----	12
3	Grundlagen -----	14
3.1	Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen- Effusionsmassenspektrometrie -----	14
3.1.1	Funktionsweise der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie-----	14
3.1.2	Bestimmung von Partialdrücken p_i -----	17
3.1.3	Bestimmung von Ionisationsausbeutekurven und Aufttrittspotentialen -	21
3.1.4	Fragmentierung-----	22
3.1.5	Bestimmung thermodynamischer Daten -----	24
3.1.5.1	Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie-----	24
3.1.5.2	Thermodynamische Aktivitäten und Exzessgrößen -----	27
3.1.6	Experimentelle Aspekte der KEMS -----	30
3.2	Langzeitexperimente zur Untersuchung der Korrosion von PCA -----	35
3.2.1	Korrosion in PCA-Lampenbrennern -----	35
3.2.2	Auslagerungsexperimente -----	36
3.2.3	Chemische Transportreaktionen-----	38
4	Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS)-----	42
4.1	Verdampfungsuntersuchungen an Metallhalogeniden-----	42
4.2	Verdampfungsuntersuchungen an den Reinstoffen InI und TII-----	43
4.2.1	Literaturübersicht und einführende Betrachtungen -----	43
4.2.2	Ergebnisdarstellung der Reinstoffmessungen an InI und TII -----	44
4.2.2.1	Aufklärung der gemessenen TII-Modifikation-----	51
4.2.3	Diskussion der Messergebnisse zu InI und TII -----	52
4.2.3.1	Vergleich der 2. und 3. Hauptsatzwerte -----	52
4.2.3.2	Literaturvergleich der Reinstoffmessungen an InI und TII -----	53
4.3	Untersuchungen zur Bildung gasförmiger Heterokomplexe an quasibinären Systemen-----	56
4.3.1	Einführende Betrachtungen und allgemeine Literaturübersicht -----	57
4.3.2	Ergebnisdarstellung der Messungen zur Heterokomplexbildung-----	60
4.3.2.1	Messungen zum quasibinären System InI-DyI ₃ -----	61
4.3.2.2	Messungen zum quasibinären System TII-DyI ₃ -----	64
4.3.2.3	Messungen zum quasibinären System NaI-InI-----	66
4.3.2.4	Messungen zum quasibinären System NaI-TII-----	69
4.3.2.5	Messungen zum quasibinären System TII-InI-----	71

4.3.2.6	Messungen zum quasibinären System NaI-CeI ₃ -----	74
4.3.3	Diskussion der Messergebnisse der Heterokomplexmessungen -----	80
4.3.3.1	Diskussion der Fragmentierungsprozesse in den verschiedenen Systemen -----	81
4.3.3.2	Vergleich der Ergebnisse der Heterokomplexmessungen nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik -----	86
4.3.3.3	Interne Konsistenz und Reproduzierbarkeit im Vergleich mit Literaturdaten -----	88
4.4	Verdampfungsuntersuchungen an dem Redox-System Zn-NaI-CeI ₃ -----	90
4.4.1	Verdampfungsuntersuchungen an den quasibinären Systemen Zn-NaI und Zn-CeI ₃ -----	90
4.4.2	Verdampfungsuntersuchungen an der quasiternären Mischung Zn-NaI- CeI ₃ -----	94
4.5	Bestimmung chemischer Aktivitäten im System NaI-CeI ₃ -----	97
4.5.1	Literaturübersicht zu Aktivitätsbestimmungen mittels KEMS -----	97
4.5.2	Methodik und Durchführung der Aktivitätsmessungen -----	98
4.5.3	Darstellung der Messergebnisse der Aktivitätsbestimmungen -----	100
4.5.3.1	Bestimmung der Aktivitäten des Gesamtsystems -----	105
4.5.3.2	Bestimmung der Integralen Freien Exzess-Enthalpie -----	108
4.5.4	Diskussion der Messergebnisse im Vergleich mit Untersuchungen an verwandten Systemen -----	109
5	Korrosionsuntersuchungen an Polykristallinem Aluminiumoxid -----	111
5.1	Ergebnisse der Versuchsreihe Zn/ZnI ₂ -ZnO -----	111
5.1.1	Ergebnisdarstellung der REM-Auswertungen der Zn/ZnI ₂ -ZnO-Serie	111
5.1.2	Löslichkeiten von Al ₂ O ₃ in Zn/ZnI ₂ -ZnO-Schmelzen -----	119
5.2	Ergebnisse der Versuchsreihen Zn/ZnI ₂ -ZnO mit Metallhalogeniden -----	120
5.2.1	Löslichkeit von Al ₂ O ₃ in Zn/ZnI ₂ -ZnO-Metallhalogenid-Schmelzen --	125
5.3	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse der Auslagerungsversuche -----	127
5.3.1	Zn/ZnI ₂ -ZnO-Mischungen -----	127
5.3.2	Zn/ZnI ₂ -ZnO mit Metallhalogeniden und Vergleich der Serien -----	128
5.3.3	Modellrechnungen zum chemischen Transport -----	132
6	Generelle Diskussion -----	135
7	Zusammenfassung -----	143
8	Literaturverzeichnis -----	147

Anhang

I	Partialdrücke und thermodynamische Daten	155
I.1	Ergebnisse der InI-Reinstoffmessungen	155
I.2	Ergebnisse der TII-Reinstoffmessungen	157
I.3	Ergebnisse der InI-DyI ₃ -Doppelzellenmessungen	159
I.4	Ergebnisse der TII-DyI ₃ -Doppelzellenmessung	162
I.5	Ergebnisse der NaI-InI-Doppelzellenmessung	165
I.6	Ergebnisse der NaI-TII-Doppelzellenmessung	168
I.7	Ergebnisse der InI-TII-Einkammerzellenmessung	171
I.8	Ergebnisse der NaI-CeI ₃ -Messungen	174
I.9	Ergebnisse der Zn-NaI-Messungen	178
I.10	Ergebnisse der Zn-CeI ₃ -Messungen	179
I.11	Ergebnisse der Messungen im quasiternären System Zn-NaI-CeI ₃	181
II	Aktivitätsmessungen im System NaI-CeI ₃	182
III	Referenzen für verwendete Enthalpie-Inkrementen	187
IV	Auftrittspotentialmessungen	188
V	Auslagerungspläne - Übersicht	190
V.1	Zn/ZnI ₂ -Mischungen mit ZnO	190
V.2	Wechselwirkungen von Zn/ZnI ₂ mit Metallhalogeniden	192
VI	Löslichkeit von Aluminium in Zn/ZnI ₂ -MH-Schmelzen	195
VI.1	Löslichkeiten in reinen Zn/ZnI ₂ -ZnO-Schmelzen	195
VI.2	Löslichkeiten in Zn/ZnI ₂ -Metallhalogenid-Schmelzen	197
VI.3	Darstellung der Löslichkeiten	200
VII	Danksagung	201

1 Einleitung

Elektrisches Licht ist seit der Erfindung der Glühbirne nicht mehr aus der menschlichen Gesellschaft wegzudenken. Seitdem führen stetig steigende Ansprüche an Lichtquellen immer wieder zu neuen Konzepten der Lichterzeugung. Die Lichtemission in heutigen Glühbirnen basiert auf der wenig effizienten Strahlung eines thermisch angeregten Wolframfadens. Die Wolframfaden-Glühbirne ist trotz ihrer geringen Effizienz mit 12–15 lm/W [1.1] auch heute noch die am weitesten verbreitete Lichtquelle.

Eine interessante Alternative der Lichterzeugung beruht auf dem Prinzip der Gasentladung, die zwischen den beiden Elektroden einer Entladungslampe stattfindet. Kommt es dabei zur Ausbildung eines Lichtbogens, spricht man von heißer Entladung, die beispielsweise in Hochdruckentladungslampen genutzt wird. Die sogenannte kalte Entladung bei niedrigem Gasdruck kommt in Leuchtstoffröhren zum Einsatz. Die ersten Gasentladungslampen waren Hochdruckquecksilberdampflampen, die blauweißes Licht erzeugten und einen hohen UV-Anteil im abgestrahlten Lichtspektrum aufwiesen. Später wurde Natrium als Additiv eingesetzt, was zur Entwicklung der Natriumdampflampe führte. Die Niederdrucknatriumdampflampe zählt heute, mit einer Lichtausbeute bis über 200 lm/W, zu den effizientesten Lichtquellen. Allerdings generiert dieser Lampentyp ein sehr gelbes Licht und hat eine schlechte Farbwiedergabe. Mitte der 60er Jahre wurde der Lampentyp durch Zusätze verschiedener Metallhalogenide zur Metallhalogenid-Entladungslampe (MHL) weiterentwickelt. Damit konnte die Lichtfarbe bei nach wie vor sehr hoher Effizienz erheblich verbessert werden. Die erste kommerzielle Metallhalogenid-Entladungslampe erschien 1964 auf dem Markt.

Niederdruckentladungslampen wie Neonröhren generieren primär Strahlung mit einem hohen UV-Anteil durch Quecksilberentladung. Fluoreszierende Beschichtungen auf der Innenseite des Lampengehäuses wandeln die UV-Strahlung in längerwellige Strahlung im sichtbaren Bereich des Lichts um. Damit sind jedoch hohe Wärmeverluste durch Erzeugung von Strahlung im Infrarotbereich verbunden [1.2]. Die Wahl der Beschichtung kann bei Niederdruckentladungslampen zur Einstellung der Lichtfarbe genutzt werden.

Bei der Metallhalogenid-Entladungslampe wird die Farbgebung direkt durch die Zusammensetzung der Gasphase vorgegeben. Die bisherige Generation der Metallhalogenid-

Entladungslampe basiert auf der Hochdruckquecksilberentladung. Der Zusatz von Metallhalogenverbindungen dient der Effizienzsteigerung und der Farbgebung. Als Inhaltsstoffe werden beispielsweise die Halogenide von Natrium, Indium, Thallium, Scandium und insbesondere von Seltenerdelementen wie Cer, Dysprosium, Holmium und Thulium genutzt [1.3]. Der gewünschte Beitrag zur Lichterzeugung wird von den Metallkationen erbracht, die als Halogenverbindungen eingesetzt werden, um ihren Dampfdruck zu erhöhen. Vor allem die Lanthaniden besitzen in elementarer Form sehr geringe Dampfdrücke. Zumeist werden Iodide eingesetzt, da sie die höchsten Dampfdrücke mit der geringsten Korrosivität innerhalb der Gruppe der Metallhalogenide vereinen. Bromide und Chloride kommen ebenfalls zum Einsatz.

Im Gegensatz zu Glühbirnen wird bei Gasentladungslampen Strahlung auf diskreten Wellenlängen (Linien) generiert. Ein glühender Wolframfaden emittiert, wie die Sonne auch, Strahlung in einem kontinuierlichen Spektrum. Lichtquellen, die in ihrer Farbcharakteristik dem natürlichen Licht sehr nahe kommen, werden vom menschlichen Auge als besonders angenehm empfunden, da es an das kontinuierliche Spektrum des Sonnenlichts angepasst ist. Daher zeichnet sich eine gute Farbwiedergabe einer Lampe dadurch aus, dass die Farben der Gegenstände in einem beleuchteten Raum natürlich erscheinen [1.4, 1.5].

In Metallhalogenid-Entladungslampen wird durch eine Kombination der Linienspektren verschiedener Elemente eine Nachahmung eines kontinuierlichen Spektrums erreicht. Die Lanthaniden spielen dabei eine große Rolle, da sie in einem sogenannten quasikontinuierlichen Spektrum Licht auf vielen, dicht beieinander liegenden diskreten Linien emittieren. Ein Großteil der Intensität liegt im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich des Lichts, während die Emission im infraroten Bereich verhältnismäßig schwach ist [1.6]. Durch die Kombination der Lanthaniden mit Natrium und Thallium werden hohe Verstärkungen einzelner Linien im gelb-orangen bzw. grünen Spektralbereich erreicht, so dass die Lichtfarbe gezielt eingestellt werden kann.

Für einige Anwendungen bei denen die Natürlichkeit der Farbwiedergabe weniger wichtig ist, wird das Konzept eines 3-Linien-Strahlers verfolgt. Durch die Addition der Linien von Natrium (gelb-orange), Thallium (grün) und Indium (blau) wird ein sehr weiß wirkendes Licht erzeugt. Diese Lampen zeichnen sich durch ihre Langlebigkeit gepaart mit hoher Effizienz aus und werden als Ersatz der Natriumdampflampen für Straßenbeleuchtungen weiterentwickelt [1.7].

Klassische Einsatzgebiete von Metallhalogenid-Entladungslampen sind in der Industrie-, Freiflächen- und Sportstättenbeleuchtung zu finden. Zunehmend werden sie auch für Innenbeleuchtungen wie Passagen, Galerien und Veranstaltungsräume genutzt. Aufgrund der hervorragenden Farbwiedergabeeigenschaften werden Metallhalogenid-Entladungslampen auch in der Akzentbeleuchtung von Verkaufsräumen, Schaufenstern und Ausstellungsbereichen eingesetzt. Eine wirtschaftlich sehr wichtige Applikation ist der Einsatz von Metallhalogenid-Entladungslampen in Autoscheinwerfern.

Ziel für die Lampenindustrie ist es, Lichtquellen zu schaffen, die den Vorteil des kontinuierlichen Spektrums von Glühbirnen mit den wirtschaftlichen Vorteilen von Entladungslampen vereinen. Metallhalogenid-Entladungslampen erreichen bereits heute hohe Lichtleistungen, sehr hohe Energieeffizienz und ausgezeichnete Farbwiedergabeeigenschaften. Steigende Qualitätsansprüche an Lichtquellen, Maßnahmen zum Umweltschutz und neue Einsatzgebiete erfordern die weitere Verbesserung dieser Kennwerte. Besonders für Autoscheinwerfer sind die Anforderungen hoch. Die Miniaturisierung der Lampenbrenner stellt höchste Ansprüche an die eingesetzten Werkstoffe, die Füllstoffe und an die Fertigungstechnik dieser Lampen. Das grundlegende Verständnis der im Lampenbrenner ablaufenden chemischen Prozesse erleichtert eine weitere Optimierung der Lampen.

Die neueste Generation der Metallhalogenid-Entladungslampen besitzt ein Entladungsgefäß aus transluzentem Aluminiumoxid (PCA = Polycrystalline Alumina), das gegenüber den Quarzglasbrennern zwei wesentliche Vorteile hat.

- 1) Die Einsatztemperatur des Brenners ist aufgrund der höheren thermischen Belastbarkeit nicht wie bei Quarzglas auf eine maximale Temperatur von 1300 K begrenzt. Hierdurch wird eine höhere Lichtausbeute und vor allem ein höherer Wirkungsgrad der Lampe erreicht.
- 2) Quarzglas ist bei hohen Temperaturen durchlässig für Natrium. Natriummigration durch die Brennerwand bewirkt eine Natriumabnahme im Brennergefäß. Hierdurch verschiebt sich das Spektrum der Quarzglaslampe in den blauen Spektralbereich. PCA ist nicht durchlässig für Natrium, woraus eine konstante Lichtausbeute und ein stabiles Spektrum während der gesamten Lebensdauer der PCA-Lampe resultiert.

Defizite des PCA gegenüber Quarzglas liegen in der Fertigungstechnik der Al_2O_3 -Keramik. Derzeit ist es noch schwierig ovale Brenner zu fertigen, die eine optimale Geometrie darstellen. Zumeist werden zylindrische Brenner eingesetzt, die stärkerer Wandkorrosion unterliegen.

Die generelle Funktionsweise der Metallhalogenid-Entladungslampe mit PCA-Brenner ist in Abbildung 1.1 dargestellt. In das zylindrische Brennergefäß sind an den Seiten zwei Wolframelektroden eingebracht. Bei Anlegen der Spannung kommt es zwischen den Spitzen der Elektroden zur Ausbildung eines Lichtbogens. Die Temperatur der Elektrodenspitzen liegt im Betrieb mit 2800 K–3000 K nur knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Wolfram. Die typische Temperaturverteilung eines 35 W PCA-Brenners ist ebenfalls in Abbildung 1.1 gezeigt. Die Temperatur im Zentrum des Lichtbogens beträgt etwa 4300 K, während die Wandbelastung zwischen 1300 K und 1380 K liegt. Die kälteste Stelle hat eine besondere Bedeutung. Im Betrieb der Lampe liegen die Metallhalogenide an dieser Stelle als homogene Salzschnmelze vor, über der sich ein Gleichgewichtsdampfdruck ausbildet. Aufgrund von Diffusions- und Konvektionsvorgängen werden die Metallhalogenide in die Zone der Gasentladung zwischen den Elektroden transportiert, wo sie im Lichtbogen dissoziieren. Sie werden ionisiert, atomisiert und zum Leuchten angeregt. Damit befinden sie sich im Zustand eines Plasmas [1.6]. Sobald die ionisierten Metallatome den Lichtbogen wieder verlassen, rekombinieren sie mit den ebenfalls ionisierten Halogenen wieder zu Metallhalogeniden. Sie kondensieren an der kältesten Stelle aus oder werden zurück in den Lichtbogen getragen. Dieser Ablauf beschreibt einen in sich geschlossenen Kreisprozess [1.8], der einen dauerhaften und zuverlässigen Betrieb der Metallhalogenid-Entladungslampen gewährleistet. Für die Lichtemission ist die Teilchendichte im Plasma ausschlaggebend, die durch die Gasphase vorgegeben wird.

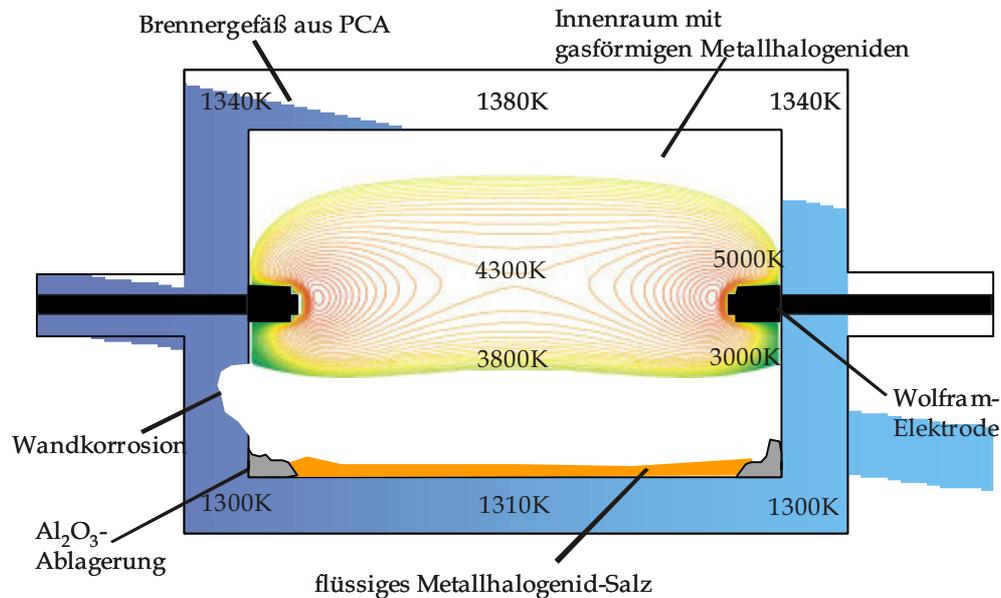


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines 35 W-Brenners einer Metallhalogenid-entladungslampe mit Temperaturverteilung

Um die Lichtbogenentladung zu zünden und im Betrieb konstant zu halten, befinden sich in den Lampen neben Metallhalogeniden zusätzlich Edelgase und Quecksilber. Als Edelgase werden Argon, Krypton und Xenon eingesetzt [1.3]. Eine besondere Rolle kommt dem Quecksilber zu. Es besitzt, aufgrund eines sehr hohen Dampfdruckes und eines großen Elektroneneinfangquerschnitts, ideale Eigenschaften für den Lampenbetrieb. Der hohe Dampfdruck, schon bei Raumtemperatur, bewirkt eine schnelle Startphase der Lampe. Die wichtigste Eigenschaft des Hg ist der große Elektroneneinfangquerschnitt, der zu einem großen elektrischen Widerstand führt. Hierdurch ist eine ausgezeichnete Energieeinkopplung in das System möglich. Dies ist vor allem bei der Anwendung im Automobilbereich von Vorteil, da bei einer geringen Spannung ein hoher Stromfluss erreicht werden kann.

Ein entscheidender Nachteil des Quecksilbers ist, dass es toxisch wirkt und als Umweltgift aus den Lampen entfernt werden soll. Der marktwirtschaftliche Druck umweltfreundliche, quecksilberfreie Lampen zu entwickeln, ist groß. Ab dem Jahr 2005 tritt europaweit eine Verordnung in Kraft, die die Sonderentsorgung von quecksilberhaltigen Autolampen fordert [1.9]. Aus diesem Grund wurde ein BMBF-gefördertes Verbundprojekt (FKZ: 13N8264) für die Entwicklung einer quecksilberfreien Metallhalogenid-Entladungslampe ins Leben gerufen. Ziel ist der Ersatz des

Quecksilbers unter Beibehaltung der Leuchtstärke und der Energieeffizienz. Als Ersatzstoff wird eine Kombination von Zink und Zinkiodid verwendet. Zink besitzt einen ähnlich großen Elektroneneinfangquerschnitt wie Quecksilber, hat aber einen deutlich geringeren Dampfdruck. Es ist bekannt, dass sich Quecksilber in Bezug auf die Korrosion von Elektroden und Brennergefäßen inert verhält. Einflüsse von Zink/Zinkiodid auf die Korrosion sind bislang nicht untersucht worden.

Die Korrosion des Brennergefäßes ist für die Lebensdauer einer Metallhalogenid-Entladungslampe von großer Bedeutung. Das Entladungsgefäß ist während des Lampenbetriebs hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke der Füllstoffe von bis zu 30 bar treten mechanische Abnutzungserscheinungen sowie chemische Korrosionsprozesse auf [1.8]. Chemischer Gasphasentransport von Aluminium durch Reaktionen mit Metallhalogeniden spielt eine entscheidende Rolle. Nach van Erk [1.10] ist der chemische Transport des Al_2O_3 und die dadurch abnehmende Wandstärke, die zu einem Leck in der Brennergefäßwand führt, ein häufiger Versagensmechanismus. Steile Temperaturgradienten im Brennergefäß (vgl. Abbildung 1.1) produzieren große Unterschiede in den lokalen Gasphasengleichgewichten. Dies begünstigt den Korrosionsangriff durch die Metallhalogenide und insbesondere durch die Salze der Lanthanide. Es ist bekannt, dass die Lanthanide extrem korrosive Schmelzen bilden [1.11]. Da sie jedoch einzigartige Eigenschaften für die Lichterzeugung besitzen, muss ein Kompromiss zwischen Leuchtstärke und Effizienz auf der einen Seite und dem Korrosionsangriff auf der anderen Seite eingegangen werden. In der Praxis setzt man hierbei Natriumiodid zur Verdünnung der aggressiven Schmelzen ein. Dadurch wird die Aktivität der Lanthanide herabgesetzt. Infolge dessen sinkt allerdings auch ihr Dampfdruck. Durch die Bildung stabiler Heterokomplexe von Lanthaniden mit Natriumiodid [1.12, 1.13] werden dennoch ausreichende Teilchendichten der Lanthanidkomponenten erzielt. Um Zusammenhänge, wie diesen zu erkennen und zu verstehen, sind detaillierte Verdampfungsuntersuchungen an den reinen Komponenten sowie an ihren Mischungen notwendig. Hierfür stellt die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie eine ausgezeichnete Methode dar. Ferner können Reaktionen der Metallhalogenide mit der Brennerwand unter der Bildung Al-haltiger Korrosionsspezies untersucht werden. Diese können einen Einfluss auf den Farbort und damit auf die Farbstabilität im Langzeitverhalten einer Lampe haben.

Zur Verbesserung der Lampeneigenschaften wie Lebensdauer, Leuchtstärke und Effizienz ist es das Ziel der Lampenindustrie, die Lampen mit computergestützten Modellen zu beschreiben. Um die Gasphasenzusammensetzung für coldest-spot-Temperaturen zu berechnen werden thermodynamische Datenbanken benutzt. Sinnvolle Ergebnisse können bei Modellrechnungen nur erwartet werden, wenn alle Gasphasenspezies bekannt sind und thermodynamische Daten zu ihnen vorliegen [1.13]. Des Weiteren sind thermodynamische Daten der Schmelze wie Aktivitäten, Mischungs- und Exzessenthalpien notwendig. Abschätzungsverfahren können Näherungswerte für diese Daten liefern, die allerdings mit großen Fehlern behaftet sein können. Experimentell bestimmte Daten sind als Stützstellen für die Modellierung von großem Vorteil.

Modellierungen von chemischen Transportvorgängen, die zur Korrosion in Lampenbrennern führen, sind mit geeigneten Programmen ebenfalls möglich. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, die in der Lampe ablaufenden Korrosions- und Transportmechanismen zu entdecken und zu verstehen. Hierbei gilt ebenfalls, dass ein Modell nur zu sinnvollen Ergebnissen führen kann, wenn die Datengrundlage möglichst genau bekannt ist.

2 Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit

In massenspektrometrischen Untersuchungen soll die Verdampfung von den in Lampen eingesetzten Salzsystemen NaI-DyI₃-TII, NaI-DyI₃-InI und NaI-TII-InI untersucht werden. In einer Gasphase, die aus verschiedenen Metallhalogeniden besteht, ist neben Homöokomplexen die Bildung von Heterokomplexen zu erwarten. Durch diese wird eine Erhöhung der Metallkonzentration in der Gasphase bewirkt. Dies hat einen Einfluss auf die Farbwiedergabeeigenschaft und die Effizienz einer Lampe. Bisher sind keine experimentell ermittelten Daten zu den Heterokomplexen der zu untersuchenden Systeme bekannt. Daten, die durch Analogiebetrachtungen nach einem Verfahren von Dittmer und Niemann [2.1] abgeschätzt wurden, weisen für Modellrechnungen zu große Ungenauigkeiten auf.

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) werden alle Gasphasenspezies identifiziert, die sich im Gleichgewicht mit einer kondensierten Phase bilden. Des Weiteren umfasst die Untersuchung die Bestimmung von Partialdrücken der Gasphasenspezies und die Berechnung thermodynamischer Daten. Es sind hierbei die Enthalpie- sowie Entropieänderungen der chemischen Reaktionen in der Knudsenzelle zu berechnen. Enthalpieänderungen werden nach den voneinander unabhängigen Methoden des 2. und des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik ausgewertet.

Ein möglichst vollständiger Satz thermodynamischer Daten für die quasiternären Systeme besteht aus den entsprechenden Daten für die Reinstoffe und aus Daten für die quasibinären Randsysteme. Zunächst werden umfangreiche Literaturrecherchen durchgeführt. Daten, die nicht zuverlässig bekannt sind, werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über alle durchzuführenden KEMS-Untersuchungen.

In dem System NaI-CeI₃ sollen, neben der Ermittlung thermodynamischer Daten der Gasphasenreaktionen, Wechselwirkungen der gemischten Schmelzphase untersucht werden. Hierbei sollen Aktivitäten sowie Freie Exzess-Enthalpien ermittelt werden. Zur Bestimmung der Aktivität der CeI₃-Komponente muss die Integrationsmethode nach der Gibbs-Duhem-Gleichung verwendet werden. Um geeignete Zusammensetzungen und einen sinnvollen Messbereich zu definieren, muss das Phasendiagramm des Systems bekannt sein. Daher ist dies zuvor mit Hilfe der Differenz-Thermo-Analytik (DTA) zu bestimmen.

Die Systeme Zn-NaI und Zn-CeI₃ sowie das quasiternären System Zn-NaI-CeI₃ sollen massenspektrometrisch untersucht werden, um mögliche Wechselwirkungen der Metallhalogenide mit dem Quecksilberersatzstoff Zn aufzuklären.

Tabelle 2.1: Überblick der durchgeführten KEMS-Untersuchungen

Art der Messungen	Zu untersuchende Systeme	Teil von quasiternärem System
Verdampfungsmessungen an Reinstoffen	InI, TII	NaI-DyI ₃ -InI/TII NaI-InI-TII
Heterokomplex-Messungen	InI-DyI ₃ , TII-DyI ₃	NaI-DyI ₃ -InI/TII
	NaI-InI, NaI-TII, InI-TII	NaI-DyI ₃ -InI/TII NaI-InI-TII
	NaI-CeI ₃	Zn-NaI-CeI ₃
Wechselwirkungen mit Zn	Zn-NaI, Zn-CeI ₃ , Zn-NaI-CeI ₃	Zn-NaI-CeI ₃
Aktivitätsmessungen	NaI-CeI ₃	Zn-NaI-CeI ₃

Als zweiter Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit soll der weitgehend unbekannt Einfluss von Zn/ZnI₂ auf Korrosionsprozesse und -mechanismen an der PCA-Brennerwand untersucht werden. Im Rahmen des BMBF-Projektes zur Entwicklung der energieeffizienten, quecksilberfreien Metallhalogenid-Entladungslampe wurde eine Mischung von Zn/ZnI₂ als möglicher Hg-Ersatzstoff identifiziert. Um dessen Einfluss auf die Korrosion zu untersuchen, sollen Auslagerungsexperimente in Al₂O₃-Ampullen mit verschiedenen Zn/ZnI₂-haltigen Füllungen durchgeführt werden. Eine Versuchsreihe unter isothermen Bedingungen soll Aufschluss über die Löslichkeit von Aluminium in der Schmelze geben. Eine zweite Reihe in einem Temperaturgradienten dient dem Zweck, chemische Transportvorgänge und die Bildung neuer Korrosionsphasen zu studieren. Es werden reine Zn/ZnI₂-Proben teils mit Zusatz von ZnO sowie Mischungen von Zn/ZnI₂ mit NaI/DyI₃ untersucht. Die Methoden der chemischen Analyse, der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgendiffraktometrie sollen zur Nachuntersuchung eingesetzt werden.

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen sollen Modellrechnungen erfolgen, die zu einem besseren Verständnis der Korrosionsmechanismen und des chemischen Transportes des Al₂O₃-Wandmaterials beitragen. Die im Rahmen dieser Arbeit zu bestimmenden thermodynamischen Daten sollen in eine Datenbank implementiert werden und als Basis für die Modellrechnungen dienen.

3 Grundlagen

3.1 Verdampfungsuntersuchungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

3.1.1 Funktionsweise der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

Die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) ist eine bewährte Methode zur Untersuchung einer Gasphase im Gleichgewicht mit einer kondensierten Phase. Einzelne in der Gasphase enthaltene Atome und Moleküle können direkt identifiziert werden. Die massenspektrometrische Messung aus einer Knudsenzelle ermöglicht die genaue Charakterisierung der Gleichgewichtsgasphase. Darüber hinaus können die Gasphasenspezies quantitativ analysiert werden, wodurch die Bestimmung ihrer Partialdrücke in einem Bereich von 10^{-7} Pa bis 10 Pa möglich ist. Aus den Gleichgewichtspartialdrücken können thermochemische Daten wie Sublimations- und Bildungsenthalpien und -entropien sowie chemische Aktivitäten errechnet werden.

Die Methode arbeitet nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema. Aus einer Knudsenzelle treten Atome und Moleküle aus, die in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert werden. Die Ionen werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes

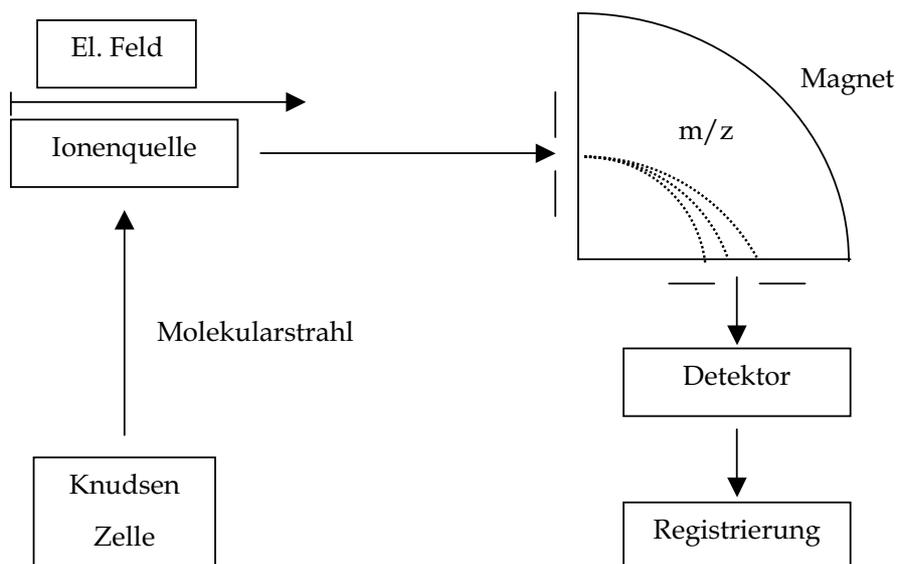


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Systems Knudsenzelle/Massenspektrometer

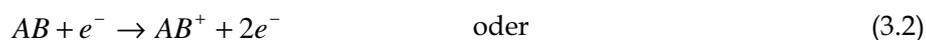
beschleunigt und im Massenspektrometer gemäß ihrem Verhältnis Masse zu Ladungszahl m/z voneinander getrennt. Mit geeigneten Detektorsystemen können die Ionen als Strom registriert werden.

Namensgebend für die KEMS ist die Nutzung des Prinzips der Knudsenzelle. Dabei handelt es sich um einen Tiegel, der mit einem Deckel verschlossen werden kann. In dem Deckel befindet sich eine Öffnung von 0,1 mm–1 mm Durchmesser. In der Knudsenzelle wird die zu untersuchende Probe durch Erhitzen teilweise verdampft. Bei konstanter Temperatur stellt sich praktisch ein Gleichgewichtsdampfdruck ein. Aus der Öffnung treten einige Moleküle aus und bilden einen Molekularstrahl. Dieser repräsentiert die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase in der Zelle. Die Fläche der Effusionsöffnung ist im Verhältnis zur Probenoberfläche so klein, dass das Gleichgewicht durch das Austreten von Gasspezies praktisch nicht beeinträchtigt wird.

Der aus der Knudsenzelle entweichende Molekularstrahl wird über ein Blendensystem in die Massenspektrometer-Einheit geleitet und analysiert. Die gesamte Anordnung wird im Hochvakuum betrieben. Der Molekularstrahl kann sich nach seinem Austritt aus der Zelle nahezu stoßfrei ausbreiten. Er gelangt durch eine Blende (Shutter-Öffnung) in den Ionisationsraum, in dem ein Teil der Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert wird. Die hierfür erforderlichen Elektronen werden aus einer Wolfram-Glühkathode emittiert und durch eine Potentialdifferenz (5–100 V) beschleunigt. Die Elektronenstoßionisation eines Atoms A erfolgt nach dem Schema



und die eines zweiatomigen Moleküls AB nach dem Schema



Bei der Ionisation eines Moleküls durch Elektronenstoß können nach den Gleichungen 3.2–3.4 neben dem Molekülion auch neutrale Molekülfragmente und Fragmentionen entstehen. Dies bedeutet bei der quantitativen Messung einer mehratomigen Gasphasenspezies, dass sich ihre Gesamtintensität aus den Intensitäten des Molekülions und der Fragmentionen additiv zusammensetzt. Das Verhältnis der Intensitäten der Fragmente zu der Intensität ihrer Mutterspezies ist bei jeder Gasphasenspezies unterschiedlich und

liefert ein charakteristisches Fragmentierungsschema (siehe Kap.3.1.4). Die, in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch ein elektrisches Feld mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bis 6 kV beschleunigt und auf den Eintrittsspalt des Massenspektrometers fokussiert. Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen beträgt

$$\frac{1}{2}mv^2 = ze^0U_B. \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet m die Atommasse, v die Geschwindigkeit, U_B die Beschleunigungsspannung und z die Ladungszahl der Ionen. Bewegen sich die Ionen durch ein zur Flugbahn senkrecht verlaufendes magnetisches Feld, stehen sie unter der Wirkung der Lorentzkraft, die senkrecht auf den Feldlinien und der Flugbahn der Ionen steht. Die Lorentzkraft lenkt die Ionen in eine Kreisbahn ab, deren Radius sich wie folgt berechnen lässt:

$$r = \frac{mv}{ze^0}B \quad (3.6)$$

Dabei ist B die magnetische Feldstärke. Durch Kombination der Gleichungen 3.5 und 3.6 erhält man die Beziehung, die das Grundprinzip der Trennung nach Masse/Ladungszahl des Massenspektrometers beschreibt.

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{2}e^0B^2r^2 \frac{1}{U_B} \quad (3.7)$$

Aus Gleichung 3.7 wird deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl und dem Quadrat der magnetischen Induktion besteht, wenn eine konstante Beschleunigungsspannung anliegt. Daraus ergibt sich, dass ein kontinuierliches Massenspektrum durch Variation der Feldstärke oder der Beschleunigungsspannung aufgenommen werden kann, während der Detektor ortsfest installiert ist. Jede beliebige Masse kann durch die Vorgabe des Magnetfeldes genau angesteuert werden.

Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers gibt an, in welchem Massenbereich die Signale zweier benachbarter Ionen mit den Massen m und $m+\Delta m$ voneinander getrennt werden können. Es ist definiert als der Quotient aus m und Δm . Das theoretische Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers ist durch Gleichung 3.8 gegeben.

$$\frac{m}{\Delta m} = \left[\frac{\Delta U}{U_B} + \frac{S_{ein} + S_{aus}}{r} \right]^{-1} \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung ist U_B die Beschleunigungsspannung, r der Ablenkradius und ΔU die Energieunschärfe der Ionen. S_{ein} und S_{aus} sind die Breiten des Eintritts- bzw. Austrittspaltes. Aus Gleichung 3.8 lässt sich ableiten, dass mit zunehmender Beschleunigungsspannung sowie mit schmalen Spaltöffnungen das Auflösungsvermögen verbessert wird. Breitere Spaltöffnungen sind ausschlaggebend für höhere Ionenintensitäten und damit für die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes, so dass in der Praxis ein Kompromiss zwischen Auflösungsvermögen und Nachweisempfindlichkeit eingegangen werden muss.

3.1.2 Bestimmung von Partialdrücken p_i

Aus den mittels KEMS gemessenen Intensitäten und Temperaturen kann der Partialdruck p_i einer Gasphasenspezies i in der Knudsenzelle durch Gl. 3.9 berechnet werden:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} I_i^+ T \quad (3.9)$$

Zu messende Größen sind der Ionenstrom I_i^+ des Isotopes von i und die zugehörige Temperatur T in der Knudsenzelle. H_i ist die relative Häufigkeit des Isotops in Prozent, γ_i der Verstärkungsfaktor des Detektorsystems, σ_i der Ionisationsquerschnitt der Spezies. k ist ein Proportionalitätsfaktor, der sich aus der Kalibrierung des Systems Massenspektrometer-Knudsenzelle mit Substanzen bekannter Partialdrücke ergibt.

Der Verstärkungsfaktor γ_i gibt die Empfindlichkeit des Detektors an und beinhaltet, bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV), die Korrektur der Massendiskriminierung. Durch einen SEV werden die Signale auftreffender Ionen unterschiedlich stark verstärkt. Die Anzahl, der an der ersten, sogenannten Konversionsdynode erzeugten Elektronen hängt von Masse, Ladung und Struktur der auftreffenden Ionen sowie von ihrer kinetischen Energie ab [3.1]. Die Verstärkung nimmt bei höheren Massen der auftreffenden Ionen ab. Diese sogenannte Massendiskriminierung kann experimentell bestimmt werden. Hierzu werden die Intensitäten der zu messenden Ionen bei gleicher Temperatur sowohl mit dem SEV als auch mittels einer Ionenzählkette oder eines Faraday-Auffängers gemessen. Letztere beiden zeigen praktisch keine Massendis-

kriminierung. Durch die Bildung des Verhältnisses $I_{\text{SEV}}/I_{\text{Faraday}}$ kann der Verstärkungsfaktor γ_i für jedes Ion ermittelt werden.

Der Ionisationsquerschnitt σ_i eines Atoms ist eine stoffspezifische Funktion der Elektronenenergie. Der größte Fehler bei der Partialdruckbestimmung ist der Unsicherheit der Ionisationsquerschnitte zuzuschreiben.

Ionisationsquerschnitte der Atome können aus ihren Atomradien und ihrer Elektronenkonfiguration berechnet werden. Solche Rechnungen wurden, unter Verwendung verschiedener Modelle für unterschiedliche Elemente durchgeführt [3.2, 3.3, 3.4, 3.5]. Für einige Elemente liegen experimentell bestimmte Ionisationsquerschnitte vor. Eine Zusammenfassung der Ionisationsausbeutekurven für atomare und molekulare Gase ist in [3.6] gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurden experimentell bestimmte Ionisationsquerschnitte nach Hayes, Wetzels und Freund [3.7] für die Halogenatome verwendet. Alle weiteren Werte wurden aus Mann [3.4] entnommen.

Die Ionisationsquerschnitte für Moleküle ergeben sich aus den Werten der einzelnen Atome, die an ihrem Aufbau beteiligt sind. Hierzu stellten Otvos und Stevenson [3.5] die sogenannte Additivitätsregel auf, die besagt, dass sich der Ionisationsquerschnitt eines Moleküls aus der Summe der Ionisationsquerschnitte der Atome ergibt. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass diese Regel nicht auf alle Moleküle zutrifft. Für mehratomige Gase und für Halogenide sowie Alkalihalogenidverbindungen schlagen Drowart und Goldfinger [3.8] den Zusammenhang nach Gl. 3.10 vor, der in guter Übereinstimmung mit ihren Experimenten steht.

$$\sigma_{A_m B_n} = 0,75(n\sigma_A + m\sigma_B) \quad (3.10)$$

Fehler, die sich aus den Unsicherheiten der Ionisationsquerschnitte ergeben, können verringert werden, wenn bei der Kalibrierung Substanzen verwendet werden, die ähnliche Ionisationsquerschnitte wie die zu untersuchende Probe haben.

Der Kalibrierfaktor k berücksichtigt Intensitätsverluste, die durch die begrenzte Transmission von Ionenquelle und Trennteil des Massenspektrometers sowie durch die Geometrie der Anordnung Knudsenzelle/Massenspektrometer verursacht werden. Er ist eine gerätespezifische Größe und ändert sich mit jeder Variation der Ionenstrahlführung. Nachjustierungen an dem Blendensystem, den Ein- und Austrittsspalten oder der Elektronenenergie wirken sich auf k aus. Daher muss der Kalibrierfaktor zeitnah zu jeder Messreihe neu bestimmt werden. Die Optimierung der Strahlführung wird daher

ausschließlich vor Beginn einer Messreihe durchgeführt. Der Faktor k kann auf drei unterschiedliche Arten bestimmt werden:

1. Kalibriermessung mit einer Substanz mit bekanntem Dampfdruck:

Es wird ein Reinstoff mit bekanntem Dampfdruck in der Knudsenzelle verdampft. Der Kalibrierfaktor k ergibt sich durch Umformen der Gl. 3.9 zu:

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{p_i}{I_i^+ T} \quad (3.11)$$

2. Methode der quantitativen Verdampfung:

Bei der Methode der quantitativen Verdampfung wird zur Bestimmung des Druckes die verdampfte Masse durch Wiegen der Probe vor und nach der Messung bestimmt. Aus dem Masseverlust Δm , der während der Messung in der Zeit Δt bei der Temperatur T auftritt, kann der zugehörige Summendampfdruck p_j eines verdampfenden Feststoffs mit der Hertz-Knudsen-Gleichung (3.12) berechnet werden.

$$p_j = \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{cA} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_j}} \quad (3.12)$$

In der Gleichung bezeichnet M_j das Molekulargewicht der verdampften Substanz j . A ist die Fläche der Effusionsöffnung, deren Abweichung von einer idealen Öffnung durch den Clausingfaktor c berücksichtigt wird.

Wenn eine Substanz mit bekanntem Dampfdruck in einer Knudsenzelle im Massenspektrometer verdampft wird, kann k durch die Beziehung 3.13 ermittelt werden. Diese ergibt sich aus Einsetzen von Gl. 3.12 in Gl. 3.11 [3.1].

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{1}{I_i^+ T} \frac{\Delta m}{\Delta t} \frac{1}{cA} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}} \quad (3.13)$$

Um k aus dem Massenverlust zu erhalten, müssen die Massenverlustrate $\Delta m/\Delta t$, die Temperatur T und die Intensität I_i^+ experimentell bestimmt werden.

3. Kalibrierung mittels eines homogenen Reaktionsgleichgewichts:

Ein druckunabhängiges homogenes Reaktionsgleichgewicht $X_2(g) \rightleftharpoons 2X(g)$ kann für die Kalibrierung verwendet werden, wenn die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_x^2}{p_{x_2}} \quad (3.14)$$

dieser Reaktion bekannt ist. Die Konstante k ergibt sich zu

$$k = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{x_2}} \frac{I_{x_2}}{I_x^2} \frac{1}{T} K_p. \quad (3.15)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Bestimmung von k an Reinstoffen sowohl quantitative Verdampfungen, als auch separate Kalibriermessungen durchgeführt. Bei Messungen an Systemen wurde mit Hilfe der Reinstoffkomponenten nur nach der ersten Methode kalibriert. Wenn für die Reinstoffe keine verlässlichen Dampfdruckdaten zur Verfügung standen, wurden auch Substanzen mit ähnlichen Strukturen und Ionisationsquerschnitten benutzt.

Die Bestimmung des Partialdruckes ist auf einen bestimmten Summendruck in der Knudsenzelle beschränkt. Die Gleichung 3.9 hat nur Gültigkeit, wenn im Bereich der Effusionsöffnung eine molekulare Strömung vorliegt. Dies ist gegeben, solange die mittlere freie Weglänge der austretenden Gasspezies größer ist, als der Durchmesser der Effusionsöffnung. Die Obergrenze für das Vorliegen einer molekularen Strömung kann nach Boerboom [3.9] näherungsweise durch die Beziehung

$$p_{\max}[Pa] = \frac{3,6}{r}[mm] \quad (3.16)$$

abgeschätzt werden. Dabei ist r der Radius der Effusionsöffnung. Aus Gleichung 3.16 wird ersichtlich, dass der höchste Druck mit der kleinstmöglichen Effusionsöffnung zu messen ist. Dabei ist zu bedenken, dass mit kleiner werdender Effusionsöffnung die Intensität der zu messenden Ionen nachlässt.

3.1.3 Bestimmung von Ionisationsausbeutekurven und Aufttrittspotentialen

Bei Ionisationsausbeutemessungen wird der Ionenstrom der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen bestimmt. Unterschiedliche Elektronenenergien werden durch Änderung der Spannungsdifferenz zwischen der Emissionskathode und dem Ionenquellenstoßraum eingestellt. Der genaue Wert der kinetischen Energie der stoßenden Elektronen weicht von dem theoretischen, aus der Potentialdifferenz berechenbaren Wert ab. Diese Abweichung wird durch Kalibrierung der Potentiometerstellung berücksichtigt. Hierzu werden Ionisationsausbeutekurven von Ionen aufgenommen, deren Ionisationsenergien sehr genau durch Anwendung der optischen Spektroskopie bestimmt wurden und deren Aufttrittspotentiale stark voneinander abweichen.

Die Kalibrierung der Potentiometerstellung wird mit den Metallen Indium, Silber und Quecksilber durchgeführt [3.10]. Die Ionisationsenergien betragen 5,786 eV für In^+ , 7,576 eV für Ag^+ und 10,437 eV für Hg^+ [3.11]. Da es sich hierbei um einfache Ionisation handelt, sind die Ionisationsenergien gleich den Aufttrittspotentialen. Zur Durchführung der Kalibriermessung werden In und Ag in definierten Gewichtsanteilen in einem Molybdäntiegel bei einer Temperatur von 1000 °C zusammen aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen wird auf die erstarrte Legierung, durch eine Al-Folie getrennt, ein Tropfen Quecksilber gegeben. Zunächst wird an dieser Probe eine Ionisationsausbeutekurve für Hg^+ bei Raumtemperatur aufgenommen. Anschließend wird das Hg in der Knudsenzelle vollständig verdampft. Die Messung der Ionisationsausbeutekurven erfolgt für In^+ und Ag^+ bei 915 °C. Die bekannten Aufttrittspotentiale der Kalibriersubstanzen werden, wie in Abbildung 3.2 in Abhängigkeit von der ermittelten Potentiometerstellung aufgetragen. Die Ausgleichsgerade durch die drei weit auseinander liegenden Messpunkte ergibt die Gleichung für die Kalibrierung der Potentiometerstellung.

$$\frac{E}{eV} = mP - b \quad (3.17)$$

E bezeichnet die Elektronenenergie in Elektronenvolt (eV) und P die Potentiometerstellung für die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Ionenquellenstoßraum in Skalenteilen (*Skt*). Die Geradensteigung m und der Ordinatenabschnitt b ergeben sich durch lineare Regression. Die bestimmte Kalibriergerade ist abhängig von der eingesetzten Kathode, dem Kathodenheizstrom, den an den Blenden in der Nähe des Ionenquellenstoßraumes angelegten Potentialen und der Geometrie der Ionenquelle.

Aufgrund des Zusammenspiels dieser Faktoren unterliegt die Kalibriergerade einer zeitlichen Drift. Daher ist es nötig, unmittelbar vor jeder Ionisationsausbeutemessung eine Kalibriermessung durchzuführen.

Es wurden Ionisationsausbeutekurven an den untersuchten Metallhalogeniden bei zwei unterschiedlichen, jeweils konstanten Temperaturen über die am Massenspektrometer mögliche Spanne der Elektronenenergie aufgenommen (0-90 eV). Es konnten Werte bei unterschiedlichen Ionenintensitäten bestimmt werden, aus denen ein Mittelwert gebildet wurde.

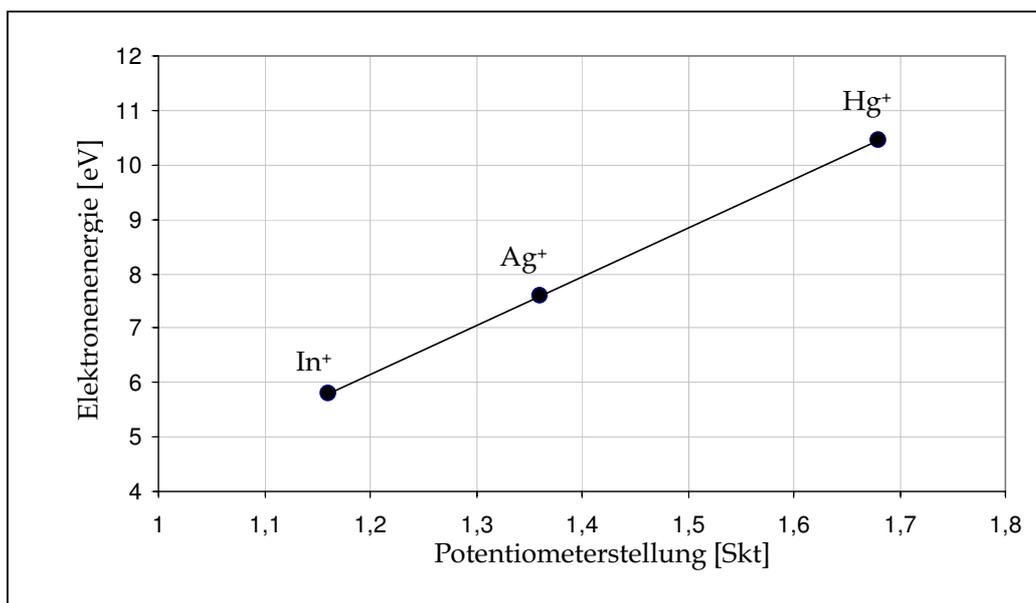


Abbildung 3.2: Kalibrierung der Potentiometerstellung [Skt] durch bekannte Ionisationsenergien von Indium, Silber und Quecksilber

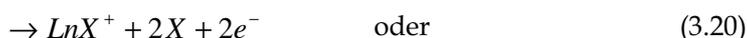
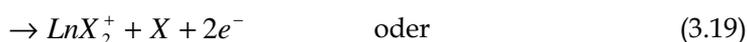
3.1.4 Fragmentierung

Fragmentierung ist, wie in Kapitel 3.1.1 erläutert wird, eine Folge der Elektronenstoßionisation von mehratomigen Gasmolekülen. Eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Ionenintensitäten zu den Mutterspezies ist für die Partialdruckbestimmung der neutralen Gasspezies in der Knudsenzelle unerlässlich. Daher muss die Fragmentierung aufgeklärt werden. Die Messung von Ionisationsausbeutekurven und Auftrittspotentialen erleichtert die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Mutterspezies.

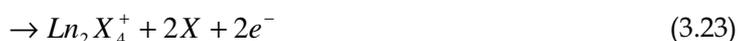
Für die Zuordnung können folgende nützliche Regeln angewendet werden:

- a) Intensitäten der Ionen, die dem gleichen neutralen Vorläufer entstammen, zeigen ähnliche Temperaturabhängigkeiten.
- b) Auftrittspotentiale von Fragmentionen sind gegenüber dem Auftrittspotential des einfach ionisierten Mutterions höher. Mit jedem zusätzlich abgespaltenen Atom des gleichen neutralen Vorläufers wird der Wert des Auftrittspotentials größer, da sich zur Ionisationsenergie die Dissoziationsenergie für die Abspaltung eines weiteren Atoms addiert und somit die Auftrettsenergie erhöht wird.
- c) Aus der Form der Ionisationsausbeutekurven lässt sich ableiten, ob ein Ion aus einem oder mehreren neutralen Vorläufern stammt [vgl. 3.1].
- d) Verwandte Gasspezies zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster.

Es ist bekannt, dass Metallhalogenidspezies, wie $\text{LnX}_n(\text{g})$ und $(\text{LnX}_n)_m(\text{g})$ bei Elektronenbeschuss bevorzugt durch Abspalten eines Halogenatoms ionisiert werden, wobei als häufigste Fragmente LnX_{n-1}^+ bzw. $\text{Ln}_2\text{X}_{2n-1}^+$ gebildet werden [3.1, 3.12]. Dagegen ist das durch einfache Ionisation entstehende LnX_n^+ oder $\text{Ln}_2\text{X}_{2n}^+$ seltener und für Dimere oft nicht nachweisbar. Für ein Monomer $\text{LnX}_3(\text{g})$ sind verschiedene Ionisations- und Fragmentierungsvorgänge beobachtbar:



Bei den Dimeren $\text{Ln}_2\text{X}_6(\text{g})$ sind meist nur die Fragmente der Form Ln_2X_5^+ und Ln_2X_4^+ in einem messbaren Intensitätsbereich vertreten:



Ein weiteres Hilfsmittel stellt die Berechnung von Fragmentierungskoeffizienten dar. Fragmentierungskoeffizient wird das Verhältnis der Intensität eines Fragmentions zu der des zugehörigen Hauptions genannt. Als Hauption wird das Ion mit der größten Intensität gewählt. Die Fragmentierung einer Spezies ist eine Funktion der Elektronen-

energie. Bei unterschiedlichen Messungen mit der gleichen Elektronenenergie müssen die Fragmentierungskoeffizienten daher immer gleich sein. Die Fragmentierung einer Gasphasenspezies ist unabhängig von der Gasphasenzusammensetzung in der Knudsenzelle. Somit können die relativen Ionenhäufigkeiten von Reinstoffmessungen auf Messungen an komplexen Systemen übertragen werden. Hierdurch kann der zusätzliche Beitrag von Heterokomplexspezies zu den Fragmentationen durch Vergleichen der Fragmentierungskoeffizienten aus Kalibriermessungen mit Systemmessungen ermittelt werden. Wenn die Fragmentierungskoeffizienten im Reinstoff und im System identisch sind, kann ausgeschlossen werden, dass die vorliegenden Heterokomplexe zu diesen Ionen fragmentieren. Weichen die Fragmentierungskoeffizienten voneinander ab, kann der Beitrag des Heterokomplexes zu einem der Fragmente durch die Differenz der Fragmentierungskoeffizienten ermittelt werden.

3.1.5 Bestimmung thermodynamischer Daten

3.1.5.1 Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie

Unter Verwendung der Partialdrücke p_i , die mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie bestimmt werden, können thermodynamische Daten berechnet werden. Im Folgenden werden die für die Auswertung der KEMS-Messungen wichtigen Beziehungen und Zusammenhänge erläutert.

Aus den gemessenen Partialdrücken lassen sich die Enthalpie- und Entropieänderungen chemischer Gleichgewichtsreaktionen, $\Delta_r H_{T_m}^0$ und $\Delta_r S_{T_m}^0$ bei der mittleren Mess-temperatur T_m berechnen. Die hierzu verwendeten Gleichungen leiten sich von den Grundgleichungen der Thermodynamik ab:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p^0 \quad (3.24)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 \quad (3.25)$$

$\Delta_r G_T^0$, $\Delta_r H_T^0$ und $\Delta_r S_T^0$ bezeichnen die Freie Standard-Reaktionsenthalpie, die Standard-Reaktionsenthalpie und die Standard-Reaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstanten K_p^0 gehörenden Reaktion bei einer Temperatur T . Die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion ist nach dem Massenwirkungsgesetz wie folgt definiert:

$$K_p^0 = \prod_j \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (3.26)$$

p steht für den Partialdruck der Reaktanden j und ν_j für dessen zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten. Der dimensionslose K_p -Wert wird auf einen Standarddruck p° normiert.

Durch Kombination der Gleichungen 3.24 und 3.25 ergibt sich:

$$\ln K_p^0 = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} \quad (3.27)$$

Überführt man hier den natürlichen Logarithmus in den dekadischen, so ergibt sich eine Arrheniusgleichung der Form

$$\log K_p^0 = \frac{A}{T} + B \quad (3.28)$$

mit

$$A = \frac{-\Delta_r H_T^0}{2,303R} \quad (3.29)$$

und

$$B = \frac{\Delta_r S_T^0}{2,303R} \quad (3.30)$$

Die Koeffizienten A und B werden durch lineare Regression ermittelt. Mit Hilfe der Beziehungen 3.29 und 3.30 können $\Delta_r H_T^0$ und $\Delta_r S_T^0$ direkt aus den Koeffizienten bestimmt werden. Dieses Auswertungsverfahren wird Methode des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik genannt. Bei negativen Werten von $\Delta_r H_T^0$ liegt eine exotherme Reaktion vor, bei positiven eine endotherme. Positive Werte von $\Delta_r S_T^0$ bedeuten eine Zunahme der Entropie beim Ablaufen der Reaktion und negative eine Reduzierung.

Bei der Anwendung der Methode des 2. Hauptsatzes ist es wichtig, die Dampfdruckmessungen über einen möglichst großen Temperaturbereich auszudehnen. Hierdurch werden Fehler bei der linearen Regression minimiert. Unsicherheiten ergeben sich insbesondere durch differenzielle Temperaturmessfehler. Diese Art systematischer Fehler kann beispielsweise durch die Position des Thermoelements im Boden der Knudsenzelle auftreten. Eine weitere Quelle systematischer Fehler resultiert aus dem nicht linearen Verhalten des Massenspektrometers. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Massenspektrometer durch Dampfdruckmessungen an Substanzen mit bekanntem Verdampfungsverhalten zu überprüfen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Enthalpieänderung leitet sich aus der Gleichung

$$\Delta_r H_T^0 = -T \left[R \ln K_p^0 - \Delta_r S_T^0 \right] \quad (3.31)$$

ab. Mit Hilfe von tabellierten Enthalpie- und Entropieinkrementen kann die Enthalpieänderung bei 298 K berechnet werden:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) - \Delta_r S_T^0 \right] \quad (3.32)$$

$$= -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) \right] \quad (3.33)$$

Diese Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei 298 K wird Methode des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik genannt. Sie ist unabhängig von der Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der Methode des 2. Hauptsatzes.

Für die Auswertung nach der Methode des 3. Hauptsatzes werden die Enthalpieinkremente $(H_T^0 - H_{298}^0)$ der an der Reaktion beteiligten Stoffe oder ihre Reduzierten Freien Enthalpiefunktionen $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ benötigt. Bei Verwendung der Enthalpieinkremente müssen zusätzlich die Werte der Entropieänderung $\Delta_r S_T^0$ der betrachteten Reaktion eingesetzt werden. Die Inkremente können Tabellenwerken [3.13, 3.14, 3.15] entnommen werden. Sind die gesuchten Werte nicht verzeichnet, so können sie durch unterschiedliche Verfahren abgeschätzt werden. Allgemein können die Enthalpieinkremente aus der spezifischen Wärmekapazität c_p berechnet werden [3.16]:

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p dT \quad (3.34)$$

Liegt bei der Temperatur T_u eine Phasenumwandlung vor, so gilt:

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p(I) dT + H_{Umwandl} + \int_{T_u}^T c_p(II) dT \quad (3.35)$$

Für diese Rechnungen muss die Temperaturabhängigkeit von c_p bekannt sein. Die Entropie lässt sich über folgende Beziehung berechnen:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T c_p d \ln T \quad (3.36)$$

Die Standard-Entropie S_{298}^0 kann mit geeigneten Methoden abgeschätzt werden und c_p von ähnlichen Molekülen mit bekannten c_p -Werten abgeleitet werden.

Thermodynamische Funktionen c_p^0 , S_T^0 , $(H_T^0 - H_{298}^0)/T$ und $(G_T^0 - H_{298}^0)/T$ kondensierter Phasen basieren meist auf der experimentellen Bestimmung von Wärmekapazitäten als Funktion der Temperatur bis hin zu tiefen Temperaturen. Für gasförmige Moleküle werden die entsprechenden Funktionen mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus den Molekülparametern Bindungslänge, Atomabstand, Schwingungsfrequenz und Anregungsenergie bestimmt [3.13–3.15, 3.17, 3.18, 3.19]. Diese Parameter können aus Infrarot-, Ultraviolett- oder Raman-spektroskopischen Messungen ermittelt werden. In letzter Zeit werden Molekülparameter zunehmend mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen bestimmt [3.20]. Wenn keine Basisdaten zur Verfügung stehen, können Molekülparameter oft aus Analogiebetrachtungen mit ähnlichen Molekülen abgeschätzt werden. Bestimmte Regeln [3.21] helfen bei der Abschätzung von Atomabständen und Schwingungsfrequenzen.

3.1.5.2 Thermodynamische Aktivitäten und Exzessgrößen

Besteht eine flüssige Phase aus zwei oder mehreren Komponenten, führen Verdünnungseffekte und Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu einer Erniedrigung der Partialdrücke der Spezies in der Gleichgewichtsgasphase über dieser Mischung. Eine ideale Mischung ist gegeben, wenn nur Verdünnungseffekte auftreten. Für diese Mischung gilt das Raoult'sche Gesetz (Gl. 3.37). Die Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte zwischen gleichartigen Atomen sind gleich denen unterschiedlicher Atome in der Mischung. Der Partialdruck p_i entspricht in einer idealen Mischung genau dem Produkt aus dem Partialdruck des Reinstoffs bei Standardbedingungen p_i° und dem Molenbruch x_i der Komponente.

$$p_i = p_i^\circ \cdot x_i \quad (3.37)$$

In realen Mischungen treten, aufgrund von Wechselwirkungen der Komponenten, Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Daher wurde die Größe der Aktivität a_i einer

Komponente eingeführt. Die Aktivität ergibt sich aus dem Verhältnis des Partialdruckes über der Mischung p_i und des Partialdruckes des Reinstoffs bei Standardbedingungen p_i° .

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (3.38)$$

Die Abweichung der Aktivität von der idealen Mischung kann mit dem Aktivitätskoeffizient γ thermodynamisch beschrieben werden.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.39)$$

Abweichungen können höhere oder niedrigere Werte ergeben, als nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwarten sind [3.22]. Sie entsprechen positiven oder negativen Mischungsenthalpien und sind in der gegenseitigen Molekülanziehung begründet. Ist die Anziehung der unterschiedlichen Moleküle in der Mischung größer als die der gleichartigen, wird eine negative Abweichung beobachtet. Hierdurch wird auch der erniedrigte Dampfdruck verständlich; Moleküle haben stärkere Wechselwirkungen mit ihren ungleichen Nachbarn als mit ihren gleichen und verdampfen daher weniger leicht. Durch intermolekulare Wechselwirkungen kann, indem eine Nahordnung in der Schmelze aufgebaut wird, auch die Entropie erniedrigt werden.

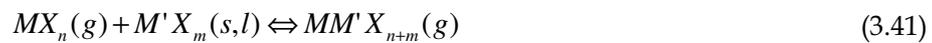
Sind die Aktivitäten in einem Mischsystem bekannt, lassen sich die Partialdrücke in diesem System bei beliebigen Temperaturen berechnen. Aktivitäten können mit der Methode der KEMS besonders gut bestimmt werden. Grundlegende Erläuterungen zur Methodik werden in den Referenzen [3.1], [3.23] und [3.24] gegeben. Es können insgesamt vier verschiedene Methoden angewendet werden, um für beide Komponenten in den quasibinären Metallhalogenidsystemen die Aktivität zu bestimmen:

1. Der Partialdruck der Komponenten wird zum einen im System und zum anderen durch unabhängige Reinstoffmessungen bestimmt. Aus der Beziehung 3.38 ergibt sich die Aktivität.
2. Ein sehr zuverlässiges Verfahren ist die Monomer-Dimer-Methode. Dabei ergibt sich die Aktivität aus der Beziehung:

$$a(MX_n) = \frac{[I^+(MX_n)/I^+(MX_n)_2]_{RS-MX_n}}{[I^+(MX_n)/I^+(MX_n)_2]_{MX_n/MX_n}} \quad (3.40)$$

Im Zähler steht das Verhältnis der Ionenintensitäten für die monomeren und dimeren Spezies $MX_n(g)$ bzw. $(MX_n)_2(g)$, die im Dampf über reinem MX_n vorliegen. Dies wird dividiert durch das entsprechende Verhältnis für die $MX_n/M'X_m$ -Mischungen. Dieses Verfahren kann nur bei Vorliegen von Monomer und Dimer in der Gasphase Anwendung finden. Die weniger flüchtige Spezies in den Systemmessungen zeigt häufig keine ausreichende Intensität der Dimere, so dass diese Methode nicht immer anwendbar ist.

3. Liegt ein heterogenes Gleichgewicht der Form



mit

$$K_p = \frac{p(MM'X_{n+m})/p^\circ}{p(MX_n)/p^\circ \cdot a(M'X_m)} \quad (3.42)$$

vor, kann die Aktivität der Komponente $M'X_m$ bestimmt werden, ohne dass diese Spezies selbst mit auswertbarer Häufigkeit in der Gasphase vorhanden ist. $M'X_m$ muss in kondensierter, nicht notwendigerweise reiner Form vorliegen. Da der Partialdruck p_i direkt proportional zu dem Produkt aus der Ionenintensität I^+ und der Knudsenzellentemperatur T ist, folgt aus Gleichung 3.42:

$$a(M'X_m) = \frac{p(MM'X_{n+m})/p^\circ}{p(MX_n)/p^\circ \cdot K_p} = c \cdot \frac{I^+(MM'X_{n+m})}{I^+(MX_n)} \quad (3.43)$$

c ist eine Konstante. Für den Zwei-Phasen-Raum (ZPR), in dem {reines $M'X_m(s)$ + Schmelze} vorliegen (vgl. Kap. 4.5.2) ist $a(M'X_m) = 1$. In diesem Fall ergibt sich c zu:

$$c = \left[\frac{I^+(MX_n)}{I^+(MM'X_{n+m})} \right]_{ZPR} \quad (3.44)$$

Hiermit lässt sich die Beziehung 3.45 aufstellen, mit deren Hilfe die chemische Aktivität für jede beliebige Zusammensetzung eines Systems $MX_n/M'X_m$ ermittelt werden kann.

$$a(M'X_m) = \left[\frac{I^+(MX_n)}{I^+(MM'X_{n+m})} \right]_{ZPR} \cdot \frac{I^+(MM'X_{m+n})}{I^+(MX_n)} \quad (3.45)$$

4. Sind die Aktivitäten einer Komponente des binären Systems nach einer oder mehreren Methoden bestimmt, können die Aktivitäten der zweiten Komponente mit Hilfe von Gleichung 3.46 ermittelt werden. Dieses Verfahren basiert auf der Gibbs-Duhem-Gleichung und wird daher auch Gibbs-Duhem-Integration genannt [3.25].

$$\ln a(M'X_m) = - \int_{x=0}^1 \frac{x}{1-x} d \ln a(MX_n) \quad (3.46)$$

Die Auflösung des Integrals erfordert eine grafische oder numerische Integration. Um die Funktion der Ausgangsaktivitäten von MX_n in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erlangen, wird eine n-polynomiale Ausgleichsfunktion aus den gemessenen Werten von $a(MX_n)$ erstellt.

Methode 1. ist relativ ungenau, da die Abweichungen zwischen System- und Reinstoffmessung in die Rechnung eingehen. Von Vorteil sind die Methoden 2. und 3., bei denen Verhältnisse von Ionenintensitäten verwendet werden, so dass eine Änderung der Kalibrierfunktion nicht zu Fehlern führt. Für die Gibbs-Duhem-Integration werden bereits gewichtete Werte verwendet.

Aus den erhaltenen chemischen Aktivitäten kann die Integrale Freie Exzess-Enthalpie G_m^E nach der Beziehung 3.47 berechnet werden.

$$G_m^E = RT [x_{MX_n} \ln \gamma_{MX_n} + (1 - x_{MX_n}) \ln \gamma_{M'X_m}] \quad (3.47)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_{MX_n} und $\gamma_{M'X_m}$ werden nach Gleichung 3.39 erhalten.

3.1.6 Experimentelle Aspekte der KEMS

In dieser Arbeit wurden Verdampfungsuntersuchungen mit dem in Abbildung 3.3 dargestellten System Knudsenzelle-Massenspektrometer durchgeführt. Der Knudsenzellenaufbau, die Ionenquelle und das Detektorsystem sind in einem evakuierbaren Gehäuse untergebracht. Der Druck lässt sich bis zu Bedingungen reduzieren, bei denen die mittlere freie Weglänge der Teilchen ein mehrfaches des geometrischen Weges (im Allgemeinen des Weges zwischen Ionenquelle und Detektor) beträgt. Die Teilchen bilden einen Molekularstrahl, der sich nahezu stoßfrei, geradlinig und parallel im hoch-evakuierten Raum bewegt (ca. 10^{-6} Pa). Neben einem einfach fokussierenden Massen-

spektrometer vom Typ CH5 (Firma MAT, Bremen) mit einem Ablenkradius von 214 mm bei einem Ablenkwinkel von 90° besteht die Apparatur aus einem Knudsenzellaufbau mit einer Heizung sowie einem Pyrometer und ein bis zwei Thermoelementen für eine exakte Temperaturerfassung. Die Ionenquelle, der Trennteil und das Detektorsystem des Massenspektrometers sind mit dem Knudsenzellaufbau verbunden und können über ein Shutterventil hochvakuumdicht abgetrennt werden. Damit wird das bei einem Probenwechsel erforderliche Belüften auf den Probenraum beschränkt, während im Ionenquellenraum und in der Vakuumkammer, in der sich das Trennteil und das Nachweissystem befinden, UHV-Bedingungen von etwa 10^{-6} Pa vorliegen. Das Hochvakuum wird durch zwei Ionengetterpumpen (Leistung je 60 l/s, Firma Varian, Turin) erzeugt. Zusätzlich wirkt eine über der Ionenquelle angebrachte Kühlfalle, die zur Kondensation der nicht ionisierten Moleküle des Molekularstrahls dient, als Kryopumpe.

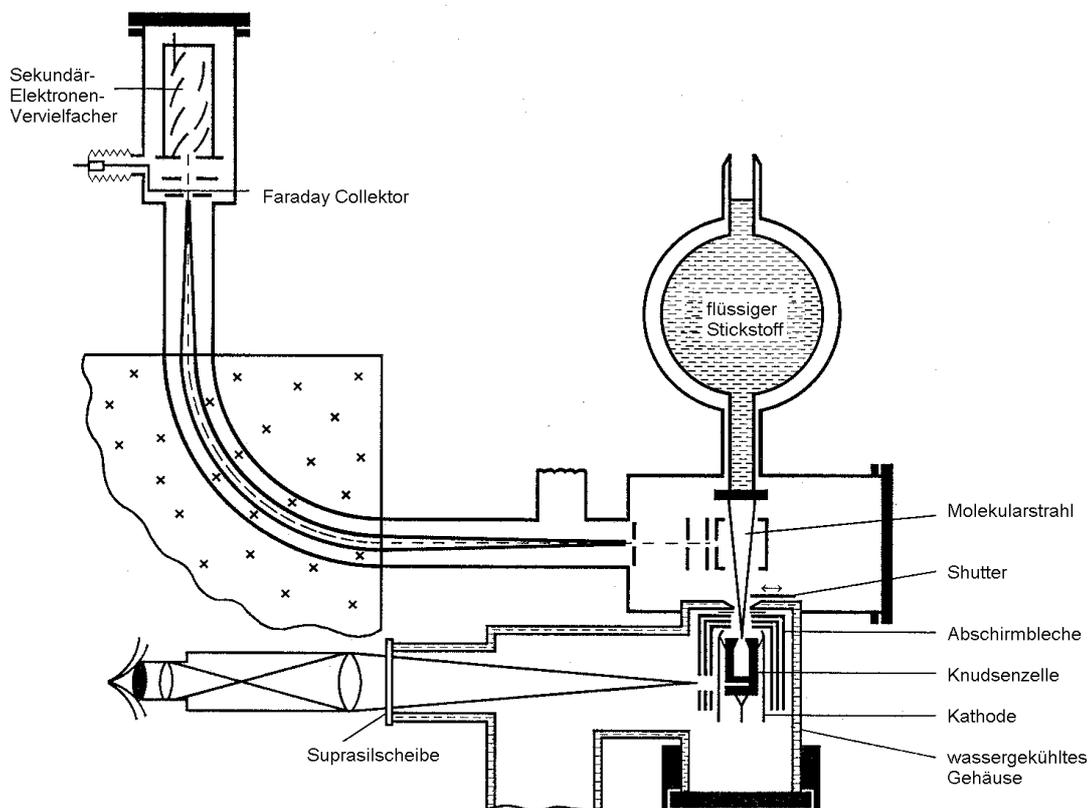


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Systems Knudsenzelle-Massenspektrometer

Der Knudsenzellenraum muss infolge des häufigen Probenwechsels oft belüftet und wieder evakuiert werden. Das Hochvakuum in diesem Teil wird daher, wie auch der Arbeitsbereich der Ionengetterpumpen ($<10^{-2}$ Pa), durch eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe (Firma Leybold, Hanau) erzeugt, während das für den Betrieb der Turbomolekularpumpe erforderliche Vorvakuum mit einer Drehschieberpumpe (Firma Leybold, Hanau) erreicht wird.

Die Knudsenzelle befindet sich in dem aus Tantal gefertigten Hochtemperaturteil. Ein Wolframdraht ($d = 0,2$ mm), der kronenförmig um die Knudsenzelle gespannt ist, heizt diese durch Wärmestrahlung auf eine Temperatur von bis zu 1050 K. Höhere Temperaturen werden durch Elektronenbombardement-Heizung erreicht. Hierzu wird die Knudsenzelle gegenüber dem Draht auf ein Potential von max. 1250 V gelegt. Durch die Potentialdifferenz werden die aus dem Heizdraht emittierten Elektronen zur Zelle hin beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf deren Oberfläche. Dabei wird die kinetische Energie der Elektronen in Wärme umgewandelt. Der Wolframdraht wirkt als Kathode. Drei Hitzeschilde aus Tantal, die den Hochtemperaturteil abschirmen, sorgen für eine konstante Temperatur der Knudsenzelle. Tantal wird hierbei eingesetzt, da es einen hohen Reflexionskoeffizienten für Wärmestrahlung aufweist. Auf diese Weise sind Temperaturen bis über 3000 K erreichbar. Der gesamte Knudsenzellaufbau ist auf einem Schlitten mit x/y-Verschiebung montiert, so dass der Molekularstrahl genau auf die Shutter-Öffnung justiert werden kann. Der Shutter ist eine von außen verschiebbare Metallplatte, mit deren Hilfe der Molekularstrahl unterbrochen werden kann. Somit kann zwischen Molekülen aus der Knudsenzelle und Untergrundmolekülen unterschieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Knudsenzellen mit Innentiegeln aus Molybdän oder Wolfram eingesetzt. Den Aufbau einer solchen Zelle veranschaulicht Abbildung 3.4a). Für Untersuchungen an Reinstoffen und für Aktivitätsmessungen aus definierten Mischungen wurde eine Einkammer-Knudsenzelle (EKZ) benutzt. Messungen an den quasibinären Metallhalogenidsystemen zur Heterokomplexbildung konnten mit dieser Anordnung jedoch nicht durchgeführt werden. Hier kam die sogenannte Doppelzelle (DZ) zum Einsatz. Das Prinzip der Doppelzelle ist in Abbildung 3.4b) dargestellt. Dieses System wird verwendet, wenn Wechselwirkungen zweier Gasphasenspezies untersucht werden sollen, deren Partialdrücke stark voneinander abweichen.

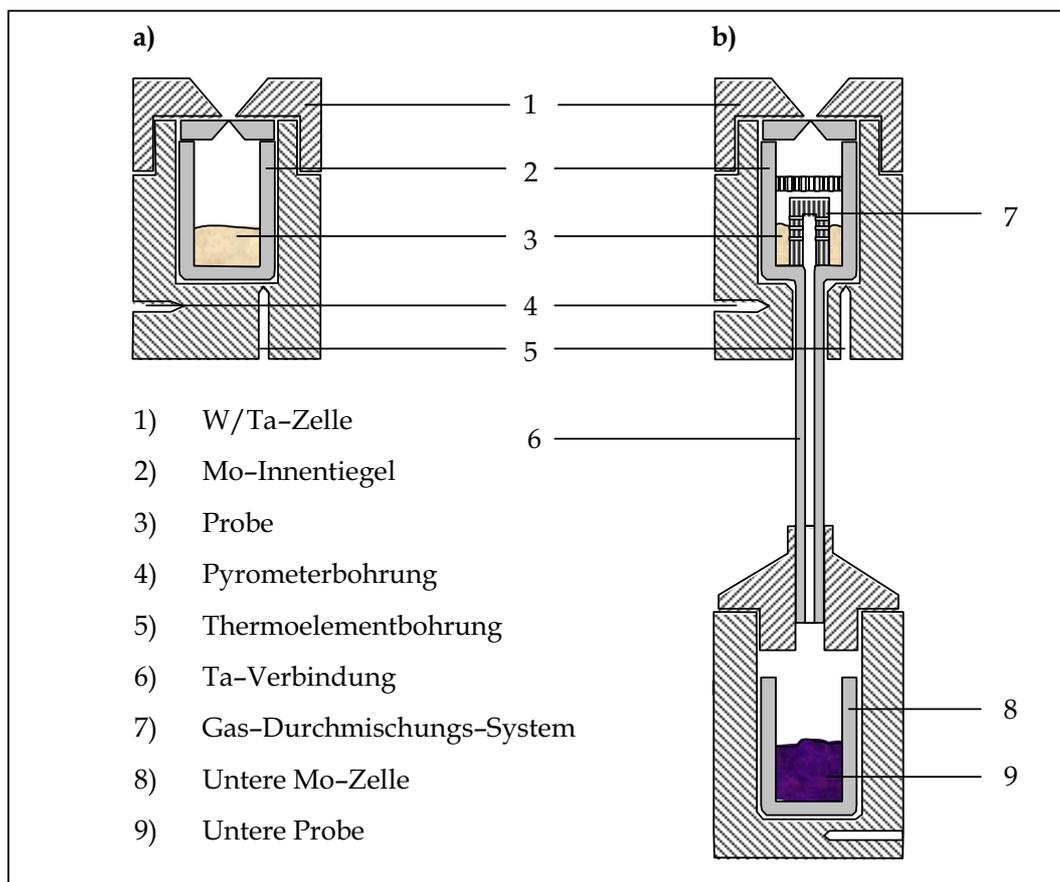


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Knudsenzellen
 a) Einkammer-Knudsenzelle (EKZ) b) Doppelzellen-System (DZ)

Ist der Dampfdruck einer Spezies im Vergleich zum Dampfdruck der zweiten Spezies des Systems sehr hoch, kann die thermodynamische Gleichgewichtsmessung über einer Mischung nicht in einem ausreichend großen Temperaturbereich erfolgen. Zum einen würden an der oberen Temperaturgrenze die Knudsenbedingungen verletzt, da die flüchtigere Spezies zu hohe Partialdrücke erreicht, während der Partialdruck der anderen Spezies zu gering für eine Messung ist. Zum Anderen würde die Mischung an der flüchtigeren Spezies schnell verarmen. Die untere Temperaturgrenze wird von der Intensität der weniger flüchtigen Spezies vorgegeben. In einem Doppelzellensystem können beide Substanzen als Reinstoffe separat beheizt werden. Dabei wird die flüchtigere Spezies in der unteren Zelle bei einer geeigneten, konstanten Temperatur verdampft und in die obere Zelle geleitet. In der oberen Zelle, in der sich die Komponente mit dem niedrigeren Dampfdruck befindet, können Temperaturen eingestellt werden, die dem Temperaturintervall für Reinstoffmessungen dieser Substanz

entsprechen. Somit kann die Wechselwirkung der gasförmigen Spezies aus der unteren Zelle mit der Spezies in der oberen Zelle untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Zellen mit schneidenförmigen Öffnungen verwendet. Der Durchmesser der Öffnung betrug stets 0,3 mm, außer bei den Aktivitätsuntersuchungen im System NaI-CeI₃. Hier kam, wegen möglichst geringer Verdampfungsverluste, ein Deckel mit einer Öffnung von 0,1 mm zum Einsatz. Die Forderung nach einer möglichst idealen Effusionsöffnung, das heißt einer Öffnung mit infinitesimal kleiner Wandstärke wird in der Praxis durch die schneidenförmigen Effusionsöffnung gut angenähert [3.26].

Die Temperaturmessung erfolgte bis zu einer Temperatur von 1400 K mit einem Ni-Cr/Ni-Mantelthermoelement. Am Boden der Knudsenzelle befindet sich eine Bohrung, um die Temperaturmessung möglichst nahe an der Probe zu gewährleisten. Die Kalibrierung des Thermoelements erfolgte durch die bekannten Schmelzpunkte von Silber (1234 K) und Gold (1336 K) [3.27]. Hierdurch konnte der Temperaturfehler im Bereich zwischen 700 K und 1400 K auf etwa ± 2 K begrenzt werden.

Temperaturmessungen über 1400 K können pyrometrisch erfolgen. Hierzu ist das Gerät mit einem Infrarot-Strahlungs-Pyrometer der Firma Dr. Gerd Maurer GmbH, Kohlberg ausgestattet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine pyrometrische Temperaturerfassung benötigt.

Der Nachweis der Ionen erfolgte mit einem 17-stufigen Cu-Be Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder einem Faradayauffänger. Der Ionenstrom wird dabei über den Spannungsabfall an Hochohmwiderständen von $10^{11} \Omega$ (Faradayauffänger) und $10^7 \Omega$ (SEV) mit Verstärkern gemessen. Sehr geringe Ionenströme lassen sich mit einer an den SEV angeschlossenen Ionenzählkette messen. Die Ausgabe der gemessenen Werte erfolgt über einen x/y-Schreiber (Firma Kipp und Zonen, Kronberg) in Volt. Die Impulsraten wurden digital in Impulsen pro Zeiteinheit ausgegeben. Als Zeitspanne für eine Einzelmessung wurden stets 10 s gewählt.

Die Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit der verwendeten Messanordnung wurden durch die Bestimmung der aus der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes von Silber [3.28] überprüft. Der Vergleich der Messwerte mit den Literaturwerten ergab gute Übereinstimmungen.

3.2 Langzeitexperimente zur Untersuchung der Korrosion von PCA

3.2.1 Korrosion in PCA-Lampenbrennern

Wie in Kap.1 erläutert wird, kommt es beim Betrieb der Metallhalogenid-Entladungslampe zur Korrosion des Brennergefäßes. Derzeit beträgt die Lebenserwartung einer CDM-Lampe (Ceramic Discharge Metalhalide) zwischen 12000 und 14000 Stunden. Korrosion der Brennerwand bis zur Entstehung eines Lecks ist ein häufiger Grund des Versagens einer Metallhalogenid-Entladungslampe [1.10]. Abbildung 3.5 zeigt die Korrosionserscheinungen an einem PCA-Brenner nach 9000 Stunden Brenndauer.

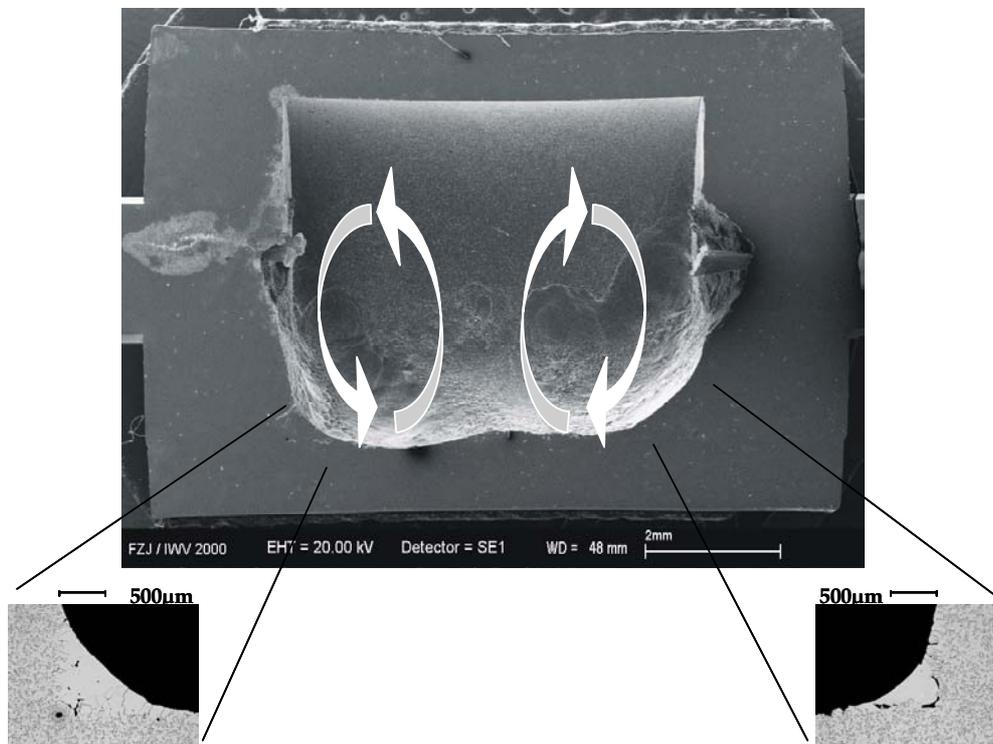


Abbildung 3.5: Querschnitt eines PCA-Lampenbrenners nach 9000 h Brenndauer; die weißen Pfeile geben den Konvektionsstrom an [3.29]

Es ist zu erkennen, dass die Korrosion auf die Durchführungen der Elektroden und auf die Lage des Schmelzreservoirs am Boden des Brenners konzentriert ist. Die Ablagerung des abgetragenen Al_2O_3 in den Ecken entspricht im Temperaturprofil (vgl. Abbildung 1.1) den kältesten Stellen während des Lampenbetriebs. Aus Abbildung 3.5 wird

deutlich, dass die Form der Korrosionsschäden die Lage der Konvektionsströmungen in einem Lampenbrenner [3.29] nachzeichnet. Somit ist ein gerichteter Transport des PCA mit dem Konvektionsstrom anzunehmen. Aus der Beobachtung, dass Orte, an denen im Lampenbetrieb die Schmelze lag, besonders von der Korrosion betroffen sind, kann eine Beteiligung der Schmelze am Korrosionsprozess vermutet werden. Somit ist eine reine Gasphasenkorrosion unwahrscheinlich.

Um die Mechanismen der Korrosion im Detail untersuchen zu können, wurden Auslagerungsversuche in speziell angefertigten PCA-Ampullen durchgeführt. Hierbei sollten Aussagen zu den Korrosionsmechanismen und zu der Korrosivität unterschiedlich zusammengesetzter Schmelzen getroffen werden.

3.2.2 Auslagerungsexperimente

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Mischungen von Zink und Zinkiodid. Die Verhältnisse von Zn/ZnI_2 wurden systematisch variiert. Mit Hilfe von Gasphasenberechnungen wurden die Dosierungen so gewählt, dass Proben mit und ohne eine kondensierte Phase ausgelagert wurden. Somit konnte der Einfluss der Schmelze auf die Korrosion im direkten Vergleich zu einer reinen Gasphase ermittelt werden. Zugaben von Zinkoxid sollten mögliche, durch den Fertigungsprozess bedingte, Sauerstoffverunreinigungen simulieren. Eine zweite Versuchsreihe hatte die Wechselwirkungen von Zn/ZnI_2 -Mischungen mit reinem DyI_3 , NaI/DyI_3 (1:1) und realen Lampenmischungen von $\text{NaI}/\text{DyI}_3/\text{TmI}_3/\text{HoI}_3/\text{TlI}$ zum Ziel. Die Auslagerungspläne aller Proben mit den genauen Zusammensetzungen und den berechneten Gasphasenzusammensetzungen sowie Schmelzmengen können dem Anhang V entnommen werden. An unserem Institut wurden parallel zu diesen Untersuchungen die Korrosionsmechanismen von PCA durch reine Metallhalogenide untersucht [3.30]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten gehen in die Interpretation der Wechselwirkungen zwischen Zn/ZnI_2 und den Metallhalogeniden mit ein.

Zur Durchführung der Auslagerungsversuche wurden für die beiden unterschiedlichen Bedingungen verschiedene Auslagerungsgefäße aus polykristallinem Aluminiumoxid eingesetzt. Die Auslagerungsampullen, die mit der Fa. Philips zusammen entwickelt wurden, sind in Abbildung 3.6 skizziert. In die Gefäße wurde auf der ganzen Länge ein abgeflachter PCA-Stab eingefügt. Das ermöglichte aufgrund der planen Oberfläche die

Untersuchung mittels Röntgenbeugung und Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX) in jedem beliebigen Bereich der Probe. Die Ampullen wurden bei der Fa. Philips unter Schutzgasatmosphäre befüllt und gasdicht verschlossen.

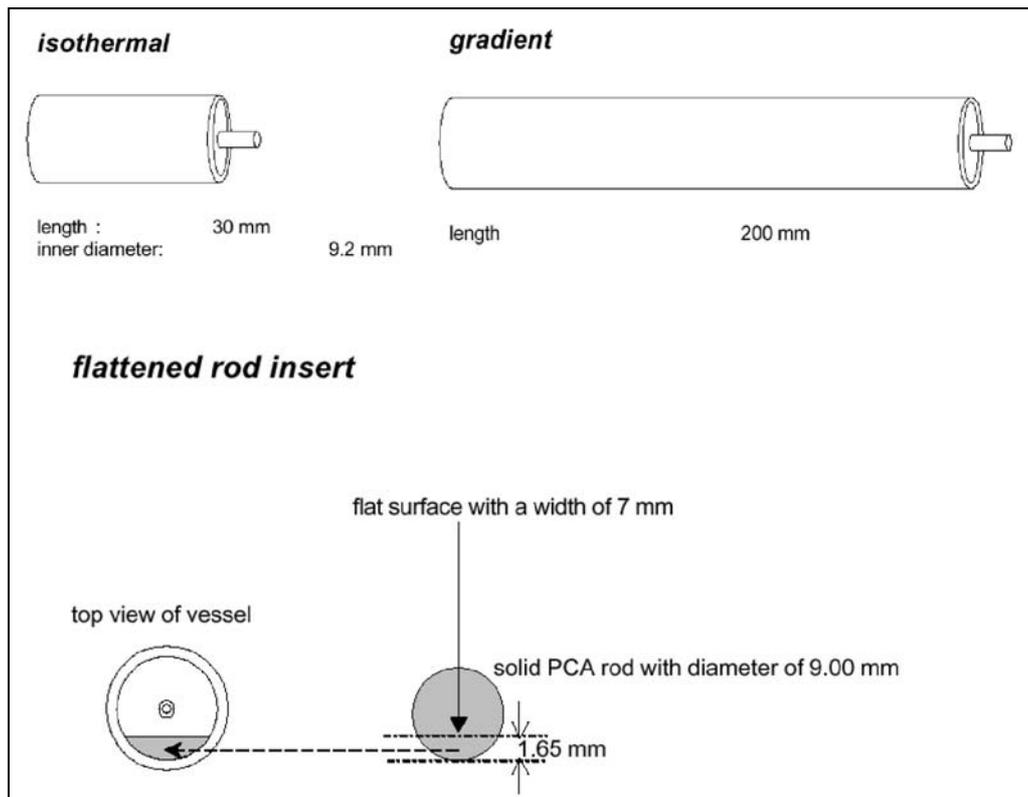


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der verwendeten Auslagerungsampullen (Central Development Lighting, Philips, Eindhoven)

Da PCA bei hohen Temperaturen durchlässig für Sauerstoff ist, wurden die für die Auslagerung verwendeten Rohröfen mit gasdichten Flanschen versehen und die Ampullen während der Auslagerung mit Argon umspült.

Die Auslagerung der isothermen Proben wurde in einem Rohrofen der Firma Carbolite, Ubstadt-Weiher, durchgeführt. Für die Versuche mit Temperaturgradienten wurden Spezialöfen der Fa. Prüfer, Neuss, und Agni, Aachen, verwendet, die einen linearen Verlauf des Temperaturgradienten über die gesamte Länge der Probe gewährleisten.

Es wurden Auslagerungszeiten zwischen 100 und 500 Stunden gewählt. Im Anschluss an die Auslagerungen wurden die PCA-Gefäße geöffnet und mit Salzsäure ausgelaugt. Durch chemische Analyse wurde der Gehalt an Aluminium und der jeweils eingewogenen Kationen (Zn, Na, Dy, Tm, Ho, Tl) in der ausgelaugten Schmelze

bestimmt. Die Werte wurden unter Berücksichtigung der eingewogenen Verhältnisse auf molare Größen umgerechnet. Somit konnte die gelöste Menge an Aluminium auf die Schmelze bezogen werden. Die resultierende Löslichkeit des Aluminiums in der Schmelze lässt auf die Korrosion des PCA rückschließen.

Des Weiteren wurden die Oberflächen der PCA-Einschübe mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops des Typs Leo Gemini 1530 analysiert. Das Mikroskop ist mit einer Analytik der Firma Oxford Instruments ausgestattet (ISIS Link 300 mit einem HP-Ge Detektor). Dieses Gerät ermöglicht ein hohes Auflösungsvermögen bis zu wenigen Nanometern. Die Rasterelektronenmikroskopie stellt die Hauptuntersuchung der Gradientenproben dar. Hiermit sollte ein Überblick von dem Ausmaß und der Verteilung der Korrosion erhalten werden. Aus diesen Beobachtungen konnte auf die chemischen Transportvorgänge geschlossen werden. Außerdem konnten Phasenneubildungen erkannt werden. Diese konnten gegebenenfalls mittels Röntgendiffraktometrie (Universelles Diffraktometer vom Typ X'Pert MRD, mit Search-Match-Software für ICDD-Datenbank) analysiert und zweifelsfrei identifiziert werden.

3.2.3 Chemische Transportreaktionen

Chemische Transportreaktionen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich ein fester oder flüssiger Stoff A mit Gasen unter Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten umsetzt und anschließend an anderen Stellen des Systems Rückreaktionen unter Abscheidung von A stattfinden.



Das Prinzip des Transportmechanismus entspricht dem einer Destillation. Allerdings erfolgt zusätzlich der Zwischenschritt einer heterogenen Reaktion unter Bildung der A -enthaltenden Gasphase. Der reine Stoff A besitzt bei den herrschenden Temperaturen so niedrigen Dampfdruck, dass er nicht zum Transport von A beitragen kann. Der Bodenkörper wird somit nur chemisch transportiert. Voraussetzung ist neben der Reversibilität der heterogenen Reaktion das Vorliegen eines Konzentrationsgefälles in der Gasphase. Dieses kann sich bei Temperaturunterschieden, aufgrund von Änderungen der Druckverhältnisse oder durch Differenzen in der freien Bildungsenthalpie zweier Bodenkörper einstellen.

Für den chemischen Transport werden folgende Konventionen getroffen [3.31]:

Reaktionsgleichungen werden immer so geschrieben, dass der zu transportierende Bodenkörper auf der linken Seite steht. Dies ist für thermodynamische Überlegungen wichtig. Von den Temperatursymbolen T_1 und T_2 bezeichnet T_2 stets die höhere Temperatur. Ein Pfeil gibt die Richtung des Bodenkörpertransports im Temperaturgefälle an. Die Schreibweise $T_1 \rightarrow T_2$ kennzeichnet den Transport von der kalten zur heißen Seite. Um einen Transport zu ermöglichen, muss eine Mobilität der Moleküle in der Gasphase gewährleistet sein. Es können grundsätzlich zwei Arten der Gasbewegung unterschieden werden, die in Abbildung 3.7 erläutert sind.

Die Transportrate durch reine Diffusion, ohne thermischen Gradienten ist vergleichsweise gering. Bei Anlegen eines thermischen Gradienten überlagert eine Konvektion die Diffusion, woraus eine beträchtliche Erhöhung der Transportleistung resultiert.

Der Transportvorgang lässt sich in mehrere Einzelschritte zerlegen, nämlich in die heterogene Reaktion am Ausgangsbodenkörper (Raum I), die Gasbewegung und die heterogene Rückreaktion am Ort der Bodenkörperabscheidung (Raum II).

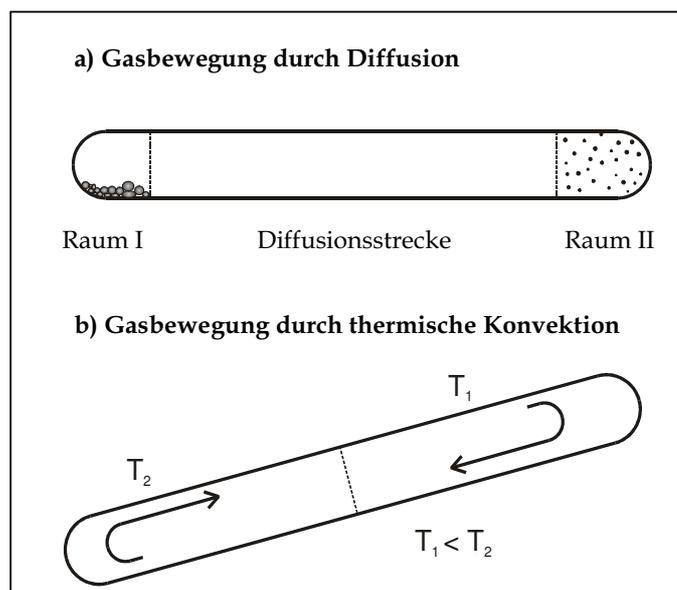


Abbildung 3.7: Gasbewegung durch a) Diffusion und b) Konvektion

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hängt von dem Gesamtdruck im System ab. Bei sehr kleinen Gesamtdrücken ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als

die Apparatdimensionen. Zusammenstöße der Moleküle finden kaum statt. Es breitet sich eine Molekularströmung aus.

Bei Gesamtdrücken oberhalb 10^{-3} bar wird die Gasbewegung im Wesentlichen durch Diffusion bestimmt. Bei konstantem Konzentrationsgefälle nimmt die Diffusion mit zunehmendem Gesamtdruck ab, da immer häufiger Molekülkollisionen stattfinden, die eine Verteilung im Gas behindern. Wird der Druck weiter erhöht (10^{-3} bar $< p < 3$ bar), so gewinnt schließlich neben der Diffusion die thermische Konvektion an Bedeutung.

In den meisten Fällen stellt die Gasbewegung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Das bedeutet, dass sich am Ausgangsbodenkörper ebenso wie am abgeschiedenen Bodenkörper ein lokales Reaktionsgleichgewicht einstellt.

Aus der Gasbewegung und der Partialdruckdifferenz Δp zwischen Ausgangs- und Endbodenkörper ergibt sich die transportierte Menge. Bei einem Vergleich verschiedener heterogener Reaktionen wird deutlich, dass die Partialdruckdifferenz stark variieren kann, während die Gasbewegung annähernd konstant gehalten wird. Daher hat Δp eine zentrale Bedeutung bei der Beurteilung von Transporteigenschaften. Ist die Partialdruckdifferenz ausreichend, so findet in der Regel auch ein Transport statt. In dem Fall, bei dem der Transport als Gasbewegung zwischen Gleichgewichtsräumen aufgefasst werden kann, wird Δp zur Differenz der Gleichgewichtsdrücke, die auf die thermodynamischen Grundgrößen zurückgeführt werden kann. Das ist wichtig für die Modellierung von chemischen Transportvorgängen. So können thermodynamische Rechenprogramme verwendet werden, mit deren Hilfe aus thermodynamischen Grunddaten Gleichgewichtspartialdrücke für den jeweiligen Reaktionsraum berechnet werden können. Δp kann aus der Differenz dieser Gleichgewichtspartialdrücke ermittelt werden. Um einen chemischen Transport nachzuvollziehen oder vorhersagen zu können, sind die folgenden Regeln als Grundlage für Modellrechnungen hilfreich.

- 1) Eine Reaktion kann nur transportieren, wenn auf einer Seite der Reaktionsgleichung kein Bodenkörper auftritt.
- 2) Das Vorzeichen von $\Delta_r H_T^0$ bestimmt die Transportrichtung. Exotherme Reaktionen ($\Delta_r H_T^0 < 0$) transportieren von $T_1 \rightarrow T_2$ und endotherme ($\Delta_r H_T^0 > 0$) von $T_2 \rightarrow T_1$ ($T_1 < T_2$). Mit $\Delta_r H_T^0 = 0$ wird auch $\Delta p = 0$. Es kann kein Transport stattfinden.

- 3) Bei hinreichend von Null verschiedenen $\Delta_r S_T^0$ -Werten ist ein signifikanter Transport nur möglich, wenn $\Delta_r H_T^0$ und $\Delta_r S_T^0$ das gleiche Vorzeichen haben. Die Transportmenge steigt, wenn $\log(K_p)$ in der Nähe von Null liegt.
- 4) Die Veränderung von $\log(K_p)$ durch Variation der Temperaturen kann den Transportanteil und die Transportrichtung erheblich beeinflussen.

Die aufgeführten thermodynamischen Größen können Tabellenwerken [3.13–3.15] oder Datenbanken, die den thermodynamischen Rechenprogrammen zugrunde liegen (z. B. FACTSage™ [3.32], IVTANTHERMO [3.33]) entnommen werden. Für die spezielle Fragestellung dieser Arbeit wurden die zuvor mittels KEMS bestimmten Daten in eine Datenbank eingebunden und standen somit für Modellrechnungen zur Verfügung.

4 Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS)

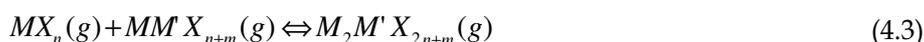
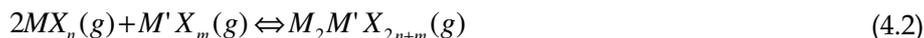
4.1 *Verdampfungsuntersuchungen an Metallhalogeniden*

Bei der Erhitzung von festen oder flüssigen Metallhalogeniden $\text{MX}_n(\text{s,l})$ bildet sich eine Gasphase, die im Wesentlichen aus der monomeren Spezies $\text{MX}_n(\text{g})$ besteht. Weiterhin sind mit abnehmenden Anteilen am Partialdruck die dimere und ternäre Form und selten mehrzählige Formen $(\text{MX}_n)_m(\text{g})$ mit $m = 4-6$ enthalten. Diese werden auch als Homöokomplexe bezeichnet.

In der Gasphase von quasibinären Mischsystemen zweier Metallhalogenide MX_n und $\text{M}'\text{X}_m$ kommt es oft zur Bildung eines Heterokomplexes der Form $\text{MM}'\text{X}_{n+m}$. Die Bildung der Komplexe kann durch die allgemeingültige Form der Gasphasenreaktion 4.1 beschrieben werden.



Für diese Arbeit gilt: $\text{M} = \text{Na}, \text{In}, \text{Tl}$; $\text{M}' = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{In}, \text{Tl}$. Des Weiteren kommt es in einigen Systemen zur Bildung eines 2:1-Komplexes der Form $\text{M}_2\text{M}'\text{X}_{2n+m}$ nach den Reaktionen:



Für die Metallhalogenid-Entladungslampe spielt die Komplexbildung eine wichtige Rolle, da dies zu einer Erhöhung der Teilchendichte der Metall-Kationen in der Zone der Gasentladung führt. Die Teilchendichte ist ein wichtiger Parameter für die Lichtemission. Die Kenntnis der thermodynamischen Daten der Komplexe ermöglicht ihre Einbindung in Modellrechnungen zur Befüllung von Brennergefäßen. Werden die Heterokomplexe nicht berücksichtigt, wird ein großer Fehler bei der Berechnung der Teilchendichte gemacht [1.10].

In unterschiedlichen Arbeiten zu der Gasphase über Metallhalogeniden wurden Homöo- und Heterokomplexe beobachtet und ihre thermochemischen Daten bestimmt. Diese sind in mehreren Übersichtsartikeln von Hilpert [1.12, 3.12], Schäfer [4.1] und Hastie [4.2, 4.3] zusammengefasst.

In den folgenden Kapiteln werden die Verdampfungsuntersuchungen der Reinstoffe InI und TlI sowie die Untersuchungen zur Heterokomplexbildung in den Systemen InI-DyI₃, TlI-DyI₃, NaI-CeI₃, InI-NaI, TlI-NaI und InI-TlI dargelegt. Ein Überblick aller durchgeführten Untersuchungen ist in Kap. 2 (Tabelle 2.1) gegeben.

4.2 Verdampfungsuntersuchungen an den Reinstoffen InI und TlI

Die Kenntnis der Reinstoffdaten eines Systems ist für dessen Verständnis und die korrekte Auswertung der Daten unerlässlich. Daher wurden, bei Fehlen der Reinstoffdaten, vor den Messungen an quasibinären Systemen zunächst Messungen an den reinen Komponenten durchgeführt. Um eine zuverlässige Grundlage für die zu messenden Systeme zu schaffen, wurden thermodynamische Daten für die Sublimation und Dimerisierung von Indiummonoiodid und Thalliumiodid ermittelt.

4.2.1 Literaturübersicht und einführende Betrachtungen

Seit den 70er Jahren beschäftigen sich einige Autoren mit der Verdampfung und der Thermodynamik von Indiumiodiden. Die Autoren der Referenzen [4.4], [4.5], [4.6] untersuchten unterschiedliche Systeme von InI_x (X = 1, 2, 3). Dabei wurden u. a. Dampfdrücke mit der quasistatischen Technik bestimmt. Die erhaltenen thermodynamischen Daten beziehen sich stets auf Reaktionen von InI mit I₂ zu InI₂ oder InI₃. Grinberg et al. [4.5] berechneten thermodynamische Funktionen aus Molekülparametern zu InI(g). Berezovskii et al. [4.7] bestimmten kalorimetrisch c_p -Werte bei tiefen Temperaturen bis zu 7 K. Die einzigen massenspektrometrischen Untersuchungen zu InI stammen von Brumleve et al. [4.8]. Gardner und Preston [4.9] bearbeiteten Fragen zum Transport des InI in Argon. Sie legten die Daten von [4.8] zugrunde.

Im Fall des Thalliumiodides ist eine Veröffentlichung von Skudlarski und Kapala [4.10] zu Verdampfungsuntersuchungen mittels KEMS zu finden. Die Daten wurden für einen Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit herangezogen. Des Weiteren konnten Vergleichsdaten von Polyachenok und Polyachenok [4.11, 4.12] verwendet werden, die nach der Methode des gesättigten Dampfdruckes über flüssigem TlI bestimmt wurden. Um die Sublimationsenthalpie ΔH_{Sub}^0 zu erhalten, muss jedoch die Phasenumwandlung von fest nach flüssig berücksichtigt werden.

Anhand von kalorimetrischen Untersuchungsmethoden kamen Cubicciotti und Eding [4.13] sowie Gardner und Preston [4.14] zu gut übereinstimmenden c_p -Funktionen. Cubicciotti und Eding [4.13] berechneten aus ihren Messungen und Molekülparametern thermodynamische Funktionen, die für die Auswertung nach dem 3. Hauptsatz nötig sind. Kapala und Skudlarski untersuchten die Thalliumhalogenidsysteme TII-TI₂Br [4.15] und TII-TI₂Cl [4.16] mittels KEMS. Sie bestimmten Aktivitäten und die Integrale Freie Exzess Enthalpie ΔG_m^E in diesen Systemen. In der aktuellsten Arbeit zu TII beschreiben Schalk et al. [4.17] Partialdruckbestimmungen von TI und TII aus spektroskopischen Messungen direkt in einem Lampenbrenner.

Die Untersuchungen an InI und TII wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, da die bisher bestehenden Daten zu inkonsistenten Ergebnissen in Modellrechnungen führten. Eine Überprüfung dieser Daten war dringend erforderlich, um systematische Folgefehler in den Systemmessungen zu vermeiden.

4.2.2 Ergebnisdarstellung der Reinstoffmessungen an InI und TII

Die Messungen des Indiumiodides und Thalliumiodides wurden in einer Einkammerknudsenzelle aus Molybdän durchgeführt. Der Durchmesser der schneidenförmigen Deckelöffnung betrug bei allen Messungen 0,3 mm. Die Proben wurden von der Fa. APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 % bezogen.

Nach der Aufnahme des gesamten Spektrums durch Übersichtsmessungen, bei denen die vorhandenen Gasphasenspezies identifiziert wurden, erfolgten Messungen zur Bestimmung thermodynamischer Daten bei genau definierten Bedingungen. Die Elektronenenergie zur Ionisation der Gasmoleküle betrug während der Messungen des InI und des TII 26,9 eV bzw. 26,05 eV. Diese Werte wurden mittels einer Ag-In-Hg-Kalibrierung (siehe Kap. 3.1.3) bestimmt. Die Blendeneinstellungen sowie die Hochspannung des SEV wurden während der Messreihe nicht verändert.

In den Massenspektren der Verdampfung von InI und TII sind die in Tabelle 4.1 dargestellten Ionen beobachtet worden. Es wurden Ionisationsausbeutekurven bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Aus beiden Messungen wurde ein Mittelwert gebildet (Tabelle 4.2). Die einzelnen Werte sind in Anhang IV verzeichnet. In Übereinstimmung mit der Abfolge der Auftrittspotentiale erfolgte, die in Tabelle 4.3 dargestellte, Zuordnung der Ionen zu den neutralen Vorläufern (vgl. Kap. 3.1.4).

Tabelle 4.1: Beobachtete Ionen im Massenspektrum über InI und TlI

Reaktanden in der Knudsenzelle	
InI(s)	TlI(s)
Temperaturbereich	
417 K-568 K	465 K-595 K
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	
In ⁺ , I ⁺ , InI ⁺ In ₂ ⁺ , In ₂ I ⁺ , In ₂ I ₂ ⁺ InI ₂ ⁺ , InI ₃ ⁺ , In ₂ I ₃ ⁺ , In ₃ I ₃ ⁺ , I ₂ ⁺ , I ₄ ⁺	Tl ⁺ , I ⁺ , TlI ⁺ Tl ₂ ⁺ , Tl ₂ I ⁺ , Tl ₂ I ₂ ⁺

Tabelle 4.2: Mittelwerte der Auftrittspotentialmessungen der InI- und TlI-Spezies in eV
± = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

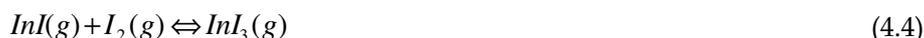
Mittelwert in [eV] bei	I ⁺	In ⁺	InI ⁺	In ₂ ⁺	In ₂ I ⁺	In ₂ I ₂ ⁺
268/308 K	13,47 ± 0,00	7,90 ± 0,00	7,90 ± 0,00	12,40 ± 0,22	8,76 ± 0,00	8,55 ± 0,12
Mittelwert in [eV] bei	I ⁺	Tl ⁺	TlI ⁺	Tl ₂ ⁺	Tl ₂ I ⁺	Tl ₂ I ₂ ⁺
300/319 K	13,25 ± 0,02	8,35 ± 0,00	8,35 ± 0,00	11,72 ± 0,00	8,35 ± 0,00	8,35 ± 0,00

Tabelle 4.3: Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern und Fragmentierungskoeffizienten. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

^a ermittelt bei einer mittleren Temperatur T_m(InI) = 495 K; T_m(TlI) = 540 K

Mutterspezies (g)	Fragmente	Fragmentierungskoeffizienten ^a	
InI	In ⁺ , I ⁺ , InI ⁺	$\frac{In^+}{InI^+} = 0,191 \pm 0,034$	$\frac{I^+}{InI^+} = 0,032 \pm 0,006$
(InI) ₂	In ₂ ⁺ , In ₂ I ⁺ , In ₂ I ₂ ⁺	$\frac{In_2^+}{In_2I^+} = 0,109 \pm 0,016$	$\frac{In_2I_2^+}{In_2I^+} = 0,635 \pm 0,103$
InI ₃ (InI ₃) ₂ (InI ₃) ₃	InI ₂ ⁺ , InI ₃ ⁺ , In ₂ I ₃ ⁺ , I ₂ ⁺ In ₃ I ₃ ⁺ , I ₄ ⁺		
TlI	Tl ⁺ , I ⁺ , TlI ⁺	$\frac{I^+}{TlI^+} = 0,102 \pm 0,014$	$\frac{Tl^+}{TlI^+} = 0,696 \pm 0,064$
(TlI) ₂	Tl ₂ ⁺ , Tl ₂ I ⁺ , Tl ₂ I ₂ ⁺	$\frac{Tl_2^+}{Tl_2I^+} = 0,098 \pm 0,011$	$\frac{Tl_2I_2^+}{Tl_2I^+} = 0,147 \pm 0,031$

Ein nennenswerter Anteil, der im Massenspektrum von Indiumiodid auftretenden Fragmentationen ist auf Verunreinigungen des Indium(I)-Iodid mit Indium(III)-Iodid zurückzuführen. Der Reinheitsgrad (99,999 %) der untersuchten Probe lässt keine derartigen Verunreinigungen zu. Daher wird die Bildung des $\text{InI}_3(\text{g})$ als Reaktion infolge thermischer Zersetzung des $\text{InI}(\text{g})$ in der Knudsenzelle angenommen. Titov et al. [4.6] und Grinberg et al. [4.5] berichten von einer Bildungsreaktion mit $\text{I}_2(\text{g})$:



Wenn sich $\text{InI}(\text{g})$ thermisch zu $\text{In}(\text{s})$ und $\text{I}_2(\text{g})$ zersetzt, kann nach dieser Reaktion in begrenztem Umfang $\text{InI}_3(\text{g})$ gebildet werden. Die Intensitäten der den InI_3 -zugeordneten Signale liegen 4-5 Größenordnungen tiefer als die des monomeren InI und eine Größenordnung unter den Intensitäten des Dimeren. Der Anteil, den Fragmente der Spezies InI_3 , In_2I_6 und In_3I_9 an den Ionen In^+ , I^+ , InI^+ , In_2^+ , In_2I^+ und In_2I_2^+ haben, kann somit für die thermodynamischen Messungen vernachlässigt werden.

Die Fragmentierungskoeffizienten wurden für die mittlere Temperatur aller Messungen berechnet. Hierbei ist zu beachten, dass es in Abhängigkeit von der Temperatur in der Knudsenzelle zu Verschiebungen der Anteile einzelner Fragmente kommen kann. Um Fehler bei der Fragmentzuordnung zu minimieren wurde für weitere Rechnungen in Systemen eine lineare Regression für die Temperaturabhängigkeit der Werte durchgeführt. Eine genauere Betrachtung dieses Aspektes ist in Kap. 4.3.3.1 zur Diskussion der Fragmentierung zu finden. Für eine vergleichende Betrachtung der Fragmentanteile der Reinstoffe InI und TlI sollen hier die mittleren Werte ausreichen. Das Hauptfragment des Monomeren $\text{InI}(\text{g})$ ist das durch einfache Ionisation gebildete Molekül InI^+ . Es beträgt bei 495 K 82 % der Gesamtintensität der Monomers. Bei der dimeren Spezies sind sowohl das einfach ionisierte In_2I_2^+ mit 36 % als auch das Fragment In_2I^+ mit 57 % häufig.

TlI^+ , als Hauption des monomeren $\text{TlI}(\text{g})$ entsteht mit 56 % vergleichsweise selten. Der Fragmentierungsprozess nach Gl. 3.3 unter Bildung von Tl^+ ist beim TlI von größerer Bedeutung als beim InI . Im Fall des Dimeren beträgt der Anteil des Tl_2I^+ -Ions 80 %. Somit ist auch bei der dimeren Spezies die Abspaltung eines Iod-Fragments der bevorzugte Ionisationsmechanismus. Darauf weisen auch die gleichen Auftrittspotentiale für Tl^+ und TlI^+ wie für Tl_2I^+ und Tl_2I_2^+ hin.

In Tabelle 4.3 sind den Dimeren nur M_2^+ , M_2I^+ und $M_2I_2^+$ mit $M = \text{In}, \text{Tl}$ zugeordnet. Es können theoretisch aber auch Anteile von M^+ , I^+ und MI^+ von den Dimeren stammen. Für die Auswertung der thermodynamischen Daten wurden die Anteile aus den Dimeren vernachlässigt, weil sie 3–4 Größenordnungen kleiner sind als die Anteile der Monomeren. Diese Vorgehensweise beruht auf langjährigen Erfahrungen mit KEMS-Messungen an Metallhalogeniden [4.18].

Für die Messung des InI und des TlI wurde mit NaI kalibriert. Die Literaturwerte von Hilpert [4.19] lagen hierbei zugrunde. NaI ist für die Kalibrierung der InI- und TlI-Messung gut geeignet, da es in einem ähnlichen Temperaturbereich gemessen werden kann (625 K–844 K). NaI hat aufgrund seiner ähnlichen Struktur auch ähnliche Ionisationsquerschnitte. Es wurden je drei NaI-Kalibrierungen vor, während und nach den beiden Messreihen durchgeführt.

Zur Berechnung der Ionisationsquerschnitte der Gasphasenspezies wurden für Iod die experimentell bestimmten Daten von Hayes, Wetzel und Freund [3.7] verwendet. Für Indium und Thallium wurde auf die berechneten Werte von Mann [3.4] zurückgegriffen. Zur Ermittlung von Ionisationsquerschnitten der Moleküle diente die 75 %-Regel nach Gl. 3.10. Tabelle 4.4 zeigt die Ionisationsquerschnitte, die zur Berechnung der Partialdrücke verwendet wurden.

Tabelle 4.4: Ionisationsquerschnitte zur Auswertung der RS-Messungen an InI und TlI

Atom / Molekül	InI-Messung ($\sigma_{26,9\text{eV}}$)	TlI-Messung ($\sigma_{26,05\text{eV}}$)
In	7,00	-
Tl	-	6,67
I	5,16	5,06
InI	9,12	-
(InI) ₂	13,67	-
TlI	-	8,80
(TlI) ₂	-	13,19

Im Bereich der Messungen lagen die Reinstoffe in festem Zustand vor, so dass die Sublimationsgleichgewichte untersucht werden konnten. Es wurden fünf unabhängige Messreihen von InI und sechs Messungen von TlI ausgeführt. Abbildung 4.1 zeigt die Darstellung der Partialdrücke in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

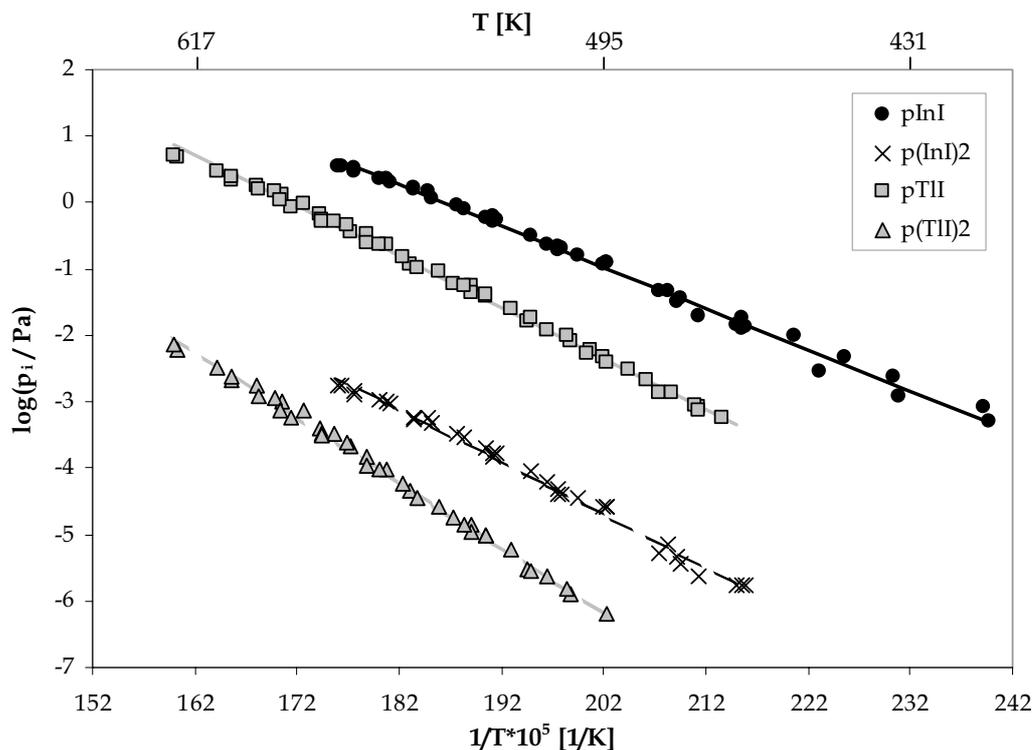
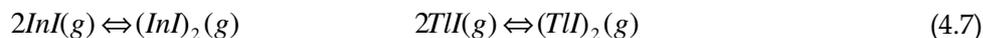
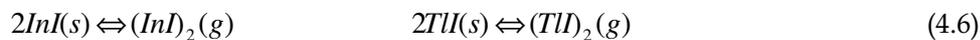
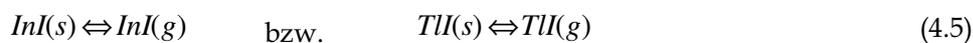


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über reinem InI(s) bzw. TlI(s)

Bei den Geraden handelt es sich für alle Spezies um die mittlere Ausgleichsgerade der fünf bzw. sechs Messreihen. Die ermittelten Partialdruckdaten der einzelnen Messungen sowie die Regressions-Koeffizienten a/b sind in Anhang I.1 bzw. I.2 verzeichnet. Aus den ermittelten Partialdrücken wurden die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen bestimmt:



In Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 sind die Temperaturabhängigkeiten der K_p -Funktionen für alle Messpunkte der Reaktionen 4.5 und 4.6 dargestellt. Die eingezeichneten mittleren Ausgleichsgeraden wurden durch Mittelwertbildung der Ausgleichsgeraden aller Einzelmessung bestimmt. Die abgeleiteten Koeffizienten a , b der Arrhenius-Auftragung sowie die Ergebnisse der Auswertung nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Für die Methode des 3. Hauptsatzes wurden die benötigten thermodynamischen Funktionen nach Gurvich et al. [3.17] verwendet. Des Weiteren dienen für TlI die experimentell bestimmten Daten von Cubicciotti und Eding [4.13] zum Vergleich. Die vollständigen Daten sind dem Anhang I.1 und I.2 zu entnehmen.

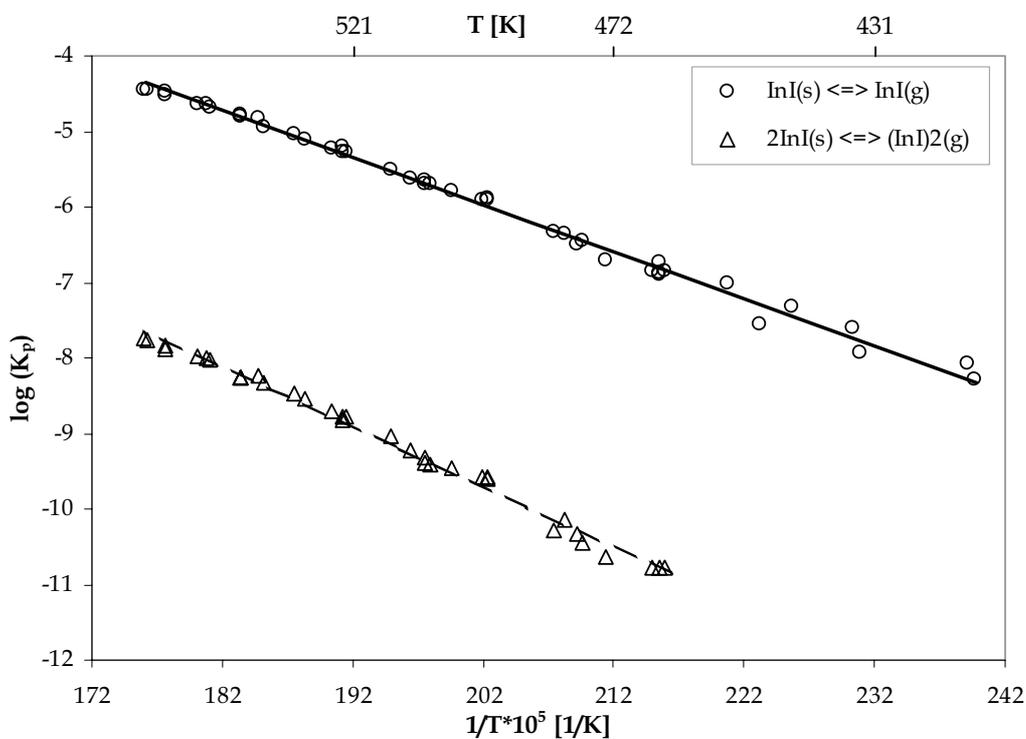


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der K_p -Werte für Indiumiodidmessungen

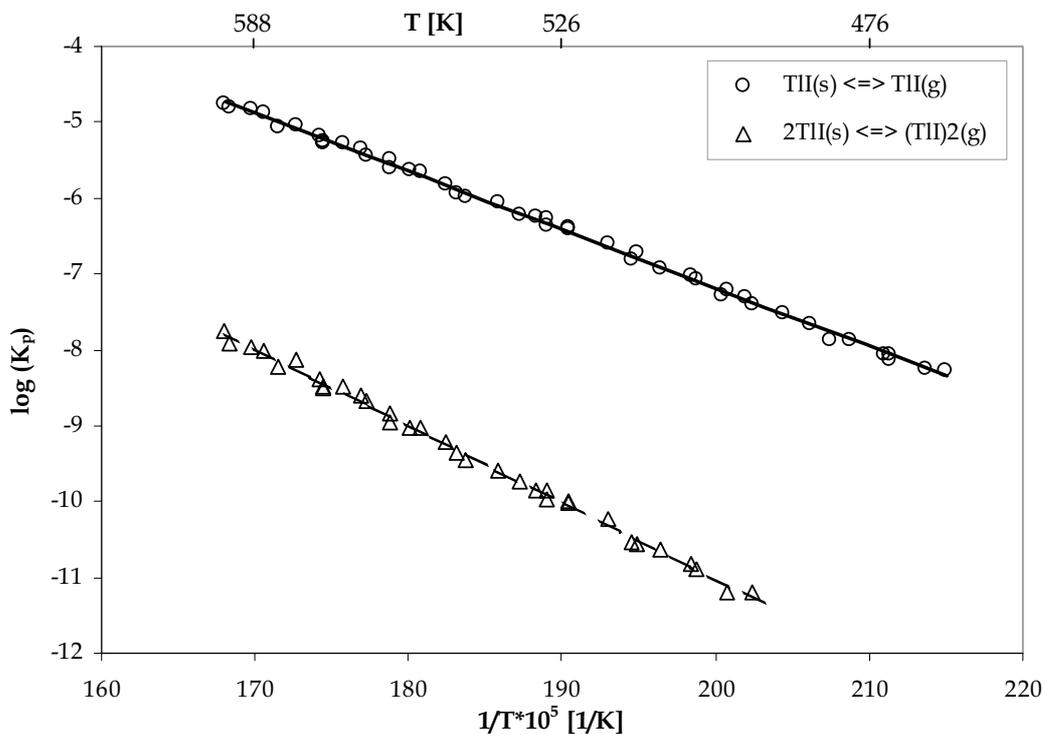


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit der K_p -Werte für Thalliumiodidmessungen

Tabelle 4.5: Thermodynamische Daten der ausgewerteten Reaktionen der InI- und TII-Reinstoffmessungen. Die Angaben sind Mittelwerte mit Standardabweichung aus den 5 bzw. 6 Messungen. TII(s) lag in seiner kubischen Hochtemperatur-Modifikation vor.

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) InI(s) \rightleftharpoons InI(g)	417–568	-6218 ± 145	$6,587 \pm 0,280$	503	$1,68 \cdot 10^{-6}$
2) 2InI(s) \rightleftharpoons (InI) ₂ (g)	463–568	-7942 ± 226	$6,343 \pm 0,446$	518	$9,93 \cdot 10^{-10}$
3) 2InI(g) \rightleftharpoons (InI) ₂ (g)	463–568	4452 ± 154	$-6,764 \pm 0,296$	518	$6,90 \cdot 10^1$
4) TII(s) \rightleftharpoons TII(g)	465–595	-7712 ± 74	$8,238 \pm 0,162$	533	$6,10 \cdot 10^{-7}$
5) 2TII(s) \rightleftharpoons (TII) ₂ (g)	494–595	-10082 ± 244	$9,144 \pm 0,483$	548	$5,87 \cdot 10^{-10}$
6) 2TII(s) \rightleftharpoons (TII) ₂ (g)	498–595	4813 ± 205	$-6,382 \pm 0,368$	551	$2,35 \cdot 10^2$

Fortsetzung von Tabelle 4.5:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$ $\frac{J}{molK}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$ $\frac{J}{molK}$
1)	119,06 ±2,78	55,59 ±1,16	122,68 ±2,94	128,75 ±0,30	126,13 ±5,36	135,27 ±5,67
2)	152,07 ±4,33	89,25 ±0,49	158,15 ±4,19	178,77 ±0,65	121,46 ±8,55	136,47 ±8,25
3)	-85,25 ±2,96	-18,21 ±1,09	-87,00 ±2,97	-79,06 ±0,45	-129,51 ±5,68	-133,92 ±5,71
4)	147,66 ±1,42	63,64 ±0,94	151,70 ±1,48	140,88 ±0,38	157,74 ±3,10	167,68 ±3,15
5)	193,04 ±4,67	97,14 ±0,92	199,77 ±4,68	192,05 ±0,51	175,09 ±9,24	191,29 ±9,24
6)	-92,17 ±3,93	-24,87 ±0,93	-94,15 ±3,95	-88,91 ±0,51	-122,20 ±7,04	-127,04 ±7,07

4.2.2.1 Aufklärung der gemessenen TII-Modifikation

Reines Thallium(I)-Iodid zeigt bei Standarddruck unterhalb seines Schmelzpunktes bei 742 K Polymorphismus. Bis 451 K liegt eine orthorhombische Modifikation vor, die eine kräftig gelbe Färbung hat. Zwischen 451 K und 742 K nimmt TII die tiefrote kubische Modifikation an. Für die massenspektrometrische Untersuchung des Sublimationsgleichgewichts musste geklärt sein, welche Modifikation während der Messung in der Knudsenzelle vorlag. Falls eine überhitzte orthorhombische Form vorgelegen hätte, hätte der Enthalpie- und Entropiebetrag der Phasenumwandlung ΔH_{Tr} und ΔS_{Tr} für die Sublimation berücksichtigt werden müssen. ΔH_{Tr} beträgt 912,1 kJ/mol und $\Delta S_{Tr} = 0,48$ J/mol K [4.13].

Die Probe war sowohl beim Einbringen in die Knudsenzelle als auch beim Herausnehmen nach der Messung stets gelb. Zum Teil trat Kondensat am Deckel der Knudsenzelle auf, das die rote Modifikation aufwies. Da nicht eindeutig zu klären war, ob die kubische Form metastabil unterkühlt auftrat oder ob die Probe aufgrund einer trägen Reaktionskinetik der Phasenumwandlung als orthorhombische Form vorlag, wurde begleitend ein phänomenologisches Experiment durchgeführt. Damit sollte eine Aussage über die Modifikation im Temperaturbereich der KEMS-Untersuchungen und die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung getroffen werden. Die gelben TII-Kügelchen wurden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Diese wurde zyklisch über die Temperatur der Phasenumwandlung $T_{Tr} = 451$ K aufgeheizt und wieder darunter abgekühlt. Dabei zeigte sich zwei Minuten

nach Überschreiten von T_{Tr} um 5 K eine rasche Umfärbung. Bei der Abkühlung musste T_{Tr} um ca. 25 K unterschritten werden, um innerhalb von 20 Minuten eine Umfärbung zu erzielen. Die untere Temperaturgrenze der KEMS-Untersuchungen lag bei 465 K. Durch das Ofen-Experiment konnte eindeutig auf das Vorliegen der kubischen Modifikation während der Messung geschlossen werden, da die Probe sich bei dieser Temperatur innerhalb weniger Minuten rot färbte.

4.2.3 Diskussion der Messergebnisse zu InI und TII

4.2.3.1 Vergleich der 2. und 3. Hauptsatzwerte

Um die unabhängigen Ergebnisse nach der Methode des 2. und 3. Hauptsatzes miteinander vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse des 2. Hauptsatzes auf 298 K umgerechnet. Die Auswertung nach dem 3. Hauptsatz ergibt ausschließlich Werte für 298 K. Aus Tabelle 4.5 ist ersichtlich, dass generell eine gute Übereinstimmung zwischen Werten nach dem 2. und 3. Hauptsatz vorliegt. Die Abweichung für InI und TII beträgt zwischen 4 % und 7 %. Bei den Reaktionen 2) und 3), an denen die dimere Gasspezies $(\text{InI})_2(\text{g})$ beteiligt ist, besteht eine Abweichung von 12 % bei InI bzw. 10 % bei TII. Die Werte der Reduzierten Freien Enthalpie-Funktionen wurden aus Molekülparametern, die zum Teil abgeschätzt sind, berechnet. Dies führt zu einem schwer abschätzbaren Fehlerbeitrag, der die Abweichung der Ergebnisse nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes erklärt. Grinberg et al. [4.5] berechneten thermodynamische Funktionen zu der monomeren gasförmigen Spezies $\text{InI}(\text{g})$. Für eine vollständige Berechnung der Reduzierten Freien Enthalpie-Funktionen werden jedoch zusätzlich die Daten für den Feststoff und das gasförmige Dimer benötigt. Für die 3. Hauptsatzauswertung des TII wurden ebenfalls Gurvich-Daten verwendet. Für die monomere Spezies wurden die Enthalpieinkremente und Entropieänderungen von Cubicciotti und Eding [4.13] experimentell bestimmt. Eine Auswertung mit ihren Daten für Reaktion 4) aus Tabelle 4.5 liefert mit den Gurvich-Daten vergleichbare Ergebnisse. Die Werte der 2. Hauptsatzauswertung stammen aus in sich konsistenten Messungen mit geringen Fehlerquellen. Sie sind somit als zuverlässiger anzusehen und werden als Grundlage für weitere Systemmessungen verwendet.

4.2.3.2 Literaturvergleich der Reinstoffmessungen an InI und TII

Ein Vergleich mit anderen Autoren ist nur bedingt möglich, da die Ermittlung thermochemischer Daten des InI mittels KEMS erstmalig ist. In vorhergehenden Arbeiten wurden die Summendrucke meist durch Quarzmembran-Verfahren (quasistatische Technik) bestimmt. Brumleve et al. [4.8] verwendeten ein Knudsen-Effusionsmassenspektrometer nur zur Identifizierung der Ionen und zur Bestimmung von Aufttrittspotentialen. Tabelle 4.6 zeigt den Vergleich mit ihren Daten. In Ref. [4.8] wurde das Verdampfungsgleichgewicht der Reaktion $\text{InI(l)} \rightleftharpoons \text{InI(g)}$ bei weit höheren Temperaturen (646 K–958 K) ausgewertet. Mit Hilfe der Schmelzenthalpien nach Ref. [3.32] konnten die Werte für das Sublimationsgleichgewicht (Reaktion 1) umgerechnet werden.

Tabelle 4.6: Vergleich der InI-Daten für die Reaktion 1) $\text{InI(s)} \rightleftharpoons \text{InI(g)}$ dieser Arbeit mit Ref. [4.8]

Autoren	ΔT [K]	T_m [K]	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) [kJ/mol]	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) [kJ/mol]	$\Delta_r S^\circ_{298}$ [J/mol K]
diese Arbeit	417–568	503	122,68 \pm 2,94	128,75 \pm 0,30	135,27 \pm 5,67
[4.8]	646–958	796	137,26 \pm 2	135,26 \pm 4	173,07 \pm 2

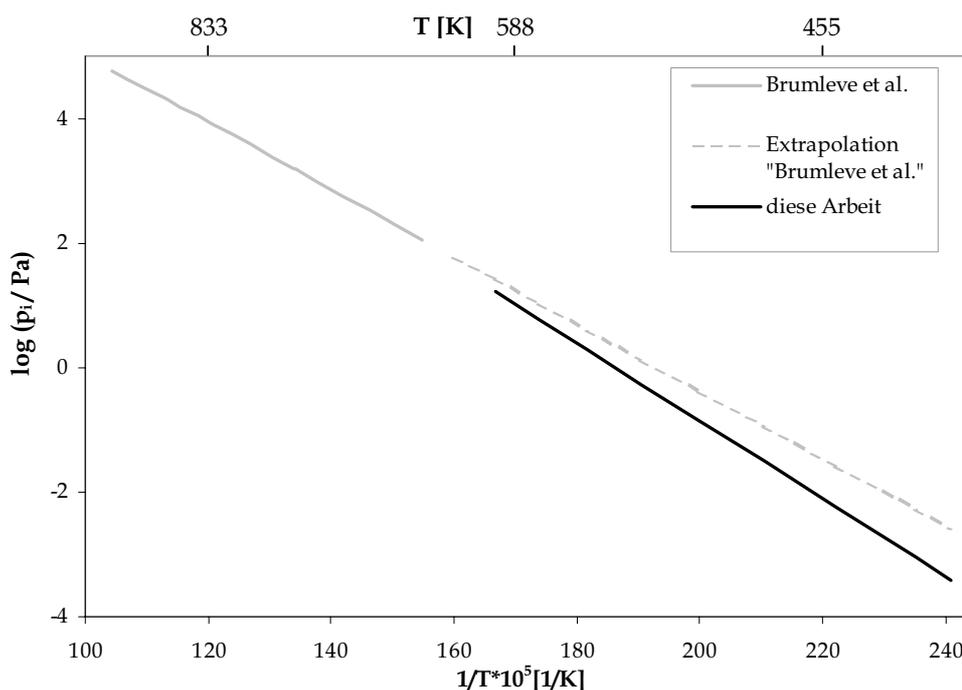


Abbildung 4.4: Vergleich der Gesamtdrucke von Indiumiodid dieser Arbeit mit Literaturdaten von Brumleve et al. [4.8]

In Abbildung 4.4 sind die Partialdrücke der beiden Arbeiten gegenübergestellt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erlangen, wurde die Gerade nach Ref. [4.8] in den Temperaturbereich extrapoliert, in dem die Messungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden.

Aus der Vergleichsdarstellung der beiden Untersuchungen wird ersichtlich, dass die Partialdrücke in der vorliegenden Arbeit deutlich unter den extrapolierten Drücken aus Ref. [4.8] liegen. Die Reaktionsenthalpie bei T_m ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit 11 % geringer als nach Ref. [4.8]. Daraus resultiert eine größere Steigung der Partialdruck-Geraden. Signifikant ist der Unterschied auch in der Reaktionsentropie. Aufgrund der verwendeten Technik sind die Daten aus der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu Ref. [4.8] als verlässlicher anzusehen. Des Weiteren ist die Extrapolation in den untersuchten Temperaturbereich mit einer großen Unsicherheit behaftet. Die vergleichende Auswertung zeigt, dass die Bestimmung der Daten des reinen InI für eine weitere Verwendung bei den InI-enthaltenden Systemen nötig war, um konsistente Daten der Systeme gewinnen zu können.

Die summierten Partialdrücke aller TII-Spezies der Thalliumiodid-Messungen aus dieser Arbeit sind in Abbildung 4.5 mit den ebenfalls massenspektrometrisch ermittelten Daten von Skudlarski und Kapala [4.10] dargestellt. Außerdem sind berechnete Werte aus der FACT-Datenbank (Gurvich-Daten [3.17]) in den Vergleich miteinbezogen. Daten nach Ref. [4.11] und [4.12] wurden bei wesentlich höheren Temperaturen um 1100 K mittels quasistatischer Technik bestimmt. Eine Interpolation der Drücke in den Messbereich dieser Arbeit ist mit zu großen Unsicherheiten behaftet, um einen sinnvollen Vergleich auszuführen. Die Drücke im untersuchten Temperaturbereich stimmen gut überein.

Eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes nach den hier ermittelten Ergebnissen führt zu divergierenden Resultaten bei der Übertragung auf andere Temperaturen. Hier stimmen die Werte nach Ref. [4.10] mit den Gurvich-Werten [3.17] besser überein. Die Abweichung kann auf den Wert der Reaktionsenthalpie zurückgeführt werden, der in dieser Arbeit in einem wesentlich größeren Temperaturintervall bestimmt wurde. Tabelle 4.7 zeigt einen Vergleich der Reaktionsenthalpien und -entropien aller Arbeiten.

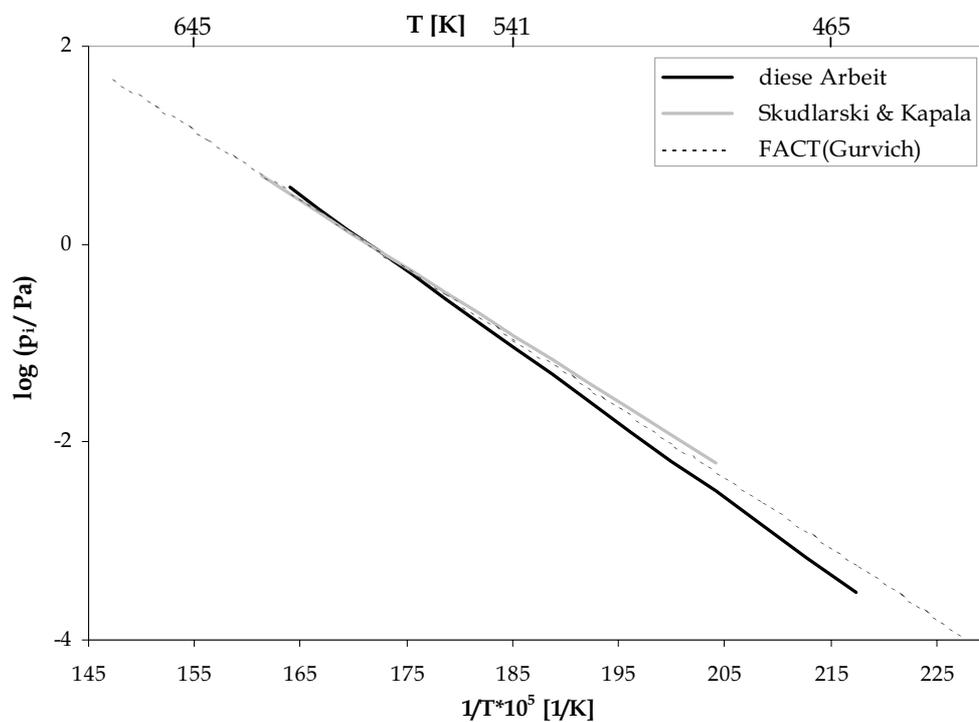


Abbildung 4.5: Vergleich der Gesamtdrücke von Thalliumiodid dieser Arbeit mit Literaturdaten von Skudlarski und Kapala [4.10] und Gurvich [3.17]

Tabelle 4.7: Vergleich thermodynamischer Daten für Thalliumiodid mit Literaturdaten. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen

Autoren	Reaktion	ΔT	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{298}$
		[K]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[J/mol K]
diese Arbeit	I	465–595	151,7 ±1,5	140,9 ±0,4	167,7 ±3,2
	II		199,8 ±4,7	192,1 ±0,5	191,3 ±9,2
	III		-94,1 ±3,9	-88,9 ±0,5	-127,0 ±7,1
Skudlarski und Kapala [4.10]	I	493–615	133,1	139,6	135,5
	II		174,8	187,8	146,8
	III		-91,4	-91,4	-124,2
Polyachenok und Polyachenok [4.11, 4.12]	I	1070–1240	141,0 ±2,6	–	148,4 ±3,5
	II		193,0 ±13,4	–	186,3 ±15,1
	III		-92,1 ±8,4	–	-113,0 ±8,4
Gurvich [3.17]	I	–	138,9	–	145,5
	II		191,5	–	173,5
	III		-86,3	–	-117,6
I TII(s) ⇌ TII(g)			II 2TII(s) ⇌ (TII) ₂ (g)		
			III 2TII(s) ⇌ (TII) ₂ (g)		

Es ist auffällig, dass im Vergleich der Autoren sowie der 2. und 3. Hauptsatzauswertungen alle Daten in dem reinen Gasphasengleichgewicht (Reaktion III) gute Übereinstimmung zeigen. Dagegen ist die Streuung der Sublimationsreaktionen I und II größer. Skudlarski und Kapala kommen in ihrer 2. Hauptsatzauswertung zu sehr geringen Werten für Reaktion II, während ihr 3. Hauptsatz mit den Daten der anderen Arbeiten übereinstimmt. Im Vergleich mit der gesamten Datengrundlage ist der 2. Hauptsatzwert für Reaktion I dieser Arbeit auffällig hoch, während der 3. Hauptsatzwert gut zu den Daten der anderen Autoren passt. Daher wird hier ein gemittelter Wert aus 2. und 3. Hauptsatzauswertung als Ergebnis der Reinstoffmessungen gewählt (Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Gewichtete Mittelwerte der TII-Reinstoffmessungen, \pm = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{298}$ [kJ/mol]	$\Delta_r S^\circ_{298}$ [J/mol K]
I	146,3 \pm 5,40	167,7 \pm 3,2
II	195,95 \pm 3,85	191,3 \pm 9,2
III	-91,5 \pm 2,60	-127,0 \pm 7,1

4.3 Untersuchungen zur Bildung gasförmiger Heterokomplexe an quasibinären Systemen

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit ist die Aufklärung der Gasphasenchemie in quasibinären Metallhalogenidsystemen. In der folgenden Darstellung der durchgeführten Untersuchungen wird zunächst ein umfassender Literaturüberblick gegeben. Die Ergebnisse der einzelnen Systeme werden nacheinander getrennt vorgestellt, damit die Übersicht gewahrt bleibt. Im anschließenden Diskussionsteil werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Systeme in einer vergleichenden Betrachtung aufgezeigt.

Neben den Auswertungen der Heterokomplexbildung wurden bei allen Messungen auch Auswertungen zu Sublimations- und Dimerisierungsgleichgewichten durchgeführt. Die dabei gewonnenen Daten konnten im Auswerteverfahren zur Abschätzung der Qualität der Komplexmessungen genutzt werden. Alle thermodynamischen Daten sind vollständig im Anhang I.3–I.8 verzeichnet.

4.3.1 Einführende Betrachtungen und allgemeine Literaturübersicht

Für alle hier betrachteten Systeme sind bislang keine Untersuchungen zur Mischphasenthermodynamik bekannt. Erstmals wurden die in der vorliegenden Arbeit identifizierten Heterokomplexe nachgewiesen sowie thermodynamische Daten für ihre Bildung bestimmt.

Die Systeme NaI-TlI, NaI-InI, DyI₃-TlI und DyI₃-InI wurden anhand der in Kap. 3.1.6 erläuterten Methode der Doppelzellenanordnung gemessen. Das System InI-TlI konnte wegen der nahe beieinander liegenden Partialdrücke als Mischung mit einer Einkammerzelle gemessen werden. Das System NaI-CeI₃ stellt einen Spezialfall dar, da es sowohl mit der Einkammerzelle als auch mit der Doppelzelle gemessen werden konnte. Damit können die nach beiden Methoden erhaltenen Daten verglichen werden. Miller und Hilpert [4.20] führten einen solchen Vergleich 1987 bereits für die Systeme NaI-SnI₂ und ScI₃-SnI₂ durch und kamen dabei zu guter Übereinstimmung zwischen beiden Messanordnungen.

Obwohl zuvor keine Untersuchungen an den in dieser Arbeit vorgestellten Systemen durchgeführt wurden, können die Ergebnisse in eine Reihe von Literaturdaten eingeordnet und verglichen werden. Zu den einzelnen Komponenten sowie zu ähnlichen Systemen wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine Fülle von Untersuchungen veröffentlicht. In der Tabelle 4.9 ist eine Zusammenstellung der Verdampfungsuntersuchungen an Metallhalogeniden angegeben. Die Tabelle ist in zwei Blöcke unterteilt. Im ersten sind Untersuchungen zu den reinen Komponenten InI, TlI, NaI, DyI₃ und CeI₃ zusammengestellt. Es wurden auch die ihnen verwandten Chloride und Bromide berücksichtigt. Im zweiten Teil sind Messungen an Systemen aufgelistet, die eine der hier untersuchten Komponenten enthalten. In die Auswahl wurden überwiegend Veröffentlichungen zu Partialdruckbestimmung oder zur Ermittlung thermodynamischer Daten aufgenommen. Veröffentlichungen zu Phasendiagrammen oder kalorimetrischen Untersuchungen zur Bestimmung der c_p -Funktion sind ebenfalls enthalten, sofern diese als Grundlage für die 3. Hauptsatzauswertungen verwendet werden können. Die Spalte „Ergebnisse/Inhalte“ soll wie die Spalte „Bemerkungen“ auf wichtige Inhalte und Details hinweisen, die für die Untersuchungen dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Literatur zu Komponenten und den zu messenden Systemen verwandten Metallhalogenidsystemen, SEE = Seltenerdelemente, AP = Auftrittspotentialmessungen, HS = Hauptsatz, GEF = Gibbs-Energie-Funktion, AAS = Atomabsorptionsspektroskopie, KEMS = Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie, DSC = Differenz-Scanning-Kalorimetrie, DTA = Differenz-Thermo-Analyse

Referenz/ Jahr	Komponenten/ Systeme	Methoden	Ergebnisse/Inhalte	Bemerkungen
InI [4.8] (1989)	InCl, InBr, InI	quasistat. Technik, DTA, Raman, KEMS	ΔH_{fus} + Schmelzpunkte, 2.+3.HS, AP, p_i aus quasistat.Tech.	Verwendung Datenvergleich
[4.5] (1974)	InI , InI ₂ , InI ₃	AAS, quasi- stat. Tech,	p_i , ΔH_r , ΔS_r , c_p , ΔG_r für versch. Reaktionen	InI _x durch I ₂ -Zufuhr erzeugt mögl. Reaktion in der Zelle
[4.7] (1984)	InI	Kalorimetrie	c_p -Funktion, $\Delta H/S$ -Inkremete	
[4.6] (1999)	InI ₂ , InI ₃	quasistat. Technik	p_i , ΔH_r , ΔS_r	InI (g) + I ₂ (g) = InI ₃ (g)
[4.21] (1988)	InCl, InCl ₂ , InCl ₃ (s,l)	KEMS	ΔH_{bild} , AP, 2.+3. HS	kein Trimer In ₂ Cl ₄ (g) = InCl(g)+InCl ₃ (g)
TII [4.12] (1973)	TlBr, TII	quasistat. Technik	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$	Verwendung Datenvergleich
[4.11] (1971)	TII , TlBr + Dimere	quasistat. Technik	p_i , $\Delta H/S_{\text{dim}}$	Verwendung Datenvergleich
[4.10] (1984)	TlCl, TlBr, TII	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS	Verwendung Datenvergleich
[4.13] (1965)	TlF, TlBr, TII	Kalorimetrie	c_p -Funktion, $\Delta H/S$ -Inkremete, GEF	Verwendung 3.HS Darstellung des TII- Polymorphismus
[4.14] (1991)	TII , TmI ₃ , NaI	DSC	c_p -Funktionen, $\Delta H/S$ - Inkremete, GEF	gute Übereinstimmung mit Ref. 4.13
[4.17] (2000)	Tl, TII	Spektroskopie	p_i	
[4.22] (1983)	CuCl, AgCl, TlCl	DTA, Kalorie- metrie	Zustandsdiagramme, Mischungsenthalpien	Komplexbildung in flüssigen REECI-TlCl-Systemen
[4.23] (1979)	TlCl(g), Tl ₂ Cl ₂ (g)	KEMS (543 K-615K)	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS	Fehlerbetrachtung für die Extrapolation der p_i auf andere Temperaturbereiche
NaI [4.19] (1984)	NaI(s)	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim+tri}}$, 2+3.HS, GEF berechnet	Verwendung Datenvergleich Verwendung Kalibrierung
DyI₃/ CeI₃ [4.24] (2004)	DyI₃(s)	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, GEF berechnet	Verwendung Datenvergleich Verwendung Kalibrierung Verwendung 3.HS
[4.25] (1983)	DyI₃(s)	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, ΔH_{atom} aus AP, ΔH_{Bild} , Bindungsstärken, Fragmentierung	oberhalb von 1000 K kein kongruentes Verdampfen Verwendung Datenvergleich
[4.26] (2001)	CeI₃ , TmI ₃	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS,	Verwendung Datenvergleich Verwendung Kalibrierung
[4.27] (1991)	CeI₃(s)	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, Fragmentierung, AP	Einfluss von CeI ₂ (g), Verwendung Datenvergleich

Fortsetzung von Tabelle 4.9: $\text{DyI}_3/\text{CeI}_3$

Referenz/ Jahr	Komponenten/ Systeme	Methoden	Ergebnisse/Inhalte	Bemerkungen
[4.28] (2000)	$\text{LnCl}_3(\text{s})$, La = La-Lu	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, GEF berechnet	Monomer-Hexamer bei Chloriden
[4.29] (1995)	$\text{DyBr}_3(\text{s})$	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, GEF, ΔH_{atom} aus AP	
[4.30] (2000)	$\text{LnI}_3(\text{s,l,g})$, Ln = La-Lu	Rechnungen	Ab initio-Rechnungen, thermodyn. Funktionen	Verwendung 3.HS
[4.31] (1975)	LnI_3 , Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy , Ho, Er, Tm	KEMS	p_i , (von Ln nach Lu abnehmend), $\Delta H/S_{\text{sub}}$, 2.HS, $\Delta H_{\text{Bildung}}$	p_i der Iodide sind höher als die der anderen Halogenide
[4.32] (2002)	$\text{LnCl}_3(\text{s})$, Ln = Ce, Pr, Nd, Dy	KEMS, Modellierung	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, GEF berechnet	
[4.33] (1977)	LnX_3 , Ln = SEE, X = F, Cl, Br, I	Übersicht	$\Delta H/S_{\text{sub}}$, 2.+3.HS, thermodyn. Funktionen	Verwendung 3.HS Entropie für DyI_3 abgeschätzt
[4.34] (1977)	LnX_3 , Ln = SEE, X = F, Cl, Br, I	Rechnungen	Berechnung der thermodyn. Funktionen H_T-H_0 , S°_T , GEF	Verwendung 3.HS
[4.35] (1997)	$\text{LnBr}_3(\text{s})$ Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Tm	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{\text{sub}}$, $\Delta H/S_{\text{dim}}$, 2+3.HS, Fragmentierung	
[4.36] (1974)	$\text{SmI}_2(\text{l})$, $\text{TmI}_3(\text{s})$	KEMS	$\Delta H/S_{\text{sub}}$, 2.+3.HS, AP, Fragmentierung, ΔH_{atom} aus AP, $\Delta H_{\text{Bildung}}$, aus ΔH_{sub} und ΔH_{atom}	p_i von allen LnI_2 sind 2 Größenordnungen kleiner als die von LnI_3
[4.37] (1973)	LnI_3 (Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy , Ho, Er)	KEMS	$\Delta H/S_{\text{sub}}$, 2.HS, AP, Fragmentierung	
Systeme				
[4.38] (2000)	NaI -LiI- ScI_3 , NaI -LiI- DyI}_3 , CsI- DyI}_3 - Schmelzen	KEMS Modellierung	ΔG - Minimierung, Modellierung von Phasendiagrammen und Komplexbildung	Komplexe von $\text{NaDyI}_4(\text{g})$ und $\text{CsDyI}_4(\text{g})$ stimmen gut mit Messungen überein Nicht bei komplexeren Systemen
[4.39] (1994)	NaI - TbI_3	Quadrupol- KEMS	p_i , ΔH_{sub} , ΔH_{dim} , ΔH_f für Komplexbildung, AP	Verwendung Datenvergleich
[4.16] (1987)	TlCl - TlI	KEMS (520 K-580K)	Speziesidentifizierung, Phasendiagramm, ΔG_m^E	Mischungslücke ermittelt
[4.15] (1983)	TlBr - TlI	KEMS (540 K-580K)	Speziesidentifizierung, freie Exzessenthalpie ΔG_m^E	
[4.40] (1987)	NaI - FeI_2 , NaI - PbI_2	KEMS	p_i , ΔH_{sub} , ΔH_{dim} , ΔH_f für Komplexbildung	
[3.10] (1983)	NaI - SnI_2	KEMS	Vergleich der AP zw. Reinstoffen und System	

Fortsetzung von Tabelle 4.9: Systeme

Referenz/ Jahr	Komponenten/ Systeme	Methoden	Ergebnisse/Inhalte	Bemerkungen
[3.24] (1990)	NaI-DyI ₃	KEMS	p_i , Fragmentierung, Aktivitäten, Gibbs-Duhem-Integration für DyI ₃ , ΔG_m^E	Berechnung eines Gesamtfehlers für KEMS-Messungen
[4.41] (1983)	DyI ₃ -NaI DyI ₃ -CsI	KEMS	p_i , $\Delta H/S_{sub}$, 2.+3 HS, $\Delta H/S_{dim}$, ΔH_{atom} aus AP, ΔH_{bild} , Bindungsstärken, Fragmentierung	Verwendung Datenvergleich
[4.20] (1987)	NaI-SnI ₂ , Scl ₃ -SnI ₂	KEMS mit Doppelzelle	p_i , $\Delta H/S_{sub}$, $\Delta H/S_{dim}$, ΔH_r für Komplexbildung, 2.HS	Vergleich von Doppelzellmessungen mit Einzelzellmessung
[1.13] (1997)	LaX ₃ -MX, La = REE, M = ..., X = Cl, Br, I	KEMS, Modellierung	Übersichtsartikel	
[4.42] (1971)	LnI ₃ -MI (l), Ln = SEE, M = Na, K, Cs	DTA, Raman- Spektroskopie	Phasendiagramme, schmelzflüssige Mischsysteme	
[4.43] (1950)	alle EI	Übersicht	Zusammenstellung thermodynamischer Funktionen	Verwendung 3.HS

4.3.2 Ergebnisdarstellung der Messungen zur Heterokomplexbildung

Für die Messung aller in dieser Arbeit untersuchten Metallhalogenidsysteme wurden möglichst gleiche Bedingungen eingestellt. Es wurde bei einer Elektronenenergie zwischen 25,6 eV–28,7 eV gemessen. Wegen der gerätebedingten Drift der Elektronenenergie wurde zu jedem System mit einer Hg-In-Ag-Kalibrierung der genaue Wert ermittelt (vgl. Kap. 3.1.3). Diese Werte sind in der jeweiligen Darstellung der Systeme angegeben. Alle Doppelzellenmessungen wurden mit der gleichen Wolfram-Zelle und mit dem gleichen Deckel mit einer schneidenförmigen Öffnung von 0,3 mm ausgeführt (Ausnahme: NaI-CeI₃ mit 0,1 mm). Die benutzte Einzelzelle bestand aus Molybdän und der Deckel hatte ebenfalls eine schneidenförmige Öffnung von 0,3 mm.

Zur Berechnung der Ionisationsquerschnitte der Gasphasenspezies in allen Systemen wurden für Iod die experimentell bestimmten Daten von Hayes, Wetzel und Freund [3.7] verwendet. Für Natrium, Indium, Thallium, Dysprosium und Cer wurde auf die berechneten Werte von Mann [3.4] zurückgegriffen. Zur Ermittlung von Ionisationsquerschnitten der Monomere wurde die 75 %-Regel (Gl. 3.10) nach Drowart und Goldfinger [3.8] angewendet. Zur Berechnung der Homöo- und Heterokomplexe wurden entsprechend derselben Regel jeweils 75 % der Ionisationsquerschnitte der Monomere

eingesetzt. Dabei ist wichtig, dass für Heterokomplexe beide am Aufbau des Komplexes beteiligten Monomere berücksichtigt werden. Die verwendeten Ionisationsquerschnitte sind den Tabellen in Anhang I.3–I.8 zu entnehmen.

Zu allen Systemen wurden Auswertungen nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik durchgeführt. Für die Berechnung der 3. Hauptsatzwerte wurden thermodynamische Funktionen aus verschiedenen Quellen benutzt. Zumeist wurde auf Werte aus den Gurvich-Tabellen [3.17] zurückgegriffen. Lagen explizit berechnete Daten für eine Komponente in der Literatur vor, wurde die Auswertung mit den verschiedenen Datensätzen vorgenommen. Ein Vergleich der Werte unter Verwendung der unterschiedlichen thermodynamischen Funktionen mit den 2. Hauptsatzwerten ist in Kap. 4.3.3.2 gegeben. Alle verwendeten Quellen sind im Anhang III verzeichnet.

4.3.2.1 Messungen zum quasibinären System InI-DyI_3

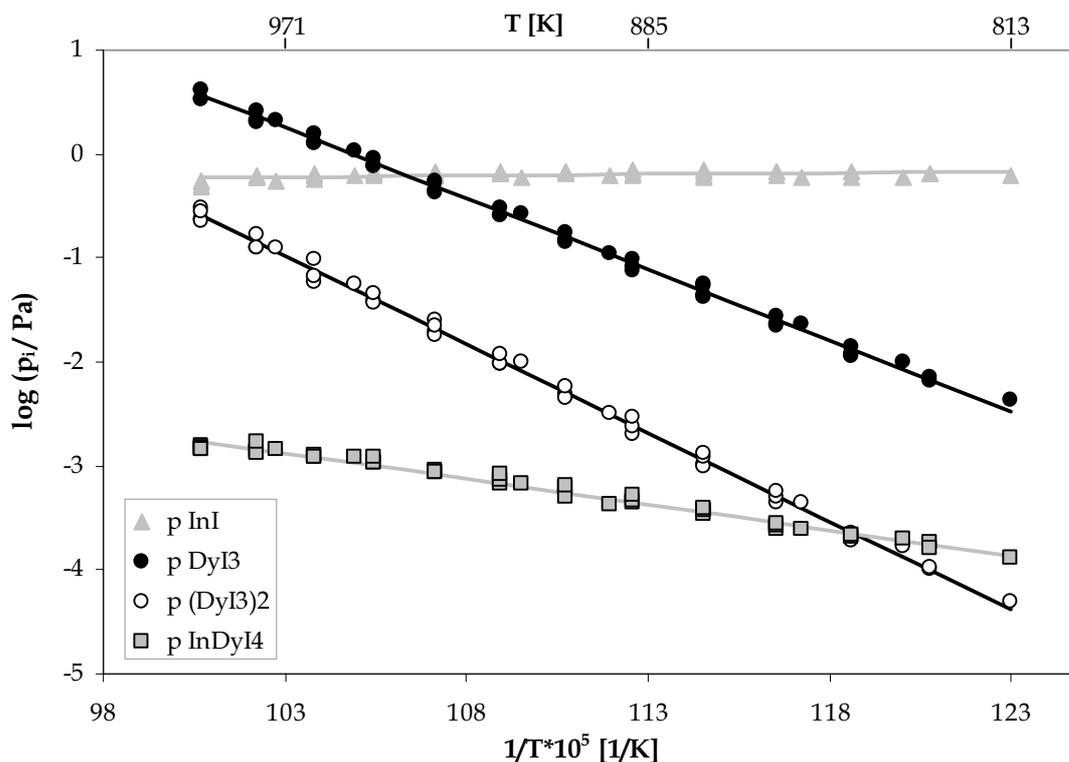
Die Verdampfungsuntersuchungen an dem System $\text{DyI}_3\text{-InI}$ wurden mit der DZ durchgeführt. Hierbei befand sich die leichter flüchtige Komponente InI in der unteren Zelle. Die Temperatur der unteren Zelle wurde so gewählt, dass sich ein InI-Partialdruck von 0,5 Pa–2 Pa einstellte. Es wurden Messungen bei einer unteren Zellentemperaturen von 533 K, 543 K, 563 K und 593 K durchgeführt. Der InI-Dampf gelangt durch ein Rohr in die obere Zelle, in der sich das $\text{DyI}_3(\text{s})$ befindet. Auf diese Weise konnten die Gasphasenreaktionen zwischen $\text{InI}(\text{g})$ und $\text{DyI}_3(\text{g})$ bzw. $\text{DyI}_3(\text{s})$ studiert werden. Die Chemikalien wurden von der Fa. APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 % bezogen. Zunächst wurden umfangreiche Übersichtsmessungen durchgeführt. Diese dienten zur Identifizierung der gasförmigen Spezies und zur Festlegung des für die thermodynamischen Messungen möglichen Temperaturbereichs. In Tabelle 4.10 sind die identifizierten Gasphasenspezies im untersuchten Temperaturbereich von 813 K–1043 K zusammengefasst. Die Elektronenenergie bei allen Messungen betrug 26,43 eV.

Zum ersten Mal konnte der Heterokomplex $\text{InDyI}_4(\text{g})$ massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Das in den Reinstoffmessungen (vgl. 4.2.2) identifizierte Dimer des InI tritt dagegen nicht auf. Auf diesen Punkt wird in Kap. 4.3.3 eingegangen. Im weiteren Verlauf der thermodynamischen Messungen wurde das Fragmentierungsverhalten geklärt und die Fragmentionen den neutralen Mutterspezies zugeordnet (vgl. Kap. 4.3.3.1).

Tabelle 4.10: Identifizierte Fragmentionen in der Gasphase über $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{InI}(\text{g})$ und ihre Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies

Reaktanden in der Knudsenzelle	
$\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{InI}(\text{g})$	
Temperaturbereich: obere Zelle / untere Zelle	
813 K–1043 K / 533 K–593 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
$\text{In}^+, \text{I}^+, \text{InI}^+$	$\text{InI}(\text{g})$
$\text{I}^+, \text{Dy}^+, \text{DyI}^+, \text{DyI}_2^+, \text{DyI}_3^+$	$\text{DyI}_3(\text{g})$
$\text{Dy}_2^+, \text{Dy}_2\text{I}^+, \text{Dy}_2\text{I}_2^+, \text{Dy}_2\text{I}_3^+, \text{Dy}_2\text{I}_4^+, \text{Dy}_2\text{I}_5^+$	$(\text{DyI}_3)_2(\text{g})$
$\text{InDyI}_3^+, \text{InDyI}_4^+$	$\text{InDyI}_4(\text{g})$

Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke der verdampfenden Spezies bestimmt. Abbildung 4.6 zeigt die Partialdrücke aller Spezies des Systems bei Vorgabe des InI-Druckes, durch Einstellung der konstanten Temperatur 543 K der unteren Knudsenzelle. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden wurden aus den Mittelwerten der Ausgleichsgeraden aller Einzelmessung errechnet.

Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{InI}(\text{g})$. Werte aus vier Messungen bei einer unteren Zelltemperatur von 543 K

Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen von reinem DyI₃(s) und reinem InI(s) kalibriert. Tabelle 4.11 fasst die ermittelten thermodynamischen Daten für die ausgewerteten Reaktionen als Mittelwert aus sechs unabhängigen Messungen an diesem System zusammen.

Tabelle 4.11: Thermodynamische Daten der Reaktionen über DyI₃(s) + InI(g). Mittelwerte aus sechs Messungen mit Standardabweichung

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T _m [K]	K _p (T _m)
		A	B		
1) DyI ₃ (s) ⇌ DyI ₃ (g)	813–1043	-13603 ±141	9,274 ±0,147	920	3,05 · 10 ⁻⁶
2) 2DyI ₃ (s) ⇌ (DyI ₃) ₂ (g)	813–1043	-17003 ±227	11,545 ±0,269	920	1,15 · 10 ⁻⁷
3) 2DyI ₃ (g) ⇌ (DyI ₃) ₂ (g)	813–1043	10205 ±170	-7,003 ±0,153	920	1,24 · 10 ⁴
4) DyI ₃ (g) + InI(g) ⇌ InDyI ₄ (g)	813–1043	8388 ±103	-6,537 ±0,094	920	3,83 · 10 ²
5) DyI ₃ (s) + InI(g) ⇌ InDyI ₄ (g)	813–1043	-5215 ±103	2,737 ±0,124	920	1,17 · 10 ⁻³

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$ $\frac{J}{molK}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$ $\frac{J}{molK}$
1)	260,48 ±2,70	97,14 ±3,07	279,35 ±2,76	277,99 ±0,9	177,58 ±2,82	201,85 ±3,00
2)	325,58 ±4,35	122,26 ±3,74	352,91 ±4,32	356,53 ±1,03	221,06 ±5,15	250,73 ±5,24
3)	-195,41 ±3,26	-72,06 ±2,40	-205,83 ±3,31	199,49 ±0,76	-134,09 ±2,93	-152,97 ±3,00
4)	-160,62 ±1,97	-45,48 ±2,06	-	-	-125,17 ±1,81	-
5)	99,86 ±1,97	51,67 ±1,08	-	-	52,41 ±2,38	-

Für alle gemessenen Ionen wurden Ionisationsausbeutekurven und Auftrittspotentiale nach den in Kap. 3.1.3 beschriebenen Methoden bestimmt. Es wurden Messungen bei den beiden unterschiedlichen oberen Zellentemperaturen von 933 K und 973 K durchgeführt. Die Temperatur der unteren Zelle betrug in beiden Fällen 543 K. Die ermittelten Auftrittspotentiale sind in Tabelle 4.12 aufgelistet.

Tabelle 4.12: Mittelwerte der Auftrittspotentiale aus unterschiedlichen Messungen der Spezies im System DyI₃(s) + InI(g); ± = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

Mittelwerte in [eV]	I ⁺	In ⁺	InI ⁺	Dy ⁺	DyI ⁺	DyI ₂ ⁺
bei 933 K/ 973 K	13,91 ±0,24	8,55 ±0,00	8,55 ±0,00	18,11 ±0,24	14,15 ±0,00	11,35 ±0,00
	DyI ₃ ⁺	InDyI ₃ ⁺	InDyI ₄ ⁺	Dy ₂ I ₄ ⁺	Dy ₂ I ₅ ⁺	
	10,19 ±0,24	9,49 ±0,00	8,79 ±0,23	12,28 ±0,00	9,95 ±0,00	

Es handelt sich um einen Mittelwert der für beide Temperaturen ermittelten Werte, die nur minimal voneinander abweichen. Die vollständigen Werte für das System InI-DyI₃ sind in Anhang IV zusammengestellt.

4.3.2.2 Messungen zum quasibinären System TII-DyI₃

Die Messungen im System TII-DyI₃ wurden in Analogie zu denen am System InI-DyI₃ ausgeführt. Die leichterflüchtige Komponente TII wurde in der unteren Zelle auf konstanten 613 K, 623 K und 633 K gehalten, so dass sich Partialdrücke zwischen 1 Pa-2 Pa einstellten. Die Elektronenenergie betrug 26,05 eV. Die Chemikalien wurden von der Fa. APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 % (TII) bzw. 99,99 % (DyI₃) bezogen. Bei Übersichtsmessungen im System TII-DyI₃ wurden die gefundenen Fragmente, wie in Tabelle 4.13 dargestellt, den neutralen Gasphasenspezies zugeordnet. Es wurde der Temperaturbereich von 813 K-1013 K untersucht.

Tabelle 4.13: In der Gasphase über DyI₃(s) + TII(g) identifizierte Fragmentationen und ihre Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies

Reaktanden in der Knudsenzelle	
DyI ₃ (s) + TII(g)	
Temperaturbereich: obere Zelle / untere Zelle	
813 K-1013 K / 613 K-633 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
I ⁺ , TI ⁺ , TII ⁺	TII(g)
I ⁺ , Dy ⁺ , DyI ⁺ , DyI ₂ ⁺ , DyI ₃ ⁺	DyI ₃ (g)
I ₂ ⁺ , Dy ₂ ⁺ , Dy ₂ I ⁺ , Dy ₂ I ₂ ⁺ , Dy ₂ I ₃ ⁺ , Dy ₂ I ₄ ⁺ , Dy ₂ I ₅ ⁺	(DyI ₃) ₂ (g)
TIDyI ⁺ , TIDyI ₂ ⁺ , TIDyI ₃ ⁺ , TIDyI ₄ ⁺	TIDyI ₄ (g)

Der Heterokomplex TIDyI₄ konnte im Rahmen der Messungen erstmals nachgewiesen werden. Das in den Reinstoffmessungen identifizierte Dimer des Thalliumiodides trat in der Doppelzellenmessung nicht auf (vgl. Kap. 4.3.2.5). Nach der Zuordnung aller Fragmente zu den neutralen Gasphasenspezies wurden die Partialdrücke gemessen und die thermodynamischen Daten für die homogenen und heterogenen Reaktionen in diesem System bestimmt. In Abbildung 4.7 ist die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke für das System DyI₃(s) + TII(g) dargestellt.

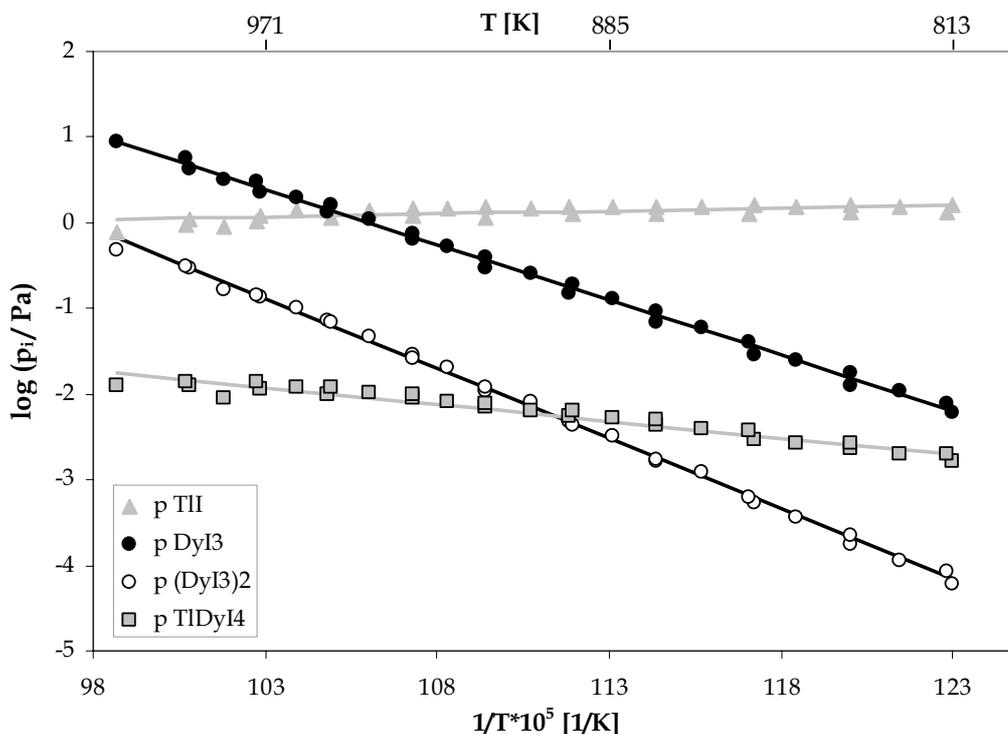


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{TlI}(\text{g})$. Werte aus drei Messungen bei einer unteren Zelltemperatur von 623 K

Für den Heterokomplex gilt, dass sich aufgrund des Massenwirkungsgesetzes der Gleichgewichtspartialdruck in Abhängigkeit vom konstant gehaltenen Thalliumpartialdruck einstellt. Tabelle 4.14 fasst die hieraus ermittelten thermodynamischen Daten für die ausgewählten Reaktionen als Mittelwert aus fünf unabhängigen Messungen zusammen. Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen von reinem $\text{DyI}_3(\text{s})$ und reinem $\text{TlI}(\text{s})$ kalibriert.

Tabelle 4.14: Thermodynamische Daten der Reaktionen über $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{TlI}(\text{g})$. Mittelwerte aus fünf Messungen mit Standardabweichung

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) $\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{DyI}_3(\text{g})$	843–1004	-13088 ± 144	$8,855 \pm 0,099$	912	$3,07 \cdot 10^{-6}$
2) $2\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$	823–982	-16668 ± 187	$11,268 \pm 0,238$	908	$7,75 \cdot 10^{-8}$
3) $2\text{DyI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$	813–1002	9546 ± 131	$-6,462 \pm 0,157$	916	$9,17 \cdot 10^3$
4) $\text{DyI}_3(\text{g}) + \text{TlI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TlDyI}_4(\text{g})$	813–992	8270 ± 90	$-5,885 \pm 0,073$	912	$1,53 \cdot 10^3$
5) $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{TlI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TlDyI}_4(\text{g})$	814–1013	-4725 ± 79	$2,865 \pm 0,067$	906	$4,31 \cdot 10^{-3}$

Fortsetzung von Tabelle 4.14:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{J}{molK}$	$\frac{J}{molK}$
1)	249,58 ±3,31	96,32 ±2,31	268,18 ±3,1	275,83 ±1,47	168,06 ±3,72	191,78 ±2,97
2)	316,75 ±6,2	123,71 ±1,78	343,47 ±5,65	355,39 ±1,5	212,64 ±7,99	240,84 ±6,68
3)	-182,79 ±2,25	-69,49 ±2,65	-193,14 ±2,19	-196,39 ±1,54	-123,74 ±2,8	-142,54 ±2,75
4)	-158,35 ±1,49	-55,62 ±2,13	-	-	-112,68 ±1,21	-
5)	89,8 ±1,99	41,06 ±1,11	-	-	53,82 ±2,57	-

Für die in diesem System identifizierten Ionen wurden Ionisationsausbeutekurven und Auftrittspotentiale bei Temperaturen der oberen Zelle von 953 K und 973 K bestimmt. Die Temperatur der unteren Zelle betrug in beiden Fällen 623 K. Die Mittelwerte der ermittelten Auftrittspotentiale sind in Tabelle 4.15 aufgelistet. Die vollständigen Messergebnisse sind in Anhang IV zu finden.

Tabelle 4.15: Auftrittspotentialmessungen der Spezies im System $DyI_3(s) + TII(g)$ in [eV];
± = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

Mittelwerte	I ⁺	Tl ⁺	TII ⁺	Dy ⁺	DyI ⁺	DyI ₂ ⁺	DyI ₃ ⁺
in [eV]	13,61 ±0,00	8,79 ±0,24	8,50 ±0,05	17,98 ±0,00	13,85 ±0,24	10,93 ±0,24	9,52 ±0,21
bei	TIDyI ⁺	TIDyI ₂ ⁺	TIDyI ₃ ⁺	TIDyI ₄ ⁺	Dy ₂ I ₄ ⁺	Dy ₂ I ₅ ⁺	
953 K / 973 K	16,77 ±0,25	13,07 ±0,05	9,23 ±0,00	8,74 ±0,00	12,15 ±0,00	10,10 ±0,10	

4.3.2.3 Messungen zum quasibinären System NaI-InI

Die Messungen zu dem System NaI-InI wurden ebenfalls mit Hilfe der Doppelzelle durchgeführt. Die leichter flüchtige Komponente InI befand sich in der unteren Zelle. In dieser wurden Temperaturen von 513 K, 523 K und 533 K eingestellt, um unterschiedliche Werte des InI-Partialdruckes in der oberen Zelle einzustellen. Der Partialdruck des InI variierte in der Knudsenzelle zwischen 0,5 Pa und 1 Pa. Das NaI wurde von der Firma Merck, Darmstadt, mit einer Reinheit von 99,5 % bezogen und das InI von APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 %. Im Massenspektrum über $NaI(s) + InI(g)$ wurden die in Tabelle 4.16 aufgeführten Spezies gefunden. Im Vergleich zu den Systemen InI-DyI₃ und TII-DyI₃ liegt in dem NaI-haltigen System das Trimer $(NaI)_3(g)$ vor. Die Partialdrücke wurden in vier unabhängigen Messreihen bei einer Elektronenenergie von 26,57 eV gemessen. In

Abbildung 4.8 ist die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke für das System $\text{NaI(s)} + \text{InI(g)}$ dargestellt. Die thermodynamischen Daten dieses Systems sind in Tabelle 4.17 zusammengestellt.

Tabelle 4.16: Identifizierte Ionen im Massenspektrum über $\text{NaI(s)} + \text{InI(g)}$ und ihre Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies

Reaktanden in der Knudsenzelle	
$\text{NaI(s)} + \text{InI(g)}$	
Temperaturbereich: obere Zelle / untere Zelle	
653 K–864 K / 513 K–533 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
$\text{I}^+, \text{In}^+, \text{InI}^+$	InI(g)
$\text{I}^+, \text{Na}^+, \text{NaI}^+$	NaI(g)
$\text{I}_2^+, \text{Na}_2\text{I}^+, \text{Na}_2\text{I}_2^+$	$(\text{NaI})_2(\text{g})$
$\text{I}_2^+, \text{Na}_3\text{I}_2^+$	$(\text{NaI})_3(\text{g})$
$\text{InNaI}^+, \text{InNaI}_2^+$	$\text{InNaI}_2(\text{g})$

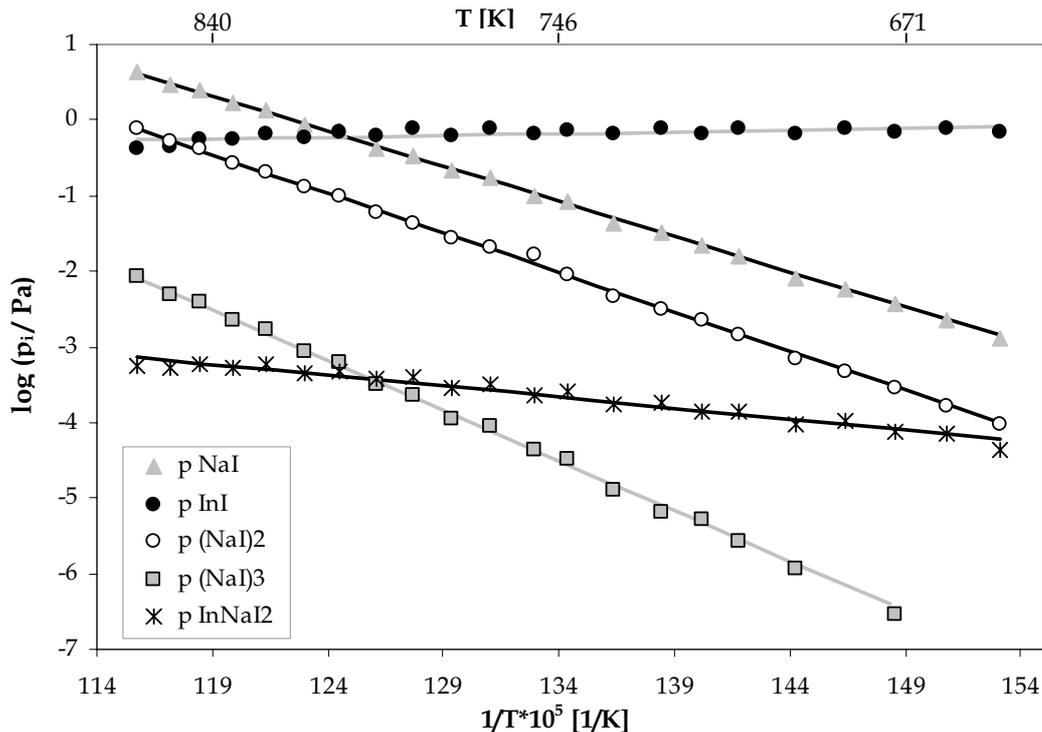


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über $\text{NaI(s)} + \text{InI(g)}$. Es sind Werte von zwei Messungen mit der gleichen unteren Zelltemperatur von 523 K dargestellt

Tabelle 4.17: Thermodynamische Daten der Reaktionen über NaI(s) + InI(g). Mittelwerte aus vier Messungen mit Standardabweichung

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm [K]	K _p (Tm)
		A	B		
1) NaI(s) ⇌ NaI(g)	653–864	-9313 ±93	6,406 ±0,145	757	1,28 ·10 ⁻⁶
2) 2NaI(s) ⇌ (NaI) ₂ (g)	653–864	-10437 ±92	6,966 ±0,129	757	1,52 ·10 ⁻⁷
3) 2NaI(g) ⇌ (NaI) ₂ (g)	653–864	8194 ±100	-5,853 ±0,161	755	1,01 ·10 ⁵
4) 3NaI(s) ⇌ (NaI) ₃ (g)	673–864	-13351 ±269	8,375 ±0,368	775	1,39 ·10 ⁻⁹
5) 3NaI(g) ⇌ (NaI) ₃ (g)	673–864	14519 ±30	-10,756 ±0,096	772	1,11 ·10 ⁸
6) NaI(g) + InI(g) ⇌ InNaI ₂ (g)	660–864	6004 ±74	-5,452 ±0,109	762	2,66 ·10 ²
7) NaI(s) + InI(g) ⇌ InNaI ₂ (g)	660–864	-3282 ±39	0,916 ±0,049	762	4,09 ·10 ⁻⁴

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{Tm}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r G^\circ_{Tm}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r S^\circ_{Tm}$ $\frac{J}{molK}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$ $\frac{J}{molK}$
1)	178,32 ±1,78	85,44 ±0,8	186,53 ±1,79	193,93 ±0,45	122,66 ±2,77	139 ±2,78
2)	199,85 ±1,76	98,84 ±0,75	212,84 ±1,84	220,99 ±0,45	133,39 ±2,47	159,07 ±2,55
3)	-156,9 ±1,92	-72,31 ±1,08	-160,31 ±1,94	-166,84 ±0,45	-112,08 ±3,08	-119,05 ±3,11
4)	255,65 ±5,15	131,37 ±2,14	271,8 ±5,39	283,38 ±0,29	160,37 ±7,05	129,24 ±6,75
5)	-278,02 ±0,58	-118,96 ±2,57	-287,52 ±0,69	-298,85 ±0,9	-205,96 ±1,84	-186,72 ±1,69
6)	-114,96 ±1,41	-35,38 ±0,54	-	-	-104,4 ±2,1	-
7)	62,84 ±0,74	49,46 ±0,09	-	-	17,55 ±0,94	-

Die Messungen wurden durch Verdampfungsuntersuchungen von reinem NaI(s) und reinem InI(s) kalibriert. Die Auftrittspotentiale der identifizierten Spezies wurden bei Temperaturen von 773 K und 813 K bestimmt. Die Temperatur der unteren Zelle betrug jeweils 523 K. Hierbei zeigte sich, dass die Auftrittspotentiale nicht temperaturabhängig sind. Die Werte der Auftrittspotentiale sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst. Die vollständigen Messergebnisse befinden sich in Anhang IV. Es sind als Vergleich Werte aus Messungen von Hilpert [4.19] enthalten, mit denen die Werte aus dieser Arbeit eine gute Übereinstimmung zeigen.

Tabelle 4.18: Mittelwerte der Aufttrittspotentialmessungen der Spezies im System NaI(s) + InI(g) in [eV] und Literaturvergleich; \pm = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

Mittelwerte in [eV] bei	I ⁺	Na ⁺	NaI ⁺	Na ₂ I ⁺	Na ₂ I ₂ ⁺	In ⁺	InI ⁺	InNaI ⁺	InNaI ₂ ⁺	Na ₃ I ₂ ⁺
773 K / 813 K	14,53 $\pm 0,05$	9,01 $\pm 0,00$	8,66 $\pm 0,00$	8,83 $\pm 0,18$	8,14 $\pm 0,00$	9,22 $\pm 0,05$	8,70 $\pm 0,04$	8,57 $\pm 0,00$	8,27 $\pm 0,05$	8,66 $\pm 0,00$
[4.19]	14,40	8,70	8,16	8,62	8,30	-	-	-	-	7,50

4.3.2.4 Messungen zum quasibinären System NaI-TII

Die Verdampfungsuntersuchungen an dem System NaI-TII wurden mit der Doppelzelle mit einer Deckelöffnung von 0,3 mm durchgeführt. Die leichter flüchtige Komponente TII befand sich in der unteren Zelle und wurde während der Messungen bei einer konstanten Temperatur von 603 K oder 613K gehalten, um in der Knudsenzelle einen TII-Partialdruck zwischen 0,5 Pa und 1 Pa zu erzeugen. Das TII wurde von der Firma APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 % bezogen. Das NaI stammte von der Firma Merck, Darmstadt, und wies eine Reinheit von 99,5 % auf. Tabelle 4.19 fasst die Ergebnisse der Messungen zur Identifizierung der gasförmigen Spezies und zur Festlegung des Temperaturbereichs für die thermodynamischen Messungen zusammen. Die Elektronenenergie bei allen Messungen betrug 28,68 eV.

Tabelle 4.19: Identifizierte Ionen im Massenspektrum über NaI(s) + TII(g) und ihre Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies

Reaktanden in der Knudsenzelle	
NaI(s) + TII(g)	
Temperaturbereich: obere Zelle / untere Zelle	
624 K–854 K / 603–613 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
I ⁺ , TI ⁺ , TII ⁺	TII(g)
I ⁺ , Na ⁺ , NaI ⁺	NaI(g)
I ₂ ⁺ , Na ₂ I ⁺ , Na ₂ I ₂ ⁺	(NaI) ₂ (g)
I ₂ ⁺ , Na ₃ I ₂ ⁺	(NaI) ₃ (g)
TINaI ⁺ , TINaI ₂ ⁺	TINaI ₂ (g)

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig der Komplex NaTII₂(g) nachgewiesen und seine thermodynamischen Daten bestimmt werden. Die Partialdrücke wurden in fünf

unabhängigen Reihen gemessen und die thermodynamischen Daten für die Reaktionen dieses Systems bestimmt. In Abbildung 4.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke für das System NaI(s) + TlI(g) dargestellt. Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen von reinem NaI(s) und reinem TlI(s) kalibriert. Tabelle 4.20 fasst die ermittelten thermodynamischen Daten für die ausgewerteten Reaktionen zusammen.

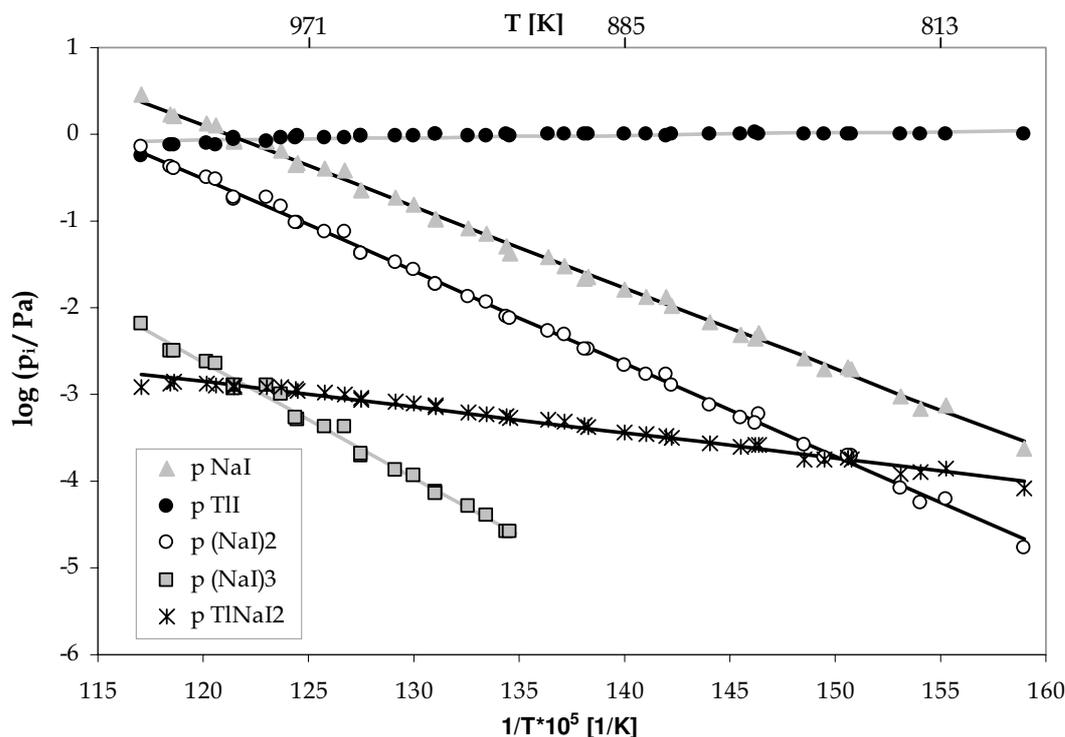


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über NaI(s) + TlI(g). Werte aus vier Messungen bei einer unteren Zellentemperatur von 613 K

Tabelle 4.20: Thermodynamische Daten der Reaktionen über NaI(s) + TlI(g). Mittelwerte aus fünf Messungen mit Standardabweichung

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) NaI(s) \rightleftharpoons NaI(g)	624–854	-9698 ± 128	$6,783 \pm 0,197$	756	$8,85 \cdot 10^{-7}$
2) 2NaI(s) \rightleftharpoons (NaI) ₂ (g)	624–854	-10950 ± 212	$7,672 \pm 0,312$	757	$1,59 \cdot 10^{-7}$
3) 2NaI(g) \rightleftharpoons (NaI) ₂ (g)	624–854	8430 ± 112	$-5,876 \pm 0,13$	757	$1,81 \cdot 10^5$
4) 3NaI(s) \rightleftharpoons (NaI) ₃ (g)	733–854	-13288 ± 332	$8,331 \pm 0,482$	794	$3,88 \cdot 10^{-9}$
5) 3NaI(g) \rightleftharpoons (NaI) ₃ (g)	733–854	15890 ± 252	$-12,119 \pm 0,249$	791	$9,51 \cdot 10^7$
6) NaI(g) + TlI(g) \rightleftharpoons TlNaI ₂ (g)	624–854	6403 ± 49	$-5,594 \pm 0,063$	761	$6,67 \cdot 10^2$
7) NaI(s) + TlI(g) \rightleftharpoons TlNaI ₂ (g)	624–854	-3318 ± 113	$1,224 \pm 0,158$	763	$7,47 \cdot 10^{-4}$

Fortsetzung von Tabelle 4.20:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{Tm}$	$\Delta_r G^\circ_{Tm}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{Tm}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{J}{molK}$	$\frac{J}{molK}$
1)	184,86 ±2,45	87,69 ±2,66	193,05 ±2,13	196,04 ±0,86	128,61 ±3,78	144,92 ±3,22
2)	208,52 ±4,06	98,69 ±3,18	221,53 ±3,31	220,85 ±0,63	145,2 ±5,97	170,88 ±4,92
3)	-161,42 ±2,15	-76,24 ±2,21	-164,84 ±2,16	-171,09 ±1,05	-112,51 ±2,49	-119,51 ±2,41
4)	254,44 ±6,36	127,84 ±1,21	271,38 ±6,29	283,14 ±1,07	159,52 ±9,23	127,38 ±9,31
5)	-304,15 ±4,82	-120,87 ±1,04	-314,02 ±4,87	-304,93 ±1,4	-231,63 ±4,77	-211,93 ±4,7
6)	-122,51 ±0,93	-41,16 ±2,42	-	-	-106,87 ±1,21	-
7)	62,69 ±2,16	45,74 ±0,41	-	-	22,27 ±3,03	-

Die gemessenen Auftrittspotentiale der in dem System NaI-TII identifizierten gasförmigen Spezies sind in Tabelle 4.21 dargestellt. Die Messungen wurden bei den Temperaturen 753 K und 792 K durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Werte temperaturunabhängig sind (vgl. Anhang IV). Es ergab sich keine Abhängigkeit von der Temperatur. Die Temperatur der unteren Zelle betrug bei beiden Messungen 603 K. Zum Vergleich sind in Tabelle 4.21 Literaturwerte [4.19] für die Auftrittspotentiale der im Dampf über reinem NaI identifizierten Spezies mit angegeben.

Tabelle 4.21: Mittelwerte der Auftrittspotentialmessungen der Spezies im System NaI(s) + TII(g) in [eV] und Literaturvergleich; ± = Abweichung der beiden Einzelwerte vom Mittelwert

Mittelwerte in [eV] bei	I ⁺	Na ⁺	NaI ⁺	Na ₂ I ⁺	Na ₂ I ₂ ⁺	TI ⁺	TII ⁺	NaTII ⁺	Na ₃ I ₂ ⁺
753 K / 792 K	13,30 ±0,00	8,74 ±0,23	7,84 ±0,09	8,56 ±0,09	7,44 ±0,14	8,60 ±0,05	8,34 ±0,14	7,98 ±0,05	8,38 ±0,00
[4.19]	14,40	8,70	8,16	8,62	7,50	-	-	-	8,30

4.3.2.5 Messungen zum quasibinären System TII-InI

Zur Durchführung der Messungen an dem System TII-InI wurde eine äquimolare Mischung der beiden Salze in einer Einkammer-Knudsenzelle verdampft. Da die Messung unterhalb des Bereichs der eutektischen Schmelze durchgeführt wurde, lagen beide Substanzen nebeneinander in reiner Form vor. Die Chemikalien wurden von der Fa. APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, jeweils mit einer Reinheit von 99.999 % bezogen. Zunächst wurden die verdampfenden Spezies identifiziert. Bei allen Messungen

wurde ein Deckel mit einer Öffnung von 0,3 mm verwendet. Die Elektronenenergie betrug 26,57 eV. In Tabelle 4.22 sind die im Gleichgewicht stehenden gasförmigen Verdampfungsprodukte aufgelistet.

Im Anschluss an die Identifizierung der Spezies wurden Messungen zur Temperaturabhängigkeit ihrer Partialdrücke durchgeführt. Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen von reinem TlI(s) und reinem InI(s) kalibriert. Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf der Partialdrücke von insgesamt fünf unabhängigen Messungen in einem Temperaturbereich von 490 K–577 K. Messungen aus der Einkammer-Knudsenzelle decken im Vergleich mit Doppelzellenmessungen einen deutlich kleineren Temperaturbereich ab. Dies ist darin begründet, dass in der Doppelzelle nur die weniger flüchtige Spezies den Temperaturbereich der Messung festlegt, während in der Einkammerzelle alle Spezies begrenzend auf den Messbereich wirken. Dennoch wird, wenn möglich, immer die Einkammerzelle eingesetzt, da sie den wichtigen Vorteil hat, dass hier auch das Gleichgewicht zwischen den Gasphasenspezies und der kondensierten Phase vorliegt. Des Weiteren sind beide Dimere vorhanden, während in der Doppelzelle das Dimer aus der unteren Zelle fehlt. Dies ist darin begründet, dass die Gasspezies, die aus der unteren Zelle in die obere gelangen, überhitzt vorliegen und nicht im Gleichgewicht mit ihrer kondensierten Phase stehen. Infolgedessen kommt zu einer thermischen Dissoziation des Dimers.

Tabelle 4.22: Identifizierte Fragmentationen im Gleichgewicht über TlI(s) + InI(s) und Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies

Reaktanden in der Knudsenzelle	
TlI(s) + InI(s)	
Temperaturbereich	
490 K–577 K	
Gefundene Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
In ⁺ , I ⁺ , InI ⁺	InI(g)
TlI ⁺ , I ⁺ , TlI ⁺	TlI(g)
Tl ₂ ⁺ , I ₂ ⁺ , Tl ₂ I ⁺ , Tl ₂ I ₂ ⁺	(TlI) ₂ (g)
In ₂ ⁺ , I ₂ ⁺ , In ₂ I ⁺ , In ₂ I ₂ ⁺	(InI) ₂ (g)
TlInI ⁺ , TlInI ₂ ⁺	TlInI ₂ (g)

Ausgehend von den Partialdruckmessungen wurden thermochemische Daten für die im System ablaufenden Reaktionen bestimmt. Die Reaktionen mit Beteiligung von (TlI)₂ sind

wegen zu großer Messungenauigkeit bei niedrigen Intensitäten hier nicht dargestellt. Die vollständigen Daten sind dem Anhang I.7 zu entnehmen. Es wurden sowohl die Methode nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik als auch die davon unabhängige Methode des 3. Hauptsatzes angewendet. Die bestimmten Werte sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst.

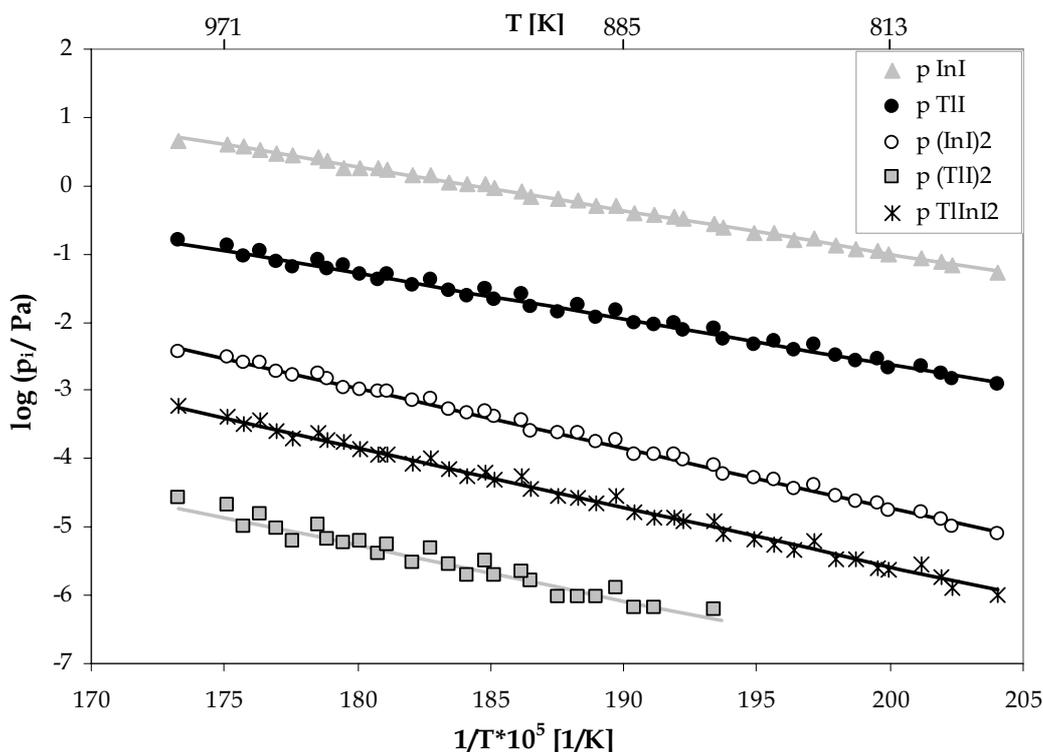


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über $\text{TII(s)} + \text{InI(s)}$, Werte aus fünf Messungen

Tabelle 4.23: Thermodynamische Daten der Reaktionen über $\text{TII(s)} + \text{InI(s)}$. Mittelwerte aus fünf Messungen mit Standardabweichung

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) $\text{InI(s)} \rightleftharpoons \text{InI(g)}$	490-571	-6461 ± 88	$6,921 \pm 0,168$	530	$5,41 \cdot 10^{-6}$
2) $2\text{InI(s)} \rightleftharpoons (\text{InI})_2(\text{g})$	490-571	-8869 ± 59	$8,011 \pm 0,099$	531	$2,09 \cdot 10^{-9}$
3) $2\text{InI(g)} \rightleftharpoons (\text{InI})_2(\text{g})$	490-571	4089 ± 76	$-5,897 \pm 0,148$	530	$6,54 \cdot 10^1$
4) $\text{TII(s)} \rightleftharpoons \text{TII(g)}$	490-571	-6654 ± 38	$5,688 \pm 0,094$	530	$1,37 \cdot 10^{-7}$
5) $\text{TII(g)} + \text{InI(g)} \rightleftharpoons \text{TIIInI}_2(\text{g})$	490-577	4389 ± 44	$-5,736 \pm 0,092$	532	$3,34 \cdot 10^2$
6) $\text{TII(s)} + \text{InI(g)} \rightleftharpoons \text{TIIInI}_2(\text{g})$	490-577	-2271 ± 115	$-0,04 \pm 0,202$	531	$4,85 \cdot 10^{-5}$
7) $\text{InI(s)} + \text{TII(g)} \rightleftharpoons \text{TIIInI}_2(\text{g})$	490-571	-2104 ± 54	$1,24 \pm 0,101$	531	$1,91 \cdot 10^{-3}$

Fortsetzung von Tabelle 4.23:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) $\frac{kJ}{mol}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$ $\frac{J}{molK}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$ $\frac{J}{molK}$
1)	123,71 ±1,68	53,46 ±0,35	127,87 ±1,66	130,32 ±0,17	132,52 ±3,22	142,7 ±3,19
2)	169,82 ±1,13	88,32 ±0,59	176,34 ±1,08	179,99 ±0,41	153,39 ±1,89	169,24 ±1,76
3)	-78,29 ±1,46	-18,43 ±0,12	-80,13 ±1,45	-80,67 ±0,12	-112,92 ±2,83	-117,51 ±2,82
4)	127,41 ±0,72	69,68 ±0,77	131,41 ±0,74	145,59 ±0,58	108,91 ±1,8	99,06 ±1,75
5)	-84,04 ±0,85	-25,68 ±0,43	-	-	-109,83 ±1,77	-
6)	43,48 ±2,21	43,89 ±0,6	-	-	-0,78 ±3,86	-
7)	40,29 ±1,03	27,68 ±0,19	-	-	23,75 ±1,94	-

4.3.2.6 Messungen zum quasibinären System NaI-CeI₃

Die Verdampfungsuntersuchungen an dem System NaI-CeI₃ erfolgten sowohl mit der Einkammer-Knudsenzelle als auch mit einem Doppelzellen-System. Um die bestmögliche Vergleichbarkeit zu erzielen, wurde in beiden Fällen die gleiche Zelle und der gleiche Deckel verwendet. Hierfür wurde die Doppelzellenanordnung als Einkammerzelle benutzt, indem die untere Zelle leer blieb und eine Mischung von NaI-CeI₃ in die obere Zelle eingebracht wurde. Es wurden jeweils zwei Messungen mit einer Deckelöffnung von 0,1 mm durchgeführt. Die Deckelöffnung wurde sehr klein gewählt, um das Verarmen der Probe an der leichter flüchtigen Komponente NaI zu minimieren.

Bei den Doppelzellenmessungen befand sich das NaI in der unteren Zelle und wurde während der Messungen konstant auf einer Temperatur von 903 K oder 913 K gehalten. Dadurch wurde der Partialdruck des NaI(g) auf etwa 1 Pa eingestellt.

Bei den Einkammerzellenmessungen wurden Reinstoffe im molaren Verhältnis 1:1 in die Knudsenzelle gegeben. Der Messbereich wurde so gewählt, dass er vollständig im Zweiphasenraum des einfach eutektischen Systems lag, in dem festes CeI₃ mit einer NaI-CeI₃-Mischschmelze koexistiert. Der Messbereich ist im Phasendiagramm (Abbildung 4.20) in Kap. 4.5.3 markiert. CeI₃ wurde von der Firma APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,9 % bezogen. NaI mit einer Reinheit von 99,5 % stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Alle Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 25,62 eV durchgeführt. In Tabelle 4.24 sind die im Massenspektrum identifizierten Ionen und ihre neutralen Vorläufer aus allen Messungen zusammengefasst.

Die Spezies $(\text{CeI}_3)_2(\text{g})$ konnte in den EKZ-Messungen nicht nachgewiesen werden, da die Messungen in einem für CeI_3 sehr niedrigen Temperaturbereich erfolgen mussten. Bei den Doppelzellenmessungen wurde kein Dimer $(\text{NaI})_2(\text{g})$ aus der unteren Zelle gefunden. Im System $\text{NaI}-\text{CeI}_3$ konnte neben dem Heterokomplex $\text{NaCeI}_4(\text{g})$ ein 2:1-Heterokomplex der Form $\text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$ nachgewiesen werden. Außerdem zeigt der Komplex $\text{NaCeI}_4(\text{g})$ ein von den Heterokomplexen der anderen Systeme verschiedenes Fragmentierungsverhalten (vgl. Kap. 4.3.3.1). Das Gasmolekül $\text{NaCeI}_4(\text{g})$ fragmentiert bei 850 K zu 26 % in ein Na^+ -Fragmentation. Bei allen anderen Heterokomplexen, die im Rahmen dieser Arbeit identifiziert wurden, treten keine M^+ -Fragmente auf.

Tabelle 4.24: Identifizierte Ionen über $\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{NaI}(\text{g})$ bzw. $\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{NaI}(\text{l})$ und ihre Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies. DZ = Doppelzelle, EKZ = Einkammerzelle

Reaktanden in der Knudsenzelle		
$\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{NaI}(\text{l/g})$		
Temperaturbereich: EKZ / DZ		
728 K–853 K / 854 K–1017 K		
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies	
	EKZ	DZ
$\text{Na}^+, \text{I}^+, \text{NaI}^+$	$\text{NaI}(\text{g})$	$\text{NaI}(\text{g})$
$\text{I}^+, \text{Ce}^+, \text{CeI}^+, \text{CeI}_2^+, \text{CeI}_3^+$	$\text{CeI}_3(\text{g})$	$\text{CeI}_3(\text{g})$
$\text{Na}_2^+, \text{Na}_2\text{I}^+, \text{Na}_2\text{I}_2^+$	$(\text{NaI})_2(\text{g})$	-
$\text{I}_2^+, \text{Ce}_2\text{I}_3^+, \text{Ce}_2\text{I}_4^+, \text{Ce}_2\text{I}_5^+$	-	$(\text{CeI}_3)_2(\text{g})$
$\text{Na}^+, \text{NaCeI}^+, \text{NaCeI}_2^+, \text{NaCeI}_3^+, \text{NaCeI}_4^+$	$\text{NaCeI}_4(\text{g})$	$\text{NaCeI}_4(\text{g})$
$\text{Na}_2\text{CeI}_4^+$	$\text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$	$\text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$

Die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke des Systems ist in Abbildung 4.11 für beide Messverfahren zusammen dargestellt. Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen der reinen Komponenten $\text{NaI}(\text{s})$ und $\text{CeI}_3(\text{s})$ kalibriert.

Durch die Vorgabe eines konstanten NaI -Druckes in der Doppelzelle wird der Verlauf der Partialdrücke der Heterokomplexe beeinflusst. Daher ist die unterschiedliche Steigung von $\text{NaI}(\text{g})$ und der Heterokomplexe bei den Doppelzellen- und den Einkammerzellenmessungen zu erklären. Nur die reinen CeI_3 -Spezies sind aufgrund ihrer Verdampfung aus der oberen Zelle mit den realen Druckverhältnissen der EKZ vergleichbar. Es ist zu sehen, dass eine gute Übereinstimmung beider Geraden des

$\text{CeI}_3(\text{g})$ besteht. Bei der Berechnung der Bildungsenthalpie und -entropie der Heterokomplexe spielt dieser Effekt keine Rolle, da die Kp -Werte druckunabhängig sind. In Abbildung 4.12 ist die Temperaturabhängigkeit der Kp -Werte zu den Reaktionen dieses Systems gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Messungen in dem Doppelzellensystem und in der Einkammerzelle sehr gut übereinstimmen. Die ermittelten thermodynamischen Daten des Systems sind in Tabelle 4.25 für die betrachteten Reaktionen aufgeführt. Dabei sind jeweils die Mittelwerte der EKZ- sowie der DZ-Messungen angegeben und die nach den im Folgenden erörterten Diskussionskriterien ausgewählten Gesamtmittelwerte.

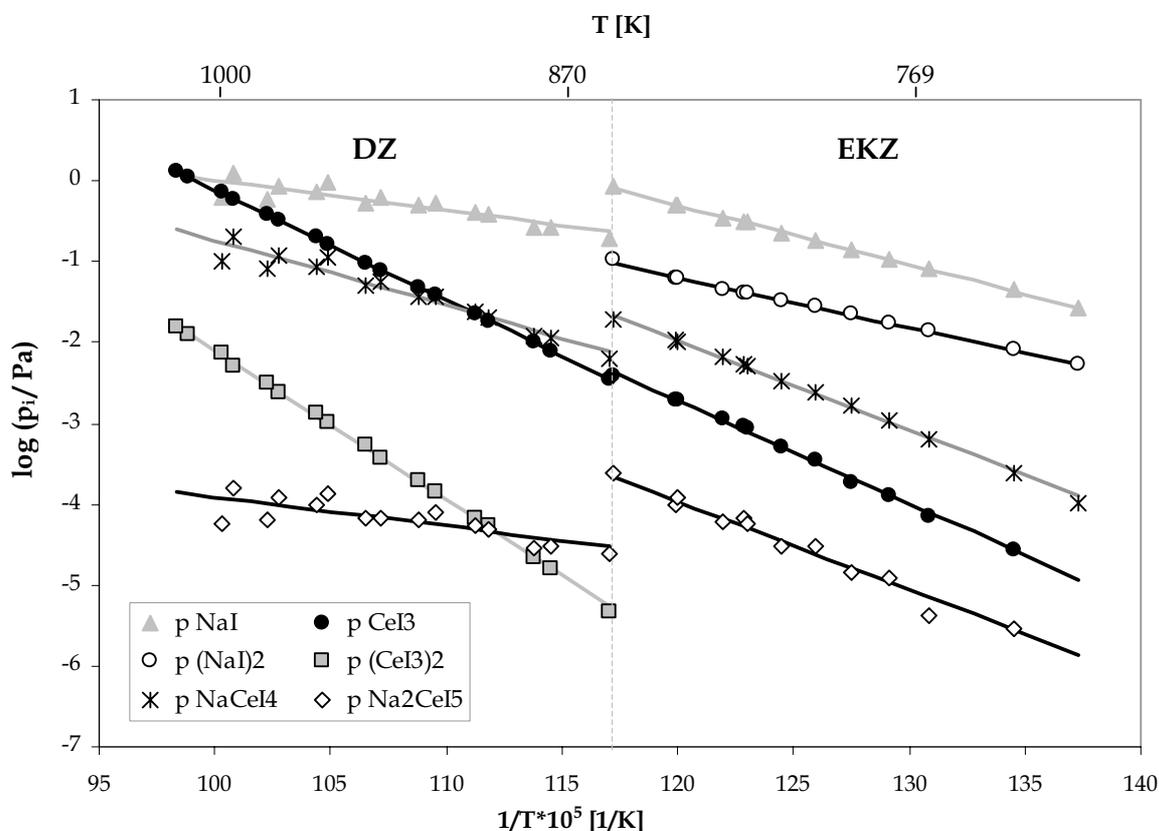


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke im System $\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{NaI}(\text{l/g})$, die rechte Seite zeigt die Drücke in der EKZ bei tiefen Temperaturen und die linke die Drücke in der DZ

Tabelle 4.25: Thermodynamische Daten der Reaktionen über $\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{NaI}(\text{l/g})$; Mittelwerte aus zwei EKZ- und zwei DZ-Messungen sowie ausgewählte Mittelwerte; alle angegebenen Fehler sind Standardabweichungen

Reaktion	Zelle	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1) $\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CeI}_3(\text{g})$	DZ	854-1017	-13675 ±27	8,562 ±0,032	941	1,10 ·10 ⁻⁶
	EKZ	743-853	-12743 ±323	7,576 ±0,389	803	5,61 ·10 ⁻⁹
2) $2\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	DZ	854-1017	-18521 ±3	11,424 ±0,015	941	5,86 ·10 ⁻⁹
	EKZ	-	-	-	-	-
3) $2\text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	DZ	854-1017	8829 ±52	-5,700 ±0,049	941	4,91 ·10 ³
	EKZ	-	-	-	-	-
4) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$	DZ	854-1017	9543 ±147	-5,192 ±0,167	941	9,13 ·10 ⁴
	EKZ	764-853	9379 ±18	-5,221 ±0,033	807	2,55 ·10 ⁶
5) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$	DZ	854-997	-4301 ±60	3,555 ±0,072	931	8,63 ·10 ⁻²
	EKZ	728-834	-4255 ±0	3,455 ±0,000	782	1,04 ·10 ⁻²
6) $2\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$	DZ	879-997	16859 ±0	-10,591	939	2,35 ·10 ⁷
	EKZ	774-853	16675 ±267	-10,654	812	7,62 ·10 ⁹
7) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{NaCeI}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$	DZ	879-997	7348 ±0	-5,429 ±0,000	939	2,51 ·10 ²
	EKZ	743-853	7448 ±70	-5,621 ±0,003	807	4,26 ·10 ³
8) $2\text{NaI}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$	DZ	-	-	-	-	-
	EKZ	728-853	8357 ±94	-5,616 ±0,126	798	8,09 ·10 ⁴

Ausgewählte Werte:

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) $\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CeI}_3(\text{g})$	854-1017	-13675 ±27	8,562 ±0,032	941	1,1 ·10 ⁻⁶
2) $2\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	854-1017	-18521 ±3	11,424 ±0,015	941	5,46 ·10 ⁻⁹
3) $2\text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	854-1017	8829 ±52	-5,700 ±0,049	941	4,84 ·10 ³
4) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$	764-1017	9461 ±128	-5,206 ±0,100	874	4,14 ·10 ⁵
5) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$	728-997	-4285 ±50	3,522 ±0,077	881	4,57 ·10 ⁻²
6) $2\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$	774-997	16737 ±216	-10,633	854	9,12 ·10 ⁸
7) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{NaCeI}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$	743-997	7415 ±76	-5,557 ±0,111	851	1,45 ·10 ³
8) $2\text{NaI}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$	728-853	8357 ±94	-5,616 ±0,126	798	7,18 ·10 ⁴

Fortsetzung von Tabelle 4.25:

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{J}{molK}$	$\frac{J}{molK}$
1) DZ	261,85 ±0,52	107,61 ±1,82	278,28 ±0,87	312,06 ±0,30	163,95 ±0,61	191,81 ±0,98
EKZ	244,00 ±6,19	127,64 ±2,48	256,12 ±5,71	304,16 ±0,85	145,06 ±7,45	167,97 ±6,85
2) DZ	354,64 ±0,05	148,85 ±2,58	376,59 ±0,57	426,75 ±0,31	218,75 ±0,28	254,95 ±0,83
EKZ	-	-	-	-	-	-
3) DZ	-169,06 ±0,99	-66,38 ±1,07	-179,98 ±1,17	-197,37 ±0,29	-109,14 ±0,93	-128,67 ±1,13
EKZ	-	-	-	-	-	-
4) DZ	-182,72 ±2,82	-89,18 ±1,26	-	-	-99,41 ±3,19	-
EKZ	-179,58 ±0,34	-98,86 ±1,06	-	-	-99,98 ±0,64	-
5) DZ	82,35 ±1,16	18,98 ±0,61	-	-	68,08 ±1,38	-
EKZ	81,47 ±0,00	29,71 ±0,00	-	-	66,15 ±0,00	-
6) DZ	-322,82 ±0,00	-132,48 ±0,00	-	-	-202,79 ±0,00	-
EKZ	-319,30 ±5,11	-153,65 ±0,47	-	-	-204,01 ±7,45	-
7) DZ	-140,70 ±0,00	-43,13 ±0,00	-	-	-103,96 ±0,00	-
EKZ	-142,61 ±1,34	-55,81 ±0,90	-	-	-107,63 ±0,05	-
8) DZ	-	-	-	-	-	-
EKZ	-160,02 ±1,80	-74,18 ±2,50	-156,31 ±1,64	-173,93 ±0,23	-107,53 ±2,41	-100,16 ±2,21

Ausgewählte Werte:

1)	261,85 ±0,52	107,61 ±1,82	278,28 ±0,87	312,06 ±0,30	163,95 ±0,61	191,81 ±0,98
2)	354,64 ±0,05	148,85 ±2,58	376,59 ±0,57	426,75 ±0,31	218,75 ±0,28	254,95 ±0,83
3)	-169,06 ±0,99	-66,38 ±1,07	-179,98 ±1,17	-197,37 ±0,29	-109,14 ±0,93	-128,67 ±1,13
4)	-181,15 ±2,44	-94,02 ±5,67	-	-	-99,69 ±1,91	-
5)	82,06 ±0,96	22,56 ±6,21	-	-	67,44 ±1,48	-
6)	-320,47 ±4,14	-146,59 ±12,2	-	-	-203,60 ±5,31	-
7)	-141,98 ±1,46	-51,58 ±7,35	-	-	-106,41 ±2,12	-
8)	-160,02 ±1,80	-74,18 ±2,50	-156,31 ±1,64	-173,93 ±0,23	-107,53 ±2,41	-100,16 ±2,21

Die Werte der heterokomplexbildenden Reaktionen 4)–7) zeigen eine exzellente Übereinstimmung zwischen den mit unterschiedlichen Zellen durchgeführten Messungen. Daher wurde der Mittelwert aus allen vier Messungen ausgewählt. Die Sublimationsenthalpie (Gl. 1) weicht bei den 298 K–Werten der beiden Messanordnungen um 8 % voneinander ab. Der Mittelwert aus den begleitenden Verdampfungsuntersuchungen an reinem CeI_3 liegt bei $276,12 \pm 6,23$ kJ/mol. Die Werte der Einzelzellenmessung weichen somit deutlich nach unten ab, während die Werte der Doppelzellenmessung mit denen der Reinstoffmessungen übereinstimmen. Zudem zeigen die Einzelzellenmessungen unter-

einander eine große Streuung. Hierfür ist eine große Streuung der einzelnen Messpunkte in einem für CeI_3 sehr niedrigen Temperaturbereich verantwortlich. Des Weiteren ist eine ungenügend große Oberfläche für die Gleichgewichtseinstellung in der Mischung denkbar. Im Messbereich lagen $\text{CeI}_3(\text{s})$ und eine Schmelze vor. Es ist wahrscheinlich, dass $\text{CeI}_3(\text{s})$ von der Schmelze zum größten Teil benetzt wurde, so dass die Oberfläche des reinen $\text{CeI}_3(\text{s})$ mit steigender Temperatur zunehmend kleiner wurde. Aus den erläuterten Gründen wurden für Reaktion 1 als ausgewählte Werte allein die Mittelwerte der Doppelzellenmessungen verwendet.

Bei den unterschiedlichen Messverfahren konnte jeweils nur ein Dimer gemessen werden, das in beiden Systemen verschieden war. Daher können die Reaktionen 2), 3) und 8) nach den beiden Messverfahren nicht verglichen werden. Hier wurde der jeweils vorhandene Wert ausgewählt.

4.3.3 Diskussion der Messergebnisse der Heterokomplexmessungen

Im Folgenden wird eine allgemeine Betrachtung der Fehlerquellen für die Bestimmung von Partialdrücken mit der KEMS gegeben. Für alle vermessenen Systeme konnte in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden, dass eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Temperaturabhängigkeiten der Partialdrücke bzw. K_p -Werte erzielt wurde. Die Standardabweichung für die thermodynamischen Daten aus vier bis sechs Messungen liegt bei Werten $< 2\%$. Dies spricht für eine sehr genaue Bestimmung der Daten, für den Fall, dass keine systematischen Fehler enthalten sind. Um dies zu prüfen, müssen alle Parameter der Partialdruckberechnung auf mögliche Fehler untersucht werden. Wenn man die Gleichung 3.9 zur Berechnung des Partialdruckes in Kap. 3.1.2 betrachtet, kommen als mögliche Quellen systematischer Fehler die Größen k , σ_i , I_i^+ und T in Frage. Die Kalibrierkonstante k ist durch verschiedene unabhängige Verfahren bestimmt worden, die untereinander gute Übereinstimmung zeigten. Des Weiteren würde sich ein systematischer Fehler des k nur in einer Parallelverschiebung der Temperaturabhängigkeit in der Arrhenius-Darstellung von $\log(p_i)$ gegen $1/T$ auswirken. Die Steigung wird hierbei nicht beeinträchtigt. Als gravierendste Fehlerquelle sind die Ionisationsquerschnitte σ_i zu bewerten. Hilpert et al. [3.24] geben einen Fehler von $\pm 30\%$ für tabellierte σ_i -Werte an. Es ist sowohl ein Fehler in den atomaren Daten, als auch in der richtigen Berechnung der Molekül-Ionisationsquerschnitte zu erwarten.

Die zu messenden Größen I_i^+ und T können vor allem durch Temperaturmessfehler systematisch beeinträchtigt werden. Hierfür ist eine Abweichung von ± 2 K als Wert für das Ni-Cr/Ni-Thermoelement anzunehmen. Während der Messungen wurden mehrfach die Thermoelemente gewechselt, ohne dass ein Unterschied in den Messungen zu verzeichnen war. Die Intensitäten I_i^+ für jede Spezies setzen sich aus den gemessenen Intensitäten der einzelnen Fragmente zusammen. Daher kommt der Aufklärung der Fragmentierung und der korrekten Zuordnung zu den neutralen Gasphasenspezies eine bedeutende Rolle zu.

4.3.3.1 Diskussion der Fragmentierungsprozesse in den verschiedenen Systemen

Die Fragmentierung einer Spezies kann mit Hilfe der Regeln, die in Kap. 3.1.4 vorgestellt wurden, aufgeklärt werden. In den untersuchten Systemen treten meistens alle Fragmente auf, die durch Elektronenbeschuss entstehen können (vgl. Gl. 3.18–3.23). Einfache Ionisation ist nur von untergeordneter Bedeutung. Bei größeren Molekülen wie den Dimeren der trivalenten Spezies $(DyI_3)_2(g)$ und $(CeI_3)_2(g)$ ist das einfach ionisierte Molekül $Dy_2I_6^+$ bzw. $Ce_2I_6^+$ nicht nachweisbar. Für Monomere, Dimere und Heterokomplexe aller Systeme gilt, dass Fragmente nach Gl. 3.19 und 3.22 unter Abspaltung eines Iod-Fragments bei weitem die häufigsten Ionen sind. In Tabelle 4.26 ist beispielhaft das Fragmentierungsschema des Systems TII-DyI₃ mit allen Fragmenten und ihren prozentualen Anteilen an den neutralen Vorläufern bei 910 K dargestellt.

Tabelle 4.26: Fragmentierung in dem System TII-DyI₃. Die Zahlenwerte sind Angaben in Prozent von der neutralen Gasphasenspezies sowie die Auftrittspotentiale (AP) in System- und Reinstoffmessungen (RS); AP-Werte in [eV]

Neutrale Gasspezies	TII(g)			DyI ₃ (g)				
	Tl ⁺	TII ⁺	I ⁺	Dy ⁺	DyI ⁺	DyI ₂ ⁺	DyI ₃ ⁺	
Fragment Anteil [%]	49,1	42,3	8,5	7,2	18,4	15,5	39,1	19,8
AP-System	8,79 ±0,24	8,50 ±0,05	13,61 ±0,00	7,2	17,98 ±0,00	13,85 ±0,24	10,93 ±0,24	9,52 ±0,21
AP-RS	8,35 ±0,00	8,35 ±0,00	13,25 ±0,02	13,91 ±0,24	18,11 ±0,24	14,15 ±0,00	11,35 ±0,00	10,19 ±0,24

Fortsetzung von Tabelle 4.26:

Neutrale Gasspezies	TIDyI ₄ (g)				(DyI ₃) ₂ (g)		
Fragment	TIDyI ⁺	TIDyI ₂ ⁺	TIDyI ₃ ⁺	TIDyI ₄ ⁺	Dy ₂ I ₃ ⁺	Dy ₂ I ₄ ⁺	Dy ₂ I ₅ ⁺
Anteil [%]	1,8	2,7	87,2	8,3	0,7	8,6	90,7
AP-System	16,77 ±0,25	13,07 ±0,05	9,23 ±0,00	8,74 ±0,00	-	12,15 ±0,00	10,10 ±0,10
AP-RS	-	-	-	-	-	12,28 ±0,00	9,95 ±0,00

Die Fragmente I₂⁺, Dy₂⁺, Dy₂I⁺, Dy₂I₂⁺ des (DyI₃)₂(g) konnten identifiziert werden, wurden aber vernachlässigt, da sie zusammen weniger als 0,2 % der neutralen Gasphasenspezies ausmachen. Sie waren nur bei den höchsten Temperaturen nachweisbar. Die gemessenen Iod-Fragmente wurden den beiden Monomeren TII und DyI₃ zugeordnet, da aus beiden ein signifikanter Beitrag zu der Iod-Intensität vorliegt. Die Zuordnung erfolgte nach dem Schema am Ende dieses Abschnitts (Gl. 4.11).

Das ein Beitrag des Dimeren zu den Fragmenten I⁺, Dy⁺, DyI⁺, DyI₂⁺ und DyI₃⁺ existiert, wurde von Gietmann [4.35] eingehend für die meisten Seltenerdelemente erörtert. Nach langjährigen Erfahrungen mit Metallhalogenidsystemen kann der Beitrag der Dimeren zu diesen Fragmenten nach Miller [4.18] jedoch vernachlässigt werden. Betrachtet man die prozentualen Anteile der Fragmente des Dimeren (siehe Tabelle 4.26), so erkennt man, dass die Häufigkeit der Fragmente bezogen auf Dy₂I₅⁺ mit jeder weiteren Abspaltung eines Iods rasch abnimmt. Das ist damit zu erklären, dass der aufzubringende Energiebetrag zum Öffnen der Bindungen stetig zunimmt. Dies zeigt sich auch in der Zunahme der in Tabelle 4.26 dargestellten Auftrittspotentiale (AP) in System- und Reinstoffmessungen. Der Beitrag aus den Dimeren zu den typischen Monomer-Fragmenten ist demnach minimal. Die Monomere haben in allen Systemen um 1–2 Größenordnungen höhere Partialdrücke als die Dimere. Daher ist der Fehler durch die Streuung der Messwerte bei den Monomeren größer als der Fehler, den man macht, wenn der Beitrag der Dimere vernachlässigt wird. Die gleichen Überlegungen gelten auch für den Beitrag der Heterokomplexe zu den Fragmenten I⁺, TI⁺, TII⁺, Dy⁺, DyI⁺, DyI₂⁺ und DyI₃⁺. Im Fall der Heterokomplexe können Fragmentierungskoeffizienten aus den Reinstoffmessungen mit denen im System verglichen werden, um einen eventuellen Beitrag zu erkennen. Im System NaI-CeI₃ ist im Gegensatz zu allen übrigen Systemen eine signifikante Fragmentierung des Komplexes NaCeI₄(g) zu Na⁺ zu beobachten (vgl. Tabelle 4.27). Diese Art der

Fragmentierung haben Hilpert und Miller [4.44] im System NaI-DyI₃ sowie Hilpert in den Systemen NaI-ScI₃ [1.12] und CsI-DyI₃ [4.45] ebenfalls beobachtet. Der Heterokomplex CsDyI₄(g) lag bei ihren Einstellungen zu 96 % als Cs⁺ vor.

Tabelle 4.27: Fragmentierung von NaI(g) und NaCeI₄(g) im System NaI-CeI₃ bei 850 K

Neutrale Gasspezies	NaI(g)		NaCeI ₄ (g)			
Fragment	NaI ⁺	Na ⁺	NaCeI ⁺	NaCeI ₂ ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaCeI ₄ ⁺
Anteil [%]	88,5	11,5	25,9	0,7	2,7	68,0

Bei der Verwendung der Doppelzelle bereitet die in Kap. 3.1.4 beschriebene Methode des Vergleichs der Fragmentierungskoeffizienten Probleme. Die Verhältnisse der gebildeten Fragmente einer Spezies sind aufgrund der thermischen Anregung der Moleküle in der Gasphase temperaturabhängig. Das heißt, mit zunehmender Temperatur fragmentiert eine Spezies stärker. Dieses Phänomen wird auch von Hilpert [3.12] beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Fragmentierung für CeI₃(g) ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Es sind die prozentualen Anteile der Gesamtintensität gegen die Temperatur aufgetragen.

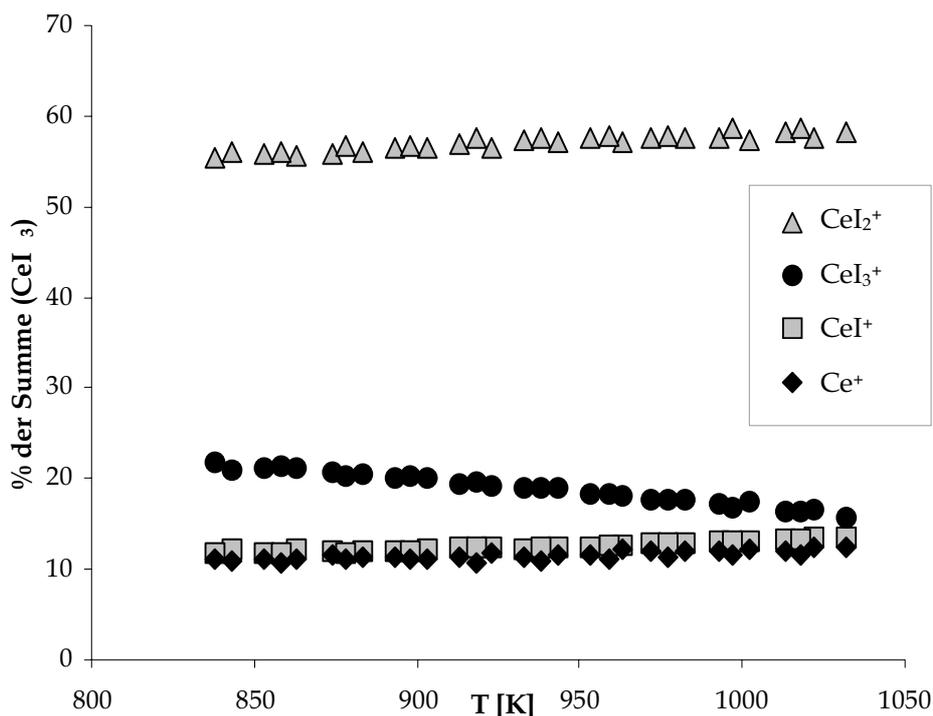


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Fragmentierung für CeI₃(g)

Es ist zu erkennen, dass der prozentuale Anteil des einfach ionisierten Moleküls CeI_3^+ bei steigender Temperatur abnimmt, während die Anteile der stärker fragmentierten Ionen Ce^+ , CeI^+ und CeI_2^+ zunehmen. Die Temperaturabhängigkeit im Messbereich ist streng linear.

Die Temperaturabhängigkeit der Fragmentierung war bei allen untersuchten Metallhalogeniden zu beobachten. Im Fall von Einkammerzellenmessungen werden die Fragmentierungskoeffizienten der Reinstoffmessungen über den Messbereich gemittelt und auf die Systemmessung übertragen. Diese Vorgehensweise kann bei Doppelzellenmessungen nicht angewendet werden. Für die Spezies aus der unteren Zelle können bis zu einigen 100 K zwischen den Messbereichen der Systemmessungen und der begleitenden Kalibriermessungen liegen. Daher müssen die Fragmentierungskoeffizienten für den Temperaturbereich der Systemmessungen linear extrapoliert werden. Für die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde so verfahren, dass für jeden Punkt in der Systemmessung mittels der Ausgleichsgeraden der Temperaturabhängigkeit ein Fragmentierungskoeffizient ermittelt wurde. Die Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 zeigen die unterschiedlichen Fragmentierungsmechanismen in den Systemen InI-DyI_3 und NaI-CeI_3 . In Abbildung 4.14 a) und b) ist die Fragmentierung für die Spezies aus der unteren (In^+/InI^+) und aus der oberen Zelle ($\text{Dy}^+/\text{DyI}_2^+$) dargestellt.

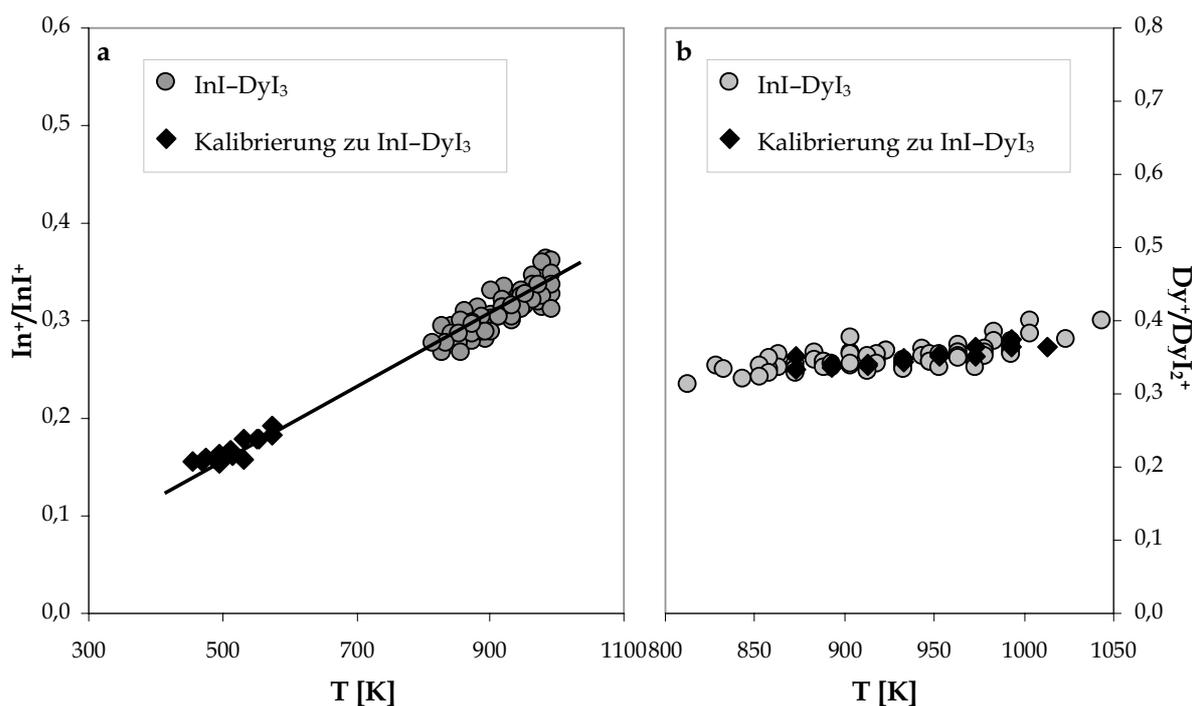


Abbildung 4.14: Temperaturabhängige Fragmentierung bei einer Doppelzellenmessung im System InI-DyI_3 : a) InI , untere Zelle; b) DyI_3 , obere Zelle

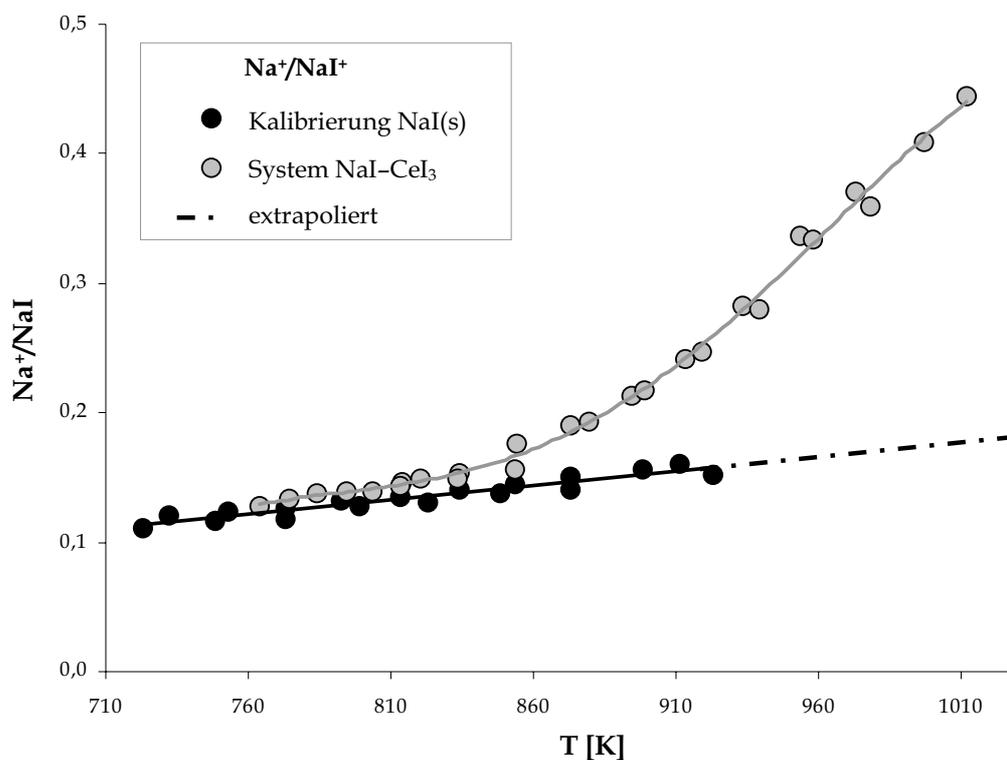


Abbildung 4.15: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses Na^+/NaI^+ in NaI-Messungen und im System NaI-CeI₃

Für das System NaI-CeI₃ ist ein signifikanter Zuwachs des Na⁺-Fragmentes durch den Komplex NaCeI₄ zu erkennen. Dies konnte für In⁺ und Dy⁺ im System InI-DyI₃ sowie in allen anderen untersuchten Systemen nicht beobachtet werden. Es ist auffallend, dass ausschließlich Heterokomplexe von Alkalimetallen und Seltenerdelementen unter Bildung des Alkalimetallions fragmentieren [vgl. 1.12, 4.44, 4.45]. Dies weist auf eine schwache Bindung der Alkalimetalle mit dem Iod in der tetraedrischen Komplexstruktur der Seltenerdiodide hin.

Es konnte eine weitere Methode nach Miller [4.46] eingesetzt werden, bei der die mittleren Fragmentierungskoeffizienten direkt aus den Intensitätsverhältnissen der Fragmentionen im System bestimmt werden. Insbesondere bei der Zuordnung des I⁺ zu den verschiedenen Monomeren war diese Methode hilfreich. Wenn ein Fragmention aus zwei verschiedenen Quellen stammt, dann setzt sich die gemessene Intensität I^* additiv aus den Anteilen beider Quellen zusammen. Gl. 4.8 beschreibt dies beispielhaft für das I⁺-Fragment im System TII-NaI.

$$I^*(I^+) = I(I^+, \text{TII}) + I(I^+, \text{NaI}) \quad (4.8)$$

Die Fragmentierungskoeffizienten a und b in diesem System ergeben sich nach Gl. 4.9.

$$a = \frac{I(I^+, TII)}{I^*(TII^+)} \quad \text{und} \quad b = \frac{I(I^+, NaI)}{I^*(NaI^+)} \quad (4.9)$$

Durch Einsetzen und Umformen erhält man

$$I^*(I^+) = a \cdot I^*(TII^+) + b \cdot I^*(NaI^+) \quad (4.10)$$

Wird Gl. 4.10 durch $I^*(NaI^+)$ dividiert ergibt sich die lineare Gl. 4.11, die nur mit gemessenen Intensitäten verknüpft ist.

$$\frac{I^*(I^+)}{I^*(NaI^+)} = a \cdot \frac{I^*(TII^+)}{I^*(NaI^+)} + b \quad (4.11)$$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt dieser Gleichung ergeben sich direkt die jeweiligen Fragmentierungskoeffizienten für I^+ aus $NaI(g)$ und $TII(g)$. Diese Methode konnte auch für Doppelzellenmessungen verwendet werden, da sie die gemessenen Verhältnisse aus dem System wiedergibt.

4.3.3.2 *Vergleich der Ergebnisse der Heterokomplexmessungen nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik*

Für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der Methode des 3. Hauptsatzes besteht das generelle Problem, dass zu den Heterokomplexen weder spektroskopische Daten noch Symmetriedaten zur Verfügung stehen. Abschätzungen der Symmetriedaten wurden bisher wegen zu großer Komplexität der Geometrie der Heterokomplexe nicht vorgenommen. Daher wurden 3. Hauptsatzauswertungen für Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen ausgeführt, die in der Knudsenzelle parallel zur Heterokomplexbildung ablaufen. Die Übereinstimmung der unabhängigen 2. und 3. Hauptsatzwerte dieser Reaktionen zeigt, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht in der Knudsenzelle vorlag und dass keine systematischen Fehler bei der Messung aufgetreten sind. Daher deutet eine gute Übereinstimmung der Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen auf eine hohe Zuverlässigkeit für die Bildungsreaktionen der Heterokomplexe derselben Messung hin.

In den Datentabellen der ergebnisdarstellenden Kap. 4.3.2.1 bis 4.3.2.6 sind die Werte für $\Delta_r H_{298}^0$ nach dem 2. und 3. Hauptsatz gegenübergestellt. In den Systemen $InI-DyI_3$, $TII-DyI_3$, $InI-NaI$, $TII-NaI$ und $InI-TII$ liegt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte vor.

Die nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes bestimmten Enthalpiewerte der Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen des DyI_3 zeigen in den jeweiligen Systemen Abweichungen <3,5 %, die des NaI <4 % und des InI <2 %. Die CeI_3 -Reaktionen zeigen jedoch eine Diskrepanz beider Werte mit Abweichungen von bis zu 13 %. Dies kann auf Ungenauigkeiten bei den thermodynamischen Funktionen, die dem Tabellenwerk Ref. [4.47] entnommen wurden, zurückzuführen sein. Wenn der Berechnung der Enthalpieinkremente, aufgrund fehlender Basisdaten, abgeschätzte Molekülparameter zugrunde liegen, kann hier ein signifikanter Fehler enthalten sein. Wegen dieser Unsicherheiten der CeI_3 -Daten und der guten Reproduzierbarkeit der Werte nach der Methode des 2. Hauptsatzes werden diese als verlässlicher gewertet.

Für DyI_3 wurden in der Literatur unterschiedliche Enthalpieinkremente gefunden. In Tabelle 4.28 sind 3. Hauptsatzwerte für $\Delta_r H_{298}^0$ im System InI-DyI_3 unter Verwendung verschiedener thermodynamischer Funktionen gegenübergestellt. In der Tabelle sind sowohl Feststoffdaten als auch Daten für die Gasmoleküle aus verschiedenen Referenzen miteinander kombiniert. Der Vergleich zeigt, dass die zugrunde gelegten Enthalpieinkremente das Ergebnis einer Auswertung nach dem 3. Hauptsatz bei gleichen K_p -Daten maßgeblich mitbestimmen. Die Literaturquellen der verwendeten Enthalpieinkremente bzw. Reduzierten Freien Enthalpiefunktionen sind für alle in dieser Arbeit durchgeführten 3. Hauptsatzauswertungen in Anhang III verzeichnet.

Tabelle 4.28: Vergleich der 2. und 3. Hauptsatzwerte im System InI-DyI_3 bei Verwendung verschiedener Datenquellen. Es sind Referenzen für kondensierte Phasen und für die Gasphase angegeben. Alle Werte wurden mit den gleichen K_p -Werten bestimmt. Die Fehler sind Standardabweichungen von sechs Messungen.
* = ausgewählte 3. HS-Werte

Reaktion	$\Delta_r H_{298}^0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$					
	2.HS	3.HS -- Gasphase/kondensierte Phase				
		[4.24/4.43]*	[4.48/4.52]	[4.48/4.43]	[4.24/4.30]	[4.24/4.33]
1) $\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{DyI}_3(\text{g})$	279,35 $\pm 2,76$	277,99 $\pm 0,90$	277,88 $\pm 0,94$	278,30 $\pm 0,93$	244,31 $\pm 0,99$	244,05 $\pm 0,98$
2) $2\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$	352,91 $\pm 4,32$	356,53 $\pm 1,03$	364,20 $\pm 1,20$	365,02 $\pm 1,11$	288,98 $\pm 1,31$	288,46 $\pm 1,26$
3) $2\text{DyI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$	-205,83 $\pm 3,31$	199,49 $\pm 0,76$	-191,59 $\pm 0,80$	-191,59 $\pm 0,80$	-199,66 $\pm 0,76$	-199,66 $\pm 0,76$

4.3.3.3 Interne Konsistenz und Reproduzierbarkeit im Vergleich mit Literaturdaten

Im Verlauf der Messungen an den verschiedenen Systemen wurden zu einigen Komponenten vielfach thermochemische Daten ausgewertet. Daten der Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen beispielsweise von DyI_3 stehen aus den Messungen an den Systemen InI-DyI_3 und TII-DyI_3 sowie aus den jeweiligen Kalibrierungen zur Verfügung. Anhand eines Vergleichs der ermittelten Daten aus den verschiedenen Systemen kann die interne Konsistenz des Massenspektrometers und die Reproduzierbarkeit der Werte bewertet werden. Tabelle 4.29 zeigt für NaI und DyI_3 eine Zusammenstellung der Daten aus den Messungen der verschiedenen Systeme und Kalibrierungen sowie Literaturdaten.

Tabelle 4.29: Reproduzierbarkeit und Vergleich der $\Delta_r H_{298}^\circ$ -Werte nach dem 2. und 3. Hauptsatz für NaI und DyI_3 mit Literaturdaten. Die Fehler sind Standardabweichungen.

$\Delta_r H_{298}^\circ$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$		System		mittlere Kalibrierungen	Literatur [Referenz]	Reaktionen		
NaI		NaI-InI	NaI-TII	6 Messungen	[4.19]			
1	2.HS	186,53 ±1,79	193,05 ±2,13	195,27 ±2,46	193,13 ±4,24	$\text{NaI(s)} \rightleftharpoons \text{NaI(g)}$		
	3.HS	193,93 ±0,45	196,04 ±0,86	-	199,40			
2	2.HS	212,84 ±1,84	221,53 ±3,31	214,23 ±7,99	227,00 ±2,02	$2\text{NaI(s)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$		
	3.HS	220,99 ±0,45	220,85 ±0,63	-	226,60			
3	2.HS	-160,31 ±1,94	-164,84 ±2,16	-159,22 ±5,28	-	$2\text{NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$		
	3.HS	-166,84 ±0,45	-171,09 ±1,05	-	-			
4	2.HS	271,8 ±5,39	271,38 ±6,29	267,1 ±16,64	279,13 ±3,39	$3\text{NaI(s)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_3(\text{g})$		
	3.HS	283,38 ±0,29	283,14 ±1,07	-	290,50			
5	2.HS	-287,52 ±0,69	-314,02 ±4,87	-289,96 ±15,03	-	$3\text{NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_3(\text{g})$		
	3.HS	-298,85 ±0,90	-304,93 ±1,4	-	-			
DyI ₃		InI-DyI ₃	TII-DyI ₃	4 Messungen	[4.24]	[4.25]	[4.31]	[4.37]
1	2.HS	279,35 ±2,76	268,18 ±3,10	268,63 ±4,61	274,30	292,00	286,12	290,37
	3.HS	277,99 ±0,90	275,83 ±1,47	-	278,20	-	269,66	252,71
2	2.HS	352,91 ±4,32	343,47 ±5,65	342,81 ±6,56	356,10	365,00	-	-
	3.HS	356,53 ±1,03	355,39 ±1,50	-	355,60	-	-	-
3	2.HS	-205,83 ±3,31	-193,14 ±2,19	-198,2 ±5,99	-192,60	-225,00	-	-
	3.HS	-199,49 ±0,76	-196,39 ±1,54	-	-200,80	-	-	-
1) $\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{DyI}_3(\text{g})$		2) $2\text{DyI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$		3) $2\text{DyI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$				

Die Werte dieser Arbeit weisen auch im Vergleich zu den Kalibriermessungen, die im Verlauf von zwei Jahren entstanden sind, eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die Reproduzierbarkeit der Daten ist nach den Methoden des 2. und 3. Hauptsatzes sehr hoch. Veränderungen am Massenspektrometer, wie Kathodenwechsel und Austausch des SEV, zeigen keinen Einfluss auf die Daten. Ebenso liegt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Hilpert [4.19] und Hilpert et. al. [4.24] vor. Die 2. Hauptsatzwerte von Kaposi et al. [4.25] und Hirayama et al. [4.31, 4.37] liegen etwas höher. Dagegen passen die Werte der 3. Hauptsatzauswertung nach Hirayama et al. [4.31] gut zu den Daten dieser Arbeit. In Abbildung 4.16 sind zusammenfassend die Sublimationsenthalpien (für alle Systeme Reaktion 1) der gemessenen Komponenten dargestellt. Im Überblick zeigt sich, dass in allen Systemmessungen und Kalibriermessungen sowie in den 2. und 3. Hauptsatzwerten eine gute Übereinstimmung und Reproduzierbarkeit der Werte vorliegen.

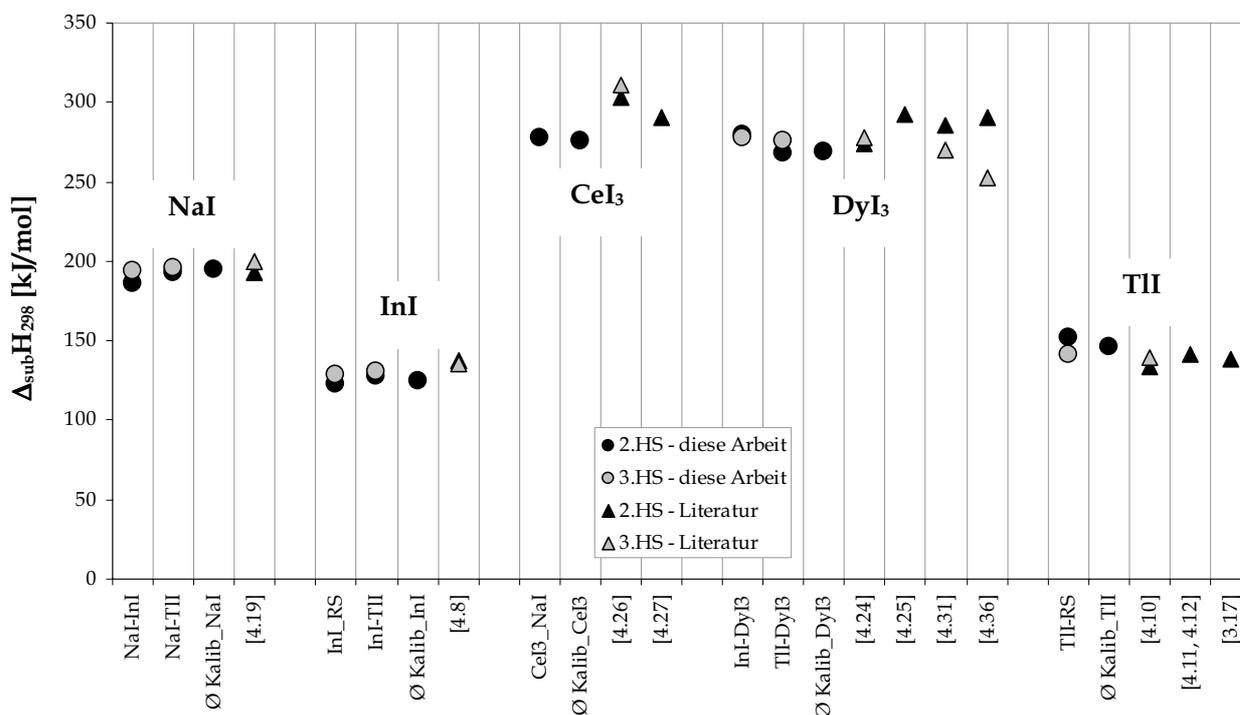


Abbildung 4.16: Vergleich der ΔH_{298} -Werte für die Sublimationsreaktion aller Komponenten. Es sind 2. und 3. Hauptsatz-Werte für Systemmessungen, mittlere Werte aller Kalibrierungen und Daten aus den angegebenen Referenzen dargestellt.

4.4 *Verdampfungsuntersuchungen an dem Redox-System Zn-NaI-CeI₃*

Für das Verständnis der Gasphasenchemie in der Hg-freien Metallhalogenid-Entladungslampe ist es von großer Bedeutung, die Wechselwirkungen von Zn mit den Metallhalogeniden zu kennen. Ziel der Untersuchungen an dem Redox-System Zn-NaI-CeI₃ ist die Aufklärung von Einflüssen der Hg-Ersatzstoffe Zn bzw. ZnI₂ auf die Gasphase über den Metallhalogenidschmelzen. Hierfür ist die Identifizierung der Gasphasenspezies von besonderem Interesse. Es sind bislang keine Untersuchungen zu dieser Fragestellung in der Literatur beschrieben. Parallel zu dieser Arbeit wurden in unserer Arbeitsgruppe Messungen zu Zn-ScI₃ und ZnI₂-ScI₃ durchgeführt [4.49]. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist die Bildung von Zn-haltigen Heterokomplexen sowie die Reduktion von Metallhalogeniden durch die Reaktion von Zn mit NaI oder CeI₃ zu ZnI₂ zu erwarten.

Bei den massenspektrometrischen Messungen wurden zunächst die quasibinären Teilsysteme Zn-NaI, Zn-CeI₃ und NaI-CeI₃ untersucht. Die Ergebnisse zum System NaI-CeI₃ werden in Kapitel 4.3.2.6 vorgestellt.

4.4.1 *Verdampfungsuntersuchungen an den quasibinären Systemen Zn-NaI und Zn-CeI₃*

Die Messungen an den Systemen Zn-NaI und Zn-CeI₃ wurden in Analogie zu den Heterokomplexmessungen (siehe Kap. 4.3.2) ausgeführt. Es wurde eine Wolfram-Doppelzelle mit einer Deckelöffnung von 0,3 mm verwendet. Das leichterflüchtige Zn wurde in der unteren Zelle konstant auf 623 K gehalten, so dass sich ein Partialdruck von ca. 1 Pa einstellte. Die Elektronenenergie betrug bei beiden Systemen 25,62 eV. Die Chemikalien wurden von der Fa. APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,999 % (Zn) bzw. 99,9 % (CeI₃) bezogen. NaI mit einer Reinheit von 99,5 % stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Nach der Aufnahme des gesamten Spektrums durch Übersichtsmessungen wurden die gefundenen Fragmente, wie in Tabelle 4.30 dargestellt, ihren neutralen Gasspezies zugeordnet.

Tabelle 4.30: Identifizierte Ionen im Massenspektrum über Zn-NaI und Zn-CeI₃

Reaktanden in der Knudsenzelle			
NaI(s) + Zn(g)		CeI ₃ (s) + Zn(g)	
Temperaturbereich			
644 K-842 K		838 K-1032 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum / Zugehörige Gasphasenspezies			
Na ⁺ , I ⁺ , NaI ⁺	NaI(g)	I ⁺ , Ce ⁺ , CeI ⁺ , CeI ₂ ⁺ , CeI ₃ ⁺	CeI ₃ (g)
Na ₂ ⁺ , Na ₂ I ⁺ , Na ₂ I ₂ ⁺	(NaI) ₂ (g)	I ₂ ⁺ , Ce ₂ I ₃ ⁺ , Ce ₂ I ₄ ⁺ , Ce ₂ I ₅ ⁺	(CeI ₃) ₂ (g)
Na ₃ I ₂ ⁺	(NaI) ₃ (g)		
Zn ⁺	Zn(g)	Zn ⁺	Zn(g)
-	-	Zn ⁺ , ZnI ⁺ , ZnI ₂ ⁺	ZnI ₂ (g)

Die Bildung eines Heterokomplexes der Form ZnNaI(g) bzw. ZnCeI₃(g) wurde nicht beobachtet. Im System Zn-NaI wurden keine weiteren Spezies, als die aus den Reinstoffmessungen bekannten, gefunden. Im System Zn-CeI₃ traten darüber hinaus die Fragmente ZnI⁺ und ZnI₂⁺ auf, die der Gasspezies ZnI₂(g) zugeordnet wurden. Nach der Zuordnung aller Fragmente zu den neutralen Gasphasenspezies wurden in beiden Systemen die Partialdrücke gemessen. Abbildung 4.17 zeigt die Drücke im System Zn-NaI im Vergleich mit den Partialdrücken aus der begleitenden NaI-Reinstoffmessung. Im System Zn-CeI₃ wurden drei unabhängige Messreihen ausgeführt und die thermodynamischen Daten für die Bildung des ZnI₂(g) sowie die Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen des CeI₃ bestimmt. In Abbildung 4.18 ist die Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke für das System Zn-CeI₃ dargestellt. Die thermodynamischen Daten sind Tabelle 4.31 zu entnehmen. Die Messungen wurden durch Verdampfungsmessungen von reinem CeI₃(s) und reinem Zn(s) kalibriert. Um den Fehler durch berechnete Ionisationsquerschnitte für ZnI₂ zu minimieren, wurde außerdem eine eigene Kalibrierung an reinem ZnI₂(s) durchgeführt. Die Kalibrierungen wurden mit Daten nach [3.14] für Zn und nach [4.50] für ZnI₂ durchgeführt.

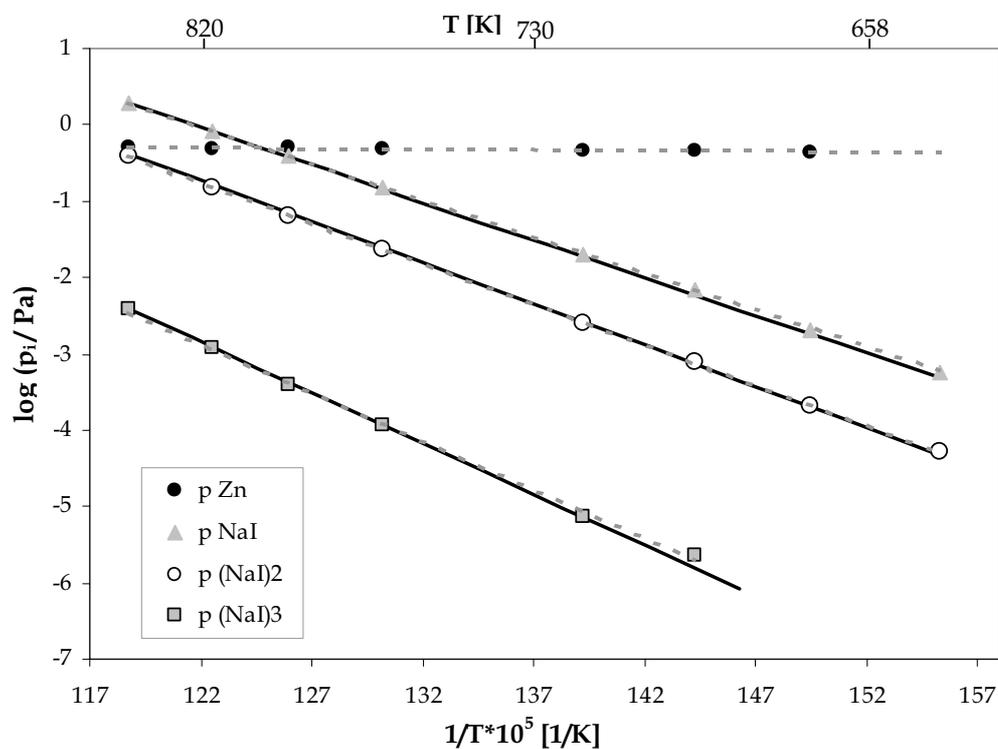


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über NaI(s) + Zn(g) bei einer unteren Zelltemperatur von 623 K. Gestrichelte Linien sind Ausgleichsgeraden der Messung. Durchgehende Linien sind die Partialdrücke aus der NaI-Kalibrierung

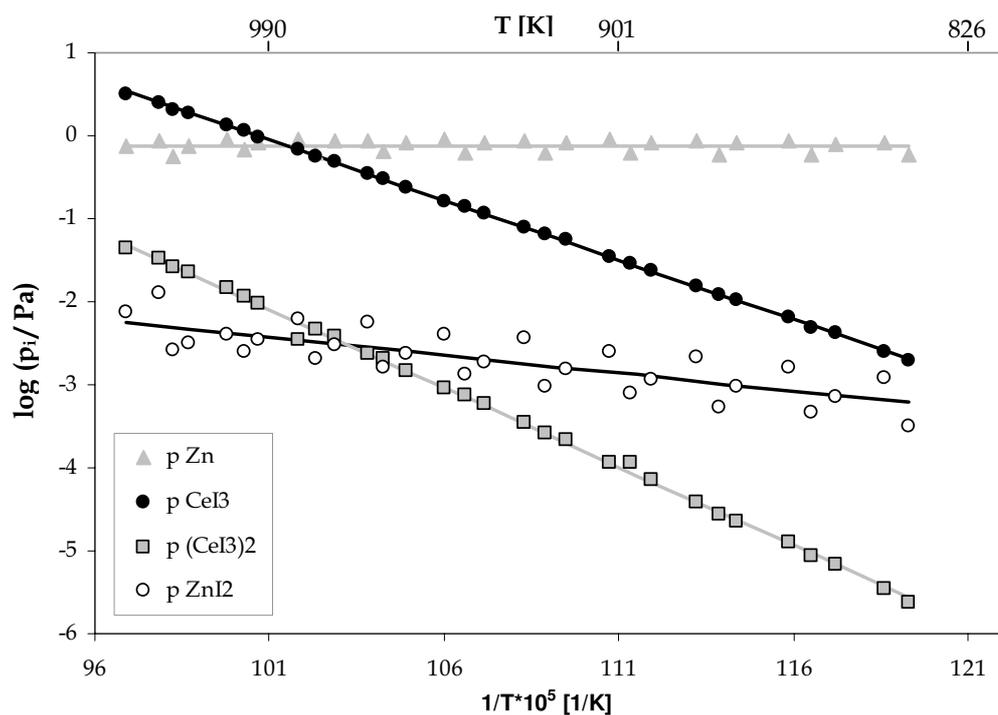


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über CeI₃(s) + Zn(g). Werte aus drei Messungen bei einer unteren Zelltemperatur von 623 K

Die Partialdruck-Werte von ZnI_2 aus den drei Messreihen streuen (siehe Abbildung 4.18), da sie sich aus der Gasphasenreaktion nach dem Massenwirkungsgesetz (Reaktion 4 und 5) ergeben. Leichte Unterschiede in den Vorgaben von Zn(g) aus der unteren Zelle können bereits größere Abweichungen im ZnI_2 -Partialdruck bewirken. Dieser Effekt hat auf die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_p keinen Einfluss, da sich der Partialdruck des Reaktionsproduktes $\text{ZnI}_2(\text{g})$, gemäß Massenwirkungsgesetz, nur in Abhängigkeit von dem Partialdruck des Reaktionseduktes Zn(g) verändert. Der K_p -Wert einer Reaktion ist bei einer gegebenen Temperatur konstant.

Tabelle 4.31: Thermodynamische Daten der Reaktionen über $\text{CeI}_3(\text{s}) + \text{Zn(g)}$. Mittelwerte aus drei Messungen mit Standardabweichung

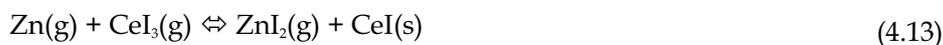
Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
1) $\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CeI}_3(\text{g})$	838-1022	-14414 ±55	9,506 ±0,055	931	1,07E-06
2) $2\text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	838-1032	-19045 ±136	12,156 ±0,147	935	6,02E-09
3) $2\text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	838-1032	9682 ±69	-6,748 ±0,071	935	4,08E+03
4) $2\text{CeI}_3(\text{g}) + 3\text{Zn(g)} \rightleftharpoons 3\text{ZnI}_2(\text{g}) + 2\text{Ce(s)}$	838-1018	16202 ±580	-13,205 ±0,388	921	1,99E+04
5) $3\text{CeI}_3(\text{s}) + 3\text{Zn(g)} \rightleftharpoons 3\text{ZnI}_2(\text{g}) + 2\text{Ce(s)}$	838-1018	-12621 ±629	5,801 ±0,478	921	1,46E-08

Reaktion	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS) $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS) $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$ $\frac{\text{J}}{\text{molK}}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$ $\frac{\text{J}}{\text{molK}}$
1)	276 ±1,05	106,48 ±0,58	292,13 ±1	309 ±0,07	182,01 ±1,06	209,56 ±1,01
2)	364,68 ±2,61	147,14 ±1,78	386,34 ±2,27	423,46 ±0,3	232,76 ±2,81	268,66 ±2,44
3)	-185,39 ±1,32	-64,62 ±0,94	-196,21 ±1,25	-194,67 ±0,12	-129,22 ±1,36	-148,64 ±1,27
4)	-310,24 ±11,1	-77,26 ±11,7	-314,31 ±11,01	-303,61 ±9,87	-252,85 ±7,43	-246,58 ±7,43
5)	241,67 ±12,05	139,33 ±8,91	269,21 ±12,36	314 ±10,12	111,08 ±9,15	62,95 ±9,17

Die großen Standardabweichungen der Werte von den Reaktionen 4) und 5) sind vermutlich auf Verunreinigungen der CeI_3 -Probe zurückzuführen. Im Massenspektrum wurden deutliche Signale von $\text{TbI}_3(\text{g})$ und $\text{DyI}_3(\text{g})$ nachgewiesen. Analog zu den Reaktionen 4) und 5) ist die Reduktion von TbI_3 und DyI_3 sehr wahrscheinlich, so dass ein Teil des $\text{ZnI}_2(\text{g})$ aus diesen Verbindungen stammen kann. Der Anteil solcher

Verunreinigungen nimmt mit zunehmender Heizzeit ab. Die Folge sind unterschiedlich starke Verunreinigungen in den verschiedenen Messreihen.

Die Bildung des ZnI_2 im System Zn-CeI₃ wurde für die Reduktion des CeI₃(g) zu metallischem Ce(s) ausgewertet. Dies erfolgte in Anlehnung an die Ergebnissen von Born und Niemann [4.51]. Sie fanden bei Lampenexperimenten in Quarzglas mit Zn/NaI/LnI₃ (Ln = Sc, Tm, Ho, Dy, Ce) überwiegend metallische Phasen. Möglich sind auch die Bildungen des mono- und bivalenten Ceriodides nach Gl. 4.12 und 4.13, die in [4.51] ebenfalls beschrieben sind:



Diese Spezies müssten allerdings in der Gasphase zu finden sein, da sie höhere Partialdrücke als CeI₃(s) haben [4.27]. Im Massenspektrum der Proben waren aus den Fragmentierungsmustern keine Hinweise auf Anteile von CeI(g) oder CeI₂(g) vorhanden. Ce(s) kann als metastabil betrachtet werden. Vermutlich reagiert es in der Knudsenzelle mit Spuren von Sauerstoff zu festem Cer-Oxid. Born und Niemann [4.51] beschreiben die bevorzugte Bildung von CeAl-Mischoxiden in Anwesenheit von Al₂O₃(s).

4.4.2 Verdampfungsuntersuchungen an der quasiternären Mischung Zn-NaI-CeI₃

Im Betrieb einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit Zink als Quecksilberersatz liegt eine heterogene Gasphase verschiedener Metallhalogenide und Zink vor. Um Wechselwirkungen des Zinks in der Gasphase zu studieren, wurde eine quasiternäre Mischung Zn-NaI-CeI₃ im Massenspektrometer untersucht.

Die Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen ausgeführt, wie die Messungen an den quasibinären Randsystemen. In die untere Zelle wurde reines Zink gegeben. In der oberen Zelle befand sich eine zuvor unter Schutzgasatmosphäre in Quarzglas erschmolzene NaI-CeI₃-Mischung mit einem molaren Verhältnis von 40:60. Nach dem Phasendiagramm (vgl. Abbildung 4.20) des Systems liegen bei der Messtemperatur von 762 K-912 K eine NaI-CeI₃-Schmelze und festes CeI₃ nebeneinander vor. Somit war diese

Zusammensetzung gut für die Messung geeignet, da die Aktivität des CeI₃ 1 beträgt, während der Partialdruck des NaI durch die Aktivitätserniedrigung in der Schmelze gering ist. Dies vergrößerte den Messbereich, der nach unten durch zu kleine CeI₃-Drücke und nach oben durch zu hohe NaI-Drücke begrenzt ist. In der quasiternären Übersichtsmessung wurden die Fragmente und Spezies gefunden, die in der zusammenfassenden Tabelle 4.32 dargestellt sind.

Tabelle 4.32: Identifizierte Ionen im Massenspektrum des quasiternären Systems Zn-NaI-CeI₃

Reaktanden in der Knudsenzelle	
CeI ₃ (s) + NaI/CeI ₃ (l) + Zn(g)	
Temperaturbereich	
762 K- 912 K	
Identifizierte Ionen im Massenspektrum	Zugehörige Gasphasenspezies
Na ⁺ , I ⁺ , NaI ⁺ Na ₂ ⁺ , Na ₂ I ⁺ , Na ₂ I ₂ ⁺ Na ₃ I ₂ ⁺	NaI(g) (NaI) ₂ (g) (NaI) ₃ (g)
I ⁺ , Ce ⁺ , CeI ⁺ , CeI ₂ ⁺ , CeI ₃ ⁺	CeI ₃ (g)
Na ⁺ , NaCeI ⁺ , NaCeI ₂ ⁺ , NaCeI ₃ ⁺ , NaCeI ₄ ⁺ Na ₂ CeI ₄ ⁺	NaCeI ₄ (g) Na ₂ CeI ₅ (g)
Zn ⁺	Zn(g)
Zn ⁺ , ZnI ⁺ , ZnI ₂ ⁺	ZnI ₂ (g)
ZnNaI ₂ ⁺	ZnNaI ₃ (g)

Im System Zn-NaI-CeI₃ wurde zusätzlich zu den Spezies, die aus den quasibinären Randsystemen bekannt waren, der Heterokomplex ZnNaI₃(g) identifiziert. Es wurde eine thermodynamische Messung zur Bestimmung der Druckverhältnisse in diesem System ausgeführt (Abbildung 4.19). Der Partialdruck von (NaI)₃(g) konnte nicht gemessen werden, da das Signal von dem ZnI₂⁺-Ion überlagert wurde.

Aus der Abbildung 4.19 ist zu erkennen, dass die Steigung des Partialdruckes von ZnI₂(g) zwischen der des Zn(g) und des CeI₃(g) liegt. Dies ergibt sich durch die Bildung des ZnI₂(g) aus diesen beiden Gasphasenspezies. Diese Bildungsreaktion ist bereits aus dem

System Zn-CeI₃ bekannt. Darüber hinaus kommt es im quasiternären System zur Entstehung des Heterokomplexes ZnNaI₃(g). Hierfür kann die Bildungsreaktion nach Gl. 4.14 formuliert werden.



Ein Heterokomplex der Form ZnCeI₅(g) entsteht nicht.

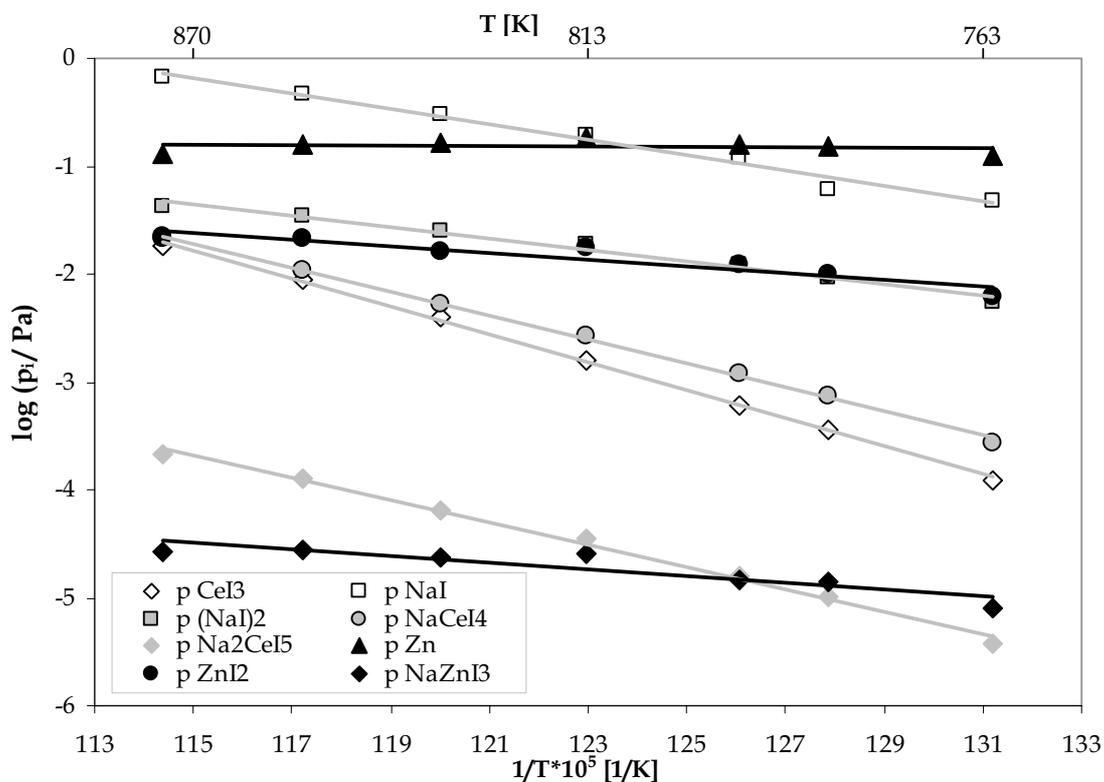


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke über CeI₃(s) + NaI/CeI₃(l) + Zn(g) bei einer unteren Zelltemperatur von 623 K

4.5 Bestimmung chemischer Aktivitäten im System NaI-CeI₃

Um eine korrekte und vollständige Berechnung der Gasphasenzusammensetzung eines komplexen Metallhalogenidsystems zu erhalten, müssen neben Verstärkungseffekten durch Heterokomplexbildung druckreduzierende Einflüsse durch die Bildung von Mischphasen berücksichtigt werden. Bei idealem Mischungsverhalten der Komponenten ergibt sich der Partialdruck aus dem Produkt des Molenbruchs der Komponente x_i und dem Partialdruck über dem Reinstoff p_i° (vgl. Kap. 3.1.5.2, Gl. 3.37). Die Abweichung vom realen Verhalten wird durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i beschrieben. Die Aktivität a_i beinhaltet nach Gl. 3.38 sowohl die Bildung einer idealen Mischphase als auch die Abweichung von der Idealität.

Die Daten der Heterokomplexbildung zusammen mit den Aktivitäten ermöglichen die Berechnung eines Gesamtverstärkungsfaktors. Somit können in Modellrechnungen reale Partialdrücke aller Spezies ermittelt werden (vgl. Kap. 6).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Aktivitäten der Komponenten NaI und CeI₃ in dem quasibinären Metallhalogenidsystem NaI-CeI₃ bestimmt. Hierzu wurden die massenspektrometrischen Methoden angewendet, die in Kap. 3.1.5.2 erläutert sind.

4.5.1 Literaturübersicht zu Aktivitätsbestimmungen mittels KEMS

Aktivitätsbestimmungen anhand von Partialdruckmessungen über Mischungen und über den reinen Substanzen werden häufig mittels KEMS durchgeführt. Besonders im Bereich von metallischen Legierungen liegen umfassende Erfahrungen vor. Einen Überblick bieten hier die Arbeiten von Neckel [3.25] und Hilpert [3.12]. Massenspektrometrische Messungen zur Aktivitätsbestimmung an Metallhalogenidsystemen wurden bereits mit gutem Erfolg durchgeführt [3.23, 3.24, 4.52, 4.53] und führten zur Entwicklung der in Kap. 3.1.5.2 dargelegten Methoden. Berkowitz und Chupka [3.23] führten massenspektrometrische Aktivitätsmessungen an den Salzsystemen LiF-BeF₂ und LiCl-FeCl₂ durch und entwickelten die Monomer-Dimer-Methode, die zu den verlässlichsten Verfahren zählt. Hilpert [4.52, 4.53] untersuchte die Systeme CsI-DyI₃ und NaBr-DyBr₃. Dabei verwendete er zur Auswertung alle einsetzbaren Verfahren, um eine maximale Vergleichbarkeit der Daten zu erzielen. Es wurden neben der direkten Bestimmung des Partialdruckquotienten p/p° die Monomer-Dimer-Methode, drei verschiedene heterogene Gleichgewichtsreaktionen sowie die Integrationsmethode angewandt. Außerdem bestimmte er mit Hilfe der ausgewerteten Aktivitäten die Phasentübergänge

der Systeme. Hilpert et al. [3.24] berechneten in dem System NaI-DyI₃ aus den ermittelten Aktivitäten Integrale Freie Exzess-Enthalpien. Sie erklären die negative Abweichung vom idealen Verhalten mit der Ausbildung von Assoziaten und der damit verbundenen Entstehung einer Nahordnung. Chrissanthopoulos et al. [4.54] führten Rechnungen zur Abschätzung von Mischungsenthalpien anhand von Relativen Kohäsiven Netzwerkenthalpien durch. Hierbei kamen sie für verschiedene quasibinäre Metallhalogenidsysteme auf stark negative Werte für die Mischungsenthalpien.

4.5.2 Methodik und Durchführung der Aktivitätsmessungen

Die Verdampfungsuntersuchungen zur Bestimmung der Aktivitäten im System NaI-CeI₃ erfolgten mit einer Einkammer-Knudsenzelle. Um die Messungen zur Bestimmung von Aktivitäten durchzuführen, wurden zuvor alle Spezies in der Gasphase identifiziert und thermodynamische Daten zur Sublimation, Dimerisierung und Heterokomplexbildung bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Kap. 4.3.2.6 dargestellt. Da für die Bestimmung der Aktivitäten eines Systems die genaue Zusammensetzung der Probe wichtig ist, sind Verschiebungen in der Zusammensetzung durch ungleiches Abdampfen der beiden Komponenten durch die Deckelöffnung unbedingt zu vermeiden. Deshalb wurden die Messungen mit der kleinsten verfügbaren Deckelöffnung von 0,1 mm durchgeführt, um das Verarmen der Probe an der leichter flüchtigen Komponente NaI zu minimieren. Des Weiteren müssen Aktivitätsmessungen sehr zügig vonstatten gehen, so dass nur wenige Messpunkte eingeplant werden können. Zur Kalibrierung des Massenspektrometers und zur Bestimmung des Partialdruckes über dem Reinstoff p_i° wurden begleitende Messungen mit reinem NaI(s) und CeI₃(s) durchgeführt. Während der gesamten Messreihe war eine Elektronenenergie von 25,62 eV eingestellt.

Um mit der KEMS Aktivitäten zu bestimmen, ist neben den Partialdrücken bzw. Intensitäten die genaue Zusammensetzung der festen und flüssigen Phasen in Abhängigkeit von der Messtemperatur und der Gesamtzusammensetzung der Probe notwendig. Um möglichst viele verwertbare Messungen zu erhalten, ist ein zuverlässiges Phasendiagramm des Systems von großem Nutzen. In der Literatur ist kein Phasendiagramm des Systems NaI-CeI₃ angegeben. Daher wurde das Phasendiagramm des Systems NaI-CeI₃ mit Hilfe der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) experimentell bestimmt.

Der Reinstoff CeI_3 wurde von der Firma APL Engineered Materials, Urbana, IL, USA, mit einer Reinheit von 99,9 % bezogen. NaI mit einer Reinheit von 99,5 % stammte von der Firma Merck, Darmstadt. Es wurden 13 Proben verschiedener Zusammensetzungen gemischt. Hierzu wurden die Reinstoffe in einem Handschuhkasten unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen. Die Gemische wurden im Mörser zerkleinert und homogenisiert. Eine Zusammenstellung aller Proben mit ihren genauen Zusammensetzungen ist in Tabelle 4.33 gegeben. Für die DTA-Messungen wurden die gleichen Proben verwendet, die auch in späteren KEMS-Messungen benutzt wurden. Sie wurden zuvor mit 800 mbar Ar-Druck in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Nach den DTA-Messungen wurden die Quarzglasampullen im Handschuhkasten geöffnet und die homogene, erstarrte Schmelze in eine Knudsenzelle überführt.

Tabelle 4.33: Zusammensetzung der Proben zur Aktivitätsbestimmung im System NaI- CeI_3 und für die DTA-Messung des Phasendiagramms

Zusammensetzung		Methode	
NaI	CeI_3	KEMS	DTA
0,000	1,000	x	x
0,100	0,900		x
0,201	0,799	x	x
0,300	0,700		x
0,320	0,680		x
0,351	0,649	x	x
0,400	0,600	x	x
0,496	0,504	x	x
0,496	0,504	x	
0,554	0,446	x	
0,601	0,399	x	x
0,700	0,300	x	x
0,800	0,200	x	x
0,898	0,102	x	x
1,000	0,000	x	x

4.5.3 Darstellung der Messergebnisse der Aktivitätsbestimmungen

Anhand des Phasendiagramms und der vorangegangenen Übersichtsmessungen wurde ein Temperaturbereich festgelegt, in dem eine Mischschmelze vorliegt und gleichzeitig die Partialdrücke für eine Messung ausreichend sind. Es wurden vier verschiedene Temperaturen ausgewählt, bei denen jede Zusammensetzung gemessen wurde. Mit Hilfe des Phasendiagramms konnte dann die Zuordnung zu der entsprechenden Schmelze erfolgen. Es wurden Messungen bei den Temperaturen 550 °C, 600 °C, 625 °C und 650 °C durchgeführt. Abbildung 4.20 zeigt das Phasendiagramm, in das alle Messungen mit ihrem Temperaturbereich eingetragen sind.

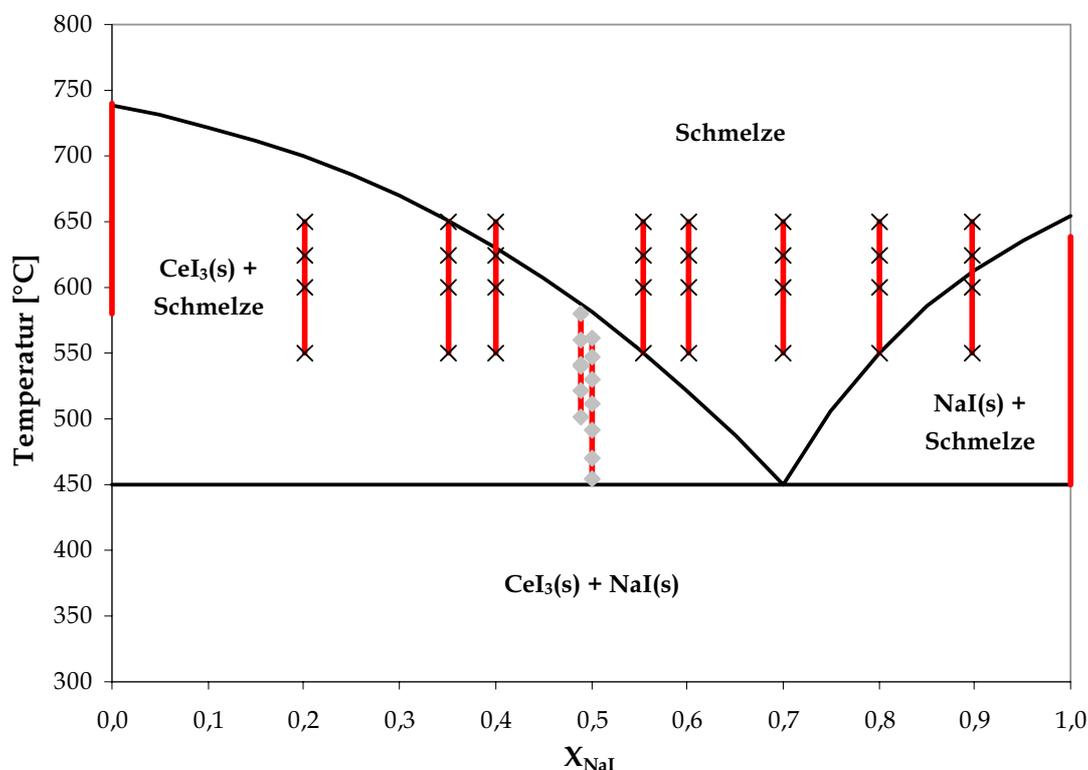


Abbildung 4.20: Phasendiagramm des Systems NaI-CeI₃ mit den Messbereichen aller Messungen zur Aktivitätsbestimmung

Aufgrund apparaturbedingter Vorgaben können KEMS-Messungen nur in einem bestimmten Druck- bzw. Temperaturbereich durchgeführt werden. Die Obergrenze ist durch das Verlassen der Knudsenbedingungen des $p(\text{NaI})$ gegeben. Bei einer Aktivität des $\text{NaI}(\text{s})$ von 1 liegt diese Temperatur bei 630 °C. Dies kennzeichnet das obere Ende der Reinstoffmessung von NaI. Die Temperaturbereiche der Reinstoffmessungen sind jeweils

am äußeren Rand zu erkennen. Dadurch, dass die Aktivität im System abgesenkt ist, konnten die Aktivitätsmessungen (Kreuze) bis 650 °C durchgeführt werden.

Anhand der Lage der Temperaturbereiche im Phasendiagramm ist zu erkennen, dass bei den Messungen nicht immer Aktivitäten bei der eingewogenen Zusammensetzung bestimmt werden konnten. Die Messung einiger Zusammensetzungen war nur im Zweiphasenraum durchführbar, d.h. bei Vorliegen einer festen Reinsubstanz und einer Schmelze. Bei einer gegebenen Temperatur entspricht die Schmelze der Zusammensetzung des Schnittpunktes der Temperatur mit der Liquiduslinie. Die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten sind folglich dieser Zusammensetzung zuzuordnen. Im Zweiphasenraum muss die Aktivität der fest vorliegenden Komponente 1 betragen. Damit wird aus Abbildung 4.20 ersichtlich, dass CeI_3 -Aktivitäten auf direktem Wege nur bis $X_{\text{NaI}} = 0,4$ bestimmt werden konnten. Bei Zusammensetzungen nahe der eutektischen Zusammensetzung liegen alle Punkte der Messreihen im Bereich einer Schmelze. Hier sind direkt die Aktivitäten des Gesamtsystems zu messen. Allerdings ist hier die Gefahr der Verarmung der Probe am leichter flüchtigen NaI am größten. Innerhalb der Zweiphasenräume wird die Zusammensetzung der Schmelze nur von der Temperatur bestimmt (Gibbs'sche Phasenregel). Die Massenbilanz wird hier über die Menge des gebildeten reinen Feststoffs ausgeglichen. In diesen Bereichen ist das Problem der NaI-Verarmung der Probe während der Messung weniger kritisch. Die Messungen 3 und 4, durch die Rauten dargestellt, wurden gezielt bis an die Nachweisgrenze im Cer-seitigen Zweiphasenraum (ZPR) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Aktivitäten wurden die Methoden, die in Kap. 3.1.5.2 beschrieben sind, angewendet. Das erste Verfahren (Methode 1), bei dem das Verhältnis der Partialdrücke über der Mischung und über dem Reinstoff p/p° gebildet wird, war nur für NaI anwendbar. Die Auswertung nach dieser Methode war für CeI_3 aufgrund des zu geringen Partialdruckes im System nicht durchführbar. Die Monomer-Dimer-Methode (Methode 2) ist ebenso nur für NaI zu verwenden, da aufgrund der geringen Intensität kein Dimer des Cer zu messen war. Die Aktivitäten von CeI_3 konnte auf direktem Weg anhand der heterogenen Reaktion



bestimmt werden (Methode 3), da Messungen im Zweiphasenraum sowie über reiner Schmelze möglich waren.

Die Aktivitäten der Komponenten eines Systems sind temperaturabhängig. Durch die Bestimmung der Aktivitäten einer Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen kann diese Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Aktivität $\ln(a)$ gegen die reziproke Temperatur ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Durch lineare Regression können somit Aktivitäten für jede Temperatur innerhalb des Messbereichs ermittelt werden. Abbildung 4.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit für die Messungen 3 und 4, die bei tieferen Temperaturen durchgeführt wurden, als die restlichen Messreihen. Anhand der Temperaturabhängigkeit von a_{NaI} konnte auch für diese Messungen der Wert bei den Vergleichstemperaturen 550 °C, 600 °C, 625 °C und 650 °C ermittelt werden.

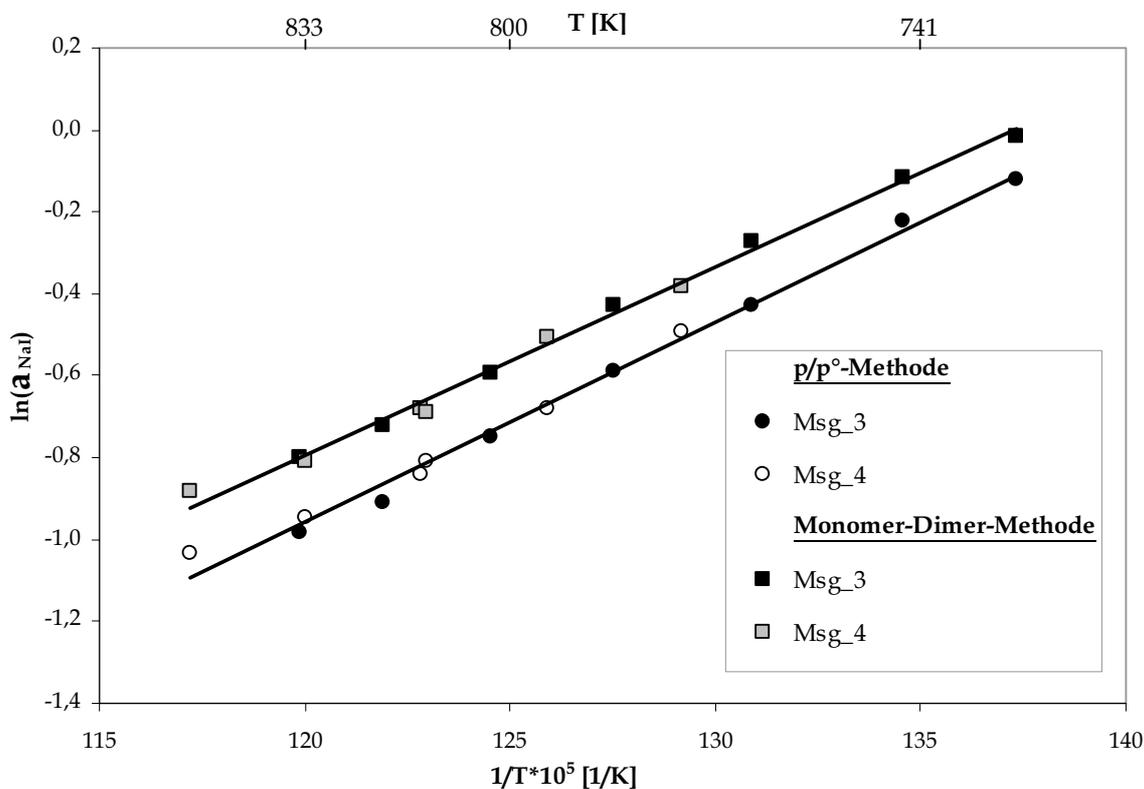


Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten von NaI bei $x_{\text{NaI}} = 0,496$ nach der p/p° -Methode und der Monomer-Dimer-Methode

In Abbildung 4.21 sind zwei Datenreihen dargestellt, die die Aktivitäten von NaI nach den beiden unterschiedlichen Methoden 1 und 2 zeigen. Es wird deutlich, dass trotz einer Abweichung beider Methoden die gleiche Steigung der Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. Abbildung 4.21 zeigt zwei voneinander unabhängige Messungen. Die gute Übereinstimmung innerhalb einer Methode demonstriert die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Für alle Messungen wurden, neben den direkten Werten für die vier Temperaturen, die Aktivitäten für diese Temperaturen aus den Temperaturabhängigkeiten für alle Methoden durchgeführt. Das heißt, für NaI wurden vier und für CeI_3 zwei Aktivitätswerte für jede Temperatur und Zusammensetzung ermittelt. Aus diesen Werten wurden gewichtete Mittelwerte bestimmt. Alle Einzelwerte und die ausgewählten Mittelwerte sind in Tabelle 4.34 und Tabelle 4.35 dargestellt.

Tabelle 4.34: Aktivitäten im System NaI– CeI_3

XNaI	Direkt / T - abhängig	a(NaI)								a(CeI_3)			
		Methode 1 / [°C]				Methode 2 / [°C]				Methode 3 / [°C]			
		550	600	625	650	550	600	625	650	550	600	625	650
0,90	D	1,03	0,98	0,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T-abh.	1,04	0,94	0,90	0,86	-	-	-	-	-	-	-	-
0,80	D	0,91	0,78	0,68	0,59	1,05	0,89	0,82	0,74	0,15	0,08	0,07	0,07
	T-abh.	0,94	0,75	0,68	0,62	1,06	0,89	0,81	0,75	0,13	0,09	0,08	0,06
0,70	D	0,79	0,65	0,57	0,49	0,75	0,63	0,57	0,53	0,43	0,29	0,24	0,21
	T-abh.	0,80	0,63	0,56	0,51	0,75	0,63	0,58	0,53	0,43	0,29	0,24	0,21
0,60	D	0,46	0,39	0,35	0,32	0,47	0,40	0,38	0,34	0,81	0,53	0,44	0,38
	T-abh.	0,46	0,38	0,35	0,33	0,47	0,40	0,37	0,34	0,81	0,54	0,45	0,37
0,55	D	0,41	0,33	0,32	0,28	0,46	0,39	0,37	0,33	1,07	0,70	0,60	0,50
	T-abh.	0,41	0,34	0,31	0,29	0,47	0,39	0,36	0,34	1,07	0,71	0,59	0,50
0,50	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	T-abh.	0,41	0,29	0,25	0,22	0,48	0,35	0,30	0,26	1,02	1,06	1,07	1,09
0,40	D	0,42	0,25	0,19	0,17	0,42	0,26	0,19	0,16	1,01	0,98	0,98	0,88
	T-abh.	0,42	0,25	0,20	0,16	0,42	0,25	0,20	0,16	-	-	0,98	0,88
0,35	D	0,46	0,27	0,20	0,14	0,42	0,25	0,19	0,14	1,14	1,09	1,08	1,08
	T-abh.	0,48	0,26	0,19	0,15	0,43	0,24	0,19	0,15	1,14	1,10	1,08	1,07
0,20	D	0,44	0,26	0,19	-	0,44	0,27	0,20	-	1,15	1,11	1,12	0,99
	T-abh.	0,44	0,25	0,19	0,15	0,49	0,21	0,15	0,10	-	1,14	1,07	1,01

Tabelle 4.35: Mittelwerte der Aktivitäten im System NaI-CeI₃ mit Standardabweichung aus vier Werten (NaI) bzw. zwei Werten (CeI₃)

X _{NaI}	a(NaI) / [°C]				a(CeI ₃) / [°C]			
	550	600	625	650	550	600	625	650
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,90	1,03 ±0,01	0,96 ±0,03	0,89 ±0,02	0,86	-	-	-	-
0,80	0,99 ±0,08	0,83 ±0,07	0,75 ±0,08	0,67 ±0,08	0,14 ±0,01	0,09 ±0,00	0,07 ±0,00	0,07 ±0,01
0,70	0,77 ±0,02	0,64 ±0,01	0,57 ±0,01	0,52 ±0,02	0,43 ±0,00	0,29 ±0,00	0,24 ±0,00	0,21 ±0,00
0,60	0,47 ±0,01	0,39 ±0,01	0,36 ±0,01	0,33 ±0,01	0,81 ±0,00	0,53 ±0,01	0,45 ±0,00	0,38 ±0,00
0,55	0,44 ±0,03	0,37 ±0,03	0,34 ±0,03	0,31 ±0,03	1,07 ±0,00	0,70 ±0,01	0,60 ±0,00	0,50 ±0,00
0,50	0,45 ±0,05	0,32 ±0,04	0,28 ±0,04	0,24 ±0,03	1,02	1,06	1,07	1,09
0,40	0,42 ±0,00	0,26 ±0,00	0,20 ±0,00	0,16 ±0,00	1,01	0,98	0,98 ±0,00	0,88 ±0,00
0,35	0,45 ±0,03	0,26 ±0,01	0,19 ±0,00	0,14 ±0,00	1,14 ±0,00	1,09 ±0,01	1,08 ±0,00	1,07 ±0,01
0,20	0,45 ±0,02	0,25 ±0,02	0,18 ±0,02	0,13 ±0,03	1,15	1,12 ±0,02	1,09 ±0,03	1,00 ±0,02
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Die ausgewählten, gemittelten Werte wurden für die grafische Darstellung in Abbildung 4.22 verwendet. Es ist der Aktivitätsverlauf für jede Temperatur in Abhängigkeit von der Lage der Phasengrenzen bei den entsprechenden Temperaturen dargestellt. Die Phasengrenzen ergeben sich aus den Schnittpunkten der Liquiduslinie mit den Isothermen bei 550 °C, 600 °C, 625 °C und 650 °C im Phasendiagramm. Nur in dem Bereich zwischen beiden Phasengrenzen sind Aktivitätserniedrigungen bei beiden Komponenten wirksam, da links und rechts der Phasengrenzen in den Zweiphasenräumen reines, festes CeI₃ bzw. NaI vorliegt. Daher nimmt die entsprechende Komponente an den Phasengrenzen die Aktivität 1 an. Für die zweite Komponente gilt, dass sich ihre Aktivität im Zweiphasenraum nicht mehr ändert, da die Schmelzzusammensetzung konstant bleibt. Wenn das System die Zusammensetzung X_{NaI} = 1 bzw. 0 erreicht, ist keine Schmelze mehr stabil. Der Wert der Aktivität fällt an diesem Punkt auf null. Dies ist hier durch das steile Abfallen der Kurven kurz vor Erreichen der Diagrammränder verdeutlicht. In dem Bereich, in dem nur eine Schmelze

existiert, zeigt sich, wie die Aktivitäten kontinuierlich mit der Zunahme des Molenbruchs steigen bzw. abnehmen.

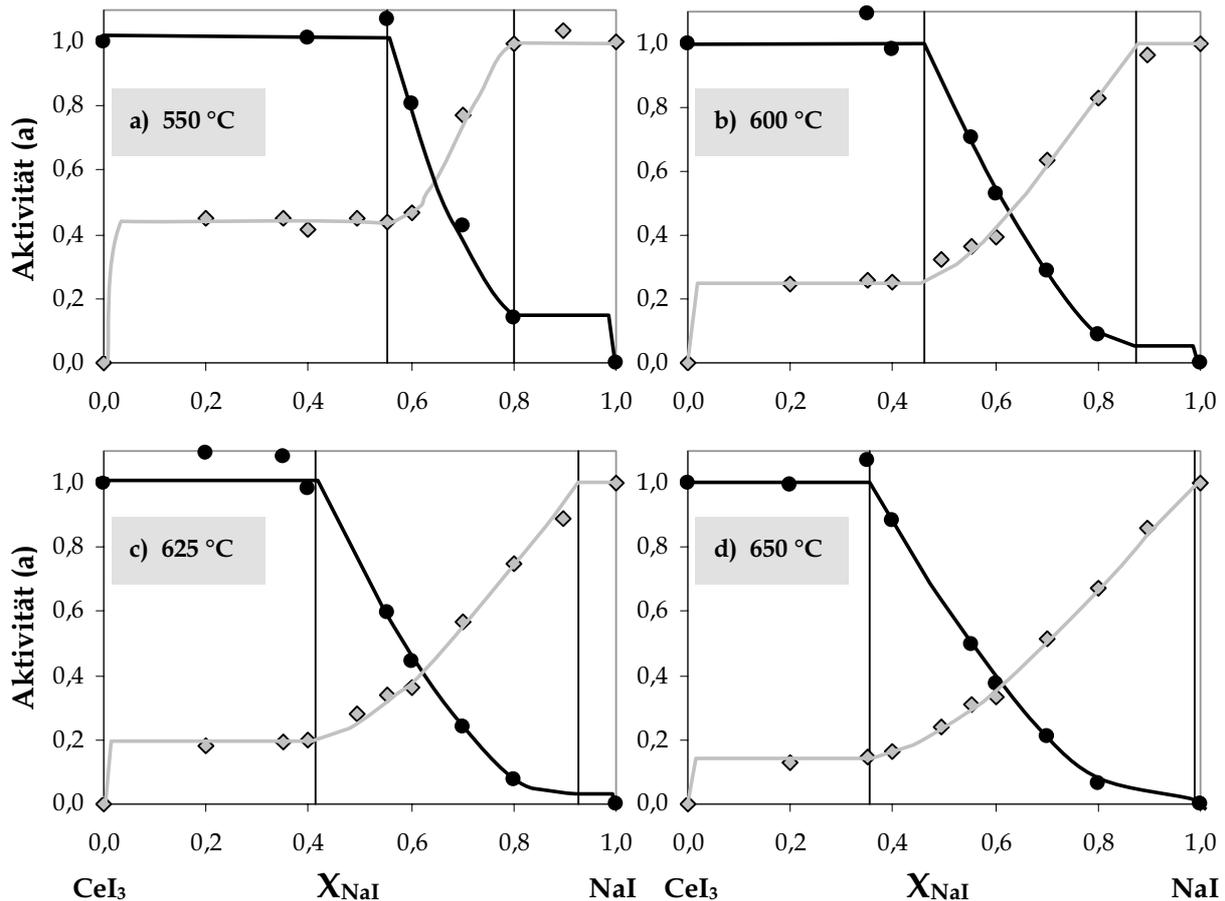


Abbildung 4.22: Aktivitäten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur
a) 550 °C, b) 600 °C, c) 625 °C, d) 650 °C

Es ist auffällig, dass die Werte für a_{CeI_3} häufig über dem Wert 1 liegen. Ferner sind Abweichungen bis zu 20 %, meistens jedoch <10 %, zu beobachten. Dagegen sind die Abweichungen bei a_{NaI} mit <4 % sehr klein. Die großen Abweichungen bei der CeI_3 -Komponente begründen sich in den geringen Messintensitäten der CeI_3 -Spezies.

4.5.3.1 Bestimmung der Aktivitäten des Gesamtsystems

Wie Abbildung 4.22 zeigt, sind für den gesamten Temperaturbereich, in dem Messungen möglich waren, stets mehrere Phasenübergänge von $X_{\text{NaI}} = 0-1$ eingeschlossen. An jedem Phasenübergang findet eine Veränderung der Schmelzzusammensetzung statt. Das bedeutet, dass die Schmelze nicht die eingewogene Ausgangszusammensetzung hat.

Damit sind die Aktivitäten nicht repräsentativ für die Gesamtzusammensetzung der eingewogenen Proben. Ziel ist es die Aktivitäten für eine einzige, sich kontinuierlich verändernde Schmelze, die der Gesamtzusammensetzung entspricht, zu erhalten. Um eine durchgehende Darstellung der Aktivitäten zu erzielen, müssen die Werte für eine Temperatur oberhalb der Liquidus-Kurve des Gesamtsystems berechnet werden. Hierzu kann man sich die im letzten Kapitel vorgestellte Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten zunutze machen. Durch lineare Extrapolation der Funktion von $\ln(a_{\text{NaI}})$ über der reziproken Temperatur wurde für jede Zusammensetzung ein erster Näherungswert über der höchsten Liquidus-Temperatur errechnet. Dafür wurde eine Temperatur von 750 °C gewählt. Da die Spanne zwischen 750 °C und dem Messbereich gering ist, kann der Fehler einer solchen Extrapolation als unbedeutend angesehen werden.

Mit den a_{NaI} -Werten für 750 °C wurde eine Gibbs-Duhem-Integration (Gl. 3.46) nach dem in Kap. 3.1.5.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt um die Aktivitäten für CeI_3 auf diesem Wege zu berechnen. Hierzu wurde eine Ausgleichsfunktion der a_{NaI} -Kurve bei 750 °C bestimmt, um die Aktivitäten von NaI für beliebige Zusammensetzungen zu erhalten. Die Berechnung des Integrals erfolgte durch eine numerische Integration von $X_{\text{NaI}}/1-X_{\text{NaI}}$ gegen $\ln(a_{\text{NaI}})$ unter Anwendung der Sehnentrapezregel.

Tabelle 4.36 fasst die Ergebnisse der Extrapolation auf 750 °C und der Integrationsmethode zusammen.

Tabelle 4.36: Zusammenfassung der Aktivitäten nach der Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit und nach der Gibbs-Duhem-Integration

Extrapolation auf 750 °C			Gibbs-Duhem-Integration		
X_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}	X_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}
1,000	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00
0,898	0,74	-	0,81	0,54	0,02
0,800	0,50	0,03	0,64	0,29	0,13
0,700	0,38	0,11	0,50	0,16	0,31
0,601	0,26	0,2	0,38	0,09	0,50
0,554	0,24	0,27	0,27	0,05	0,68
0,496	0,15	1,16	0,18	0,03	0,82
0,400	0,08	0,6	0,10	0,01	0,90
0,351	0,06	1,02	0,05	0,01	0,95
0,201	0,05	0,82	0,02	0,00	0,97
0,000	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00

Die Darstellung der nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Werte bei 750 °C ist in Abbildung 4.23 gegeben. Die extrapolierten Aktivitäten sind als Punkte dargestellt und die Werte nach der Integrationsmethode und der Ausgleichsfunktion für NaI als Linien.

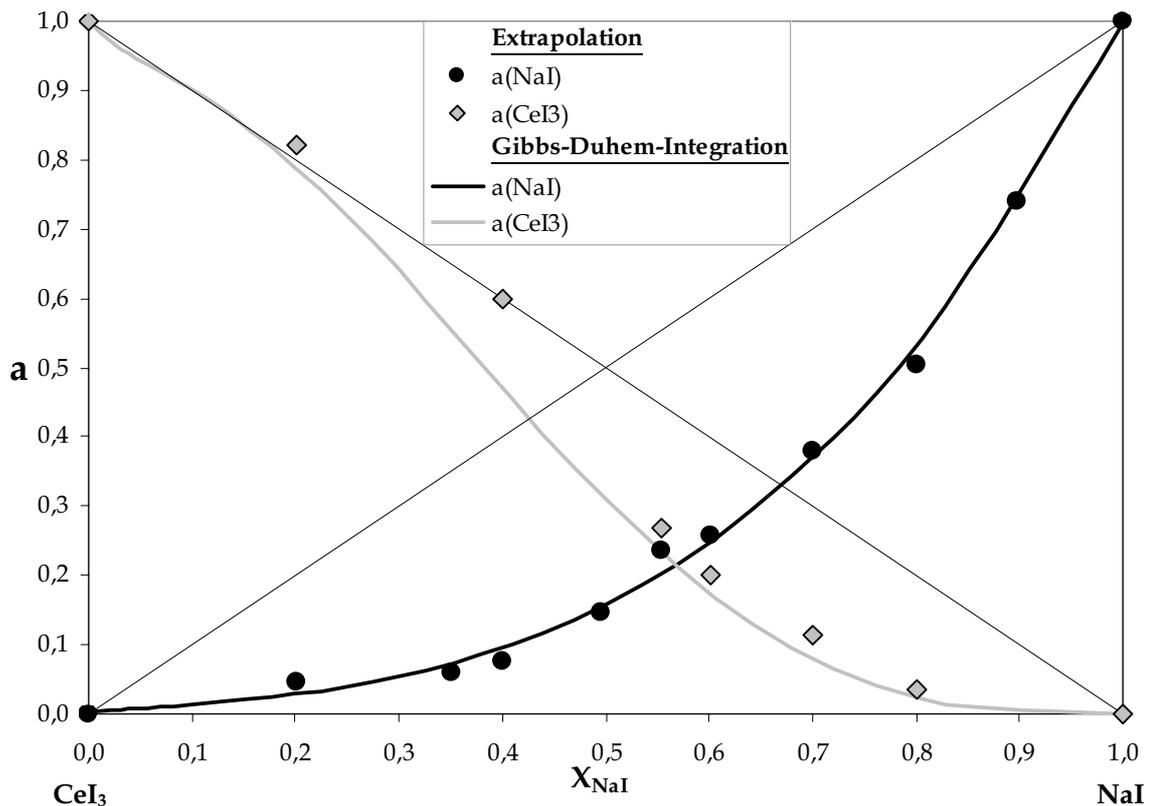


Abbildung 4.23: Aktivitäten im System NaI-CeI₃ bei 750 °C; die Aktivitäten korrespondieren direkt mit den Zusammensetzungen, da nur eine kontinuierlich veränderliche Schmelze vorliegt

In der Darstellung sind die Linien für die ideale Mischbarkeit nach dem Raoult'schen Gesetz eingezeichnet. Die Aktivitäten im System NaI-CeI₃ weichen stark von dem idealen Verlauf ab. Während die nach der Integrationsmethode bestimmten Werte bei CeI₃-reichen Zusammensetzungen zunächst dem Raoult'schen Gesetz folgen, fallen die NaI-Werte direkt ab.

Es ist deutlich, dass die direkt bestimmten CeI₃-Werte höher liegen, als die mittels Gibbs-Duhem-Integration bestimmten. Dabei zeichnen sie jedoch den gleichen Verlauf nach. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel auf S. 105 gezeigt wurde, sind die CeI₃-Werte generell zu hoch. Im Zweiphasenraum wurden für CeI₃ häufig Aktivitäten bestimmt, die bei 1,1-1,2 lagen, wo sie per Definition den Wert 1 haben müssten. Die Werte auf der CeI₃-reichen Seite konnten nur anhand der Temperaturabhängigkeit bestimmt werden,

so dass keine Kontrolle der Extrapolation möglich war. Die Werte für NaI zeigen weit weniger Streuung und sind anhand mehrerer Auswertungsmethoden als sicherer anzusehen. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse für CeI₃ nach der Integrationsmethode als verlässlicher betrachtet, als die direkt bestimmten.

4.5.3.2 Bestimmung der Integralen Freien Exzess-Enthalpie

Mit den Aktivitäten bei 750 °C wurde die Integrale Freie Exzess-Enthalpie nach Gl. 3.47 (Kap. 3.1.5.2) bestimmt. In der speziellen Form für NaI-CeI₃ ergibt sie sich zu:

$$G_m^E = RT[x_{NaI} \ln \gamma_{NaI} + (1 - x_{CeI_3}) \ln \gamma_{CeI_3}] \quad (4.16)$$

Hierfür wurden unter Anwendung von Gl. 3.39 die Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnet. Gleiche Intervalle für jeden X_{NaI} -Wert ergaben sich aus den Ausgleichspolynomen der beiden Aktivitätskurven von a_{NaI} und a_{CeI_3} . Die Polynome sowie die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 4.37 zusammengefasst und in Abbildung 4.24 dargestellt.

Tabelle 4.37: Ausgleichspolynome für a_{NaI} bzw. a_{CeI_3} gegen x_{NaI} bei 750 °C und daraus berechnete Werte von a_i , γ_i und G_m^E

Polynome		a	b	c	d	e	f
a(NaI)	$Y = ax^3+bx^2+cx+d$	0,9786	-0,1048	0,1201	0,0022	-	-
a(CeI₃)	$Y = ax^5+bx^4+cx^3+dx^2+ex+f$	-5,7176	12,4550	-6,9431	0,0657	-0,8495	0,9893

X_{NaI}	a_{NaI}	a_{CeI_3}	γ_{NaI}	γ_{CeI_3}	G_m^E [kJ/mol]
0,00	0,000	1,000	1,000	1,000	0,00
0,10	0,014	0,899	0,142	0,999	-1,67
0,20	0,030	0,785	0,149	0,981	-3,37
0,30	0,055	0,640	0,184	0,914	-4,85
0,40	0,096	0,476	0,240	0,793	-6,03
0,50	0,158	0,313	0,317	0,626	-6,88
0,60	0,248	0,173	0,413	0,433	-7,36
0,70	0,371	0,075	0,530	0,249	-7,33
0,80	0,532	0,025	0,665	0,125	-6,32
0,90	0,739	0,012	0,821	0,120	-3,31
1,00	1,000	0,000	1,000	1,000	0,00

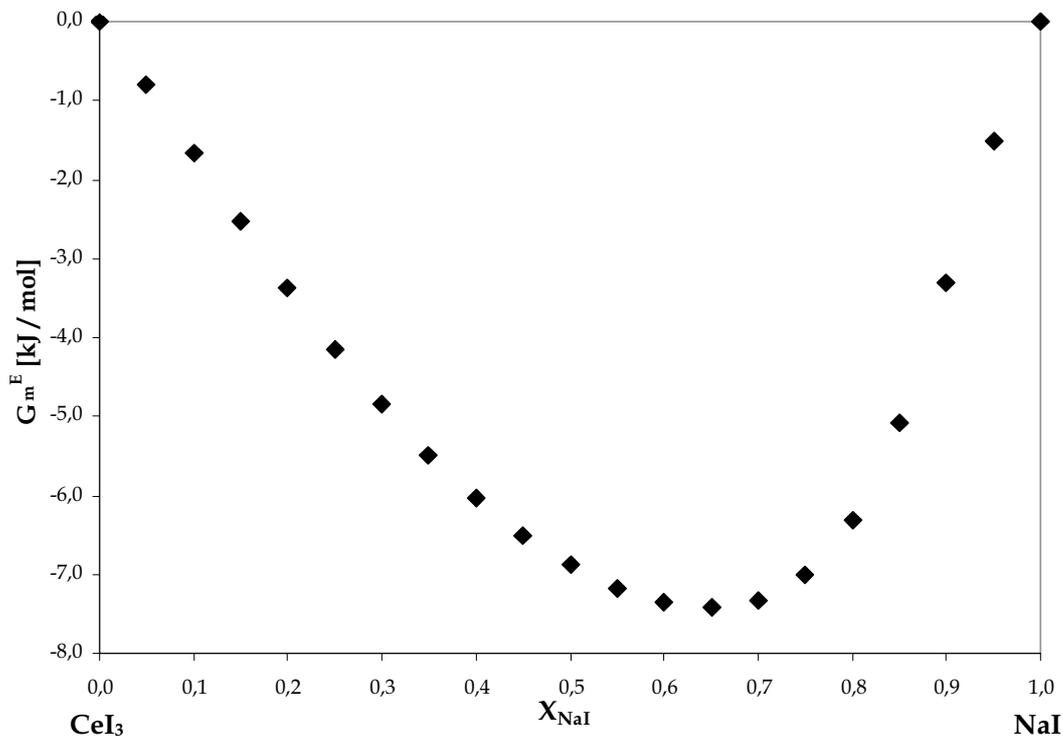


Abbildung 4.24: Integrale Freie Exzess-Enthalpie G_m^E im System NaI-CeI₃

Die Darstellung der Integralen Freien Exzess-Enthalpie zeigt eine große negative Abweichung von den Werte nach dem Raoult'schen Gesetz, die bei null liegen würden. Es ist ein breites Minimum zwischen X_{NaI} -Werten von 0,65 und 0,70 ausgebildet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den DTA-Messungen, die das Phasendiagramm mit einem Eutektikum bei 0,7 ergaben.

4.5.4 Diskussion der Messergebnisse im Vergleich mit Untersuchungen an verwandten Systemen

Im Folgenden werden die erhaltenen Daten des Systems NaI-CeI₃ mit denen der verwandten Systeme CsI-DyI₃ und NaI-DyI₃ verglichen. Hilpert [4.52] bestimmte im System CsI-DyI₃ nach den gleichen Methoden Aktivitäten und berechnete die Integrale Freie Exzess-Enthalpie für 953 K. Hilpert et al. [4.24] ermittelten Aktivitäten und Integrale Freie Exzess-Enthalpien in dem System NaI-DyI₃ bei 1000 K. Abbildung 4.25 zeigt die Kurven von G_m^E . Es ist zu beachten, dass die Werte der Ref. [4.24] und [4.52] bei ihren jeweiligen Messtemperaturen ermittelt wurden. Dadurch sind die absoluten G_m^E -Werte nicht direkt miteinander zu vergleichen, da sie temperaturabhängig sind.

Es wird jedoch deutlich, dass in allen drei Systemen, in Übereinstimmung mit den Phasendiagrammen, die Minima und damit die Eutektika bei einem X_{CsI} von 0,7 bzw. X_{NaI} von 0,75 liegen. Die drei ähnlichen Systeme haben eine stark negative Abweichung von der idealen Mischbarkeit gemeinsam.

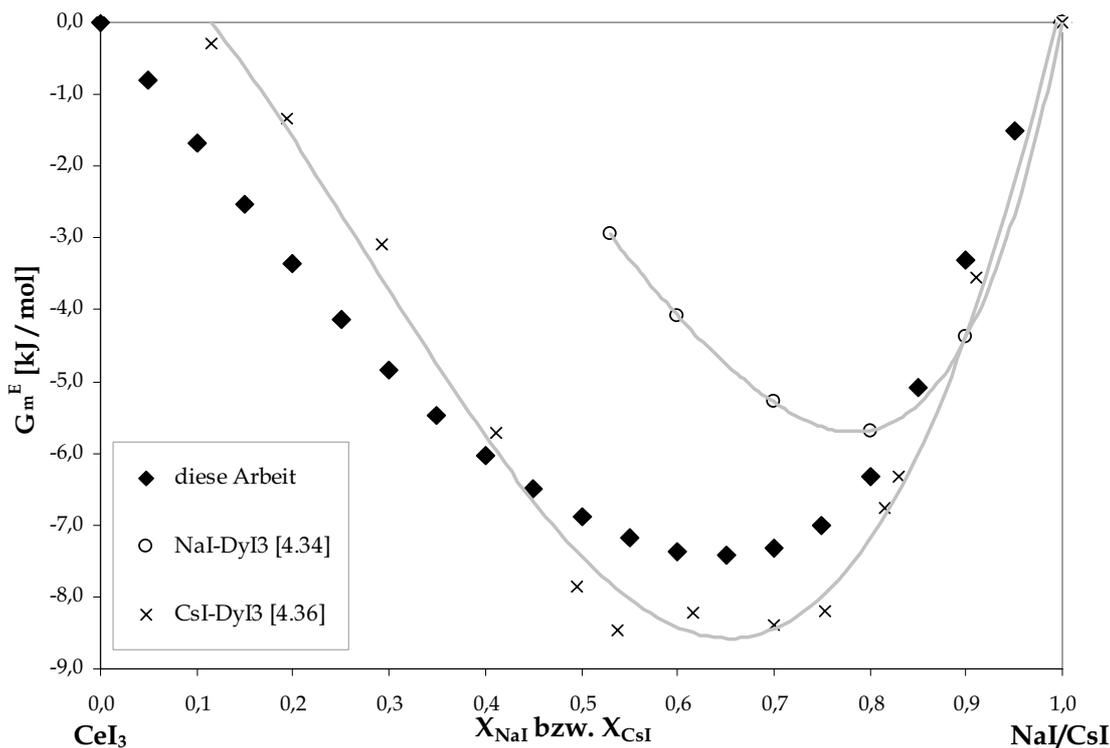


Abbildung 4.25: Vergleich der G_m^E -Kurven in den drei verwandten Systemen NaI-CeI₃ ($T = 1023$ K), NaI-DyI₃ (1000 K) und CsI-DyI₃ (953 K)

Hilpert et al. [4.24] erklären die negative Abweichung vom idealen Verhalten mit der Ausbildung einer Nahordnung in der Schmelze des Systems NaI-DyI₃. Hiernach liegen $[\text{DyI}_6]^{3-}$ -Komplexe in oktaedrischer Koordination vor, die von je drei Na^+ -Ionen umgeben sind. Ähnliche Komplexmoleküle, z.B. $[\text{LaCl}_6]^{3-}$ wurden in anderen Alkalimetall-Seltenerdhalogenid-Mischungen Raman-spektroskopisch nachgewiesen [4.55]. Diese Interpretation kann aufgrund des generell sehr ähnlichen Verhaltens der Seltenerd-elemente in Alkalimetall-Seltenelement-Systemen auf das System NaI-CeI₃ übertragen werden. Es waren, wegen des sehr stabilen Heterokomplexes $\text{NaCeI}_4(\text{g})$ (vgl. Kap. 6), niedrige Aktivitäten bzw. stark negative Werte für G_m^E zu erwarten. Hilpert [4.56] weist darauf hin, dass hohe Stabilitäten der Heterokomplexe auch für starke Bindungen in der kondensierten Phase sprechen.

5 Korrosionsuntersuchungen an Polykristallinem Aluminiumoxid

Um die Korrosionsmechanismen (vgl. Kap. 3.2.1) im Detail untersuchen zu können, wurden Auslagerungsversuche, wie in Kap. 3.2.2 beschrieben wird, durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden für die Serien Zn/ZnI₂-ZnO und Zn/ZnI₂-ZnO mit Metallhalogeniden vorgestellt.

5.1 Ergebnisse der Versuchsreihe Zn/ZnI₂-ZnO

5.1.1 Ergebnisdarstellung der REM-Auswertungen der Zn/ZnI₂-ZnO-Serie

Nachdem die Proben ausgelaugt waren, wurden die Oberflächenuntersuchungen durchgeführt. Bereits bei der Betrachtung mit dem bloßen Auge war bei allen Proben zu erkennen, dass die Schmelze auf der kalten Seite lag und teilweise an der kalten Wand nach oben gekrochen war. Es wurden insgesamt 32 Proben dieser Serie ausgelagert, je 16 isotherme und 16 im thermischen Gradienten. Es wurden Befüllungen von reinem Zn, ZnI₂ und ZnO, von Zn/ZnI₂-Mischungen (10:1, 1:1) sowie von Zn/ZnI₂/ZnO-Mischungen vorgenommen. Alle Zusammensetzungen dieser Serie wurden zweimal unabhängig ausgelagert. Die beiden jeweiligen Proben führten stets zu übereinstimmenden Ergebnissen. Die Auslagerungspläne können den Anhangtabellen V.1 und V.2 entnommen werden.

Im Folgenden wird anhand von REM-Aufnahmen eine Charakterisierung des Korrosionsangriffs für die verschiedenen Schmelzzusammensetzungen vorgenommen.

1) Blindproben:

Begleitend zu den Versuchen wurden Blindproben ohne Befüllung ausgelagert. Das Erscheinungsbild der nicht korrodierten Oberfläche zeigt Abbildung 5.1. Die Blindproben haben eine regelmäßige Oberfläche, die ein geringes Relief zeigt. Es sind häufig thermische Ätzungen zu beobachten (rechtes Bild).

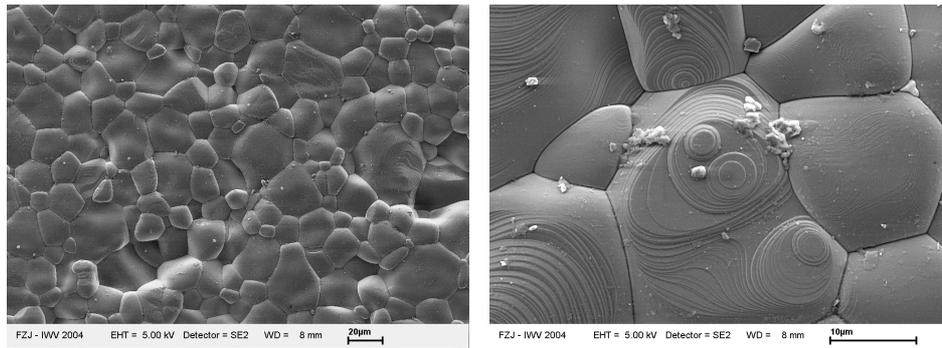


Abbildung 5.1: Erscheinungsbild der Oberfläche bei Blindproben nach 500 h Auslagerung

2) Zn und ZnI₂ ohne kondensierte Phase

Die Proben mit reinem Zn und ZnI₂ in niedriger Dosierung, so dass keine kondensierte Phase vorlag, zeigen keine Korrosionserscheinungen. In Abbildung 5.2 sind Aufnahmen aus verschiedenen Temperaturbereichen von Gradientenproben gezeigt. Die Pfeile geben die jeweilige Position an. Die Struktur des heißen Bereichs ist ähnlich wie die des kalten, gegenüber den Blindproben unverändert. An einigen Stellen ist eine Akkumulation von Sinterzusätzen zu erkennen (Bild, mitte).

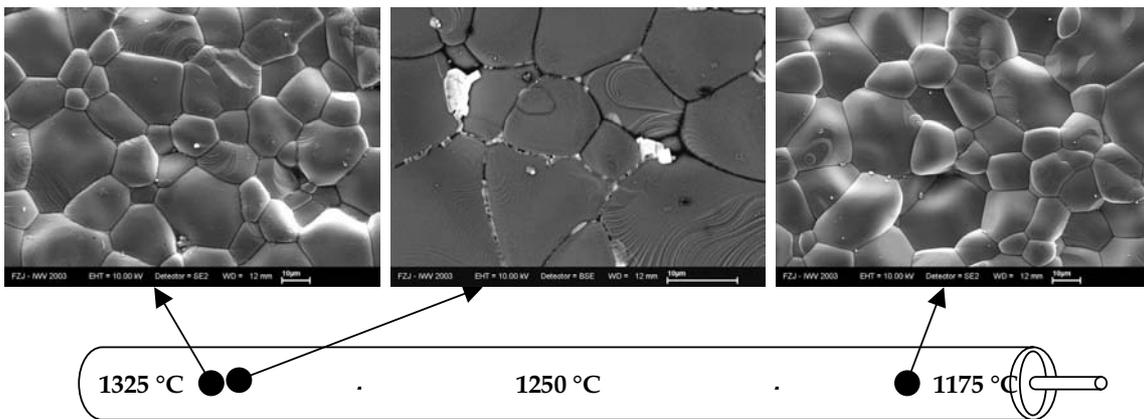


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen: Proben mit reinem Zn und ZnI₂ ohne kondensierte Phase

3) Reines Zink, mit kondensierter Phase

Die Proben mit reinem Zink in einer hohen Dosierung, so dass eine Schmelze vorlag, lassen ebenfalls keine Korrosion erkennen. Es kam jedoch zur vereinzelt Bildung von ZnAl-Phasen, bevorzugt auf den Kornmitten in heißen Bereichen (Abbildung 5.3, linkes Bild). Diese Phasen sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen mit Sauerstoff zurückzuführen (vgl. Proben mit ZnO).

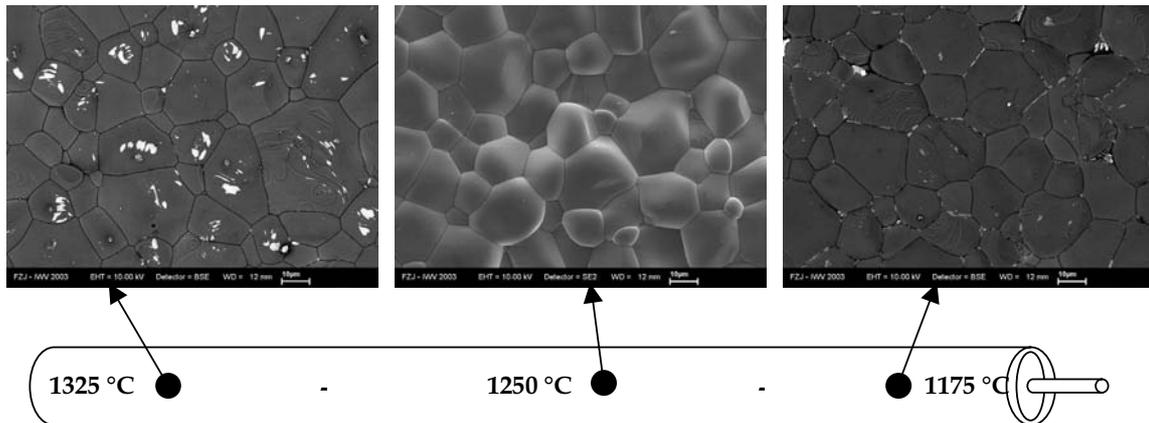


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen: Proben mit reinem Zink, mit kondensierter Phase

4) Zn/ZnI₂ im Verhältnis 10:1, mit kondensierter Phase

Die Mischungen von Zn/ZnI₂ im Verhältnis 10:1 zeigen in den REM-Bildern eine Korrosion im kalten Bereich. Das rechte Bild in Abbildung 5.4 lässt erkennen, dass die Körner abgeschliffen sind. Im Überblick ist ein deutlich flacheres Relief in diesem Bereich

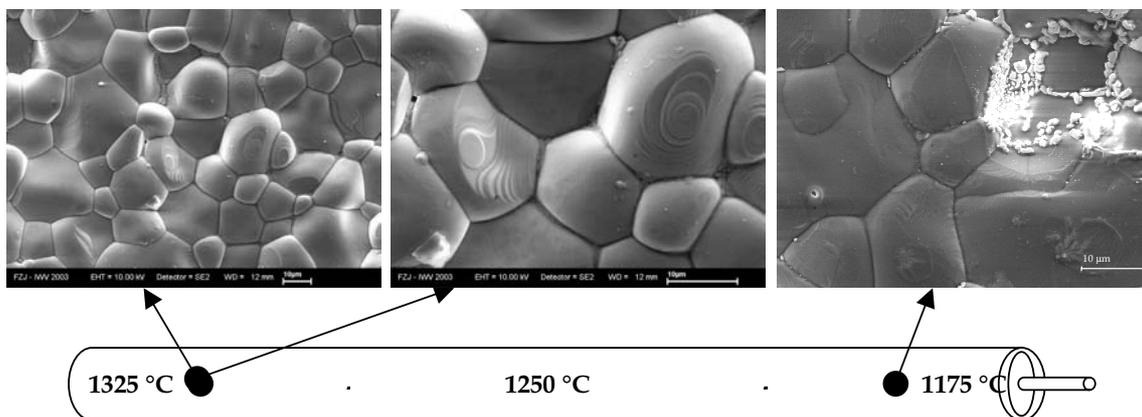


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen: Zn/ZnI₂-Mischungen im Verhältnis 10:1, mit kondensierter Phase

zu beobachten. Des Weiteren fehlen hier thermisch geätzte Körner, die in der mittleren und heißen Zone vorhanden sind (Bild, Mitte). Es sind keine neu gewachsenen Kristalle oder andere Anzeichen einer Al_2O_3 -Abscheidung zu erkennen. Es ist kein nennenswerter Transport von Al_2O_3 zu beobachten, so dass die Korrosion in diesen Proben als sehr geringfügig anzusehen ist.

5) Zn/ZnI₂ im Verhältnis 1:1, mit kondensierter Phase

Die Mischungen von Zn/ZnI₂ im Verhältnis 1:1, mit kondensierter Phase lassen starke Korrosion erkennen. In kalten Bereichen, die nach den Beobachtungen mit Schmelze bedeckt waren, ist bereits bei Proben nach 100 h Korrosion zu sehen, die bei 500 h Auslagerung wesentlich zunimmt. Das rechte Bild in Abbildung 5.5 zeigt die stark angegriffenen Körner. Auf der heißen Seite (linkes Bild) ist eine blockartige Struktur der Oberfläche zu sehen, die wie die Abbildung 5.6 zeigt, durch einen Überzug der einzelnen Körner von amorphem Al_2O_3 zustande kommt. Die Schicht konnte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) im Betrieb des REM eindeutig als reines Al_2O_3 identifiziert werden. Auffällig ist, dass die mittleren Bereiche der Proben nahezu unverändert sind. Es sind noch thermische Ätzungen vorhanden, die nur bei längerer ungestörter Temperatureinwirkung auf die Oberfläche auftreten.

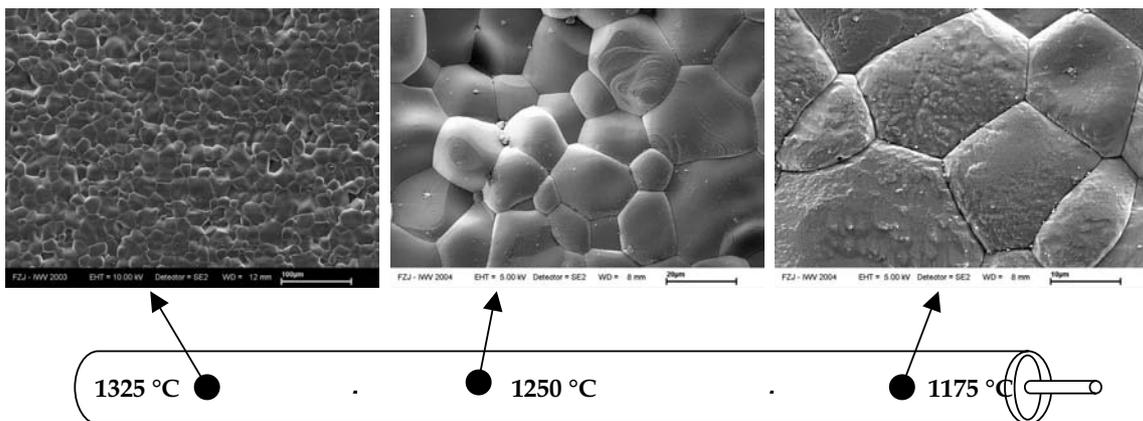


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen: Zn/ZnI₂-Mischungen im Verhältnis 1:1, mit kondensierter Phase

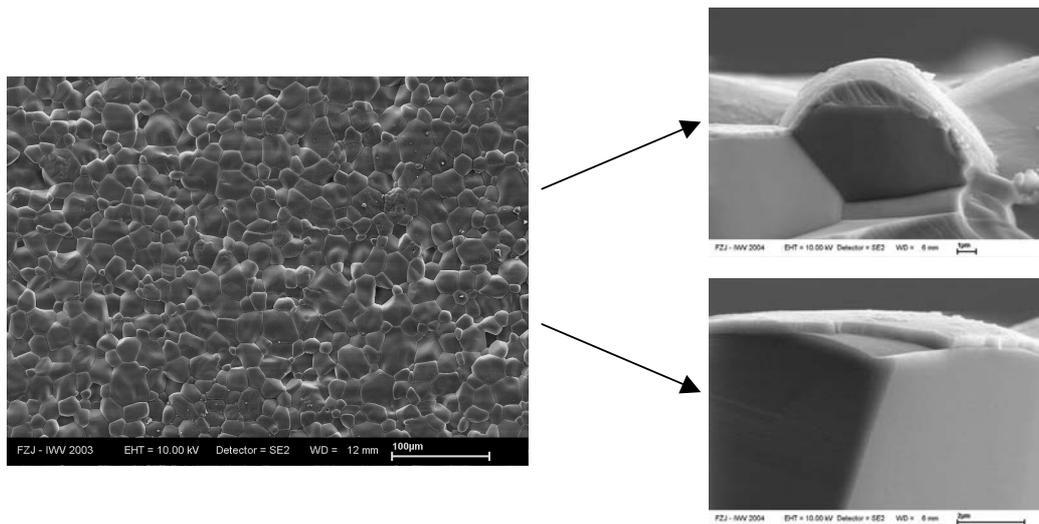


Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen: Zn/ZnI₂-Mischungen im Verhältnis 1:1, amorphe Al₂O₃-Überzüge auf der heißen Seite der Proben

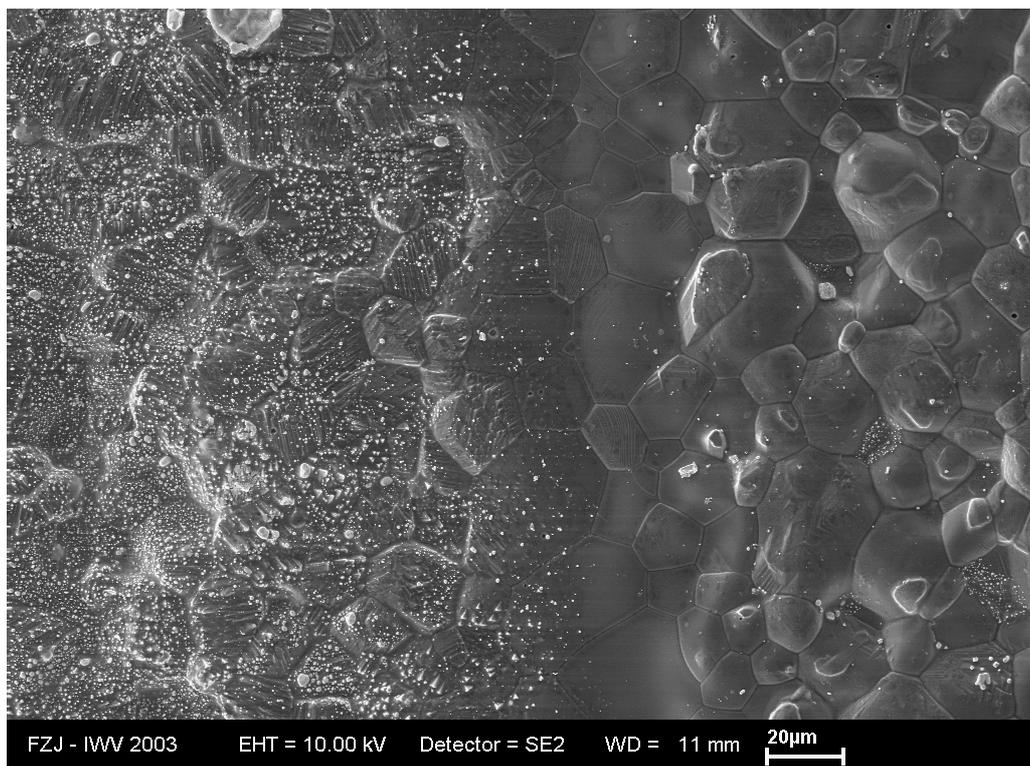


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme des schmelzbedeckten Bereichs mit einer Zn/ZnI₂-Mischung im Verhältnis 1:1

Ein auffälliges Phänomen ist die Korrosion in Bereichen unter Schmelzbedeckung in direkter Nachbarschaft zu nicht korrodierten Bereichen. Abbildung 5.7 zeigt den Rand der Schmelzbedeckung. Links im Bild liegt ein abgeschliffenes Relief neben intakten Körnern. Die hellen Sprengel sind HCL-unlösliche Rückstände aus der Schmelze. Zumeist handelt es sich um Sinteradditive (Zr- und Mg-Verbindungen) oder aus den Elektroden herausgelöstes Niob und Platin.

6) Zn/ZnI₂, mit 10 % bzw. 50 % ZnO und reines ZnO, mit kondensierter Phase

Die Proben mit Mischungen von Zn/ZnI₂, die mit 10 % bzw. 50 % ZnO dotiert sind und die Proben, die reines ZnO enthalten, zeigen drastische Veränderungen der Oberflächenstruktur. Die Proben unterschiedlicher Zusammensetzung verhalten sich alle ähnlich. Mit zunehmendem ZnO-Anteil ist die Ausprägung jedoch verstärkt. Auf der heißen Seite kommt es zu einer flächendeckenden Bildung von ZnAl-Phasen. In Abbildung 5.8 ist deutlich eine skelettartige Struktur der Kristalle zu erkennen, die im Querschliff eine

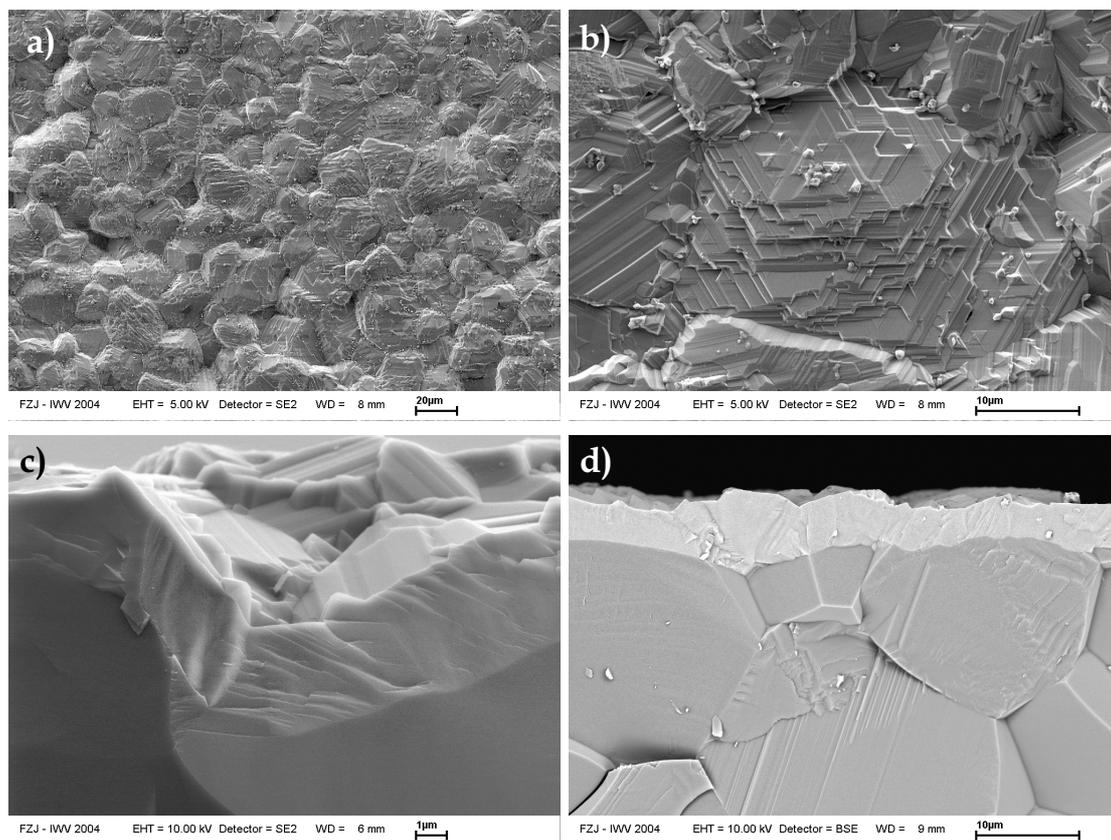


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen: Zn/ZnI₂-Mischungen mit 10 % bzw. 50 % ZnO versetzt und reine ZnO-Proben, heiße Seite, a+b) Draufsicht; c+d) Querschliff

Dicke von über 5 µm aufweisen (Bilder unten). Bereits 10 % ZnO reichen aus um eine geschlossene Schicht dieser Phase auf der heißen Seite zu bewirken. Die röntgenographische Untersuchungen der Proben konnten eindeutig zeigen, dass es sich um einen ZnAl-Spinell (Gahnit) mit der chemischen Summenformel ZnAl₂O₄ handelt. Das Röntgenspektrum ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

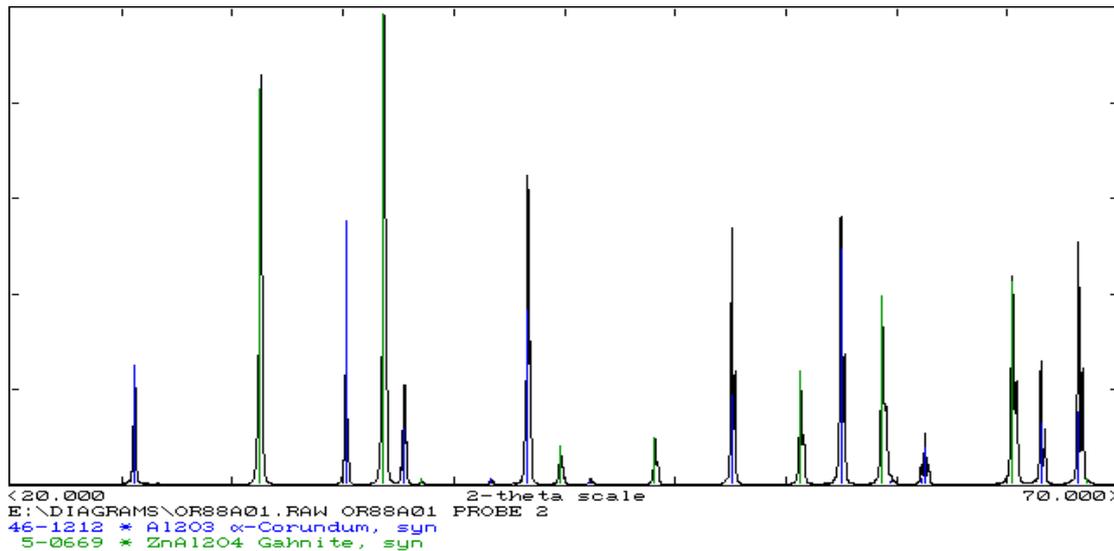


Abbildung 5.9: Röntgenspektrum der neugebildeten Phase ZnAl₂O₄, Al₂O₃ stammt aus dem Untergrund der aufgewachsenen Spinelle

In der mittleren Temperaturzone ist der Bedeckungsgrad der ZnAl-Spinelle geringer als auf der heißen Seite. Stellen, die nicht von ZnAl₂O₄ bedeckt sind, weisen eine korrodierte, löchrige Oberfläche des PCA auf. In Abbildung 5.10 ist im Rückstreuelektronenbild (rechtes Bild) die hellere Spinell-Phase auf dunkler erscheinendem PCA zu erkennen.

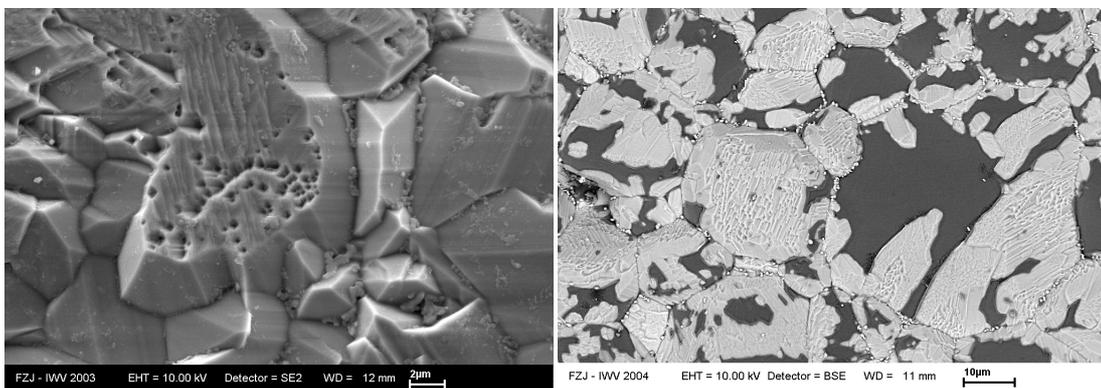


Abbildung 5.10: REM-Aufnahmen: Zn/ZnI₂-Mischungen mit 10 % bzw. 50 % ZnO versetzt und reine ZnO-Proben, mittlerer Temperaturbereich der Proben

Auf der kalten Seite ist die Oberfläche stark korrodiert. Bei höheren Dosierungen von ZnO liegt im gesamten kalten Bereich eine geschlossene ZnAl_2O_4 -Schicht vor (Abbildung 5.11, linkes Bild). Die Struktur ist eine andere, als auf der heißen Seite. Hier sind blattförmige ZnAl_2O_4 -Kristalle in amorphem ZnAl_2O_4 zu erkennen. Es ist eine Ausscheidung aus der Schmelze anzunehmen, während im heißen Bereich eine Kristallisation aus der Gasphase wahrscheinlich ist.

Im rechten Bild ist ein wichtiger Effekt bei den Proben zu sehen. Das Bild ist so orientiert, dass die obere Seite der Aufnahme die kalte Seite darstellt. An dieser kältesten Stelle der Probe befand sich während der Auslagerung das Zentrum des Schmelztropfens. Genau dort liegt kristallisiertes Al_2O_3 , umgeben von ZnAl_2O_4 und Rückständen aus der ZnO-Schmelze vor. Aus diesem Befund geht eindeutig hervor, dass sich Al_2O_3 in einer ZnO-reichen Schmelze löst und ein Al_2O_3 -Transport von der heißen Seite zur kalten Seite stattfindet. Dieser Effekt ist aufgrund der geringeren Löslichkeit bei niedrigeren Temperaturen zu erwarten.

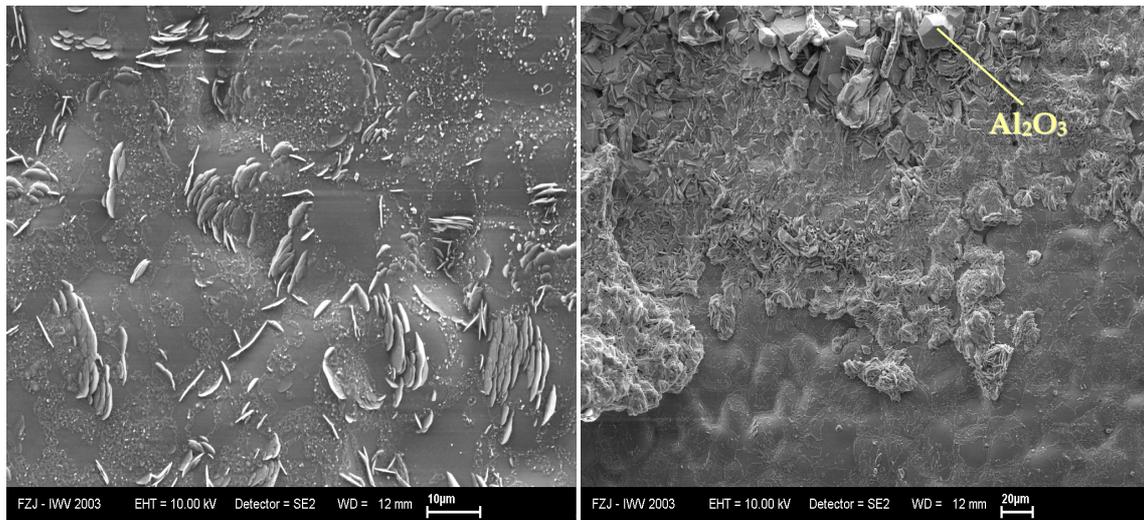


Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen: reine ZnO-Proben, kalte Seite der Proben

5.1.2 Löslichkeiten von Al₂O₃ in Zn/ZnI₂-ZnO-Schmelzen

Generell ergab die Auswertung der chemischen Analyse zur Bestimmung der Löslichkeiten von Aluminium in verschiedenen Schmelzen sehr niedrige Werte (<0,1 mol %) für alle Proben. Tabelle 5.1 stellt die analysierten Mengen und die daraus berechneten molaren Anteile von Al an der Schmelze für die isothermen Versuche dar. Alle Ergebnisse der chemischen Analysen können dem Anhang VI entnommen werden.

Bei der chemischen Analyse werden sowohl in der Schmelze gelöste Aluminium-Anteile, als auch kondensierte, aluminiumhaltige Gasphasenspezies integral erfasst. Es ist zu erkennen, dass besonders ZnO und ZnI₂-reiche Proben erhöhte Werte aufweisen. Ob dies auf eine höhere Löslichkeit in der Schmelze oder auf höhere Dampfdrücke Al-haltiger Spezies zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. In beiden Fällen ist es jedoch ein Indiz auf einen stärkeren Korrosionsangriff, da gelöstes Aluminium wie Al-haltige Gasphasenspezies nur aus dem Angriff des Al₂O₃ stammen können.

Tabelle 5.1: Löslichkeiten der isothermen Auslagerungsexperimente der Serie Zn/ZnI₂-ZnO

Nr.	µg Zn	µg Al	µmol Zn	nmol Al	Al/Schmelze mol- %	Schmelze	Kond. Phase
1	1780	3,8	27	142	-	Zn	nein
2	1355	4,8	21	179	-	Zn	nein
5	31040	5,8	475	214	0,045	Zn	ja
6	32240	4,7	493	173	0,035	Zn	ja
9	653	6,4	8	237	undicht	ZnO	ja
10	6	6,2	0	230	undicht	ZnO	ja
13	3087	4,6	46	170	undicht	Zn/ZnO(10:1)	ja
14	67302	5,3	1003	196	0,020	Zn/ZnO(10:1)	ja
17	3572	6,4	49	237	undicht	Zn/ZnO(1:1)	ja
18	27180	14,5	370	537	0,145	Zn/ZnO(1:1)	ja
21	43580	6,0	225	221	0,098	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
22	40000	5,7	209	213	0,102	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
25	77720	13,8	880	511	0,058	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
26	83440	6,8	904	253	0,028	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
29	8170	9,1	26	337	-	ZnI ₂	nein
30	7670	18,4	24	681	-	ZnI ₂	nein

5.2 Ergebnisse der Versuchsreihen Zn/ZnI₂-ZnO mit Metallhalogeniden

Basierend auf den Ergebnissen der Zn/ZnI₂-ZnO-Serie wurden Auslagerungsampullen untersucht, die zusätzlich mit reinem DyI₃, NaI/DyI₃ (1:1) und kommerziellen CDM-Mischungen (Ceramic Discharge Metalhalide) befüllt waren. Die Auslagerungspläne sind im Anhang V.2 abgebildet. Bei der CDM-Mischung handelt es sich um eine von der Fa. Philips eingesetzte Mischung. Die Mischung ist wie folgt zusammengesetzt:

NaI/TII/LnI₃ (67/8/25), mit Ln = Dy, Ho, Tm 1:1:1.

Die Proben dieser Serie zeigen sehr unterschiedliche Korrosionsgrade. Die Korrosionserscheinungen können drei Gruppen zugeordnet werden. Dabei ist nicht die Schwere des Korrosionsangriffs ausschlaggebend, sondern der prinzipielle Mechanismus. Im Folgenden werden die drei Gruppen sowie generelle Effekte anhand von Beispielen gezeigt, die für die Proben charakteristisch sind.

1) Proben, die einen Gasphasentransport zur kalten Seite zeigen:

Unabhängig von der Ausprägung des Phänomens kann bei den meisten Proben ein Korrosionsangriff auf der heißen Seite und eine Abscheidung von reinem Al₂O₃ auf der kalten Seite beobachtet werden. Der ersten Gruppe gehören Proben an, die wenig korrosive Zn/ZnI₂-Zusammensetzungen enthalten. Hierzu gehören Füllungen mit reinem Zn, reinem ZnI₂ und Zn/ZnI₂ im Verhältnis 5:1. In Abbildung 5.12 ist das typische Erscheinungsbild einer Probe (G42) dieser Gruppe dargestellt. Der Korrosionsangriff in der abgebildeten Probe ist verhältnismäßig stark. Die meisten Proben zeigen geringere Korrosion. In den beiden rechten Bildern ist die starke Rundung der einzelnen Körner deutlich zu sehen. Des Weiteren ist im oberen Bild die Bildung der Korrosionsphase Dy₄Al₂O₉ gezeigt. Diese Phase ist in den meisten DyI₃-haltigen Proben zu finden. Zur Mitte hin nimmt die Korrosion in dieser Gruppe stetig ab. Im gesamten kalten Bereich kommt es zur Neubildung sehr großer Al₂O₃-Kristalle.

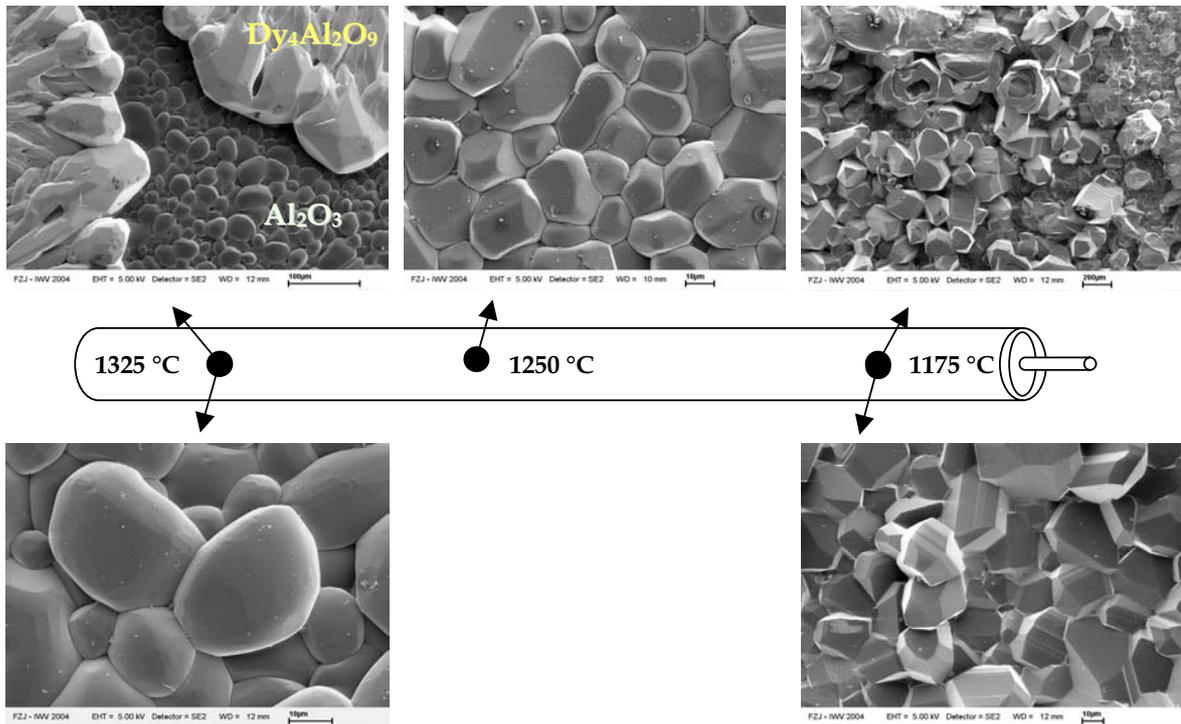


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen: Gruppe 1 mit Transport zur kalten Seite;
Probe G42: Zn-DyI₃ im Verhältnis 2:1

2) Proben, die einen Gasphasentransport zur heißen Seite zeigen:

In die zweite Gruppe fallen Proben, die Zn/ZnI₂ im Verhältnis 1:1 oder reines ZnI₂ enthalten. Diese Gruppe zeigt einen Transport von der kalten Seite zur heißen, der entgegengesetzt zu dem von heiß nach kalt verlaufenden Transport der ersten Gruppe ist. Auf der kalten Seite findet Korrosion durch die Schmelze statt. Rechts oben in Abbildung 5.13 ist die Lage der Schmelze während der Auslagerung durch tiefe Korrosion gekennzeichnet. Die größeren Kristalle, rechts in dem gleichen Bild, liegen an der kältesten Stelle der Probe. Sie wurden aus der Schmelze ausgeschieden. In allen Gruppen ist eine Korrosion unter Schmelzbedeckung sowie ein Wachsen von Al₂O₃-Kristallen in unmittelbarer Nachbarschaft der Schmelze und im Zentrum der kältesten Stelle zu beobachten. Im rechten unteren Bild, das eine Vergrößerung des oberen ist, sind die gerundeten Körner zu erkennen. Der an die Schmelze angrenzende Bereich ist mit einer amorphen Schicht von Al₂O₃ überzogen. Zur Mitte und weiter zur heißen Seite wird das Gefüge zunehmend gröber. Die von der Schmelze hinterlassene Korrosionsrinne wird flacher und endet im mittleren Bereich. Es sind sowohl idiomorphe

Kristalle weitergewachsen, als auch amorphe Überzüge zu finden. Verbreitet treten Korrosionsphasen (helle Phasen) in der heißeren Hälfte auf. Diese sind zum Teil nachträglich von amorphem Al_2O_3 überzogen (Bilder, links).

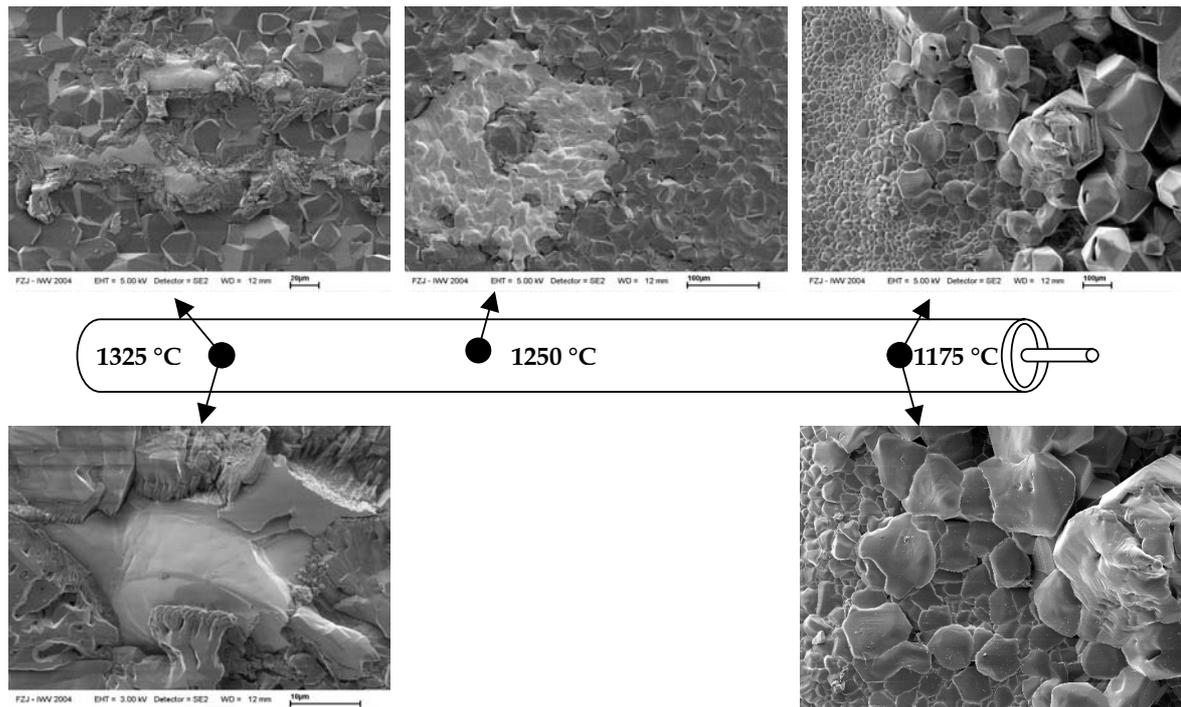


Abbildung 5.13: REM-Aufnahmen: Gruppe 2 mit Transport zur heißen Seite;
Probe G45: $\text{Zn}/\text{ZnI}_2\text{-DyI}_3$ im Verhältnis 2:1

3) Proben, die keine bevorzugte Richtung des Gasphasentransports zeigen:

Einige Proben lassen keine bevorzugte Transportrichtung im thermischen Gradienten erkennen. Es handelt sich ausschließlich um ZnO -haltige Proben. Bei diesen Proben wurde auf dem gesamten PCA-Stab von der Schmelze eine Rinne ausgehöhlt. Um diese Rinne ist in allen Temperaturbereichen ein grobkristalliner Rand aus Al_2O_3 gewachsen. Die oberen beiden Bilder in Abbildung 5.14 stellen die Randbereiche im heißen und im kalten Teil dar. Der Boden der Rinne unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Temperaturzone. Während im heißen Teil die Körner gerundet vorliegen, bilden sie im kalten Bereich Flächen aus. Dies deutet darauf hin, dass neben dem Hauptkorrosionsmechanismus des Angriffs durch die Schmelze und dem Transport über die Gasphase, ein zweiter Transport von Al_2O_3 stattfindet. Dieser als geringfügig zu erachtende

Transport vollzieht sich innerhalb der Schmelze von heiß nach kalt und läuft parallel zur Korrosion im Gesamten ab.

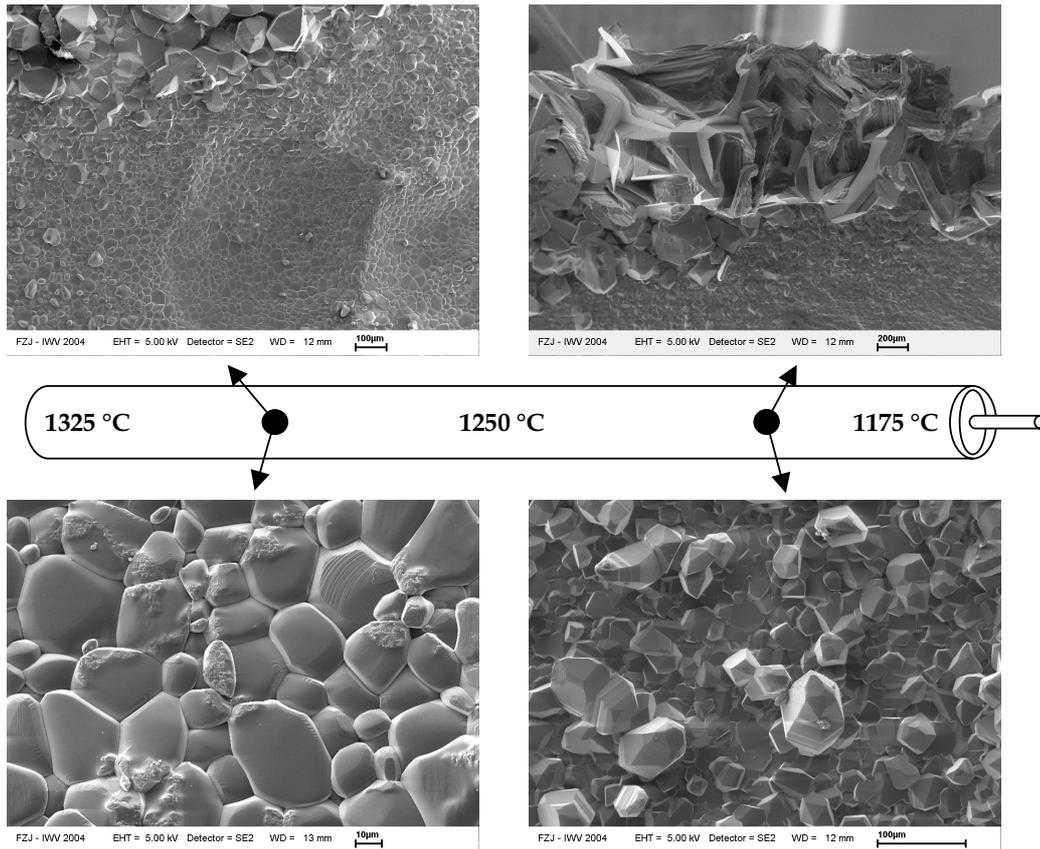


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen: Gruppe 3 ohne bevorzugte Transportrichtung;
Probe G49: Zn/ZnI₂/ZnO (1:1:0,22)-DyI₃ im Verhältnis 1:1

Innerhalb der Gruppe 3 sind einige Proben durchkorrodiert. In Abbildung 5.15 ist eine undicht gewordene Probe dargestellt. Das Bild zeigt den PCA-Einsatz in der Draufsicht. Deutlich ist die typische tiefe Rinne, begleitet von großen Kristallen am Rand und das Leck am kalten Ende der Probe zu erkennen. Das Leck entstand an der Kontaktstelle zwischen PCA-Einsatz und der Gefäßwand.

Die Abbildung 5.16 zeigt eine flächendeckende Schicht, die ca. 60 % des PCA-Stabes bedeckt. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) konnte diese Phase als Al₂Dy₄O₉ identifiziert werden. In anderen Proben wurde neben Al₂Dy₄O₉ auch die perowskitische Korrosionsphase AlDyO₃ gefunden. In Proben der CDM-Serie, die eine Mischung der Seltenerdelemente Dy, Tm und Ho enthalten, treten neben den AlDy-Phasen zusätzlich AlHo- und AlTm-Phasen auf. Aufgrund des ähnlichen chemischen

Verhaltens der Seltenerdelemente ist die Bildung analoger Phasen zu $\text{Al}_2\text{Dy}_4\text{O}_9$ und AlDyO_3 naheliegend.

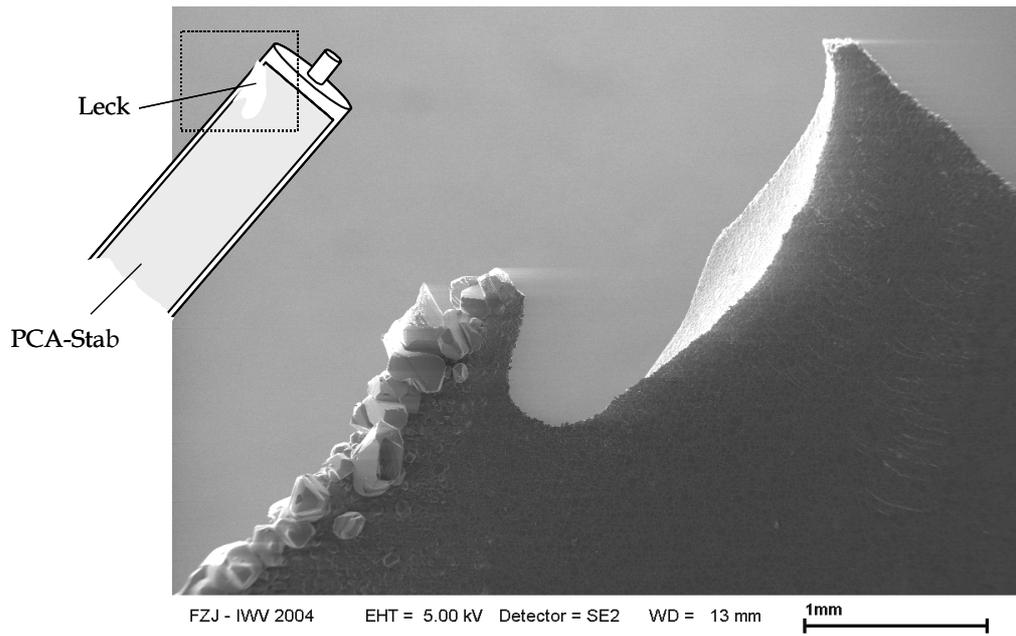


Abbildung 5.15: REM-Aufnahme: Draufsicht auf den PCA-Einsatz einer durchkorrodierten Probe (G49) aus der Gruppe 3

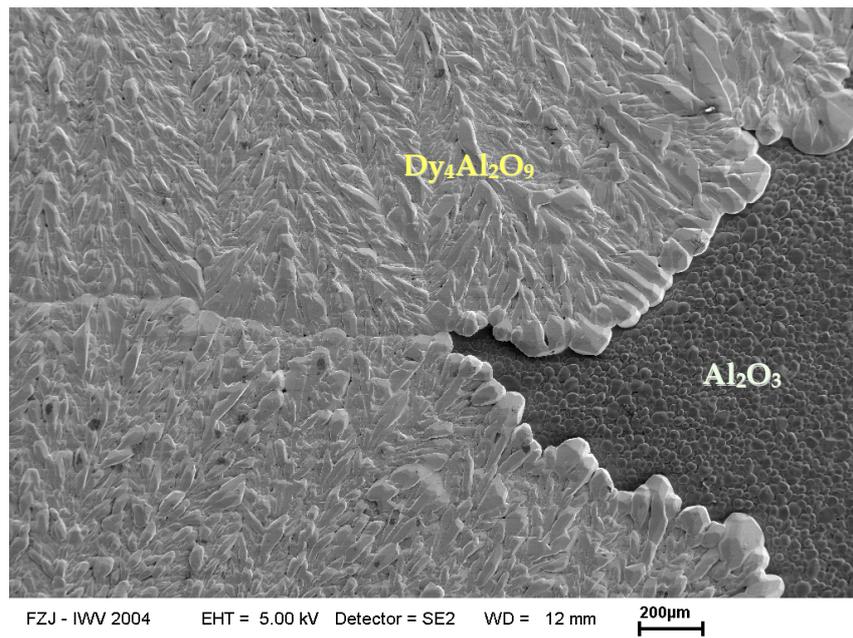


Abbildung 5.16: REM-Aufnahme: großflächig auftretende Korrosionsphase $\text{Al}_2\text{Dy}_4\text{O}_9$; Probe G42: Zn-DyI₃ im Verhältnis 2:1

5.2.1 Löslichkeit von Al₂O₃ in Zn/ZnI₂-ZnO-Metallhalogenidschmelzen

Die Werte der Al-Löslichkeiten, die in den Proben der Serie mit Metallhalogeniden bestimmt wurden, sind generell höher als die Werte der reinen Zink-Reihe. Die isotherm ausgelagerten Ampullen enthalten 0,03–1,6 mol % Al in den Schmelzen. Im Mittel sind die Werte mit 0,5 mol % Al deutlich höher als die der Zn-Serie. Alle Werte der chemischen Analysen können dem Anhang VI entnommen werden. Abbildung 5.17 stellt die analysierten Mengen der isothermen Experimente gegenüber. Es sind die molaren Stoffmengen von Aluminium gegen die Summe aller Komponenten der Schmelze (molar) aufgetragen. Eine erhöhte Löslichkeit in der Schmelze ist in dieser Darstellung durch eine Abhängigkeit des Al-Gehaltes von der Schmelzmenge gekennzeichnet. Es gilt, je mehr Lösungsmittel bis zur Sättigung vorhanden ist, desto mehr Aluminium löst sich. Deutlich sind einzelne Trends für jede Serie zu erkennen, die eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Gesamtschmelzmenge aufweisen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden nimmt hierbei proportional zum Anteil der DyI₃-Komponente in der Schmelze zu. Reine Zn-Schmelzen zeigen in dieser Darstellung eine Steigung nahe null. Wie in Kap. 5.1.2 ausgeführt wird, werden bei dem benutzten Analyseverfahren neben den Löslichkeiten auch kondensierte Gasphasenspezies mitbestimmt. Die fehlende Abhängigkeit der Al-Werte von der Schmelzmenge in der Zn-Serie spricht dafür, dass es keine signifikante Löslichkeit von Al₂O₃ in diesen Schmelzen gibt. Hier ist eher zu vermuten, dass die analysierten Al-Gehalte auf Al-haltige kondensierte Gasphasenspezies zurückzuführen sind. Diese erreichen über einer Zn-Schmelze unabhängig von der Schmelzmenge einen Gleichgewichtszustand und zeigen somit keine Korrelation mit der Schmelzmenge.

Im Fall der DyI₃-haltigen Serien ist klar erkennbar, dass die Steigung von der 3:1-Serie über die 1:1-Serie zur reinen DyI₃-Serie zunimmt. Es kann kein Einfluss auf die Löslichkeit von verschiedenen Zn/ZnI₂-ZnO-Mischungsverhältnissen festgestellt werden. Anhand der Analysen ist eindeutig erwiesen, dass die Löslichkeit vollständig über die Lanthanid-Komponente gesteuert wird. Man kann aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Lanthanide davon ausgehen, dass sich Tm und Ho in den CDM-Proben, in Bezug auf die Löslichkeit von Al, wie Dy verhalten.

Die Löslichkeiten der Gradientenversuche stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der isothermen Serie überein und bestätigen diese. Das entsprechende Diagramm ist in Anhang VI.3 zu finden.

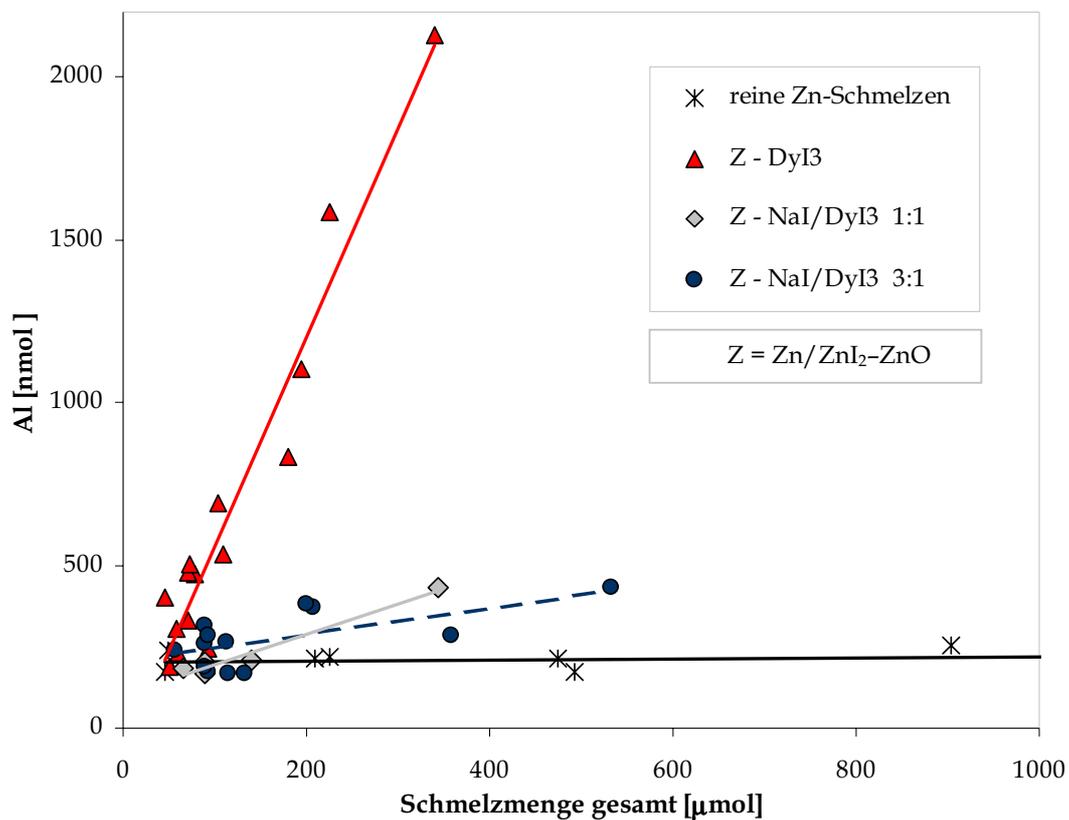


Abbildung 5.17: Durch chemische Analyse bestimmte Aluminium-Menge in Abhängigkeit von der Gesamtschmelzmenge

5.3 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse der Auslagerungsversuche

5.3.1 Zn/ZnI₂-ZnO-Mischungen

Die REM-Untersuchungen der Zn/ZnI₂-ZnO-Serie zeigen eindeutig, dass Korrosion nur in Anwesenheit einer kondensierten Phase stattfindet. Es erfolgt also kein reiner Gasphasenangriff. Reines Zn zeigt keine Korrosion, auch wenn eine Schmelze vorliegt. Mit zunehmendem Anteil an ZnI₂ ist ein geringfügiger Wandangriff zu beobachten. Bei einer 1:1-Mischung von Zn/ZnI₂ ist ein signifikanter Korrosionsangriff zu beobachten. Es ist eindeutig, dass in dem Zn/ZnI₂-System ein Angriff des Al₂O₃ auf der kalten Seite stattfindet und das gelöste Material zur heißen Seite transportiert wird. Hier bildet es amorphe Al₂O₃-Schichten. Dieser Befund ist entgegengesetzt zu den Beobachtungen in Metallhalogenid-Entladungslampen. Dort findet eine Al₂O₃-Abscheidung in den kalten Ecken statt. Eine massive Verstärkung des Korrosionsangriffs ist durch Zugabe von ZnO zu verzeichnen. Bereits geringe Zusätze von 10 % bewirken gesteigerte Korrosion. Vor allem kommt es bei Anwesenheit von ZnO zur Bildung eines ZnAl-Spinells, der sich sowohl im kalten als auch im heißen Bereich bildet. Es sind hierfür zwei unterschiedliche Mechanismen anzunehmen, da die Strukturen verschieden sind. ZnAl₂O₄ wurde auch in reinen Zn-Proben sporadisch gefunden, aber nicht in Zn/ZnI₂-Mischungen. Hierfür sind O₂-Verunreinigung verantwortlich, die jedoch bei Anwesenheit von ZnI₂ nicht zur nachweisbaren Bildung von ZnAl₂O₄ führten.

Entgegengesetzt zu dem beobachteten Gasphasentransport zur heißen Seite wurde in ZnO-reichen Proben ein Transport von Al₂O₃ in der Schmelze in die Richtung der kalten Seite beobachtet. In diesen Proben ist auch die stärkste Korrosion zu beobachten.

Eine signifikante Korrosion, wie sie in den Proben der Zn/ZnI₂-ZnO-Serie nachgewiesen wurde, vollzieht sich bereits mit sehr geringen Löslichkeiten von Al₂O₃ in der Schmelze und mit geringen Dampfdrücken Al-haltiger Gasspezies. Die bestimmten Löslichkeiten lassen dennoch die Reihenfolge der unterschiedlichen Korrosivität der Mischungen nachvollziehen und stützen den Befund aus den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

5.3.2 Zn/ZnI₂-ZnO mit Metallhalogeniden und Vergleich der Serien

Zu den Auslagerungsversuchen der metallhalogenidhaltenden Proben ist zu erwähnen, dass es sich bei den Versuchen nicht um die Aufklärung der grundlegenden Korrosionsmechanismen durch Metallhalogenide handelte. Die Korrosion von Al₂O₃ durch Mischungen der Metallhalogenide DyI₃ und NaI, wurden am IWW 2 von Markus [4.26] untersucht. Darauf aufbauend wird derzeit die Korrosion durch NaI, DyI₃, CeI₃ und CaI₂ von Möllenhoff [3.30] im Detail untersucht. Erkenntnisse zum Al₂O₃-Angriff und -Transport durch Metallhalogenide liegen von Suijker [5.1] vor. Im Rahmen dieser Arbeit sollten signifikante Unterschiede der Korrosion durch Zn/ZnI₂ und NaI/DyI₃ und Wechselwirkungen zwischen beiden aufgezeigt werden. Für die Interpretation der Ergebnisse müssen die Effekte durch reine Metallhalogenide bekannt sein. Hierzu werden die folgenden Beobachtungen aus den genannten Referenzen zugrunde gelegt:

- 1) Es findet nur ein Korrosionsangriff des Al₂O₃ durch Metallhalogenidschmelzen statt, wenn eine Lanthanid-Komponente enthalten ist.
- 2) Der Korrosionsangriff erfolgt nur in schmelzbedeckten Bereichen.
- 3) Es findet ein gerichteter Transport von Al₂O₃ über die Gasphase statt, der von der heißen Seite zur kalten Seite verläuft.
- 4) Innerhalb der Schmelze wird Al₂O₃ an heißen Stellen abgetragen und an kalten Stellen abgeschieden.
- 5) Das transportierte Material wird durch Kristallwachstum deponiert. Es wachsen teils große idiomorphe Kristalle.
- 6) Es bilden sich Korrosionsphasen (DyAl-Oxide).

Die Auslagerungsversuche der Serie Zn/ZnI₂-ZnO zeigen einige Unterschiede zu diesen generellen Phänomenen der Korrosion durch Metallhalogenide. Übereinstimmung besteht in den Punkten 2), 4) und 6). Mit Zink bilden sich in Analogie zu Punkt 6) ZnAl-Spinelle. Ein deutlicher Unterschied ist bei den Punkten 3) und 5) zu bemerken. Die Zn/ZnI₂-ZnO-Serie zeigt eindeutig, dass ein Gasphasentransport von kalt nach heiß vorliegt und die Abscheidungen auf der heißen Seite als amorphe Schicht über den PCA-Körnern liegt. Damit ist klar, dass unterschiedliche Mechanismen an der Korrosion beteiligt sind.

Diese Unterschiede eröffnen die Möglichkeit bei den Zn/ZnI₂-ZnO-Metallhalogenid-auslagerungen gezielt nach Korrosionsphänomenen zu suchen, die entweder den Metallhalogeniden oder dem Zn/ZnI₂ zugeordnet werden können.

Es ist zu beobachten, dass Mischproben mit den korrosivsten Zn/ZnI₂-Mischungen die Charakteristik des Zink-Transportes annehmen. Hingegen scheinen die weniger aggressiven Zn-Füllungen wie reines Zn und Zn/ZnI₂ mit Zn im Überschuss keinen Einfluss auf die Korrosion durch die Metallhalogenide zu haben.

Anhand der Beobachtungen konnten die folgenden Aussagen für eine Reihenfolge der Korrosivität der Mischungen herausgearbeitet werden:

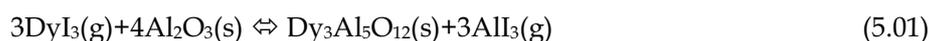
- 1) Die Schwere des Korrosionsangriffs nimmt von reinem DyI₃ über NaI/DyI₃ (1:1) zu der CDM-Mischung mit NaI/TII/LnI₃ (67/8/25) ab. Die Löslichkeit von Aluminium in den verschiedenen Schmelzen sinkt in der gleichen Reihenfolge.
- 2) ZnO erhöht auch in Metallhalogenidsystemen die Korrosion und führt zu Leckbildung in den Auslagerungsgefäßen. In diesen Proben ist keine bevorzugte Transportrichtung im Temperaturgradienten festzustellen.
- 3) Bei Einsatz korrosiver Zn/ZnI₂-Mischungen wird die Korrosions- und Transportcharakteristik der Proben von diesen dominiert. Damit ist eine stärkere Korrosion durch Zn, als durch die jeweiligen Salze anzunehmen.
- 4) Die zuvor als wenig korrosiv ermittelten Zn/ZnI₂-Mischungsverhältnisse nehmen keinen zusätzlichen Einfluss auf die Korrosion durch die MH-Salze.

In den DyI₃-haltigen Proben ist die beobachtete Aggressivität der Schmelzen mit der Löslichkeit korreliert. Dies kann durch Verdünnungseffekte der aggressiven Lanthanid-Komponente erklärt werden. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (Kap. 4.5) zeigen, dass im System NaI-CeI₃ eine ausgeprägt negative Abweichung der Aktivitäten vom idealen Verhalten vorliegt. Entsprechendes gilt für das System NaI-DyI₃ [3.24]. Wenn DyI₃ die treibende Kraft bei der Korrosion ist, dann muss mit einer Mischung und damit einer starken Aktivitätserniedrigung, die Aggressivität deutlich herabgesetzt sein. Durch eine geringe Aktivität des DyI₃ ist auch die stark erniedrigte Löslichkeit von Al erklärbar.

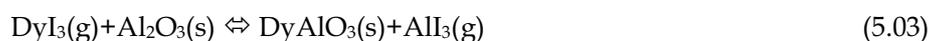
Die ebenfalls ausgeprägte Korrosivität einiger Zn-Proben besteht trotz der geringen Löslichkeiten. Ein Vergleich mit den hohen Löslichkeiten der DyI₃-haltigen Proben

deutet auf zwei unterschiedliche Korrosionsmechanismen hin. In beiden Versuchsreihen war deutlich zu erkennen, dass eine Schmelze nötig ist, um Korrosion zu ermöglichen. Die Metallhalogenidschmelzen sind sehr kriechfähig und waren während der Auslagerung über den gesamten Boden der Ampullen verteilt. Dagegen zeigten die metallischen, Zn- und ZnO-reichen Schmelzen eine sehr große Oberflächenspannung und damit eine schlechte Benetzbarkeit. Bei Letzteren ist eine geringere chemische Interaktion, wegen der kleineren Oberfläche, aber eine stärkere mechanische Beanspruchung des Al_2O_3 zu erwarten.

Für die Korrosion durch einen Gasphasentransport von Al_2O_3 kommen verschiedene Gasspezies als Transportmittel in Frage, die sowohl Aluminium als auch Sauerstoff enthalten. Zum einen ist dies die Spezies $\text{AlO}(\text{g})$. In massenspektrometrischen Untersuchungen zur Korrosion von Al_2O_3 durch DyI_3 konnte Markus [4.26] die Bildung von $\text{AlO}(\text{g})$ und $\text{I}_2(\text{g})$ nachweisen. Eine weitere Gasspezies, die zum Transport beitragen kann ist $\text{AlOI}(\text{g})$. Zu der Korrosion durch DyI_3 stellte Suijker [5.1] die Hypothese des Gasphasentransportes über einen AlI_3 - AlOI -Kreisprozess auf. Er postulierte die Startreaktion



zur Erzeugung von $\text{AlI}_3(\text{g})$. In der vorliegenden Arbeit wurden die Phasen $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ und DyAlO_3 gefunden, für die analog die Reaktionen



formuliert werden können. Das so erzeugte $\text{AlI}_3(\text{g})$ kann nach Suijker mit weiterem festem oder gelöstem Al_2O_3 nach den Reaktion 5.04 und 5.05 zu $\text{AlOI}(\text{g})$ reagieren.



Die Gleichungen 5.04 bzw. 5.05 stellen den eigentlichen Kreisprozess dar. An heißen Stellen wird hiernach Al_2O_3 korrodiert und gelangt dann als $\text{AlOI}(\text{g})$ mit der Konvektion in kältere Bereiche. Dort reagiert es zu $\text{AlI}_3(\text{g})$ und festem Al_2O_3 zurück.

In den untersuchten Proben ist eindeutig zu erkennen, dass die Korrosion nur durch die Schmelze erfolgte und ein Transport in nicht schmelzbedeckte Bereiche stattfand. Für den beschriebenen Kreisprozess bedeutet dies, dass das Gleichgewicht, wie in Abbildung 5.18 gezeigt, durch der Schmelze beeinflusst wird. Es ist eine katalytische Funktion der Schmelze anzunehmen. Durch die Anwesenheit der Schmelze wird ein Schritt hinzugefügt, der das feste Al_2O_3 in eine gelöste Form überführt. Wenn die Bildung von $\text{AlOI}(\text{g})$ aus der Schmelze begünstigt ist und die Rückreaktion zu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ außerhalb der Schmelzbedeckung unter den Gleichgewichtsbedingungen nach Gl. 5.04 erfolgt, ist eine Erhöhung der Transportrate die Folge.

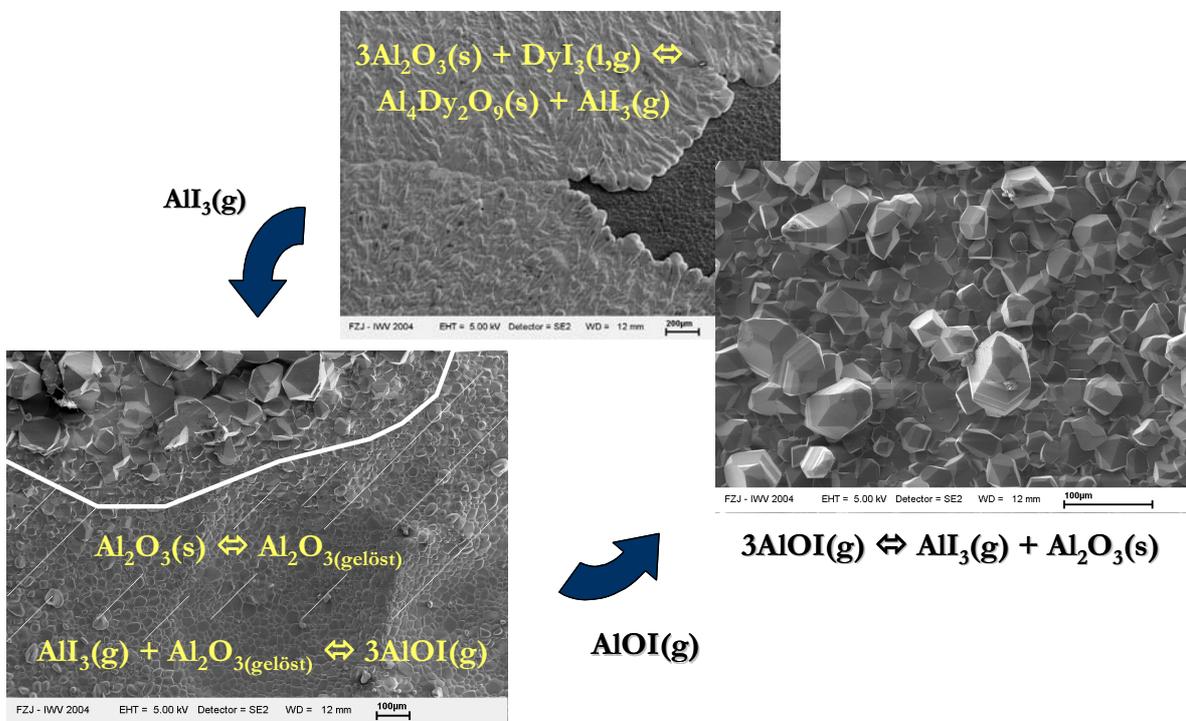


Abbildung 5.18: Schema des AlOI-All₃-Kreisprozesses mit Schmelzbeteiligung; gestrichelte Bereich = Schmelzbedeckung

Möllenhoff [3.30] nimmt darüber hinaus Segregationsprozesse an, durch die sich eine erhöhte Aluminiumkonzentration am Rand der Schmelze einstellt. Hiernach bewirken Konvektionsströmungen in der Schmelze eine Anreicherung der gelösten Ionen an der Oberfläche. Entsprechend dem Gleichgewicht nach Gl. 5.05 wird hierdurch an der Oberfläche mehr $\text{AlOI}(\text{g})$ gebildet. Dieser Mechanismus gilt ebenfalls für die Spezies $\text{AlO}(\text{g})$.

Dem Zusammenspiel von der Lösung durch die Schmelze und dem Gasphasentransport über einen AlOI-All_3 -Kreisprozess fällt eine Schlüsselrolle bei der Korrosion zu. Dafür spricht, die in allen Proben gemachte Beobachtung, dass die Korrosion unter Schmelzbedeckung abläuft, aber die Abscheidung aus der Gasphase erfolgt. Da keine Korrosion ohne eine Schmelze auftritt, ist ein Zusammenwirken beider Phasen notwendig. Der beschriebene AlOI-All_3 -Mechanismus kann alle beobachteten Phänomene erklären. Um die Hypothese weiter zu untermauern, wurden unter besonderer Berücksichtigung der Spezies AlOI(g) Modellrechnungen zum chemischen Transport im Temperaturgradienten durchgeführt.

5.3.3 Modellrechnungen zum chemischen Transport

Um die Beobachtungen und Interpretationen der Auslagerungsversuche von der Seite der Thermodynamik zu bewerten, wurden Rechnungen ausgeführt, denen die Prinzipien des chemischen Transportes zugrunde liegen. Die Grundlagen hierzu sind in Kap. 3.2.3 gegeben. Die Modellierung des Transportes ist in diesem Rahmen eher qualitativ anzusehen. Es sollen keine absolut transportierten Mengen bestimmt werden. Daher wird eine Vereinfachung getroffen, die die Art der Gasbewegung außer Acht lässt. Es wird angenommen, dass sich im angelegten thermischen Gradient zwei Reaktionsräume bilden, in denen sich jeweils ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (engl.: LTE = local thermodynamic equilibrium) einstellt. Hierfür werden die minimale und die maximale Temperatur des angelegten Gradienten verwendet. In den Rechnungen, die mit dem FACTSage™-Modul „Equilib“ [3.32] ausgeführt wurden, war es entscheidend mit einem konstanten Druck zu rechnen. Dieser wurde ermittelt, indem zunächst das Volumen gemäß den Auslagerungsampullen vorgegeben wurde und dann mit der höchsten Temperatur der Gleichgewichtssummendruck berechnet wurde. Da der Druck an jeder Stelle in einer Ampulle gleich sein muss, wurde dieser Druck für weitere Rechnungen bei allen Temperaturen eingesetzt. Es wurden Gleichgewichtspartialdrücke und kondensierte Phasen für beide Reaktionsräume berechnet. Aus der Differenz der Partialdrücke der transportierenden, Al-haltigen Gasspezies (Δp) kann die Transportrichtung abgeleitet werden. Ist der Partialdruck bei einer Temperatur wesentlich höher als bei der anderen und der Betrag von Δp damit groß, so ist ein Transport in den Raum mit dem geringeren Druck zu erwarten. Des Weiteren kann eine relative Aussage über

die transportierte Menge gemacht werden. Dabei gilt, je größer Δp ist, desto stärker ist der Transport. Da die Bedingungen der Gasbewegung in den unterschiedlichen Ampullen als gleich anzunehmen sind, kann ein Vergleich der Proben untereinander erfolgen. Die Rechnungen mit dem Equilib-Modul haben den Vorteil, dass sie die Temperaturabhängigkeit der transportbestimmenden Größen ΔH und ΔS einer Reaktion berücksichtigen. Somit können unter der Voraussetzung einer vollständigen Datenbasis realistische Werte für die Rechnungen erwartet werden. In die Rechnungen sind die in dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten bereits eingeflossen. Das Programm benutzt zur Berechnung der Gleichgewichtsbedingungen die Methode der ΔG -Minimierung. Somit sind auch in komplexen Systemen einzelne Gasphasenspezies identifizierbar, die aus thermodynamischer Sicht eine wichtige Rolle beim Al-Transport spielen.

Bei den ausgeführten Rechnungen zeigt sich, dass der von Suiker [5.1] angenommene Kreisprozess die entscheidende Rolle in allen Systemen spielt. Die Al-haltigen Spezies $\text{AlI}(\text{g})$, $\text{AlI}_2(\text{g})$ und $\text{AlI}_3(\text{g})$ haben nach den Rechnungen wesentlich höhere absolute Partialdrücke als $\text{AlOI}(\text{g})$. Diese Spezies können jedoch nicht ohne weitere O_2 -haltige Gasphasenmoleküle den Transport von Al_2O_3 bewerkstelligen. $\text{AlOI}(\text{g})$ kann hingegen mit den im Überschuss vorhandenen Iodiden nach einer Bewegung im thermischen Gradienten zu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ reagieren (vgl. Gl. 5.04). Daher konzentrieren sich im Folgenden die Bilanzrechnungen in Anlehnung an den vorgestellten Kreisprozess auf $\text{AlOI}(\text{g})$. Tabelle 5.2 zeigt die berechneten Werte in einer simulierten Auslagerung. Es sind jeweils die Mischungsverhältnisse eingesetzt worden, die auch in die Auslagerungsampullen eingefüllt waren.

Die Modellrechnungen ergeben für alle Mischungen positive Werte für Δp . Dies spricht für einen Transport von heiß nach kalt. Die abnehmende Korrosivität mit steigender Verdünnung der DyI_3 -Komponente spiegelt sich in den AlOI -Werten der Rechnungen wieder (MH und Z-MH-Serie). Die Partialdruckdifferenz des $\text{AlOI}(\text{g})$ nimmt mit steigendem Anteil an NaI ab. Auffällig ist der relativ große Schritt zwischen der 1:1- und der 3:1-Mischung. Hier war auch in den Proben die größte Abnahme der Korrosion zu verzeichnen. Betrachtet man die Löslichkeiten, ist ein größerer Schritt zwischen der reinen DyI_3 -Serie und der 1:1-Mischung zu erwarten, da die Löslichkeiten in diesem

Bereich die größere Abschwächung erfahren. Zu der beobachteten Korrosion passt demnach das AlOI-Modell besser.

Tabelle 5.2: Berechnete Partialdrücke für die Gasphasenspezies AlOI; Z = Zn/ZnI₂,
MH = Metallhalogenid; Δp ergibt sich konventionsgemäß aus $p_{1325\text{ °C}} \cdot p_{1175\text{ °C}}$

	Mischung/ Verhältnis		Masse [mg]	p _{gesamt} [bar]	p _{AlOI} [Pa]		Δp [Pa]
					1175 °C	1325 °C	
Z-Serie	ZnI ₂		450	14,4	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$
	Zn/ZnI ₂ (1:1)		225/225	27,6	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$
	Zn/ZnI ₂ (10:1)		450/45	22,0	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
MH-Serie	DyI ₃		330	6,4	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-1}$
	NaI/DyI ₃ (1:1)		83/301	6,8	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-1}$
	NaI/DyI ₃ (3:1)		174/211	5,1	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$1,96 \cdot 10^{-1}$
Z-MH-Serie	Zn/ZnI ₂ (5:1)	DyI ₃	100/100/330	24,5	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$
	Zn/ZnI ₂ (5:1)	NaI/DyI ₃ (1:1)	100/100/83/301	24,9	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$1,62 \cdot 10^{-1}$
	Zn/ZnI ₂ (5:1)	NaI/DyI ₃ (3:1)	100/100/174/211	23,2	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$

Die Δp -Werte der Zn/ZnI₂-Serie liegen um 2-3 Größenordnungen tiefer als die der Zn/ZnI₂-Metallhalogenidserien. Dies deckt sich mit den Beobachtungen, die keinen Transport von der heißen zur kalten Seite in den Zn-Proben ergaben. Der Transportmechanismus über einen AlI₃-AlOI-Kreisprozess ist nach den Δp -Werten für die reinen Zn/ZnI₂-Proben nicht zu erwarten. Hier muss ein anderer Transportmechanismus angenommen werden, der von der kalten zur heißen Seite transportiert. Die Daten der vorliegenden Datenbank geben keinen Hinweis auf eine mögliche Spezies, die in dem Zn/ZnI₂-System für den Transport in Frage kommt.

Anhand der Rechnungen ist zu vermuten, dass die Metallhalogenidkorrosion durch die Zugabe von Zink reduziert wird, weil die Δp -Werte in der Z-MH-Serie geringer sind als in den reinen Metallhalogeniden.

6 Generelle Diskussion

Die folgende generelle Diskussion stellt wichtige Schlussfolgerungen aus den erzielten Ergebnissen dieser Arbeit dar und zeigt die Bedeutung der ermittelten thermodynamischen Daten in Bezug auf die Lichtemission der Metallhalogenid-Entladungslampe auf. Ferner wird der Ersatz von Hg durch Zn/ZnI₂ anhand der Ergebnisse der Auslagerungsversuche diskutiert.

Die untersuchten quasibinären Systeme InI-DyI₃, TlI-DyI₃, NaI-CeI₃, NaI-InI, NaI-TlI und InI-TlI sind Teil der in Lampen eingesetzten Metallhalogenidsysteme NaI-DyI₃/CeI₃-TlI, NaI-DyI₃/CeI₃-InI und NaI-TlI-InI. In jedem der quasibinären Teilsysteme wurde ein 1:1 Heterokomplex (bei NaI-CeI₃ auch ein 2:1-Komplex) identifiziert und thermodynamische Daten zu seiner Bildung bestimmt. Die Bedeutung der Daten für die praktische Anwendung lässt sich am besten an einem Vergleich der Freien Bildungsenthalpie der Komplexe aufzeigen, die aus den Werten der 2. Hauptsatzauswertung nach Gl. 3.25 berechnet werden kann.

Die Freie Bildungsenthalpie kann als Maß für die Stabilität der Komplexe gelten. Je negativer der Wert, desto stärker neigt das Gleichgewichtssystem dazu, aus den monomeren Spezies einen Heterokomplex zu bilden. Abbildung 6.1 zeigt zusammenfassend die Freien Bildungsenthalpien der in dieser Arbeit gemessenen Heterokomplexe. Die Daten des Komplexes NaDyI₄ nach Ref. [4.44] wurden hinzugenommen, da er für die Betrachtung der beiden quasiternären Systeme NaI-DyI₃-TlI und NaI-DyI₃-InI wichtig ist. Im Vergleich wird ersichtlich, dass InI und TlI wenig stabile Komplexe bilden, während die stabilsten Heterokomplexe von den Iodiden der Lanthaniden gebildet werden. Dabei sind die ΔG -Werte der Dy-Komplexe negativer als die der Ce-Komplexe. Die Stabilität der Dy-haltigen Komplexe nimmt in der Reihenfolge NaDyI₄-TlDyI₄-InDyI₄ ab. Von den monovalenten Spezies bildet NaI gegenüber InI und TlI deutlich stabilere Komplexe.

Die große Stabilität der Lanthanid-Komplexe ist von Vorteil für den Einsatz in Metallhalogenid-Entladungslampen. Die Lanthaniden, die geringe Dampfdrücke haben, erfahren durch stabile Heterokomplexe eine große Verstärkung. Somit können gezielt Komponenten mit einem hohen Partialdruck (z. B. NaI) eingesetzt werden, um nach dem Prinzip des Massenwirkungsgesetzes die schwerflüchtigen Lanthanide in Form von Heterokomplexen in die Gasphase zu bringen. Die Teilchendichte der Atome im Lampenplasma kann so beeinflusst werden und bringt einen zusätzlichen Beitrag zur Lichterzeugung.

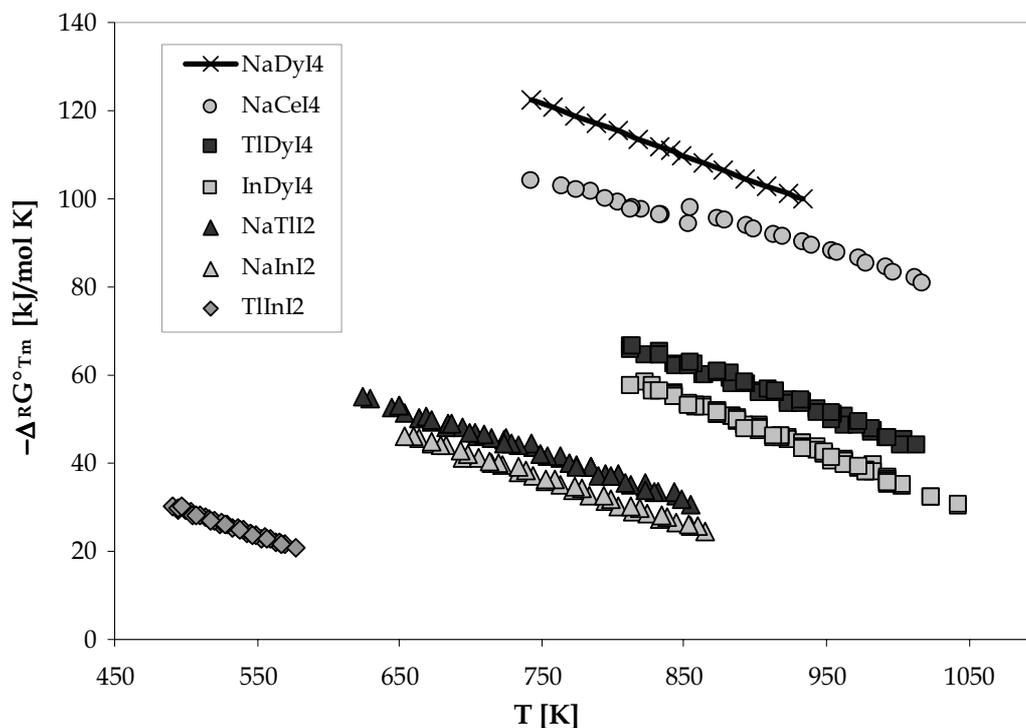


Abbildung 6.1: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Freien Bildungsenthalpien aus den gasförmigen Iodiden. Die Daten zu NaDyI₄ stammen aus Ref. [4.44]

Für die verschiedenen quasiternären Systeme ergeben sich sehr unterschiedliche Verstärkungseffekte. In den beiden Systemen NaI–DyI₃–TlI und NaI–DyI₃–InI ist in den Lampen vor allem eine deutliche Verstärkung für Dysprosium zu erwarten.

Die Verstärkung einer Spezies beschreibt die Erhöhung der Anzahl, der zur Anregung verfügbaren Kationen (Dy⁺, Ce⁺, Na⁺, Tl⁺, In⁺) im Plasma. Diese Teilchendichte wird durch die Gasphase bestimmt, die im Gleichgewicht mit der kondensierten Salzschnmelze im Lambdenbrenner steht. Um Teilchendichten unter den Bedingungen des Lampenbetriebs zu berechnen, muss daher die Gleichgewichtsgasphasenzusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen bekannt sein. Daher ist neben den Daten der Verdampfung der Reinstoffe und der Heterokomplexbildung auch die Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten in der Schmelze notwendig. Um die reale Verstärkung einer Spezies unter Berücksichtigung von Komplexbildung und Aktivitätserniedrigung zu errechnen, kann der Verstärkungsfaktor F nach Gl. 6.01 verwendet werden. Er setzt sich zusammen aus dem Quotienten der gemessenen Partialdrücke aller Spezies in einem System (p_i°), die das zu verstärkende Element enthalten, und den entsprechenden

Partialdrücken der Spezies des reinen Metallhalogenids (p_i°). F ist in Gl. 6.01 für Cer im System NaI-CeI₃ formuliert.

$$F(\text{Ce}) = \frac{p\text{CeI}_3 + 2 \cdot p(\text{CeI}_3)_2 + p\text{NaCeI}_4 + p\text{Na}_2\text{CeI}_5}{p^\circ\text{CeI}_3 + 2 \cdot p^\circ(\text{CeI}_3)_2} \quad (6.01)$$

Während die Bildung von Heterokomplexen zur Erhöhung der Konzentration der Metallkationen beiträgt, hat die Verdünnung der gemischten Schmelzen und damit die Aktivitätserniedrigung den gegenläufigen Effekt. Abbildung 6.2 stellt das Wechselspiel dieser Effekte für die Teilchendichte von Cer $c(\text{Ce})$ dar. Der Reinstoff CeI₃ hat den Partialdruck $p^\circ(\text{CeI}_3)$. Liegt eine gemischte Schmelze von CeI₃ und NaI vor, sind intermolekulare Anziehungskräfte wirksam (vgl. Kap. 3.1.5.2), die zur Erniedrigung der Aktivität beider Komponenten führen. Infolgedessen sind die Partialdrücke der Komponenten im System erniedrigt, wodurch ein geringerer Wert von $c(\text{Ce})$ erzielt wird. Durch Heterokomplexbildung wird zusätzliches Cer in die Gasphase gebracht, so dass $c(\text{Ce})$ erhöht wird.

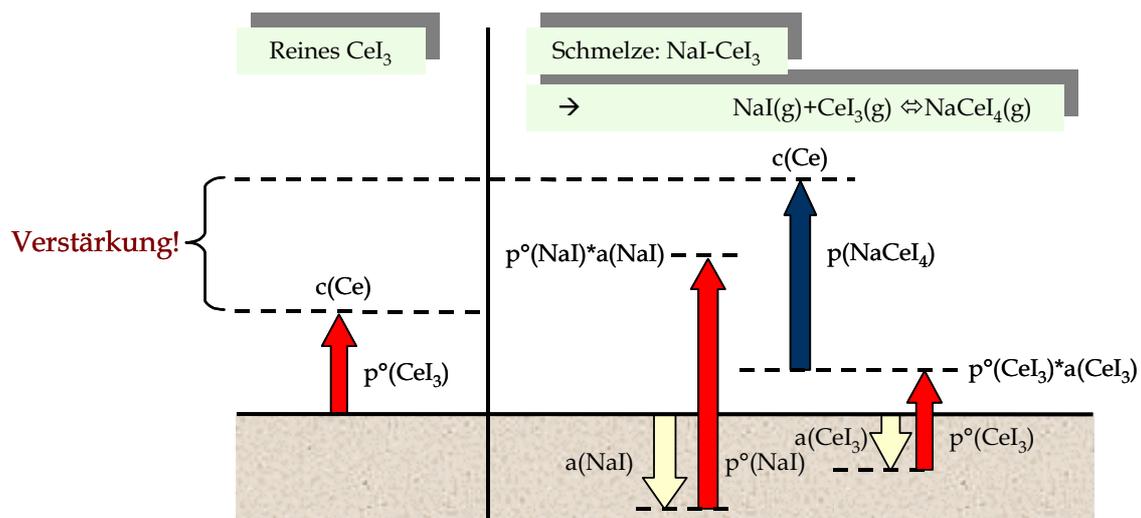


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Wechselspiels von Heterokomplexbildung und Aktivitätserniedrigung

Bei der Berechnung des Verstärkungsfaktors für Cer in dem System NaI-CeI₃ ergibt sich die in Abbildung 6.3 dargestellte Abhängigkeit von der Zusammensetzung. In der oberen Abbildung ist der Verlauf der realen Verstärkung (Kreise) im Vergleich zu dem Faktor gezeigt, bei dessen Berechnung der Partialdruck des Komplexes nicht berücksichtigt

wurde (Quadrate). Die Absenkung der Cer-Konzentration durch Aktivitätserniedrigung ist erheblich. Heterokomplexbildung wirkt diesem Effekt bis ca. $X_{NaI} = 0,6$ entgegen, so dass eine echte Verstärkung gegenüber dem Reinstoff erzielt werden kann. In Lampen werden Mischungen mit CeI_3 -Gehalten von 25 % eingesetzt. Bei dieser Zusammensetzung ($X_{NaI} = 0,75$) beträgt die Cer-Konzentration ca. 40 % des Wertes über dem Reinstoff. Wird die Heterokomplexbildung außer Acht gelassen, liegt der Wert bei 4 %. Das entspricht einer Erhöhung der Ce-Kationen durch die beiden NaCe-Heterokomplexe um den Faktor 10.

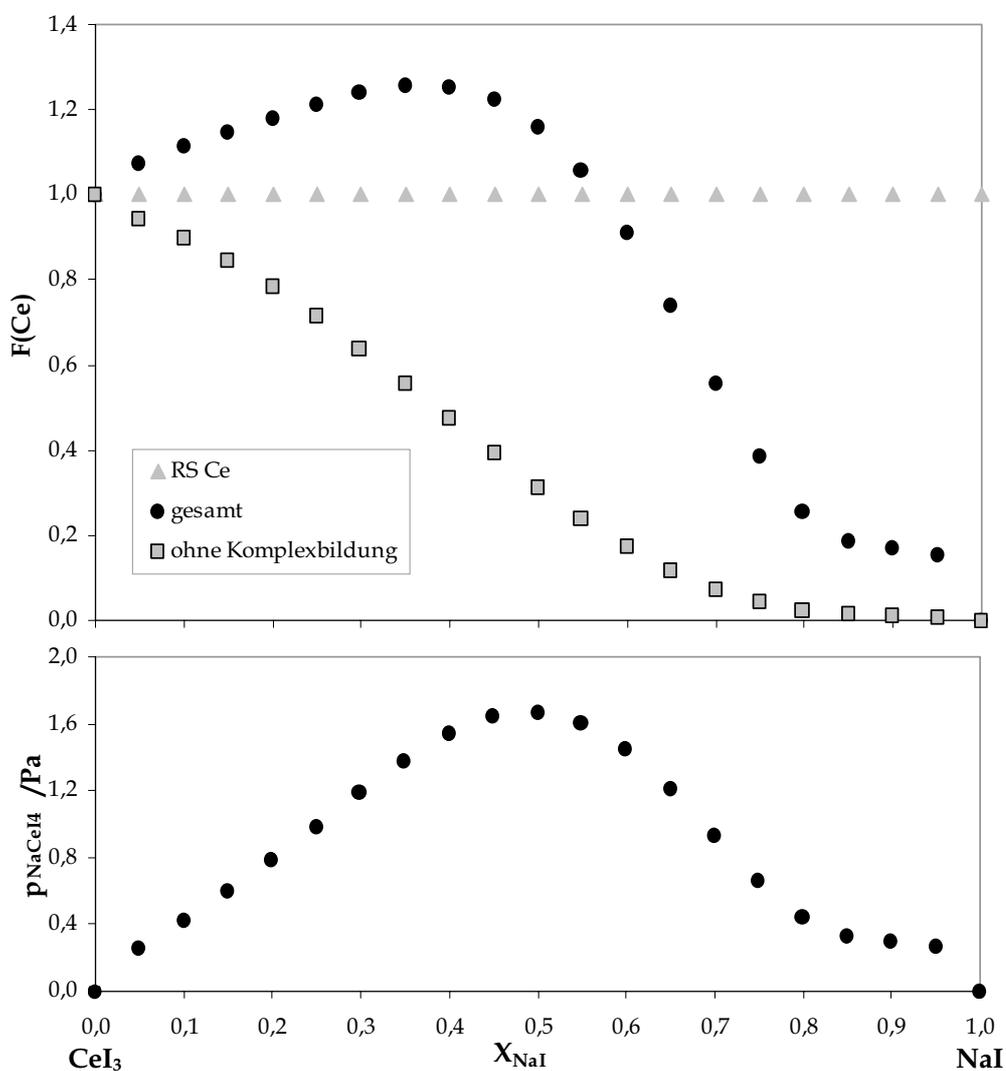


Abbildung 6.3: Verdünnung und Verstärkung für Cer im System NaI-CeI₃ bei 1023 K
oben: $F(Ce)$ gegen X_{NaI} ; unten: $p_{NaCeI_4(g)}$ gegen X_{NaI}

Für die Einbindung in thermodynamische Datenbanken sind die Partialdrücke der Heterokomplexe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gesamtsystems von großem Interesse. Der Verlauf des Partialdruckes von $\text{NaCeI}_4(\text{g})$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung X_{NaI} ist im unteren Teil von Abbildung 6.3 dargestellt.

Anhand der Verstärkungsfaktoren wird deutlich, wie wichtig die Basisdaten für die korrekte Modellierung der Gasphase unter Lampenbedingungen sind. Bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Daten handelt es sich um erstmalig bestimmte Werte. Die Werte wurden in eine FACTSageTM-basierte Datenbank eingebunden. Dadurch sind zu den vermessenen Systemen Rechnungen mit allen notwendigen Parametern möglich geworden. Die Darstellung in Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft das berechnete Gas-Schmelze-Gleichgewicht bei den Bedingungen des Lampenbetriebs einer CDM-Lampe des Typs NaI-TII-InI.

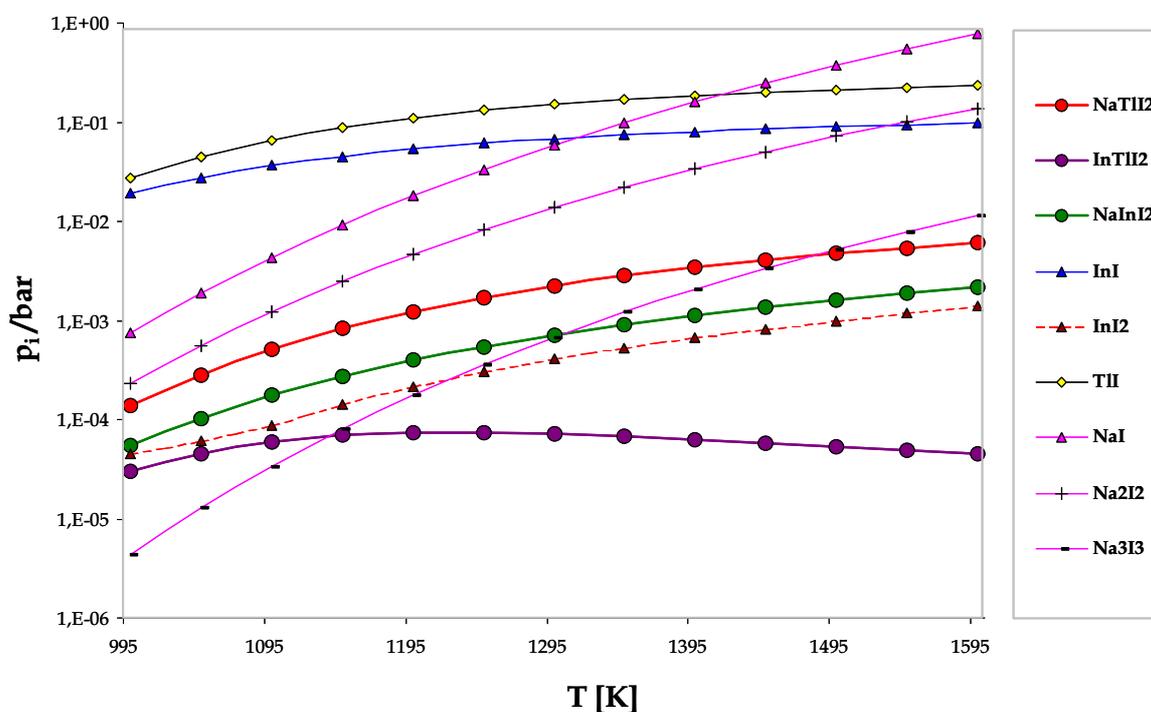


Abbildung 6.4: Modellrechnung der Gasphasenzusammensetzung einer CDM-Lampe des Typs NaI-TII-InI mit $\text{NaI}_{97,2} \text{TII}_{2,0} \text{InI}_{0,8}$

Die starken Verstärkungseffekte der Lanthaniden werden in diesem System nicht erreicht. Dennoch bewirken sehr geringe Zusätze von TII (2 %) und InI (0,8 %) eine Anhebung der Na-Konzentration um bis zu 16 % bei 1000 K.

Die massenspektrometrischen Messungen zur Wechselwirkung von Zink mit NaI und CeI_3 geben Hinweise auf zwei prinzipielle Phänomene, die für die Anwendung des Quecksilber-Ersatzes Zn/ ZnI_2 in der Lampe von Bedeutung sind. Zum einen zeigten die Messungen an der ternären Mischung Zn-NaI- CeI_3 einen sekundär aus ZnI_2 und NaI gebildeten Heterokomplex der Form $ZnNaI_3$. Diese Reaktion wurde erst dadurch möglich, dass die Reduktion von CeI_3 durch Zn unter Bildung von ZnI_2 vorausging. Aufgrund dieser Beobachtung ist mit ähnlichen Wechselwirkungen des Zinks mit den Metallhalogeniden in Lampen zu rechnen.

Der zweite Effekt ist in der Reduktion von CeI_3 durch Zn begründet. Die Reduktion, die zunächst unter Bildung von Ce(s) abläuft, kann anhand einer signifikanten ZnI_2 -Bildung nachvollzogen werden. Born und Niemann [4.51] beschreiben bei der Wechselwirkung von Zink mit Halogeniden der Lanthanide die bevorzugte Bildung von Lanthanid-Al-Phasen in Anwesenheit von $Al_2O_3(s)$. Dies lässt auf die Bildung von CeAl-Korrosionsphasen im Lampenbetrieb mit Zink schließen. Analoge Dy-Aluminate wurden in den Auslagerungsversuchen mit DyI_3 gefunden. Eine Bildung der CeAl-Phasen an der Brennergefäßwand ist als kritisch zu bewerten, da durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Phasen und der Wand bei Temperaturwechselbelastung eine Zerstörung des Brenners möglich ist.

Die Untersuchungen zum Korrosionsangriff von Zn/ ZnI_2 -Mischungen sowie Zn/ ZnI_2 -Metallhalogenidmischungen auf PCA zeigen, dass sehr unterschiedliche Korrosionsphänomene in beiden Serien auftreten. Der wichtigste Unterschied im thermischen Gradienten liegt darin, dass der Korrosionsangriff der beiden Serien im entgegengesetzten Temperaturbereich stattfindet. Während in den Versuchen mit Metallhalogeniden ein Transport von heiß \rightarrow kalt beobachtet wurde, verläuft er in den reinen Zink-Proben von kalt \rightarrow heiß. Des Weiteren zeigen die Zn/ ZnI_2 -Proben keine Abhängigkeit der gelösten Al-Gehalte von der Schmelzmenge. Dagegen ist eine strenge Korrelation der Al-Löslichkeit mit dem DyI_3 -Gehalt zu finden. Diese Unterschiede sprechen für einen völlig anderen Korrosionsmechanismus durch Zn/ ZnI_2 als durch Metallhalogenide.

Die Beobachtungen der Korrosion in Lampenbrennern decken sich mit denen der Metallhalogenidauslagerungen. Mit zunehmendem DyI_3 -Anteil nimmt die Löslichkeit und die beobachtete Korrosion zu. Die Annahme von Markus [4.26], dass eine höhere

Löslichkeit mit stärkerer Korrosion und einem erhöhten Transport korreliert ist, konnte für Metallhalogenidproben bestätigt werden. In reinen Zn/ZnI₂-Proben ist der Korrosionsangriff hingegen von den Löslichkeiten abgekoppelt.

Der von Suijker [5.1] vorgeschlagene Kreisprozess (Abbildung 5.18) lässt sich auf die Zn/ZnI₂-Metallhalogenidserie anwenden, aber nicht auf die Korrosion durch Zn/ZnI₂-ZnO. Als Auslöser für den AlOI-All₃-Kreisprozess werden DyAl-Korrosionsphasen angesehen, bei deren Bildung All₃ entsteht (vgl. Gl. 5.01–5.03). Diese Phasen wurden in den Auslagerungsuntersuchungen mit Zink und Metallhalogeniden besonders häufig gefunden. Dies kann mit der oben beschriebenen Bildung durch DyI₃-Reduktion erklärt werden.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht klar hervor, dass der Schmelze eine zentrale Rolle beim Korrosionsangriff in beiden Systemen zukommt. Dagegen findet der eigentliche Transport von Al₂O₃ über die Gasphase statt, so dass die Schmelze eine katalytische Wirkung (vgl. Kap. 5.3.2) hat. Es zeigte sich, dass die Kriechfähigkeit der Schmelze einen großen Einfluss auf das Ausmaß der Korrosion hat. Die Metallhalogenidschmelzen mit einer geringeren Oberflächenspannung bewirken großräumigere Korrosion als die tropfenförmig vorliegenden Zn-Schmelzen. Dies ist damit zu erklären, dass bei stärkerem Kriechen eine größere Kontaktfläche zwischen Al₂O₃ und Schmelze vorliegt.

Anhand der Auswertungen der Auslagerungsversuche kann für die Anwendung in der Lampe eine deutliche Beeinflussung der Korrosion durch Zn/ZnI₂ erwartet werden. Die Korrosion durch simulierte O₂-Verunreinigungen in Form von ZnO führt bei hoher Dosierung zur Leckbildung in den Proben. Wenn O₂-Verunreinigung von < 1–2 % in der Lampe angenommen werden, ist jedoch bei Einsatz mit Lanthanid-Halogeniden eine Abpufferung des ZnO zu erwarten. Die Auslagerungen in den Zn/ZnI₂-MH-Serien mit geringen ZnO-Anteilen zeigten keine typische ZnO-Korrosion. Ohne Metallhalogenide hatten gleiche Dosierungen von ZnO bereits deutliche Korrosion bewirkt.

Durch Zn/ZnI₂ ist die Bildung der Korrosionsphase ZnAl₂O₄ an der Brennerwand einer Lampe zu erwarten, die wie die DyAl-Phasen wegen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Phasen und der Brennerwand erhöhte mechanische Belastungen verursachen. Aufgrund des in dieser Arbeit nachgewiesenen abweichenden Korrosionsmechanismus ist nicht mit einer Verstärkung der Metallhalogenidkorrosion durch Zn/ZnI₂ an der heißesten Stelle der Lampe zu rechnen. Hierin liegt eventuell die

Chance, eine Art regenerativen Prozess durch gegenläufige Effekte von Metallhalogeniden und Zn/ZnI_2 , zu erzielen. Wenn zu dem Transport von der heißesten Stelle zur kältesten in Metallhalogenid-Entladungslampen ein Transport von kalt \rightarrow heiß durch Zn/ZnI_2 ergänzt wird, kann man auf eine teilweise Aufhebung der Effekte hoffen. Die ausgeführten Auslagerungsexperimente waren nicht geeignet einen solchen Prozess aufzudecken. Dies wäre ein interessanter Aspekt für weitere Versuchsreihen an Lampen.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und in Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen können folgende Maßnahmen zur Verringerung der Korrosion in CDM-Lampenbrennern vorgeschlagen werden:

- Eine Verminderung des thermischen Gradienten im Lampenbrenner würde die lokalen Gleichgewichtsunterschiede reduzieren und damit die Triebkraft für chemischen Gasphasentransport abschwächen.
- Die aggressiven Lanthanid-Schmelzen werden bereits mit NaI verdünnt, um die Korrosivität herabzusetzen und durch Heterokomplexbildung dennoch genügend Ln-Konzentration zu erhalten. Hier liegt noch Untersuchungsbedarf, um weitere Komplexbildner zu finden, die die Lanthanide als Komplex besonders verstärken und gleichzeitig in der Schmelze verdünnen.
- Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass das Benetzungsverhalten einen Einfluss auf die Korrosion hat. Nach den hier gemachten Beobachtungen würde sich eine höhere Oberflächenspannung der Schmelzen korrosionsverringend auswirken.

Eine der wichtigen Aufgaben für die weitere Forschung in diesem Bereich, ist die Vervollständigung der thermodynamischen Datenbasis. Zu diesem Schluss gelangte auch van Erk [1.10]. Durch zuverlässige Rechnungen können mit geringem Aufwand umfangreiche Vorarbeiten geleistet werden, mit deren Hilfe gezielte Experimente geplant werden können.

7 Zusammenfassung

Metallhalogenid-Entladungslampen (MHL) mit keramischen Entladungsgefäßen sind Lichtquellen, die hohe Wirtschaftlichkeit mit einer sehr guten Farbwiedergabe vereinen. Die enthaltenen Metallhalogenide emittieren ein Lichtspektrum, das in der Intensitätsverteilung dem kontinuierlichen Spektrum des Sonnenlichts sehr nahe kommt.

Um diese moderne Form der Lichterzeugung umweltverträglich zu gestalten, soll das enthaltene Quecksilber ersetzt werden. Quecksilber dient in den Lampen der Elektronenstreuung und der Energieeinspeisung in den Lichtbogen. Aufgrund eines hohen Impulsaustauschquerschnitts und eines hohen Dampfdruckes ist Hg sehr gut geeignet, da es für einen hohen elektrischen Widerstand der Entladung sorgt. Das Einkoppeln der elektrischen Leistung ist so mit geringen Stromstärken möglich. Als Ersatz soll Zink oder eine Mischung von Zn/ZnI₂ eingesetzt werden. Durch die Umstellung dieser wichtigen Komponente werden viele Kennwerte wie z. B. die Brennspannung, die Form des Lichtbogens und die Wandtemperatur einer Lampe verändert. Daher muss ein völlig neues Design für die Hg-freie Metallhalogenid-Entladungslampe entwickelt werden. Durch veränderte Temperaturverhältnisse im Lampenbrenner wird es erforderlich die Befüllung der Metallhalogenide anzupassen.

Um eine effiziente Lichterzeugung zu erzielen, werden Lampenbefüllungen mit Hilfe von Modellierungsprogrammen berechnet, die auf thermodynamischen Datenbanken basieren. Für die Modellierungen müssen qualitativ gute thermodynamische Daten vorliegen. Neben den Daten für die Verdampfung der Metallhalogenide sind Daten für die Wechselwirkungen in der Gasphase und in der Schmelze notwendig. In einer Gasphase, die verschiedene Metallhalogenide MX_n(g) und M'X_m(g) enthält kommt es zur Bildung von Heterokomplexen der Form MM'X_{n+m}(g) und M₂M'X_{2n+m}(g). In einer gemischten Schmelze wirken sich reduzierte Aktivitäten der Komponenten erniedrigend auf die Partialdrücke über der Schmelze aus.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung thermodynamischer Daten für die genannten Wechselwirkungen. Mit Hilfe der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die lampenrelevanten Systeme

- NaI-DyI₃-TlI,
- NaI-DyI₃-InI,
- NaI-InI-TlI und
- NaI-CeI₃

untersucht. Dabei wurde die jeweilige Zusammensetzung der Gasphase bestimmt, die im Gleichgewicht mit der entsprechenden kondensierten Phase steht. Des Weiteren wurden Partialdrücke bestimmt, aus denen thermodynamische Daten (ΔG , ΔH , ΔS) abgeleitet wurden.

Für die Bildung der Heterokomplexe InDyI₄(g), TlDyI₄(g), InNaI₂(g), TlNaI₂(g), InTlI₂(g), NaCeI₄(g) und Na₂CeI₅(g) konnten in dieser Arbeit erstmals thermodynamische Daten bestimmt werden. Diese Heterokomplexe bewirken bei der Anwendung in Metallhalogenid-Entladungslampen eine Erhöhung der Teilchendichte im Lichtplasma und tragen somit zur Effizienzsteigerung der Lampen bei. Mit den bereits bekannten Daten zu den Komplexen NaDyI₄(g) und Na₂DyI₅(g) [4.44] sind die Wechselwirkung in der Gasphase für die betrachteten Lampensysteme mit den Ergebnissen dieser Arbeit vollständig bekannt, so dass die Datengrundlage für Modellrechnungen erheblich verbessert wurde. Des Weiteren wurde das Verdampfungsverhalten der reinen Substanzen InI und TlI untersucht, da hierzu in der Literatur keine verlässlichen Daten vorlagen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die parallel zur Heterokomplexbildung ablaufenden Sublimations- und Dimerisierungsreaktionen für alle Systeme ausgewertet, um eine Überprüfung der Daten mit Literaturwerten zu ermöglichen. Da eine Übereinstimmung bei den Sublimations- bzw. Dimerisierungsenthalpien mit Literaturdaten vorlag und die Werte reproduzierbar waren, kann auf eine hohe Güte der Daten für die Heterokomplexbildung geschlossen werden. Ferner wurden unabhängige Auswerteverfahren nach den Methoden des 2. und des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik angewendet, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten.

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie konnten chemische Aktivitäten für das wichtige System NaI-CeI₃ ermittelt werden. Um die schwierige Durchführung der Messung zu ermöglichen, wurde zuvor das Phasendiagramm des Systems mittels Differenz-Thermo-Analyse (DTA) bestimmt. Es handelt sich um ein einfach eutektisches System mit dem Eutektikum bei $X_{\text{NaI}} = 0,70$. Mit der Kenntnis der Phasengrenzen kon-

nten gezielte Messungen der Aktivitäten erfolgen. Die aufgrund geringer Partialdrücke nicht immer messbaren Aktivitäten der Komponente CeI_3 wurden mittels Gibbs-Duham-Integration aus den NaI -Aktivitäten berechnet. Die Integralen Freien Exzessenthalpien sowie der Cer-Gesamtverstärkungsfaktor des Systems wurden ermittelt. Die Gesamtverstärkung beinhaltet die Wechselwirkungen in der Schmelze und in der Gasphase. Die gemessenen Daten wurden in eine FACTSage™ basierte Datenbank implementiert und für Modellrechnungen verwendet.

Die Wechselwirkungen des Hg-Ersatzstoffes Zink wurden mittels Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie an dem System Zn-NaI-CeI_3 erstmalig untersucht. Es konnte eine geringe Reduktion von CeI_3 durch Zn festgestellt werden, die zur Bildung von ZnI_2 führt. Bei Verdampfungsuntersuchungen an der ternären Mischung konnte die Entstehung eines Heterokomplexes der Form $\text{ZnNaI}_3(\text{g})$ nachgewiesen werden, die sekundär aus der Reaktion des gebildeten $\text{ZnI}_2(\text{g})$ mit $\text{NaI}(\text{g})$ resultiert.

Der zweite Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand aus Untersuchungen zu den Korrosionsvorgängen an der Brennerwand von Metallhalogenid-Entladungslampen. Von besonderem Interesse waren die Einflüsse von Zn/ZnI_2 -Mischungen auf die Korrosion. Es wurden Auslagerungsversuche bei isothermen Bedingungen und in einem thermischen Gradienten durchgeführt. Die Proben wurden mit den Methoden der chemischen Analyse, der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenbeugung untersucht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse erlaubten eine Charakterisierung der Korrosion der Gefäßwand durch Metallhalogenide und durch Zn/ZnI_2 sowie ihrer gegenseitigen Beeinflussung. Es erwies sich, dass ein Wandangriff nur in Anwesenheit einer Schmelze erfolgt. Ferner konnte gezeigt werden, dass der Korrosionsangriff durch Zn/ZnI_2 nach einem völlig anderen Mechanismus abläuft als der durch Metallhalogenide. Dies spiegelt sich sowohl in der Transportrichtung, als auch in der Art der Abscheidung des Al_2O_3 wieder. In beiden Fällen ist sowohl die Schmelze, als auch die Gasphase an dem Korrosionsvorgang beteiligt. Das Ausmaß der Korrosion ist bei Metallhalogenidschmelzen mit der Al-Löslichkeit korreliert. Der chemische Transport von Al_2O_3 kann nach einem Kreisprozess (Abbildung 5.18) über die Gasphasenspezies $\text{AlOI}(\text{g})$ erklärt werden. Die hierbei entstehenden Korrosionsphasen DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ konnten nachgewiesen werden. Versuche mit ZnO -Füllungen zur Simulation

von O₂-Verunreinigungen bewirkten eine sehr starke Korrosion und die massive Bildung der Korrosionsphase ZnAl₂O₄(s).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Modellrechnungen zum Gasphasentransport mit AlOI(g) durchgeführt. In diesen Rechnungen sind die zuvor massenspektrometrisch bestimmten Daten berücksichtigt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse und stützen die dort getroffenen Aussagen.

Mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass keine Verstärkung der Korrosion bei der Anwendung von Zink in Metallhalogenid-Entladungslampen zu erwarten ist. Hierfür spricht auch der Befund aus den KEMS-Messungen, dass nur eine untergeordnete Wechselwirkung zwischen Zink und Metallhalogeniden vorliegt. Die ausgeführten Modellrechnungen deuten weiter darauf hin, dass ein korrosionsverringender Effekt durch den Zusatz von Zink in Lampen mit Metallhalogenidfüllung eintritt.

8 Literaturverzeichnis

- [1.1] G. W. Stoer, in: Licht und Beleuchtung, Philips Lighting Division Eindhoven, Niederlande (1987)
- [1.2] C. H. Zeissniß, Beleuchtungstechnik für den Elektrofachmann, Hüthig, Heidelberg (1989)
- [1.3] Correspondence Course Lighting Application, Lighting Design and Engineering Centre, Philips (1996)
- [1.4] B. H. Crawford, The colour rendering properties of illuminants: the application of psychophysical measurements to their evaluation, Brit. J. Appl. Phys., 14, (1963) 319-328
- [1.5] J. Bergmans, Seeing Colours, Philips Techn. Libr. (1960)
- [1.6] D. Hoffmann, R. Weitzl, Siemens Zeitschrift Spezial, FuE, Herbst (1995)
- [1.7] G. Zissis, European Network COST-529 "Efficient Lighting for the 21st Century", Proceedings of the 10th international Symposium on the Sciences and Technology of Light Sources, Toulouse, July 18-22, (2004)
- [1.8] D. E. Work, Chemistry of metal halide lamps: a review, Ltg. Res. und Technol., 13, (1981) 143-152
- [1.9] Richtlinie 2000/53/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 18.09.2000 über Altfahrzeuge
- [1.10] W. van Erk, Transport processes in metal halide gas discharge lamps, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Jülich, Deutschland, 1, (2000) 267-276
- [1.11] K. Hilpert, T. Karwath, T. Markus, U. Niemann, L. Singheiser, Erosion in metal halide lamps, Proceedings of the 6th International Conference on Molten Salts Chemistry and Technology, Shanghai, China, (2001) 140-145
- [1.12] K. Hilpert, Complexiation in metal halide vapors - a review, J. Electrochem. Soc., 136, (1989) 2099-2108
- [1.13] K. Hilpert, U. Niemann, High temperature chemistry in metal halide lamps, Thermochim. Acta, 299, (1997) 49-57
- [2.1] G. Dittmer, U. Niemann, Estimation of thermochemical data of gaseous metal halide complexes, Philips GmbH - Forschungslaboratorien Aachen, Interne Labornotiz Nr. 23/89 (1992)

-
- [3.1] J. L. Margrave, *The characterization of high temperature vapours*, Wiley, New York (1967)
- [3.2] M. Gryzinski, *Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions*, *Phys. Review*, 138, (1965) 336–358
- [3.3] W. Lotz, *Electron-impact ionisation cross-sections for atoms up to $Z = 108^*$* , *Z. Physik*, 232, (1970) 101–107
- [3.4] J. B. Mann, *Recent developments in mass spectroscopy*, in: *Proc. Internat. Conf. Mass Spec.*, Hrsg.: K. Ogata, T. Hayakawa, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, (1979) 814–819
- [3.5] J. W. Otvos, D. P. Stevenson, *Cross-section of molecules for ionisation by electrons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, (1956) 546–551
- [3.6] H. Tawara, T. Kato, *Total and partial ionization cross-sections of atoms and ions by electron impact*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 36, (1987) 167–353
- [3.7] T. R. Hayes, R. C. Wetzel, R. S. Freund, *Absolute electron-impact-ionization cross-section measurements of the halogen atoms*, *Phys. Review A*, 35, (1987) 578–584
- [3.8] J. Drowart, P. Goldfinger, *Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen*, *Angew. Chem.*, 13, (1967) 589–628
- [3.9] A. J. H. Boerboom, in: *"Mass Spectrometry"*, Hrsg.: R. I. Reed, Academic Press, New York (1965)
- [3.10] K. Hilpert, K. A. Gingerich, *Mass spectrometric study on the evaporation of phases of the system NaI–SnI₂*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 47, (1983) 247–250
- [3.11] C. Moore, *Ionization potentials and ionization limits derived from the analysis of optical spectra*, *Nat. Bur. Stand., US, NSRDS–NBS*, 34, (1970)
- [3.12] K. Hilpert, *Chemistry of inorganic vapours*, in: *Structure and bonding, noble gas and high temperature chemistry*, 73, (1990) 99–148
- [3.13] *JANAF Thermochemical Tables 2*, NSRDS–NBS 37, USA (1971)
- [3.14] I. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1983)
- [3.15] O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer Verlag, Berlin (1993)

-
- [3.16] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1873)
- [3.17] L. V. Gurvich, G. V. Karatsevtchev, V. N. Kondratiev, Y. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov, Y. S. Khodeev, Energii Razryva Khimicheskikh Svazei, Izdatlstvo Nauka, Moscow (1974)
- [3.18] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, D. van Nostrand, New York (1945)
- [3.19] D. R. Stull, H. Prophet, The calculation of thermodynamic properties of materials over wide temperature range, in: The characterization of high temperature vapours, Kap.13, S. 359-424, John Wiley und Sons, New York (1967)
- [3.20] C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, Do bond functions help for the calculation of accurate bond energies?, J. Chem. Phys., 109, (1998) 4707-4712
- [3.21] D. J. Frurip, C. Chatillon, M. Blander, Entropies and free energy function of the molecules MX_n ($3 \leq n \leq 6$), M_2X_4 , M_2X_6 , M_2SO_4 and MOH calculated from a dimensional model, J. Chem. Phys., 86, (1982) 647-653
- [3.22] W. J. Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin/New York (1990)
- [3.23] J. Berkowitz, W. A. Chupka, Composition of vapours in equilibrium with salts at high temperatures, Ann. N.Y. Acad. Sci., 79, (1960) 1073-1078
- [3.24] K. Hilpert, M. Miller, H. Gerads, B. Saha, Thermodynamic properties of the melt of the NaI-DyI₃ system, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, (1990) 35-39
- [3.25] A. Neckel, Mass-spectrometric determination of thermodynamic mixing effects of alloys, in: Thermochemistry of Alloys, (1989) 221-246
- [3.26] K. Hilpert, Beitrag zum Studium kondensierter Phasen und gasförmiger Verbindungen, Habilitation, KFA Jülich (1981)
- [3.27] R. Hulgen, P. Desai et al., Selected values of the thermodynamic properties of the elements, Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio (1968)
- [3.28] A. N. Nesmeyanov, Vapour pressures of chemical elements, Elsevier, Amsterdam (1963)
- [3.29] H. Giese, T. Krücken, U. Niemann, F. Nörtemann, Understanding HID lamp properties, Proceedings of SPIE, 4775, (2002) 1-21
- [3.30] M. Möllenhoff, Untersuchungen zur Korrosion von PCA durch Metallhalogenide, Arbeiten zur Dissertation, unveröffentlicht

-
- [3.31] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Monographien zu "Angewandte Chemie" und "Chemie Ingenieur Technik", 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1962)
- [3.32] FACT 5.2 - A thermodynamic database and software system for the personal computer, Hrsg.: C. W. Bale, A. D. Pelton, W. T. Thompson, Ecole Polytechnique de Montreal/Royal Military College, Canada (2003)
- [3.33] IVTANTHERMO - A thermodynamic database and software system for the personal computer, Hrsg.: V. S. Youngman, V. A. Medvedev, I. A. Veits and G. A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton (1993)
- [4.1] H. Schäfer, Gasförmige Chloridkomplexe mit Halogenbrücken - Homöokomplexe und Heterokomplexe, *Angew. Chem.*, 23, (1976) 775-820
- [4.2] J. W. Hastie, Thermodynamic studies, by mass spectrometry, of molten mixed halide systems, in: *Advances in molten salt chemistry*, J. Braunstein, G. Mamantov, G. Smith (eds.), Plenum Press New York, 1 (1971) 225-257
- [4.3] J. W. Hastie, *High Temperature Vapours*, Science and Technology, Academic Press, New York (1975)
- [4.4] P. I. Fedorov, N. S. Malova, Y. N. Denisov, Some properties of lower Indium Iodides, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 21, (1976) 1177-1180
- [4.5] Y. K. Grinberg, V. A. Boryakova, V. F. Shevel'kov, Thermodynamic properties of Indium Iodides, *Acad. Sci. USSR*, 12, (1974) 402-407
- [4.6] V. A. Titov, T. P. Chusova, Yu. G. Stenin, On thermodynamic characteristics of In-I system compounds, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, (1999) 1013-1018
- [4.7] G. A. Berezovskii, K. S. Sukhovei, T. P. Chusova, I. E. Paukov, Thermochemical properties of Indium Monoiodide at 7,15-343 K, *Russ. J. Phys. Chem.*, 58, (1984) 2577-2578
- [4.8] T. R. Brumleve, S. A. Mucklejohn, O'Brien, The preparation and vapour pressures of the Indium(I) halides and the standard molar Gibbs free energy change for formation of InX from In(g) and X₂(g), (X = Cl, Br, or I), *J. Chem. Thermodynamics*, 21, (1989) 1193-1206
- [4.9] P. J. Gardner, S. R. Preston, The Thermodynamics of the vaporization of liquid Indium(I) Iodide by modified entrainment, LS 6 (1992)
- [4.10] K. Skudlarski, J. Kapala, Thermodynamics of the sublimation of Thallium halides investigated by the mass-spectrometric method, *J. Chem. Thermodyn.*, 16, (1984) 91-100

-
- [4.11] O. G. Polyachenok, L. D. Polyachenok, Dimerisation of gaseous Thallium(I) Bromide and Iodide, *Russ. J. Phys. Chem.*, 45, (1971) 1017-1018
- [4.12] L. D. Polyachenok, O. G. Polyachenok, Thermodynamics of the formation of Thallium(I) Bromide and Iodide vapour, *Russ. J. Phys. Chem.*, 47, (1973) 757
- [4.13] D. Cubicciotti, H. Eding, Enthalpies, entropies, and Free energy functions of TlF, TlBr, and TlI above room temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 10, (1965) 343-345
- [4.14] P. J. Gardner, S. R. Preston, High temperature heat capacities of Thallium Iodide, Thulium Iodide, and Sodium Iodide by differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta*, 175, (1991) 129-134
- [4.15] J. Kapala, K. Skudlarski, Excess molar Gibbs free energy of $\{x\text{TlBr}+(1-x)\text{TlI}\}$ investigated by mass spectrometry, *J. Chem. Thermodyn.*, 15, (1983) 1025-1028
- [4.16] J. Kapala, K. Skudlarski, Mass spectrometry and thermodynamics of $\{x\text{TlCl}+(1-x)\text{TlI}\}$, *J. Chem. Thermodyn.*, 19, (1987) 27-33
- [4.17] B. Schalk, L. Hitzschke, G. Hartel, Vapour pressure of Thallium Iodide and its influence on the partial pressure of Thallium in metal halide lamps, *Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry*, Juelich, Germany, 1, (2000) 317-320
- [4.18] M. Miller, TU Wroclaw, Polen, mündliche Mitteilung
- [4.19] K. Hilpert, Vaporization of Sodium Iodide and thermochemistry of $(\text{NaI})_2(\text{g})$ and $(\text{NaI})_3(\text{g})$ - an experimental and theoretical study, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, (1984) 132-139
- [4.20] M. Miller, K. Hilpert, Analysis and thermochemistry of the equilibrium vapour of the NaI-SnI_2 and the $\text{SnCl}_3\text{-SnI}_2$ systems, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, (1987) 642-648
- [4.21] F. Defoort, C. Chatillion, C. Bernard, Mass-spectrometric study of (Indium + Chlorine)(g). Enthalpies of formation of $\text{InCl}(\text{g})$, $\text{In}_2\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{In}_2\text{Cl}_4(\text{g})$, $\text{InCl}_3(\text{g})$, and $\text{In}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, *J. Chem. Thermodynamics*, 20, (1988) 1443-1456
- [4.22] R. Blachnik, E. Enninga, Thermodynamische Untersuchungen an Mischungen einiger Lanthanoidchloride mit CuCl , AgCl und TlCl , *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, (1983) 133-140
- [4.23] D. L. Drapcho, G. M. Rosenblatt, Vapor pressure and thermodynamics of gaseous TlCl and Tl_2Cl_2 , *J. Chem. Thermodyn.*, 11, (1979) 335-350
- [4.24] K. Hilpert, M. Miller, F. Ramondo, Vaporization of $\text{DyI}_3(\text{s})$ and thermochemistry of the homocomplexes $(\text{DyI}_3)_2(\text{g})$ and $(\text{DyI}_3)_3(\text{g})$, *Thermochim. Acta*, 417, (2004) 163-169

-
- [4.25] O. Kaposi, L. Lelik, K. Balthazar, High-temperature mass spectrometric investigation of the evaporation properties of Dysprosium Triiodide, *High Temp. Sci.*, 16, (1983) 299-310
- [4.26] T. Markus, Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide, Dissertationsschrift, RWTH Aachen, (2001) 1-169
- [4.27] C. W. Struck, A. E. Feuersanger, Knudsen cell measurements of $\text{CeI}_3(\text{s})$ sublimation enthalpy, *High Temp. Sci.*, 31, (1991) 127-145
- [4.28] L. S. Kudin, A. M. Pogrebnoi, I. V. Khasanshin, V. B. Motalov, Mass spectrometric study of vaporisation of Lanthanide Trichlorides and thermodynamic properties of gaseous molecules and ions, *Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Juelich, Germany*, 2, (2000) 435-438
- [4.29] K. Hilpert, M. Miller, F. Ramondo, Vaporization of $\text{DyBr}_3(\text{s})$ and thermochemistry of the dimer homocomplex $(\text{DyBr}_3)_2(\text{g})$, *J. Chem. Phys.*, 102, (1995) 6194-6198
- [4.30] L. N. Gorokhov, G. A. Bergman, E. L. Osina, V. S. Yungman, Thermodynamic properties of Lanthanide Triiodides in condensed and gaseous States, *Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Juelich, Germany*, 1, (2000) 103-106
- [4.31] C. Hirayama, F. J. Rome, F. E. Camp, Vapour pressures and thermodynamic properties of Lanthanide Triiodides, *J. Chem. Eng. Data*, 20, (1975) 1-6
- [4.32] J. Kapala, S. Roszak, S. Nunziante Cesaro, M. Miller, Vaporization of LnCl_3 and thermochemistry of $\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{g})$, $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Dy}$, *J. Alloys Comp.*, 345, (2002) 90-99
- [4.33] C. E. Myers, D. T. Graves, Vaporization thermodynamics of Lanthanide Trihalides, *J. Chem. Eng. Data*, 22, (1977) 440-445
- [4.34] C. E. Myers, D. T. Graves, Thermodynamic properties of Lanthanide Trihalide molecules, *J. Chem. Eng. Data*, 22, (1977) 336-339
- [4.35] Cl. Gietmann, Thermodynamische Eigenschaften von Halogeniden der Lanthaniden, *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, 3337, (1997) 1-171
- [4.36] C. Hirayama, P. M. Castle, R. W. Liebermann, R. J. Zollweg, F. E. Camp, Vapour pressure of Samarium Diiodide and mass spectra of vapours over Samarium Diiodide and Thulium Triiodide, *Inorg. Chem.*, 13, (1974) 2804-2807

-
- [4.37] C. Hirayama, P. M. Castle, Mass spectra of Rare Earth Triiodides, *J. Phys. Chem.*, 77, (1973) 3110-3114
- [4.38] J. A. Baglio, C. W. Struck, The thermochemistry of NaI/LiI/ScI₃, NaI/LiI/DyI₃ and CsI/DyI₃ molten salt, vapour equilibria, *Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry*, Juelich, Germany, 1, (2000) 277-282
- [4.39] S. Boghosian, O. Herstad, Vapour complexation and thermochemistry over NaI-TbI₃ mixtures: a mass spectrometric investigation, *Polyhedron*, 13, (1994) 1639-1646
- [4.40] K. Hilpert, H. Gerads, D. Kobertz, M. Miller, Composition and thermochemistry of the equilibrium vapour of the systems NaI-FeI₂ and NaI-PbI₂, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, (1987) 200-206
- [4.41] O. Kaposi, L. Lelik, K. Balthazar, Vapour phase complex formation over the DyI₃/NaI and DyI₃/CsI systems, *High Temp. Sci.*, 16, (1983) 311-323
- [4.42] J. Kutscher, A. Schneider, Untersuchung der Zustandsdiagramme von Lanthanoiden(III)-jodiden im Gemisch mit Alkalijodiden, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 386, (1971) 38-46
- [4.43] L. Brewer, L. A. Bromlay, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, The thermodynamic properties of the halides, in: *The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials*, ed. L. Quill, McGraw, New York (1950) 76-192
- [4.44] K. Hilpert, M. Miller, Vaporization studies for metal halide lamps: analysis and thermochemistry of the equilibrium vapour of the NaI-DyI₃ system, *High Temp. - High Pressures*, 20, (1988) 231-238
- [4.45] K. Hilpert, High-temperature mass spectrometry in materials research, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 5, (1991) 175-187
- [4.46] M. Miller, Apportionment of mass spectra of binary salt systems {xMX+(1-x)MY} based on the isothermal evaporation method. The {xKCN+(1-x)KCNO} and {xKCl+(1-x)KCN} systems, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 61, (1984) 293-304
- [4.47] I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski, *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1977
- [4.48] E. H. P. Cordfunke, A. B. Booij, The standard molar enthalpies of formation of the rare-earth trihalides. V. DyBr₃(s) and DyI₃(s), *J. Chem. Thermodyn.* 29, (1997) 715-719

-
- [4.49] Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt: "Untersuchungen zur Realisierbarkeit von quecksilberfreien Höchstdruck-Kompaktlampen hoher Leuchtdichte und Lichtausbeute in Quarztechnologie", FKZ:13N8072, in Vorbereitung
- [4.50] K. Hilpert, L. Bencivenni, B. Saha, Thermochemistry of the molecule $(ZnI_2)_2(g)$ and the vaporisation of $ZnI_2(s)$, *J. Chem. Phys.*, 83, (1985) 5227-5230
- [4.51] M. Born, U. Niemann, Interactions of Zinc with Rare-Earth Halides under Conditions of High-Pressure Discharge Lamps, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Juelich, Germany, 1, (2000) 309-312
- [4.52] K. Hilpert, Untersuchungen zur Thermodynamik der Gasphase und der kondensierten Phase an verschiedenen Teilsystemen, interner Arbeitsbericht, FZ-Jülich, Januar 1990 - Dezember 1990
- [4.53] K. Hilpert, Untersuchungen zur Thermodynamik der Gasphase und der kondensierten Phase an verschiedenen Teilsystemen, interner Arbeitsbericht, FZ-Jülich, Januar 1991 - Juli 1992
- [4.54] A. Chrissanthopoulos, G. D. Zissi, G. N. Papatheodorou, Molten Rare Earth Halides: structure and thermodynamics, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Juelich, Germany, 1, (2000) 43-48
- [4.55] G. N. Papatheodorou, Raman spectrum of the $LaCl_6^{3-}$ octahedron in molten and solid $Cs_2NaLaCl_6$, Cs_3LaCl_6 and K_3LaCl_6 , *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, (1975) 483-490
- [4.56] K. Hilpert, Stability of gaseous metal halide complexes and their importance for lamp development, Proceedings of the International Harald A. Oye Symposium, Trondheim, Norway (1995) 21-28
- [5.1] J. L. G. Suijker, Transport of Al_2O_3 by metal halides, Report Lamps II 1008/94C, interner Bericht, Philips, Eindhoven
- [III.1] M. Yu. Furkaliouk, A. S. Booiij, E. H. P. Cordfunke, The standard molar enthalpies of formation of $CeI_3(s)$ and $LaI_3(s)$, *J. Chem. Thermodyn.*, 27, (1995) 293-297
- [III.2] R. Kaiser, U. Niemann, Thermochemical properties of sodium iodide, PFL-A Laborbericht, in Vorbereitung
- [III.3] U. Niemann, R. Schmitz, Vaporization thermodynamics of Cerium, Dysprosium, Holmium, and Thulium Iodides and Bromides, PFL-A Laborbericht, in Vorbereitung

Anhang

I Partialdrücke und thermodynamische Daten

I.1 Ergebnisse der InI-Reinstoffmessungen

Tabelle I.1: InI-Reinstoffmessungen: Partialdrücke. Die mittleren Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
InI	-6218	11,5872	26,9	eV	I	5,158	InI	9,115
(InI) ₂	-7942	11,3434			In	6,996	(InI) ₂	13,673

Messung 1			Messung 2		
T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]	
	InI	(InI) ₂		InI	(InI) ₂
664	5,4E+01	4,8E-02	664	5,1E+01	4,4E-02
642	3,5E+01	2,4E-02	642	3,4E+01	2,0E-02
623	2,1E+01	1,2E-02	624	1,9E+01	1,1E-02
602	1,1E+01	5,6E-03	604	1,1E+01	5,1E-03
585	2,2E+00	3,2E-03	584	6,4E+00	2,6E-03
563	3,3E+00	1,5E-03	563	3,0E+00	1,3E-03
545	1,6E+00	5,5E-04	545	1,6E+00	5,6E-04
523	6,2E-01	1,7E-04	523	5,3E-01	1,5E-04
506	2,0E-01	4,2E-05	505	2,0E-01	4,0E-05
480	4,6E-02	7,1E-06	482	4,6E-02	5,3E-06
464	1,4E-02	-	464	1,3E-02	-

Messung 3			Messung 4			Messung 5		
T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]	
	InI	(InI) ₂		InI	(InI) ₂		InI	(InI) ₂
609	1,3E+01	7,9E-03	611	1,4E+01	8,0E-03	610	1,3E+01	7,6E-03
593	8,5E+00	4,2E-03	599	9,1E+00	5,1E-03	598	9,2E+00	5,0E-03
584	5,9E+00	2,6E-03	583	5,5E+00	3,2E-03	582	6,1E+00	3,0E-03
575	4,7E+00	2,5E-03	568	3,5E+00	1,8E-03	567	3,6E+00	1,7E-03
555	2,3E+00	1,0E-03	552	2,0E+00	9,4E-04	553	2,3E+00	1,0E-03
541	1,5E+00	5,7E-04	540	1,2E+00	4,7E-04	533	9,1E-01	3,4E-04
531	8,0E-01	2,9E-04	525	5,9E-01	2,0E-04	522	5,4E-01	1,7E-04
513	3,2E-01	9,0E-05	509	2,4E-01	6,1E-05	506	2,2E-01	4,9E-05
501	1,7E-01	3,5E-05	494	1,3E-01	2,5E-05	495	1,2E-01	2,6E-05
494	1,3E-01	2,6E-05	478	3,1E-02	4,7E-06	477	3,6E-02	3,5E-06
473	2,0E-02	2,3E-06	465	1,5E-02	1,7E-06	463	1,4E-02	1,7E-06
464	1,8E-02	1,7E-06	448	2,9E-03	-	447	2,4E-03	-
453	9,6E-03	-	434	2,5E-03	-	433	1,2E-03	-
443	4,9E-03	-	418	8,4E-04	-	417	5,2E-04	-

Tabelle I.2: InI-Reinstoffmessungen: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) $\text{InI(s)} \rightleftharpoons \text{InI(g)}$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	(2.HS)			(2.HS)	(3.HS)	[kJ/mol]		[J/K mol]	
			A	B								
1	6	464-563	-6330	6,809	514	3,06E-06	121,21	54,24	125,04	128,90	130,37	139,94
2	6	464-563	-6340	6,802	514	2,91E-06	121,40	54,47	125,24	129,13	130,25	139,82
3	10	443-555	-6070	6,328	497	1,30E-06	116,23	56,02	119,73	128,33	121,16	130,05
4	11	418-568	-6050	6,238	494	9,73E-07	115,85	56,85	119,28	128,75	119,45	128,22
5	10	417-567	-6300	6,759	497	1,19E-06	120,63	56,35	124,13	128,66	129,41	138,31

2) $2\text{InI(s)} \rightleftharpoons (\text{InI})_2(\text{g})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	(2.HS)			(2.HS)	(3.HS)	[kJ/mol]		[J/K mol]	
			A	B								
1	5	480-563	-7630	5,746	524	1,49E-09	146,10	88,50	152,38	179,02	110,02	125,42
2	5	482-563	-8030	6,440	524	1,28E-09	153,76	89,18	160,04	179,69	123,31	138,72
3	8	464-555	-8250	6,989	509	6,10E-10	157,97	89,84	163,76	177,94	133,82	148,28
4	8	465-568	-7880	6,228	517	9,37E-10	150,89	89,29	156,94	178,68	119,25	134,21
5	8	463-567	-7920	6,314	515	8,41E-10	151,65	89,43	157,64	178,50	120,90	135,74

3) $2\text{InI(g)} \rightleftharpoons (\text{InI})_2(\text{g})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	(2.HS)			(2.HS)	(3.HS)	[kJ/mol]		[J/K mol]	
			A	B								
1	5	480-563	4690	-7,251	524	5,10E+01	-89,80	-17,12	-91,60	-78,67	-138,84	-143,34
2	5	482-563	4280	-6,477	524	4,95E+01	-81,95	-17,00	-83,75	-78,55	-124,03	-128,53
3	8	464-555	4380	-6,612	509	9,79E+01	-83,87	-19,41	-85,55	-79,25	-126,61	-130,88
4	8	465-568	4500	-6,803	517	8,12E+01	-86,17	-18,88	-87,91	-79,64	-130,26	-134,66
5	8	463-567	4410	-6,676	515	7,82E+01	-84,44	-18,66	-86,17	-79,18	-127,82	-132,19

I.2 Ergebnisse der TII-Reinstoffmessungen

Tabelle I.3: TII-Reinstoffmessungen: Partialdrücke. Die mittleren Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A\frac{1}{T} + B$.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
TII	-7650	13,113	26,05	eV	I	5,056	TII	8,796
(TII) ₂	-9850	13,722			TI	6,671	(TII) ₂	13,193

Messung 1			Messung 2			Messung 3		
T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]	
	TII	(TII) ₂		TII	(TII) ₂		TII	(TII) ₂
583	8,65E-01	5,85E-04	595	1,78E+00	1,75E-03	586	1,34E+00	9,96E-04
564	3,58E-01	2,15E-04	579	9,37E-01	7,39E-04	569	5,23E-01	3,22E-04
546	1,19E-01	4,52E-05	565	4,46E-01	2,50E-04	553	2,27E-01	9,46E-05
525	3,88E-02	1,00E-05	548	1,51E-01	5,93E-05	538	9,06E-02	2,61E-05
503	8,44E-03	1,27E-06	534	6,13E-02	1,81E-05	525	4,22E-02	9,80E-06
485	2,18E-03	-	518	2,50E-02	5,84E-06	509	1,17E-02	2,30E-06
473	8,54E-04	-	504	9,78E-03	1,53E-06	495	4,84E-03	-
-	-	-	489	3,03E-03	-	479	1,36E-03	-
-	-	-	474	8,74E-04	-	465	5,26E-04	-

Messung 4			Messung 5			Messung 6		
T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]		T [K]	[Pa]	
	TII	(TII) ₂		TII	(TII) ₂		TII	(TII) ₂
589	1,47E+00	1,11E-03	587	1,06E+00	7,34E-04	594	1,56E+00	1,20E-03
574	6,48E-01	4,00E-04	604	2,44E+00	2,34E-03	573	5,28E-01	3,16E-04
559	3,30E-01	1,44E-04	573	5,69E-01	3,27E-04	555	2,37E-01	9,57E-05
543	8,49E-02	2,77E-05	559	2,53E-01	1,10E-04	531	5,61E-02	1,37E-05
529	5,55E-02	1,42E-05	544	1,03E-01	3,48E-05	513	1,88E-02	2,80E-06
514	1,23E-02	1,97E-06	529	4,38E-02	1,07E-05	494	3,98E-03	6,32E-07
498	6,14E-03	6,44E-07	514	1,58E-02	2,95E-06	473	7,46E-04	-
468	5,80E-04	-	499	5,28E-03	-	-	-	-
-	-	-	482	1,37E-03	-	-	-	-

Tabelle I.4: TII-Reinstoffmessungen: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) TII(s) ⇌ TII(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	7	473-583	-7570	7,948	526	3,54E-07	144,95	64,94	148,86	141,28	152,20	161,90
2	9	474-595	-7750	8,332	534	6,64E-07	148,40	63,18	152,47	140,63	159,53	169,53
3	9	465-586	-7770	8,390	524	3,76E-07	148,78	64,52	152,66	140,59	160,65	170,27
4	6	468-589	-7750	8,347	534	7,00E-07	148,40	62,98	152,47	140,43	159,83	169,83
5	9	482-587	-7740	8,235	544	9,91E-07	148,21	62,49	152,47	141,31	157,68	168,04
6	7	473-594	-7690	8,176	533	5,75E-07	147,25	63,74	151,30	141,05	156,55	166,51

2) 2TII(s) ⇌ (TII)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	5	503-583	-9860	8,725	544	4,09E-10	188,80	97,86	195,40	192,18	167,06	183,04
2	7	504-595	-10230	9,475	549	7,01E-10	195,88	96,26	202,65	191,39	181,42	197,70
3	6	509-586	-10260	9,523	547	5,75E-10	196,46	96,75	203,16	191,56	182,34	198,50
4	5	498-589	-10380	9,702	544	4,13E-10	198,76	97,72	205,36	192,05	185,77	201,74
5	7	514-587	-9990	8,905	559	1,06E-09	191,29	96,02	198,39	192,76	170,51	187,39
6	6	494-594	-9770	8,537	543	3,63E-10	187,08	98,23	193,65	192,40	163,47	179,39

3) 2TII(g) ⇌ (TII)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	5	503-583	4780	-6,259	544	3,32E+02	-91,53	-26,28	-93,46	-88,41	-119,86	-124,60
2	7	504-595	4760	-6,243	549	2,66E+02	-91,14	-25,50	-93,12	-88,47	-119,55	-124,36
3	5	525-586	4880	-6,545	554	1,81E+02	-93,44	-23,97	-95,45	-89,08	-125,33	-130,21
4	5	498-589	4870	-6,539	544	2,60E+02	-93,25	-25,16	-95,18	-88,55	-125,20	-129,95
5	7	514-587	5110	-6,896	559	1,78E+02	-97,85	-24,08	-99,89	140,88	-132,04	-136,98
6	5	513-594	4480	-5,810	553	1,93E+02	-85,78	-24,22	-87,79	192,05	-111,26	-116,13

I.3 Ergebnisse der InI-DyI₃-Doppelzellenmessungen

Tabelle I.5: InI-DyI₃-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{InI} und p_{InDyI_4} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie	benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
InI	280	-0,512	26,43 eV	I	5,102	InI	8,997
DyI ₃	-13625	14,287		In	6,894	DyI ₃	21,856
(DyI ₃) ₂	-17035	16,570		Dy	13,837	InDyI ₄	23,140
InDyI ₄	-4962,5	2,236				(DyI ₃) ₂	32,784

Messung 1 ($T_{\text{unten}}=563$ K) [Pa]					Messung 2 ($T_{\text{unten}}=543$ K) [Pa]				
T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄	T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄
1043	5,49E-01	1,44E+01	1,33E+00	2,66E-03	993	5,51E-01	3,34E+00	2,35E-01	1,57E-03
1023	9,78E-01	9,44E+00	7,61E-01	4,13E-03	978	5,98E-01	2,05E+00	1,25E-01	1,35E-03
1003	1,19E+00	4,79E+00	3,64E-01	3,93E-03	963	6,34E-01	1,26E+00	5,84E-02	1,26E-03
983	1,36E+00	2,60E+00	1,71E-01	3,65E-03	948	6,57E-01	7,70E-01	3,87E-02	1,05E-03
963	1,50E+00	1,36E+00	7,68E-02	3,18E-03	933	6,75E-01	4,50E-01	1,97E-02	9,19E-04
943	1,61E+00	6,89E-01	3,18E-02	2,58E-03	918	6,57E-01	2,59E-01	9,57E-03	6,69E-04
923	1,62E+00	3,30E-01	1,28E-02	1,94E-03	903	6,81E-01	1,49E-01	4,86E-03	6,11E-04
903	1,64E+00	1,45E-01	4,67E-03	1,53E-03	888	6,51E-01	7,69E-02	2,05E-03	4,46E-04
883	1,73E+00	7,12E-02	1,76E-03	1,19E-03	873	6,94E-01	4,29E-02	1,03E-03	3,76E-04
863	1,71E+00	3,07E-02	6,18E-04	8,11E-04	858	6,63E-01	2,22E-02	4,36E-04	2,50E-04
-	-	-	-	-	843	6,61E-01	1,15E-02	1,91E-04	2,14E-04

Messung 3 ($T_{\text{unten}}=543$ K) [Pa]					Messung 5 ($T_{\text{unten}}=543$ K) [Pa]				
T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄	T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄
993	5,49E-01	3,37E+00	2,26E-01	1,53E-03	993	5,06E-01	4,08E+00	2,99E-01	1,45E-03
978	6,02E-01	2,07E+00	1,25E-01	1,34E-03	978	6,09E-01	2,63E+00	1,67E-01	1,68E-03
963	6,27E-01	1,24E+00	6,55E-02	1,23E-03	963	5,74E-01	1,54E+00	9,67E-02	1,23E-03
948	6,70E-01	7,56E-01	3,62E-02	1,06E-03	948	6,24E-01	8,96E-01	4,49E-02	1,20E-03
933	6,54E-01	4,28E-01	1,77E-02	8,57E-04	933	6,11E-01	5,46E-01	2,49E-02	8,85E-04
918	6,69E-01	2,54E-01	9,55E-03	7,23E-04	918	6,36E-01	3,02E-01	1,16E-02	8,17E-04
903	6,70E-01	1,42E-01	4,41E-03	5,07E-04	903	6,36E-01	1,75E-01	5,76E-03	6,37E-04
888	7,10E-01	8,20E-02	2,40E-03	4,71E-04	888	6,26E-01	9,80E-02	2,90E-03	5,22E-04
873	6,62E-01	4,27E-02	9,79E-04	3,48E-04	873	6,14E-01	5,40E-02	1,19E-03	3,68E-04
858	6,84E-01	2,37E-02	5,05E-04	2,72E-04	858	6,29E-01	2,78E-02	5,65E-04	2,84E-04
843	6,64E-01	1,19E-02	2,11E-04	2,11E-04	843	6,06E-01	1,42E-02	2,30E-04	2,21E-04
828	6,42E-01	6,47E-03	1,03E-04	1,82E-04	828	6,41E-01	7,02E-03	1,04E-04	1,64E-04

Messung 4 ($T_{\text{unten}}=533 \text{ K}$) [Pa]					Messung 6 ($T_{\text{unten}}=543 \text{ K}$) [Pa]				
T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄	T [K]	InI	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	InDyI ₄
993	3,31E-01	4,33E+00	3,12E-01	1,12E-03	993	4,83E-01	4,09E+00	2,82E-01	1,44E-03
973	3,68E-01	2,28E+00	1,39E-01	1,03E-03	973	5,48E-01	2,09E+00	1,27E-01	1,43E-03
953	4,00E-01	1,18E+00	6,09E-02	7,94E-04	953	6,12E-01	1,08E+00	5,72E-02	1,20E-03
933	3,78E-01	5,71E-01	2,52E-02	5,98E-04	933	6,17E-01	5,16E-01	2,24E-02	8,59E-04
913	4,17E-01	2,65E-01	1,02E-02	4,46E-04	913	5,92E-01	2,64E-01	9,87E-03	6,83E-04
893	4,04E-01	1,32E-01	4,02E-03	3,60E-04	893	6,23E-01	1,10E-01	3,18E-03	4,32E-04
873	3,90E-01	5,75E-02	1,37E-03	2,53E-04	873	5,91E-01	5,52E-02	1,30E-03	3,83E-04
853	4,05E-01	2,46E-02	4,86E-04	1,86E-04	853	5,94E-01	2,30E-02	4,45E-04	2,46E-04
-	-	-	-	-	833	6,02E-01	1,02E-02	1,68E-04	2,02E-04
-	-	-	-	-	813	6,08E-01	4,35E-03	5,05E-05	1,32E-04

Tabelle I.6: InI-DyI₃-Doppelzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) DyI₃(s) ⇌ DyI₃(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	[kJ/mol]			(2.HS)	(3.HS)	[J/ K mol]			
1	10	863-1043	-13540	9,180	953	9,43E-06	259,27	91,72	279,27	278,37	175,78	202,43
2	11	843-993	-13760	9,390	918	2,53E-06	263,48	98,40	282,29	278,97	179,80	203,94
3	12	828-993	-13590	9,206	911	1,91E-06	260,22	99,70	278,79	278,95	176,27	199,91
4	8	853-993	-13580	9,316	923	4,03E-06	260,03	95,35	279,01	276,79	178,39	202,89
5	12	828-993	-13760	9,475	911	2,32E-06	263,48	98,26	282,05	277,50	181,43	205,07
6	10	813-993	-13390	9,076	903	1,78E-06	256,39	99,44	274,69	277,38	173,79	196,85

2) 2 DyI₃(s) ⇌ (DyI₃)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	[kJ/mol]			(2.HS)	(3.HS)	[J/ K mol]			
1	10	863-1043	-16890	11,386	953	4,63E-07	323,41	115,61	352,45	357,24	218,02	251,86
2	11	843-993	-17150	11,639	918	9,12E-08	328,39	123,77	355,62	357,68	222,86	252,30
3	12	828-993	-16770	11,237	911	6,63E-08	321,11	125,17	347,98	357,41	215,17	243,72
4	8	853-993	-16990	11,603	923	1,58E-07	325,33	120,22	352,82	355,25	222,18	252,24
5	12	828-993	-17380	12,002	911	8,26E-08	332,79	123,51	359,66	355,75	229,82	258,37
6	10	813-993	-16840	11,402	903	5,70E-08	322,45	125,27	348,91	355,86	218,33	245,88

3) $2 \text{DyI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	10	863-1043	10190	-6,975	953	5,20E+03	-195,12	-67,83	-206,09	-199,49	-133,55	-153,01
2	11	843-993	10370	-7,141	918	1,42E+04	-198,57	-73,02	-208,95	-200,24	-136,74	-155,58
3	12	828-993	10410	-7,174	911	1,81E+04	-199,33	-74,24	-209,60	-200,50	-137,36	-156,09
4	8	853-993	10180	-7,030	923	9,94E+03	-194,93	-70,66	-205,40	-198,52	-134,61	-153,54
5	12	828-993	10140	-6,948	911	1,54E+04	-194,16	-73,01	-204,43	-199,27	-133,04	-151,76
6	10	813-993	9940	-6,749	903	1,81E+04	-190,33	-73,61	-200,47	-198,92	-129,24	-147,82

4) $\text{DyI}_3(\text{g}) + \text{InI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{InDyI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	10	863-1043	8470	-6,603	953	1,92E+02	-162,18	-41,67	-	-	-126,43	-
2	11	843-993	8440	-6,571	918	4,19E+02	-161,61	-46,10	-	-	-125,81	-
3	12	828-993	8450	-6,591	911	4,88E+02	-161,80	-46,88	-	-	-126,20	-
4	8	853-993	8300	-6,465	923	3,36E+02	-158,93	-44,65	-	-	-123,79	-
5	12	828-993	8450	-6,613	911	4,63E+02	-161,80	-46,49	-	-	-126,63	-
6	10	813-993	8220	-6,378	903	5,29E+02	-157,40	-47,09	-	-	-122,13	-

5) $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{InI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{InDyI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	10	863-1043	-5070	2,577	953	1,81E-03	97,08	50,04	-	-	49,35	-
2	11	843-993	-5320	2,819	918	1,06E-03	101,87	52,30	-	-	53,98	-
3	12	828-993	-5140	2,615	911	9,35E-04	98,42	52,82	-	-	50,07	-
4	8	853-993	-5280	2,851	923	1,35E-03	101,10	50,70	-	-	54,60	-
5	12	828-993	-5310	2,862	911	1,07E-03	101,68	51,77	-	-	54,80	-
6	10	813-993	-5170	2,698	903	9,40E-04	99,00	52,35	-	-	51,65	-

I.4 Ergebnisse der TII-DyI₃-Doppelzellenmessung

Tabelle I.7: TII-DyI₃-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{TII} und p_{TIDyI_4} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
TII	730	-0,685	26,05	eV	I	5,056	TII	8,796
DyI ₃	-12897	13,672			TI	6,671	DyI ₃	21,764
(DyI ₃) ₂	-16413	16,026			Dy	13,851	TIDyI ₄	22,920
TIDyI ₄	-3897	2,087					(DyI ₃) ₂	32,646

Messung 1 ($T_{\text{unten}}=633$ K) [Pa]					Messung 2 ($T_{\text{unten}}=623$ K) [Pa]				
T [K]	TII	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	TIDyI ₄	T [K]	TII	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	TIDyI ₄
1004	1,39E+00	4,93E+00	2,87E-01	1,56E-02	982	9,23E-01	3,14E+00	1,67E-01	9,12E-03
983	1,62E+00	2,79E+00	1,46E-01	1,50E-02	962	1,37E+00	1,95E+00	1,01E-01	1,17E-02
962	1,90E+00	1,31E+00	6,07E-02	1,38E-02	943	1,37E+00	1,07E+00	4,76E-02	1,01E-02
943	1,87E+00	7,69E-01	2,94E-02	1,12E-02	923	1,46E+00	5,39E-01	2,05E-02	8,25E-03
923	1,95E+00	3,83E-01	1,21E-02	8,81E-03	903	1,44E+00	2,61E-01	8,22E-03	6,47E-03
903	2,03E+00	1,98E-01	5,04E-03	7,30E-03	884	1,52E+00	1,28E-01	3,24E-03	5,21E-03
882	2,03E+00	8,22E-02	1,74E-03	5,39E-03	864	1,54E+00	5,86E-02	1,22E-03	3,89E-03
863	2,05E+00	4,74E-02	7,65E-04	4,24E-03	844	1,54E+00	2,50E-02	3,65E-04	2,65E-03
843	2,06E+00	2,13E-02	2,74E-04	3,21E-03	823	1,53E+00	1,07E-02	1,16E-04	2,00E-03

Messung 3 ($T_{\text{unten}}=613$ K) [Pa]					Messung 4 ($T_{\text{unten}}=623$ K) [Pa]				
T [K]	TII	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	TIDyI ₄	T [K]	TII	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	TIDyI ₄
1002	5,86E-01	5,60E+00	3,34E-01	6,67E-03	992	1,09E+00	4,34E+00	2,97E-01	1,24E-02
982	7,48E-01	2,72E+00	1,47E-01	7,05E-03	972	1,23E+00	2,30E+00	1,36E-01	1,15E-02
955	8,38E-01	1,18E+00	5,33E-02	6,13E-03	954	1,40E+00	1,35E+00	7,09E-02	1,00E-02
933	8,87E-01	5,45E-01	2,09E-02	4,99E-03	932	1,44E+00	6,43E-01	2,80E-02	8,97E-03
909	9,54E-01	2,28E-01	6,89E-03	4,05E-03	914	1,53E+00	2,92E-01	1,06E-02	7,14E-03
882	9,07E-01	7,89E-02	1,76E-03	2,70E-03	894	1,55E+00	1,49E-01	4,78E-03	5,63E-03
857	9,77E-01	3,01E-02	5,30E-04	1,85E-03	874	1,56E+00	6,74E-02	1,63E-03	4,26E-03
833	1,00E+00	1,13E-02	1,46E-04	1,37E-03	853	1,58E+00	2,90E-02	5,29E-04	2,93E-03
813	1,02E+00	4,82E-03	4,85E-05	9,26E-04	833	1,58E+00	1,29E-02	1,77E-04	2,27E-03
-	-	-	-	-	813	1,60E+00	6,04E-03	6,13E-05	1,62E-03

Messung 5 (T _{unten} =623 K) [Pa]				
T [K]	TII	DyI ₃	(DyI ₃) ₂	TIDyI ₄
1013	7,67E-01	8,77E+00	4,81E-01	1,28E-02
993	9,51E-01	5,80E+00	3,14E-01	1,42E-02
973	1,05E+00	2,99E+00	1,42E-01	1,38E-02
953	1,16E+00	1,59E+00	6,71E-02	1,20E-02
932	1,21E+00	7,49E-01	2,64E-02	9,75E-03
914	1,17E+00	3,96E-01	1,20E-02	7,75E-03
893	1,28E+00	1,87E-01	4,41E-03	6,34E-03
874	1,29E+00	9,02E-02	1,69E-03	4,98E-03
854	1,28E+00	4,04E-02	6,19E-04	3,67E-03
833	1,34E+00	1,78E-02	2,20E-04	2,62E-03
814	1,35E+00	7,85E-03	8,28E-05	2,02E-03

Tabelle I.8: TII-DyI₃-Doppelzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) DyI₃(s) ⇌ DyI₃(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	7	882-1004	-12820	8,465	943	7,42E-06	245,48	92,62	265,14	277,51	162,10	188,03
2	8	823-962	-12980	8,782	893	1,79E-06	248,54	98,30	266,51	274,54	168,16	190,54
3	9	813-1002	-13180	8,871	907	2,22E-06	252,37	98,22	270,82	276,93	169,86	193,25
4	9	833-992	-13240	8,989	913	3,10E-06	253,52	96,34	272,17	276,05	172,11	195,92
5	10	814-993	-12950	8,777	903	2,77E-06	247,97	96,13	266,28	274,13	168,06	191,16

2) 2 DyI₃(s) ⇌ (DyI₃)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	843-1004	-16040	10,456	923	1,20E-07	307,14	122,33	334,63	357,33	200,21	230,28
2	8	823-962	-16860	11,526	893	4,51E-08	322,84	125,66	348,79	354,07	220,70	247,05
3	9	813-1002	-16580	11,068	907	6,28E-08	317,48	125,15	344,16	356,70	211,93	240,05
4	10	813-992	-16780	11,414	903	6,86E-08	321,30	123,89	347,77	354,50	218,56	246,14
5	9	833-993	-16450	11,062	913	1,13E-07	314,99	121,52	341,98	354,37	211,82	240,67

3) $2 \text{DyI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{DyI}_3)_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	$\Delta_r H^\circ_{Tm}$	$\Delta_r G^\circ_{Tm}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{Tm}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	[kJ/mol]			(2.HS)	(3.HS)	[J/ K mol]			
1	7	882-1004	9490	-6,368	943	4,97E+03	-181,72	-66,74	-192,52	-197,12	-121,93	-141,21
2	8	844-982	9370	-6,313	913	8,84E+03	-179,42	-69,01	-189,73	-195,61	-120,89	-139,65
3	8	813-982	9580	-6,430	896	1,85E+04	-183,44	-73,16	-193,46	-197,51	-123,12	-141,58
4	9	833-992	9660	-6,512	913	1,16E+04	-184,97	-71,09	-195,28	-197,69	-124,70	-143,46
5	11	814-1013	9630	-6,687	913	7,17E+03	-184,40	-67,43	-194,71	-194,05	-128,05	-146,81

4) $\text{DyI}_3(\text{g}) + \text{TII}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TIDyI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	$\Delta_r H^\circ_{Tm}$	$\Delta_r G^\circ_{Tm}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{Tm}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	[kJ/mol]			(2.HS)	(3.HS)	[J/ K mol]			
1	7	882-1004	8260	-5,869	943	7,77E+02			-	-	-112,38	-
2	9	823-982	8150	-5,806	903	1,65E+03	-156,06	-55,64	-	-	-111,17	-
3	8	813-982	8270	-5,852	896	2,41E+03	-158,35	-57,99	-	-	-112,05	-
4	10	813-992	8310	-5,934	903	1,85E+03	-159,12	-56,49	-	-	-113,63	-
5	11	814-1013	8360	-5,963	913	1,55E+03	-160,08	-55,79	-	-	-114,18	-

5) $\text{DyI}_3(\text{s}) + \text{TII}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{TIDyI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	$\Delta_r H^\circ_{Tm}$	$\Delta_r G^\circ_{Tm}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r S^\circ_{Tm}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			(2.HS)	[kJ/mol]			(2.HS)	(3.HS)	[J/ K mol]			
1	9	843-1004	-4550	2,594	923	4,62E-03	87,12	41,28	-	-	49,67	-
2	8	823-962	-4810	2,956	893	3,73E-03	92,10	41,54	-	-	56,59	-
3	9	813-1002	-4720	2,794	907	3,92E-03	90,38	41,83	-	-	53,50	-
4	10	813-992	-4750	2,857	903	3,96E-03	90,95	41,54	-	-	54,70	-
5	10	814-993	-4620	2,853	903	5,48E-03	88,46	39,11	-	-	54,62	-

I.5 Ergebnisse der NaI-InI-Doppelzellenmessung

Tabelle I.9: NaI-InI-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B \cdot p_{\text{InI}}$ und p_{NaInI_4} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
InI	473	-0,814	26,57	eV	I	5,118	NaI	6,441
NaI	-9291	11,375			In	6,954	(NaI) ₂	9,662
(NaI) ₂	-10414	11,938			Na	3,470	(NaI) ₃	10,870
(NaI) ₃	-13267	13,271			InI	9,054	NaInI ₂	11,622
NaInI ₄	-2881	0,196						

Messung 1 (T _{unten} =513 K) [Pa]						Messung 2 (T _{unten} =523 K) [Pa]					
T [K]	NaI	InI	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaInI ₂	T [K]	NaI	InI	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaInI ₂
854	3,05E+00	2,65E-01	5,19E-01	5,93E-03	3,08E-04	864	4,26E+00	4,24E-01	7,64E-01	8,30E-03	5,45E-04
833	1,85E+00	3,20E-01	2,94E-01	2,55E-03	3,14E-04	844	2,49E+00	5,39E-01	4,17E-01	3,88E-03	6,00E-04
814	1,01E+00	3,73E-01	1,54E-01	1,07E-03	2,76E-04	824	1,36E+00	6,51E-01	2,09E-01	1,69E-03	5,86E-04
794	5,31E-01	3,84E-01	7,49E-02	4,33E-04	2,39E-04	803	7,26E-01	6,93E-01	1,00E-01	6,13E-04	4,67E-04
772	2,43E-01	4,18E-01	3,21E-02	1,34E-04	2,00E-04	783	3,37E-01	7,52E-01	4,38E-02	2,31E-04	3,93E-04
753	1,16E-01	4,11E-01	1,35E-02	4,36E-05	1,49E-04	763	1,71E-01	7,56E-01	2,04E-02	8,77E-05	3,23E-04
733	5,52E-02	4,27E-01	5,80E-03	1,38E-05	1,22E-04	744	8,26E-02	7,39E-01	9,01E-03	3,21E-05	2,51E-04
714	2,45E-02	4,31E-01	2,40E-03	5,38E-06	8,67E-05	722	3,30E-02	7,69E-01	3,20E-03	6,65E-06	1,87E-04
694	1,03E-02	4,04E-01	9,49E-04	2,04E-06	5,31E-05	705	1,59E-02	7,63E-01	1,42E-03	2,66E-06	1,35E-04
672	3,87E-03	4,47E-01	3,06E-04	-	4,91E-05	683	5,86E-03	7,79E-01	4,61E-04	-	1,05E-04
-	-	-	-	-	-	663	2,28E-03	7,91E-01	1,61E-04	-	7,31E-05

Messung 3 (T _{unten} =523 K) [Pa]						Messung 4 (T _{unten} =533 K) [Pa]					
T [K]	NaI	InI	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaInI ₂	T [K]	NaI	InI	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaInI ₂
859	3,33E+00	2,14E-01	6,25E-01	5,91E-03	2,64E-04	853	2,93E+00	4,37E-01	5,22E-01	4,91E-03	5,18E-04
838	1,82E+00	2,70E-01	2,99E-01	2,43E-03	2,63E-04	834	1,65E+00	5,67E-01	2,73E-01	2,23E-03	5,38E-04
819	1,01E+00	2,91E-01	1,59E-01	1,09E-03	2,31E-04	813	8,63E-01	5,79E-01	1,32E-01	8,69E-04	4,48E-04
798	5,06E-01	3,13E-01	7,21E-02	3,97E-04	1,90E-04	793	4,30E-01	6,11E-01	5,92E-02	3,28E-04	3,82E-04
778	2,50E-01	3,28E-01	3,29E-02	1,55E-04	1,60E-04	773	2,12E-01	6,28E-01	2,67E-02	1,13E-04	2,89E-04
759	1,22E-01	3,18E-01	1,49E-02	5,04E-05	1,26E-04	752	9,89E-02	6,65E-01	1,70E-02	4,26E-05	2,24E-04
738	6,38E-02	3,34E-01	6,97E-03	2,13E-05	1,09E-04	733	4,38E-02	6,56E-01	4,61E-03	1,26E-05	1,72E-04
719	2,95E-02	3,19E-01	3,04E-03	6,63E-06	7,42E-05	713	2,22E-02	6,72E-01	2,19E-03	5,08E-06	1,40E-04
698	1,18E-02	3,33E-01	1,10E-03	2,05E-06	5,57E-05	693	7,93E-03	6,70E-01	7,03E-04	1,16E-06	9,27E-05
679	4,84E-03	3,33E-01	3,88E-04	5,69E-07	4,01E-05	673	3,79E-03	6,80E-01	2,86E-04	2,82E-07	7,70E-05
660	1,93E-03	3,31E-01	1,37E-04	-	2,82E-05	653	1,31E-03	6,77E-01	9,24E-05	-	4,36E-05

Tabelle I.10: NaI-InI-Doppelzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) NaI(s) ⇌ NaI(g)

Nr.	Pktes ^a	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		T _m ^b [K]	K _p (T _m)	Δ _r H° _{T_m} (2.HS)	Δ _r G° _{T_m}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{T_m}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	672-833	-	6,503	753	1,20E-06	179,23	85,42	187,35	193,34	124,53	140,75
2	11	663-864	-	6,527	764	1,68E-06	179,85	84,42	188,19	193,80	124,97	141,49
3	11	660-859	-	6,211	759	1,29E-06	175,80	85,57	184,05	194,29	118,92	135,31
4	11	653-853	-	6,383	753	1,03E-06	178,41	86,36	186,53	194,28	122,22	138,45

2) 2 NaI(s) ⇌ (NaI)₂(g)

Nr.	Pktes ^a	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		T _m ^b [K]	K _p (T _m)	Δ _r H° _{T_m} (2.HS)	Δ _r G° _{T_m}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{T_m}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	672-833	-	6,989	753	1,42E-07	199,62	98,79	212,47	220,33	133,83	159,33
2	11	663-864	-	7,116	764	2,00E-07	201,98	97,94	215,20	221,06	136,25	162,23
3	11	660-859	-	6,802	759	1,57E-07	197,68	98,86	210,74	221,26	130,25	156,00
4	10	653-853	-	6,959	753	1,21E-07	200,12	99,77	212,97	221,30	133,25	158,74

3) 2 NaI(g) ⇌ (NaI)₂(g)

Nr.	Pktes ^a	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		T _m ^b [K]	K _p (T _m)	Δ _r H° _{T_m} (2.HS)	Δ _r G° _{T_m}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{T_m}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	672-833	8295,68	-6,017	753	9,86E+04	-158,85	-72,04	-162,24	-166,36	-115,22	-122,18
2	11	663-864	8236,63	-5,937	764	7,06E+04	-157,72	-70,90	-161,19	-166,55	-113,69	-120,76
3	10	660-838	8060,27	-5,650	749	1,30E+05	-154,34	-73,33	-157,71	-167,17	-108,19	-115,11
4	10	653-853	8183,73	-5,808	753	1,14E+05	-156,70	-72,95	-160,10	-167,27	-111,21	-118,17

4) 3 NaI(s) ⇌ (NaI)₃(g)

Nr.	Pktes ^a	ΔT [K]	log k _p = A $\frac{1}{T}$ + B		T _m ^b [K]	K _p (T _m)	Δ _r H° _{T_m} (2.HS)	Δ _r G° _{T_m}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{T_m}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	8	714-854	-	8,626	784	2,34E-09			275,42		165,18	133,57
2	9	705-864	-	8,591	784	2,31E-09	258,53	129,61	275,06	283,21	164,49	132,88
3	10	679-859	-	7,835	769	9,66E-10	248,00	132,68	263,90	283,64	150,03	119,22
4	10	673-853	-	8,449	763	7,09E-10	257,16	133,70	272,81	283,60	161,78	131,30

5) $3 \text{ NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_3(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	714-833	14534,89	-10,847	773	8,82E+07	-278,32	-117,67	-287,83	-297,73	-207,70	
2	9	705-864	14546,43	-10,828	784	5,41E+07	-278,54	-116,05	-288,27	-298,53	-207,34	-187,81
3	10	679-859	14476,99	-10,652	769	1,52E+08	-277,21	-120,43	-286,65	-299,60	-203,96	-184,81
4	10	673-853	14519,67	-10,697	763	2,13E+08	-278,02	-121,71	-287,35	-299,56	-204,83	-185,83

6) $\text{NaI(g)} + \text{InI(g)} \rightleftharpoons \text{NaInI}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	9	672-854	5983,719	-5,456	763	2,41E+02			-	-	-104,47	-
2	11	663-864	6109,631	-5,602	764	2,51E+02	-116,99	-35,07	-	-	-107,27	-
3	11	660-859	5938,804	-5,348	759	3,01E+02	-113,72	-36,02	-	-	-102,40	-
4	10	673-853	5982,799	-5,403	763	2,74E+02	-114,56	-35,61	-	-	-103,45	-

7) $\text{NaI(s)} + \text{InI(g)} \rightleftharpoons \text{NaInI}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	9	672-854	-	0,899	763	4,16E-04	62,56	49,42	-	-	17,22	
2	11	663-864	-	0,924	764	4,22E-04	62,86	49,34	-	-	17,70	-
3	11	660-859	-	0,863	759	3,89E-04	62,09	49,55	-	-	16,53	-
4	10	673-853	-	0,979	763	4,08E-04	63,84	49,52	-	-	18,76	-

I.6 Ergebnisse der NaI-TII-Doppelzellenmessung

Tabelle I.11: NaI-TII-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{TII} und p_{NaTII_4} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
TII	300	-0,432	28,68 eV		I	5,401	NaI	6,574
NaI	-9395	11,385			TI	7,026	(NaI) ₂	11,921
(NaI) ₂	-10678	12,300			Na	3,364	(NaI) ₃	9,861
(NaI) ₃	-13398	13,451			TII	9,320	NaTII ₂	11,093
NaTII ₄	-2948	0,690						

Messung 1 ($T_{\text{unten}}=613$ K) [Pa]						Messung 2 ($T_{\text{unten}}=613$ K) [Pa]					
T [K]	NaI	TII	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaTII ₂	T [K]	NaI	TII	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaTII ₂
844	1,70E+00	7,61E-01	4,21E-01	3,10E-03	1,33E-03	843	1,59E+00	7,42E-01	3,97E-01	3,13E-03	1,37E-03
823	8,52E-01	8,89E-01	1,82E-01	1,18E-03	1,24E-03	823	8,34E-01	8,70E-01	1,91E-01	1,29E-03	1,27E-03
803	4,62E-01	9,38E-01	9,65E-02	5,00E-04	1,12E-03	804	4,49E-01	9,25E-01	9,70E-02	5,40E-04	1,13E-03
784	2,30E-01	9,51E-01	4,29E-02	1,97E-04	8,99E-04	784	2,25E-01	9,52E-01	4,30E-02	2,01E-04	8,82E-04
763	1,07E-01	9,87E-01	1,83E-02	7,34E-05	7,17E-04	763	1,06E-01	1,02E+00	1,86E-02	7,10E-05	7,44E-04
744	5,00E-02	9,88E-01	7,79E-03	2,67E-05	5,60E-04	743	4,15E-02	9,67E-01	7,36E-03	2,56E-05	5,43E-04
723	2,30E-02	9,93E-01	3,28E-03	1,35E-05	4,21E-04	724	2,18E-02	1,01E+00	3,24E-03	1,27E-05	4,34E-04
704	1,30E-02	9,48E-01	1,72E-03	8,86E-06	3,31E-04	703	1,06E-02	1,00E+00	1,30E-03	7,74E-06	3,16E-04
683	5,11E-03	1,02E+00	6,04E-04	7,37E-06	2,57E-04	684	4,36E-03	1,04E+00	4,68E-04	7,07E-06	2,56E-04
663	1,95E-03	9,87E-01	1,93E-04	6,26E-06	1,79E-04	664	2,04E-03	1,01E+00	1,96E-04	6,57E-06	1,87E-04
-	-	-	-	-	-	644	7,54E-04	1,02E+00	6,08E-05	6,66E-06	1,41E-04

Messung 3 ($T_{\text{unten}}=613$ K) [Pa]						Messung 4 ($T_{\text{unten}}=613$ K) [Pa]					
T [K]	NaI	TII	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaTII ₂	T [K]	NaI	TII	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaTII ₂
854	2,82E+00	5,59E-01	7,30E-01	6,58E-03	1,19E-03	829	1,30E+00	7,59E-01	3,04E-01	2,26E-03	1,26E-03
832	1,34E+00	7,91E-01	3,11E-01	2,38E-03	1,34E-03	808	6,59E-01	9,19E-01	1,43E-01	9,84E-04	1,23E-03
813	8,35E-01	8,36E-01	1,83E-01	1,25E-03	1,23E-03	789	3,81E-01	9,05E-01	7,55E-02	4,17E-04	1,01E-03
795	3,93E-01	9,02E-01	7,61E-02	4,25E-04	1,03E-03	769	1,56E-01	9,59E-01	2,75E-02	1,16E-04	7,78E-04
774	1,84E-01	9,60E-01	3,28E-02	1,35E-04	8,37E-04	749	7,06E-02	9,48E-01	1,16E-02	4,09E-05	5,89E-04
754	8,28E-02	9,63E-01	1,32E-02	4,99E-05	6,15E-04	729	3,07E-02	9,82E-01	4,81E-03	1,68E-05	4,78E-04
733	3,80E-02	9,80E-01	5,48E-03	2,01E-05	5,00E-04	709	1,33E-02	9,86E-01	1,73E-03	8,92E-06	3,52E-04
714	1,61E-02	9,94E-01	2,17E-03	1,04E-05	3,66E-04	687	4,79E-03	9,87E-01	5,39E-04	6,79E-06	2,45E-04
694	6,71E-03	9,83E-01	7,56E-04	7,49E-06	2,76E-04	669	1,96E-03	1,00E+00	1,89E-04	6,47E-06	1,75E-04
673	2,56E-03	1,00E+00	2,59E-04	6,96E-06	1,79E-04	649	6,68E-04	1,01E+00	5,60E-05	6,42E-06	1,26E-04
653	9,45E-04	1,00E+00	8,39E-05	6,75E-06	1,24E-04	629	2,34E-04	9,95E-01	1,67E-05	6,36E-06	8,25E-05

Messung 5 ($T_{\text{unten}}=603 \text{ K}$) [Pa]					
T [K]	NaI	TII	(NaI) ₂	(NaI) ₃	NaTII ₂
848	2,27E+00	4,07E-01	5,68E-01	5,03E-03	8,28E-04
823	1,12E+00	5,20E-01	2,56E-01	1,84E-03	8,19E-04
799	4,68E-01	5,95E-01	9,52E-02	5,65E-04	7,34E-04
774	2,17E-01	6,05E-01	4,10E-02	1,86E-04	5,63E-04
749	7,32E-02	6,39E-01	1,19E-02	4,10E-05	4,09E-04
723	2,93E-02	6,34E-01	4,32E-03	1,32E-05	3,05E-04
699	8,44E-03	6,33E-01	1,03E-03	5,50E-06	1,70E-04
673	3,06E-03	6,34E-01	3,14E-04	3,93E-06	1,37E-04
649	7,06E-04	6,43E-01	6,21E-05	3,79E-06	8,28E-05
624	2,00E-04	6,55E-01	1,49E-05	4,07E-06	5,40E-05

Tabelle I.12: NaI-TII-Doppelzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) $\text{NaI(s)} \rightleftharpoons \text{NaI(g)}$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	723-844	-9480	6,452	784	2,26E-06	181,52	84,72	190,28	196,74	123,54	140,59
2	7	724-843	-9670	6,668	784	2,12E-06	185,16	85,12	193,91	197,14	127,68	144,72
3	10	653-854	-9630	6,703	748	6,67E-07	184,40	88,42	192,42	195,69	128,35	144,44
4	11	629-829	-9840	7,002	729	3,18E-07	188,42	90,69	196,06	195,43	134,08	149,66
5	10	624-848	-9650	6,758	736	4,48E-07	184,78	89,51	192,56	195,18	129,40	145,17

2) $2 \text{NaI(s)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	723-844	-10650	7,229	784	4,34E-07	203,93	95,47	217,82	221,46	138,42	165,26
2	7	724-843	-10740	7,338	784	4,29E-07	205,65	95,54	219,54	221,54	140,52	167,36
3	11	653-854	-10950	7,674	754	1,40E-07	209,67	98,92	222,56	220,60	146,94	172,48
4	11	629-829	-11200	8,018	729	4,49E-08	214,46	102,55	226,52	220,61	153,54	177,96
5	10	624-848	-10910	7,656	736	6,87E-08	208,91	100,98	221,20	220,06	146,59	171,33

3) $2 \text{NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	723-844	8300	-5,675	784	8,26E+04	-158,93	-73,78	-162,54	-171,84	-108,67	-115,92
2	7	724-843	8590	-5,997	784	9,23E+04	-164,48	-74,50	-168,10	-172,55	-114,84	-122,09
3	11	653-854	8390	-5,861	754	1,86E+05	-160,65	-76,06	-164,06	-170,50	-112,23	-119,20
4	11	629-829	8490	-5,986	729	4,59E+05	-162,57	-79,02	-165,79	-170,44	-114,62	-121,35
5	10	624-848	8380	-5,860	736	3,32E+05	-160,46	-77,84	-163,74	-170,11	-112,21	-119,01

4) $3 \text{NaI(s)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_3(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	6	744-844	-12890	7,747	794	3,20E-09			263,77		148,34	116,19
2	6	743-843	-13120	8,048	793	3,26E-09	251,22	128,95	268,13	284,11	154,10	122,00
3	7	733-854	-13310	8,386	794	4,14E-09	254,86	127,41	271,81	282,75	160,58	128,43
4	5	749-829	-13790	9,033	789	3,58E-09	264,05	127,59	280,79	282,05	172,97	141,09
5	5	749-848	-13330	8,440	799	5,64E-09	255,24	126,16	272,41	282,37	161,61	129,19

5) $3 \text{NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_3(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	6	744-844	15860	-12,007	794	9,48E+07	-303,69	-121,22	-313,61	-305,90	-229,91	
2	6	743-843	16230	-12,397	793	1,14E+08	-310,77	-122,42	-320,67	-306,88	-237,38	-217,64
3	7	733-854	15980	-12,260	794	7,46E+07	-305,99	-119,66	-315,91	-304,34	-234,76	-214,99
4	5	749-829	15810	-12,072	789	9,27E+07	-302,73	-120,36	-312,56	-303,94	-231,16	-211,51
5	4	749-823	15540	-11,747	786	1,03E+08	-297,56	-120,67	-307,33	-303,60	-224,93	-205,36

6) $\text{NaI(g)} + \text{TlI(g)} \rightleftharpoons \text{NaTlI}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	723-844	6380	-5,531	784	4,08E+02			-	-	-105,92	-
2	7	724-843	6430	-5,570	784	4,32E+02	-123,12	-39,55	-	-	-106,66	-
3	9	694-854	6430	-5,642	774	4,65E+02	-123,12	-39,53	-	-	-108,03	-
4	11	629-829	6430	-5,651	729	1,48E+03	-123,12	-44,26	-	-	-108,20	-
5	10	624-848	6320	-5,512	736	1,18E+03	-121,02	-43,31	-	-	-105,54	-

7) $\text{NaI(s)} + \text{TII(g)} \rightleftharpoons \text{NaTII}_2(\text{g})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	7	723-844	-3100	0,921	784	9,21E-04	59,36	45,55	-	-	17,63	
2	7	724-843	-3230	1,098	784	9,46E-04	61,85	45,38	-	-	21,02	-
3	9	694-854	-3320	1,226	774	8,61E-04	63,57	45,41	-	-	23,47	-
4	10	649-829	-3390	1,325	739	5,46E-04	64,91	46,16	-	-	25,38	-
5	10	624-848	-3330	1,246	736	5,29E-04	63,76	46,20	-	-	23,86	-

I.7 Ergebnisse der InI-TII-Einkammerzellenmessung

Tabelle I.13: InI-TII-Einkammerzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
InI	-6404	11,810	26,57	eV	I	5,118	TII	8,901
TII	-6634	10,650			In	6,954	TIIInI ₂	13,467
(InI) ₂	-8751	12,787			TI	6,750	(InI) ₂	13,582
(TII) ₂	-8102	9,316			InI	9,054	(TII) ₂	13,352
InTII ₄	-8674	11,769						

Messung 1 ($X_{\text{InI}}=0,5$)						Messung 2 ($X_{\text{InI}}=0,5$)					
T [K]	InI	TII	(InI) ₂	(TII) ₂	InTII ₂	T [K]	InI	TII	(InI) ₂	(TII) ₂	InTII ₂
563	2,71E+00	6,57E-02	1,66E-03	6,35E-06	2,01E-04	569	3,66E+00	9,02E-02	2,56E-03	1,04E-05	3,23E-04
553	1,82E+00	4,24E-02	9,47E-04	3,97E-06	1,12E-04	559	2,36E+00	6,11E-02	1,48E-03	6,66E-06	1,92E-04
543	1,05E+00	2,48E-02	4,64E-04	1,97E-06	5,59E-05	549	1,39E+00	3,43E-02	7,05E-04	2,97E-06	8,73E-05
533	6,57E-01	1,43E-02	2,46E-04	9,73E-07	2,85E-05	540	9,37E-01	2,20E-02	4,07E-04	1,96E-06	5,07E-05
523	3,70E-01	8,99E-03	1,12E-04	6,41E-07	1,41E-05	529	4,98E-01	1,20E-02	1,73E-04	9,68E-07	2,18E-05
513	2,08E-01	4,59E-03	5,18E-05	-	6,48E-06	520	3,28E-01	7,41E-03	9,87E-05	-	1,20E-05
503	1,20E-01	2,80E-03	2,39E-05	-	3,42E-06	509	1,62E-01	3,80E-03	3,59E-05	-	4,62E-06
494	6,66E-02	1,50E-03	1,04E-05	-	1,28E-06	500	9,51E-02	2,17E-03	1,80E-05	-	2,43E-06
-	-	-	-	-	-	490	5,35E-02	1,20E-03	7,98E-06	-	1,03E-06

Messung 3 ($X_{\text{InI}}=0,5$)						Messung 4 ($X_{\text{InI}}=0,5$)					
T [K]	InI	TII	(InI) ₂	(TII) ₂	InTII ₂	T [K]	InI	TII	(InI) ₂	(TII) ₂	InTII ₂
565	2,90E+00	7,88E-02	1,92E-03	9,71E-06	2,52E-04	577	4,63E+00	1,60E-01	3,73E-03	2,67E-05	5,87E-04
555	1,87E+00	5,05E-02	1,02E-03	6,30E-06	1,40E-04	567	3,42E+00	1,08E-01	2,50E-03	1,59E-05	3,67E-04
545	1,14E+00	2,93E-02	5,11E-04	2,79E-06	6,90E-05	557	1,83E+00	6,63E-02	1,09E-03	5,89E-06	1,72E-04
536	6,89E-01	1,73E-02	2,56E-04	1,63E-06	3,61E-05	547	1,39E+00	4,07E-02	7,47E-04	4,86E-06	1,05E-04
525	3,97E-01	9,70E-03	1,16E-04	6,43E-07	1,62E-05	537	8,30E-01	2,60E-02	3,64E-04	2,25E-06	5,55E-05
516	2,39E-01	5,62E-03	6,00E-05	-	8,19E-06	527	5,18E-01	1,48E-02	1,88E-04	1,27E-06	2,84E-05
505	1,34E-01	3,23E-03	2,80E-05	-	3,43E-06	517	2,71E-01	8,18E-03	8,08E-05	6,28E-07	1,19E-05
495	7,75E-02	1,79E-03	1,33E-05	-	1,84E-06	507	1,67E-01	4,63E-03	4,01E-05	-	6,05E-06

Messung 5 ($X_{\text{InI}}=0,5$) [Pa]					
T [K]	InI	TII	(InI) ₂	(TII) ₂	InTII ₂
571	3,97E+00	1,35E-01	3,11E-03	2,16E-05	4,04E-04
560	2,58E+00	8,08E-02	1,73E-03	1,05E-05	2,37E-04
552	1,66E+00	5,13E-02	9,48E-04	5,54E-06	1,17E-04
541	1,03E+00	3,03E-02	4,82E-04	3,22E-06	6,29E-05
531	6,10E-01	1,75E-02	2,32E-04	9,57E-07	2,71E-05
521	3,59E-01	9,90E-03	1,13E-04	6,31E-07	1,34E-05
511	2,06E-01	5,45E-03	4,99E-05	0,00E+00	5,47E-06
501	1,09E-01	2,82E-03	2,24E-05	0,00E+00	2,45E-06

Tabelle I.14: InI-TII-Einkammerzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur.

1) InI(s) ⇌ InI(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log $k_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	8	494-563	-6535	7,060	528	4,88E-06	125,14	53,73	129,26	130,31	135,18	145,28
2	9	490-569	-6525	7,036	530	5,20E-06	124,94	53,59	129,10	130,44	134,73	144,92
3	8	495-565	-6348	6,694	530	5,31E-06	121,56	53,57	125,72	130,43	128,18	138,36
4	7	497-567	-6434	6,894	532	6,36E-06	123,20	52,95	127,40	130,15	132,00	142,26
5	8	501-571	-6380	6,788	536	7,74E-06	122,16	52,48	126,45	130,15	129,98	140,39

2) 2 InI(s) ⇌ (InI)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log $k_p = A \frac{1}{T} + B$		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	8	494-563	-8891	8,039	528	1,61E-09	170,25	88,93	176,66	180,09	153,93	169,58
2	9	490-569	-8939	8,138	530	1,82E-09	171,16	88,64	177,64	180,11	155,82	171,60
3	7	505-565	-8842	7,922	535	2,56E-09	169,31	88,09	175,95	180,37	151,70	167,78
4	7	497-567	-8803	7,944	532	2,53E-09	168,55	87,60	175,09	179,40	152,12	168,01
5	8	501-571	-8816	7,955	536	3,25E-09	168,81	87,14	175,49	179,57	152,33	168,48

3) $2 \text{InI(g)} \rightleftharpoons (\text{InI})_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	494-563	4179	-6,080	528	6,78E+01	-80,03	-18,53	-81,86	-80,53	-116,42	-120,98
2	9	490-569	4111	-5,935	530	6,73E+01	-78,73	-18,54	-80,57	-80,77	-113,65	-118,24
3	8	495-565	3998	-5,730	530	6,43E+01	-76,56	-18,36	-78,40	-80,60	-109,72	-114,31
4	7	497-567	4065	-5,843	532	6,26E+01	-77,84	-18,30	-79,70	-80,77	-111,88	-116,50
5	8	501-571	3944	-5,620	536	5,44E+01	-75,52	-17,82	-77,41	-80,73	-107,62	-112,30

4) $\text{TII(s)} \rightleftharpoons \text{TII(g)}$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	494-563	-6618	5,579	528	1,13E-07	126,72	70,28	130,67	145,92	106,83	97,06
2	9	490-569	-6706	5,755	530	1,24E-07	128,41	70,05	132,40	145,96	110,19	100,34
3	8	495-565	-6639	5,640	530	1,33E-07	127,12	69,84	131,11	145,74	108,00	98,15
4	8	497-567	-6654	5,777	532	1,87E-07	127,42	68,55	131,45	144,73	110,62	100,70
5	7	511-571	-6773	5,991	541	2,98E-07	129,69	67,62	133,90	145,02	114,71	104,46

5) $\text{InI(g)} + \text{TII(g)} \rightleftharpoons \text{InTII}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	494-563	4441	-5,847	528	3,63E+02	-85,04	-25,89	-	-	-111,97	-
2	9	490-569	4345	-5,649	530	3,59E+02	-83,20	-25,92	-	-	-108,17	-
3	7	495-565	4360	-5,672	530	3,53E+02	-83,48	-25,87	-	-	-108,62	-
4	9	497-577	4409	-5,774	537	2,72E+02	-84,43	-25,03	-	-	-110,57	-
5	6	501-571	4153	-5,390	536	2,27E+02	-79,52	-24,19	-	-	-103,20	-

6) $\text{InI(g)} + \text{TII(s)} \rightleftharpoons \text{InTII}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	494-563	-2176	-0,268	528	4,09E-05	41,68	44,39	-	-	-5,14	-
2	9	490-569	-2361	0,106	530	4,44E-05	45,21	44,14	-	-	2,02	-
3	8	495-565	-2380	0,151	530	4,61E-05	45,57	44,04	-	-	2,89	-
4	9	497-577	-2166	-0,150	537	6,57E-05	41,47	43,02	-	-	-2,88	-
5	5	521-571	-2616	0,591	546	6,33E-05	50,09	43,90	-	-	11,32	-

7) $\text{InI(s)} + \text{TlI(g)} \rightleftharpoons \text{InTlI}_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	494-563	-2094	1,212	528	1,77E-03	40,10	27,84	-	-	23,21	-
2	9	490-569	-2180	1,387	530	1,87E-03	41,74	27,67	-	-	26,57	-
3	8	495-565	-2090	1,205	530	1,84E-03	40,01	27,77	-	-	23,08	-
4	6	507-567	-2053	1,157	537	2,16E-03	39,31	27,42	-	-	22,15	-
5	6	501-571	-2211	1,366	536	1,74E-03	42,34	28,32	-	-	26,16	-

I.8 Ergebnisse der NaI-CeI₃-Messungen

Tabelle I.15: NaI-CeI₃-Messungen: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. Die Messungen 1 und 2 wurden mit der Doppellenanordnung gemessen. p_{NaI} , p_{NaCeI_4} und $p_{\text{Na}_2\text{CeI}_5}$ sind hier vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

Doppellenmessung:

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
NaI	-3739	3,747	25,62	eV	I	5,001	NaCeI ₄	22,132
CeI ₃	-13675	13,562			Na	3,519	Na ₂ CeI ₅	26,924
(CeI ₃) ₂	-18521	16,424			Ce	15,825	(NaI) ₂	9,584
NaCeI ₄	-8040	7,303			NaI	6,390	(CeI ₃) ₂	34,680
Na ₂ CeI ₅	-3602	-0,306			CeI ₃	23,120		

Messung 1 (T _{unten} =903 K) [Pa]						Messung 2 (T _{unten} =913 K) [Pa]					
T [K]	NaI	CeI ₃	(CeI ₃) ₂	NaCeI ₄	Na ₂ CeI ₅	T [K]	NaI	CeI ₃	(CeI ₃) ₂	NaCeI ₄	Na ₂ CeI ₅
1012	3,32E-01	1,09E+00	1,24E-02	6,17E-02	3,85E-05	1017	1,22E-01	1,28E+00	1,56E-02	2,22E-02	6,32E-06
992	1,21E+00	5,96E-01	5,23E-03	2,02E-01	1,56E-04	997	6,23E-01	7,36E-01	7,36E-03	1,04E-01	5,81E-05
973	8,73E-01	3,20E-01	2,44E-03	1,21E-01	1,19E-04	978	6,00E-01	3,80E-01	3,17E-03	8,37E-02	6,46E-05
953	9,74E-01	1,68E-01	1,03E-03	1,11E-01	1,34E-04	958	7,27E-01	2,02E-01	1,33E-03	8,79E-02	9,82E-05
933	6,11E-01	7,96E-02	3,75E-04	5,55E-02	6,74E-05	939	5,31E-01	9,76E-02	5,29E-04	4,97E-02	6,71E-05
913	5,23E-01	3,94E-02	1,46E-04	3,74E-02	7,73E-05	919	4,92E-01	4,79E-02	1,96E-04	3,70E-02	6,57E-05
894	3,75E-01	1,84E-02	5,50E-05	2,08E-02	4,93E-05	899	4,16E-01	2,30E-02	6,73E-05	2,44E-02	5,58E-05
873	2,62E-01	8,02E-03	1,63E-05	1,11E-02	2,98E-05	879	2,66E-01	1,01E-02	2,23E-05	1,20E-02	2,80E-05
854	1,92E-01	3,47E-03	4,66E-06	6,38E-03	2,39E-05	-	-	-	-	-	-

3) $2 \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	9	854 - 1012	8792	-5,665	933	5,72E+03	-168,36	-67,13	-179,15	-197,17	-108,48	-127,87
2	8	879 - 1017	8865	-5,734	948	4,11E+03	-169,76	-65,62	-180,80	-197,57	-109,80	-129,46
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

4) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	9	854 - 1012	9439	-5,074	933	1,10E+05	-180,73	-90,07	-	-	-97,16	-
2	8	879 - 1017	9647	-5,309	948	7,28E+04	-184,71	-88,29	-	-	-101,67	-
3	5	764 - 834	9366	-5,198	801	3,11E+06	-179,34	-99,61	-	-	-99,53	-
4	6	774 - 853	9391	-5,245	814	1,98E+06	-179,82	-98,11	-	-	-100,43	-

5) $\text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NaCeI}_4(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	854 - 992	-4344	3,606	923	7,98E-02	83,17	19,41	-	-	69,05	-
2	7	879 - 997	-4258	3,505	939	9,29E-02	81,54	18,55	-	-	67,11	-
3	7	728 - 834	-4255	3,455	782	1,04E-02	81,47	29,71	-	-	66,15	-
4	5	774 - 833	-3544	2,584	806	1,53E-02	67,87	27,99	-	-	49,48	-

6) $2 \text{NaI}(\text{g}) + \text{CeI}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$

Nr.	Pktea	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	854 - 992	18358	-12,261	923	4,18E+07	-351,51	-134,74	-	-	-234,78	-
2	7	879 - 997	16859	-10,591	939	2,35E+07	-322,82	-132,48	-	-	-202,79	-
3	4	784 - 834	16864	-10,929	810	7,59E+09	-322,91	-153,31	-	-	-209,28	-
4	6	774 - 853	16487	-10,379	814	7,65E+09	-315,69	-153,99	-	-	-198,74	-

7) $\text{NaI(g)} + \text{NaCeI}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CeI}_5(\text{g})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	854 - 992	9004	-7,282	923	2,95E+02	-172,40	-43,67	-	-	-139,44	-
2	7	879 - 997	7348	-5,429	939	2,51E+02	-140,70	-43,13	-	-	-103,96	-
3	6	743 - 834	7398	-5,623	791	5,30E+03	-141,66	-56,45	-	-	-107,67	-
4	5	794 - 853	7498	-5,619	822	3,21E+03	-143,56	-55,17	-	-	-107,59	-

8) $2 \text{NaI(g)} \rightleftharpoons (\text{NaI})_2(\text{g})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	7	728 - 834	8291	-5,527	782	1,17E+05	-158,75	-75,95	-155,15	-173,77	-105,83	-98,60
4	6	774 - 853	8423	-5,704	814	4,45E+04	-161,29	-72,42	-157,46	-174,09	-109,23	-101,71

Markierte Messungen in Gl. 5, 6 und 7 wurden nicht für die Mittelwertbildung benutzt.

I.9 Ergebnisse der Zn-NaI-Messungen

Tabelle I.17: Zn-NaI-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{Zn} ist aus der untern Zelle vorgegeben und folgt nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie	benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
Zn	-173	-0,089	25,62 eV	I	5,118	NaI	6,441
NaI	-9602	11,677		Zn	4,216	(NaI) ₂	9,662
(NaI) ₂	-10640	12,223		Na	3,470	(NaI) ₃	10,870
(NaI) ₃	-12775	12,722					

Messung 1 (T _{unten} =613 K)		[Pa]			
T [K]	Zn	NaI	(NaI) ₂	(NaI) ₃	
842	1,9E+00	5,0E-01	3,9E-01	3,8E-03	
816	8,2E-01	5,0E-01	1,5E-01	1,2E-03	
794	3,8E-01	5,1E-01	6,6E-02	4,0E-04	
768	1,5E-01	4,9E-01	2,4E-02	1,2E-04	
718	2,0E-02	4,6E-01	2,5E-03	7,4E-06	
693	7,0E-03	4,6E-01	7,8E-04	2,3E-06	
669	2,1E-03	4,5E-01	2,0E-04	7,8E-07	
644	5,9E-04	3,4E-01	5,1E-05	-	

I.10 Ergebnisse der Zn-CeI₃-Messungen

Tabelle I.18: Zn-CeI₃-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{Zn} und P_{ZnI_2} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
Zn	-35	-0,082	25,62	eV	I	5,001	ZnI ₂	10,607
CeI ₃	-14381	14,469			Zn	4,142	CeI ₃	23,120
ZnI ₂	-4301	1,913			Ce	15,825	(CeI) ₃	34,680
(CeI ₃) ₂	-18942	17,038						

Messung 1 (T _{unten} =623 K) [Pa]					Messung 2 (T _{unten} =623 K) [Pa]				
T [K]	Zn	CeI ₃	ZnI ₂	(CeI ₃) ₂	T [K]	Zn	CeI ₃	ZnI ₂	(CeI ₃) ₂
1022	8,73E-01	2,54E+00	1,29E-02	3,37E-02	1032	7,56E-01	3,13E+00	7,47E-03	4,32E-02
1002	9,08E-01	1,35E+00	4,08E-03	1,50E-02	1013	7,59E-01	1,88E+00	3,16E-03	2,28E-02
982	9,13E-01	6,83E-01	6,09E-03	3,45E-03	993	8,31E-01	9,69E-01	3,54E-03	9,51E-03
963	8,73E-01	3,43E-01	5,71E-03	2,38E-03	972	8,47E-01	4,88E-01	3,01E-03	3,79E-03
943	8,99E-01	1,63E-01	3,96E-03	8,88E-04	953	8,42E-01	2,35E-01	2,36E-03	1,48E-03
923	8,69E-01	7,97E-02	3,61E-03	3,52E-04	933	8,30E-01	1,17E-01	1,87E-03	5,80E-04
903	8,92E-01	3,46E-02	2,52E-03	1,17E-04	913	8,38E-01	5,50E-02	1,51E-03	2,12E-04
883	8,72E-01	1,51E-02	2,18E-03	3,81E-05	893	8,20E-01	2,41E-02	1,17E-03	7,18E-05
863	8,53E-01	6,45E-03	1,61E-03	1,27E-05	874	8,13E-01	1,03E-02	9,68E-04	2,27E-05
843	8,43E-01	2,54E-03	1,23E-03	3,56E-06	853	8,03E-01	4,15E-03	7,25E-04	6,68E-06

Messung 3 (T _{unten} =623 K) [Pa]				
T [K]	Zn	CeI ₃	ZnI ₂	(CeI ₃) ₂
1018	5,56E-01	2,10E+00	2,60E-03	2,56E-02
997	6,72E-01	1,16E+00	2,54E-03	1,13E-02
977	6,13E-01	5,69E-01	2,08E-03	4,62E-03
959	6,35E-01	3,05E-01	1,62E-03	2,04E-03
938	6,21E-01	1,39E-01	1,32E-03	7,37E-04
918	6,19E-01	6,37E-02	9,33E-04	2,62E-04
898	6,05E-01	2,85E-02	7,99E-04	1,17E-04
878	6,02E-01	1,22E-02	5,28E-04	2,74E-05
858	5,88E-01	4,96E-03	4,56E-04	8,53E-06
838	5,84E-01	1,99E-03	3,22E-04	2,36E-06

Tabelle I.19: Zn-CeI₃-Doppelzellenmessung: Thermodynamische Daten. Mittelwerte siehe Tabelle im Text. ^a = Anzahl der Messpunkte, ^b = mittlere Messtemperatur

1) CeI₃(s) ⇌ CeI₃(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A/T + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	10	843-1022	-14446	9,539	933	1,13E-06	276,61	106,22	292,80	309,07	182,66	210,26
2	9	853-1013	-14351	9,442	933	1,16E-06	274,79	106,09	290,98	308,93	180,79	208,40
3	10	838-1018	-14445	9,536	928	9,35E-07	276,60	107,14	292,62	308,99	182,59	210,02

2) 2 CeI₃(s) ⇌ (CeI₃)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A/T + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	843-1022	-19124	12,243	933	5,52E-09	366,20	147,50	387,77	423,37	234,43	270,25
2	10	853-1032	-18887	11,987	943	9,10E-09	361,66	145,20	383,72	423,79	229,53	265,86
3	10	838-1018	-19123	12,238	928	4,29E-09	366,17	148,70	387,51	423,20	234,33	269,89

3) 2 CeI₃(g) ⇌ (CeI₃)₂(g)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A/T + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	9	843-1022	9755	-6,821	933	4,33E+03	-186,79	-64,95	-197,58	-194,78	-130,61	-150,00
2	10	853-1032	9618	-6,680	943	3,31E+03	-184,17	-63,56	-195,13	-194,66	-127,90	-147,48
3	9	838-1018	9672	-6,744	928	4,76E+03	-185,21	-65,36	-195,91	-194,55	-129,14	-148,45

4) 2 CeI₃(g) + 3 Zn(g) ⇌ 3 ZnI₂(g) + 2 Ce(s)

Nr.	Pktea	ΔT [K]	log k _p = A/T + B		Tm ^b [K]	K _p (Tm)	Δ _r H° _{Tm} (2.HS)	Δ _r G° _{Tm}	Δ _r H° ₂₉₈ (2.HS)	Δ _r H° ₂₉₈ (3.HS)	Δ _r S° _{Tm}	Δ _r S° ₂₉₈
			A	B								
1	8	843-982	16635	-13,048	913	1,49E+05	-318,53	-90,42	-322,50	-314,77	-249,84	-243,69
2	8	853-993	16427	-13,647	923	1,41E+04	-314,55	-73,32	-318,64	-300,08	-261,31	-255,02
3	10	838-1018	15544	-12,920	928	6,74E+03	-297,63	-68,04	-301,79	-296,00	-247,39	-241,03

5) $2 \text{CeI}_3(\text{s}) + 3 \text{Zn}(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{ZnI}_2(\text{g}) + 2 \text{Ce}(\text{s})$

Nr.	Pkte ^a	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m^b [K]	$K_p(T_m)$	$\Delta_r H^\circ_{T_m}$ (2.HS)	$\Delta_r G^\circ_{T_m}$	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (2.HS)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (3.HS)	$\Delta_r S^\circ_{T_m}$	$\Delta_r S^\circ_{298}$
			A	B								
1	8	843-982	-12225	5,995	913	4,03E-08	234,09	129,28	261,19	302,61	114,79	67,14
2	8	853-993	-12292	5,257	923	8,73E-09	235,37	142,46	263,00	317,39	100,65	52,43
3	10	838-1018	-13347	6,151	928	5,89E-09	255,56	146,25	283,45	321,98	117,79	69,29

I.11 Ergebnisse der Messungen im quasiternären System Zn-NaI-CeI₃

Tabelle I.20: Zn-CeI₃-Doppelzellenmessung: Partialdrücke. Mittlere Partialdrücke aus allen Messungen ergeben sich aus $\log p_i = A \frac{1}{T} + B$. P_{Zn} , P_{ZnI_2} und p_{NaZnI_3} sind vorgegeben und folgen nicht der realen Temperaturabhängigkeit.

	A	B	Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :			
CeI ₃	-12978	13,146	25,62	eV	I	5,001	(NaI) ₂	9,585
NaI	-7195	8,094			Zn	4,142	NaCeI ₄	22,133
(NaI) ₂	-5304	4,750			Na	3,519	Na ₂ CeI ₅	26,926
NaCeI ₄	-11109	11,058			Ce	15,825	ZnI ₂	10,608
Na ₂ CeI ₅	-10361	8,239			CeI ₃	23,121	NaZnI ₃	12,748
Zn	-134	-0,652			NaI	6,390		
ZnI ₂	-3132	1,991						
NaZnI ₃	-3073	-0,958						

Messung 1	(oben: NaI/CeI ₃ 40/60; T _{unten} =623 K)							
T [K]	CeI ₃	NaI	(NaI) ₂	NaCeI ₄	Na ₂ CeI ₅	Zn	ZnI ₂	NaZnI ₃
912	4,1E-02	7,0E-01	2,8E-02	3,2E-02	1,9E-04	1,7E-02	4,6E-04	5,7E-07
893	2,0E-02	9,0E-01	4,7E-02	3,5E-02	3,0E-04	2,6E-02	1,6E-02	2,0E-05
874	1,8E-02	6,6E-01	4,3E-02	2,1E-02	2,1E-04	1,3E-01	2,2E-02	2,7E-05
853	9,0E-03	4,7E-01	3,4E-02	1,1E-02	1,3E-04	1,6E-01	2,1E-02	2,8E-05
833	3,9E-03	3,0E-01	2,5E-02	5,3E-03	6,5E-05	1,7E-01	1,6E-02	2,4E-05
813	1,6E-03	2,0E-01	1,9E-02	2,7E-03	3,5E-05	1,9E-01	1,7E-02	2,5E-05
793	6,1E-04	1,2E-01	1,2E-02	1,2E-03	1,6E-05	1,6E-01	1,2E-02	1,4E-05
782	3,6E-04	6,0E-02	9,4E-03	7,4E-04	1,0E-05	1,5E-01	9,9E-03	1,4E-05
762	1,2E-04	4,8E-02	5,4E-03	2,7E-04	3,8E-06	1,2E-01	6,3E-03	8,1E-06

II Aktivitätsmessungen im System NaI-CeI₃

Tabelle II.1: NaI-CeI₃-Aktivitätsmessung: Intensitäten. Die Zur Berechnung der Aktivitäten notwendigen Werte von I° aus begleitenden Reinstoffmessungen sind ebenfalls angegeben. Die errechneten Aktivitäten sind in Tab. 4.36 verzeichnet. Für die Komplexmethode wurden die Intensitäten der Fragmentionen NaI⁺ und NaCeI₃⁺ (Spalte 2+3) verwendet.

Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :					
25,62	eV	I	5,001	NaI	6,390	Na ₂ CeI ₅	26,924
		Na	3,519	CeI ₃	23,120	(NaI) ₂	9,584
		Ce	15,825	NaCeI ₄	22,132	(CeI ₃) ₂	34,680

Intensitäten:

Messung 1 (X _{NaI} =0,496)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°	(NaI) ₂ °
834	178622	10891	203306	3079	29964	15452	545110	178471
820	125594	6638	142556	1789	21713	9585	355868	111631
803	86520	3623	97876	829	16068	4932	207757	61746
784	54424	1650	61335	312	11146	2495	110687	30885
764	31817	705	35715	121	7093	999	55115	14342
743	18141	271	20279	46	4343	331	25435	6126
728	11303	129	12597	-	2823	145	14239	3236

Messung 2 (X _{NaI} =0,496)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°	(NaI) ₂ °
853	294382	20260	336316	6040	48149	27727	950402	329034
833	179670	10974	204458	2953	29739	14997	529013	172680
814	111948	5738	126917	1458	19755	8160	295074	90837
813	111948	5413	126892	1390	19543	7481	285925	87743
794	69104	2556	78034	567	13595	3691	154769	44660
774	42499	1118	47801	213	8780	1691	78465	21152

Messung 3 (X _{NaI} =0,554)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°	(NaI) ₂ °
923	1452557	138681	1682244	-	234366	195454	6024568	2511844
898	889604	78728	1025292	-	147722	107519	3222161	1261320
875	508742	39684	583718	-	84514	53030	1754252	645938
823	140391	8107	159445	-	23437	10744	390404	123608

Messung 4 ($X_{\text{NaI}}=0,700$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	2548210	103603	2951149	37342	656232	122310	6024568	2511844
898	1584208	54999	1825842	17468	409609	64647	3222161	1261320
873	941999	29418	1080403	8292	250912	34527	1661343	608388
823	284662	6395	323299	1476	77204	7487	390404	123608
823	255784	6012	290500	1391	68626	7035	390404	123608

Messung 5 ($X_{\text{NaI}}=0,201$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	236197	44903	273545	75812	7994	68466	6024568	2511844
898	526262	86599	606531	52608	47536	138755	3222161	1261320
873	368798	44903	422984	21235	41541	73482	1661343	608388
823	152630	9408	173346	2948	23982	17904	390404	123608
823	-	-	166287	2689	23768	-	390404	123608

Messung 6 ($X_{\text{NaI}}=0,898$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
823	-	-	399671	-	726	-	390404	123608
873	-	-	1626799	-	4129	-	1661343	608388
898	-	-	2804805	-	8117	-	3222161	1261320

Messung 7 ($X_{\text{NaI}}=0,351$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	722415	149742	836648	119908	49034	214524	6024568	2511844
898	553164	87947	637536	51919	48181	119615	3222161	1261320
873	392168	46821	449788	21794	41785	62304	1661343	608388
823	158243	9702	179721	2756	23877	12029	390404	123608

Messung 8 ($X_{\text{NaI}}=0,800$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	3120707	42701	3564369	12388	1094962	50387	6024568	2511844
898	1924960	20304	2185938	5592	703904	23995	3222161	1261320
873	1168384	9838	1319533	2314	430874	11548	1661343	608388
873	1108186	11094	1251724	2515	411677	13057	1661343	608388
823	316038	2480	355185	471	118028	2915	390404	123608

Messung 9 ($X_{\text{NaI}}=0,601$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	1700429	123772	1950640	49590	276927	144788	6024568	2511844
898	995373	65301	1133648	22879	166728	76237	3222161	1261320
873	572339	32970	646964	10508	95171	38300	1661343	608388
873	476949	28169	538954	8813	77997	32895	-	-
823	158983	6936	178243	1828	26619	8082	390404	123608
823	110597	5228	123601	1474	17174	6078	-	-

Messung 10 ($X_{\text{NaI}}=0,400$)		[counts/10s]						
T [K]	NaI ⁺	NaCeI ₃ ⁺	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	(NaI) ₂ [°]
923	837230	142281	991496	92811	68176	166460	6024568	2511844
898	531161	77087	621330	42566	47297	89901	3222161	1261320
873	366460	39499	421865	16546	40053	45997	1661343	608388
823	144113	7857	161713	2262	21518	9162	390404	123608

Tabelle II.2: NaI-CeI₃-Aktivitätsmessung: Partialdrücke. Die Zur Berechnung der Aktivitäten notwendigen Werte von P[°] aus begleitenden Reinstoffmessungen sind ebenfalls angegeben. Die errechneten Aktivitäten sind in Tab. 4.36 verzeichnet.

Elektronenenergie		benutzte Ionisationsquerschnitte σ :					
25,62	eV	I	5,001	NaI	6,390	Na ₂ CeI ₅	26,924
		Na	3,519	CeI ₃	23,120	(NaI) ₂	9,584
		Ce	15,825	NaCeI ₄	22,132	(CeI ₃) ₂	34,680

Partialdrücke:

Messung 1 ($X_{\text{NaI}}=0,496$)		[Pa]				
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI [°]	
834	5,0E-01	2,0E-03	6,4E-02	1,1E-02	1,33E+00	
820	3,4E-01	1,1E-03	4,6E-02	6,5E-03	8,56E-01	
803	2,3E-01	5,1E-04	3,3E-02	3,3E-03	4,89E-01	
784	1,4E-01	1,9E-04	2,2E-02	1,6E-03	2,55E-01	
764	8,0E-02	7,1E-05	1,4E-02	6,3E-04	1,24E-01	
743	4,4E-02	2,7E-05	8,3E-03	2,0E-04	5,54E-02	
728	2,7E-02	0,0E+00	5,3E-03	8,8E-05	3,04E-02	

Messung 2 ($X_{\text{NaI}}=0,496$)					
T [K]	[Pa]				
	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
853	8,4E-01	4,0E-03	1,1E-01	2,0E-02	2,38E+00
833	5,0E-01	1,9E-03	6,3E-02	1,0E-02	1,29E+00
814	3,0E-01	9,2E-04	4,1E-02	5,5E-03	7,05E-01
813	3,0E-01	8,7E-04	4,1E-02	5,0E-03	6,82E-01
794	1,8E-01	3,5E-04	2,8E-02	2,4E-03	3,60E-01
774	1,1E-01	1,3E-04	1,7E-02	1,1E-03	1,78E-01

Messung 3 ($X_{\text{NaI}}=0,554$)					
T [K]	[Pa]				
	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	4,6E+00	0,0E+00	5,5E-01	1,5E-01	1,63E+01
898	2,7E+00	0,0E+00	3,4E-01	8,0E-02	8,49E+00
875	1,5E+00	0,0E+00	1,9E-01	3,8E-02	4,50E+00
823	3,9E-01	0,0E+00	4,9E-02	7,3E-03	9,43E-01

Messung 4 ($X_{\text{NaI}}=0,700$)					
T [K]	[Pa]				
	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	8,0E+00	2,7E-02	1,6E+00	9,4E-02	1,63E+01
898	4,8E+00	1,2E-02	9,4E-01	4,8E-02	8,49E+00
873	2,8E+00	5,6E-03	5,6E-01	2,5E-02	4,25E+00
823	7,8E-01	9,4E-04	1,6E-01	5,1E-03	9,43E-01
823	7,0E-01	8,8E-04	1,4E-01	4,8E-03	9,43E-01

Messung 5 ($X_{\text{NaI}}=0,201$)					
T [K]	[Pa]				
	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	7,4E-01	5,4E-02	1,9E-02	5,2E-02	1,63E+01
898	1,6E+00	3,6E-02	1,1E-01	1,0E-01	8,49E+00
873	1,1E+00	1,4E-02	9,3E-02	5,3E-02	4,25E+00
823	4,2E-01	1,9E-03	5,1E-02	1,2E-02	9,43E-01
823	4,0E-01	1,7E-03	5,0E-02	0,0E+00	9,43E-01

Messung 6 ($X_{\text{NaI}}=0,898$)		[Pa]			
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
898	7,4E+00	0,0E+00	1,9E-02	0,0E+00	8,49E+00
873	4,2E+00	0,0E+00	9,2E-03	0,0E+00	4,25E+00
823	9,7E-01	0,0E+00	1,5E-03	0,0E+00	9,43E-01

Messung 7 ($X_{\text{NaI}}=0,351$)		[Pa]			
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	2,3E+00	8,5E-02	1,2E-01	1,6E-01	1,63E+01
898	1,7E+00	3,6E-02	1,1E-01	8,9E-02	8,49E+00
873	1,2E+00	1,5E-02	9,3E-02	4,5E-02	4,25E+00
823	4,4E-01	1,8E-03	5,0E-02	8,2E-03	9,43E-01

Messung 8 ($X_{\text{NaI}}=0,800$)		[Pa]			
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	9,7E+00	8,8E-03	2,6E+00	3,9E-02	1,63E+01
898	5,8E+00	3,9E-03	1,6E+00	1,8E-02	8,49E+00
873	3,4E+00	1,6E-03	9,6E-01	8,4E-03	4,25E+00
873	3,2E+00	1,7E-03	9,2E-01	9,4E-03	4,25E+00
823	8,6E-01	3,0E-04	2,5E-01	2,0E-03	9,43E-01

Messung 9 ($X_{\text{NaI}}=0,601$)		[Pa]			
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	5,3E+00	3,5E-02	6,5E-01	1,1E-01	1,63E+01
898	3,0E+00	1,6E-02	3,8E-01	5,7E-02	8,49E+00
873	1,7E+00	7,1E-03	2,1E-01	2,8E-02	4,25E+00
873	1,4E+00	5,9E-03	1,7E-01	2,4E-02	-
823	4,3E-01	1,2E-03	5,6E-02	5,5E-03	9,43E-01
823	3,0E-01	9,4E-04	3,6E-02	4,1E-03	-

Messung 10 ($X_{\text{NaI}}=0,400$)		[Pa]			
T [K]	NaI	CeI ₃	(NaI) ₂	NaCeI ₄	NaI°
923	2,7E+00	6,6E-02	1,6E-01	1,3E-01	1,63E+01
898	1,6E+00	3,0E-02	1,1E-01	6,7E-02	8,49E+00
873	1,1E+00	1,1E-02	9,0E-02	3,3E-02	4,25E+00
823	3,9E-01	1,4E-03	4,5E-02	6,2E-03	9,43E-01

III Referenzen für verwendete Enthalpie-Inkremente

Tabelle III.1: Referenzen für die verwendeten Enthalpie-Inkremente. Fett gedruckte Werte wurden für die Berechnungen benutzt.

Komponenten	Phasen		
	kond. Phase, (s)	Monomer, (g)	Dimer, (g)
InI	[3.17]	[3.17]	[3.17]
TII	[3.17] [4.13]	[3.17] [4.13]	[3.17]
NaI	[3.13]	[III.2]	[III.2]
DyI₃	[4.30] [4.33] [4.43] [4.52]	[4.24] [4.48]	[4.24] [4.48]
CeI₃	[III.1]	[III.3]	[III.3]
Zn	[3.13]	[3.15]	[3.15]
ZnI₂	[3.15]	[4.50]	[4.50]

IV Auftrittspotentialmessungen

Tabelle IV.1: Auftrittspotentialmessung; die Werte wurden bei zwei Temperaturen aufgenommen und gemittelt. Für NaI ist ein Literaturvergleich angefügt; RS = Reinstoff

Messung Temperatur		Auftrittspotentiale in [eV]					
RS InI	[K]/Ion	I ⁺	In ⁺	InI ⁺	In ₂ ⁺	In ₂ I ⁺	In ₂ I ₂ ⁺
	581	13,47	7,90	7,90	12,18	8,76	8,76
	541	13,47	7,90	7,90	12,61	8,76	8,33
	Mittel	13,47	7,90	7,90	12,40	8,76	8,55

RS TII	[K]/Ion	I ⁺	TI ⁺	TII ⁺	TI ₂ ⁺	TI ₂ I ⁺	TI ₂ I ₂ ⁺
	573	13,24	8,35	8,35	11,72	8,35	8,35
	592	13,27	8,35	8,35	11,72	8,35	8,35
	Mittel	13,25	8,35	8,35	11,72	8,35	8,35

InI-DyI ₃	[K]/Ion	I ⁺	In ⁺	InI ⁺	Dy ⁺	DyI ⁺	DyI ₂ ⁺	DyI ₃ ⁺
	973/543	13,68	8,55	8,55	17,87	14,15	11,35	9,95
	933/543	14,15	8,55	8,55	18,34	14,15	11,35	10,42
	Mittel	13,91	8,55	8,55	18,11	14,15	11,35	10,19
[K]/Ion		InDyI ₃ ⁺	InDyI ₄ ⁺	Dy ₂ I ₄ ⁺	Dy ₂ I ₅ ⁺			
	973/543	9,49	8,55	12,28	9,95			
	933/543	9,49	9,02	12,28	9,95			
	Mittel	9,49	8,79	12,28	9,95			

TII-DyI ₃	[K]/Ion	I ⁺	TI ⁺	TII ⁺	Dy ⁺	DyI ⁺	DyI ₂ ⁺	DyI ₃ ⁺
	973/623	13,61	8,74	8,74	17,98	13,61	11,17	9,23
	953/623	13,61	8,26	8,84	17,98	14,09	10,69	9,81
	Mittel	13,61	8,50	8,79	17,98	13,85	10,93	9,52
[K]/Ion		TIIDyI ⁺	TIIDyI ₂ ⁺	TIIDyI ₃ ⁺	TIIDyI ₄ ⁺	Dy ₂ I ₄ ⁺	Dy ₂ I ₅ ⁺	
	973/543	16,52	13,12	9,23	8,74	12,15	10,20	
	933/543	17,01	13,02	9,23	8,74	12,15	10,01	
	Mittel	16,77	13,07	9,23	8,74	12,15	10,10	

InI-NaI	[K]/Ion	I ⁺	In ⁺	InI ⁺	Na ⁺	NaI ⁺	Na ₂ I ⁺	Na ₂ I ₂ ⁺
	818 / 523	14,48	9,18	8,66	9,01	8,66	8,66	8,14
	773 / 523	14,57	9,27	8,74	9,01	8,66	9,01	8,14
	Mittel	14,53	9,22	8,70	9,01	8,66	8,83	8,14
	[4.60]	14,40	-	-	8,70	8,16	8,62	8,30
	[K]/Ion	NaInI ⁺	NaInI ₂ ⁺	Na ₃ I ₂ ⁺				
	818 / 523	8,57	8,22	8,66				
	773 / 523	8,57	8,31	8,66				
	Mittel	8,57	8,27	8,66				
	[4.60]	-	-	7,50				

TII-NaI	[K]/Ion	I ⁺	Tl ⁺	TII ⁺	Na ⁺	NaI ⁺	Na ₂ I ⁺	Na ₂ I ₂ ⁺
	792 / 603	13,30	8,65	8,20	8,83	7,93	8,65	7,31
	753 / 603	13,30	8,56	8,47	8,38	7,75	8,47	7,58
	Mittel	13,30	8,60	8,34	8,60	7,84	8,56	7,44
	[4.60]	14,40	-	-	8,70	8,16	8,62	7,50
	[K]/Ion	Na ₃ I ₂ ⁺	NaTII ⁺					
	792 / 603	8,38	7,93					
	753 / 603	8,38	8,02					
	Mittel	8,38	7,98					
	[4.60]	8,30	-					

V Auslagerungspläne – Übersicht

V.1 Zn/ZnI₂-Mischungen mit ZnO

Tabelle V.1: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-ZnO: isotherme Versuche

Nr.	Wechselwirkung	Befüllung	Temp.	Auslagerungszeit	erwartete Phasen (s, l) (FACT-Rechnungen)
1-4	Zn/ Al ₂ O ₃	10 mg Zn	1200 °C	100 h, 500 h	keine kondensierte Phase p _{total} = 9 bar
5-8	Zn/ Al ₂ O ₃	50 mg Zn	1200 °C	100 h, 500 h	39 mg Zn(l) p _{total} = 10 bar
9-12	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	100 Gew.% ZnO 100 mg ZnO	1200 °C	100 h, 500 h	100 mg ZnO(s) 1,8·10 ⁻⁴ bar
13-16	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	10 Gew.% ZnO 90 mg Zn, 10 mg ZnO	1200 °C	100 h, 500 h	79 mg Zn(l), 10 mg ZnO(s) p _{total} = 9 bar
17-20	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	50 Gew.% ZnO 50 mg Zn, 50 mg ZnO	1200 °C	100 h, 500 h	39 mg Zn(l), 50 mg ZnO(s) p _{total} = 10 bar
21-24	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	Zn/ZnI ₂ = 1:1 50 mg Zn, 50 mg ZnI ₂	1200 °C	100 h, 500 h	26 mg Zn(l), p _{total} = 22 bar
25-28	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	Zn/ZnI ₂ = 10:1 100 mg Zn, 10 mg ZnI ₂	1200 °C	100 h, 500 h	89 mg Zn(l) p _{total} = 12 bar
29-32	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	100 Gew.% ZnI ₂ 50 mg ZnI ₂	1200 °C	100 h, 500 h	keine kondensierte Phase p _{total} = 10 bar

Tabelle V.2: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-ZnO: Gradientenversuche

Nr.	Wechselwirkung	Befüllung	Temp.	Auslagerungszeit	erwartete Phasen (s, l) (FACT-Rechnungen)
G1-G4	Zn/ Al ₂ O ₃	60 mg Zn	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	keine kondensierte Phase p _{total} =8,6 bar
G5-G8	Zn/ Al ₂ O ₃	300 mg Zn	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	200 mg Zn(l) p _{total} =13 bar
G9-G12	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	100 Gew.% ZnO 450 mg ZnO	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	450 mg ZnO(s) p _{total} =4,2 · 10 ⁻⁴ bar
G13- G16	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	10 Gew.% ZnO 405 mg Zn, 45 mg ZnO	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	311 mg Zn(l), 45 mg ZnO(s) p _{total} = 13 bar
G17- G20	Zn/ ZnO/ Al ₂ O ₃	50 Gew.% ZnO 225 mg Zn, 225 mg ZnO	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	131 mg Zn(l), 225 mg ZnO(s) p _{total} =13 bar
G21- G24	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	Zn/ZnI ₂ = 1:1 225 mg Zn, 225 mg ZnI ₂	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	131 mg Zn(l), p _{total} =20 bar
G25- G28	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	Zn/ZnI ₂ = 10:1 450 mg Zn, 45 mg ZnI ₂	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	356 mg Zn(l) p _{total} =15 bar
G29- G32	Zn/ ZnI ₂ / Al ₂ O ₃	100 Gew.% ZnI ₂ 450 mg ZnI ₂	1175 °C- 1325 °C	100 h, 500 h	keine kondensierte Phase p _{total} =13 bar

V.2 Wechselwirkungen von Zn/ZnI₂ mit Metallhalogeniden

Tabelle V.3: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-DyI₃: isotherme Versuche

Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]					Zeit [h]	P _{total} [bar]	erwartete Phasen (s, l) (FACT-Rechnungen)
			Zn	ZnI ₂	ZnO	DyI ₃	NaI			
41-42	Zn	1:1	10	-	-	80	-	100, 500	10	68 mg DyI ₃ (l)
43-44	Zn	2:1	20	-	-	80	-	100, 500	11	68 mg DyI ₃ (l) + 9 mg Zn(l)
45-46	ZnI ₂	1:1	-	40	-	70	-	100, 500	9	55 mg DyI ₃ (l)
47-48	ZnI ₂	2:1	-	60	-	50	-	100, 500	13	33 mg DyI ₃ (l)
49-50	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	10	10	-	100	-	100, 500	12	88 mg DyI ₃ (l)
51-52	Zn/ZnI ₂ (5:1)	2:1	25	25	-	65	-	100, 500	16	49 mg DyI ₃ (l) + 14 mg Zn(l)
53-54	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	5	25	-	85	-	100, 500	10	71 mg DyI ₃ (l)
55-56	Zn/ZnI ₂ (1:1)	2:1	7	35	-	60	-	100, 500	14	45 mg DyI ₃ (l)
57-58	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	4	20	5	100	-	100, 500	12	19 mg DyOI(s) + 52 mg DyI ₃ (l)
59-60	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	4	20	1	86	-	100, 500	9	4 mg DyOI(s) + 66 mg DyI ₃ (l)

Tabelle V.4: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-DyI₃: Gradientenversuche

Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]					Zeit [h]	P _{max} [bar]	erwartete Phasen (s, l), (FACT)	
			Zn	ZnI ₂	ZnO	DyI ₃	NaI			Heiße Seite	Kalte Seite
G41	Zn	1:1	50	-	-	415	-	250	10	185 mg DyI ₃ (l)	352 mg DyI ₃ (l)
G42	Zn	2:1	90	-	-	374	-	250	17	141 mg DyI ₃ (l)	311 mg DyI ₃ (l) + 28 mg Zn(l)
G43	ZnI ₂	1:1		200	-	340	-	250	9	103 mg DyI ₃ (l)	263 mg DyI ₃ (l)
G44	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	110	110	-	330	-	250	23	99 mg DyI ₃ (l)	261 mg DyI ₃ (l) + 48 mg Zn(l)
G45	Zn/ZnI ₂ (5:1)	2:1	150	150	-	225	-	250	28	15 mg Zn(l)	152 mg DyI ₃ (l) + 88 mg Zn(l)
G46	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	25	125	-	420	-	250	10	189 mg DyI ₃ (l)	349 mg DyI ₃ (l)
G47	Zn/ZnI ₂ (1:1)	2:1	35	175	-	294	-	250	13	58 mg DyI ₃ (l)	219 mg DyI ₃ (l)
G48	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	15	75	19	381	-	250	10	71 mg DyOI(s) + 21 mg DyI ₃ (l)	71 mg DyOI(s) + 182 mg DyI ₃ (l)
G49	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	20	98	6	431	-	250	9	23 mg DyOI(s) + 161 mg DyI ₃ (l)	23 mg DyOI(s) + 321 mg DyI ₃ (l)

Tabelle V.5: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-NaI/DyI₃(50:50): isotherme Versuche

Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]					Zeit [h]	P _{total} [bar]	erwartete Phasen (s, l) (FACT-Rechnungen)
			Zn	ZnI ₂	ZnO	DyI ₃	NaI			
61	Zn	1:1	20	-	-	83	23	250	15	9 mg Zn(l) + 40 mg DyI ₃ (l) + 13 mg NaI(l)
62	ZnI ₂	1:1		50	-	43	12	250	14	2 mg NaI(l)
63	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	15	15	-	76	21	250	18	32 mg DyI ₃ (l) + 11 mg NaI(l) + 4 mg Zn(l)
64	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	7	35	-	58	16	250	18	13 mg DyI ₃ (l) + 6 mg NaI(l)
65	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	5	25	6	62	17	250	16	23 mg DyOI(s) + 11 mg NaI(l)
66	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	6	29	2	56	15	250	17	8 mg DyOI(s) + 5 mg NaI(l)

Tabelle V.6: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-NaI/DyI₃(50:50): Gradientenversuche

Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]					Zeit [h]	P _{max} [bar]	erwartete Phasen (s, l), (FACT)	
			Zn	ZnI ₂	ZnO	DyI ₃	NaI			Heiße Seite	Kalte Seite
G50	Zn	1:1	70			291	80	250	15	5 mg NaI(l)	8 mg Zn(l) + 55 mg DyI ₃ (l) + 26 mg NaI(l)
G51	ZnI ₂	1:1		150		258	71	250	10	<1 mg NaI(l)	15 mg NaI(l) + 14 mg DyI ₃ (l)
G52	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	60	60		301	83	250	17	1 mg NaI(l)	64 mg DyI ₃ (l) + 28 mg NaI(l)
G53	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	17	85		288	79	250	11	3 mg NaI(l)	49 mg DyI ₃ (l) + 24 mg NaI(l)
G54	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	20	100	25	250	69	250	12	94 mg DyOI(s) + 32 mg NaI(l)	93 mg DyOI(s) + 43 mg NaI(l)
G55	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	30	146	8	277	76	250	15	30 mg DyOI(s) + 11 mg NaI(l)	30 mg DyOI(s) + 24 mg NaI(l)

Tabelle V.7: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-CDM-Mischung: isotherme Versuche

*CDM-Mischung (67 Gew% NaI, 8 Gew% TII, 25 Gew% LnI ₃ mit Ln=Dy, Ho, Tm 1:1:1)										
Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]				Zeit [h]	P _{total} [bar]	erwartete Phasen (s, l)	
			Zn	ZnI ₂	ZnO	CDM-Mix			(FACT-Rechnungen)	
67-69	Zn	1:1	16	-	-	64	100, 500	13	38 mg NaI(l) + 5 mg Zn(l)	
70-71	Zn	2:1	32	-	-	64	100, 500	13	38 mg NaI(l) + 21 mg Zn(l)	
72-73	ZnI ₂	1:1	-	75	-	62	100, 500	17	39 mg NaI(l)	
74-75	ZnI ₂	2:1	-	100	-	41	100, 500	21	23 mg NaI(l)	
76-77	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	13	13	-	63	100, 500	16	38 mg NaI(l) + 2 mg Zn(l)	
78-79	Zn/ZnI ₂ (5:1)	2:1	26	26	-	63	100, 500	16	38 mg NaI(l) + 5 mg Zn(l)	
80-81	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	8	40	-	66	100, 500	18	39 mg NaI(l)	
82-83	Zn/ZnI ₂ (1:1)	2:1	14	70	-	58	100, 500	26	35 mg NaI(l) + 3 mg Zn(l)	
84-85	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	5	25	6	61	100, 500	13	5 mg Dy ₂ O ₃ (s) + 3 mg ZnO(s) + 39 mg NaI(l)	
86-87	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	6	29	2	62	100, 500	14	8 mg DyOI(s) + 40 mg NaI(l)	

Tabelle V.8: Auslagerungsplan Zn/ZnI₂-CDM-Mischung: Gradientenversuche

Nr.	Wechselwirkung (molar)	Zn/ZnI ₂ : DyI ₃ /NaI	Befüllung [mg]				Zeit [h]	P _{max} [bar]	erwartete Phasen (s, l), (FACT)	
			Zn	ZnI ₂	ZnO	CDM-Mix			Heiße Seite	Kalte Seite
G56	Zn	1:1	100			402	250	19	231 mg NaI(l)	240 mg NaI(l) + 38 mg Zn(l)
G57	Zn	2:1	200			402	250	24	231 mg NaI(l) + 65 mg Zn(l)	240 mg NaI(l) + 138 mg Zn(l)
G58	ZnI ₂	1:1		300		246	250	12	132 mg NaI(l)	143 mg NaI(l)
G59	Zn/ZnI ₂ (5:1)	1:1	85	85		415	250	19	238 mg NaI(l)	248 mg NaI(l) + 23 mg Zn(l)
G60	Zn/ZnI ₂ (5:1)	2:1	150	150		366	250	29	207 mg NaI(l) + 15 mg Zn(l)	217 mg NaI(l) + 88 mg Zn(l)
G61	Zn/ZnI ₂ (1:1)	1:1	45	225		370	250	17	209 mg NaI(l)	220 mg NaI(l)
G62	Zn/ZnI ₂ (1:1)	2:1	75	375		308	250	26	171 mg NaI(l)	182 mg NaI(l) + 13 mg Zn(l)
G63	Zn/ZnI ₂ /ZnO (1:1:1)	1:1	30	150	38	368	250	14	227 mg NaI(l) + 32 mg Dy ₂ O ₃ (s) + 17 mg ZnO(s)	238 mg NaI(l) + 32 mg Dy ₂ O ₃ (s) + 17 mg ZnO(s)
G64	Zn/ZnI ₂ /ZnO (45/45/10)	1:1	35	171	10	364	250	14	220 mg NaI(l) + 38 mg DyOI(s)	231 mg NaI(l) + 38 mg DyOI(s)

VI Löslichkeit von Aluminium in Zn/ZnI₂-MH-Schmelzen

VI.1 Löslichkeiten in reinen Zn/ZnI₂-ZnO-Schmelzen

Tabelle VI.1: Löslichkeit von Al in Zn/ZnI₂-ZnO-Schmelzen: isotherme Versuche

Nr.	µg Zn	µg Al	µmol Zn	nmol Al	Al-Löslichkeit [mol-%]	Schmelze	Kond. Phase
1	1780	3,8	27	142	-	Zn	nein
2	1355	4,8	21	179	-	Zn	nein
5	31040	5,8	475	214	0,045	Zn	ja
6	32240	4,7	493	173	0,035	Zn	ja
9	653	6,4	8	237	undicht	ZnO	ja
10	6	6,2	0	230	undicht	ZnO	ja
13	3087	4,6	46	170	undicht	Zn/ZnO(10/1)	ja
14	67302	5,3	1003	196	0,020	Zn/ZnO(10/1)	ja
17	3572	6,4	49	237	undicht	Zn/ZnO(1/1)	ja
18	27180	14,5	370	537	0,145	Zn/ZnO(1/1)	ja
21	43580	6,0	225	221	0,098	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
22	40000	5,7	209	213	0,102	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
25	77720	13,8	880	511	0,058	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
26	83440	6,8	904	253	0,028	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
29	8170	9,1	26	337	-	ZnI ₂	nein
30	7670	18,4	24	681	-	ZnI ₂	nein

Tabelle VI.2: Löslichkeit von Al in Zn/ZnI₂-ZnO-Schmelzen: Gradientenversuche

Nr.	µg Zn	µg Al	µmol Zn	nmol Al	Al-Löslichkeit	Schmelze	Kond. Phase
					mol-%		
G1	45004	15,6	688	579	-	Zn	nein
G2	43633	14,0	667	518	-	Zn	nein
G5	280810	18,4	4293	683	0,016	Zn	ja
G6	290018	17,6	4434	652	0,015	Zn	ja
G9	148833	30,0	1828	1112	0,061	ZnO	ja
G10	184599	20,2	2268	749	0,033	ZnO	ja
G13	338301	15,0	5049	556	0,011	Zn/ZnO(10/1)	ja
G14	388544	14,9	5811	552	0,010	Zn/ZnO(10/1)	ja
G17	182855	18,8	2491	697	0,028	Zn/ZnO(1/1)	ja
G18	211504	11,7	2881	434	0,015	Zn/ZnO(1/1)	ja
G21	273195	14,7	1420	545	0,038	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
G22	234990	12,1	1219	448	0,037	Zn/ZnI ₂ (1:1)	ja
G25	333360	13,9	3758	517	0,014	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
G26	396270	15,9	4484	589	0,013	Zn/ZnI ₂ (10:1)	ja
G29	59310	12,1	186	449	-	ZnI ₂	nein
G30	40545	14,6	127	541	-	ZnI ₂	nein

VI.2 Löslichkeiten in Zn/ZnI₂-Metallhalogenid-SchmelzenTabelle VI.3: Löslichkeit von Al in Zn/ZnI₂-MH-Schmelzen: isotherme Versuche

^a = alle Werte stammen aus ICP-MS-Kationenanalyse, ^b = Summe(molar) aller eingewogenen Verbindungen, * = CDM-Mischung (67 Gew% NaI, 8 Gew% TlI, 25 Gew% LnI₃ mit Ln=Dy, Ho, Tm 1:1:1), schattiert dargestellte Proben wurden von der Auswertung ausgeschlossen.

Serie	Nr.	Analyse ^a							Al	Schmelze ^b	Al
		Al [µg]	Zn [µg]	Dy [µg]	Na [µg]	Tl [µg]	Ho [µg]	Tm [µg]	[nmol]	[µmol]	[mol-%]
Zn/ZnI ₂ -DyI ₃	41	60	7290	14400	-	-	-	-	2294	138	1,6E+00
	42	21	9360	20040	-	-	-	-	831	180	4,3E-01
	43	41	12330	20250	-	-	-	-	1587	226	6,7E-01
	44	56	19440	23400	-	-	-	-	2130	340	6,1E-01
	45	9	5985	14580	-	-	-	-	400	46	7,3E-01
	46	27	8400	21000	-	-	-	-	1080	65	1,6E+00
	47	6	10980	12600	-	-	-	-	303	58	4,1E-01
	48	27	12360	14040	-	-	-	-	1080	65	1,6E+00
	49	5	8730	26010	-	-	-	-	246	93	1,9E-01
	50	17	10560	26640	-	-	-	-	693	104	6,0E-01
	51	4	26550	18090	-	-	-	-	198	171	7,7E-02
	52	28	30600	18720	-	-	-	-	1102	194	5,3E-01
	53	7	8280	21960	-	-	-	-	330	70	3,8E-01
	54	11	9240	24600	-	-	-	-	471	79	5,1E-01
	55	3	8550	11250	-	-	-	-	186	52	2,3E-01
	56	11	12500	14040	-	-	-	-	475	71	5,8E-01
	57	4	4900	21330	-	-	-	-	226	59	2,7E-01
	58	13	12600	31200	-	-	-	-	533	109	4,3E-01
	59	25	7200	15840	-	-	-	-	1007	56	1,7E+00
	60	12	9000	21000	-	-	-	-	502	72	6,1E-01
Zn/ZnI ₂ - NaI/DyI ₃ (50:50)	61	10	18480	19900	3660	-	-	-	431	344	1,1E-01
	62	3	10440	11160	1800	-	-	-	182	65	1,8E-01
	63	4	16440	18000	3120	-	-	-	208	139	1,0E-01
	64	4	14160	12000	2340	-	-	-	204	89	1,6E-01
	65	29	20760	9360	3720	-	-	-	1156	128	8,5E-01
	66	3	13920	11760	2340	-	-	-	168	90	1,1E-01

Fortsetzung von **Tabelle VI.3:**

Zn/ZnI ₂ -CDM-Mix*	68	2	11700	396	2250	405	270	135	132	197	3,4E-02
	69	8	9840	1440	6840	1824	972	624	368	207	1,5E-01
	70	6	19800	1350	6660	1350	1170	885	283	357	6,1E-02
	71	10	31200	1260	6840	1776	1008	684	431	533	6,8E-02
	72	5	11700	1440	5850	1620	1440	1440	259	88	2,2E-01
	73	7	13800	1320	5040	1560	1260	1260	315	89	2,8E-01
	74	9	19350	1035	4140	1080	990	990	393	97	3,4E-01
	75	5	5520	1165	4200	1740	1068	1056	239	57	3,1E-01
	76	1	11880	1395	6300	1440	1305	1125	103	115	3,2E-02
	77	5	10920	1500	6480	1980	1224	876	266	113	1,8E-01
	78	39	19800	180	5940	810	81	27	1497	146	9,8E-01
	79	9	27600	1440	6840	1680	1296	1044	382	201	1,6E-01
	80	60	12150	1458	6300	1305	1395	1305	2301	98	2,3E+00
	81	210	1440	230	2340	480	180	144	7849	23	-
	82	1	22500	1395	5940	1485	1395	1380	103	133	2,8E-02
	83	335	3480	4560	6000	360	1152	1032	12482	66	-
	84	3	11250	945	5715	1170	945	990	173	93	1,1E-01
	85	11	10560	650	5040	1800	492	528	457	85	4,6E-01
	86	3	11700	810	5670	1170	540	235	189	89	1,4E-01
87	6	10200	805	6840	2016	384	108	284	93	2,4E-01	

Tabelle VI.4: Löslichkeit von Al in Zn/ZnI₂-MH-Schmelzen: Gradientenversuche

^a = alle Werte stammen aus ICP-MS-Kationenanalyse, ^b = Summe (molar) aller eingewogenen Verbindungen, * = CDM-Mischung (67 Gew% NaI, 8 Gew% TlI, 25 Gew% LnI₃ mit Ln=Dy, Ho, Tm 1:1:1), schattiert dargestellte Proben wurden von der Auswertung ausgeschlossen.

Serie	Nr.	Analyse ^a							Al [nmol]	Schmelze ^b [μmol]	Al [mol-%]
		Al [μg]	Zn [μg]	Dy [μg]	Na [μg]	Tl [μg]	Ho [μg]	Tm [μg]			
Zn/ZnI ₂ -DyI ₃	G41	1250	49860	110100	-	-	-	-	46382	50063	9,3E-02
	G42	1655	87660	92765	-	-	-	-	61388	87831	7,0E-02
	G43	30	0	6860	-	-	-	-	1160	13	8,7E+00
	G44	419	110250	94950	-	-	-	-	15610	110425	1,4E-02
	G45	1101	151200	50310	-	-	-	-	40861	151293	2,7E-02
	G46	34	32400	115380	-	-	-	-	1334	32612	3,9E-03
	G47	378	31500	80730	-	-	-	-	14076	31649	4,4E-02
	G48	14	26550	90180	-	-	-	-	600	26716	2,0E-03
	G49	19	25650	112500	-	-	-	-	766	25857	2,7E-03
Zn/ZnI ₂ - NaI/DyI ₃ (50:50)	G50	138	13410	63450	8325	-	-	-	5181	17262	3,0E-02
	G51	97	28620	50850	5400	-	-	-	3661	36647	9,8E-03
	G52	16	59949	86760	3162	-	-	-	659	76736	7,7E-04
	G53	31	29520	52650	2385	-	-	-	1220	37708	3,1E-03
	G54	104	23400	57690	18	-	-	-	3909	29963	1,3E-02
	G55	211	55980	42750	6390	-	-	-	7881	71516	1,1E-02
Zn/ZnI ₂ -CDM-Mix*	G56	493	94500	1300	11160	2160	945	585	18345	945086	1,9E-03
	G57	1072	183600	3195	22275	3645	2520	1710	39793	1836173	2,2E-03
	G58	18	51300	4635	21060	4680	4545	4050	733	513179	1,3E-04
	G59	38	104402	5796	24754	3960	5220	4680	1474	1044226	1,3E-04
	G60	52	151650	8460	35910	4950	8010	7380	1993	1516798	1,3E-04
	G61	139	59400	2545	11790	2475	2250	1800	5218	594098	8,7E-04
	G62	70	141750	6255	27000	4725	5985	5355	2660	1417727	1,8E-04
	G63	107	53550	2610	36900	4590	2790	2860	4032	535775	7,4E-04
	G64	11	51480	5445	37350	5715	4365	2790	474	515090	7,9E-05

VI.3 Darstellung der Löslichkeiten

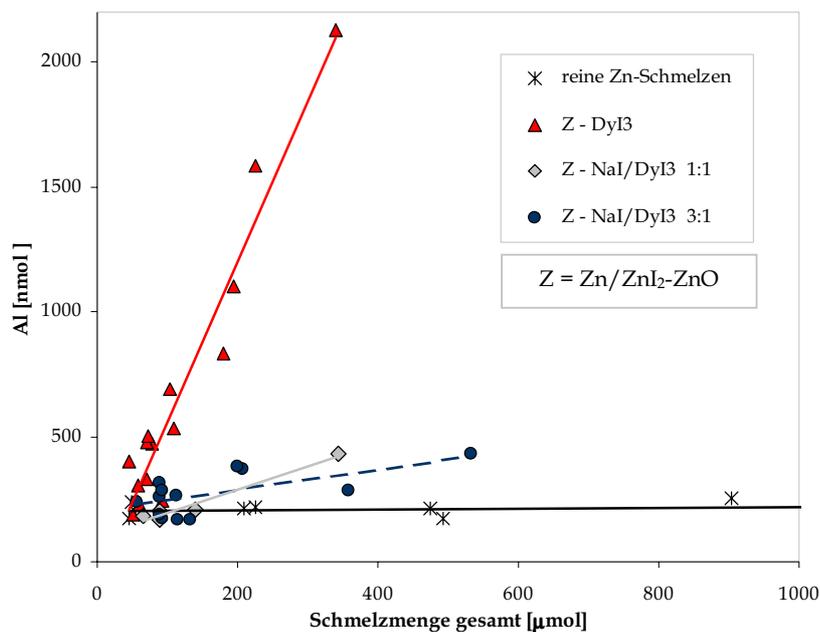


Abbildung VI.1: **Isotherme Versuche:** Aluminiumgehalte in Abhängigkeit von der Schmelzmenge

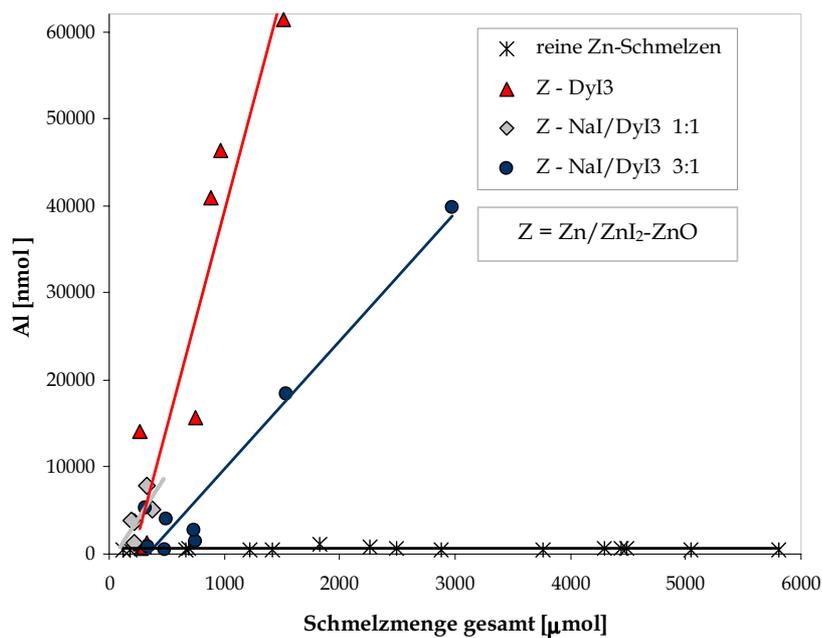


Abbildung VI.2: **Gradientenversuche:** Aluminiumgehalte in Abhängigkeit von der Schmelzmenge

VII Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 2) der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Ich danke meinem Doktorvater Herrn Universitätsprofessor Dr.-Ing. L. Singheiser für die Vergabe der Arbeit und für die Möglichkeit der Durchführung am IWV 2. Herrn Professor Dr. rer. nat. K. Hilpert danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des IWV 2, die mich bei der Ausführung meiner Arbeit unterstützt haben bedanke ich mich ganz herzlich. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dieter Kath und Herrn Günther Pütz, die mich bei der praktischen Durchführung der Messungen unterstützten und mir viele wichtige Tipps geben konnten. Herrn Dr. rer. nat. Egbert Wessel sei gedankt, für die REM/EDX-Analysen und für wertvolle Interpretationshilfen. Frau Monika Florjan danke ich für die Durchführung der Differenz-Thermo-Analysen. Herrn Dipl.-Ing. Dietmar Kobertz, Herrn Dipl.-Geol. Marc Möllenhoff und Dr. rer. nat. Anke Löhken danke ich für interessante und sehr hilfreiche Diskussionen. Bei Herrn Prof. Dr. Miller von der TU Breslau, Polen, möchte ich mich ganz herzlich für seine große Hilfsbereitschaft bei der Auswertung und Interpretation der KEMS-Messungen bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Torsten Markus, der mich an der KEMS anleitete und während meiner gesamten Promotionszeit als Ansprechpartner zur Verfügung stand.

Den Mitarbeitern von der Firma Philips, namentlich Herrn Dr. U. Niemann und Herrn Jost (Philips GmbH Forschungslaboratorien, Aachen) und den Herren Dr. W. van Erk, Dr. G. Belder und Dr. G.M.M. Kappen (Philips Lighting B. V., Eindhoven, Niederlande) danke ich für eine angenehme Zusammenarbeit und einen sehr offenen und freundlichen Umgang.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4171
April 2005
ISSN 0944-2952