



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

***Thermochemische Untersuchungen
zur Hochtemperaturkorrosion von
polykristallinem Aluminiumoxid (PCA)
durch Metallhalogenide***

Torsten Markus

***Thermochemische Untersuchungen
zur Hochtemperaturkorrosion von
polykristallinem Aluminiumoxid (PCA)
durch Metallhalogenide***

Torsten Markus

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3955

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik

Institut 2: Werkstoffstruktur und -eigenschaften Jül-3955

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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

Thermochemische Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metallhalogenide

Torsten Markus

Kurzfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Halogenide der Alkalien und der Lanthaniden sind von besonderem Interesse für die Lampenindustrie. Mischungen aus Alkalihalogeniden und Halogeniden der Lanthaniden sind unverzichtbarer Bestandteil moderner Metallhalogenid-Entladungslampen. Die Halogenide der Lanthaniden erzeugen im Lichtbogen der Gasentladungslampe ein sehr linienreiches, dem natürlichen Sonnenlicht sehr nahe kommendes Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich. Hervorgerufen durch die hohen Temperaturen und Temperaturgradienten in einem Brennergefäß kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen dem Lampenfüllmaterial und der Brennergefäßwand sowie den Elektroden. Es lassen sich chemische Transportvorgänge beobachten, die zu einer Abnahme der Wandstärke und schließlich zu einem Versagen der Lampe führen können.

Die Aufklärung der in Metallhalogenid-Entladungslampen mit PCA-Brennern beobachteten, bisher nicht verstandenen Mechanismen der Korrosionsprozesse ist das Ziel dieser Arbeit. Zur Verbesserung der Lampeneigenschaften ist es letztendlich das Ziel, diese Lampen modellmäßig zu beschreiben, um hierüber Aussagen über das Korrosionsverhalten machen zu können. Neben dem Verständnis der ablaufenden Korrosionsmechanismen ist es für die Modellierung wichtig, die sich bildenden Korrosionsphasen zu identifizieren und ihre thermochemischen Daten zu bestimmen.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag hierzu.

Thermochemical Investigations to the High-Temperature Corrosion of Polycrystalline Alumina (PCA) by Metal Halides

Torsten Markus

Abstract

The accomplished investigations in the context of the available work concerning the high-temperature corrosion of polycrystalline alumina (PCA) by halides of the alkalis and the lanthanides are from special interest in the lamp industry. Mixtures from alkali halides and halides of the lanthanides are an indispensable component of modern metal halide lamps. The halides of the lanthanides produce a very line-rich emission spectrum in the arc of the gas-discharge lamp within the visible range which is very close to that of the natural sunlight.

Caused by the high temperatures and temperature gradients in a burner vessel chemical reactions between the lamp filling and the wall of the discharge vessel as well as the electrodes take place. Chemical transport can be observed, which can finally lead to a reduction of the wall thickness and to a failure of the lamp.

The goal of this work is the clearing-up of the so far not understood mechanisms of the corrosion processes observed in metal halide lamps with PCA burners. For the improvement of the lamp characteristics it is finally the goal of describing these lamps in a computer-model in order to be able to make statements concerning the corrosion behavior. Apart from the understanding of the corrosion mechanisms it is important for the modelling to identify the formed corrosion phases and to determine their thermochemical data.

The available work makes a contribution to this.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Funktion der PCA-Metallhalogenid-Entladungslampe und Modellierung.....	7
2	Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit	12
3	Grundlagen	14
3.1	Bestimmung thermodynamischer Daten mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie	14
3.1.1	Allgemeine Grundlagen	14
3.1.2	Bestimmung von Partialdrücken	17
3.1.3	Bestimmung von Auftrittspotentialen durch Ionisationsausbeutemessungen.....	22
3.1.4	Fragmentierung	23
3.1.5	Bestimmung thermodynamischer Daten	24
3.2	Chemische Transportreaktionen	28
3.2.1	Die Gasbewegung	30
3.2.2	Die Reaktionsgeschwindigkeit.....	30
3.2.3	Zusammenspiel von Gasdiffusion und Reaktionsgeschwindigkeit.....	31
3.2.4	Der Transporteffekt und die thermodynamischen Größen der transportierenden Reaktion	32
4	Experimentelles	34
4.1	Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie.....	34
4.1.1	Hochtemperaturuntersuchungen zur Verdampfung von festem polykristallinem Aluminiumoxid	42
4.1.1.1	Literaturübersicht.....	42
4.1.1.2	Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen an Al_2O_3	49
4.1.1.3	Diskussion der eigenen Meßergebnisse	54
4.1.2	Messungen zur Gleichgewichtsverdampfung gasförmiger Wolframoxide..	60
4.1.2.1	Literaturübersicht.....	61
4.1.2.2	Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen an WO_x	63
4.1.2.3	Diskussion der eigenen Meßergebnisse	67

4.1.3	Messungen zur Bildung der Oxihalogenidspezies AlOX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)	72
4.1.3.1	Ergebnisse und Diskussion	72
4.1.4	Messungen zur Bildung der gasförmigen Komplexe NaAlX_4 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)	73
4.1.4.1	Literaturübersicht	73
4.1.4.2	Ergebnisse der Komplexmessungen	76
4.1.4.3	Diskussion der eigenen Meßergebnisse	85
4.2	Korrosionsuntersuchungen an PCA-Gefäßen	88
4.2.1	Das Phänomen der Wandkorrosion einer PCA-Lampe	88
4.2.2	Auslagerungsexperimente	91
4.2.2.1	Ergebnisse und Diskussion der eigenen Meßergebnisse	94
4.2.3	Modellrechnungen zum chemischen Transport	104
4.2.3.1	Ergebnisse der Modellrechnungen	106
4.2.3.2	Diskussion der eigenen Ergebnisse	113
5	Generelle Diskussion	115
6	Zusammenfassung	119
7	Literaturverzeichnis	122
8	Anhang	130
8.1	Anhang A: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an TmI_3 und CeI_3	130
8.2	Anhang B: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hochtemperaturuntersuchungen zur Verdampfung von festem polykristallinem Aluminiumoxid	132
8.2.1	Partialdrücke	132
8.2.2	thermodynamische Daten	135
8.3	Anhang C: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an Wolframoxiden	143
8.3.1	Partialdrücke	143
8.3.2	Thermodynamische Daten	144

8.4	Anhang D: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen zu den gasförmigen Komplexen NaAlX_4 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$).....	149
8.4.1	Partialdrücke.....	149
8.4.2	Thermochemische Daten.....	153
9	Abbildungsverzeichnis	158
10	Tabellenverzeichnis.....	161
11	Danksagungen	167

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse und Phänomene sind von großer Bedeutung für die Lampenindustrie. Das Verständnis des Korrosionsverhaltens von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) ist hierbei von besonderem Interesse zur Steigerung der Lebensdauer und Effizienz und letztendlich zur Senkung des Marktpreises für Metallhalogenid-Entladungslampen der neuesten Generation. Diese Lampen entsprechen in ihrem Aufbau und dem Arbeitsprinzip den Hochdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampen, die sich zwar durch ihre hohe Leuchtstärke auszeichnen, aber auch durch blauweißes Licht und einen hohen UV-Anteil im abgestrahlten Lichtspektrum charakterisiert sind. Mit Hilfe von Leuchtstoffschichten auf der Innenseite des Lampenkolbens kann erreicht werden, daß der UV-Anteil des Lichtes absorbiert wird und durch den Effekt der Lumineszenz in Licht, vor allem im roten Spektralbereich, umgewandelt wird [1.01].

Der wesentliche Unterschied von Metallhalogenid-Entladungslampen zu Hochdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampen besteht im Füllstoff, der in Metallhalogenid-Entladungslampen aus Halogenverbindungen, insbesondere solchen der Lanthaniden besteht [1.02, 1.03].

Charakteristisch für Entladungslampen ist eine Gasentladung, die sich zwischen den beiden Elektroden der Lampe ausbildet. Zu unterscheiden ist die „kalte Entladung“ wie sie beispielsweise in Leuchtstoffröhren abläuft von einer „heißen Entladung“ wie sie in Metallhalogenid-Entladungslampen zu beobachten ist. Mit einer „heißen Entladung“ ist immer die Ausbildung eines Lichtbogens verbunden.

Gasentladungslampen strahlen im Unterschied zum kontinuierlichen Spektrum eines glühenden Körpers Licht auf diskreten Wellenlängen ab. So ergibt sich das typische und für jedes Gas unterschiedliche charakteristische Linienspektrum.

Die Summe der Intensitäten der abgestrahlten Wellenlängen erzeugt beim Betrachter den Farbeindruck, der sich also aus dem Farbwiedergabevermögen und der Farbe einer Lichtquelle zusammensetzt [1.04 – 1.07].

Die Farbe einer Lichtquelle resultiert aus dem Schwerpunkt der Gesamtintensität der Linien im Lichtspektrum. Lichtquellen, die in ihrer Farbcharakteristik dem natürlichen Licht sehr nahe kommen, werden vom menschlichen Auge als besonders angenehm

empfunden, da es von Natur aus auf das Sonnenlicht mit der gesamten Vielfalt der im kontinuierlichen Spektrum zur Verfügung stehenden Farben abgestimmt ist. Eine gute Farbwiedergabe einer Lampe zeichnet sich dadurch aus, daß die Farben in einem beleuchteten Raum, vor allem aber die Farbe der menschlichen Haut natürlich erscheinen und somit das Wohlbefinden des Menschen gefördert wird.

Ziel für die Lampenindustrie ist es daher, Lichtquellen zu schaffen, welche die Vorteile von Glühlampen mit ihrer als natürlich und angenehm empfundenen Lichtcharakteristik mit den wirtschaftlichen Vorteilen von Entladungslampen vereinen.

Durch geeignete Zusätze muß also im Entladungsgefäß einer Gasentladungslampe eine Gasatmosphäre eingestellt werden, die ein Lichtspektrum erzeugt, das im gesamten sichtbaren Spektralbereich möglichst viele und dicht beieinander liegende Spektrallinien aufweist. Die Intensitätsverteilung dieses Spektrums soll der des natürlichen Tageslichtes möglichst nahe kommen. Dies läßt sich am geeignetsten durch Füllmaterialien in Entladungsgefäßen annähern, die aus einer Mischung von Halogeniden aus der chemischen Gruppe der Lanthaniden besteht. Die spektrale Emission der im Lichtbogen angeregten Lanthanide liegt überwiegend im sichtbaren Bereich. Im infraroten Bereich strahlen sie dagegen verhältnismäßig schwach [1.03]. Metallhalogenid-Entladungslampen erreichen auf diese Weise sehr hohe Lichtleistungen, sehr hohe Lichtausbeuten und ausgezeichnete Farbwiedergabeeigenschaften. Je nach Einsatzbereich besteht die Möglichkeit durch Variation der Füllstoffe die Lichtfarbe und die Farbwiedergabeeigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Metallhalogenid-Entladungslampen hoher Leistung werden vorwiegend in der Industrie-Freiflächen- und Sportstättenbeleuchtung eingesetzt. Zunehmend werden entsprechende Lichtquellen mittlerer Leistung auch für die Innenbeleuchtung genutzt, wie in Passagen, Galerien und Veranstaltungsräumen. Ein wachsender Einsatzbereich für Metallhalogenid-Entladungslampen im unteren Leistungsspektrum liegt in der dekorativen Akzentbeleuchtung in Verkaufsräumen, Schaufenstern und Ausstellungsräumen. Besonders die zunehmende Miniaturisierung solcher Lampen beispielsweise für die Verwendung als Automobilscheinwerfer stellen höchste Qualitätsansprüche an die eingesetzten Lampenwerkstoffe, an die Füllstoffe und an die Fertigungstechnik dieser Lampen. Ohne ein detailliertes Verständnis der in Gasentladungslampen ablaufenden Prozesse und Vorgänge lassen sich die Qualitätsansprüche, die heute an moderne Lampen gestellt werden, nicht erreichen.

Die ersten käuflich erhältlichen Metallhalogenid-Entladungslampen bestanden aus einem Entladungsgefäß aus Quarzglas. Metallhalogenid-Entladungslampen der neuesten Generation bestehen aus einem Entladungsgefäß aus transluzentem Aluminiumoxid (PCA= Poly Crystalline Alumina). Zwei wesentliche Vorteile zeichnen diese Lampe gegenüber denen mit Quarzglas-Brennern aus. Zum einen ist die Einsatztemperatur des Brenners nicht wie bei Quarzglas auf eine maximale Temperatur von 1300 K begrenzt, wodurch eine höhere Lichtausbeute und vor allem ein höherer Wirkungsgrad der Lampe erreicht wird. Zum anderen ist PCA nicht wie Quarzglas bei hohen Temperaturen durchlässig für Natrium. Das resultiert in einer stabilen Lichtausbeute und einem stabilen Spektrum während der gesamten Lebensdauer der PCA-Lampe, wohingegen sich das Spektrum der Quarzglaslampe aufgrund der Natriummigration und daher der Abnahme des Natriumgehalts im Brenner in den blauen Spektralbereich verschiebt. Der einzige nennenswerte Nachteil der PCA-Lampe gegenüber der Quarzglaslampe liegt in der geometrischen Form des Brenners. Aufgrund fertigungstechnischer Vorgaben ist es derzeit nicht möglich, einen ovalen Brennergefäßkolben aus PCA, das chemisch gesehen die Keramik Al_2O_3 darstellt, zu sintern, so daß der PCA-Brenner ein zylindrisches Gefäß ist.

1.1 Funktion der PCA-Metallhalogenid-Entladungslampe und Modellierung

Abbildung 1.1 stellt schematisch ein PCA-Entladungsgefäß einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit der Temperaturverteilung während des Betriebes dar. Der Lichtbogen entsteht zwischen den Spitzen zweier Wolframelektroden, deren Temperatur im Betrieb zwischen 2800 K und 3000 K beträgt, also knapp unterhalb der Schmelztemperatur von Wolfram. Die Temperatur im Zentrum des Lichtbogens beträgt etwa 4300 K. Typischerweise beträgt die Temperatur an der heißesten Stelle einer 35 W PCA-Lampe etwa 1380 K. Als Füllstoffe für die Farbentwicklung des Lichtbogens werden Halogenide von Natrium, Thulium, Thallium, Dysprosium und Holmium eingesetzt. Zum Zünden und Konstanthalten der Lichtbogenentladung enthalten die Lampen zusätzlich

Quecksilber. Die Edelgase Argon und Krypton unterstützen einen stabilen Lichtbogen [1.02].

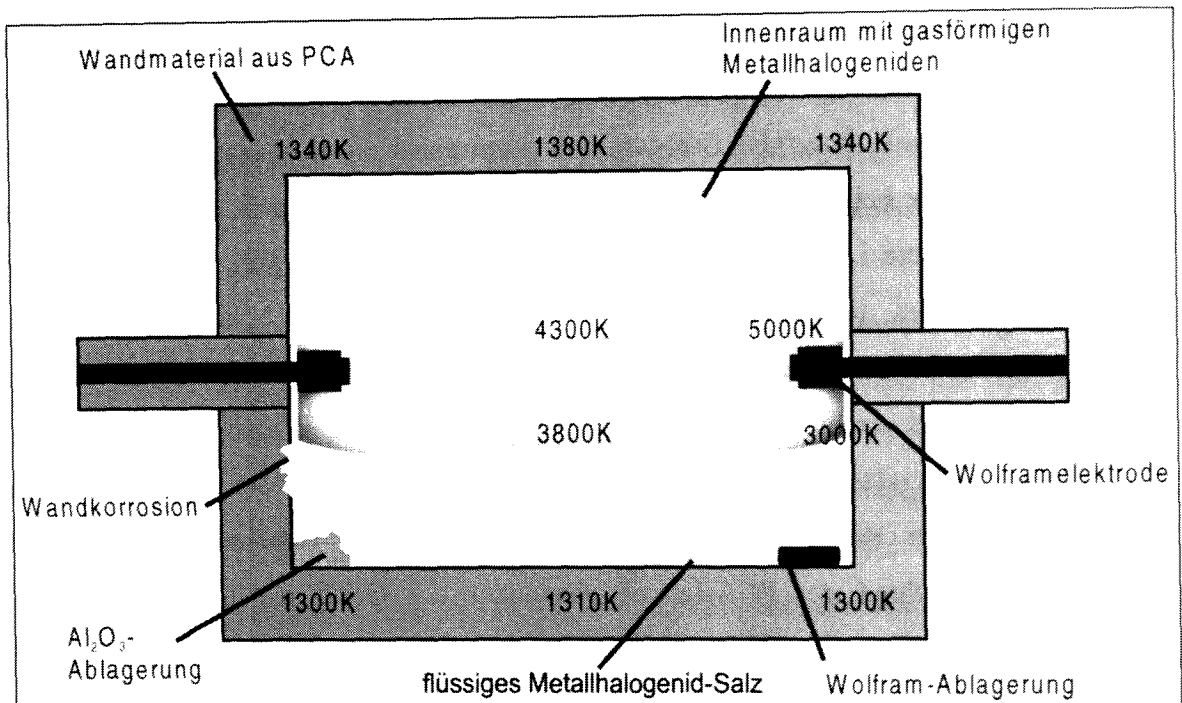


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines 35W-Brenners einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit Temperaturverteilung

Die Halogenide liegen unter Betriebsbedingungen als homogene Salzschnmelze an der kältesten Stelle des Entladungsgefäßes vor. Über dieser Salzschnmelze bildet sich ein Gleichgewichtsdampfdruck aus. Aufgrund von Diffusions- und Konvektionsvorgängen werden die Halogenide in die Entladungszone zwischen den Elektroden transportiert, wo sie im Lichtbogen dissoziieren. Sie werden ionisiert, atomisiert und zum Leuchten angeregt. Sie bilden im Lichtbogen aufgrund der hohen Temperatur ein Plasma [1.03, 1.08]. Hierbei entwickeln besonders die Metallatome der Lanthaniden ein sehr lichtstarkes und sehr linienreiches Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich [1.02, 1.03]. Sobald die atomisierten und ionisierten Metallatome durch Diffusion und Konvektion den Lichtbogen wieder verlassen, rekombinieren sie mit den ebenfalls atomisierten und ionisierten Halogenen wieder zu Metallhalogeniden, kondensieren an der kältesten Stelle aus oder werden durch Konvektion zurück in den Lichtbogen getragen. Dieser Prozeß bildet also einen in sich geschlossenen Kreisprozeß [1.02, 1.03, 1.09]. Dieser Kreisprozeß ist für die Funktion der Metallhalogenid-Entladungslampe von entscheidender Bedeutung. Er gewährleistet einen dauerhaften und zuverlässigen Betrieb der Lichtquelle. Reagieren nun

diese Inhaltsstoffe mit der Brennergefäßwand oder den Elektroden und werden so dem Kreisprozeß beispielsweise durch Bildung neuer stabiler Phasen entzogen, so wird sich die Farbcharakteristik der Lichtquelle verändern.

Das Entladungsgefäß und die Elektroden sind während des Lampenbetriebs sehr hohen thermischen Belastungen ausgesetzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke der Füllstoffe von bis zu 30 bar während des Betriebs muß sowohl mit erheblichen mechanischen Belastungen als auch mit chemischen Korrosionsprozessen gerechnet werden [1.09].

Als sehr kritisch muß auch die zu erwartende Bildung neuer Phasen in und an der Brennergefäßwand bewertet werden; denn durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten dieser Phasen ist bei Temperaturwechselbelastung eine Zerstörung des Brenners möglich.

Besonders durch die hohen Temperaturen verbunden mit den steilen Temperaturgradienten in dem Brennergefäß werden chemische Transportprozesse von Wolfram- und Aluminiumoxid durch Reaktion mit Halogeniden unterstützt. Die Anwesenheit der Salze der Lanthaniden fördert diese Prozesse. Transportprozesse lassen sich sowohl entlang der Wolframelektrode, als auch entlang der Brennergefäßwand beobachten [1.10 - 1.14]. Für PCA-Lampen ist der chemische Transport des Al_2O_3 und die damit abnehmende Wandstärke, die zu einem Leck in der Brennergefäßwand führt, der wesentliche Versagensmechanismus [1.15].

In Abbildung 1.2 a) ist der Typ der von uns untersuchten CDM-Lampe (Ceramic-Discharge-Metalhalide) dargestellt. Die untere Lampe in Bild a ist eine fabrikneue Lampe; die im oberen Teil eine Lampe nach einer Betriebszeit von 9000 h. In Abbildung 1b) ist der korrodierte Brenner dieser Lampe vergrößert zu sehen.

Zur Verbesserung der Lampeneigenschaften wie Lebensdauer, Lichtausbeute und Effizienz ist es letztendlich das Ziel der Lampenindustrie, diese Lampen modellmäßig zu beschreiben, um mit Hilfe von Berechnungsprogrammen Aussagen über das Korrosionsverhalten machen zu können.

Für die Modellierung ist es einerseits wichtig, die in der Lampe beobachteten Korrosions- und Transportmechanismen zu verstehen und erklären zu können. Zum zweiten ist es von großer Wichtigkeit, die gasförmigen Spezies, die sich während des Lampenbetriebs im Brennergefäß über der kondensierten Phase bilden zu identifizieren und ihre thermochemischen Daten zu bestimmen [1.16]. Laut van Erk [1.15] ist für eine gute und

sinnvolle Lampenmodellierung die Kenntnis der thermodynamischen Daten, der Transporteigenschaften und der spektroskopischen Eigenschaften von Bedeutung (siehe Abbildung 1.3). Am wichtigsten ist nach van Erk für den lichttechnischen Prozeß und für die Lebenserwartung der Lampe die Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht über der Salzschnelze.

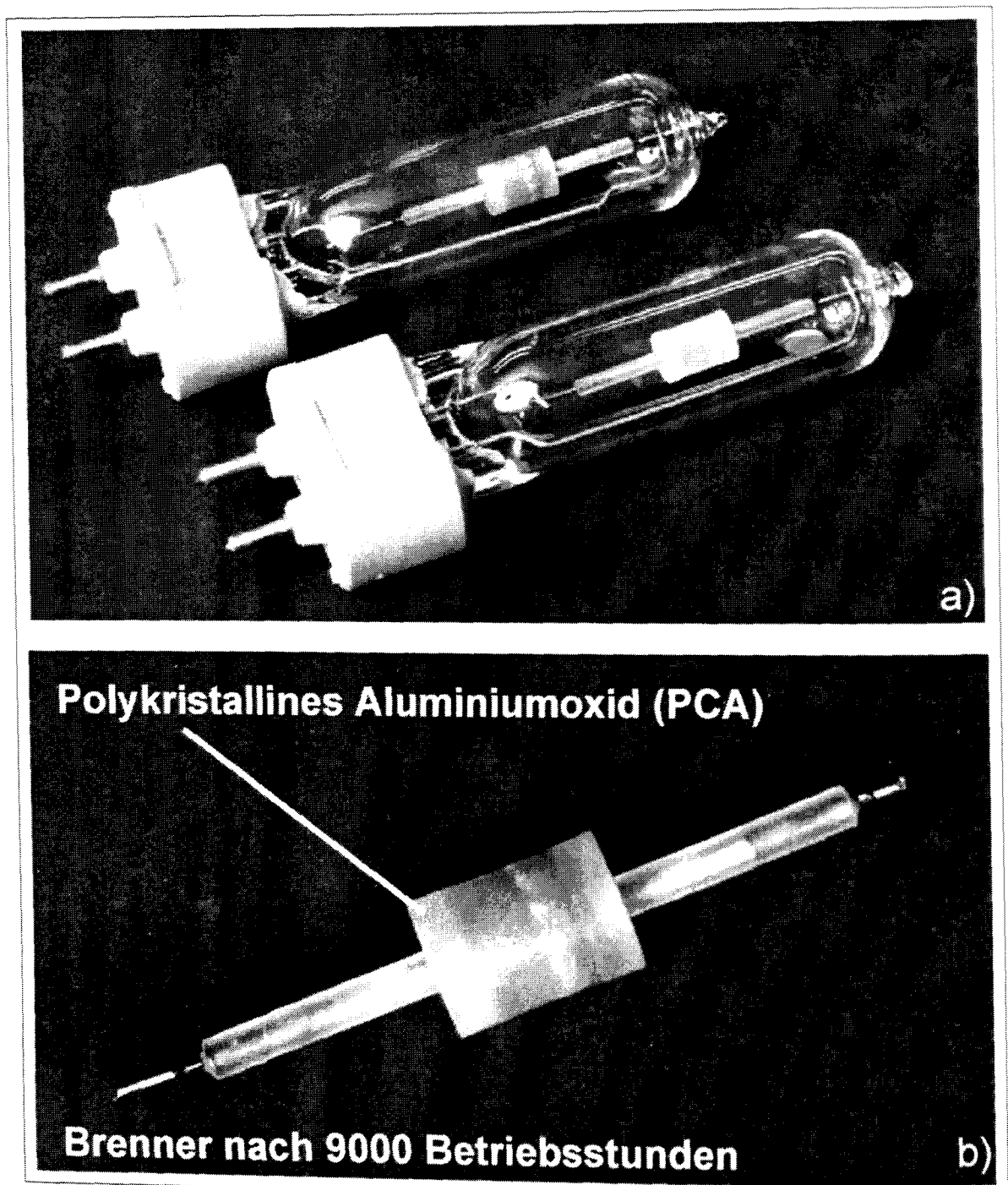


Abbildung 1.2: a) 35W CDM-Lampe; unten: fabrikneu, oben nach 9000h
b) PCA-Lampenbrenner nach 9000 Betriebsstunden

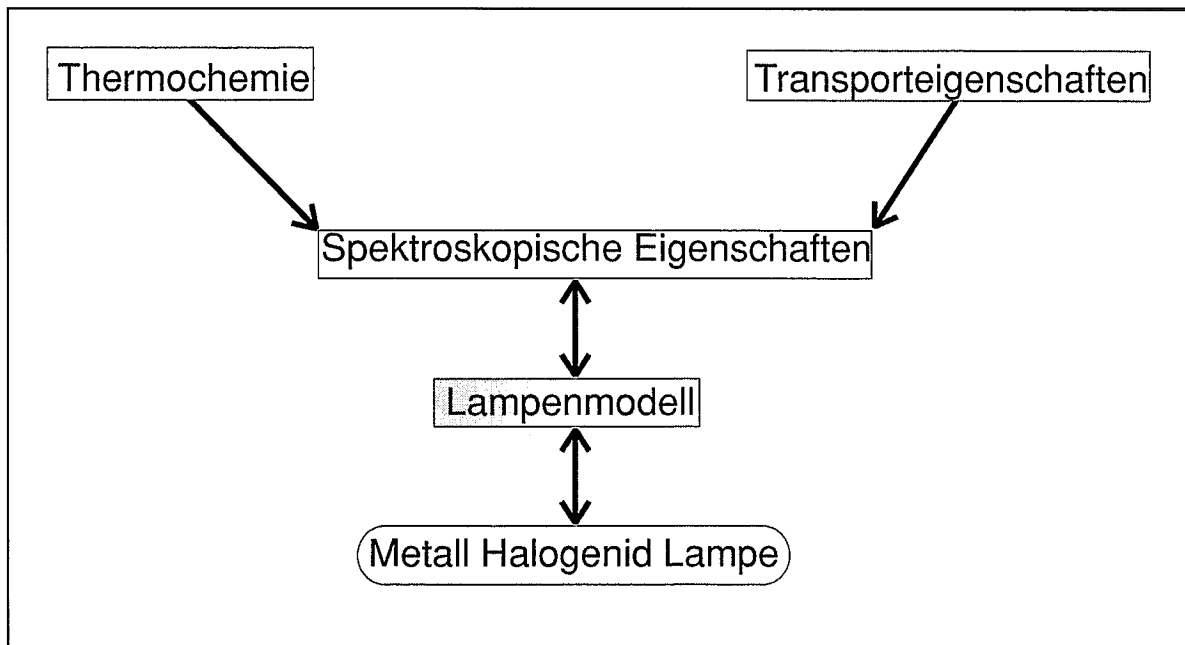


Abbildung 1.3: Übersicht der für die Lampenmodellierung notwendigen Eigenschaften [1.15]

Van Erk [1.15] postuliert folgende Teilschritte für den Korrosionsprozeß:

1. Bildung fester Oxihalogenide und ternärer Oxide durch die Reaktion der Halogenide der Lanthaniden mit der Brennergefäßwand aus Al_2O_3 . Aluminiumhalogenide werden hier als Reaktionsprodukte gebildet.
2. Chemischer Transport von Al_2O_3 mit Hilfe gasförmiger Halogenide über einen Kreisprozeß entlang der Brennergefäßwand.

2 Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der in Metallhalogenid-Entladungslampen mit PCA-Brennern beobachteten Korrosionsprozesse. Hierbei ist es von Interesse, die bisher weitgehend unbekannten Mechanismen zu verstehen, nach denen der Korrosionsangriff der in der Lampe befindlichen Füllstoffe auf das PCA-Wandmaterial verläuft. Die sich durch die ablaufenden Korrosionsreaktionen bildenden gasförmigen Reaktionsprodukte sollen hinsichtlich ihrer Bedeutung bezüglich der Korrosion der Brennergefäßwand charakterisiert werden. Im einzelnen sollen grundlegende thermodynamische Daten für diese Spezies bestimmt werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit ist die Aufklärung des Einflusses, den die gebildeten Korrosionsprodukte auf den Lampenprozeß, insbesondere die Lichtemission haben. Hierbei ist der Einfluß aluminiumhaltiger Komplexe näher zu betrachten.

Zunächst sollen die teilweise recht unterschiedlichen Literaturdaten zu den Partialdrücken und thermochemischen Daten von Al_2O_3 überprüft und verbessert werden. Hierzu wird PCA, wie es in der Lampe eingesetzt wird, in einer Einkammerknudsenzelle verdampft und massenspektrometrisch untersucht.

Bei der Korrosion von PCA-Lampen ist die Schwärzung der Brennergefäßwand ein weiteres wichtiges Phänomen. Da sich in der Literatur nur ungenaue thermodynamische Daten der für diesen Prozeß bedeutenden Wolframoxide WO , WO_2 und WO_3 finden, soll hier durch die massenspektrometrische Messung dieser Spezies zu einer Verbesserung dieser Daten beigetragen werden.

In weiteren massenspektrometrischen Versuchen soll die Bedeutung der gasförmigen Korrosionsprodukte AlOX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) untersucht werden.

Durch die Erhöhung der Metall-Konzentration in der Entladungszone (Lichtbogen) können die Lichtwiedergabeeigenschaften beeinflußt und die Effizienz der Lichterzeugung gesteigert werden. Die Erhöhung der Konzentration der Metalle wie Natrium und Dysprosium kann durch chemischen Transport beeinflußt werden, der durch die Bildung von Heterokomplexen wie $\text{NaAlI}_4(\text{g})$ hervorgerufen wird. Die Bildung der Heterokomplexe $\text{NaAlX}_4(\text{g})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) soll durch massenspektrometrische Untersuchung von Mischungen aus $\text{NaX} / \text{TmX}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden. Diese Zusammensetzung simuliert am besten die in der Lampe vorherrschenden Bedingungen.

Die Identifizierung der Gasspezies in der Knudsenzelle besteht aus der Bestimmung der in den Massenspektren beobachteten Ionen sowie der Zuordnung zu ihren neutralen Muttermolekülen. Dies ist oft mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da durch Elektronenstoßionisation von gasförmigen Metallhalogeniden eine Fragmentierung der Moleküle zu beobachten ist. Daher ist die Messung von Ionisationsausbeutekurven und die Bestimmung von Auftrittspotentialen für die im Massenspektrum beobachteten Ionen erforderlich, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen.

Nach der Identifizierung der im Gleichgewicht vorliegenden gasförmigen Spezies sind deren Partialdrücke über einen möglichst großen Temperaturbereich zu bestimmen. Eine weitere Aufgabe ist die Bestimmung thermodynamischer Daten aus den Partialdrücken. Es sind hierbei die Enthalpie- sowie Entropieänderungen der chemischen Reaktionen zu berechnen. Enthalpieänderungen werden dabei nach den voneinander unabhängigen Methoden des zweiten- und dritten Hauptsatzes der Thermodynamik ausgewertet. Die für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes benötigten reduzierten freien Enthalpiefunktionen können Tabellenwerken entnommen werden. Sind hierzu keine Werte verzeichnet, so sind diese mit geeigneten Methoden der statistischen Thermodynamik zu berechnen oder mit Hilfe geeigneter Verfahren abzuschätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden parallel zu den massenspektrometrischen Versuchen Auslagerungsexperimente von Al_2O_3 -Ampullen mit verschiedenen Füllungen unter unterschiedlichen thermischen Bedingungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Langzeitexperimente werden unter exakt definierten Bedingungen Auslagerungsexperimente durchgeführt, um mit Hilfe chemischer Analysen, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung den Korrosionsangriff und die Bildung von Korrosionsprodukten studieren zu können.

Mit Hilfe der gleichen analytischen Methoden werden handelsübliche PCA-Lampen nach einer Brenndauer von 9000 h untersucht.

Ergänzend zu den experimentellen Untersuchungen sollen Modellrechnungen durchgeführt werden, die zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Korrosionsmechanismen und des beobachteten chemischen Transportes des Al_2O_3 -Wandmaterials beitragen. Die durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten massenspektrometrischen Messungen bestimmten thermodynamischen Daten sollen in diese Modellrechnungen einfließen und in die entsprechenden zur Verfügung stehenden Datenbanken implementiert werden.

3 Grundlagen

3.1 Bestimmung thermodynamischer Daten mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

3.1.1 Allgemeine Grundlagen

Mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) ist es möglich, durch Verdampfungsuntersuchungen chemische Gleichgewichte zwischen einer kondensierten Phase und der zugehörigen Gasphase zu untersuchen. Die in der Gasphase über einer Probe vorliegenden Atome und Moleküle können hierbei identifiziert sowie quantitativ analysiert werden. Die Relation zwischen Masse und Art der Teilchen ist in den meisten Fällen eindeutig. Mit Hilfe der KEMS lassen sich Gleichgewichtspartialdrücke von etwa 10^{-7} Pa bis 10 Pa bestimmen, aus denen sich thermodynamische Daten der Gasphase und der kondensierten Phase wie beispielsweise die Bildungsenergie von Molekülen oder die chemischen Aktivitäten berechnen lassen.

Bei der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie werden die aus einer Knudsenzelle austretenden Atome und Moleküle in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert und gemäß dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl (m/z) getrennt. Mit einem Detektor werden sie registriert und als Strom gemessen. Der prinzipielle Aufbau eines Systems Massenspektrometer/ Knudsenzelle ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Die durch die Verdampfungsmessungen zu untersuchende Probe befindet sich in einer Knudsenzelle. Hierbei handelt es sich um einen Behälter, dessen Deckel mit einer kleinen Bohrung, der Effusionsöffnung von 0,1-1 mm Durchmesser, versehen ist. Die Zusammensetzung der gasförmigen Spezies repräsentiert den Gleichgewichtszustand in der Zelle; das heißt, daß genau so viele Moleküle von der Probenoberfläche verdampfen oder sublimieren, wie aus der Gasphase kondensieren. Durch die Effusionsöffnung der Knudsenzelle entweicht ein Teil der gasförmigen Spezies und bildet einen Molekularstrahl. Durch ein möglichst großes Verhältnis von Probenoberfläche zur Fläche der

Effusionsöffnung wird erreicht, daß der Gleichgewichtszustand in der Zelle praktisch nicht gestört wird.

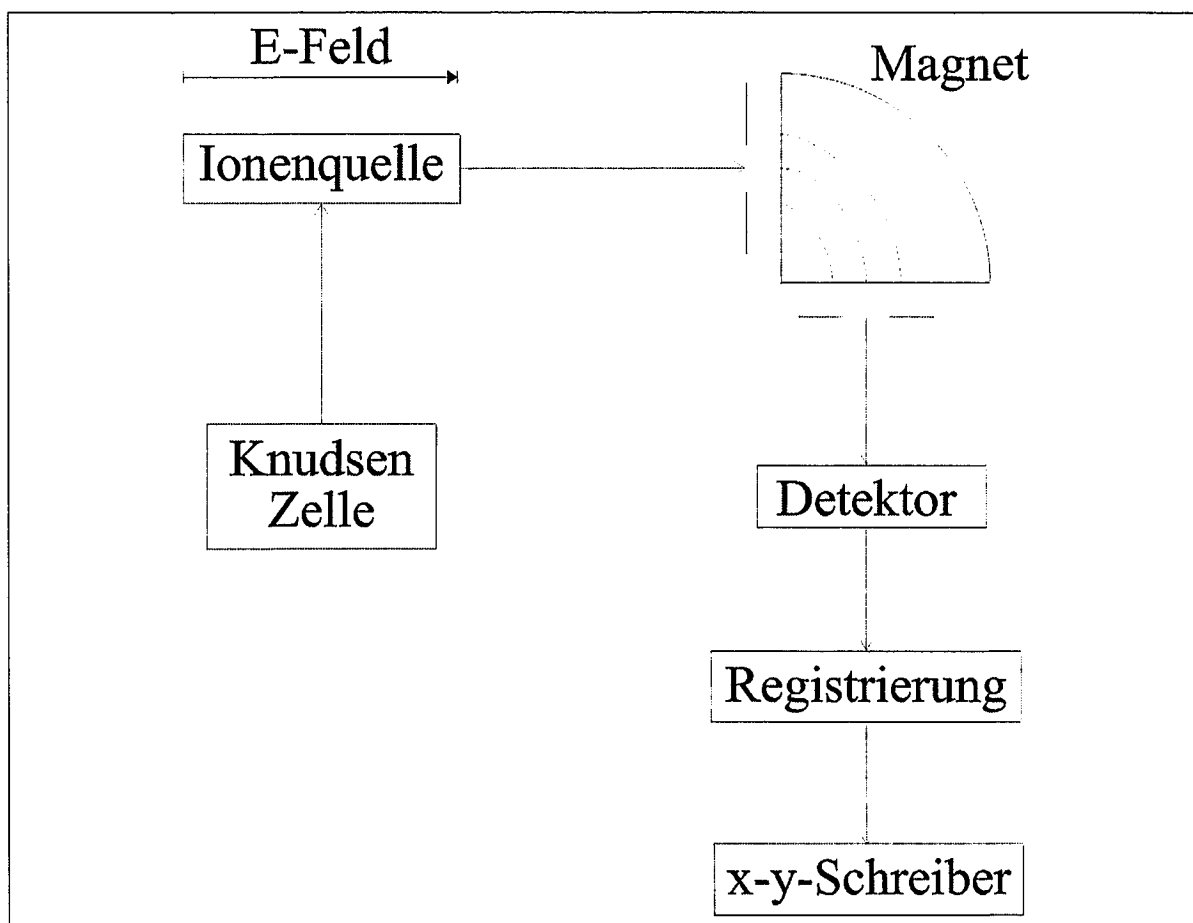
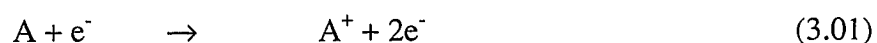
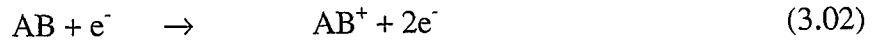


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Systems Massenspektrometer - Knudsenzelle

Damit sich in der Knudsenzelle das chemische Gleichgewicht zwischen der festen Phase der zu messenden Probe und ihrer Gasphase einstellt, ist darauf zu achten, daß der Temperaturgradient in der Knudsenzelle gering ist und die zu untersuchende Probe keinerlei Wechselwirkung mit dem Zellenmaterial zeigt. Die entweichenden Spezies bilden einen Molekularstrahl, der sich im Hochvakuumteil des Massenspektrometers praktisch stoßfrei ausbreitet. In der Ionenquelle wird ein Teil der ankommenden Atome und Moleküle durch Elektronenstoß ionisiert. Die hierfür erforderlichen Elektronen werden von einer Glühkathode emittiert und durch eine Potentialdifferenz von 5 V bis 100 V beschleunigt. Die Elektronenstoßionisation eines neutralen Atoms erfolgt nach dem Schema:



Die eines zweiatomigen Moleküls AB nach dem Schema



Bei der Elektronenstoßionisation eines Moleküls können demnach neben den Molekülionen auch Fragmentionen und neutrale Molekülbruchstücke entstehen. Bei mehratomigen Molekülen wird das Massenspektrum durch die Fragmentierung komplex.

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch eine Beschleunigungsspannung von 1 kV bis 6 kV zum Eintrittsspalt des Magneten hin beschleunigt und fokussiert. Die kinetische Energie der beschleunigten Ionen beträgt

$$\frac{1}{2}mv^2 = ze^0U_B \quad (3.05)$$

wobei m die Ionenmasse, e^0 die Elektronenladung, v die Geschwindigkeit, U_B die Beschleunigungsspannung und z die Ladungszahl der Ionen bezeichnet.

Bewegen sich die Ionen durch ein zur Flugbahn senkrecht stehendes magnetisches Feld, so wirkt auf diese die Lorenzkraft, welche senkrecht auf den Feldlinien und der Flugbahn der Ionen steht. Hierdurch werden die Ionen auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius sich berechnen läßt:

$$r = \frac{mv}{ze^0} B \quad , \quad (3.06)$$

wobei B die magnetische Feldstärke ist.

Aus den Gleichungen 3.05 und 3.06 erhält man:

$$\frac{m}{z} = \frac{1}{2}e^0B^2r^2 \frac{1}{U_B} \quad (3.07)$$

Aus 3.07 wird deutlich, daß ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Masse zu Ladungszahl und dem Quadrat der magnetischen Induktion bei konstanter Beschleunigungsspannung besteht. Ein kontinuierliches Massenspektrum kann also durch die Variation der Feldstärke oder durch Änderung der Beschleunigungsspannung aufgenommen werden. Das Auflösungsvermögen eines Massenspektrometers gibt an, in welchem Massenbereich die Signale von zwei Ionen der Massen m und $m+\Delta m$ voneinander getrennt werden können. Es ist definiert als der Quotient aus m und Δm . Das theoretische Auflösungsvermögen $(m/\Delta m)_{Th}$ eines Massenspektrometers ist gegeben durch [3.01]:

$$\frac{m}{\Delta m} = \left[\frac{\Delta U}{U_B} + \frac{S_{ein} + S_{aus}}{r} \right]^{-1}, \quad (3.08)$$

wobei ΔU die Energieunschärfe, S_{aus} die Breite des Austrittsspalt, S_{ein} die des Eintrittsspalt, U_B die Beschleunigungsspannung und r den Ablenkradius bezeichnen.

Aus Gleichung 3.08 läßt sich ableiten, daß mit zunehmender Beschleunigungsspannung das Auflösungsvermögen zunimmt. Dem entgegen wirken breite Ein- und Austrittsspalte, die für eine hohe Nachweisempfindlichkeit vorteilhaft sind.

3.1.2 Bestimmung von Partialdrücken

Der Partialdruck p_i einer Spezies i in der Knudsenzelle kann durch Gleichung 3.09 berechnet werden:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} I_i^+ T \quad (3.09)$$

In dieser Gleichung ist k ein Proportionalitätsfaktor, σ_i der Ionisationsquerschnitt, H_i die relative Häufigkeit des Isotops i in Prozent, γ_i der Verstärkungsfaktor des Detektors, I_i^+ die Ionenintensität des gemessenen Isotops i und T die Temperatur in der Knudsenzelle.

Die Kenntnis des Verstärkungsfaktors ist für die Auswertung wichtig, wenn ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Ionennachweis eingesetzt wird. Da bei diesem Meßverfahren eine Massendiskriminierung auftritt, muß der Verstärkungsfaktor für jedes zu messende Ion experimentell bestimmt werden. Hierzu wird die Ionenintensität sowohl mit dem SEV als auch mit einem Faraday-Auffänger oder einer Ionenzählkette gemessen, welche praktisch keine Massendiskriminierung zeigen.

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. Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors gibt es drei Verfahren, von denen jeweils das für die Messung geeignete gewählt wird:

1. Es wird eine Substanz mit bekanntem Dampfdruck in der Knudsenzelle verdampft. Die Konstante k ergibt sich durch Umformen der Gleichung 3.09 zu:

$$k = \gamma_i \sigma_i \frac{H_i}{100} \frac{p_i}{I_i^+ T} \quad (3.10)$$

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

$$k_p = \frac{p_X^2}{p_{X_2}} \quad (3.11)$$

bekannt ist. Dann kann die Konstante k durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$k = \frac{\sigma_X^2}{\sigma_{X_2}} \frac{I_{X_2}}{I_X^2} \frac{1}{T} k_p \quad (3.12)$$

Der besondere Vorteil dieser Methode der „internen Kalibrierung“ besteht darin, daß zu jedem Meßpunkt einer Messung eine Kalibriermessung gehört. Als Voraussetzung zur Anwendung dieser Methode ist zu beachten, daß in der zu untersuchenden Gasphase mindestens eine bekannte Gasphasenreaktion abläuft.

3. Die Methode der quantitativen Verdampfung beruht auf der Hertz-Knudsen-Gleichung [3.02]. Der Massenverlust pro Zeiteinheit einer Substanz A, die bei der Temperatur T in der Knudsenzelle verdampft, wird durch Wiegen ermittelt. k ergibt sich dann zu:

$$k = \frac{1}{c \cdot A} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_A}} \frac{dm_A}{dt} \quad (3.13)$$

M bezeichnet hierbei das Molekulargewicht der verdampften Substanz und A die Fläche der Effusionsöffnung, deren Abweichung von einer idealen Öffnung durch den Clausingfaktor c berücksichtigt wird.

Die im Gegensatz zu den Methoden 1 und 2 absolute Methode der quantitativen Verdampfung ist ein sehr gutes Verfahren zur direkten Ermittlung von Dampfdrücken verdampfender oder sublimierender Spezies als Funktion der Temperatur. Sobald der in der Knudsenzelle herrschende Dampfdruck nicht durch Verdampfung der in der Knudsenzelle vorhandenen Probe, sondern durch gezielte Einleitung eines Gases von außen aufgebaut wird, kann die Methode der quantitativen Verdampfung nicht angewendet werden. Aus diesen Gründen wurden die in dieser Arbeit ermittelten Dampfdrücke im Wesentlichen unter Verwendung der Methode 2 bestimmt.

Die Gleichung 3.09 zur Druckbestimmung gilt nur, wenn in der Effusionsöffnung der Knudsenzelle eine molekulare Strömung vorliegt. Das bedeutet, die mittlere freie Weglänge der austretenden Gasmoleküle muß größer sein, als der Durchmesser der Effusionsöffnung. Als Obergrenze für das Vorliegen einer solchen Strömung gilt näherungsweise die Beziehung [3.03]:

$$\frac{p_{\max}}{p_A} = \frac{3,6}{r / \text{mm}} \quad (3.14)$$

Hierbei bezeichnet r den Radius der Effusionsöffnung.

Die größte Unsicherheit bei der Partialdruckbestimmung ergibt sich aus der Unsicherheit des Ionisationsquerschnittes σ_i . Diese Größe ist eine stoffspezifische Funktion der Elektronenenergie.

Neben berechneten Ionisationsquerschnitten wie die nach [3.04] werden im besonderen die Werte der Referenzen [3.05-3.08] für die Verwendung bei massenspektrometrischen (Hochtemperatur-) Anwendungen verwendet [3.09].

Otvos und Stevenson [3.05] benutzen die theoretischen Überlegungen von Bethe, daß der Ionisierungsquerschnitt eines atomaren Valenzelektrons mit dem Quantenzustand $(n\ l)$ proportional zum Quadrat des mittleren Radius der Atomhülle ist. Entsprechend berechnen Otvos und Stevenson unter Verwendung des Wasserstoff-Modells für die Valenzelektronen, atomare Ionisationsquerschnitte für die Elemente mit der Ordnungszahl $Z=1-6, 80, 81$ und 82 .

Gryzinski [3.06] benutzt die klassische Theorie der inelastischen Stöße für jedes Orbital l , um die Ionisationsquerschnitte σ der Atome zu berechnen.

Lotz [3.07] schlägt ein empirisches Modell vor, in dem ebenfalls der Mechanismus nach Bethe verwendet wird. Er summiert die Ionisationsquerschnitte für die verschiedenen erreichbaren Orbitale.

Mann [3.08] verwendet ebenfalls die Gleichungen von Bethe kombiniert mit Annahmen bezüglich niedriger Elektronenenergien, um den Beitrag σ_l des l -ten Elektrons an dem Gesamtquerschnitt σ zu berechnen.

Experimentell bestimmte Ionisations-Ausbeute-Kurven für atomare und molekulare Gase, die bis 1986 publiziert wurden, sind in [3.10] zusammengefaßt. Eine Bewertung und detaillierte Fehleranalyse kommt zu Unsicherheitsfaktoren von 5% bis 20%. Einige der experimentellen- und abgeschätzten Werte differieren sehr stark von den berechneten [3.11].

Trotz der sehr guten Übereinstimmung der von Mann berechneten Ionisationsquerschnitte mit experimentell bestimmten, gibt es dennoch einige signifikante Unterschiede bei speziellen Atomen. Eine mögliche Erklärung ist, daß der durch Selbstanregung induzierte Atomisierungsprozeß nicht in die Berechnungen einbezogen wurde. Ebenso sind auch Fehler bei der Bestimmung der experimentellen Daten möglich. Besonders groß sind die Unterschiede für Al, Ga und In.

Für massenspektrometrische Untersuchungen bei hohen Temperaturen werden im allgemeinen die nach Mann [3.08] berechneten Werte für die Ionisationsquerschnitte der Atome verwendet.

Zur Bestimmung der Ionisationsquerschnitte von Molekülen werden Additivitätsregeln verwendet, mit denen aus den Querschnitten der beteiligten Atome die der Moleküle berechnet werden.

Ottvos und Stevenson schlagen eine Regel vor, wonach die Querschnitte der Moleküle durch einfache Addition der Querschnitte der Atome berechnet werden. Ein Vergleich der mit dieser Regel berechneten Querschnitte mit experimentell bestimmten Werten zeigt, daß für anorganische Moleküle, die die Atome P, As, B und Si enthalten, die Übereinstimmung sehr gut zutrifft [3.12]. Für 2-atomige Moleküle wie H_2 , N_2 , O_2 , S_2 , Se_2 und Te_2 sowie für Halogenide und Alkalihalogenidverbindungen ergibt die Additivitätsregel nach Drowart und Goldfinger [3.13] (Gleichung 3.15) bessere Übereinstimmungen:

$$\sigma_{A_mB_n} = 0,75(n\sigma_A + m\sigma_B) \quad (3.15)$$

Generell gilt, daß die Unterschiede zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten der Ionisationsquerschnitte von Molekülen daraus resultieren, daß im Fall der Rechnung mit den Additivitätsregeln die Energieabhängigkeit der einzelnen Orbitale und damit ihr Beitrag zum Ionisierungsquerschnitt nicht berücksichtigt wird. Veränderungen in den Eigenschaften des Orbitals wie es im Atom vorliegt zu denen, die es im Molekülverband besitzt, verursachen daher die zu beobachtenden Abweichungen. Neueste Modellrechnungen zur Bestimmung von Ionisationsquerschnitten von Molekülen zielen darauf ab, diese Effekte zu berücksichtigen [3.14, 3.15].

Fehler, die sich aufgrund der Unsicherheiten der Ionisationsquerschnitte ergeben, werden dadurch verringert, daß zur Kalibrierung die in der Probe enthaltenen Elemente, deren Partialdrücke bestimmt werden sollen, oder zumindest Substanzen mit ähnlichem bekannten Dampfdruck und ähnlichem Ionisierungsquerschnitt wie die zu untersuchende Substanz verwendet werden.

3.1.3 Bestimmung von Auftrittspotentialen durch Ionisationsausbeutemessungen

Bei Ionisationsausbeutemessungen wird der Strom der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen bestimmt. Verschiedene Energiezustände der Elektronen werden durch Änderung der Spannungsdifferenz zwischen der Kathode, welche die Elektronen emittiert und dem Ionenquellenstoßraum eingestellt. Die Abweichung der kinetischen Energie der stoßenden Elektronen von der Energie, die sich aus der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Ionisationsgehäuse ergibt, wird durch eine Kalibrierung der Potentiometerstellung für diese Potentialdifferenz berücksichtigt. Hierzu werden Ionisationsausbeutekurven von Ionen bestimmt, deren Auftrittspotentiale stark voneinander abweichen und die sehr genau mit Hilfe der optischen Spektroskopie bestimmt wurden.

Diese Kalibrierung der Potentiometerstellung wird durch Ionisationsausbeutemessungen an Ag^+ , Hg^+ und In^+ durchgeführt [3.16]. Die Auftrittspotentiale betragen 5,786 eV für In^+ ; 7,576 eV für Ag^+ und 10,437 eV für Hg^+ [3.17]. Zur Durchführung der Kalibrierung werden Indium und Silber in definierten Gewichtsanteilen in einem Molybdäntiegel bei einer Temperatur von 1000 °C zusammen erschmolzen. Nach dem Abkühlen wird auf die erstarrte Legierung, durch eine Al-Folie getrennt, ein Tropfen Quecksilber gegeben. Zunächst wird mit dieser Probe eine Ionisationsausbeutekurve für Hg^+ bei Raumtemperatur aufgenommen. Anschließend wird das Quecksilber in der Knudsenzelle vollständig verdampft und bei einer Temperatur von 917 °C erfolgt dann die Aufnahme der Ionisationsausbeutekurven für Ag^+ und In^+ . Die bekannten Auftrittspotentiale der Kalibriersubstanzen werden für die Kalibrierung, wie in Abbildung 3.2 in Abhängigkeit von der ermittelten Potentiometerstellung aufgetragen.

Die Ausgleichsgerade durch die 3 Meßpunkte ergibt die Gleichung zur Kalibrierung der Potentiometerstellung:

$$\frac{E}{\text{eV}} = m \cdot P - b \quad (3.16)$$

E bezeichnet die Elektronenenergie in Elektronenvolt (eV) und P die Potentiometerstellung in Skalenteilen (Skt). m ist die Geradensteigung und b der Ordinatenabschnitt. Die Kalibriergerade ist abhängig von der eingesetzten Kathode, dem Kathodenheizstrom, den

an den Blenden der Quelle angelegten Potentialen und der Geometrie der Ionenquelle. Sie kann sich daher zeitlich verändern. Aus diesem Grund werden die Ionisationsausbeutemessungen sofort nach der Kalibrierung durchgeführt. Vor jeder neuen Messung erfolgt eine erneute Kalibrierung.

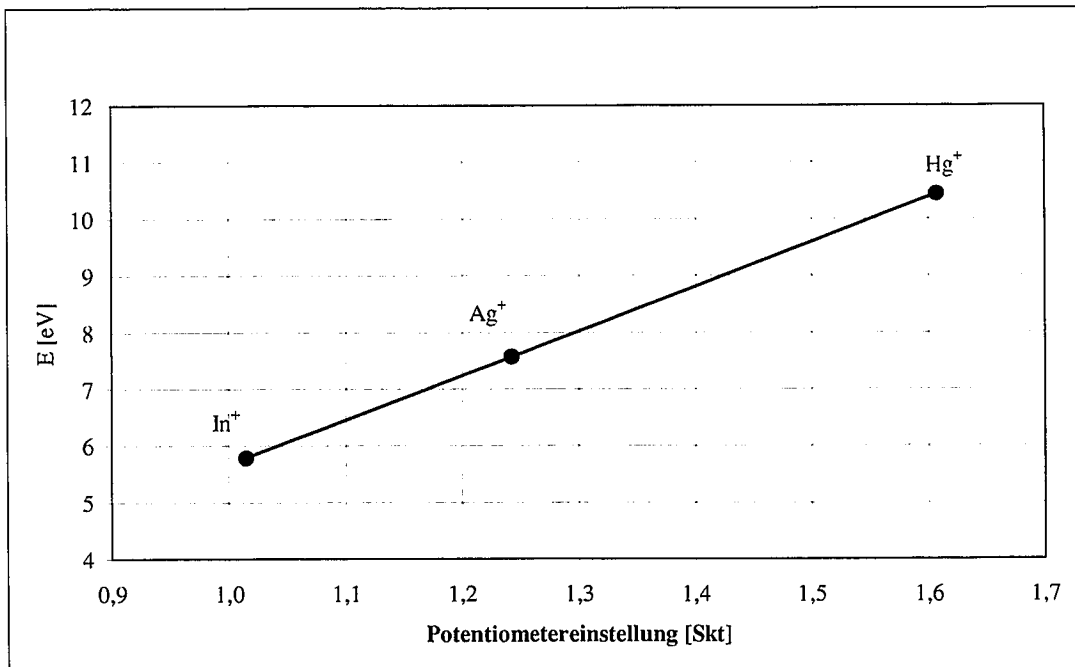


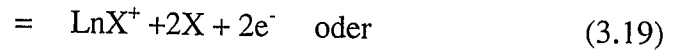
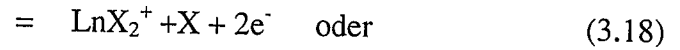
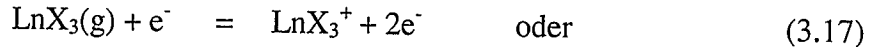
Abbildung 3.2: Kalibrierung der Potentiometerstellung durch bekannte Auftrittspotentiale

3.1.4 Fragmentierung

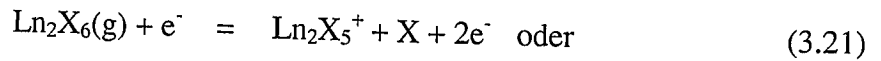
Die Messung von Auftrittspotentialen ist eine gute Möglichkeit, um die im Massenspektrum beobachteten Ionen ihren neutralen Mutterspezies zuzuordnen. Die eindeutige zweifelsfreie Zuordnung der gemessenen Ionenintensitäten zu den Mutterspezies ist für die Partialdruckbestimmung der neutralen Gasspezies in der Knudsenzelle unverzichtbar.

Die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern beruht auf umfangreichen Erfahrungen zur Elektronenstoßionisation von gasförmigen Metallhalogeniden [3.01]. Allgemein 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. $(\text{LnX}_n)_{(m-1)}^+$ gebildet werden, wohingegen das durch einfache Ionisation entstehende LnX_n^+ oder $(\text{LnX}_n)_m^+$ oft nicht nachweisbar ist. Für das Monomer LnX_3 sind verschiedene Fragmentierungsvorgänge beobachtbar:



Bei den Dimeren Ln_2X_6 werden häufig nur Fragmente der Form Ln_2X_5^+ und Ln_2X_4^+ identifiziert:



Die Fragmente LnX_{n-1}^+ ($n=1-3$) bzw. $\text{Ln}_2\text{X}_{m-1}^+$ ($m=4-6$) können genau einem neutralen Vorläufer zugeordnet werden, wenn die Auftrittspotentiale der Fragmentionen gegenüber dem Auftrittspotential des einfach ionisierten höher sind und mit jedem zusätzlich abgespaltenem Anion größer werden, da sich zur Ionisierungsenergie die Dissoziationsenergie für die Abspaltung eines X-Atoms addiert und somit die Auftrittsenergie erhöht.

3.1.5 Bestimmung thermodynamischer Daten

Unter Verwendung der mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie gemessenen Partialdrücke p_i lassen sich thermodynamische Daten berechnen. In diesem Kapitel werden nur die in dieser Arbeit 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 Meßtemperatur T_m berechnen. Dabei wird von den Grundgleichungen der Thermodynamik ausgegangen:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p^0 \quad (3.23)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (3.24)$$

$\Delta_r G_T^0$ und $\Delta_r S_T^0$ bezeichnen die freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie der zur Gleichgewichtskonstanten K_p^0 gehörenden Reaktion. Die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion ist wie folgt definiert

$$K_p^0 = \prod_j p_j^{v_j} \quad (3.25)$$

Der Index j gibt den Reaktanden und v_j dessen zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten an. $\Delta_r H_T^0$ bezeichnet die Standard-Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T . Aus den Gleichungen 3.23 und 3.24 ergibt sich:

$$\ln K_p^0 = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} \quad (3.26)$$

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

$$\log K_p^0 = \frac{A}{T} + B \quad (3.27)$$

mit

$$A = \frac{-\Delta_r H_T^0}{2,303R} \quad (3.28)$$

und

$$B = \frac{\Delta_r S_T^0}{2,303R} \quad (3.29)$$

Die Koeffizienten A und B werden durch lineare Regression ermittelt. Dieses Auswertungsverfahren wird Methode des zweiten Hauptsatzes genannt. Bei negativen Werten von $\Delta_r H_T^0$ liegt eine exotherme Reaktion vor, bei positiven eine endotherme.

Bei der Anwendung der Methode des zweiten Hauptsatzes ist es von Vorteil, wenn die Dampfdruckmessungen über einen möglichst großen Temperaturbereich durchgeführt werden. Unsicherheiten ergeben sich durch differenzielle Temperaturfehler. Diese Art systematischer Fehler können beispielsweise durch die Position des Thermoelementes 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 von Enthalpieänderungen leitet sich aus der Gleichung

$$\Delta_r H_T^0 = -T \left[R \ln K_p^0 - \Delta_r S_T^0 \right] \quad (3.30)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) - \Delta_r S_T^0 \right] \\ &= -T \left[R \ln K_p^0 + \Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.31)$$

Diese Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei 298 K wird Methode des dritten Hauptsatzes genannt. Sie ist unabhängig von der Bestimmung der Reaktionsenthalpie nach der Methode des zweiten Hauptsatzes. Somit unterstützt eine Übereinstimmung der beiden Werte deren Richtigkeit.

Für die Auswertung nach der Methode des dritten Hauptsatzes werden die Enthalpieinkremente $\Delta_r \left[(H_T^0 - H_{298}^0)/T \right]$ bzw. die der reduzierten freien Enthalpiefunktionen $\Delta_r \left[(G_T^0 - H_{298}^0)/T \right]$ benötigt. Zusätzlich müssen die Werte der Entropieänderung

$\Delta_r S_T^0$ eingesetzt werden. Bei druckabhängigen Reaktionen sind die absoluten Werte der Partialdrücke anzugeben.

Die Inkremente können Tabellenwerken [z.B. 3.18, 3.19, 3.20] 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 [3.21]:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (3.32)$$

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

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p (I) dT + H_{\text{Umwandl}} + \int_{T_u}^T \Delta c_p (II) dT \quad (3.33)$$

Für diese Berechnungen muß die Temperaturabhängigkeit von c_p bekannt sein. Die Entropie läßt sich über folgende Beziehung berechnen:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p d \ln T \quad (3.34)$$

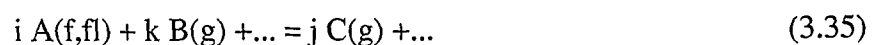
Die Entropien ΔS_{298}^0 können mit geeigneten Methoden abgeschätzt werden und c_p beziehungsweise Δc_p von bekannten ähnlichen Molekülen abgeleitet werden.

Thermodynamische Funktionen C_p^0 , S_T^0 , $(H_T^0 - H_0^0)$ und $(G_T^0 - G_0^0)/T$ 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, Atomabstände, Schwingungsfrequenzen und Anregungsenergie bestimmt [3.18-3.20, 3.23-3.25]. Diese Parameter können aus Infrarot-, Ultraviolett- oder Raman-spektroskopischen Messungen ermittelt werden. In letzter Zeit werden Molekülparameter zunehmend mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen bestimmt [3.26].

Die thermodynamischen Funktionen sind für sehr viele Spezies in Tabellenwerken [3.18-3.20, 3.23] verzeichnet. Stehen solche Daten nicht zur Verfügung, so sind die thermodynamischen Funktionen mit geeigneten Methoden abzuschätzen. Hierbei können Molekülparameter oft aus Analogiebetrachtungen mit ähnlichen, bekannten Molekülen abgeschätzt werden. Bestimmte Regeln [3.27] helfen bei der Abschätzung von Atomabständen und Schwingungsfrequenzen. Näherungswerte können auch aus der Bindungsenergie der Valenzelektronen bestimmt werden.

3.2 Chemische Transportreaktionen

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



Der Transportmechanismus entspricht dem einer Sublimation oder Destillation. Der Stoff A besitzt jedoch bei den angewendeten Temperaturen keinen hohen Dampfdruck; der Bodenkörper wird chemisch transportiert. Voraussetzung ist neben der Reversibilität der heterogenen Reaktion das Vorliegen eines Konzentrationsgefälles in der Gasphase. Dieses kann sich bei Temperaturunterschieden, bei Änderungen der Druckverhältnisse oder bei Differenzen in der freien Bildungsenthalpie zweier Bodenkörper einstellen.

Weiter werden bei der Diskussion des chemischen Transportes folgende Konventionen getroffen [3.29]:

Reaktionsgleichungen werden stets 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 also den Transport zur heißen Zone.

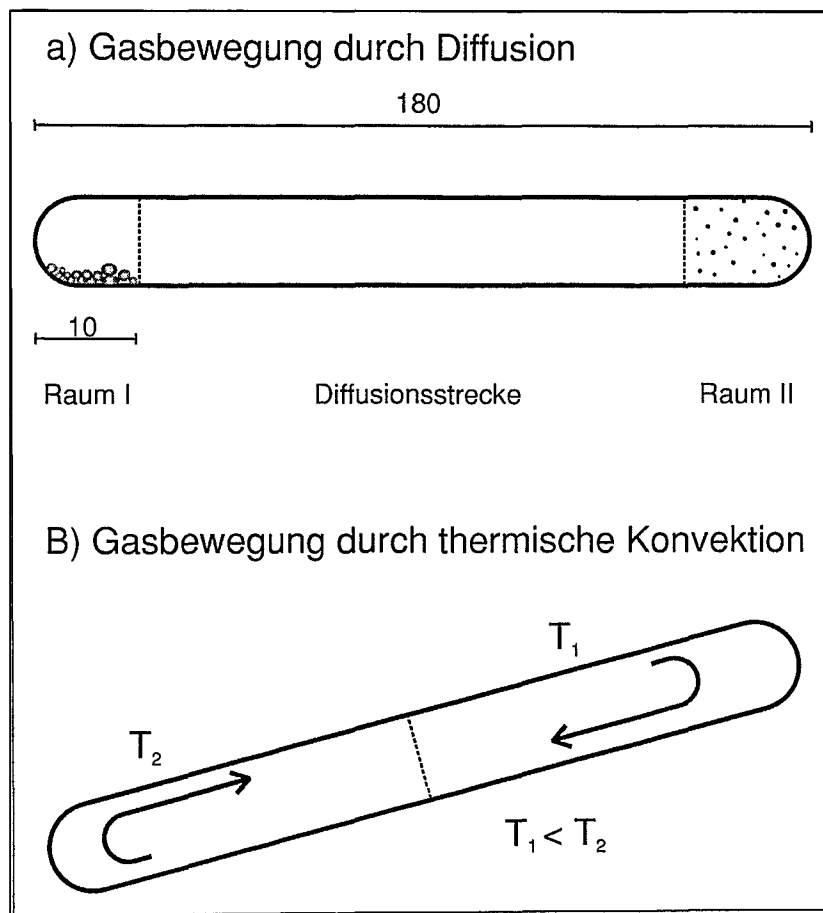


Abbildung 3.3: Unterschiedliche Arten der Gasbewegung

Wird der Diffusion ein Stofftransport durch Konvektion überlagert, so nimmt die Transportleistung erheblich zu. Dies trifft beispielsweise dann zu, wenn Rohre schräg und mit dem heißeren Ende nach unten in ein Temperaturgefälle gelegt werden, und der Gesamtdruck im Rohr einige bar beträgt. In Abbildung 3.3 sind die unterschiedlichen Arten der Gasbewegung schematisch dargestellt.

Der Transportvorgang lässt sich in mehrere Einzelschritte zerlegen, nämlich in die heterogene Reaktion am Ausgangsbodenkörper, die Gasbewegung und die heterogene Rückreaktion am Ort der Bodenkörperabscheidung. Die Gasbewegung und die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion werden daher in getrennten Abschnitten behandelt.

3.2.1 Die Gasbewegung

An dieser Stelle werden nur die Vorgänge in abgeschlossenen Reaktionsräumen erörtert. Dabei werden die Verhältnisse insofern vereinfacht, daß von einer Berücksichtigung der Thermodiffusion abgesehen wird.

Bei sehr kleinen Gesamtdrücken erreicht die mittlere freie Weglänge der Moleküle einen Wert, der mit den Apparatedimensionen vergleichbar oder sogar größer ist. Zusammenstöße der Moleküle finden kaum noch statt. Es breitet sich eine Molekularströmung aus.

Geht man zu größeren Gesamtdrücken über ($\geq 10^{-3}$ bar), so wird die Gasbewegung im wesentlichen durch die Diffusion bestimmt. Diese nimmt bei konstantem Konzentrationsgefälle mit zunehmendem Gesamtdruck ab. Wird der Druck weiter erhöht (10^{-3} bar $< p < 3$ bar), so gewinnt schließlich neben der Diffusion die thermische Konvektion Bedeutung. Die Ausdehnung des „Diffusionsgebietes“, hier durch die ungefähren Grenzdrücke $\geq 10^{-3}$ und < 3 bar grob gekennzeichnet, hängt unter anderem von der Versuchsanordnung ab.

Das Diffusionsgebiet verdient deshalb besondere Bedeutung, weil bei den weitaus meisten Transportexperimenten die Diffusion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Das bedeutet, daß sich am Ausgangsbodenkörper ebenso wie am abgeschiedenen Bodenkörper das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Dadurch liegt das Konzentrationsgefälle fest und die Verhältnisse werden besonders übersichtlich.

3.2.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

Neben dem Vorhandensein einer Gasbewegung ist für den Bodenkörpertransport Voraussetzung, daß sich die Gaszusammensetzung am Ausgangsbodenkörper von der am Endbodenkörper unterscheidet. Im Grenzfall verläuft die heterogene Reaktion so schnell, daß sich am Bodenkörper das Reaktionsgleichgewicht einstellt und die Gasbewegung der langsamste Teilschritt wird.

Bei festen Stoffen besteht zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Verdampfungskoeffizienten ein enger Zusammenhang. Für beide ist die Größe der Aktivierungsenergie wesentlich, die erforderlich ist, um einzelne Bausteine aus dem Gitterverbund abzuspalten. Es kann daher auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, die zu Beziehungen zwischen Verdampfungskoeffizient und Struktur vorliegen [3.28]. Die weitaus meisten Stoffe haben Verdampfungskoeffizienten, die nahe bei 1 liegen, d.h. ihre Oberfläche verhält sich so, als wäre sie mit gesättigtem Dampf bedeckt. Die verdampfende Menge ergibt sich aus dem Sättigungsdruck und der Gaskinetik. Niedrige Verdampfungskoeffizienten ergeben sich dann, wenn beim Übergang vom festen zum gasförmigen Zustand (oder umgekehrt) stabile Atombindungen gelöst werden müssen.

3.2.3 Zusammenspiel von Gasdiffusion und Reaktionsgeschwindigkeit

Führt man Transportreaktionen bei mittleren Temperaturen aus, so kann es vorkommen, daß die Diffusion nur bei hohen Gesamtdrücken der langsamste Teilschritt ist. Wird der Druck erniedrigt, so steigert das die Diffusionsgeschwindigkeit. Sie kann mit abnehmendem Druck schließlich so hoch werden, daß die heterogene Reaktion zum langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgang wird. Der Transporteffekt wird dann bei kleinen Drücken geringer, als man für geschwindigkeitsbestimmende Diffusion berechnet. Geht man andererseits zu so hohen Drücken über, daß neben der Diffusion auch die Gasbewegung durch thermische Konvektion ins Gewicht fällt, so wird der Transporteffekt den für Diffusion allein berechneten Betrag überschreiten. Diese Überlegungen führen zu der in Abbildung 3.4 dargestellten Abhängigkeit des relativen Transportes Q vom Gesamtdruck. Hierbei bezeichnet Q die experimentell ermittelbare Transportrate dividiert durch die für geschwindigkeitsbestimmende Diffusion berechnete.

Zur genauen Beschreibung der für die Transportvorgänge wichtigen (Differential-) Gleichungen sei hier auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [3.29]

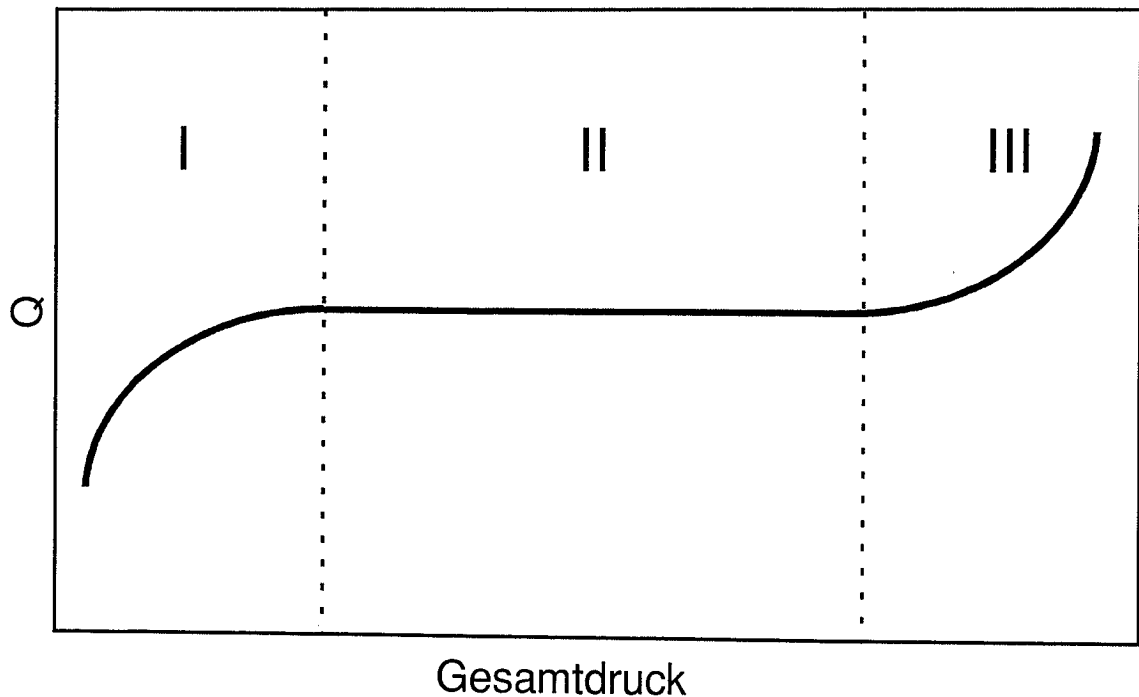


Abbildung 3.4: Von der Theorie geforderte Abhängigkeit des relativen Transportes Q vom Gesamtdruck. Geschwindigkeitsbestimmend ist im Gebiet I die heterogene Reaktion, bei II die Diffusion und bei III die Summe von Diffusion thermischer Konvektion.

3.2.4 Der Transporteffekt und die thermodynamischen Größen der transportierenden Reaktion

Aus der Gasbewegung und der Partialdruckdifferenz Δp vom Ausgangs- zum Endbodenkörper ergibt sich die transportierte Menge. Bei der vergleichenden Betrachtung verschiedener heterogener Reaktionen wird deutlich, daß die Partialdruckdifferenz außerordentlich unterschiedlich sein kann, während die Gasbewegung weit weniger variabel ist. Aus diesem Grunde kommt der Größe Δp bei der Beurteilung der Transporteigenschaften eine zentrale Bedeutung zu: Ist die Partialdruckdifferenz ausreichend, so findet in der Regel auch ein Transport statt. Dabei hat der Fall besondere praktische Bedeutung, bei dem der Transport als Gasbewegung zwischen Gleichgewichtsräumen aufgefaßt werden kann. Damit wird Δp zur Differenz der Gleichgewichtsdrücke, die ihrerseits auf die thermodynamischen Grundgrößen zurückgeführt werden können. Δp ist also ein Maß für die transportierte

Bodenkörpermenge. Es gilt also, den Einfluß der Reaktionsenthalpie ΔH^0 und der Reaktionsentropie ΔS^0 auf die Größe von Δp zu untersuchen.

Für die Transporteigenschaften von heterogenen Gleichgewichten lassen sich Regeln aufstellen:

1. Eine Reaktion kann nur transportieren, wenn auf einer Seite der Reaktionsgleichung kein Bodenkörper auftritt.
2. Das Vorzeichen von ΔH^0 bestimmt die Transportrichtung. Exotherme Reaktionen ($\Delta H^0 < 0$) transportieren von $T_1 \rightarrow T_2$ und endotherme ($\Delta H^0 > 0$) von $T_2 \rightarrow T_1$ ($T_1 < T_2$). Mit $\Delta H^0 = 0$ wird auch $\Delta P = 0$. Es kann kein Transport stattfinden.
3. Bei hinreichend von Null verschiedenen ΔS^0 -Werten ist ein erheblicher Transport nur möglich, wenn ΔH^0 und ΔS^0 das gleiche Vorzeichen haben. Der Transport wird groß, 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.

4 Experimentelles

4.1 Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie

Die in dieser Arbeit durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen wurden mit dem in Abbildung 4.1 dargestellten System Massenspektrometer-Knudsenzelle durchgeführt. Der Knudsenzellenaufbau, die Ionenquelle und das Detektorsystem sind in einem evakuierbaren Gehäuse untergebracht; der Druck läßt sich soweit reduzieren, daß die mittlere freie Weglänge der Teilchen ein mehrfaches des geometrischen Weges (im allgemeinen des Weges zwischen Ionenquelle und Detektor) beträgt. Die Teilchen bilden so einen Molekularstrahl, der sich praktisch stoßfrei geradlinig und nahezu parallel im hochevakuierten Raum bewegt.

Neben einem einfach fokussierenden Massenspektrometer vom Typ CH5 (Firma MAT, Bremen) mit einem Ablenkradius von 214 mm bei einem Ablenkwinkel von 90° besteht die Apparatur aus einem Knudsenzellenaufbau mit Heizung, sowie einem Pyrometer und einem Thermoelement für die Temperaturmessung. Die Ionenquelle, der Trennteil und das Detektorsystem des Massenspektrometers sind mit dem Knudsenzellenaufbau verbunden und können über ein Shutterventil hochvakuumdicht abgetrennt werden. Damit wird das bei einem Probenwechsel erforderliche Belüften auf den Knudsenzellenraum beschränkt, während im Ionenquellenraum und in der Vakuumkammer, in der sich Trennteil und 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 die zur Kondensation des nicht ionisierten Teils des Molekularstrahls über der Ionenquelle angebrachte Kühlfalle als Kryopumpe. 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.

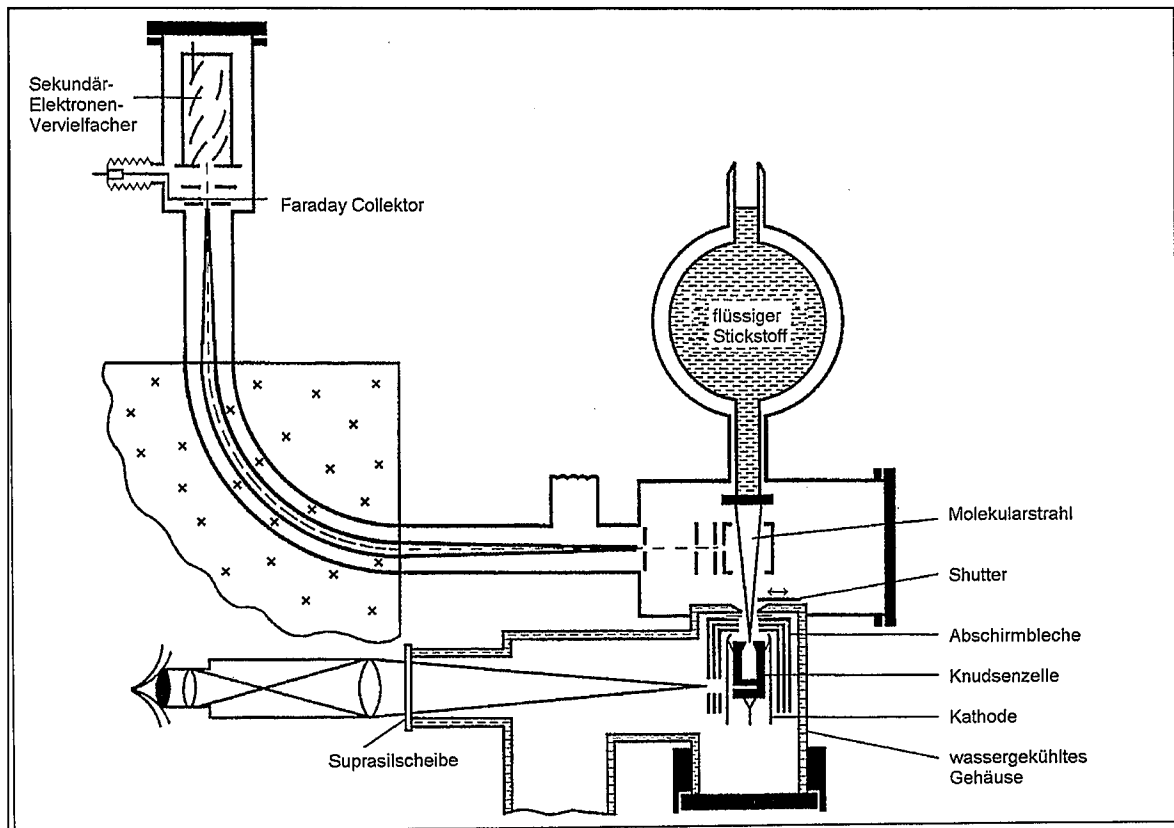


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Systems Massenspektrometer-Knudsenzelle

Die Knudsenzelle befindet sich im aus Tantal gefertigten Hochtemperaturteil des Aufbaus und wird durch einen kronenförmig um sie gespannten Wolframdraht ($d = 0,2 \text{ mm}$) bis auf eine Temperatur von etwa 1050 K durch Wärmestrahlung geheizt. Um höhere Temperaturen zu erreichen, wird die Knudsenzelle gegenüber dem Draht auf ein Potential von 1250 V gelegt, und so zusätzlich durch ein Elektronenbombardement beheizt. Durch die Potentialdifferenz werden die aus dem Heizdraht emittierten Elektronen zur Zelle hin beschleunigt und treffen mit hoher Geschwindigkeit auf deren Oberfläche, wo die kinetische Energie der Elektronen in Wärme umgewandelt wird. Der von dem Wolframdraht, der in diesem Fall als Kathode wirkt, zur Zelle fließende Elektronenstrom wird durch den Kathodenheizstrom stabilisiert, wodurch die Knudsenzellentemperatur zeitlich konstant gehalten wird. Auf diese Weise sind Temperaturen bis über 2500 K erreichbar. Zur Abschirmung der Zelle sind um sie herum drei Hitzeschilde aus Tantal, die einen hohen Reflexionskoeffizienten für Wärmestrahlung aufweist, angebracht. Der gesamte Knudsenzellenaufbau ist auf einem Schlitten mit x/y-Verschiebung montiert, so daß der Molekularstrahl entsprechend justiert werden kann.

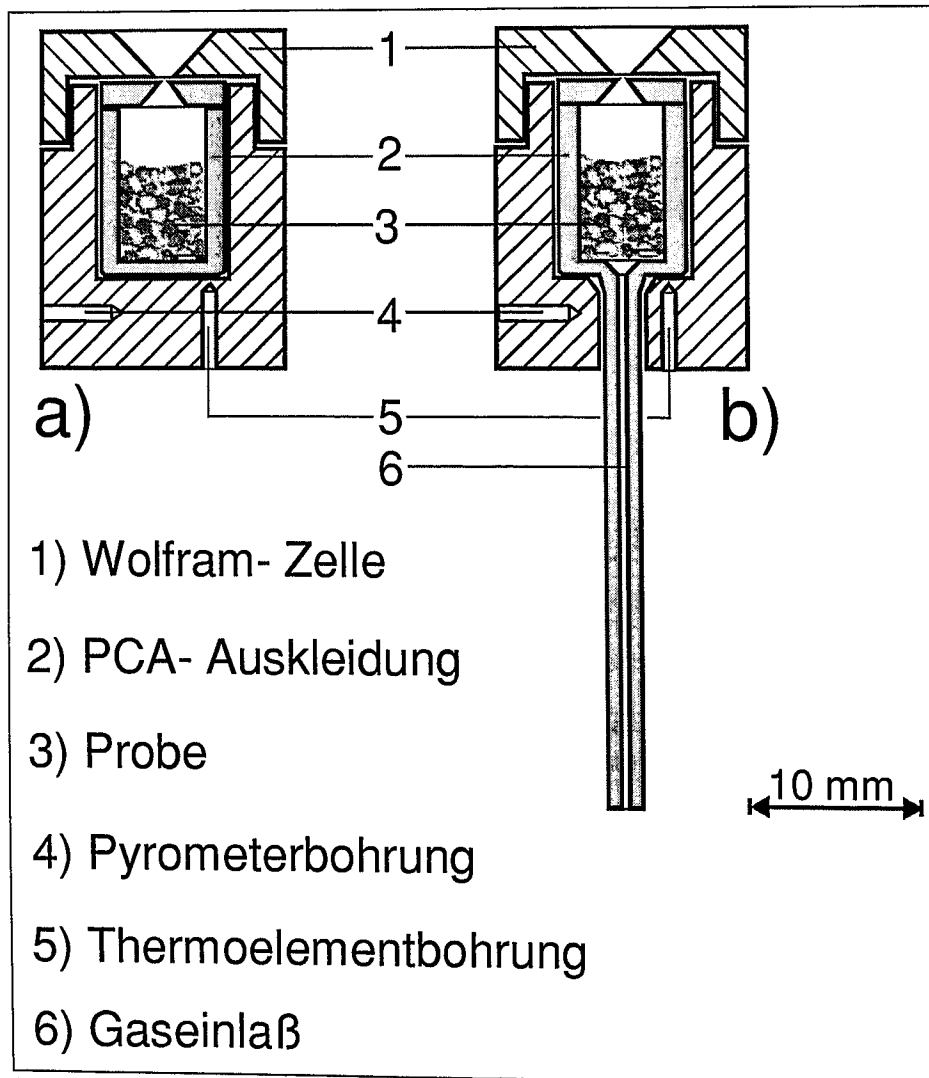


Abbildung 4.2: Knudsenzelle mit Innentiegel und Thermoelementbohrung
 a) einfache Knudsenzelle
 b) Knudsenzelle mit Gaseinlaß

Für Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Knudsenzellen und Innentiegel aus Molybdän, Tantal, Wolfram, Iridium und Aluminiumoxid eingesetzt. Den Aufbau einer solchen Zelle veranschaulicht Abbildung 4.2a.

Der Durchmesser der schneidenförmigen Öffnung betrug bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen soweit nicht anders angegeben 0,8 mm. Die Forderung nach einer möglichst idealen Effusionsöffnung, das heißt einer Öffnung mit infinitesimal kleiner Wandstärke wird experimentell durch die schneidenförmigen Effusionsöffnung gut angenähert [4.01]. Teilchenzusammenstöße in der Effusionsöffnung werden verhindert, indem die mittlere freie Weglänge hinter der Austrittsblende groß wird gegenüber dem Durchmesser der Effusionsöffnung. Ist dies nicht der Fall, geht die molekulare Effusion in

eine hydrodynamische Strömung über, was durch die gewählte Anordnung verhindert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die in CDM-Lampen herrschenden Verhältnisse simuliert werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Metallhalogeniden und dem polykristallinen Aluminiumoxid (PCA) der Brennergefäßwand sind dabei möglichst bei lampenrelevanten Temperaturen zwischen 1100 K und 1600 K zu untersuchen. Da die in der Metallhalogenidlampe eingesetzten Salze jedoch bei lampenrelevanten Temperaturen sehr hohe Sublimationsdampfdrücke aufweisen, ist es nicht möglich, bei diesen Temperaturen eine Messung mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie unter Verwendung einer herkömmlichen Knudsenzelle, wie in Abbildung 4.2a dargestellt, durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde ein vorhandenes Gaseinlaßsystem [4.07] umgebaut und so modifiziert, daß die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bearbeitet werden konnte. Es wurde eine Knudsenzelle mit einer Kapillare an der Unterseite aus PCA gefertigt (Abbildung 4.2b). Um diese mit Elektronenbombardement beheizen zu können, wurde sie mit einer Außenzelle aus Wolfram umkleidet. Mit Hilfe eines Glaslotes wurde die PCA-Kapillare mit dem Zuleitungsrohr aus Metall verbunden. Das Zuleitungsrohr führt aus dem Zellaufbau heraus und ist durch ein Dosierventil getrennt mit einem Vorratsbehälter, der die einzulassenden Substanz enthält, verbunden (Abbildung 4.3). Somit wird das im Vorlagebehälter befindliche Gas bzw. der über einem festen Salz stehende Dampf über den Gaseinlaß dosiert in die Knudsenzelle eingeleitet. Durch das Dosierventil läßt sich der Druck des eingeleiteten Gases in der Knudsenzelle unabhängig von der Knudsenzellentemperatur einstellen. Somit läßt sich der gesamte lampenrelevante Temperaturbereich untersuchen.

Die Knudsenzelle mit Gaseinlaßsystem ermöglicht es mit Hilfe der Massenspektrometrie, Gasspezies im Gleichgewicht über einem bei lampenrelevanten Temperaturen in der Knudsenzelle reagierenden Stoffgemenge zu identifizieren, deren Partialdrücke zu ermitteln und thermochemische Daten der gesuchten Gleichgewichtsreaktionen zu berechnen.

Die Temperaturmessung erfolgt bis zu einer Temperatur von 1400 K mit einem Pt-Pt/Rh-Mantelthermoelement. Am Boden der Knudsenzelle befindet sich zu diesem Zweck eine Bohrung, um eine Temperaturmessung möglichst nahe an der Probe zu gewährleisten. Die Kalibrierung des Thermoelementes erfolgt durch die bekannten Schmelzpunkte von Silber

(1234 K) und Gold (1336 K) [4.02]. Hierdurch konnte der Temperaturfehler im Bereich zwischen 700 K und 1400 K auf etwa ± 2 K begrenzt werden.

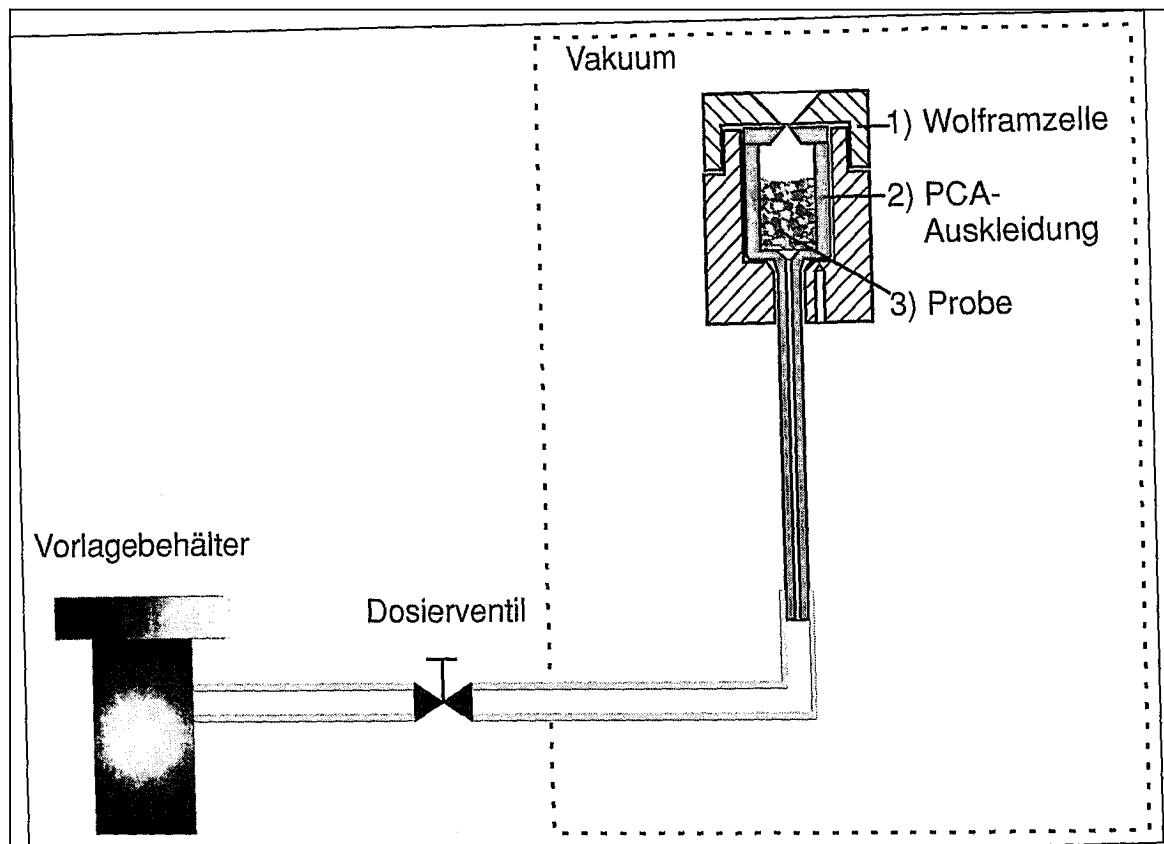


Abbildung 4.3: schematische Darstellung der Knudsenzelle mit Gaseinlaßsystem

Die Temperaturmessung über 1400 K erfolgt pyrometrisch, mit einem Infrarot-Strahlungs-Pyrometer der Firma Dr. Gerd Maurer GmbH, Kohlberg. Hierzu wird der Boden einer unterhalb des Knudsenzelleninnenraums angebrachten Bohrung mit 10 mm Länge und einem Durchmesser von 1,5 mm anvisiert, die einen schwarzen Strahler mit einem Emissionsvermögen von 1 darstellt. Zur Vermeidung von Temperaturmeßfehlern durch in die Bohrung einfallende Wärmestrahlung des Heizdrahtes wird sie durch ein Al_2O_3 -Rohr abgeschirmt. Im Strahlengang zwischen Pyrometer und Zelle befindet sich eine Suprasilzscheibe, die einen Teil der emittierten Strahlung absorbiert. Diese Absorption wird durch die Kalibrierung des Pyrometers berücksichtigt. Diese erfolgt durch Verwendung der aus der Literatur bekannten Schmelzpunkte von Silber (1234 K), Nickel (1728 K) und Platin (2042 K) [4.03]. Durch die Kalibrierung konnte der Temperaturmeßfehler für Temperaturen > 1400 K auf ± 5 K reduziert werden.

Der Nachweis der Ionen erfolgt mit einem 17-stufigen Cu-Be Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) oder einen 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 & Zonen, Kronberg) in Volt; die Ausgabe von Impulsraten digital in Impulsen pro Zeiteinheit.

Die Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit der verwendeten Meßanordnung wurden durch die Bestimmung und Überprüfung der aus der Literatur bekannten Temperaturabhängigkeiten der Partialdrücke von Silber [4.04] sowie der Metallhalogenide CeI_3 [4.05] und TmI_3 [4.06] überprüft. Aus der Auftragung nach der Methode des zweiten Hauptsatzes von $\log(IT)$ gegen $1/T$ ergeben sich die in den Abbildungen 4.4-4.6 gemessenen Abhängigkeiten. Die Auswertung mit Hilfe der linearen Regression ergibt die Gleichgewichtskonstante, aus der die Sublimationsenthalpie berechnet werden kann (vgl. Gleichung 3.26). Die ermittelten Werte der Sublimationsenthalpien bei den gemittelten Meßtemperaturen sind zusammen mit den Referenzen aus der Literatur und der Auswertung nach der Methode des 3. Hauptsatzes in Tabelle 4.1 für Silber und Tabelle 4.2 für die Reaktionen von CeI_3 und TmI_3 dargestellt. Der Vergleich der Meßwerte mit den Literaturwerten ergibt gute Übereinstimmungen. In den Tabellen 8.1 und 8.2 im Anhang sind zusätzlich die Daten für die reduzierte freie Enthalpie sowie die Daten der Reaktionsenthalpie sowie der –entropie bei der mittleren Meßtemperatur sowie bei 298 K aufgeführt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Meßwerte der
Silberverdampfung mit Literaturdaten [4.04]

	$\Delta_{\text{sub}}H^0_{\text{Tm}}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_{\text{sub}}H_{298\text{K}}$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_{\text{sub}}S^0_{\text{Tm}}$ [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]
eig. Messung	283,27	289,97	220,99
Literatur [4.04]	278,53	284,09	200,12

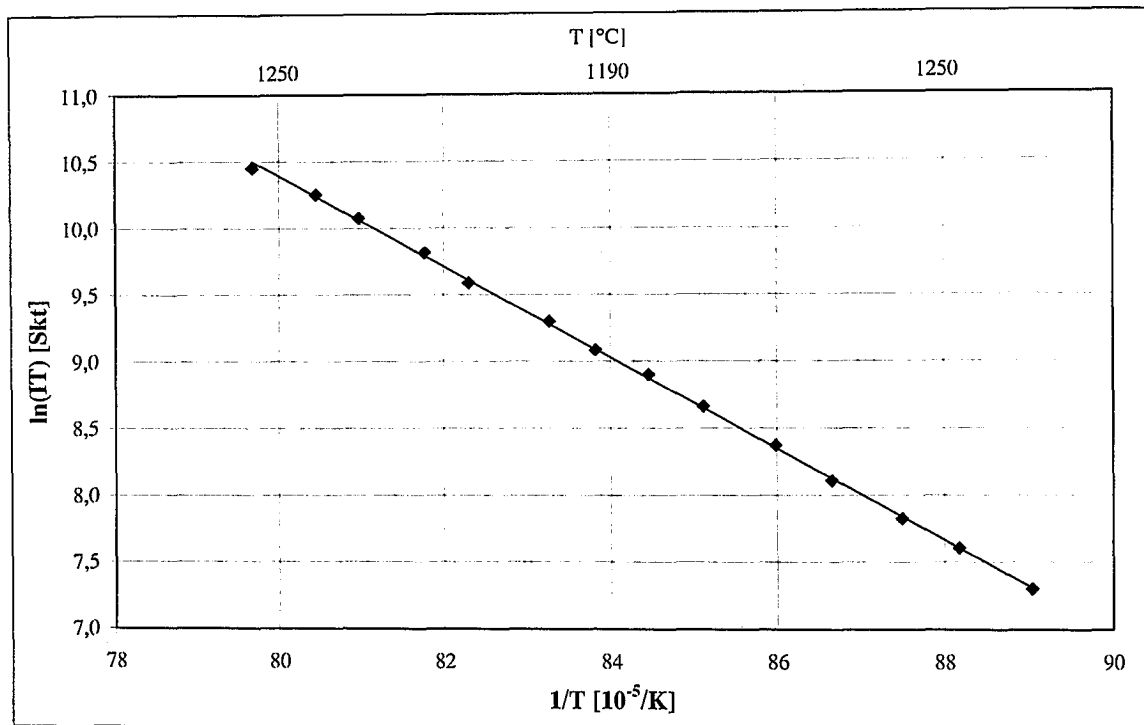


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Silberverdampfung

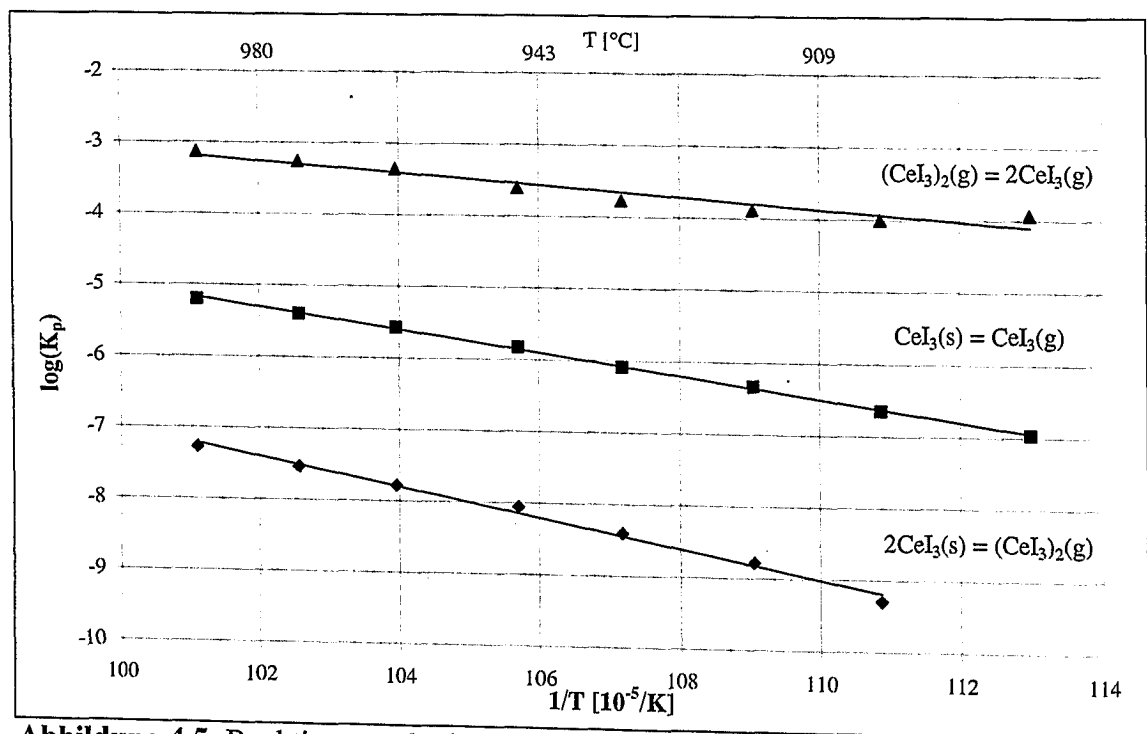


Abbildung 4.5: Reaktionsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von CeI_3

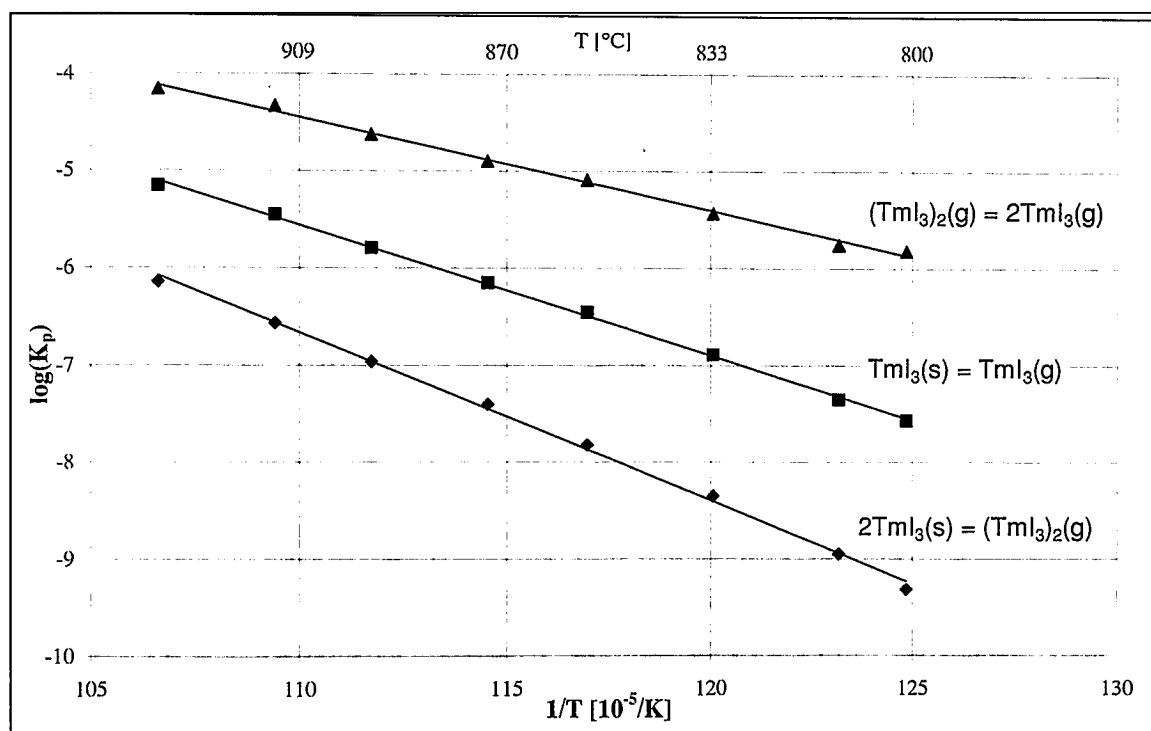


Abbildung 4.6: Reaktionsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von TmI_3

Tabelle 4.2: Thermochemische Daten von Gleichgewichtsreaktionen über CeI_3 und TmI_3

				2. HS.			3. HS.
Reaktion		T _m [K]	k _{pTm}	ΔH ⁰ _{Tm} [kJ mol ⁻¹]	ΔS ⁰ _{Tm} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔH ⁰ _{298K} [kJ mol ⁻¹]	ΔH ⁰ _{298K} [kJ mol ⁻¹]
CeI ₃ (s) = CeI ₃ (g)	*	914	3,85·10 ⁻⁷	286,3	190,4	302,9	311,4
	[4.05]	877		274,4			
2CeI ₃ (s) = (CeI ₃) ₂ (g)	*	946	7,16·10 ⁻⁹	387,4	253,4	409,6	427,0
	[4.05]	898		376,5			
(CeI ₃) ₂ (g) = 2CeI ₃ (g)	*	946	2,93·10 ⁻⁴	146,7	87,3	157,7	195,7
TmI ₃ (s) = TmI ₃ (g)	*	865	4,9·10 ⁻⁷	257,2	176,4	270,0	278,1
2TmI ₃ (s) = (TmI ₃) ₂ (g)	*	865	2,34·10 ⁻⁸	331,3	236,8	347,4	329,4
(TmI ₃) ₂ (g) = 2TmI ₃ (g)	*	865	1,05·10 ⁻⁵	182,9	116,0	192,5	192,5

*) im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Daten

*) im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Daten

4.1.1 Hochtemperaturuntersuchungen zur Verdampfung von festem polykristallinem Aluminiumoxid

4.1.1.1 Literaturübersicht

Zum Verständnis des Verdampfungsverhaltens von Aluminiumoxid und zur Bestimmung thermochemischer Daten finden sich in der Literatur unterschiedliche Veröffentlichungen. Unstimmigkeiten bestehen hierbei vor allem in der Frage der Existenz des Suboxides AlO_2 .

Die ersten nennenswerten Arbeiten zur Verdampfung von Al_2O_3 wurden von Brewer et al. [4.08], DeMaria et al. [4.09], Drowart et al. [4.10] und Burns et al. [4.11] durchgeführt. Die Untersuchungen in diesen Arbeiten wurden mit Knudsenzellen aus Molybdän und Wolfram durchgeführt. Die Spezies $\text{AlO}_2(\text{g})$ wurde nicht nachgewiesen.

Massen-Verlustexperimente wie die von Brewer und Searcy [4.08] zeigen, daß etwa 75% des Dampfes über Al_2O_3 aus den Suboxiden und den Elementen besteht. Aufgrund dieses Ergebnisses schließen Brewer und Searcy, daß etwa 25% des Dampfes über Al_2O_3 im Gleichgewicht aus dampfförmigem Al_2O_3 besteht. Massenspektrometrisch konnte dies nicht nachgewiesen werden. Durch vergleichende Studien der Dampfdrücke von Aluminiumoxid unter reduzierenden- (Al_2O_3 -Al Mischung) und neutralen (reines Al_2O_3) Bedingungen in einer Wolfram-Knudsenzelle fanden Brewer und Searcy, daß unter reduzierenden Bedingungen $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{Al}(\text{g})$ die Dampfspezies mit den höchsten Partialdrücken sind (bestimmte Spezies: $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{Al}(\text{g})$, $\text{AlO}(\text{g})$), während im Dampf über reinem Al_2O_3 unter neutralen Bedingungen $\text{AlO}(\text{g})$ und atomarer Sauerstoff die vorherrschenden Spezies sind ($\text{AlO}(\text{g})$, $\text{O}(\text{g})$, $\text{Al}(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$).

DeMaria et al. [4.09] bestimmten 1959 massenspektrometrisch Dampfdrücke über Al_2O_3 im Temperaturbereich zwischen 2125 K und 2265 K. Hierbei beobachteten sie die Spezies Al_2O , AlO , Al , O und O_2 im Dampf über der reinen Al_2O_3 -Probe in einer Wolfram-Knudsenzelle. DeMaria et al. geben für das Verhältnis der Intensitäten von AlO^+ zu Al_2O^+ einen Wert von nahezu 1 an.

Drowart et al. [4.10] führten Verdampfungsuntersuchungen an Al_2O_3 mit Molybdän- und Wolfram-Knudsenzellen durch. Mit Hilfe von Auftrittspotentialmessungen schließen sie darauf, daß das Ion Al_2^+ ein Fragment des Al_2O ist. Bei den Dampfdruckmessungen mit der Mo-Zelle bestimmten sie zunächst Al-Partialdrücke, die denen bei neutralen

Bedingungen entsprachen. Erst nach einiger Zeit und vor allem bei hohen Temperaturen (oberhalb des Schmelzpunktes) stellen sie durch Vergleich der Al- und Al_2O -Partialdrücke eine Reduktion fest.

Burns [4.11] führte 1965 Experimente zur Klärung des Unterschieds des Verdampfungskoeffizienten von Al_2O_3 während des Erschmelzens und des Erstarrungsvorgangs durch. Ein Teil seiner Arbeit bestand aus massenspektrometrischen Verdampfungsuntersuchungen mit einer Knudsenzelle aus Aluminiumoxid. Er beobachtete die Spezies Al^+ , AlO^+ , Al_2O^+ und O^+ im Massenspektrum des Dampfes über festem Al_2O_3 . Im Dampf über flüssigem Al_2O_3 fand Burns zusätzlich die Spezies Al_2O_2 .

Paule [4.12] führte 1976 Verdampfungsuntersuchungen an Al_2O_3 mit einem Quadrupol-Massenspektrometer durch. Als Probe diente ein Al_2O_3 -Stab, wodurch gezielt Untersuchungen durchgeführt wurden, bei denen der Dampf über der Probe nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht. Paule fand keinen Beweis für die Existenz von AlO_2 . Um die Möglichkeit der Fragmentierung zu minimieren, reduzierte er die Elektronenstoßenergie und führte Messungen bei 10-22 eV durch. Während die Spezies Al_2O_2 , deren Partialdruck etwa 1/15 des Druckes der mutmaßlichen Spezies AlO_2 beträgt, gut identifiziert werden konnte, wurde AlO_2 nicht nachgewiesen.

Faber et al. [4.13] haben die Verdampfung von Aluminiumoxid in einer Al_2O_3 -Zelle massenspektrometrisch untersucht. Sie identifizierten das Suboxid AlO_2 im Gleichgewichtsdampfdruck über Al_2O_3 und bestimmten die thermodynamischen Daten der im Dampf vorliegenden Spezies. In einer früheren Arbeit dieser Autoren [4.14] wurde AlO_2 bereits bei Verdampfungsuntersuchungen von Aluminiumoxid in einer "neutralen" Al_2O_3 -Zelle, in die $\text{Al}(\text{g})$ eingeleitet wurde, gefunden.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Faber et al. werden durch Chervonyi et. al. [4.15] angezweifelt. Im einzelnen spricht er folgende Punkte an:

- I (a) Die Partialdrücke von Al_2O , Al und O sind praktisch die gleichen wie in Ref. [4.16-4.19]
- (b) Der Partialdruck von AlO ist nur etwas höher (bis etwa 10%) als in Ref. [4.16-4.19]
- (c) Der Partialdruck von Al_2O_2 ist höher als in Ref. [4.16-4.19], was aufgrund der Punkte (a) und (b) nicht zu erwarten ist.
- II Wenn die reduzierende Atmosphäre einen Einfluß auf die Dampfzusammensetzung im Gleichgewicht über Al_2O_3 hat, so ergeben sich 2 weitere Fragen:

1. Warum sind die Partialdrücke von Al_2O_2 (und AlO) in Metallzellen [4.16-4.18] im Vergleich zur "neutralen" Zelle sehr viel niedriger, die Partialdrücke von O und Al_2O aber genau so groß?
2. Warum verschiebt sich bei der Einleitung von gasförmigem Al in die Zelle das Gleichgewicht nicht in Richtung hoher AlO^+ und Al_2O^+ -Intensitäten, sondern erlaubt im Gegensatz hierzu die Beobachtung des O-reicheren Suboxids AlO_2 unter diesen Bedingungen?

Aufgrund dieser Punkte rechneten Chervonyi et. al. die Werte von Faber et. al. nach. Sie kamen zu dem Schluß, daß die von Faber et. al. ermittelten Daten bezüglich der massenspektrometrischen Beobachtung von AlO_2 als nicht sicher angesehen werden müssen und wahrscheinlich irrtümlicherweise ein Untergrund-Ion mit dem Verhältnis Masse zu Ladungszahl von $m/e=59$ für AlO_2 gehalten wurde.

Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht über die von verschiedenen Autoren durchgeführten Verdampfungsuntersuchungen an Al_2O_3 . In den Tabellen 4.4-4.6 sind entsprechend Meßergebnisse dieser Arbeiten aufgeführt, wobei in Tabelle 4.4 Auftrittspotentiale, in Tabelle 4.5 Partialdrücke soweit von den Autoren angegeben und in Tabelle 4.6 Reaktionsenthalpien angegeben sind. Hierbei handelt es sich jeweils um die von den Autoren angegebenen Originaldaten.

Die Partialdrücke der Suboxide in der "neutralen"- bzw. der Metallzelle, wie in [4.10] und [4.13] ermittelt, stimmen bei gleichen Temperaturen überein. Die berechneten Werte für die Reaktionsenthalpien sollten unabhängig von dem Material der verwendeten Zelle sein.

Eine detaillierte Analyse der spektroskopisch und massenspektroskopisch ermittelten Daten der Literatur über Aluminiumoxid läßt keinen direkten Schluß auf die Existenz von AlO_2 im Dampf über Al_2O_3 oder auf dessen Bildung als primäres Reaktionsprodukt der Reaktion von Aluminium mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen zu.

Tabelle 4.3: Literaturübersicht zur Verdampfung von Al_2O_3

System	Zellenmaterial/ Untersuchungsmethode	ΔT / Elektronenenergie	identifizierte Spezies	Referenz
Al_2O_3	W KEMS	2300K-2600K 3eV über AP	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , O (WO_2 , WO_3)	[4.15]
Al_2O_3	Al_2O_3 KEMS	1943K-2093K 3eV über AP	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , AlO_2 , O	[4.13]
Al_2O_3	Al_2O_3 -Stab KEMS	2450K 70eV	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , O	[4.12]
Al_2O_3	Al_2O_3 -Kristall MS- Verdampfungsmessung	2200K-2318K	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , AlO_2 , O	[4.16]
Al_2O_3 Al_2O_3 -Al	Mo, W mit Mo/Re- Auskl. KEMS	2105K-2800K 3eV über AP	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , Mo, XO, XO_2 , XO_3 (X=Mo,W)	[4.17]
Al_2O_3	W, Mo KEMS	2188K-2594K	Al, AlO, Al_2O , Al_2O_2 , O, O_2 , WO, WO_2 , WO_3 , MoO, MoO_2 , MoO_3	[4.10]
Al_2O_3	W KEMS	2125K-2265K 12eV	Al, AlO, Al_2O , O, O_2 , WO, WO_2 , WO_3	[4.09]

Tabelle 4.4: Literaturübersicht über die gemessenen Auftrittspotentiale der Spezies im Dampf über Al_2O_3

Ref.	Auftrittspotentiale in eV							
	Al^+	AlO^+	Al_2O^+	Al_2O_2^+	AlO_2^+	O^+	WO_2^+	WO_3^+
[4.15]	$6,0 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$10,0 \pm 1,0$		$13,8 \pm 0,2$	10,0	12,0
[4.13]	$6,0 \pm 1,0$	$9,5 \pm 1,0$	$8,5 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$			
[4.12]	$6,0 \pm 1,0$	$10,3 \pm 1,0$	$8,1 \pm 1,0$		$10,0 \pm 1,0$	$14,2 \pm 1,0$		
[4.16]	$6,0 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,5$	$10,5 \pm 1,0$	$13,6 \pm 0,5$		
[4.17]		$9,8 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,2$				
[4.10]	$6,0 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,5$	$9,9 \pm 0,5$		$13,6 \pm 0,5$		
[4.09]	$6,0 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,3$					

Tabelle 4.5: Literaturübersicht der ermittelte Partialdrücke im Dampf über Al_2O_3

		Dampfdrücke der Spezies [Pa]							
Ref.	T [K]	Al	AlO	Al_2O	Al_2O_2	AlO_2	O	WO_2	WO_3
[4.15] W-Zelle	2300	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$		$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	2400	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$		$5,4 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	2500	$9,1 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$		$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
	2600	2,73	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$5,6 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
[4.13] Al_2O_3 -Zelle	1900	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$		
	2000	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$		
	2100	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$		
	2200	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$		
	2300	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$		
	2400	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$		
	2500	1,1	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,3		
	2600	2,9	1,3	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	3,4		
[4.12] (*)	2450	1,0	0,17	0,036	0,00023		1,4		
[4.16] Al_2O_3 -Krist.	2213	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$		
	2263	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$		
	2290	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$		
	2318	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$		
[4.10] W-Zelle	2188	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$			$1,5 \cdot 10^{-2}$		
	2226	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$			$2,7 \cdot 10^{-2}$		
	2264	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$			$4,8 \cdot 10^{-2}$		
	2335	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$			$1,2 \cdot 10^{-1}$		
	2464	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		$6,0 \cdot 10^{-1}$		
	2470	1,0	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$		$6,6 \cdot 10^{-1}$		
	2594	3,5	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$		2,5		
[4.10] Mo-Zelle	2036	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$			$2,0 \cdot 10^{-3}$		
	2262	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$				$6,0 \cdot 10^{-2}$		
	2281	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$		$2,3 \cdot 10^{-2}$		
	2321	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$		$3,9 \cdot 10^{-2}$		
	2384	1,6	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$		$7,8 \cdot 10^{-2}$		
	2466	6,0	$2,2 \cdot 10^{-1}$	1,4	$6,7 \cdot 10^{-4}$		$1,9 \cdot 10^{-1}$		
[4.09]	2265	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$			$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$

(*) hier sind nur die relativen Drücke p_i/p_{Al} angegeben

Tabelle 4.6: Literaturübersicht der Reaktionsenthalpien der Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von Al_2O_3

Reaktion	$T_m[\text{K}]$	$K_p(T_m)$	Reaktionsenthalpien in kJ/mol		Referenz
			2.HS $\Delta H_{R,Tm}^0$	3.HS $\Delta H_{R,298K}^0$	
$\text{Al}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO} + \text{Al}$	2300-2600	$2,30 \cdot 10^{-2}$		587 ± 12	[4.15]
	1943-2093	$3,07 \cdot 10^{-1}$	564 ± 21	557 ± 21	[4.13]
	2186-2666	$3,75 \cdot 10^{-1}$	553 ± 40	562 ± 17	[4.17]
	2188-2594	$7,64 \cdot 10^{-2}$	549 ± 21		[4.10]
$\text{Al}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al} + \text{O}$	2300-2600	$7,67 \cdot 10^{-3}$		1088 ± 22	[4.15]
	2200-2318	$7,19 \cdot 10^{-2}$		1036 ± 17	[4.16]
	2188-2594	$5,03 \cdot 10^{-2}$	1025 ± 29		[4.10]
	2125-2265	$1,68 \cdot 10^{-2}$	1072 ± 21		[4.09]
$\text{AlO} \rightarrow \text{Al} + \text{O}$	2300-2600	$3,33 \cdot 10^{-1}$		-498 ± 10	[4.15]
	1943-2093	$3,63 \cdot 10^{-1}$	-544 ± 8	-505 ± 8	[4.13]
	2200-2318	$2,35 \cdot 10^{-1}$		-511 ± 11	[4.16]
	2188-2594	$6,58 \cdot 10^{-1}$	-481 ± 21		[4.10]
	2125-2265	$2,19 \cdot 10^{-1}$	-502 ± 21		[4.09]
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}$	1943-2093	$7,93 \cdot 10^{-3}$	-128 ± 13	-139 ± 13	[4.13]
$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al} + 2\text{O}$	2300-2600	$4,20 \cdot 10^{-2}$		1633 ± 33	[4.15]
	2200-2318	$3,44 \cdot 10^{-1}$		1562 ± 25	[4.16]
$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + \text{O}$	2300-2600	$5,48 \cdot 10^0$		546 ± 12	[4.15]
$\text{Al}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{AlO}$	2300-2600	$3,78 \cdot 10^{-1}$		633 ± 13	[4.15]
	2188-2594	$2,24 \cdot 10^{+1}$	565 ± 21		[4.10]
$\text{Al}_2\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_2 + \text{Al}$	1943-2093	$2,07 \cdot 10^{-1}$	-88 ± 21	-81 ± 8	[4.13]
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c}) \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{O}$	1943-2093	$1,66 \cdot 10^{-16}$	3035 ± 4	3095 ± 4	[4.13]
$\text{Al} + \text{AlO}_2 \rightarrow 2\text{AlO}$	1943-2093	$8,32 \cdot 10^0$	-194 ± 17	186 ± 8	[4.13]
$\text{AlO}_2 \rightarrow \text{Al} + 2\text{O}$	2200-2318	$8,55 \cdot 10^{+1}$		922 ± 25	[4.16]
$\text{Al}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{AlO}$	2186-2666		54 ± 30	55 ± 15	[4.17]
	2125-2265	$3,48 \cdot 10^{-1}$	63 ± 13		[4.09]
$\text{Al}_2\text{O}_2 + \text{Al} + \text{O} \rightarrow 3\text{AlO}$	2377-2666		64 ± 12	52 ± 16	[4.17]

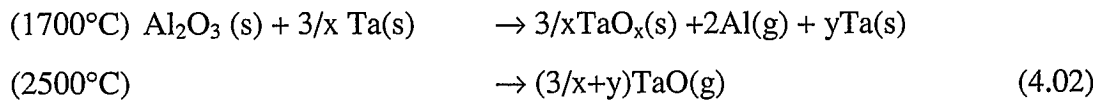
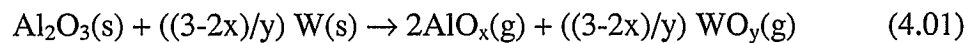
Ho et al. [4.16] führten 1979 Verdampfungsuntersuchungen an einem hochreinen Al_2O_3 -Kristall im Temperaturbereich zwischen 2200 K und 2318 K (also unterhalb des Schmelzpunktes) durch. Sie identifizierten die Spezies AlO_2 mit geringen Intensitäten und bestimmten die Atomisierungsenergie ($\Delta H_{a,298}^0 = 922,4 \pm 25 \text{ kJ/mol}$) und die Bildungsenthalpie ($\Delta H_{f,298}^0 = -97,1 \pm 25 \text{ kJ/mol}$). Ho et al. schließen die Spezies CaF , AlS , MgCl , BOS , BO_3 und CaF als Verunreinigungen und Untergrund auf der Masse 59 aus. Die in der Literatur zu findenden Werte für die Bildungsenthalpien von Al_2O variieren um bis zu 80 kJ/mol. Für Al_2O_2 unterscheiden sich die Werte bis zu 100 kJ/mol. Aus diesem

Grund und um zur weiteren Klärung der Frage nach der Existenz von AlO_2 beizutragen, untersuchten Milushin et al. 1986 Hochtemperaturgleichgewichte bei der Verdampfung von Al_2O_3 in einer Wolfram-Zelle mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie [4.17]. Bei einer Zumischung von reinem Aluminium zum Al_2O_3 beobachteten Milushin et. al. einen Anstieg der Al^+ - und Al_2O^+ -Ionen in der reduzierenden Atmosphäre des Wolframs um das fünf- bis sechsfache gegenüber den übrigen Molekülen. Milushin führte ebenfalls Messungen mit einer W-Zelle durch, die mit einem Einsatz ausgekleidet war, der aus einer Molybdän-Rhenium Legierung bestand. Die Bedingungen in diesem Tiegel wirkt weniger reduzierend im Vergleich zu Wolfram, so daß das relative Verhältnis der Spezies Al_2O , AlO und Al_2O_2 gegenüber der Spezies Al im Dampf höher war. Bei den Messungen mit der Al_2O_3 -Al Mischung betrug das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}^+ : \text{AlO}^+ : \text{Al}_2^+ 100:4:1$. Bei keiner der zahlreichen Messungen von Milushin konnte $\text{AlO}_2(\text{g})$ nachgewiesen werden. In der Arbeit finden sich detaillierte Meßwerte für die Reaktionen $\text{Al}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow 2\text{AlO}$; $\text{Al}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlO} + \text{Al}$ und $\text{Al}_2\text{O}_2 + \text{Al} + \text{O} \leftrightarrow 3\text{AlO}$ unter verschiedenen Voraussetzungen sowie Werte für die Bildungsenthalpien von Al_2O und Al_2O_2 .

Porter et. al. [4.18] beobachteten durch massenspektrometrische Verdampfungsuntersuchungen von Al_2O_3 -Al-Mischungen unter Gleichgewichtsbedingungen ebenfalls die Dominanz von Al und Al_2O als hauptsächliche Gasspezies. Die Verdampfungsuntersuchungen wurden in einer ZrO_2 -Zelle durchgeführt. Porter et. al. fanden nur die Ionen Al^+ , Al_2O^+ und O^+ im Massenspektrum. Die Spezies Al_2O_2 wurde nicht und die Spezies AlO mit einer für die Druckmessung zu geringen Intensität identifiziert. In einer weiteren Arbeit [4.19] geben sie für das Ionenintensitätsverhältnis $\text{Al}_2\text{O}^+/\text{Al}^+$ den Wert 1 im System Al_2O_3 -Al und den Wert 0,1 bei der Verdampfung von reinem Al_2O_3 in der W-Zelle an.

Die oben genannten Unstimmigkeiten in den Veröffentlichungen bezüglich der Existenz des AlO_2 sind für die praktische Anwendung aufgrund der niedrigen Drücke dieser Spezies nicht von Bedeutung [4.20].

Das unterschiedliche Verdampfungsverhalten von Al_2O_3 in einer Wolframzelle und einer Tantalzelle wird von Ackermann und Thorn [4.21] diskutiert. Sie geben für die Verdampfung von Al_2O_3 in der Wolframzelle eine Reaktion nach Gleichung 4.01 und in einer Ta-Zelle einen Verdampfungsmechanismus nach Gleichung 4.02 an.



Die Verdampfungsreaktion 4.01 wird hingegen von Brewer und Searcy [4.08] aufgrund ihrer Massenverlustexperimente ausgeschlossen.

Burns et al. [4.22] haben für den Verdampfungskoeffizienten α von Al_2O_3 einen Wert von $0,3 \pm 0,05$ bestimmt, wobei sie den Verdampfungskoeffizienten als das Verhältnis der Ionenintensitäten der festen Phase zur flüssigen Phase am Schmelzpunkt definieren:

$$\alpha = \frac{I_{\text{solidus}}^+}{I_{\text{liquidus}}^+} \quad (4.03)$$

4.1.1.2 Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen an Al_2O_3

Für die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Einkammerknudsenzelle aus Wolfram mit einer Deckelöffnung von 0,3 mm verwendet. Die Zelle wurde mit polykristallinem Aluminiumoxid gefüllt, das zu Pulver der Korngröße 100 μm gemahlen wurde. Die Reinheit des PCA, welches das Philips Forschungslabor Aachen zur Verfügung stellte, betrug 99,99%. Die Elektronenenergie wurde während den Messungen auf 24 eV eingestellt und durch Kalibrierung mit Ag, In und Hg (siehe Kapitel 3.3) überprüft. Die Hochspannung am SEV betrug -2,2 kV.

Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 2021 K bis 2279 K, so daß sich die Probe während der gesamten Messung im festen Aggregatzustand befand (Schmelzpunkt von Al_2O_3 : 2323 K [4.23])

Im Massenspektrum des Dampfes, der im Gleichgewichtszustand über der Probe vorlag, konnten die Spezies Al^+ , Al_2^+ , AlO^+ , Al_2O^+ , Al_2O_2^+ und O^+ identifiziert werden. Sie wurden den molekularen Spezies $\text{Al}(\text{g})$, $\text{AlO}(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ und $\text{O}(\text{g})$ zugeordnet. Al_2O_2^+

stammt wahrscheinlich von der Mutterspezies $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{g})$. Für Al_2O_2^+ -Ionen waren nur im oberen Temperaturbereich (2100 K – 2279 K) Intensitäten bestimmbar. Sie waren für eine sinnvolle thermodynamische Auswertung zu gering. Die Spezies AlO_2 wurde im Dampf über festem Al_2O_3 nicht nachgewiesen. Im Anschluß an die thermodynamischen Messungen wurde zur Klärung der Existenz von $\text{AlO}_2(\text{g})$ der Dampf über flüssigem Al_2O_3 untersucht. Auch hier war bis zu einer Temperatur von 2700 K $\text{AlO}_2(\text{g})$ nicht im Massenspektrum nachweisbar.

Zusätzlich zu den thermodynamischen Messungen wurden Ionisationsausbeutekurven für Al, AlO, Al_2O und O bestimmt. Die auf diese Weise ermittelten Aufttrittspotentiale sind in Tabelle 4.7 zusammen mit den Literaturwerten aufgelistet.

Tabelle 4.7: Aufttrittspotentiale

Ref.	Auftrittspotentiale in eV						
	Al^+	AlO^+	Al_2O^+	Al_2O_2^+	AlO_2^+	O^+	Al_2^+
eigene Werte	$6,7 \pm 0,24$	$10 \pm 0,15$	$7,6 \pm 0,12$				$8,4 \pm 0,4$
[4.15]	$6,0 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$10,0 \pm 1,0$		$13,8 \pm 0,2$	10,0
[4.13]	$6,0 \pm 1,0$	$9,5 \pm 1,0$	$8,5 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$		
[4.12]	$6,0 \pm 1,0$	$10,3 \pm 1,0$	$8,1 \pm 1,0$		$10,0 \pm 1,0$	$14,2 \pm 1,0$	
[4.16]	$6,0 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,5$	$10,5 \pm 1,0$	$13,6 \pm 0,5$	
[4.17]		$9,8 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,2$			
[4.10]	$6,0 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,5$	$9,9 \pm 0,5$		$13,6 \pm 0,5$	
[4.09]	$6,0 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,3$				

Aus den gemessenen Intensitäten wurden Partialdrücke berechnet (siehe Kapitel 3.2). Die Konstante k resultiert aus der Druckkalibrierung. Hierzu wurde in der gleichen Zelle, die auch zur Messung der PCA-Probe verwendet wurde, reines Aluminium verdampft. Aus dem bekannten Gleichgewicht von $\text{Al}(\text{g})$ über $\text{Al}(\text{l})$, das mit Hilfe des Programms FACT [4.24] berechnet wurde und den gemessenen Ionenintensitäten läßt sich k bestimmen. Die Druckkalibrierung erfolgte jeweils vor und nach der Messung der PCA-Probe. Zur Bestimmung der Partialdrücke wurden zum einen die in Tabelle 4.8 angegebenen Ionisationsquerschnitte nach Mann [3.08] verwendet, wobei die Querschnitte der Moleküle X_nY_m wie folgt aus den Querschnitten der Atome abgeschätzt wurden:

$$\sigma(\text{X}_n\text{Y}_m) = 0,75 \cdot (n \cdot \text{X} + m \cdot \text{Y}) \quad (4.04)$$

Weiter wurde die Auswertung der Partialdrücke zusätzlich mit nach Methoden der Quantenmechanik berechneten Ionisationsquerschnitten nach Deutsch et. al. [4.25a] für die Querschnitte von Al, AlO und Al₂O und Thompson et. al. [4.25b] für O vorgenommen. Diese Querschnitte sind ebenfalls in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Für die Bestimmung der Partialdrücke über Al₂O₃ (PCA, s) verwendeten Ionisierungsquerschnitte bei 24eV nach Mann [3.08] und Deutsch et. al. [4.25a] sowie Thompson et. al. [4.25b]

Molekül	σ nach Mann [3.08] $\sigma(X_n Y_m) = 0,75 \cdot (n \cdot X + m \cdot Y)$ [Å ²]	σ nach Literatur [Å ²]
Al	6,06	9,9 [4.25a]
AlO	5,12	2,23 [4.25a]
Al ₂ O	9,66	9,79 [4.25a]
O	0,76	0,44 [4.25b]

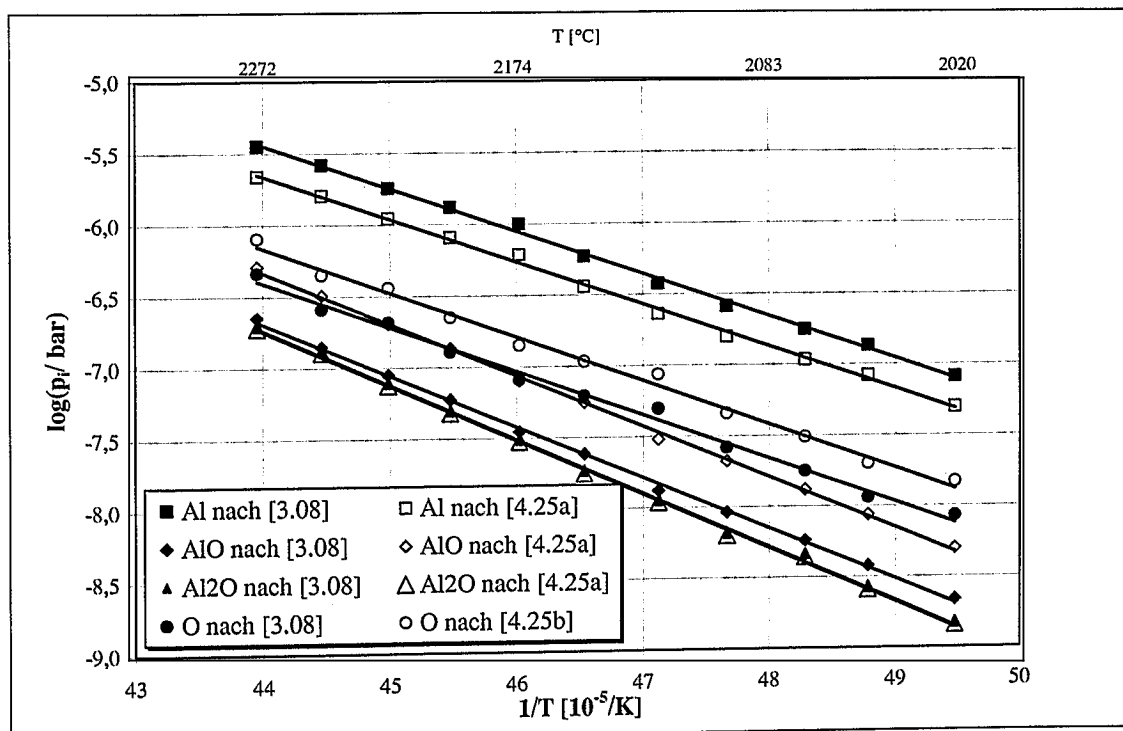


Abbildung 4.7: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Partialdrücke über Al₂O₃ (PCA, s) Auswertung mit Ionisationsquerschnitten nach Mann [3.08] Deutsch et. al.[4.25a] und Thompson et. al. [4.25b]

In Abbildung 4.7 sind die mit den unterschiedlichen Querschnitten bestimmten Partialdrücke von Al, AlO, Al₂O und O des Dampfes im Gleichgewicht über festem Al₂O₃ (PCA, s) dargestellt. Hierbei handelt es sich um die beispielhafte Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Partialdrücke für eine Messung (Messung 2). Zur Bestimmung der Partialdrücke und der thermochemischen Daten von Al₂O₃ wurden insgesamt 16 Messungen durchgeführt. Für die Endauswertung wurden letztendlich 5 Messungen ausgewählt. Die bestimmten Partialdrücke für die Messung 2 sind beispielhaft der Tabelle 4.9 zu entnehmen. Im Anhang B sind die ermittelten Partialdrücke aller 5 ausgewerteten Messungen zusammenfassend aufgelistet.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Reaktionsenthalpien nach den Methoden des 2.- und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik sind in Tabelle 4.10 zusammengefaßt. Hierbei handelt es sich um die Mittelwerte von 5 Messungen. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. Die Daten aller ausgewerteten Einzelmessungen sind im Anhang B aufgeführt.

Tabelle 4.9: Gleichgewichtspartialdrücke über festem Al₂O₃ (Messung 2)

T [K]	p _i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25b]
2275	3,558·10 ⁻⁶	2,177·10 ⁻⁶	2,241·10 ⁻⁷	5,137·10 ⁻⁷	1,931·10 ⁻⁷	1,905·10 ⁻⁷	4,623·10 ⁻⁷	8,053·10 ⁻⁷
2223	1,808·10 ⁻⁶	1,107·10 ⁻⁶	8,897·10 ⁻⁸	2,039·10 ⁻⁷	7,642·10 ⁻⁸	7,538·10 ⁻⁸	2,077·10 ⁻⁷	3,618·10 ⁻⁷
2173	9,954·10 ⁻⁷	6,092·10 ⁻⁷	3,512·10 ⁻⁸	8,05·10 ⁻⁸	3,044·10 ⁻⁸	3,002·10 ⁻⁸	8,121·10 ⁻⁸	1,415·10 ⁻⁷
2122	3,771·10 ⁻⁷	2,308·10 ⁻⁷	1,323·10 ⁻⁸	3,032·10 ⁻⁸	1,108·10 ⁻⁸	1,093·10 ⁻⁸	4,957·10 ⁻⁸	8,634·10 ⁻⁸
2071	1,766·10 ⁻⁷	1,081·10 ⁻⁷	5,739·10 ⁻⁹	1,315·10 ⁻⁸	4,483·10 ⁻⁹	4,422·10 ⁻⁹	1,774·10 ⁻⁸	3,090·10 ⁻⁸
2021	8,140·10 ⁻⁸	4,982·10 ⁻⁸	2,178·10 ⁻⁹	4,991·10 ⁻⁹	1,458·10 ⁻⁹	1,438·10 ⁻⁹	8,497·10 ⁻⁹	1,480·10 ⁻⁸
2050	1,360·10 ⁻⁷	8,323·10 ⁻⁸	3,787·10 ⁻⁹	8,679·10 ⁻⁹	2,61·10 ⁻⁹	2,575·10 ⁻⁹	1,149·10 ⁻⁸	2,002·10 ⁻⁸
2098	2,585·10 ⁻⁷	1,582·10 ⁻⁷	9,204·10 ⁻⁹	2,11·10 ⁻⁸	6,411·10 ⁻⁹	6,324·10 ⁻⁹	2,614·10 ⁻⁸	4,553·10 ⁻⁸
2149	5,906·10 ⁻⁷	3,615·10 ⁻⁷	2,431·10 ⁻⁸	5,573·10 ⁻⁸	1,806·10 ⁻⁸	1,781·10 ⁻⁸	6,191·10 ⁻⁸	1,078·10 ⁻⁷
2199	1,32·10 ⁻⁶	8,078·10 ⁻⁷	5,924·10 ⁻⁸	1,358·10 ⁻⁷	4,853·10 ⁻⁸	4,787·10 ⁻⁸	1,284·10 ⁻⁷	2,237·10 ⁻⁷
2249	2,629·10 ⁻⁶	1,609·10 ⁻⁶	1,402·10 ⁻⁷	3,214·10 ⁻⁷	1,298·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁷	2,574·10 ⁻⁷	4,484·10 ⁻⁷

Tabelle 4.10: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten
(Mittelwerte und Standardabweichungen aus fünf Messungen)

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
I [3.08]	2021-2295	-29640±1003	7,619	2150	6,80·10 ⁻⁷
I [4.25]	2021-2295	-29640±1003	7,670	2150	4,93·10 ⁻⁷
II [3.08]	2021-2297	-58958±5216	15,394	2150	9,36·10 ⁻¹³
II [4.25]	2021-2297	-58958±5216	15,206	2150	6,78·10 ⁻¹³
III [3.08]	2021-2299	-29310±4909	7,822	2150	1,55·10 ⁻⁶
III [4.25]	2021-2299	-29310±4909	7,490	2150	1,12·10 ⁻⁶
IV [3.08]	2021-2301	-76553±3586	18,543	2150	8,65·10 ⁻¹⁸
IV [4.25]	2021-2301	-76553±3586	19,837	2150	6,27·10 ⁻¹⁸
V [3.08]	2021-2303	12368±5896	-4,160	2150	3,92·10 ¹
V [4.25]	2021-2303	12368±5896	-3,325	2150	2,84·10 ¹
VI [3.08]	2021-2305	-106128±3523	26,891	2150	3,38·10 ⁻²³
VI [4.25]	2021-2305	-106128±3523	27,367	2150	2,45·10 ⁻²³
I $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$ IV $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s}) + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}(\text{g})$ II $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ V $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ II $\text{AlO}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ VI $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$					

Tabelle 4.10 Fortsetzung:

Reaktion		$\Delta H_{T_m}^0$	ΔG_{T_m}	ΔH_{298}^0	ΔH_{298}^0	$\Delta S_{T_m}^0$	ΔS_{298}^0
		$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
I [3.08]		567,5±26,2	-253,8±8,2	567,1±26,2	528,9±8,2	145,9±9,9	147,9±9,9
I [4.25]		567,5±26,2	-251,8±7,0	567,1±26,2	526,8±7,0	146,9±9,4	148,9±9,4
II [3.08]		1128,9±80,6	-495,1±14,8	1124,3±80,6	1018,6±14,8	294,8±38,3	286,5±38,3
II [4.25]		1128,9±80,6	-502,8±14,9	1124,3±80,6	1026,4±14,9	291,2±38,0	282,9±38,0
III [3.08]		561,2±75,2	-239,2±10,3	556,2±75,2	486,4±10,3	149,8±37	139,5±37
III [4.25]		561,2±75,2	-252,9±10,3	556,2±75,2	500,1±10,3	143,4±37	133,2±37
IV [3.08]		1465,8±69,9	-702,3±16,6	1528,5±69,9	1591,2±16,6	355,1±37,3	421,7±37,3
IV [4.25]		1466,1±69,9	-649,3±16,8	1528,7±69,9	1537,9±16,8	379,8±37,3	446,5±37,3
V [3.08]		-216,5±101	108,5±96,2	-156,6±101	-11,1±96,2	-79,7±47,2	-19,0±47,2
V [4.25]		-216,5±101	137,1±82,5	-156,6±101	-36,6±82,5	-63,7±47,2	-3,0±47,2
VI [3.08]		2032,1±88	-924,9±14,3	2084,3±88	2034,9±14,3	514,9±40,4	559,1±40,4
VI [4.25]		2032,1±88	-905,3±14,3	2084,3±88	2015,2±14,3	524,0±40,4	568,2±40,4

4.1.1.3 Diskussion der eigenen Meßergebnisse

Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Partialdrücke mit den in der Literatur angegebenen Werten ergibt, daß die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Al- und Al_2O -Partialdrücke etwas höher, die O-Partialdrücke etwas niedriger als die Literaturdaten liegen (siehe Abbildungen 4.8 bis 4.11). Dies gilt für die beiden unterschiedlichen Querschnitte nach [3.08] und nach [4.25]. In den Abbildungen 4.8 bis 4.11 sind die Mittelwerte der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Partialdruckdaten aller berücksichtigten Meßpunkte dargestellt. Die entsprechenden Gleichungen der Arrheniusgeraden sind in Tabelle 4.11 angegeben.

Tabelle 4.11: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Gleichgewichtspartialdrücke im Dampf über Al_2O_3

	$\log(p_i / \text{bar}) = A \frac{1}{T} + B$			
	A		B	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
Al	-28950	-28950	7,164	6,951
AlO	-34310	-34310	8,122	8,482
Al_2O	-35150	-35150	8,494	8,488
O	-33400	-33400	8,130	8,371

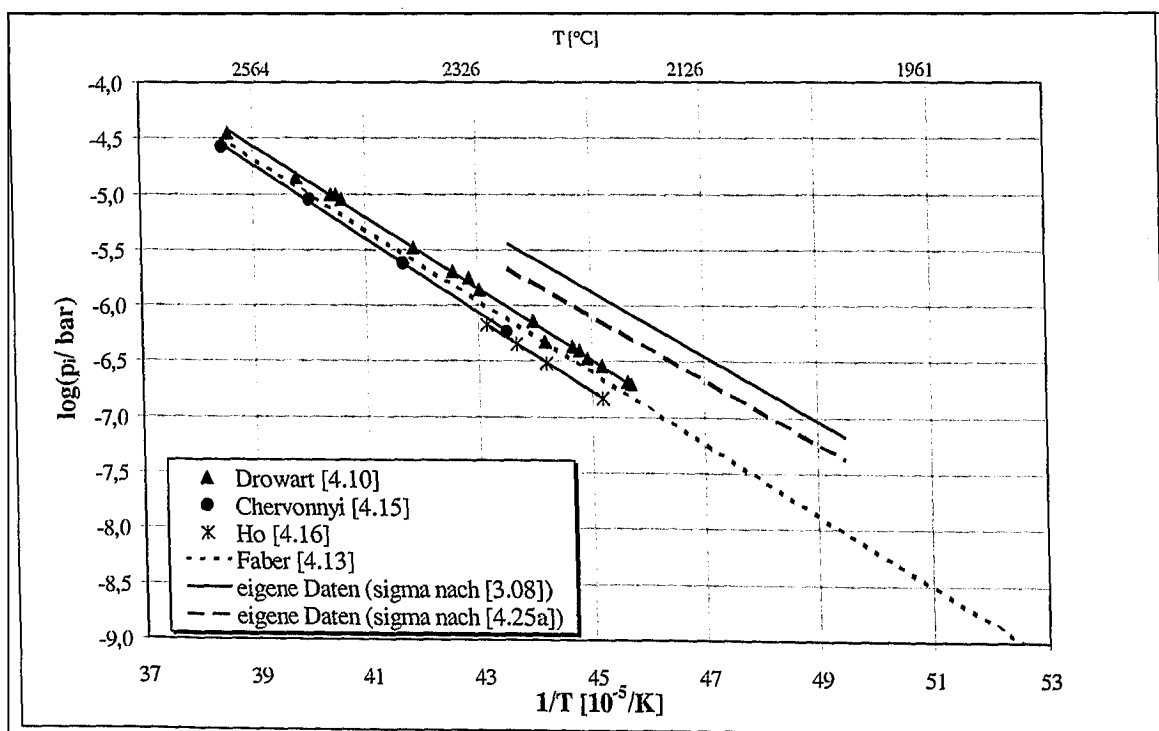


Abbildung 4.8: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Al-Partialdrücke mit Literaturwerten

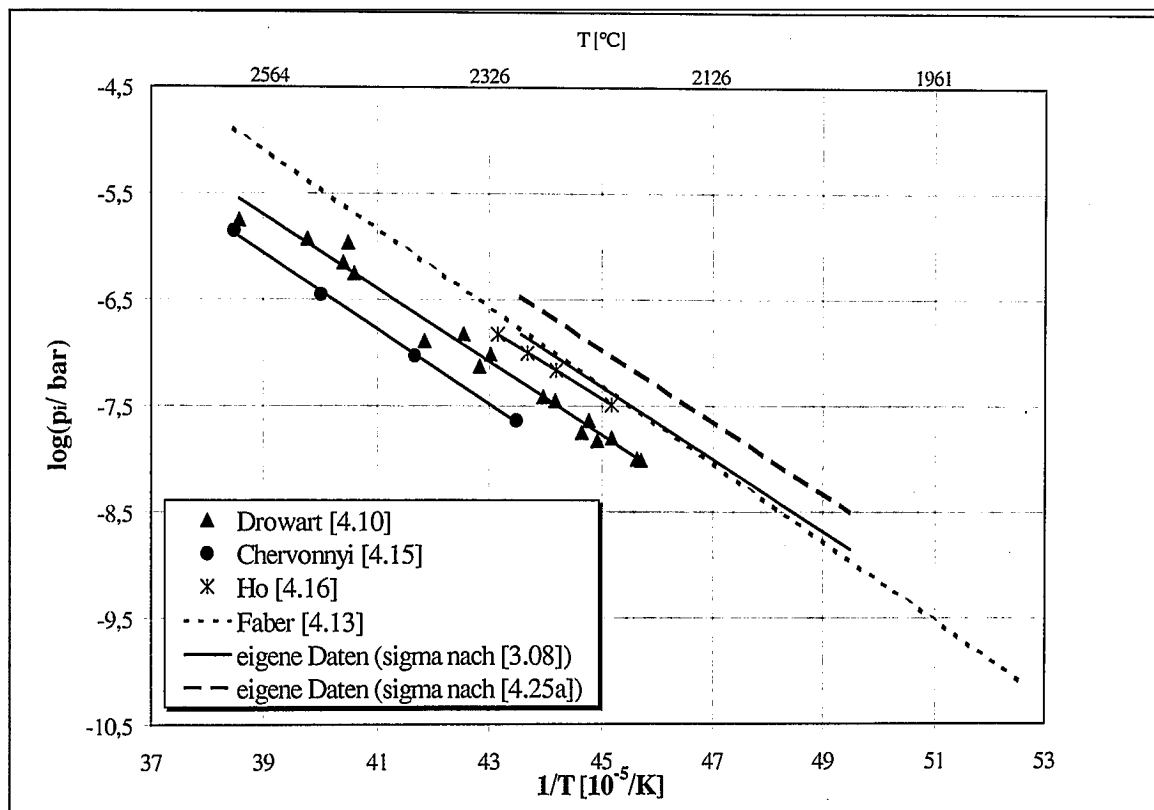


Abbildung 4.9: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten AlO-Partialdrücke mit Literaturwerten

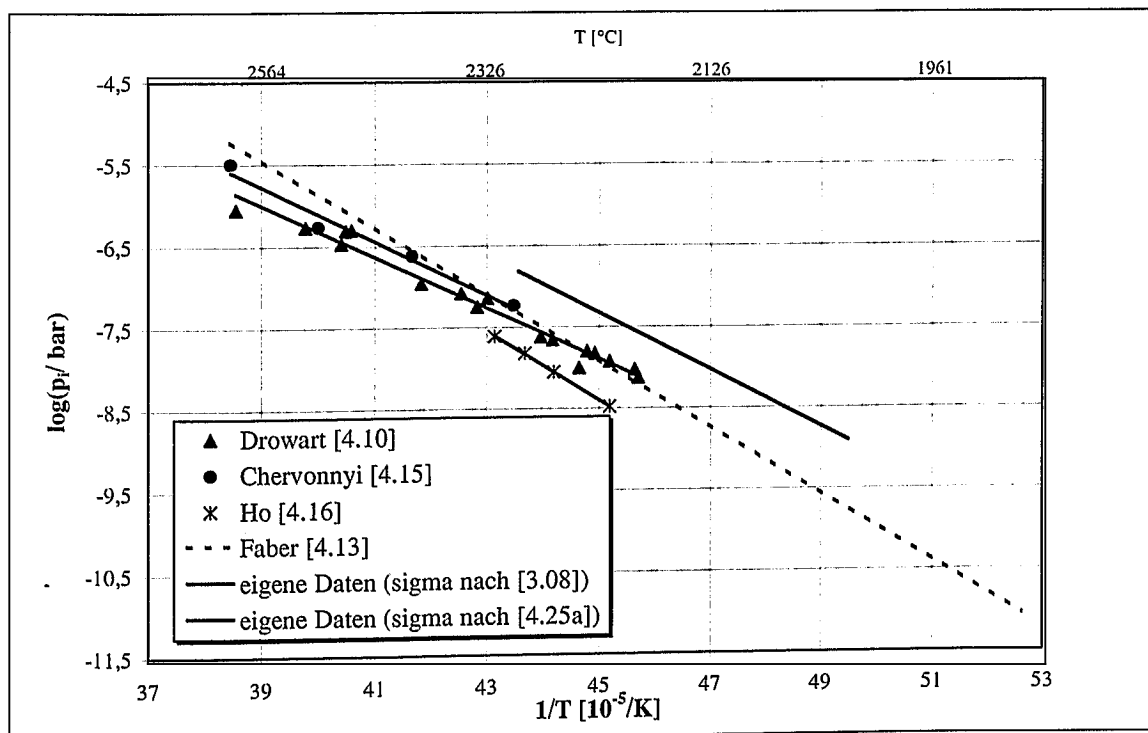


Abbildung 4.10: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Al₂O-Partialdrücke mit Literaturwerten (Partialdrücke nach [3.08] und [4.25] sind identisch)

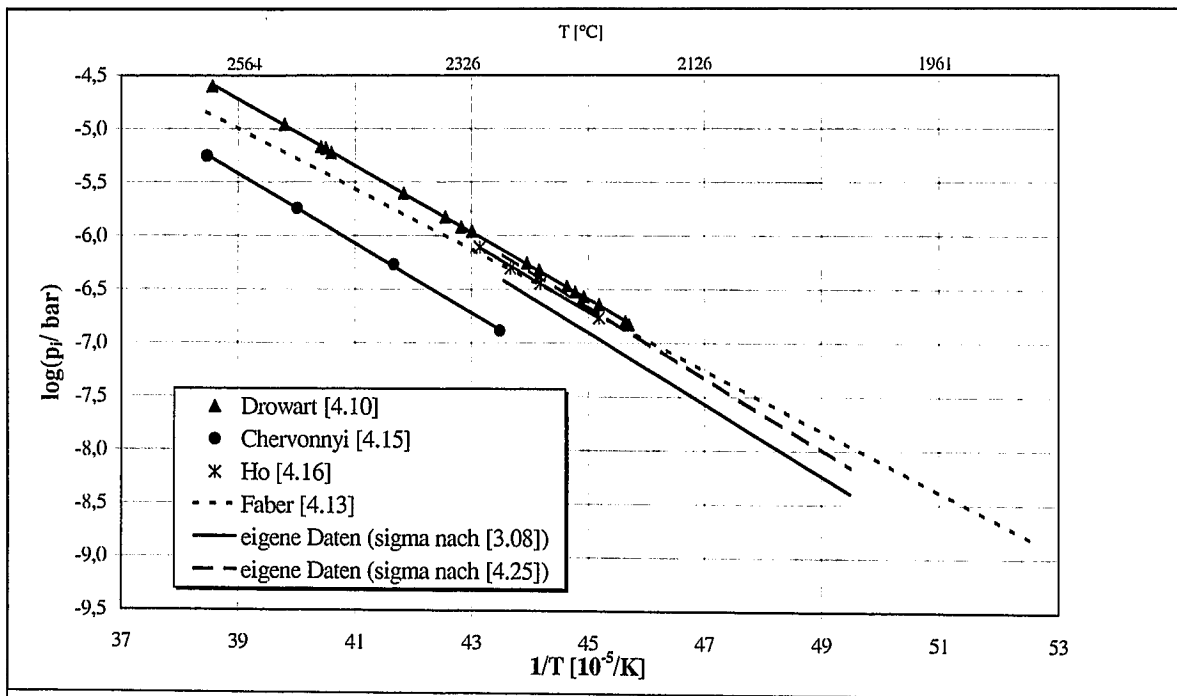


Abbildung 4.11: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten O-Partialdrücke mit Literaturwerten

Drowart et. al. [4.10] und Ho et. al. [4.16] geben in ihren Arbeiten die bei den jeweiligen Meßtemperaturen ermittelten Partialdrücke an. Faber et. al. [4.13] und Chervonnyi et. al. [4.15] geben hingegen nur angepaßte Werte an. Bei der Arbeit von Faber et. al. fällt auf, daß Ionenintensitäten im Temperaturbereich 1943 K – 2093 K gemessen wurden. Es wurden jedoch Partialdrücke für den Temperaturbereich 1900 K – 2600 K abgeschätzt. Für Sauerstoff finden sich in dieser Arbeit keine Intensitäten. Es werden abgeschätzte Werte für die Sauerstoff-Partialdrücke im Bereich 1900 K – 2600 K angegeben. Auf welche Weise diese Werte bestimmt wurden, konnte trotz umfangreicher Berechnungen nicht nachvollzogen werden.

Die Abbildungen 4.12 bis 4.14 zeigen Vergleiche der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten dieser Arbeit mit Literaturwerten für die homogenen Gasphasen-Reaktionen:



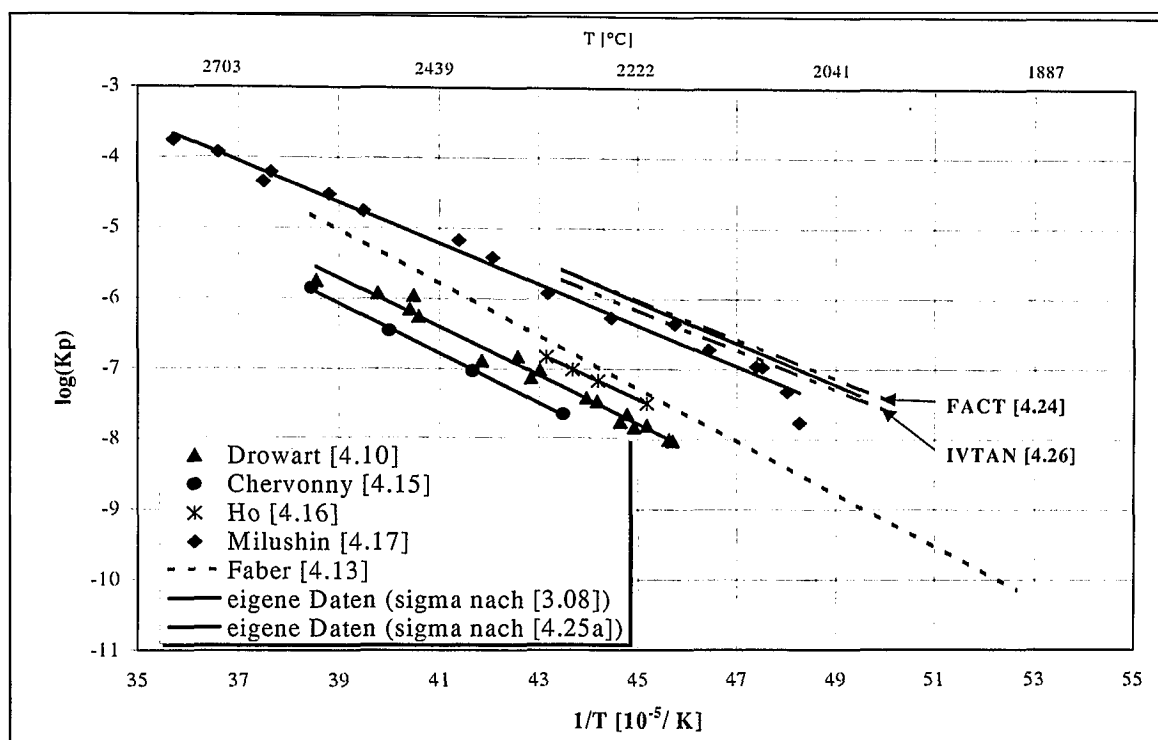


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s})$ (Daten nach [3.08] und [4.25] sind identisch)

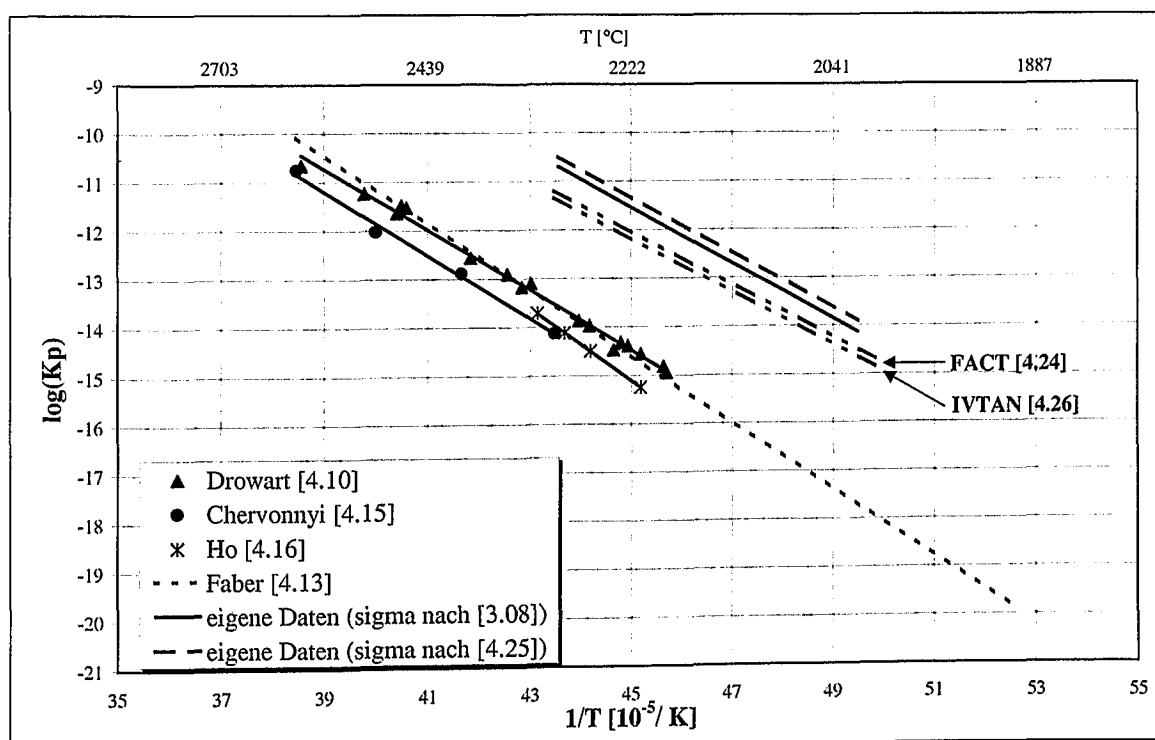


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s})$

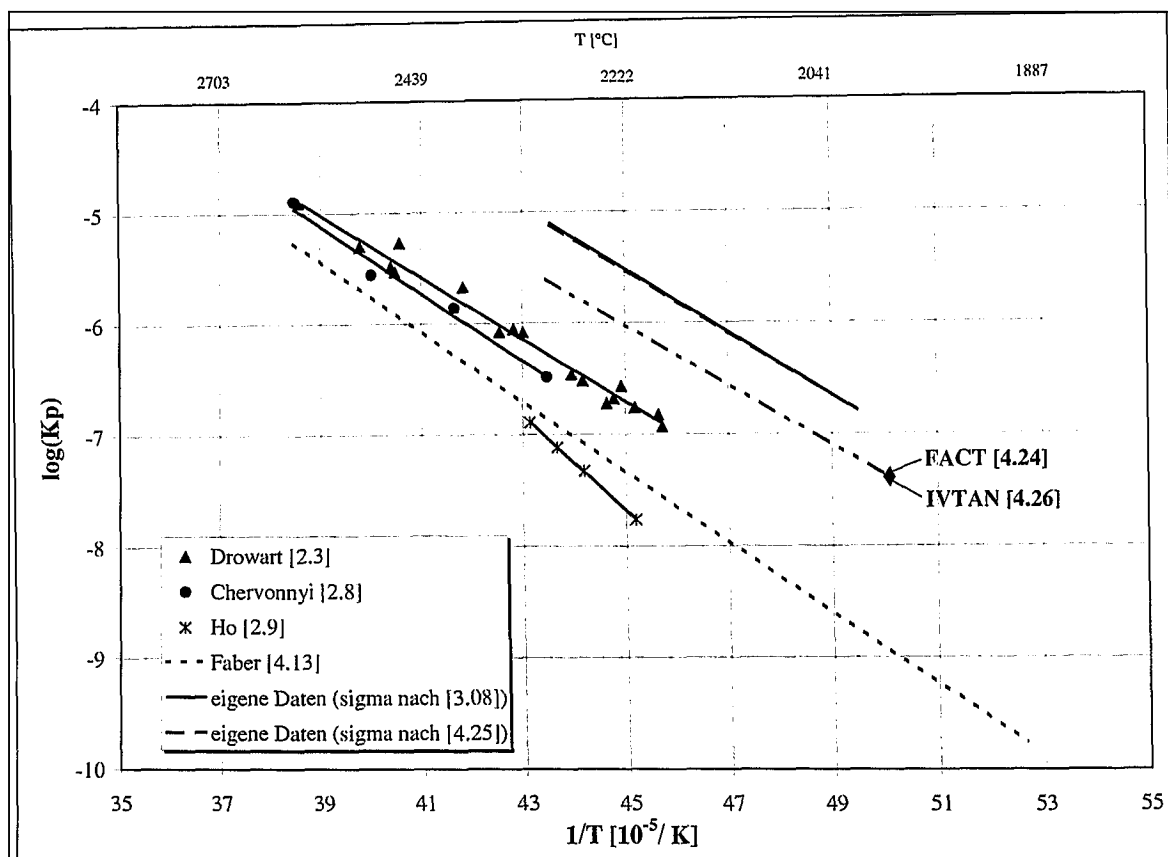
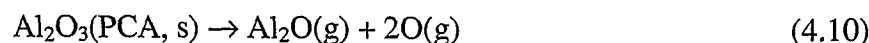
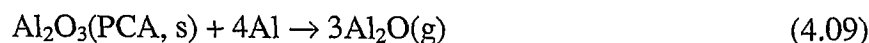


Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{AlO(g)} \rightarrow \text{Al(g)} + \text{O(g)}$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA, s})$

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die heterogenen Gleichgewichte



erstmals ausgewertet werden, da die Probe in dem untersuchten Temperaturbereich im festen Zustand vorlag. Für die heterogenen Gleichgewichte existieren in der Literatur nur Vergleichswerte in IVTANTHERMO [4.26] und FACT [4.24]. Die entsprechenden Werte sind in Anhang B zusammengefaßt.

Zum Vergleich der Literaturdaten mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten wurden alle Literaturdaten neu ausgewertet unter Verwendung der auch in dieser Arbeit benutzten thermodynamischen Funktionen aus FACT [4.24]. Die thermodynamischen Daten der FACT-Datenbank entsprechen den Daten, die in den JANAF-Tabellen [3.20] zu finden sind. Die möglicherweise vorhandenen Unterschiede in den

Ionisationsquerschnitten konnten nicht berücksichtigt werden, da die zitierten Autoren in ihren Arbeiten keinerlei Angaben zu den von ihnen verwendeten Querschnitten machen.

Ein Vergleich zwischen den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Reaktionsenthalpien und den Daten aus der Literatur ist nur bei den homogenen Gasphasenreaktionen möglich, da nur im Rahmen der vorliegenden Arbeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich über festem Al_2O_3 gemessen wurde. Die Reaktionsenthalpien der heterogenen Reaktionen lassen sich mit den Werten vergleichen, die sich unter Anwendung der in den Programmen FACT und IVTANTHERMO enthaltenen Datenbanken berechnen lassen.

Eine Tabelle, in der sich diese Daten direkt mit den Literaturdaten vergleichen lassen, findet sich in Anhang B (Tabelle 8.15). In dieser Tabelle sind weiter die Gleichungen der K_p -Funktionen, der K_p -Wert bei der jeweils mittleren Meßtemperatur sowie ein K_p -Wert bei einer Temperatur von $T'=2250$ K, die im Temperaturbereich aller angegebenen Messungen liegt, angegeben. Weiterhin sind die Werte für die reduzierte freie Enthalpiefunktion bei T_m und T' und die Werte der Entropie bei T_m und bei 298 K aufgeführt. Die Übereinstimmung der Werte nach dem 2.- und 3.- Hauptsatz ist abgesehen von der Reaktion nach Gleichung 4.06 gut. Die Differenzen der 2.- und 3.- Hauptsatzwerte der zitierten Literaturstellen ist teilweise sehr beträchtlich.

Die Gleichgewichtskonstanten, die mit FACT (=JANAF) ermittelt wurden, stimmen sehr gut mit denen von IVTANTHERMO überein. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte für die Gleichgewichtskonstanten und die Reaktionsenthalpien zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den FACT/ JANAF- und IVTANTHERMO-Werten, im Gegensatz zu den KEMS-Messungen der übrigen Autoren.

Die JANAF-Tabellen und daher auch das FACT-Programm ziehen in ihren Datenbanken für AlO Werte heran, die aus Laserfluoreszenzuntersuchungen ermittelt wurden [4.27], während sie für Al_2O auf die massenspektrometrisch ermittelten Werte der auch hier zitierten Autoren zurückgreifen. Bei IVTANTHERMO sind die Verhältnisse wahrscheinlich ähnlich. Durch die vorliegende Arbeit werden daher die massenspektrometrisch ermittelten Daten zum Verdampfungsverhalten von polykristallinem Aluminiumoxid erheblich verbessert.

Um die Konsistenz der vorliegenden Daten zu überprüfen, wurden die Bildungsenthalpien von Al, O, Al_2O und Al_2O_3 bestimmt und mit den Daten aus FACT/ JANAF und IVTAN verglichen. Hierbei wurden die Standardbildungsenthalpien von Al und O für die

Rechnung aus den JANAF-Tabellen übernommen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.12 zusammengefaßt.

Tabelle 4.12: Bildungsenthalpien von Al, O, Al₂O und Al₂O₃. Eigene Daten und Literaturwerte

Reaktion		ΔH_{298}^f [kJ/ mol]				
		Al	O	Al ₂ O	AlO	Al ₂ O ₃
Al ₂ O(g) → AlO(g) + Al(g)	[3.08] [4.25]			-150,9±1,7 -150,9±1,7	69,5± 69,5±	
Al ₂ O(g) → 2Al(g) + O(g)	[3.08] [4.25]			-119,1±3,5 -119,1±3,5		
AlO(g) → Al(g) + O(g)	[3.08] [4.25]				76,0±4,3 89,7±4,3	
Al ₂ O ₃ (PCA, s) + Al → 3AlO(g)	[3.08] [4.25]				69,5±2,6 69,5±2,6	-1656,2±2,6 -1615,1±2,6
Al ₂ O ₃ (PCA, s) + 4Al → 3Al ₂ O(g)	[3.08] [4.25]			-151,8±4,1 -151,8±4,1		-1577,6±4,1 -1577,6±4,1
Al ₂ O ₃ (PCA, s) → Al ₂ O(g) + 2O(g)	[3.08] [4.25]			-154,7±8,3 -135,0±8,3		-1605,5±8,3 -1605,5±8,3
FACT/ JANAF	IVTANTHERMO	329,7 330,0	249,2	-145,2 -148,6	66,9 67,3	-1675,7 -1657,0

4.1.2 Messungen zur Gleichgewichtsverdampfung gasförmiger Wolframoxide

Das Phänomen der Wandschwärzung ist bei Metallhalogenid-Entladungslampen ein wesentlicher zu beachtender Effekt. Hierbei handelt es sich um Ablagerungen von Wolfram, festen Wolframoxiden sowie Wolframcarbiden an der Brennergefäßwand. Diese werden durch einen chemischen Transport von der Wolframelektrode zur Wand befördert. Gupta [4.29] beschreibt diesen Effekt der Wandschwärzung sehr detailliert. Die transportierende Spezies ist WO₂X₂ (X= Br, I). Zwischen Brennergefäßwand und Elektrode bildet sich ein Kreisprozeß aus, der den Transport des Wolframs von der Elektrode zur Gefäßwand und den Rücktransport von der Wand zur Elektrode beschreibt. Hierbei kann die Wandschwärzung weitgehend vermieden werden, wenn der Partialdruck des Wolframoxi-Halogens an der Wand des Entladungsgefäßes größer als der Wolfram-Partialdruck an der Elektrode ist:

$$p_{W,T_E} < p_{WO_2Br_2,T_B} \quad (4.11)$$

Die Beschreibung des Phänomens der Wandschwärzung mit Hilfe von thermochemischen Modellrechnungen setzt eine genaue Kenntnis der thermochemischen Daten der beteiligten Gasphasen voraus. Gupta beschreibt in seiner Arbeit, daß die Nichtberücksichtigung der Spezies WO_2 zu sehr ungenauen Ergebnissen bei der Berechnung des chemischen Transport-Kreisprozesses in der Lampe führt. Aufgrund der Tatsache, daß die wenigen Daten, die sich bezüglich der Dampfdrücke und der thermodynamischen Daten der Wolframoxide in der Literatur finden (siehe folgendes Kapitel), nur unzureichend genau sind, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Messungen zur Bestimmung der thermochemischen Daten durchgeführt.

4.1.2.1 Literaturübersicht

In der Literatur finden sich nur wenige Veröffentlichungen zu thermodynamischen Daten und Messungen bezüglich Wolfram und seiner gasförmigen Oxide. Für Wolfram im festen Aggregatzustand gibt es einige Veröffentlichungen zur Messung der Wärmekapazitätsfunktion c_p und zur Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe Literatur in JANAF [3.20]). Für die gasförmigen Wolframoxide WO_n ($n=1,2,3$) existieren nur 3 nennenswerte experimentelle Arbeiten, von denen die Arbeit von DeMaria et. al [4.30] die wichtigste ist. Hierbei wurden die Partialdrücke von WO(g) , $\text{WO}_2\text{(g)}$, $\text{WO}_3\text{(g)}$ und O in einem Temperaturbereich von 2188 K bis 2475 K massenspektrometrisch bestimmt, wobei die Drücke im Rahmen von Messungen an Al_2O_3 in einer W-Knudsenzelle gemessen wurden. Neben den Reaktionsenthalpien für die Reaktionen



geben DeMaria et. al. die Bildungsenthalpien und auch die Auftrittspotentiale für WO , WO_2 und WO_3 an. Die Tatsache, daß er auch die gemessenen Partialdrücke angibt,

ermöglicht einen direkten Vergleich der K_p -Funktionen und thermodynamischen Daten mit dieser Arbeit. Zur Auswertung der Daten nach der Methode des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik (siehe Kapitel 3.5 bzw. 4.1.2) wurden die thermodynamischen Funktionen verwendet, die auch zur Auswertung der von uns durchgeführten Messungen verwendet wurden. Zur Bestimmung der Partialdrücke benutzen DeMaria et. al. die Ionisationsquerschnitte von Ottvos und Stevenson [3.05].

Chupka et. al. [4.31] geben in ihrer Arbeit Meßwerte für die Auftrittspotentiale von WO_2 und WO_3 an. Weiter geben sie abgeschätzte Werte für die Reaktionsenthalpien folgender Reaktionen an:



In der Arbeit von Ackermann et. al. [4.32] wird die freie Enthalpie für die Bildung von gasförmigem WO_3 aus der Reaktion



bestimmt.

In Tabelle 4.13 sind die in der Literatur zu findenden Reaktionsenthalpien zusammengefaßt. Tabelle 4.14 zeigt einen Vergleich der in den zitierten Arbeiten angegebenen Auftrittspotentiale.

In der Arbeit von Berkowitz-Mattuck et. al. [4.33] wird das Oxidationsverhalten von Wolfram mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht. Hier werden nur Intensitäten angegeben, keine Partialdrücke oder Reaktionsenthalpien.

Als Ergänzung zu den oben zitierten experimentellen Arbeiten sind die theoretischen Arbeiten von Weltner et. al. [4.34] sowie Barrow et. al. [4.35] erwähnenswert. In diesen Arbeiten finden sich mit Hilfe der Methoden der statistischen Thermodynamik abgeschätzte Daten zu Bindungsabständen sowie Schwingungsfrequenzen der Wolframoxide WO_n ($n=1,2,3$).

Tabelle 4.13: Literaturübersicht der Reaktionsenthalpien der Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von W(s)

Reaktion	T_m [K]	Reaktionsenthalpien in kJ/mol		Referenz
		2.HS $\Delta H_{R,Tm}^0$	3.HS $\Delta H_{R,298K}^0$	
$W(s) + O(g) \rightarrow WO(g)$	2188-2475		191,32±42	[4.30]
$W(s) + 2O(g) \rightarrow WO_2(g)$	2188-2475		401,93±29	[4.30]
	2242	243,92		[4.31]
$W(s) + 3O(g) \rightarrow WO_3(g)$	2188-2475		-1018,65±29	[4.30]
	2242	-496,60	-505±8	[4.31]

Tabelle 4.14: Literaturübersicht über die gemessenen Aufttrittspotentiale der Spezies im Dampf über W(s)

Ref.	Auftrittspotentiale in eV		
	WO^+	WO_2^+	WO_3^+
[4.30]	9,1±1	9,9±0,6	11,7±0,6
[4.31]		13,6±0,4	19,3±0,4

4.1.2.2 Ergebnisse der Verdampfungsuntersuchungen an WO_x

Zur Verbesserung der Literaturdaten der Wolframoxide WO , WO_2 und WO_3 wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit zwei Messungen ausgewertet.

Die Elektronenenergie betrug bei den Messungen 24 eV. Die Energie wurde mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Verfahren kalibriert. Die Hochspannung des SEV betrug während der Messungen -2,2 kV. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 2021 K bis 2279 K. Im Gleichgewichtsdampf wurden die Ionen W^+ , WO^+ , WO_2^+ und WO_3^+ identifiziert und den neutralen Spezies W , WO , WO_2 , WO_3 zugeordnet. Aus den gemessenen Intensitäten wurden Partialdrücke bestimmt (siehe Kapitel 3.2). Die Konstante k resultiert aus der Druckkalibrierung. Da für die Durchführung der Messungen dieselbe Zelle wie bei den Messungen zur Verdampfung von PCA verwendet wurde, kann hier die Druckkalibrierung aus den PCA-Messungen angewendet werden (vergleiche Kapitel 4.1.1).

Die Auftrittspotentiale der gemessenen Wolframspezies sind in Tabelle 4.15 aufgelistet.

Tabelle 4.15: Auftrittspotentiale zu den Wolframoxiden

Ref.	Auftrittspotentiale in eV			
	W^+	WO^+	WO_2^+	WO_3^+
eigene Werte	$11,5 \pm 1,78$	$15,8 \pm 0,33$	$10,3 \pm 0,16$	$13,4 \pm 0,46$
Gupta [4.29]			13,6	19,3
[4.25] [4.25]	$6,0 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$	$10,0 \pm 1,0$

Zur Auswertung der Gleichgewichtskonstanten wurden die von Deutsch et. al [4.25a] sowie Thompson et. al. [4.25b] nach den Methoden der Quantenmechanik bestimmten Ionisationsquerschnitte bei 24 eV verwendet, die Tabelle 4.16 zu entnehmen sind. Zum Vergleich wurde die Auswertung zusätzlich mit den Ionisationsquerschnitten nach Mann [3.08] durchgeführt. Die Werte dieser Querschnitte sind auch in Tabelle 4.16 aufgelistet. In Abbildung 4.15 sind die auf diese Weise ermittelten Partialdrücke von $WO(g)$, $WO_2(g)$ sowie $WO_3(g)$ für die Messung 1 als Arrheniusgeraden dargestellt. Die korrespondierenden Dampfdruckwerte sind Tabelle 4.17 zu entnehmen. Die Dampfdruckwerte beider Einzelmessungen sind in Anhang C zusammengefaßt. In Tabelle 4.18 sind die Koeffizienten für die Arrheniusgerade der Partialdrücke als Mittelwert beider Messungen aufgeführt.

Tabelle 4.16: Ionisationsquerschnitte zur Auswertung der Partialdrücke gasförmiger Wolframoxide

Molekül	σ nach Mann [3.08] $\sigma(X_n Y_m) = 0,75 \cdot (n \cdot X + m \cdot Y)$ [Å ²]	σ der Literatur [Å ²]
W	6,57	4,83 [4.25a]
WO	4,95	5,43 [4.25a]
WO ₂	4,98	1,41 [4.25a]
WO ₃	5,00	0,40 [4.25a]
O	0,76	0,44 [4.25b]

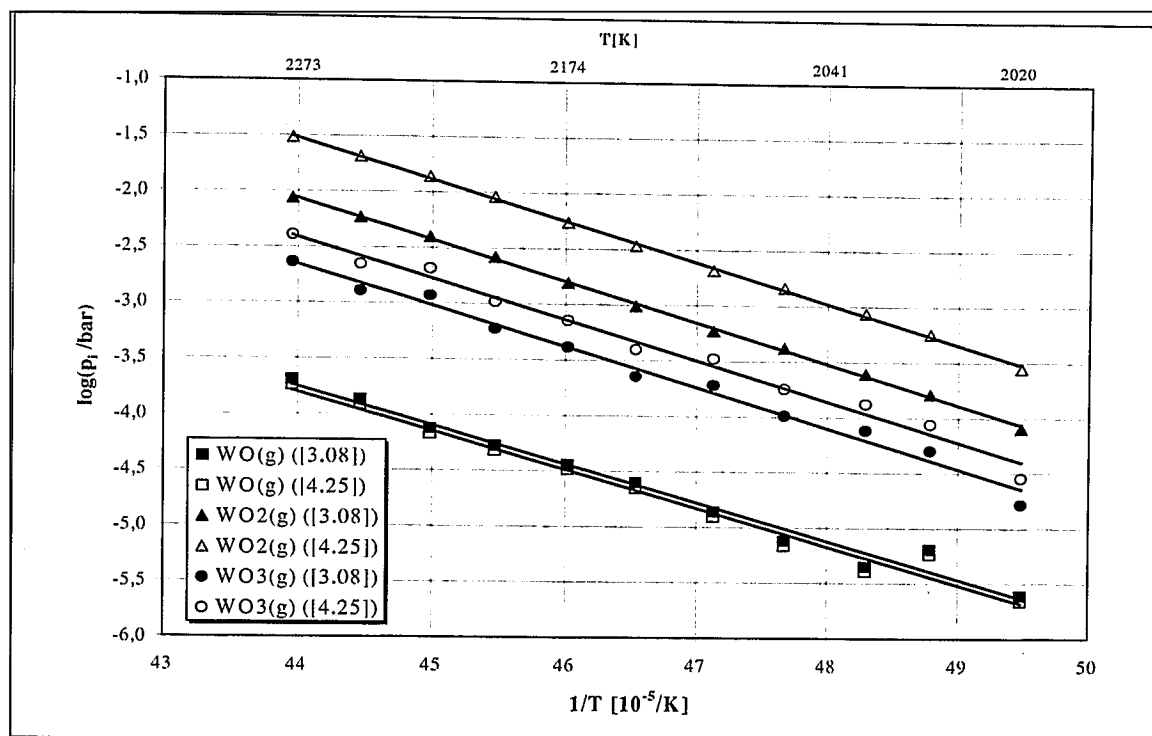


Abbildung 4.15: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Partialdrücke der Wolframoxide WO, WO₂ und WO₃ (Messung 1)

Tabelle 4.17: Gleichgewichtspartialdrücke über festem W (Messung 1)

T [K]	p _i [bar]							
	WO		WO ₂		WO ₃		O	
	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25a]	[3.08]	[4.25b]
2275	2,025·10 ⁻⁴	1,823·10 ⁻⁴	8,633·10 ⁻³	3,021·10 ⁻²	2,321·10 ⁻³	2,879·10 ⁻²	2,321·10 ⁻³	4,044·10 ⁻³
2223	7,487·10 ⁻⁵	6,738·10 ⁻⁵	3,926·10 ⁻³	1,374·10 ⁻²	1,180·10 ⁻³	1,463·10 ⁻²	1,180·10 ⁻³	2,055·10 ⁻³
2173	3,607·10 ⁻⁵	3,246·10 ⁻⁵	1,556·10 ⁻³	5,445·10 ⁻³	4,139·10 ⁻⁴	5,133·10 ⁻³	4,139·10 ⁻⁴	7,210·10 ⁻⁴
2122	1,378·10 ⁻⁵	1,241·10 ⁻⁵	5,908·10 ⁻⁴	2,068·10 ⁻³	1,906·10 ⁻⁴	2,363·10 ⁻³	1,906·10 ⁻⁴	3,319·10 ⁻⁴
2071	4,484·10 ⁻⁶	4,036·10 ⁻⁶	2,471·10 ⁻⁴	8,649·10 ⁻⁴	7,608·10 ⁻⁵	9,434·10 ⁻⁴	7,608·10 ⁻⁵	1,325·10 ⁻⁴
2021	2,431·10 ⁻⁶	2,188·10 ⁻⁶	8,039·10 ⁻⁵	2,814·10 ⁻⁴	1,650·10 ⁻⁵	2,046·10 ⁻⁴	1,650·10 ⁻⁵	2,874·10 ⁻⁵
2050	6,411·10 ⁻⁶	5,770·10 ⁻⁶	1,631·10 ⁻⁴	5,708·10 ⁻⁴	5,021·10 ⁻⁵	6,225·10 ⁻⁴	5,021·10 ⁻⁵	8,746·10 ⁻⁵
2098	7,571·10 ⁻⁶	6,814·10 ⁻⁶	4,172·10 ⁻⁴	1,460·10 ⁻³	1,028·10 ⁻⁴	1,274·10 ⁻³	1,028·10 ⁻⁴	1,790·10 ⁻⁴
2149	2,482·10 ⁻⁵	2,233·10 ⁻⁵	9,745·10 ⁻⁴	3,411·10 ⁻³	2,281·10 ⁻⁴	2,828·10 ⁻³	2,281·10 ⁻⁴	3,973·10 ⁻⁴
2199	5,290·10 ⁻⁵	4,761·10 ⁻⁵	2,624·10 ⁻³	9,184·10 ⁻³	5,984·10 ⁻⁴	7,420·10 ⁻³	5,984·10 ⁻⁴	1,042·10 ⁻³
2249	1,353·10 ⁻⁴	1,217·10 ⁻⁴	5,850·10 ⁻³	2,048·10 ⁻²	1,285·10 ⁻³	1,594·10 ⁻²	1,285·10 ⁻³	2,239·10 ⁻³
2250	2,149·10 ⁻⁴	1,934·10 ⁻⁴	9,051·10 ⁻³	3,168·10 ⁻²	2,353·10 ⁻³	2,918·10 ⁻²	2,353·10 ⁻³	4,099·10 ⁻³

Tabelle 4.18: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Gleichgewichtspartialdrücke im Dampf über W

	$\log(p_i / \text{bar}) = A \frac{1}{T} + B$			
	A		B	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
WO	-37870	-37870	14,574	15,118
WO ₂	-35080	-35080	12,731	13,825
O	-36270	-36270	13,275	13,516

Tabelle 4.19: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten (Mittelwerte und Standardabweichungen aus zwei Messungen)

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
		A	B		
I [3.08]	2021-2280	28640±891	-4,933±0,46	2150	2,44·10 ⁸
I [4.25]	2021-2281	28640±891	-4,566±0,46	2150	5,69·10 ⁸
II [3.08]	2021-2282	33405±2991	-9,230±1,22	2150	2,03·10 ⁶
II [4.25]	2021-2283	33405±2991	-8,908±1,22	2150	4,26·10 ⁶
III [3.08]	2021-2284	62045±2100	-14,164±0,76	2150	4,94·10 ¹⁴
III [4.25]	2021-2285	62045±2100	-13,474±0,76	2150	2,42·10 ¹⁵
IV [3.08]	2021-2286	20955±3981	-6,597±1,66	2150	1,41·10 ³
IV [4.25]	2021-2287	20955±3981	-6,328±1,66	2150	2,62·10 ³
V [3.08]	2021-2288	32650±184	-4,599±0,04	2150	3,86·10 ¹⁰
V [4.25]	2021-2289	32650±184	-3,971±0,04	2150	1,64·10 ¹¹
VI [3.08]	2021-2290	70060±2507	-13,496±1,90	2150	1,23·10 ¹⁹
VI [4.25]	2021-2291	70060±3507	-12,284±1,90	2150	2,00·10 ²⁰
I WO(g) + O(g) → WO ₂ (g) IV 1,5WO ₂ (g) → WO ₃ (g) + 0,5W(s) II WO ₂ (g) + O(g) → WO ₃ (g) V 2WO(g) → WO ₂ (g) + W(s) III WO(g) + 2O(g) → WO ₃ (g) VI WO(g) → WO ₃ (g) + 2W(s)					

Tabelle 4.19 Fortsetzung:

Reaktion	$\Delta H_{T_m}^0$ kJ mol 2. HS	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ J mol K 2.HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2.HS
I [3.08]	-548,4±17,1	345,2±3,0	-545,6±17,1	-619,6±1,4	-94,5±8,8	-170,8±8,8
I [4.25]	-548,4±17,1	339,4±3,1	-545,6±17,1	-613,8±1,4	-87,4±8,8	-163,8±8,8
II [3.08]	-639,6±57,3	259,7±9,2	-644,0±57,3	-614,3±0,1	-176,7±23,4	-172,1±23,4
II [4.25]	-639,6±57,3	268,5±9,1	-644,0±57,3	-601,0±0,2	-170,6±23,4	-166,0±23,4
III [3.08]	-1188,0±40,2	604,9±12,2	-1189,5±40,3	-1248,7±0,4	-271,2±14,6	-305,8±14,6
III [4.25]	-1188,0±40,2	604,5±12,2	-1189,5±40,2	-1220,3±0,2	-258,0±14,6	-292,6±14,6
IV [3.08]	-401,2±76,2	129,8±9,5	-419,7±76,2	-390,3±0	-126,3±31,8	-115,6±31,8
IV [4.25]	-401,2±76,2	155,8±9,3	-419,7±76,2	-379,2±0	-121,2±31,8	-110,4±31,8
V [3.08]	-625,2±3,5	435,7±0,7	-647,8±3,5	-821,1±1,2	-88,1±0,8	-154,1±0,8
V [4.25]	-625,2±3,5	461,7±0,8	-647,8±3,5	-795,2±1,0	-76,0±0,8	-142,0±0,8
VI [3.08]	-1341,5±67,2	785,9±4,7	-1393,9±67,2	-1622,0±1,8	-258,4±30,6	-255,4±30,6
VI [4.25]	-1341,5±67,2	811,9±4,5	-1393,9±67,2	-1572,1±1,5	-235,2±30,6	-232,2±30,6

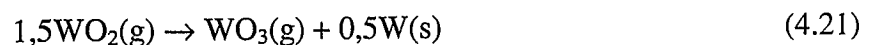
Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Reaktionsenthalpien nach den Methoden des 2.- und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik sind in Tabelle 4.19 aufgelistet. Hierbei handelt es sich um die Mittelwerte beider Messungen. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. Die Daten aller ausgewerteter Einzelmessungen sind im Anhang C aufgeführt.

4.1.2.3 Diskussion der eigenen Meßergebnisse

Die Abbildungen 4.16 bis 4.18 zeigen die Temperaturabhängigkeiten der in dieser Arbeit ermittelten Gleichgewichtskonstanten folgender homogener Gasphasenreaktionen im Vergleich mit Literaturwerten.



In den Abbildungen 4.19 bis 4.21 sind die Temperaturabhängigkeiten der K_p -Werte der heterogenen Reaktionen



dargestellt.

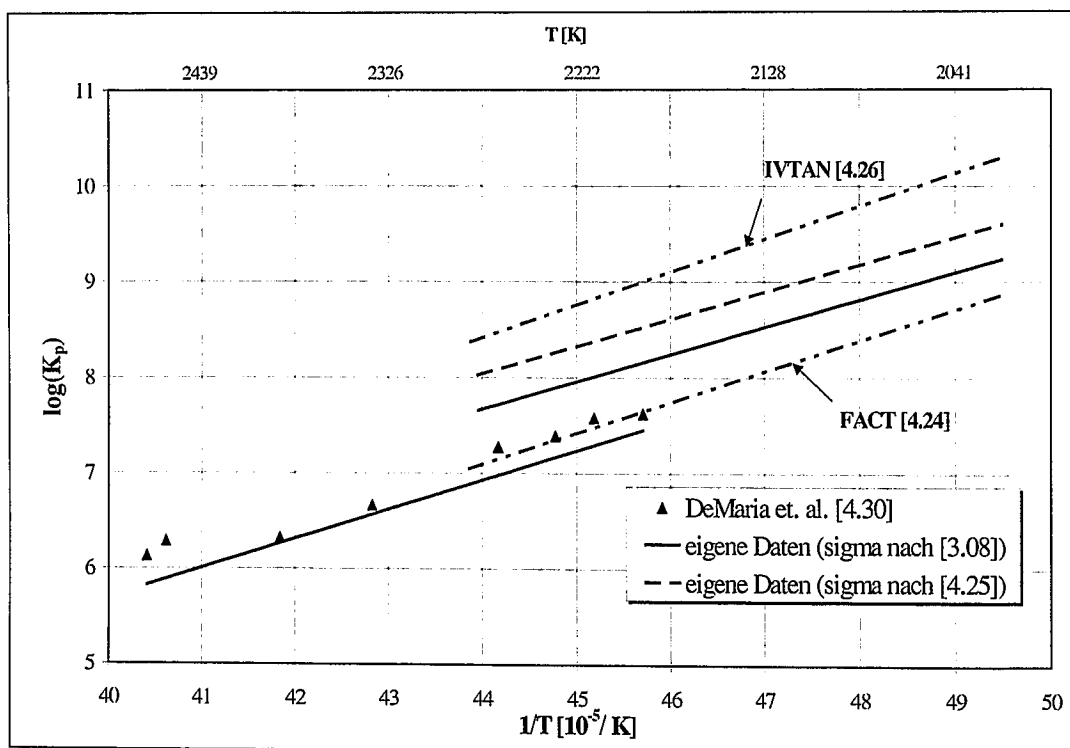


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_2\text{(g)}$

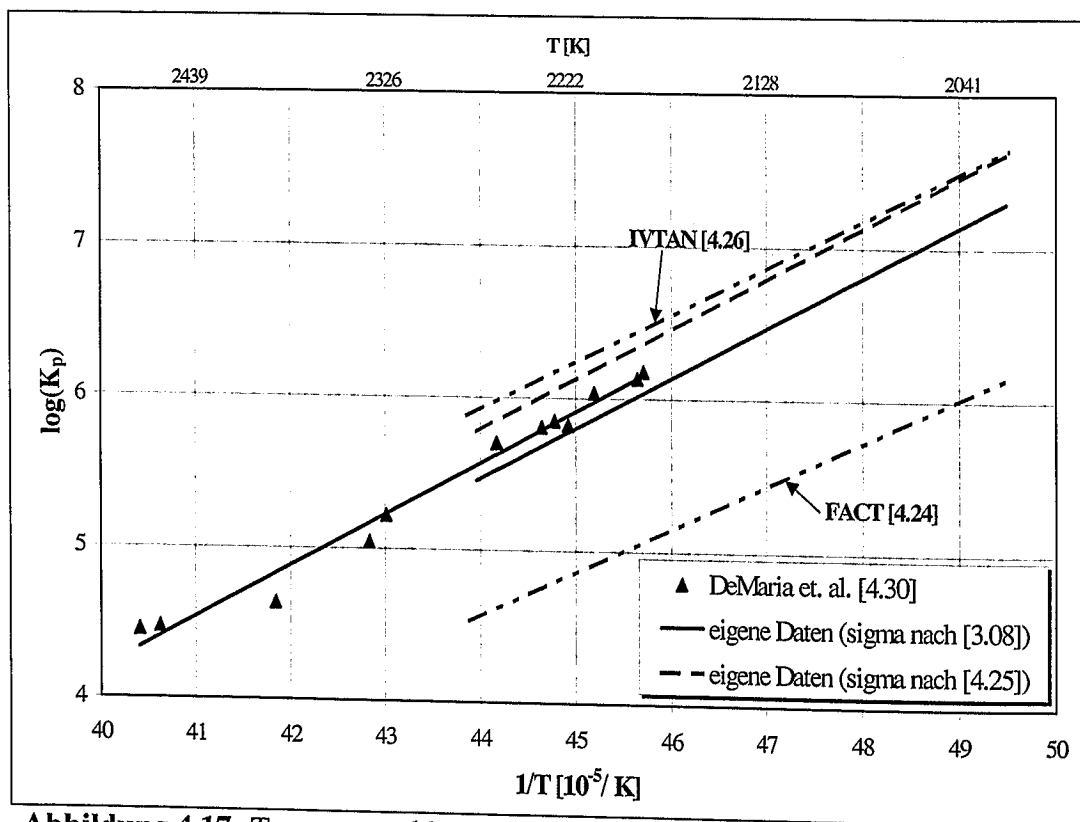


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO}_2\text{(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$

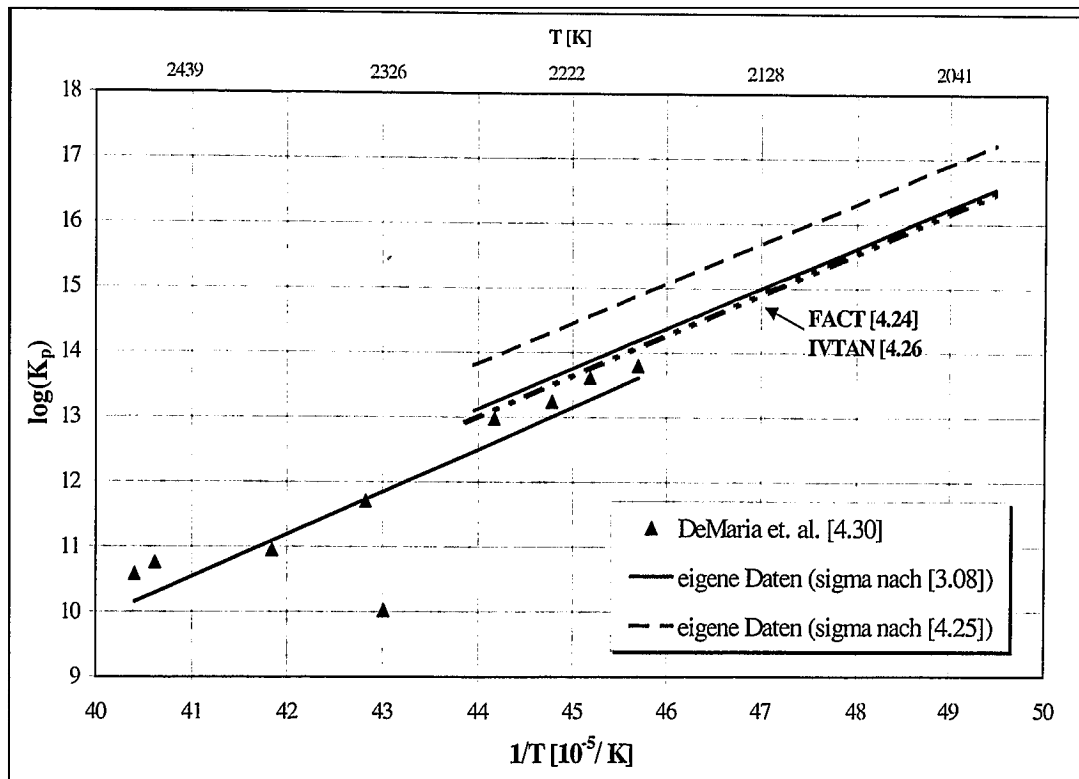


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO(g)} + 2\text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$

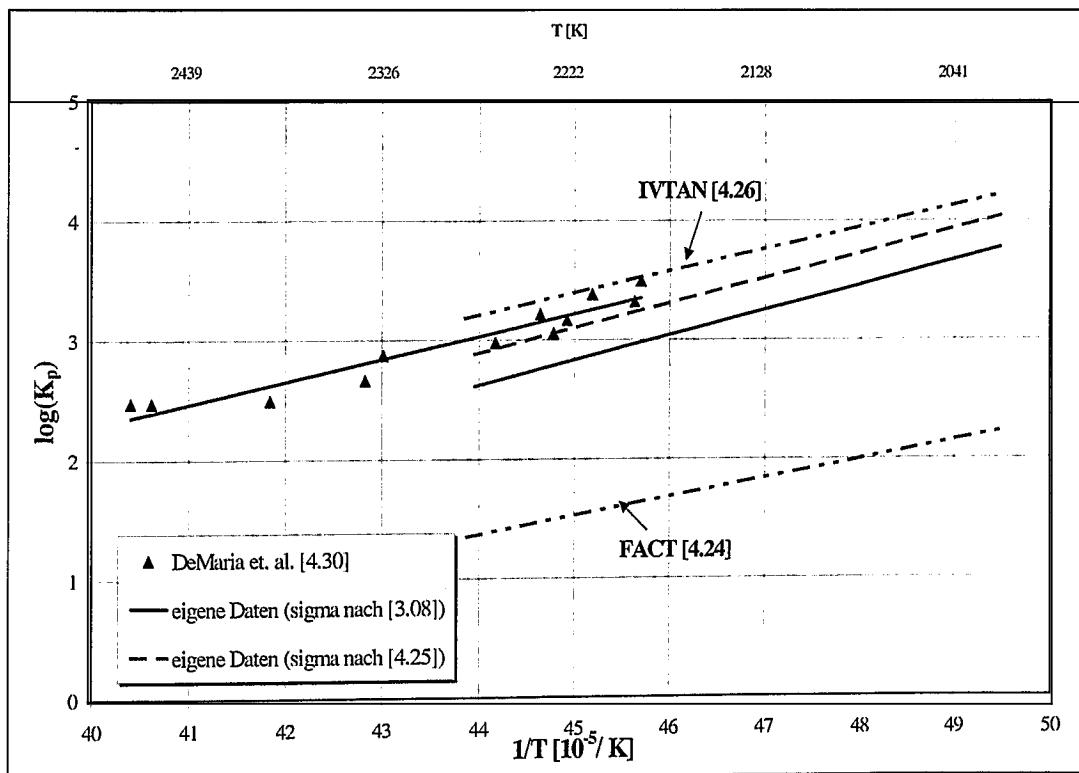


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $1,5\text{WO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)} + 0,5\text{W(s)}$

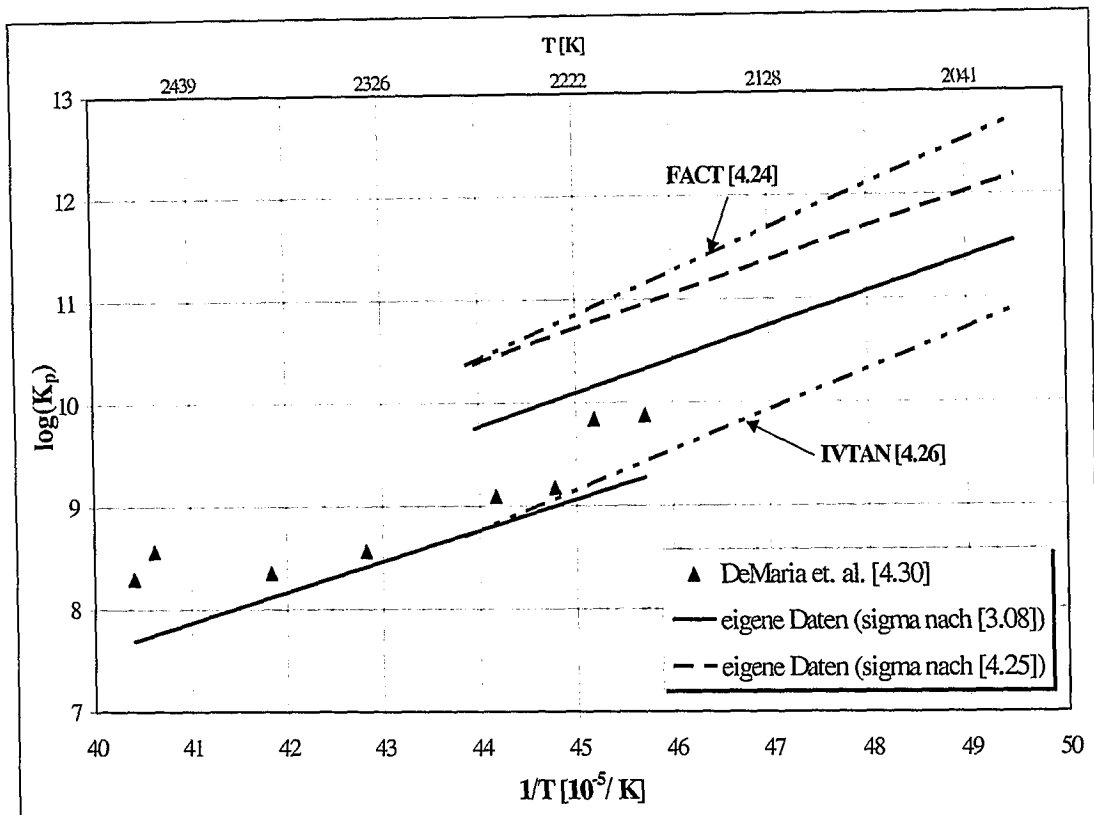


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $2\text{WO(g)} \rightarrow \text{WO}_2\text{(g)} + \text{W(s)}$

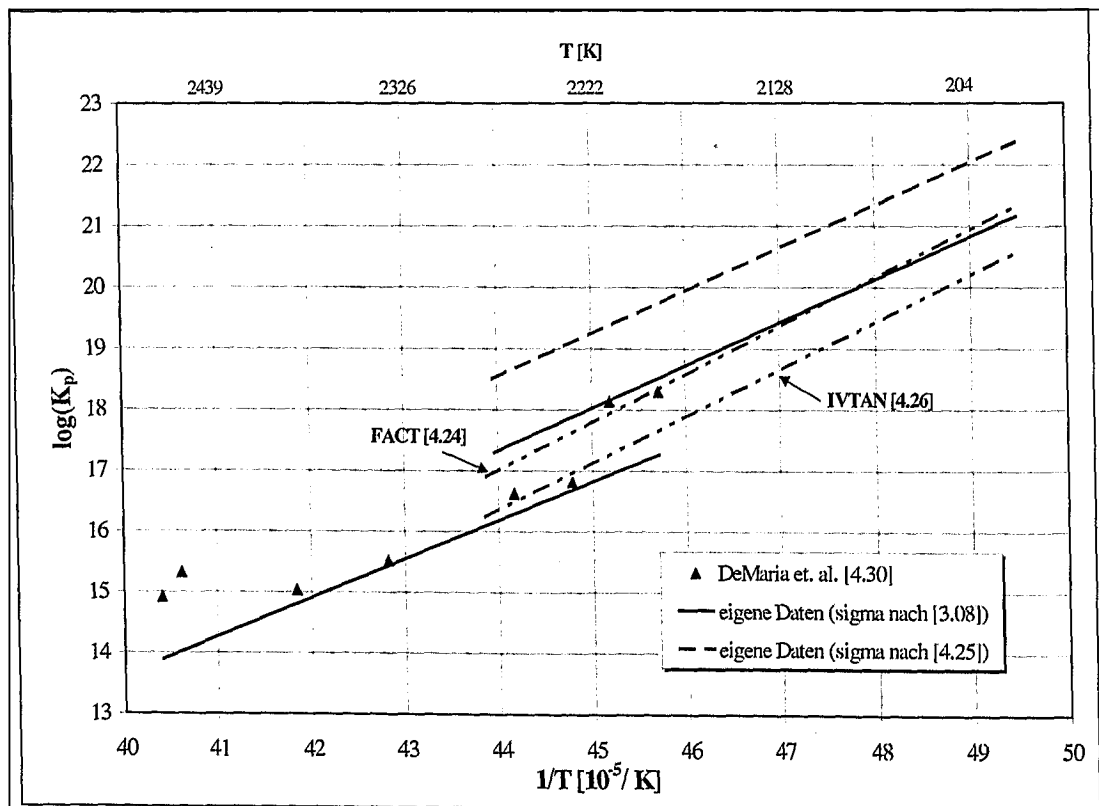


Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $3\text{WO(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)} + 2\text{W(s)}$

Deutlich zu erkennen ist, daß die Gleichgewichtskonstanten signifikant verschieden sind. Die Werte, die sich in den Datenbanken finden, differieren stark. Die für die Auswertungen nach der Methode des 3.Hauptsatzes benötigten thermodynamischen Funktionen wurden den JANAF-Tabellen [3.20] entnommen. In Tabelle 8.24 im Anhang C sind für diese Reaktionen die Gleichungen der K_p -Funktion, der K_p -Wert bei der mittleren Meßtemperatur T_m sowie bei der einheitlichen Temperatur $T'=2250$ K aufgelistet, was die Vergleichbarkeit unserer Daten mit denen der Literatur ermöglicht. Weiterhin sind die Werte der freien Enthalpie bei T_m und T' und die Werte der Entropie bei diesen Temperaturen und bei 298 K aufgeführt.

In Tabelle 4.20 sind die aus den einzelnen Gleichgewichtsreaktionen der vorliegenden Arbeit errechneten Bildungsenthalpien für die Wolframoxide WO, WO₂, sowie WO₃ angegeben. Hierbei wurden die Standardbildungsenthalpien für W und O aus den JANAF-Tabellen übernommen. Die entsprechenden Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.20 zusammengefaßt.

Tabelle 4.20: Bildungsenthalpien von W, O, WO, WO₂ und WO₃. Eigene Daten und Literaturwerte

Reaktion	ΔH_{298}^f [kJ/ mol]				
	W	O	WO	WO ₂	WO ₃
$\text{WO(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_2\text{(g)}$			381,5±17,1	40,9±17,1	
$\text{WO}_2\text{(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$				84,7±57,3	-336,7±57,3
$\text{WO(g)} + 2\text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$			345,6±40,2		-300,8±40,2
$1,5\text{WO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)} + 0,5\text{W(s)}$					-323,9±76,2
$2\text{WO(g)} \rightarrow \text{WO}_2\text{(g)} + \text{W(s)}$				66,5±3,5	
$3\text{WO(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)} + 2\text{W(s)}$					-286,2±67,2
FACT/ JANAF	0,0	249,2	425,1	76,6	-292,9
IVTANTHERMO	0,0	249,2	401,7	29,1	-319,7

4.1.3 Messungen zur Bildung der Oxihalogenidspezies AlOX (X= Br, I)

Unter Anwendung des in Kapitel 3.1 beschriebenen Gaseinlaßsystemes wurden Messungen durchgeführt, deren Ziel es war, thermodynamische Daten der bisher nicht bekannten Oxihalogenidspezies AlOX (X= Br, I) zu bestimmen. Die Existenz der Oxihalogenide AlOF und AlOCl sind in der Literatur bekannt [4.36, 4.37]. Daher liegt auch die Vermutung nahe, daß die Spezies AlOI und AlOBr existieren.

4.1.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden Messungen zur Wechselwirkung zwischen AlX₃ und Al₂O₃ durchgeführt. Dabei wurde AlX₃(g) in eine mit PCA-Splitttern gefüllte Knudsenzelle geleitet, die ebenfalls aus PCA bestand. Die im Massenspektrum detektierten Spezies sind zusammen mit den entsprechenden Temperaturbereichen in Tabelle 4.21 dargestellt.

Tabelle 4.21: Massenspektrometrisch identifizierte Spezies bei der Untersuchung der Wechselwirkung AlX₃/ Al₂O₃

chemische Reaktanden in der Knudsenzelle mit Gaseinlaß	
AlI ₃ (g) + Al ₂ O ₃ (s)	AlBr ₃ (g) + Al ₂ O ₃ (s)
Temperaturbereich	
968 - 1814 K	1233 - 2263 K
beobachtete Ionen im Massenspektrum	
Al ⁺ , Al ₂ ⁺ I ⁺ AlI ⁺ , AlI ₂ ⁺ , AlI ₃ ⁺ , Al ₂ I ⁺ AlO ⁺ , Al ₂ O ⁺	Al ⁺ , Al ₂ ⁺ Br ⁺ AlBr ⁺ , AlBr ₂ ⁺ , AlBr ₃ ⁺ , Al ₂ Br ⁺ AlO ⁺ , Al ₂ O ⁺

Erst durch Einleiten des reinen Halogens Br₂(g) konnte die Spezies AlOBr im Temperaturbereich 1500 K – 2000 K im Massenspektrum des Dampfes über dem System

$\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ nachgewiesen werden. Die Intensität der Aluminium-Oxi-Bromid Spezies reichte jedoch nicht aus, Partialdruckmessungen sinnvoll durchzuführen.

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen $\text{I}_2(\text{g})$ und $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ führten im Temperaturbereich 1173 K bis 2273 K nicht zur Identifizierung der Spezies $\text{AlOI}(\text{g})$. Der Analogieschluß zu den Messungen zur Wechselwirkung zwischen $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ führt allerdings zu der Interpretation, daß die Spezies $\text{AlOI}(\text{g})$ geben muß. Der zu erwartende Dampfdruck liegt niedriger als der Dampfdruck des Oxihalogenids $\text{AlOBr}(\text{g})$. Offensichtlich reicht die Empfindlichkeit des in dieser Arbeit verwendeten Knudsen-Effusionsmassenspektrometers nicht aus, das Molekül nachzuweisen.

4.1.4 Messungen zur Bildung der gasförmigen Komplexe NaAlX_4 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

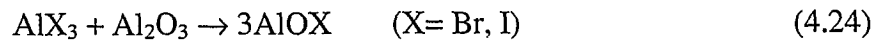
Während der letzten Jahre wurde erkannt, daß die Bildung von gasförmigen Komplexen der Form MLnX_4 , wobei M ein Metall, Ln ein Lanthanid und X ein Halogenid repräsentieren, für die Metallhalogenid-Entladungslampen eine wichtige Rolle spielt, da dies zu einer Verstärkung der Metall-Spezies in der Zone der Gasentladung führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Bildung der stabilen Gaskomplexe der Form NaAlX_4 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) untersucht. Die Bildung dieser Komplexe führt in der CDM-Lampe zu einer Verstärkung der Natriumlinie im Spektrum, was in einer Erhöhung der Effizienz der Lampe und besseren Farbwiedergabeeigenschaften resultiert [4.38].

4.1.4.1 Literaturübersicht

Die Bildung gasförmiger Komplexe der Form MLnX_4 , wobei M für ein Metall, Ln für ein Lanthanid und X für ein Halogenid steht, ist für den Betrieb von Metallhalogenid-Entladungslampen von großer Bedeutung. Die Bildung gasförmiger Komplexe führt zu einer Verstärkung der Metall-Spezies in der Zone der Gasentladung.

Die in eine Metallhalogenidlampe eingebrachte Masse an Halogeniden ist im Normalfall größer als die Menge, die im Gleichgewicht verdampfen kann [4.39], so daß sich an der kältesten Stelle eine gemischte Salzschnmelze befindet. Thermodynamische Rechnungen sagen für diese Stelle die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes



voraus [4.40].

Die Bildung von AlX_3 ist als direkte Folge der Korrosionsreaktion der Salzschnmelze mit der Brennergefäßwand zu sehen. Auf den Halogenid-Dampfdruck des AlX_3 haben die beiden Mechanismen Komplexbildung und Verdünnung (Dilution) Einfluß:

- **Komplex-Bildung**

Hirayama [4.38] berichtet, daß Seltenerd-Iodide stabile Komplexe in der Gasphase bilden können. Es kann angenommen werden, daß sich solche Komplexe auch in der Salzschnmelze bilden. Neuere Arbeiten zeigen, daß sich die von Hirayama postulierten Komplexe nicht in der Schnmelze bilden (siehe Kapitel 5). Die Komplexbildung beeinflußt die Reaktion zwischen dem Seltenerdoxid und der Brennergefäßwand.

- **Verdünnung**

Ein zweiter wichtiger Effekt ist die Verdünnung der reaktiven Seltenerdhalogenide mit weniger reaktiven Halogeniden. Dies verringert sowohl den Druck des Seltenerd-Halogenides, als auch den Druck des anderen beteiligten Halogens. Der Partialdruck über einer solchen Mischung im Gleichgewicht läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (4.25)$$

p_i : aktueller Druck

p_i^0 : Dampfdruck der reinen kondensierten Verbindung

x_i : Molenbruch der Verbindung in der Mischung

γ_i : Aktivitätskoeffizient

Für ideale Mischungen ist $\gamma = 1$. In vielen Lampensystemen wird das reaktive Seltenerd-Iodid mit Natriumiodid kombiniert. Eine Verringerung der Aktivität der Mischung durch Zugabe von Natriumiodid verringert daher den Druck des Korrosionsproduktes AlI_3 .

Ozaky und Adachi [4.41] versuchen ein Modell aufzustellen, um die Dampfdichten der in Metallhalogenid-Entladungslampen enthaltenen Metallhalogenid-Spezies berechnen und vorhersagen zu können. Die erreichte Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist gut unter Verwendung der Gleichungen erster Ordnung für die Änderung der freien Dissoziationsenthalpie der Metallhalogenide. Dies gilt für Temperaturen bis 2500 °C. Darüber liegen die berechneten Werte für die Dampfdichten stets höher als die experimentellen. Dies kann mit der Annahme erklärt werden, daß eine Erhöhung der Flüchtigkeit der Iodide durch Komplexbildung erreicht wird.

Die Bildung gasförmiger Komplexe in Metallhalogenid-Entladungslampen führt zu einer Verstärkung der Metall-Spezies in der Zone der Gasentladung. Hierdurch ist es möglich, die Farbeigenschaften der Lampe gezielt einzustellen. Zollweg et. al. [4.42] beobachten zum Beispiel, daß der Ce-Druck im Dampf über einer Mischung aus CsI und CeI₃ ungefähr 4 mal so groß ist wie über reinem CeI₃. Die erhöhte Verdampfung als Resultat der Komplexbildung erlaubt eine Absenkung der Lichtbogentemperatur um 75 K, was die möglichen Reaktionen der Füllstoffe mit der Gefäßwand reduziert.

Work [4.43] stellt bei seinen Berechnungen fest, daß das Potential für den chemischen Transport von Material aus der Brennergefäßwand von einer Seite des Brenners zur anderen groß ist, wenn Komplexbildung zusammen mit einem ausgeprägten Temperaturgradienten auftritt.

Hilpert and Niemann [4.44] beschreiben, daß die Konzentration eines Metalls im Dampf, beispielsweise Na oder Dy durch die Bildung eines Heterokomplexes der Form NaDyL₄(g) erhöht werden kann. Die Vergrößerung der Metallkonzentration im Entladungsraum dient zur Modifikation der Farbwiedergabeeigenschaften und zur Steigerung der Effizienz der Lichterzeugung. In der zitierten Arbeit wurde der Dampf über der binären 1 : 1 Mischungen von NaI – ScI₃ und NaI – DyI₃ untersucht, wobei die Heterokomplexe NaDyL₄(g) und NaScL₄ sowie die 2 : 1 Komplexe Na₂DyI₅(g) und Na₂ScI₅(g) untersucht werden konnten.

Untersuchungen zum System NaX – AlX₃ (X= Br, I) finden sich in der Literatur nicht.

Zum System NaCl – AlCl₃ gibt es Untersuchungen, die lediglich die Existenz der Komplexe NaAlCl₄(g) sowie (NaAlCl₄)₂(g) belegen.

Wahlbeck [4.45] beobachtet in seiner Arbeit das Ion AlCl_4^- im flüssigen Salz, aus dessen Existenz er auf das Molekül NaAlCl_4 schließt. Howard [4.46] hat herausgefunden, daß sich NaAlF_4 nicht in der flüssigen Phase bildet, sondern nur in der dampfförmigen.

Die Systeme $\text{NaX} - \text{AlX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sind gute Beispiele für klassische Lewis-Säure-Base-Reaktionen [4.47], so daß die Bildung stabiler Verbindungen der Form NaAlX_4 zu erwarten ist.

4.1.4.2 Ergebnisse der Komplexmessungen

Zum Nachweis der Existenz der gasförmigen Komplexe $\text{NaAlX}_4(\text{g})$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sowie zur Bestimmung ihrer thermodynamischen Daten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Messungen mit der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie durchgeführt. Hierzu wurde eine Einkammerknudsenzelle aus Molybdän mit einer Deckelöffnung von 0,3 mm verwendet. Um die in der Metallhalogenid-Lampe vorherrschenden Eigenschaften nachzuempfinden und die Messungen möglichst weitgehend zu simulieren, wurden Proben hergestellt, die aus einer Mischung von 80 mol% NaX und 20 mol% TmX_3 bestanden. Diese Salzmischungen wurden äquimolar mit Al_2O_3 (PCA, s) gemischt. Die im Massenspektrum des Dampfes über diesen Mischungen beobachteten Ionen sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

Zur Bestimmung thermochemischer Daten zur Bildung der Komplexe wurden im Anschluß an die Übersichtsmessungen thermodynamische KEMS-Messungen unter definierten Bedingungen durchgeführt. Die Elektronenenergie betrug während der Messungen der Iod-Komplexe 16,9 eV und während der Messungen der Brom-Komplexe 24,3 eV und wurde durch Kalibriermessungen mit Ag, In, und Hg (siehe Kapitel 3.3.2) überprüft. Die Hochspannung des SEV betrug während der Messungen konstant 2,2 kV.

Aus den gemessenen Ionenintensitäten wurden Partialdrücke bestimmt. Die Kalibrierkonstante k ergab sich dabei aus der internen Kalibrierung mit dem Dimerisierungsgleichgewicht



Tabelle 4.22: beobachtete Ionen im Massenspektrum über den Mischungen $\text{NaX(s)} / \text{TmX}_3\text{(s)} / \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$

chemische Reaktanden in der Knudsenzelle	
$\text{TmBr}_3\text{(s)} + \text{NaBr(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$	$\text{TmI}_3\text{(s)} + \text{NaI(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$
Temperaturbereich	
744 - 1134 K	842 - 1103 K
beobachtete Ionen im Massenspektrum	
$\text{Na}^+, \text{NaBr}^+, \text{Na}_2\text{Br}^+,$ $\text{AlBr}^+, \text{AlBr}_2^+, \text{AlBr}_3^+,$ $\text{TmBr}^+, \text{TmBr}_2^+, \text{TmBr}_3^+, (\text{Tm}_2\text{Br}_5^+)$ $\text{NaAlBr}_3^+, (\text{NaAlBr}_4^+)$ $\text{NaTmBr}_2^+, \text{NaTmBr}_3^+, \text{NaTmBr}_4^+,$ $\text{Na}_2\text{TmBr}_4^+$	$\text{Na}^+, \text{NaI}^+, \text{Na}_2\text{I}^+,$ $\text{AlI}^+, \text{AlI}_2^+, \text{AlI}_3^+,$ $\text{TmI}^+, \text{TmI}_2^+, \text{TmI}_3^+,$ $\text{NaAlI}_3^+,$ $\text{NaTmI}_2^+, \text{NaTmI}_3^+, \text{NaTmI}_4^+,$ $\text{Na}_2\text{TmI}_4^+$

Hierbei wurden die aus der Literatur bekannten Daten von Hilpert und Miller zugrunde gelegt [für Br: Ref. 4.48; für I: Ref. 4.49]. Die interne Kalibrierung wurde zusätzlich durch thermodynamische Messungen an reinem NaX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, überprüft. Mit Hilfe der Messungen an reinem NaX wurde jeweils der Fragmentierungskoeffizient für Na (aus NaX) bestimmt. Damit konnten die Fragmentanteile für Na^+ im Dampf über der Salz-/ PCA-Mischung zugeordnet werden; sie können sowohl aus dem Komplex $\text{NaTmX}_4\text{(g)}$ als auch aus NaX(g) gebildet werden (siehe Tabelle 4.23). In Tabelle 4.24 sind die aus den Messungen bestimmten Fragmentierungskoeffizienten zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Ionisationsquerschnitte wurden für die Halogene Br und I die experimentellen Daten von Hayes, Wetzel und Freund [4.50] verwendet. Für Al wurden die von Deutsch et. al. bestimmten Werte [4.25a] übernommen. Für Na gibt es ebenfalls experimentelle Daten [4.51]. Hierbei wird lediglich ein Wert bei 50 eV ($4,1 \text{ \AA}^2$) angegeben. Bei 24 eV beispielsweise soll der Wert sogar größer sein. Mann [3.08] unterschätzt Na offensichtlich in seinen Betrachtungen ($\sigma_{24\text{eV}} = 3,60 \text{ \AA}^2$), so daß es sinnvoll ist, den Wert von $4,1 \text{ \AA}^2$ auch für 24 eV zu akzeptieren und den experimentell bestimmten Wert zu übernehmen.

Für Tm existieren derzeit keinerlei experimentell bestimmte Daten, so daß für dieses Atom die Werte von Mann [3.08] übernommen wurden.

Zur Bestimmung der Ionisationsquerschnitte der Moleküle AlBr_3 , NaBr und TmBr_3 wurde die Additivitätsregel

$$\sigma(\text{X}_m\text{Y}_n) = m\sigma_X + n\sigma_Y \quad (4.27)$$

angewendet, da sich zeigen läßt, daß die Anwendung der Regel nach Gleichung 4.28 teilweise kleinere Werte für die Moleküle als für die Atome ergibt.

$$\sigma(\text{X}_m\text{Y}_n) = 0,75 (m\sigma_X + n\sigma_Y) \quad (4.28)$$

Für die Berechnung der Ionisationsquerschnitte der Komplexe wurde die Regel nach Gleichung 4.27 verwendet.

Die mit Hilfe der oben beschriebenen Methoden bestimmten Ionisationsquerschnitte, die für die Auswertung der hier vorgestellten Meßergebnisse relevant sind, können der Tabelle 4.25 entnommen werden.

Zur Bestimmung der Partialdrücke und der thermochemischen Daten der Komplexe wurden für die Iodid-Komplexe 5 Messungen und für die Bromid-Komplexe 4 Messungen ausgewertet.

Zusätzlich zu den thermodynamischen Messungen wurden Ionisationsausbeutekurven bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, was die Zuordnung der Ionen zu ihren neutralen Vorläufern vereinfacht. Die Werte der ermittelten Auftrittspotentiale sind in Tabelle 4.26 zusammengefaßt.

Tabelle 4.23: Zuordnung der Fragmente zu ihren Mutterspezies

Mutterspezies	Fragmente
NaX	$\text{Na}^+, \text{NaX}^+$
NaTmX_4	$\text{Na}^+, \text{NaTmX}_2^+, \text{NaTmX}_3^+, \text{NaTmX}_4^+$
NaAlX_4	NaAlX_3^+
Na_2TmX_5	$\text{Na}_2\text{TmBr}_4^+$

Tabelle 4.24: Fragmentierungskoeffizienten zu den Komplex-Messungen

Mutterspezies	Fragmentierungskoeffizienten	
NaBr (aus der Kalibrierung)	$\frac{\text{Na}^+}{\text{NaBr}^+} = 0,81 \pm 0,14$	
NaTmBr ₄	$\frac{\text{Na}^+}{\text{NaTmBr}_3^+} = 2,77 \pm 0,57$	$\frac{\text{NaTmBr}_2^+}{\text{NaTmBr}_3^+} = 0,018 \pm 0,004$ $\frac{\text{NaTmBr}_4^+}{\text{NaTmBr}_3^+} = 0,036 \pm 0,009$
TmBr ₃	$\frac{\text{TmBr}_3^+}{\text{TmBr}_2^+} = 1,324 \pm 0,23$	$\frac{\text{TmBr}^+}{\text{TmBr}_2^+} = 0,2419 \pm 0,103$
AlBr ₃	$\frac{\text{AlBr}_3^+}{\text{AlBr}_2^+} = 0,653 \pm 0,039$	$\frac{\text{AlBr}^+}{\text{AlBr}_2^+} = 0,009 \pm 0,005$
NaI (aus der Kalibrierung)	$\frac{\text{Na}^+}{\text{NaI}^+} = 0,17 \pm 0,022$	
NaTmI ₄	$\frac{\text{Na}^+}{\text{NaTmI}_3^+} = 3,19 \pm 0,891$	$\frac{\text{NaTmI}_2^+}{\text{NaTmI}_3^+} = 0,038 \pm 0,006$ $\frac{\text{NaTmI}_4^+}{\text{NaTmI}_3^+} = 0,253 \pm 0,724$
TmI ₃	$\frac{\text{TmI}_3^+}{\text{TmI}_2^+} = 2,011 \pm 0,488$	$\frac{\text{TmI}^+}{\text{TmI}_2^+} = 1,04 \pm 0,125$
AlI ₃	$\frac{\text{AlI}_3^+}{\text{AlI}_2^+} = 0,857 \pm 0,144$	$\frac{\text{AlI}^+}{\text{AlI}_2^+} = 0,125 \pm 0,037$

Tabelle 4.25: Ionisationsquerschnitte zur Auswertung der Komplex-Messungen

Molekül	$\sigma_{16,9\text{eV}}(\text{X=I})$ [Å ²]	$\sigma_{24,3\text{eV}}(\text{X=Br})$ [Å ²]
¹⁵⁰ NaX	6,80	6,93
³⁰⁰ Na ₂ X ₂	10,19	10,40
⁴⁰⁸ AlX ₃	17,45	18,39
⁵⁵⁰ TmX ₃	20,49	21,48
⁵⁵⁸ NaAlX ₄	18,18	18,99
⁷⁰⁰ NaTmX ₄	20,46	21,31
⁸⁵⁰ Na ₂ TmX ₅	23,01	23,91
²⁷ Al	9,361	9,90
²³ Na	4,10	4,10
¹⁶⁹ Tm	12,40	12,99
X	2,70	2,83

Tabelle 4.26: Auftrittspotentiale zu den Komplexmessungen

Spezies	Auftrittspotentiale in eV			
	X=I		X=Br	
	508°C	610°C	600°C	710°C
Na ⁺	9,4±0,74	9,4±0,74	10,4±0,06	10,4±0,06
NaX ⁺	8,2±0,11	8,2±0,11	8,9±0,05	9,0±0,05
Na ₂ X ⁺	8,8±0,07	8,8±0,07	9,3±0,04	9,4±0,03
AlX ₂ ⁺	10,9±0,12	10,9±0,13	11,1±0,05	11,2±0,04
TmX ₂ ⁺	15,0±1,00	15,0±1,00	10,2±0,08	10,3±0,05
NaAlX ₃ ⁺	11,0±0,10	11,0±0,11	8,8±0,06	8,9±0,02
NaTmX ₃ ⁺			9,3±0,03	9,2±0,06
Na ₂ TmX ₃ ⁺			9,1±0,10	9,2±0,07
AlX ⁺	15,5±2,00		13,8±0,07	
AlX ₃ ⁺	10,7±0,80		9,0±0,14	
TmX ⁺	17,5±2,00		12,9±0,46	
TmX ₃ ⁺			9,1±0,07	
NaTmX ₂ ⁺			11,8±0,03	
NaTmX ₄ ⁺			8,8±0,20	
Na ₂ TmX ₃ ⁺	9,55±3,00			

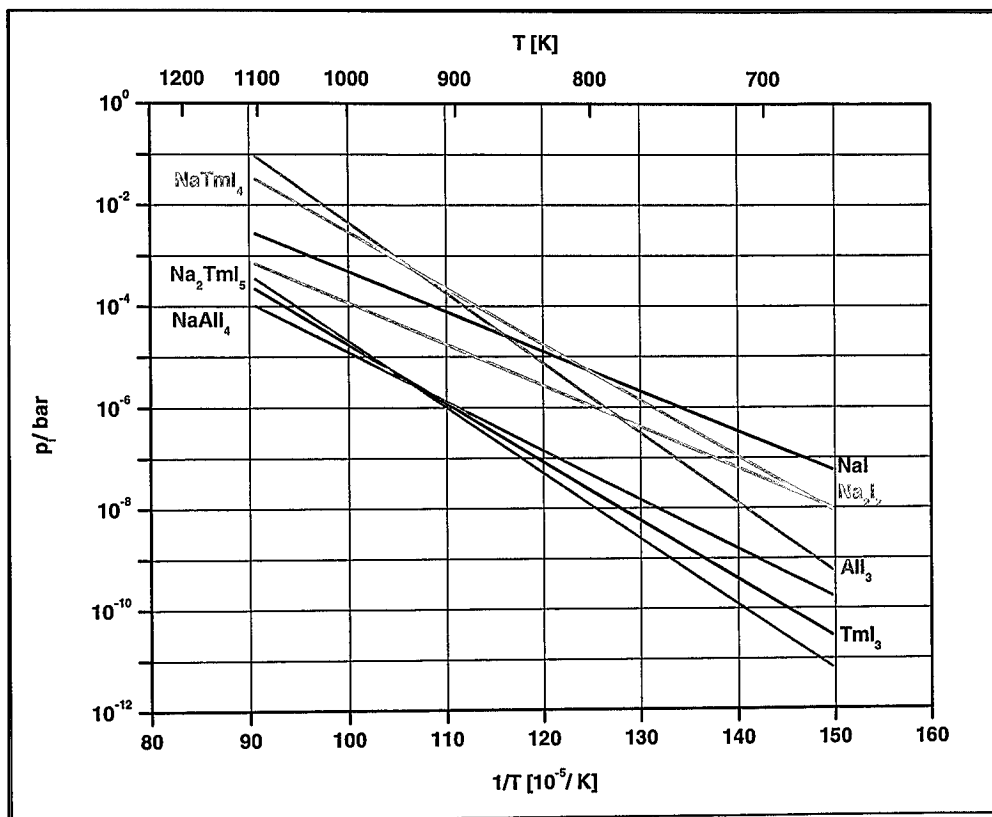


Abbildung 4.22: Gleichgewichtsdampfdrücke über der Mischung
NaI/ TmI₃/ Al₂O₃

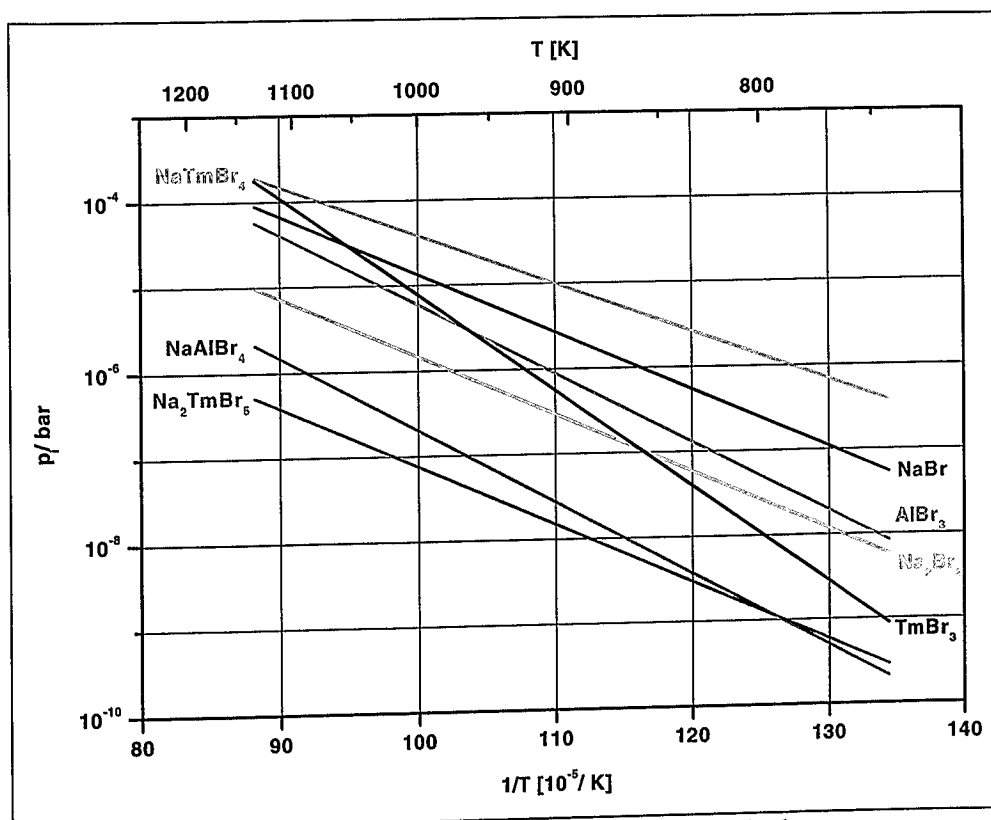


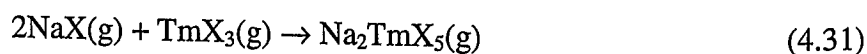
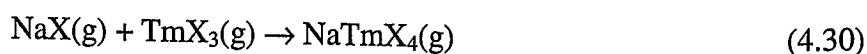
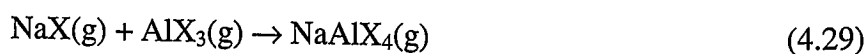
Abbildung 4.23: Gleichgewichtsdampfdrücke über der Mischung
NaBr/ TmBr₃/ Al₂O₃

In Abbildung 4.22 sind die Partialdrücke der neutralen Spezies über der Mischung aus NaI/ TmI₃ und Al₂O₃ aufgeführt. Hierbei sind die Arrheniusgeraden für alle von uns ausgewerteten Messungen dargestellt, wobei alle Messungen auf den Partialdruck von NaX normiert wurden. Abbildung 4.23 zeigt die Arrheniusgeraden zu der Mischung aus NaBr/ TmBr₃ und Al₂O₃. In Tabelle 4.27 sind die entsprechenden Koeffizienten der Arrheniusgleichungen angegeben. Die ermittelten Partialdruckdaten der einzelnen von uns durchgeführten Messungen sind den Tabellen in Anhang D zu entnehmen.

Tabelle 4.27: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Partialdrücke über den Mischungen NaX/ TmX₃/ Al₂O₃ (X= Br,I)

	$\log(p_i / \text{bar}) = A \frac{1}{T} + B$			
	I		Br	
	A	B	A	B
NaX	-7910	4,594	-6950	2,074
Na ₂ X ₂	-8180	4,249	-6970	1,134
AlX ₃	-13870	11,516	-8290	3,062
TmX ₃	-11630	6,876	-11460	6,353
NaAlX ₄	-9750	4,842	-8650	1,950
NaTmX ₄	-11090	8,555	-5820	1,403
Na ₂ TmX ₅	-13060	8,366	-7020	-0,106

Im Rahmen der von uns durchgeführten Messungen wurden thermodynamische Funktionen der folgenden Komplexbildungsreaktionen bestimmt:



Die Temperaturabhängigkeiten der von uns bestimmten K_p-Funktionen sind für das System NaI – TmI₃ / Al₂O₃ in Abbildung 4.24 und für das System NaBr – TmBr₃ / Al₂O₃ in Abbildung 4.25 dargestellt. Hier sind ebenfalls die an die Ergebnisse der Einzelmessungen angepaßten Gleichungen dargestellt. Es sind die Ergebnisse aller Messungen angeführt.

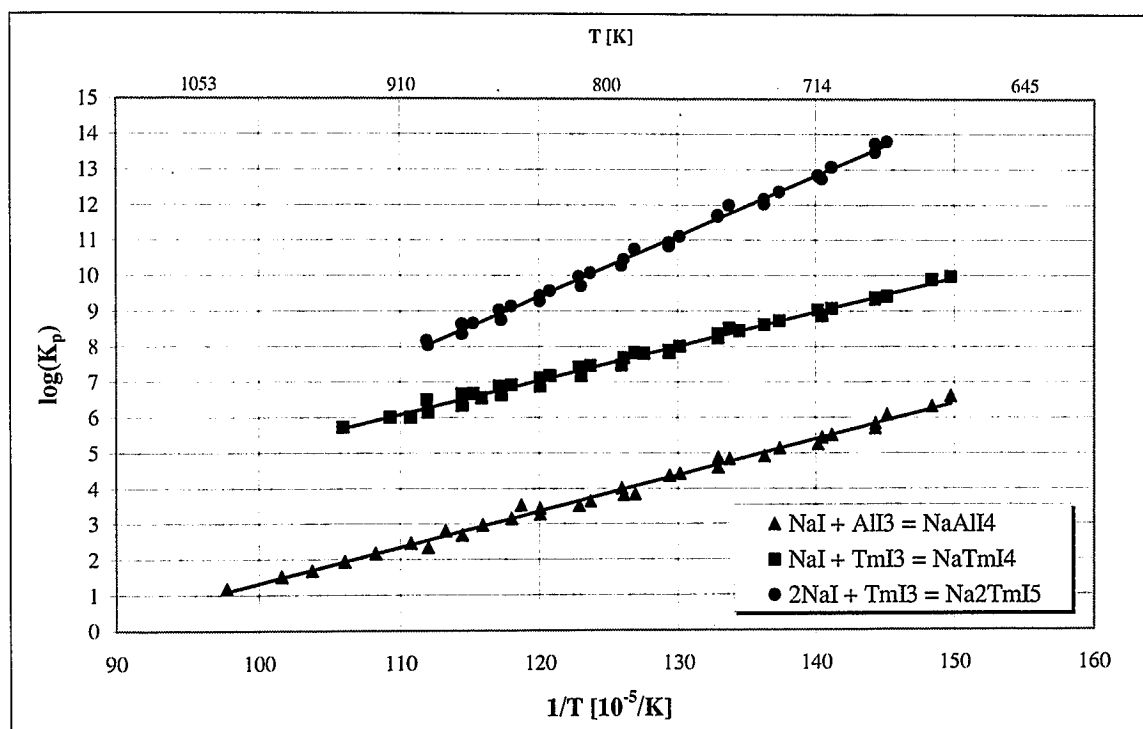


Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für Iodid-Komplexbildungs-Reaktionen

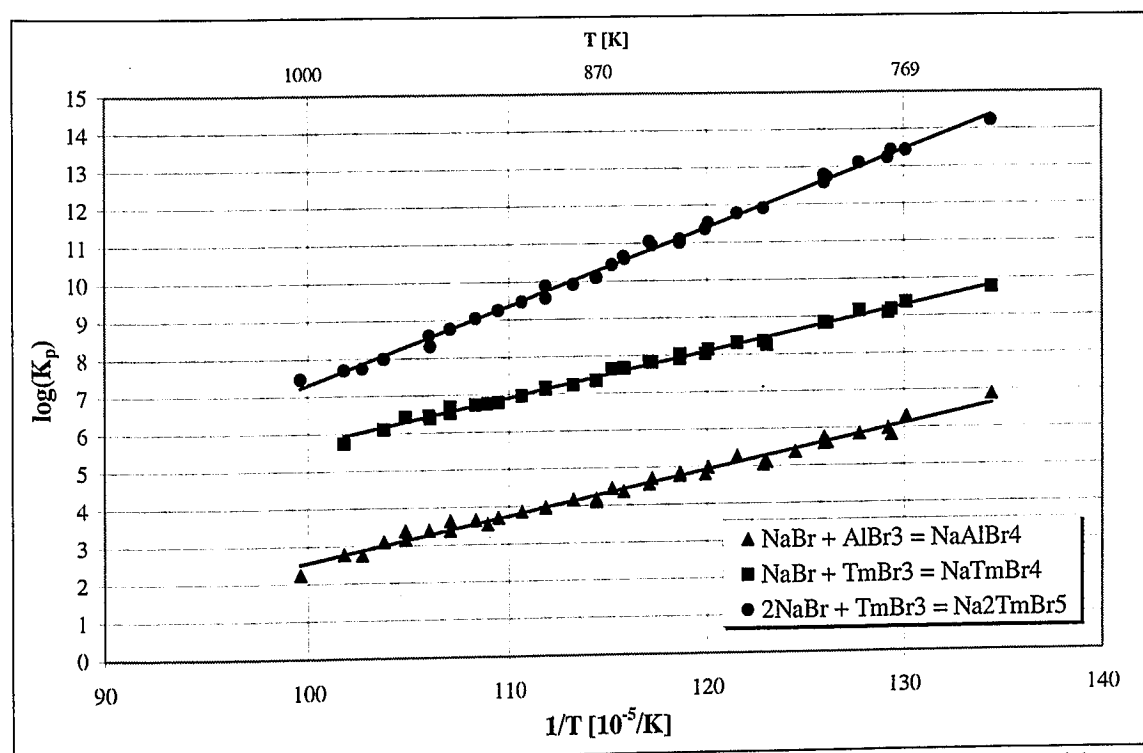


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für Bromid-Komplexbildungs-Reaktionen

Die Werte der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Reaktionsenthalpien nach den Methoden des 2.- und 3. Hauptsatzes der Thermodynamik sind für die Iodkomplexe in Tabelle 4.28 und für die Bromkomplexe in Tabelle 4.29 aufgelistet. Die für die Methode des 3. Hauptsatzes benötigten thermodynamischen Funktionen wurden der Philips-Datenbank entnommen. In Anhang D sind die entsprechenden Werte aller im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Einzelmessungen zusammengefaßt. Das sind die K_p -Funktionen, der Temperaturbereich der Messungen, die K_p -Werte bei der mittleren Meßtemperatur, sowie die Werte der Entropie bei T_m und 298 K. Für das Molekül Na_2TmX_5 ist nicht zu klären, welche Fragmentanteile aus dem NaTmI_4^+ Ion stammen. Diese Unsicherheit beeinflusst die Steigung der K_p -Funktion. Daher sind die entsprechenden Werte $K_p(T_m)$, ΔH_{298}^0 (3. HS.) und ΔS_{298}^0 in den Tabellen 4.28 und 4.29 eingeklammert.

Tabelle 4.28: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten der Iod-Komplexmessungen (Mittelwerte und Standardabweichungen aus 5 Messungen)

Reaktion	ΔT [K]	$\log k_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$k_p(T_m)$
		A	B		
I	668-1023	10210	-8,891	806	$5,98 \cdot 10^{+3}$
II	674-1064	-7890	5,270	815	$3,89 \cdot 10^{-05}$
III	668-944	9670	-4,553	787	$5,42 \cdot 10^{+07}$
IV	689-894	17030	-11,020	789	$(3,67 \cdot 10^{+10})$
V	668-1023	-12770	8,345	818	$5,41 \cdot 10^{-08}$
I $\text{NaI(g)} + \text{AlI}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaAlI}_4(\text{g})$ IV $2\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{TmI}_5(\text{g})$ II $2\text{NaI(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{I}_2(\text{g})$ V $\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{TmI}_3$ III $\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaTmI}_4(\text{g})$					

Tabelle 4.28 Fortsetzung:

Reaktion	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3. HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2. HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2. HS
I	-195,5±5,1	58,3	-202,1±5,1	-160,6±4,5	-170,2±5,7	-183,2±5,7
II	151,1±3,4	-68,8	154,9±3,4	170,6±0,4	100,9±3,8	104,8±3,8
III	-185,2±5,5	116,5	-191,5±5,5	-222,6±1,3	-87,2±8,3	-93,5±8,3
IV	-326,1±9,7	159,6	-338,8±9,7	(-372,6±1,8)	(-211,0±13,3)	-236,3±13,3
V	244,5±8,0	-113,8	256,2±8,0	262,5±0,1	159,8±10,9	171,5±10,9

Tabelle 4.29: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten der Brom-Komplexmessungen (Mittelwerte und Standardabweichungen aus 4 Messungen)

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$k_p(T_m)$
		A	B		
I	744-1004	11838	-9,273	868	$2,31 \cdot 10^{+04}$
II	744-1064	-9630	6,414	885	$3,37 \cdot 10^{-05}$
III	744-983	11912	-6,199	864	$3,93 \cdot 10^{+07}$
IV	744-1004	20561	-13,259	866	$(3,04 \cdot 10^{+10})$
V	744-983	-13297	8,552	870	$1,87 \cdot 10^{-07}$

I $\text{NaBr(g)} + \text{AlBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaAlBr}_4\text{(g)}$ IV $2\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{TmBr}_5\text{(g)}$
 II $2\text{NaBr(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{Br}_2\text{(g)}$ V $\text{TmBr}_3\text{(s)} \rightarrow \text{TmBr}_3$
 III $\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaTmBr}_4\text{(g)}$

Tabelle 4.29 Fortsetzung:

Reaktion	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
I	-226,7±15,0	72,5±4,8	-234,1±15,0	-183,6±1,6	-177,6±17,0	-191,4±4,8
II	184,4±0,2	-75,7±3,2	188,7±0,2	188,0±0,02	122,8±0,2	127,1±3,2
III	-228,1±6,8	125,6±2,1	-235,4±6,8	-242,9±0,3	-118,7±7,6	-126,1±2,1
IV	-393,7±5,8	173,8±5,0	-408,5±5,8	(-409,5±0,09)	(-253,9±7,7)	-281,6±5,0
V	254,6±1,6	-112,1±2,6	267,4±1,6	269,4±0,7	163,8±2,2	176,5±2,6

4.1.4.3 Diskussion der eigenen Meßergebnisse

Bei den Werten in der Philips-Datenbank handelt es sich um abgeschätzte Werte, die aus Ähnlichkeitsbetrachtungen mit bekannten Komplexen hergeleitet wurden. Daher kann die Übereinstimmung zwischen den Werten des 2.- und 3.-Hauptstzes der Thermodynamik nicht erwartet werden. Die Übereinstimmungen der entsprechenden Werte für die bekannten Reaktionen



die sich bei den hier vorgestellten Messungen ebenfalls auswerten lassen, ist sehr viel besser, was für die Qualität der Messungen spricht. Für die an diesen Reaktionen beteiligten gasförmigen Spezies liegen zuverlässige thermodynamische Funktionen vor.

Die Ionen AlX_3^+ sind ein direkter Beweis für den Ablauf von Korrosionsreaktionen zwischen der Salzschnmelze und dem PCA aus dem die Brennergefäßwand in der Lampe besteht. Neben den bisher in der Literatur unbekannten gasförmigen Komplexen $NaAlI_4$ und $NaAlBr_4$ konnten die ebenfalls bisher nicht nachgewiesenen Spezies $NaTmI_4$, sowie $NaTmBr_4$, Na_2TmBr_5 und Na_2TmI_5 identifiziert werden.

Die untersuchten Heterokomplexe sind für die Lichtemission in Metallhalogenidlampen von großer Bedeutung, da sie eine Erhöhung der Natriumkonzentration in der Entladungszone hervorrufen bei gleichzeitiger Verringerung der Farbtemperatur. Die Erhöhung der Natriumkonzentration beruht auf dem chemischen Transport der Natriumspezies durch Bildung der Heterokomplexe [4.52]. Mit Hilfe der von uns erstmals experimentell bestimmten thermodynamischen Daten der untersuchten Heterokomplexe $NaAlI_4$, $NaTmI_4$, $NaAlBr_4$, und $NaTmBr_4$ konnten computergestützte Modellrechnungen vorgenommen werden. Hiermit ist es möglich, die in einer PCA-Lampe ablaufenden Vorgänge rechnerisch zu simulieren. In den Abbildungen 4.26 und 4.27 sind die Ergebnisse dieser Modellrechnungen unter Anwendung der hier bestimmten Daten für das System $NaI/TmI_3/Al_2O_3$ und für das System $NaBr/TmBr_3/Al_2O_3$ dargestellt.

Der auf der Abzisse dargestellte Temperaturbereich repräsentiert die bei PCA Lampen der verschiedenen Leistungen üblicherweise gemessenen Wandtemperaturen. Die Berechnungen wurden für eine equimolare Mischung der eingesetzten Salze durchgeführt. Für die NaX Molmengen ($X = I, Br$) wurden ebenfalls lampenrelevante Werte angenommen.

Deutlich zu erkennen ist, daß die Spezies mit dem höchsten Dampfdruck das Korrosionsprodukt AlX_3 ist. Man sieht, daß die Natrium-Thulium-Heterokomplexe sowohl als Brom als auch als Iod-Komplex zu einer starken Verstärkung beitragen. Der Dampfdruck dieser Spezies übersteigt den der Spezies NaX um den Faktor 10. Im Gegensatz hierzu ist der Beitrag der Aluminium-Heterokomplexe $NaAlI_4$ und $NaAlBr_4$ für die Erhöhung der Na-Konzentration vernachlässigbar. Die geringe Verstärkung durch die Natrium-Aluminium-Heterokomplexe ist durch die geringe Stabilität von $NaAlI_4(g)$ und $NaAlBr_4(g)$ im Vergleich zu $NaTmI_4(g)$ und $NaTmBr_4(g)$ zu begründen.

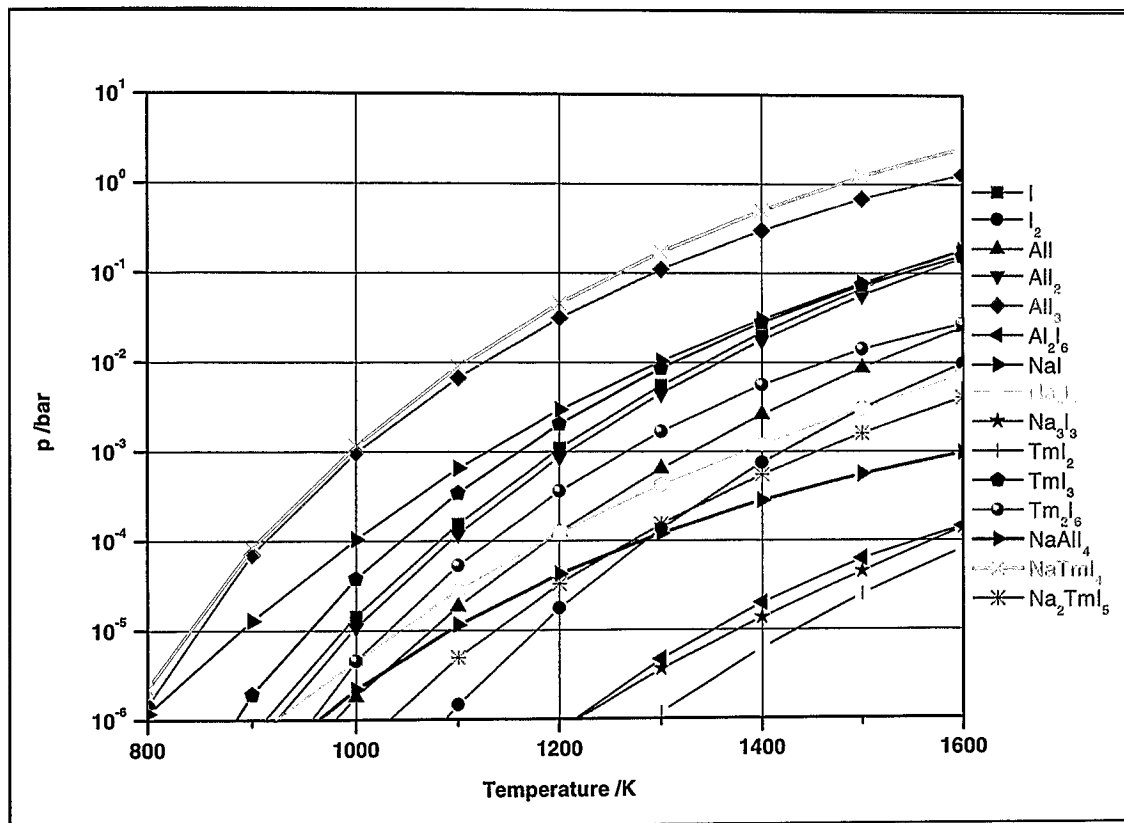


Abbildung 4.26: Computergestützte Modellrechnung der Gasphasenzusammensetzung in einer 35W CDM-Lampe über einer equimolaren NaI/ TmI₃ Mischung

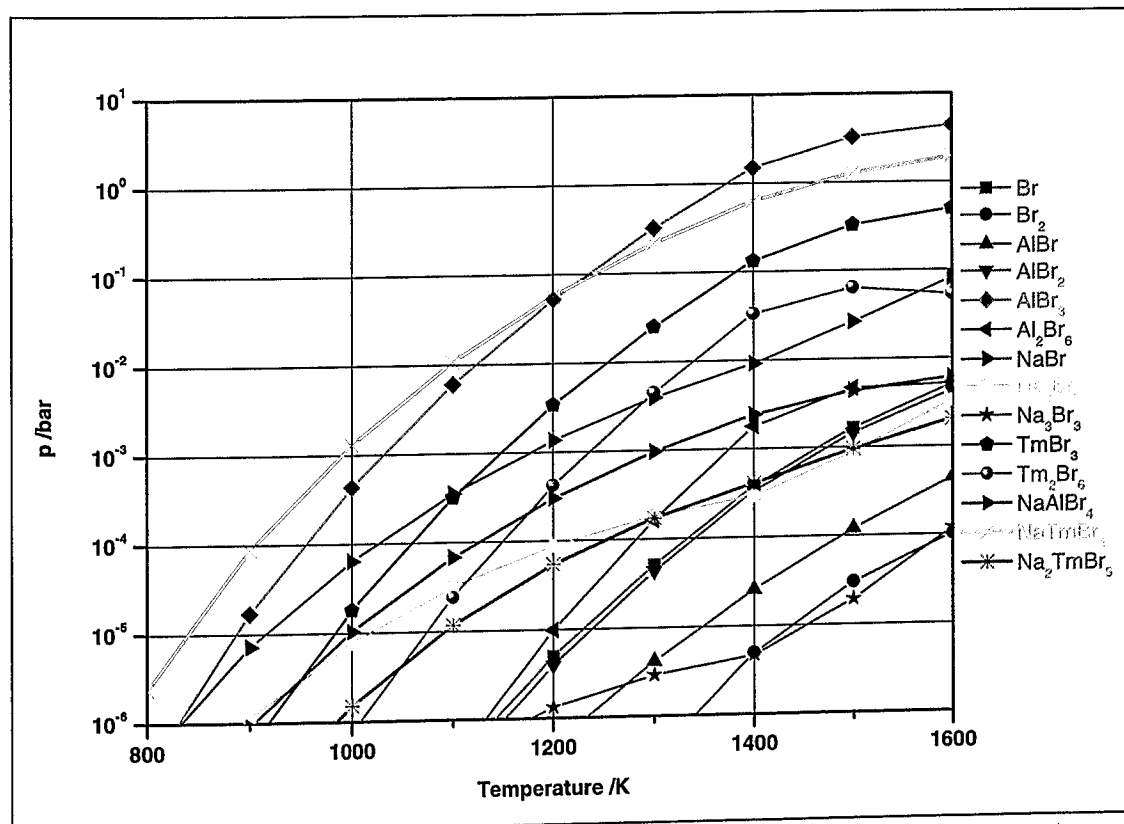


Abbildung 4.27: Computergestützte Modellrechnung der Gasphasenzusammensetzung in einer 35W CDM-Lampe über einer equimolaren NaBr/ TmBr₃ Mischung

4.2 Korrosionsuntersuchungen an PCA-Gefäßen

4.2.1 Das Phänomen der Wandkorrosion einer PCA-Lampe

Die allgemeine Problematik der bei Metallhalogenidlampen auftretenden Wandkorrosion wurde in Kapitel 1.1 beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die Mechanismen der angesprochenen Korrosionserscheinungen zu durchleuchten. Hierzu wurden zunächst Untersuchungen an handelsüblichen 35 W CDM-Lampen (Firma Philips, Eindhoven) durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen ist eine qualitative Darstellung der erwarteten Korrosionserscheinungen des PCA-Brennergefäßes in Lampen, die für 9000 Stunden einem Dauerbetrieb unterzogen wurden. Die Lebenserwartung einer solchen Lampe beträgt zwischen 12000 und 14000 Stunden. Die von uns untersuchten Lampen waren noch betriebsbereit.

Zunächst wurde der PCA-Brenner aus dem aus Quarzglas bestehenden Schutzglas herauspräpariert, so daß der vollständig verschlossene Brenner mit seinen Elektrodendurchführungen vorlag. Dieser wurde danach ohne eine weitere Vorbehandlung in Kunstharz eingebettet. Die Probe wurde dann zunächst bis zu ihrer Achse abgeschliffen, so daß nur noch eine Halbschale des zylinderförmigen Lampenbrenners im eingebetteten Kunstharz vorlag. Der durch das Aufschleifen der Probe entstandene Hohlraum wurde ebenfalls mit Kunstharz ausgegossen. Die erstarrte Salzschnmelze wurde während des Schleifens durch das Kühlwasser der Maschine ausgewaschen. Zuletzt wurde die Probe mit Hilfe von Diamantpaste poliert. Zur Beschreibung des genauen Vorgehens während der Probenpräparation sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [4.53].

Abbildung 4.28 zeigt den Querschliff eines 35 W CDM Brenners aus polykristallinem Aluminiumoxid im fabrikneuen Zustand. Die Brenndauer betrug 2 h. Dies erfolgte zum Funktionstest der Lampe. Zu erkennen ist der charakteristische rechteckige Querschnitt der Lampe und die Elektrodendurchführungen. Die Wolframelektroden selbst wurden während der Probenpräparation entfernt. In Abbildung 4.29 ist der Querschliff eines Brenners des gleichen Typs nach einer Brenndauer von 9000 h abgebildet, wobei die Abbildung die Brennposition des Lampenbrenners wiedergibt. Als weißes Rechteck ist der Querschnitt eingezeichnet, den die Lampe im Ursprungszustand hatte.

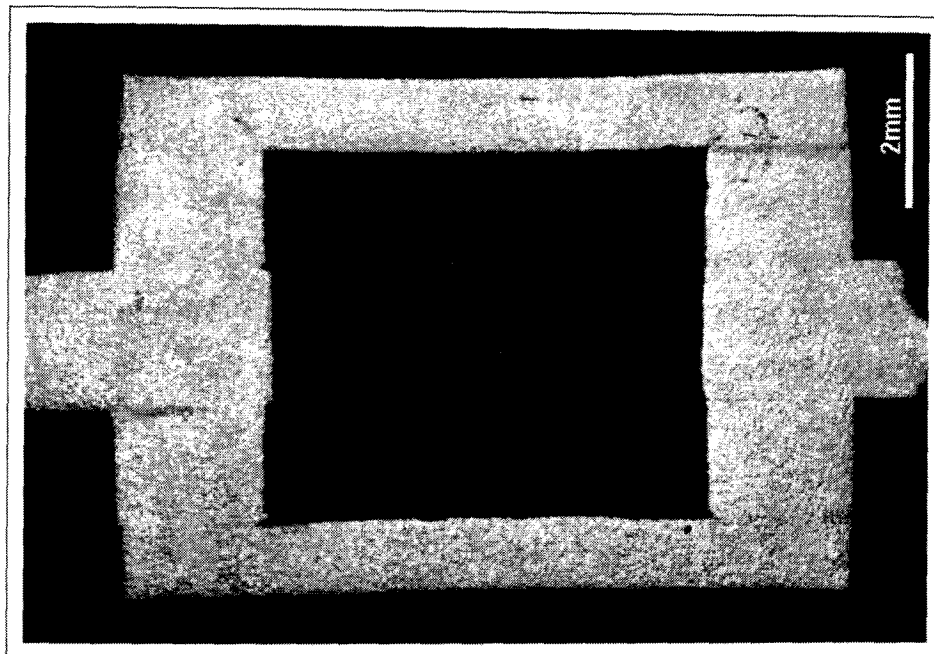


Abbildung 4.28: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA in fabrikanneuem Zustand

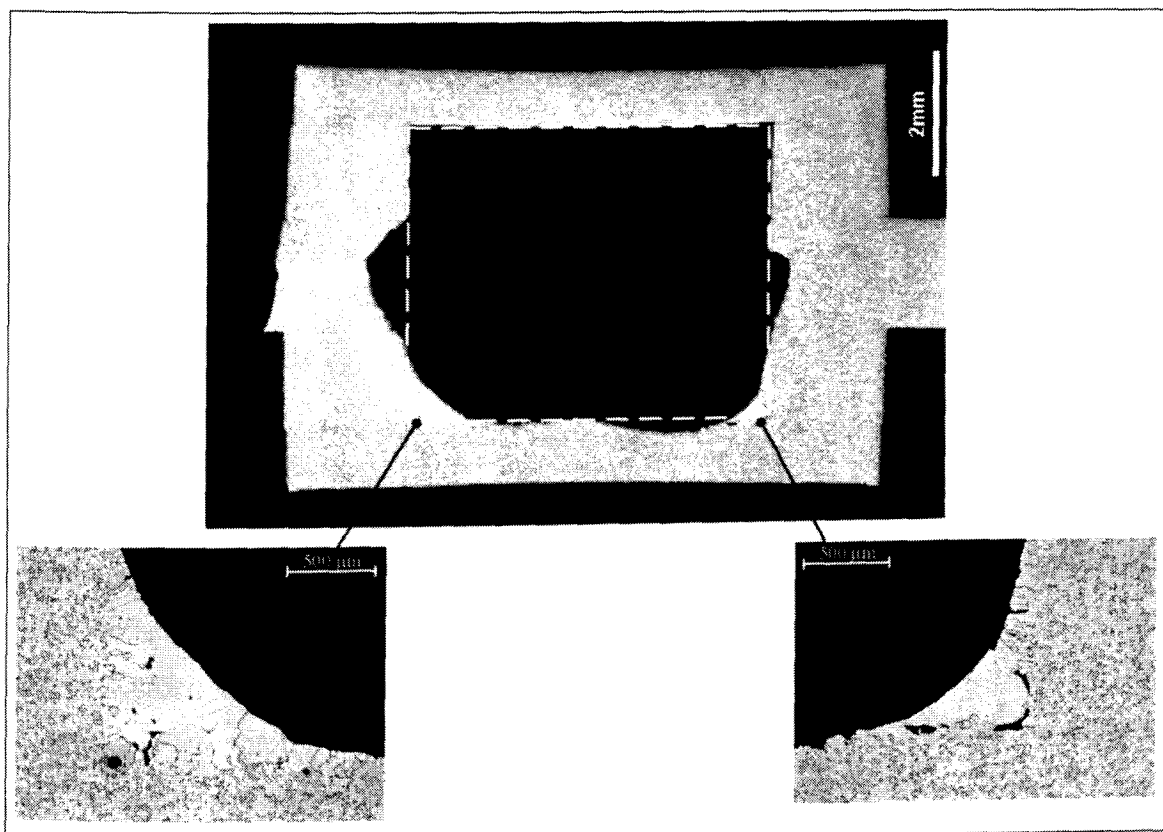


Abbildung 4.29: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA nach einer Brenndauer von 9000h – horizontale Brennposition -

Deutlich zu erkennen sind Bereiche, in denen Wandmaterial abgelöst wurde und Stellen, an denen das PCA neu aufgewachsen ist (siehe Detaildarstellung in Bild 4.29). Die Bereiche an den Elektrodendurchführungen weisen ebenfalls starke Spuren eines Korrosionsangriffes auf.

Energiedispersive Röntgenuntersuchungen (EDX), die an den Proben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes des Typs Leo Gemini 1530 durchgeführt wurden, belegen, daß es sich bei den aufgewachsenen Bereichen um reines Al_2O_3 handelt. Es konnten keine Spuren anderer Elemente nachgewiesen werden.

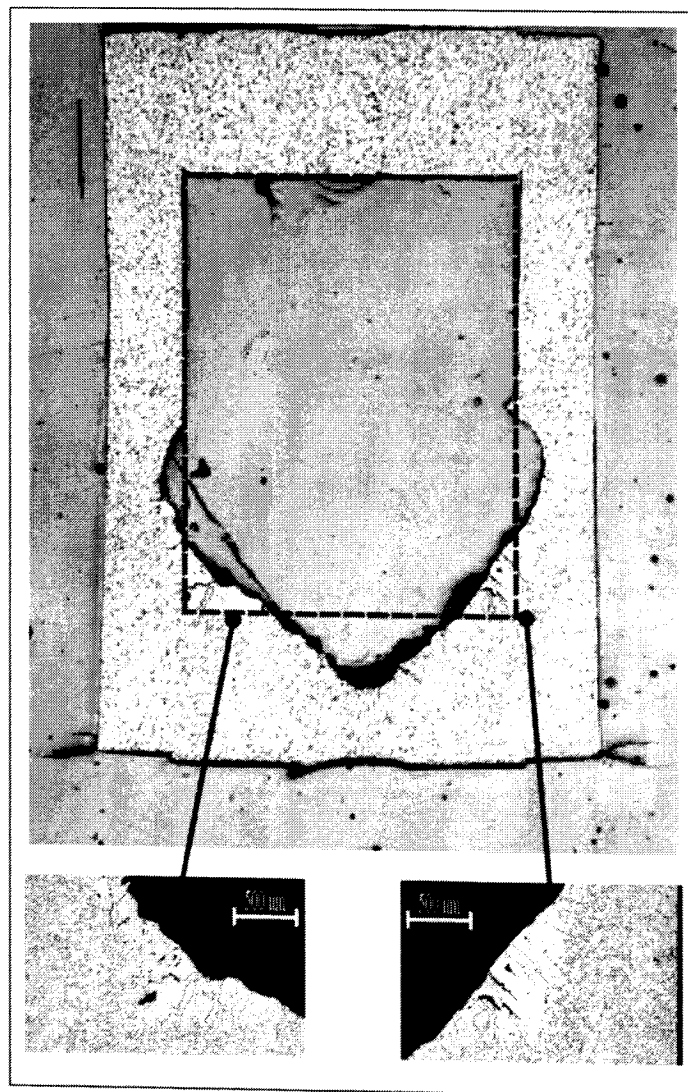


Abbildung 4.30: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA nach einer Brenndauer von 9000h – vertikale Brennposition -

Zur Erklärung des beobachteten Transports des PCA kann die Vermutung angestellt werden, daß es sich hierbei um Reaktionen handelt, die nur in der flüssigen Phase der Salzschnmelze ablaufen. Die eindosierte Salzmasse einer 35 W CDM-Lampe beträgt 8 mg. Die oben beschriebenen Untersuchungen wurden an PCA-Brennern vorgenommen, die in einer horizontalen Brennposition betrieben wurden. Ähnliche Erscheinungen lassen sich auch an Lampen beobachten, die in einer vertikalen Brennposition (bottom up) betrieben wurden. Abbildung 4.30 zeigt den Querschliff eines solchen Brenners. Auch hierbei ist der ursprüngliche Querschnitt als gestricheltes Rechteck eingezeichnet. In Bild 4.30 ist zu erkennen, daß auch in solchen Bereichen PCA aufgewachsen ist, die im fabrikneuen Zustand innerhalb der ursprünglichen Gefäßwand lagen. Das bedeutet, daß hier im Verlauf des Betriebes der Lampe zunächst Al_2O_3 abtransportiert wurde. Dadurch hat sich die Geometrie des Brenners so verändert, daß im weiteren Verlauf des Betriebs der Lampe an diesen Stellen dann ein Aufwachsen der transportierten Spezies stattgefunden hat.

4.2.2 Auslagerungsexperimente

Die in einer Metallhalogenid Entladungslampe ablaufenden Vorgänge sind sehr komplex. Auch die Einsatzbedingungen einer Lampe, wie beispielsweise die Temperaturverteilung oder Konvektion durch das entstehende Plasma während des Betriebs sind teilweise stark unterschiedlich. Über die in Metallhalogenidlampen auftretenden Segregationseffekte aufgrund der Konvektion, die durch den Lichtbogen hervorgerufen wird, berichtet Fischer [4.52]. Um zu einem grundlegenden Verständnis der in einer Metallhalogenidlampe mit PCA-Brenner ablaufenden Prozesse zu gelangen, ist es sinnvoll, die verschiedenen auftretenden Phänomene einzeln zu betrachten und sie daher zu isolieren. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit Auslagerungsversuche geplant und durchgeführt. Hierbei wurden unterschiedliche Salzmischungen unter definierten Bedingungen in eigens für diesen Zweck angefertigten PCA-Gefäßen ausgelagert. Zum einen wurden Auslagerungsversuche in einer isothermen Umgebung von 1200 °C, zum anderen unter Einwirkung eines Temperaturgradienten, der linear zwischen den Temperaturen 1175 °C und 1325 °C verlief, durchgeführt. Diese Temperaturen entsprechen den an den jeweiligen

Rohrenden gemessenen Werten. Da PCA bei hohen Temperaturen durchlässig für Sauerstoff ist, wurden die Öfen mit gasdichten Arbeitsrohren und Flanschen versehen und die Ampullen während der Auslagerung mit Argon umspült. Zur Durchführung der Auslagerungsversuche wurden für die beiden unterschiedlichen Bedingungen verschiedene Auslagerungsgefäße aus polykristallinem Aluminiumoxid eingesetzt. Die entsprechenden Ampullen sind in Abbildung 4.31 skizziert.

Für die Durchführung der isothermen Experimente wurde ein Rohrofen der Firma Heraeus, Hanau, eingesetzt. Zur Durchführung der Versuche mit Temperaturgradienten wurde nach unseren Vorgaben von der Firma Agni, Aachen, ein Ofen gebaut, der einen linearen Verlauf des Temperaturgradienten auf einer Strecke von 250 mm (gleich mit der Probenlänge) gewährleistet. Der von uns nachgemessene Verlauf des Temperaturgradienten ist in Abbildung 4.32 dargestellt.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Auslagerungsexperimente wurden Auslagerungstemperaturen von 1200 °C bei den isothermen Experimenten, von 1175 °C – 1325 °C bei der Auslagerung im Temperaturgradienten, sowie Auslagerungszeiten von 1000 Stunden eingestellt.

Im Anschluß an die Auslagerungen wurden die Proben geöffnet und die erstarrte Salzschnmelze mittels chemischer Analyse auf ihre Inhaltsstoffe untersucht.

Die PCA-Ampullen wurden 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 besonders hohes Auflösungsvermögen (bis zu wenigen Nanometern).

Die für die Auslagerungsexperimente gewählten Einwaagezusammensetzungen sind in Tabelle 4.30 für die isothermen Experimente und in Tabelle 4.31 für die Gradientenexperimente zusammengefaßt.

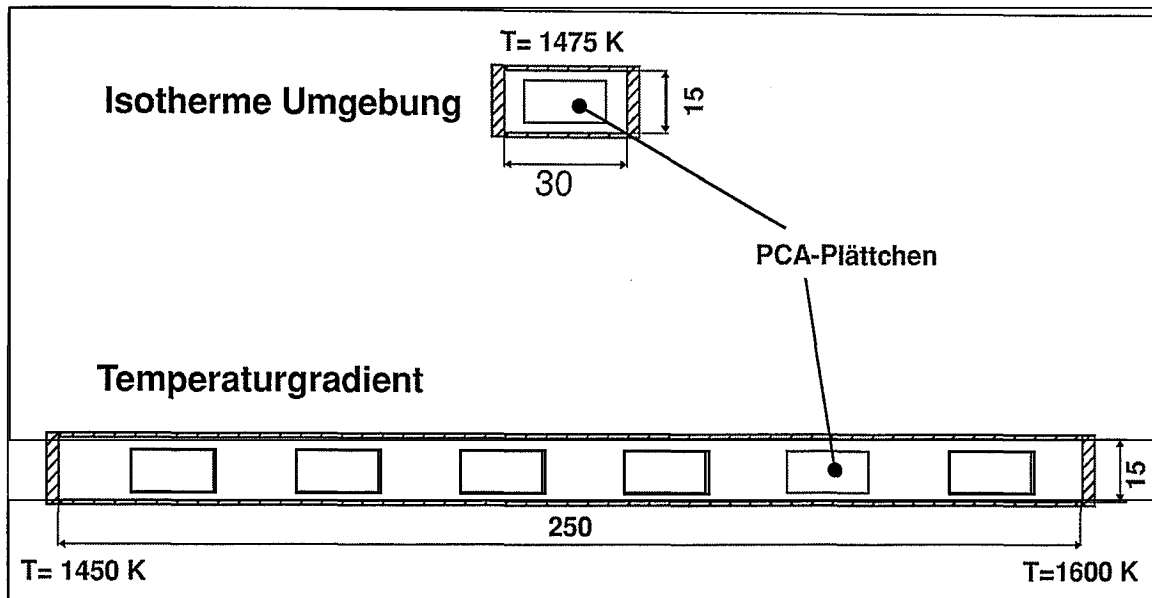


Abbildung 4.31: Ampullen für die Auslagerungsexperimente in isothermer Umgebung und im Temperaturgradienten

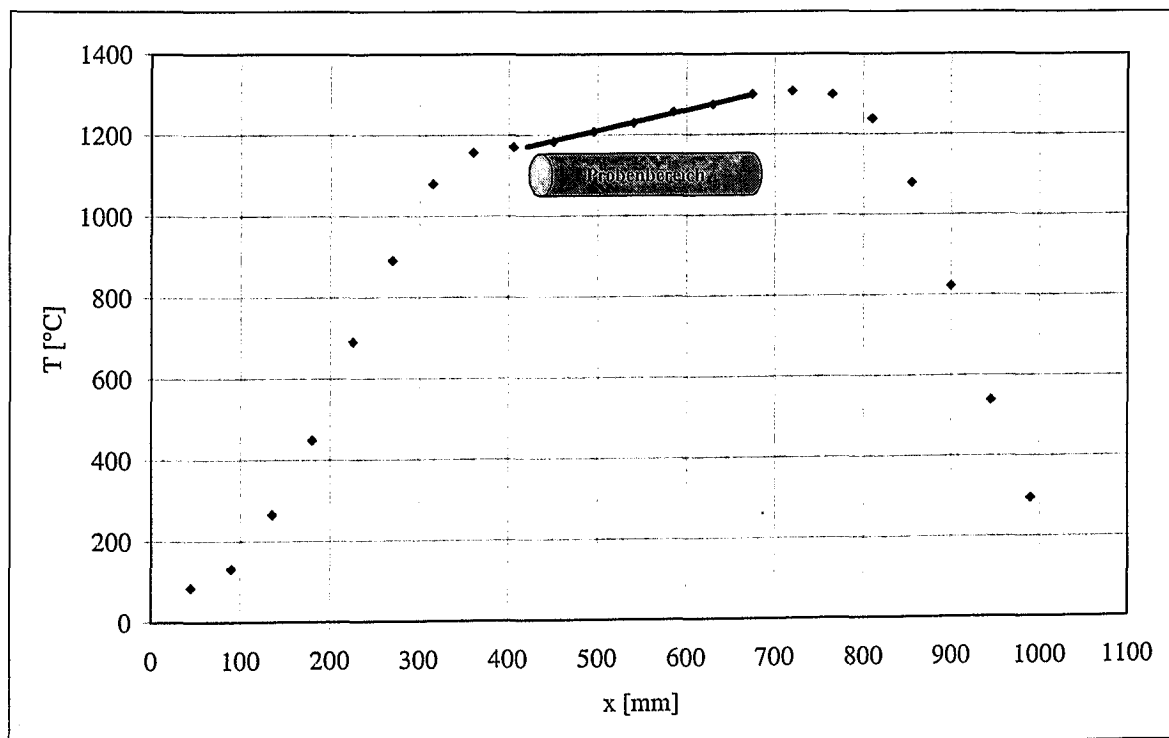


Abbildung 4.32: Temperaturverlauf im Gradientenofen

Tabelle 4.30: Einwaagezusammensetzungen für die Auslagerungsexperimente unter isothermen Bedingungen

Nr.	Einwaage [mg]	
	NaI	DyI ₃
1	50	181
2	52,9	5,1
3	100	
4		50
5	1,2	1,2

Tabelle 4.31: Einwaagezusammensetzungen für die Auslagerungsexperimente unter Einwirkung eines Temperaturgradienten

Nr.	Einwaage [mg]	
	NaI	DyI ₃
6	50	150
7	200	

4.2.2.1 Ergebnisse und Diskussion der eigenen Meßergebnisse

In Abbildung 4.33 sind die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung nach der Auslagerung von Probe 1 dargestellt. Die Untersuchungen wurden im Anschluß an chemische Analysen durchgeführt, bei denen die erstarrte Salzschnmelze vollständig ausgewaschen wurde. Schematisch ist dargestellt, an welchen Stellen der Ampulle die Bilder erstellt wurden. Auf der vom Betrachter aus rechten Seite der Probe (Teil B) sind deutliche Spuren eines Korrosionsangriffes zu erkennen: Die Körner des Aluminiumoxids sind stark angegriffen. Der Angriff erfolgte anisotrop. In dem unteren Bild erkennt man, daß einzelne Stege aus PCA mit einem mittleren Abstand von etwa 100 nm zunächst stehen bleiben, bevor auch diese aufgelöst werden.

Je weiter man auf die vom Betrachter aus linke Seite der Probe schaut, desto stärker erkennt man die Ablagerungen von Al₂O₃. Diese Ablagerungen weisen eine unregelmäßige Struktur auf und legen sich auf die PCA-Körner. Diese Körner im Ursprungszustand sind in der Detailaufnahme (links unten) zu erkennen. Die darauf aufgewachsene amorphe PCA-Struktur sieht man im Bild links oben.

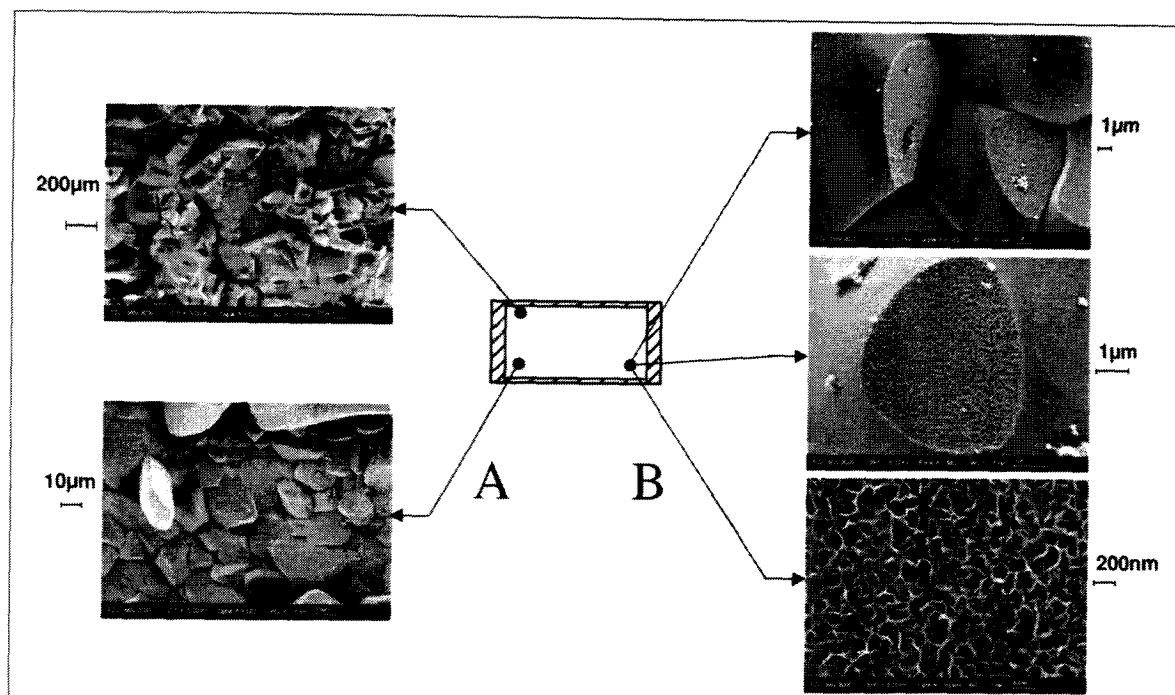


Abbildung 4.33: REM-Untersuchung der Probe 1 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)

Mit Hilfe von energiedispersiven Röntgenanalysen (EDX) konnte nachgewiesen werden, daß es sich um reines Al_2O_3 handelt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß es sich hier um einen chemischen Transport im Schäfer'schen Sinn handelt, der im Normalfall unter Einwirkung eines Temperaturgradienten zu beobachten ist. Dieses Phänomen, daß bei dem isothermen Experiment dennoch ein Transport beobachtet wurde, kann wie folgt erklärt werden: Da PCA bei hohen Temperaturen ($> 900\text{ °C}$) eine Diffusion von Sauerstoff ermöglicht, werden die hier beschriebenen Transportexperimente unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Ampullen werden in ein gasdicht abgeschlossenes Arbeitsrohr eingebracht. Es wird ein leichter Argonüberdruck von etwa 0,1 bar aufgebracht. Um die Verluste auszugleichen, ist an einem Ende des 1200 mm langen Arbeitsrohres eine Gaszuführung angebracht und an das andere Ende eine Gasaustrittsöffnung mit Rückdiffusionssperre. Der Argonstrom während der Auslagerung beträgt etwa 50 ml/h. Der geringe Strom des Edelgases reicht aus, um in der PCA-Probe einen Temperaturgradienten von 15 K zwischen den beiden Seitenwänden zu erzeugen. Dies bestätigen Messungen mit einem Thermoelement und Rechnungen zum Wärmeübergang. Die geringen Temperaturunterschiede reichen aus, einen chemischen Transport in den Gefäßen zu ermöglichen. Die „kalte“ Seite liegt in Abbildung 4.33 auf der

linken Seite (Bereich A), so daß deutlich wird, daß der beobachtete chemische Transport des Al_2O_3 von der heißen Zone zur kalten Zone verläuft.

In Tabelle 4.32 sind die Ergebnisse der chemischen Elementanalyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 1 dargestellt. Ergänzend sind die Werte für die Elementeinwaage angegeben.

Tabelle 4.32: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 1 und zugehörige Elementeinwaage

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	7667	54000	169333		
A	695	3956	15600	63	4,1
B	56	295	1600	71	38
C	9	8	<100	4	-

Hierbei ist zu erkennen, daß sich der wesentliche Teil der Salzschnmelze während der Auslagerung auf der kalten Seite niederschlägt (Bereich A). Mit Bereich C ist der in der Skizze nicht eingezeichnete Einfüllstutzen bezeichnet, der sich bei allen untersuchten Proben während der Auslagerung auf der kalten Seite befand. Dieser Einfüllstutzen ist notwendig, um das PCA-Gefäß nach dem Sintern mit den Salzen befüllen zu können. Er wird mit einem Schmelzglas, bestehend aus Na, Dy, Si und O verschlossen. Dieses Schmelzglas wird auch in den kommerziell erhältlichen PCA-Lampen verwendet. Bis zu einer Temperatur von ca 900 °C ist es über die gesamte Lebensdauer einer Lampe gasdicht. In dem hier vorliegenden Fall wird das Schmelzglas über 1000 h einer wesentlich höheren Temperatur von 1200 °C ausgesetzt. Hierdurch läßt sich der Verlust des Salzes im Verhältnis zur eindosierten Menge erklären. Den Ergebnissen der chemischen Analyse ist zu entnehmen, daß nennenswerte Mengen an Aluminium in der Salzschnmelze gelöst werden. Dies läßt sich mit den oben beschriebenen Beobachtungen korrelieren.

Abbildung 4.34 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Probe 2.

Die Einwaage dieser Probe weist einen erheblichen DyI_3 -Unterschuß auf ($x(\text{DyI}_3) = 2,6$ mol%). Deutlich zu erkennen ist hier, daß sich offensichtlich kein chemischer Transport ausbildet. Lediglich die Bildung der Phase DyAlO_3 wird vereinzelt im heißen Bereich B beobachtet.

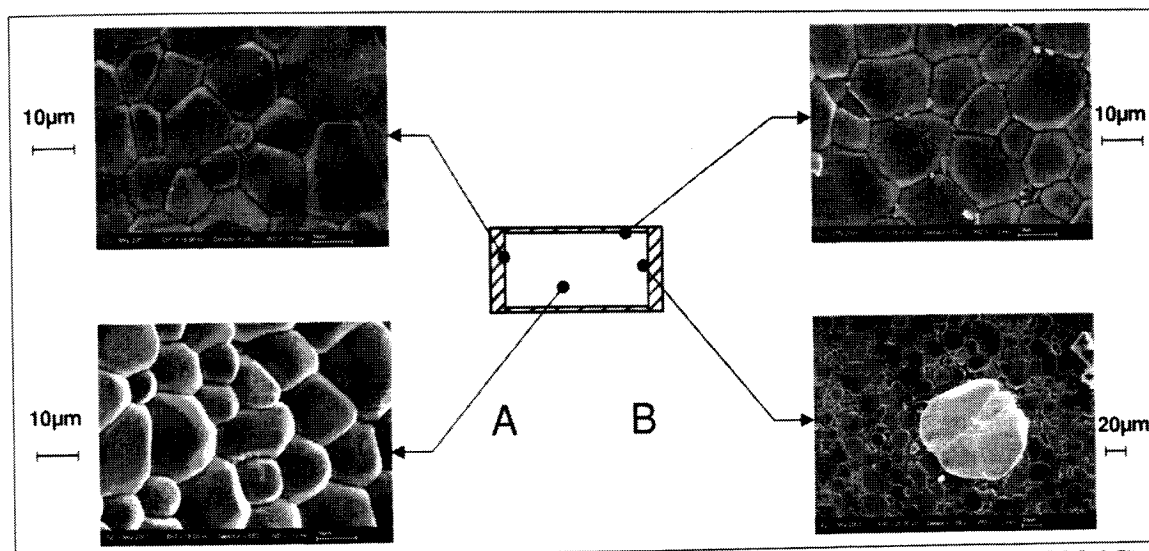


Abbildung 4.34: REM-Untersuchung der Probe 2 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)

Die Ergebnisse der chemischen Analyse (Tabelle 4.33) zeigen, daß geringe Mengen von Al in der Schmelze gelöst werden. Die Tatsache, daß durch die Analyse eine höhere Menge an Dysprosium resultiert als eingewogen wurde, läßt sich damit begründen, daß das Schmelzglas, welches Dysprosium enthält, bei diesem Versuch zwar gasdicht war, jedoch Dy-Bestandteile aus dem Schmelzglas verdampft sind.

Tabelle 4.33: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 2 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
	µg				
Einwaage	8111	1522	48367		
A	4895	1353	32060	110	1,8
B	2695	780	17780	105	3,1
C	<1	13,2	9	<1	-

Ähnlich der Probe 2 ist auch bei Probe 3 (siehe Abbildung 4.35) kein chemischer Transport zu beobachten. Der Salzinhalt dieser Ampulle bestand zu 100% aus NaI. Die in der Salzschnmelze gelöste Aluminiumkonzentration ist vernachlässigbar (vgl. Tabelle 4.34). Bei der Probe ist ebenfalls zu beobachten, daß Dysprosium aus dem Schmelzglas verdampft. Dieses setzt sich hier vornehmlich in dem relativ kalten Einfüllstutzen (Bereich C) wieder ab.

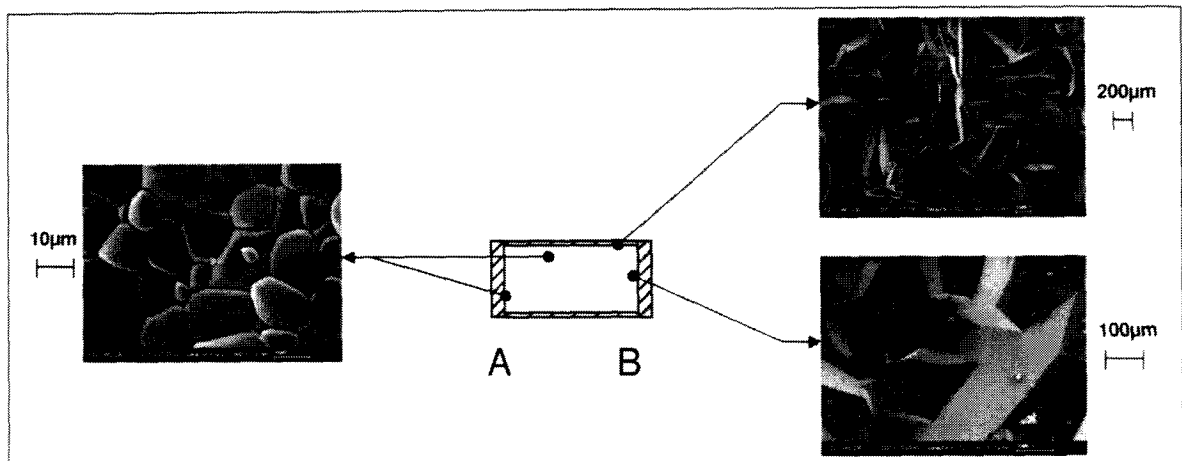


Abbildung 4.35: REM-Untersuchung der Probe 3 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)

Tabelle 4.34: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 3 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	15333	-	84667		
A	8360	1,7	47560	3,3	0,03
B	6490	1,7	35670	3,3	0,04
C	2,2	75	9,3	<1	-

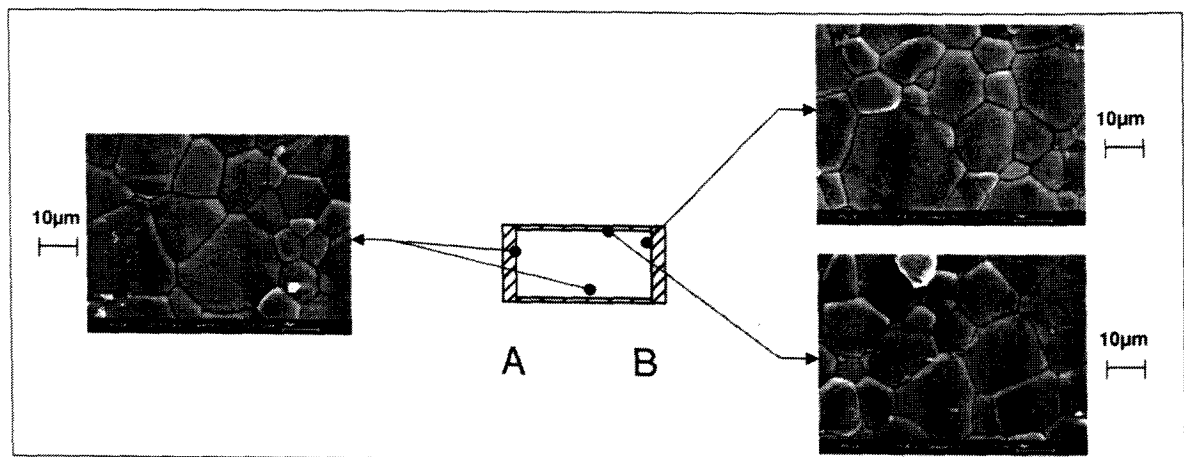


Abbildung 4.36: REM-Untersuchung der Probe 4 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)

Abbildung 4.36 zeigt die Ergebnisse der REM-Untersuchungen an einer PCA-Ampulle (Probe 4), die mit 100% DyI_3 befüllt wurde. Diese wurde ebenfalls für 1000 h bei einer Temperatur von 1200 °C ausgelagert. Es kann kein chemischer Transport und auch kein nennenswerter Korrosionsangriff nachgewiesen werden, was von den Ergebnissen der chemischen Analyse, die Tabelle 4.35 zu entnehmen sind, unterstrichen wird. Lediglich in den Korngrenzen finden sich kleine Mengen der Phase DyAlO_3 .

Tabelle 4.35: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 4 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	-	14917	35083		
A	4,9	9790	25900	<1	0,61
B	<1	2860	6703	<1	2,1
C	<1	2475	548,8	<1	-

In Abbildung 4.37 sind die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zu Probe 5 dargestellt, deren Einwaage aus einer Mischung zu 80 mol % NaI und 20 mol % DyI_3 besteht. Hierbei wurde die dosierte Menge so gewählt, daß während der Auslagerung die gesamte eingefüllte Salzmenge im dampfförmigen Zustand vorliegt.

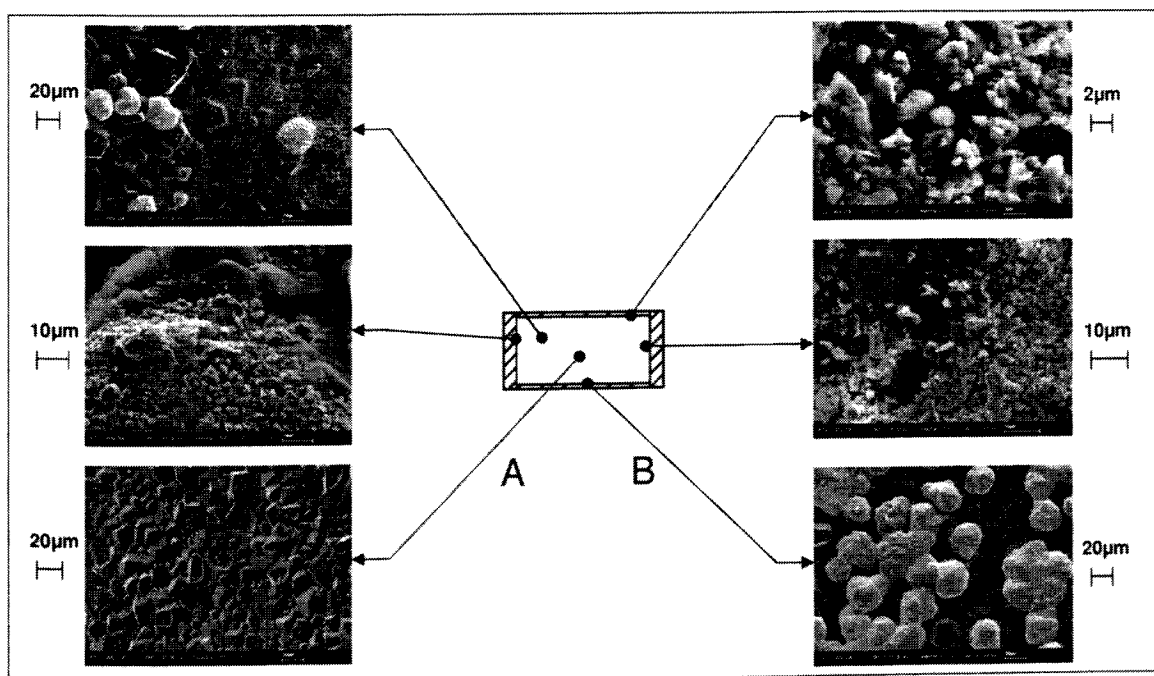


Abbildung 4.37: REM-Untersuchung der Probe 5 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)

Zu beobachten ist, daß sich im heißen Bereich B große Mengen einer Dy-reichen Phase bilden, welche als helle große Kristalle zu erkennen ist. Mit Hilfe von energiedispersiven Röntgenanalysen konnte die Zusammensetzung dieser Kristalle aufgeklärt werden. Es handelt sich hierbei um zweiphasige Reaktionsprodukte, die aus DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ bestehen. Weiter konnte bei dieser Probe eine Na-haltige Phase beobachtet werden, die auf den Abbildungen als kleine dunkle Körner zu erkennen ist. Aus apparativen Gründen

konnte die Zusammensetzung dieser Phase nicht bestimmt werden. Die von uns durchgeführten Modellrechnungen zum chemischen Transport (siehe Kapitel 4.2.3) zeigen, daß es sich hierbei möglicherweise um die Phase $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ handelt. Auf der Senkenseite der Probe finden sich die identifizierten Phasen in geringer Konzentration wieder.

Ein chemischer Transport von Aluminiumoxid ist bei dieser Probe nur in sehr geringem Ausmaß zu erkennen, was auch durch die Aluminiumkonzentrationen in der Salzschnmelze verdeutlicht wird. Tabelle 4.36 faßt die Ergebnisse der chemischen Analysen der Probe 5 zusammen.

Tabelle 4.36: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 5 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	184	358	1858		
A	57	192	1008	6,9	6,5
B	34	129	640	5,5	8,2
C	<1	75	9,8	<1	-

In Abbildung 4.38 sind die Ergebnisse der REM-Untersuchungen für die Probe 6 dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein Experiment, bei dem die Ampulle in einem Temperaturgradienten zwischen 1325 °C und 1175 °C für 1000 h ausgelagert wurde. Die eingefüllte Salzmenge bestand aus einer Mischung von 55 mol % NaI und 45 mol % DyI_3 . Deutlich sichtbar ist der starke Korrosionsangriff auf der heißen Seite (Bereich I). Hier wird das Al_2O_3 stark angegriffen und offensichtlich in der Gasphase möglicherweise als AlI_3 gelöst. Dies ist daraus ersichtlich, daß an dieser Stelle kein Bodenkörper, also keine Salzschnmelze vorliegt. EDX-Analysen bestätigen, daß sich mit dem Festkörper Al_2O_3 keine weiteren Phasen gebildet haben. Im mittleren Teil der Probe (Bereiche II, III, IV) findet weder ein Korrosionsangriff auf das PCA statt, noch sind Ablagerungen oder die Bildungen neuer Phasen nachweisbar. Im Senkenraum (Bereich V) der Ampulle kommt es zu einer zur Bildung Dy-reicher Mischphasen (helle Bereiche im Bild rechts). Die Zusammensetzung dieser Phasen ist die gleiche, wie bei Probe 5. Es handelt sich auch hier um die Phasen DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Zum anderen sind in diesem Bereich Al_2O_3 -Ablagerungen, zum Teil auf den neu gebildeten Dy-Aluminatphasen zu beobachten. Bei dieser Probe ist während der Auslagerung ein großer Teil des Salzes im Bereich des Einfüllstutzens kondensiert, was aus den Ergebnissen der chemischen Analysen, die in

Tabelle 4.37 zusammengefaßt sind, hervorgeht. Der Einfüllstutzen ist hier mit Bereich VI gekennzeichnet, wurde aber zur besseren Übersicht in die schematische Darstellung der Ampulle in der Abbildung 4.38 nicht eingezeichnet.

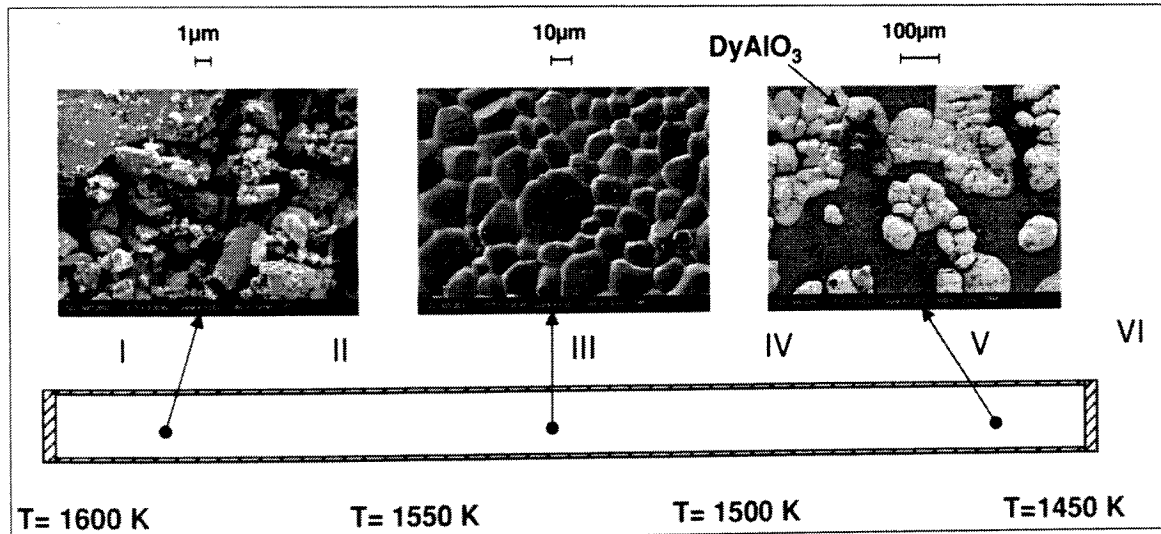


Abbildung 4.38: REM-Untersuchung der Probe 6 nach Auslagerung (1000h, Gradient von 1325°C – 1175°C))

Tabelle 4.37: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 6 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	7667	44751	147582		
I	0,9	<2	<100	24	95,8
II	0,5	<2	<100	87	99
III	0,3	<2	<100	389	99
IV	0,7	<2	<100	58	98
V	1983	3676	24100	205	6,5
VI	3280	5846	37800	4	0,08

Vergleicht man die Ergebnisse der unter Einwirkung des Temperaturgradienten ausgelagerten Probe 6 mit der unter isothermen Bedingungen ausgelagerten Probe 1, deren Einwaagen vergleichbar sind, so wird deutlich, daß der chemische Transport von Al₂O₃ sowie die Bildung von Korrosionsphasen wie DyAlO₃ und Dy₄Al₂O₉ sehr stark von den Temperaturbedingungen abhängig sind. Unter isothermen Bedingungen bzw. quasiisothermen Bedingungen (der tatsächliche Temperaturunterschied der beiden Gefäßenden beträgt bei den isothermen Experimenten 15 K) läßt sich die Korrosion und der chemische Transport nur mit Hilfe eines sehr hochauflösenden

Rasterelektronenmikroskopes nachweisen. Die Bildung der Korrosionsmischphasen kann jedoch im quasiisothermen Fall nicht nachgewiesen werden. Unter Einwirkung eines Temperaturgradienten von 150 K kann auf der Senkenseite, deren Temperatur niedriger ist als die quasiisothermen Temperaturen, mit geringer Auflösung die Bildung erheblicher Mengen der Phasen DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ nachgewiesen werden. Die Menge der entstandenen Phasen häuft sich an den Stellen, die während der Auslagerung mit Schmelze bedeckt waren. Auch die Ablagerung des PCA's auf der Senkenseite und der Abtransport von der Quellenseite sind bei Vorliegen eines Temperaturgradienten sehr viel stärker zu beobachten.

Abbildung 4.39 zeigt die Untersuchungsergebnisse einer Ampulle mit einer Füllung aus reinem NaI. Diese Ampulle wurde vor den REM-Untersuchungen für 1000 h in einem linearen Temperaturgradienten, der zwischen 1175 °C und 1325 °C verlief, ausgelagert.

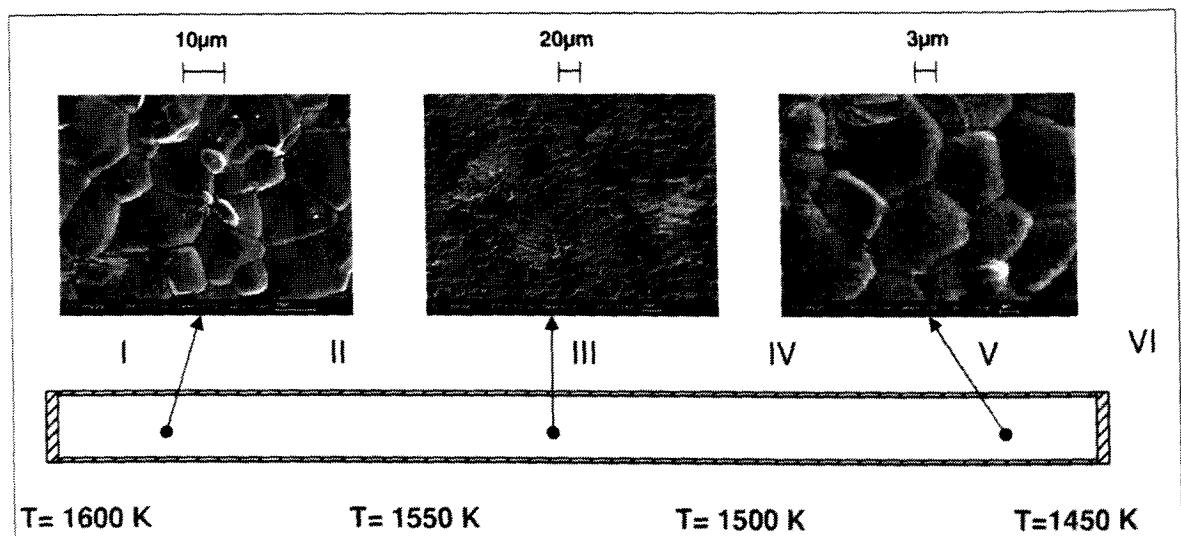


Abbildung 4.39: REM-Untersuchung der Probe 7 nach Auslagerung (1000h, Gradient von 1325°C – 1175°C))

Hierbei ist ähnlich wie bei der isotherm ausgelagerten Probe 4 kein chemischer Transport des Al_2O_3 zu erkennen. Auf der Senkenseite erkennt man schwach die Bildung einer weiteren Phase auf den Ursprungskörnern, deren Identifikation aufgrund der geringen Konzentration mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich war. Aufgrund der Ergebnisse der Modellrechnungen zum chemischen Transport (siehe Kapitel 4.2.3) handelt es sich hier möglicherweise um die Phase $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}(\text{s})$. In Tabelle 4.38 sind die zu dieser Probe gehörenden Ergebnisse der chemischen Untersuchung dargestellt.

Tabelle 4.38: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 7 und zugehörige Elementeinwaagen

Bereich	Na	Dy	I	Al	Al-Anteil im Salz mol %
Einwaage	30667		169333		
I	197	<0,5	64,1	9,6	3,98
II	148	<0,5	<3	9,6	5,2
III	125	<0,5	4,6	12,8	8
IV	273	<0,5	1202	8	2,4
V	3050	<0,5	18190	9,6	0,27
VI	10395	315	52300	66	0,54

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von uns durchgeführten Auslagerungsversuche ähnliche Effekte zeigen, wie sie in realen Lampenbrennern aus PCA zu beobachten sind. Für einen chemischen Transport des Aluminiumoxids unter Ausprägung reversibler Reaktionen ist es erforderlich, daß die Alkali-Spezies NaX (X= Br, I) und ein Seltenerdhalogenid LnX_3 gemeinsam in dem Brenner vorliegen, wobei ein NaX-Überschuß gegenüber dem LnI_3 den PCA-Transport begünstigt. Bei Vorliegen von reinem NaI ist kein chemischer Transport zu beobachten. In diesem Fall ist auch die Korrosion der keramischen Brennergefäßwand vernachlässigbar. Liegt in dem Brenner reines DyI_3 vor, so ist ebenfalls kein Al_2O_3 -Transport über eine reversible Reaktion zu beobachten. In diesem Fall ist allerdings ein erheblicher Korrosionsangriff mit der Bildung der Mischphasen DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ zu beobachten. Das Vorliegen eines Temperaturgradienten begünstigt den chemischen Transport und die Bildung der Korrosionsmischphasen erheblich. Es ist zu beobachten, daß die Bildung der Mischphasen und die Ablagerung des durch direkten chemischen Transport transportierten Aluminiumoxids bevorzugt an Stellen auftreten, an denen während der Auslagerung die Salzschnmelze vorlag. Diese Beobachtungen korrelieren mit den Beobachtungen an realen Lampen, bei denen deutlich zu sehen ist, daß die Ablagerungen des PCA's in Bereichen stattfindet, in denen während des Betriebes die flüssige Salzschnmelze vorliegt (vergleicht Kapitel 4.2, Abbildung 4.29)

4.2.3 Modellrechnungen zum chemischen Transport

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Modellrechnungen zum chemischen Transport in PCA-Gefäßen durchgeführt. Diese Rechnungen dienten dem Ziel, die oben beschriebenen Ergebnisse der Auslagerungsversuche besser deuten zu können, sowie den beobachteten chemischen Transport von Al_2O_3 in geschlossenen PCA-Ampullen und den damit verbundenen Korrosionsangriff auf das Wandmaterial zu interpretieren.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen der Arbeit das Computerprogramm CVTRANS [4.55] in wesentlichen Teilen modifiziert und weiterentwickelt, dessen Algorithmen im wesentlichen auf die Schäfer'schen Transportansätze und Gleichungen (vgl. Kapitel 3.2) zurückgreifen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Computerprogramm weist im Gegensatz zu CVTRANS den erheblichen Vorteil auf, daß die zur Berechnung notwendigen thermodynamischen Daten im CemSage[®]-Format vorliegen können. Hierdurch kann die zur Verfügung stehende Stoffdatenbank direkt genutzt werden, ohne die Daten in einem anderen Format erneut eingeben zu müssen. Ein wesentlicher Teil der für die durchgeführten Modellrechnungen benötigten thermodynamischen Daten sind durch unsere Arbeitsgruppe bestimmt worden. Zur Durchführung der Berechnungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten massenspektrometrischen Daten in die Datenbank implementiert. Daten für Verbindungen und Spezies, die bisher nicht experimentell untersucht wurden und für die auch in der Literatur keine Werte vorliegen, wurden abgeschätzt. Das Rechenprogramm erlaubt die Simulation des chemischen Transports unter Variation der Parameter Temperatur, Volumen der geschlossenen Ampulle und Menge des eindosierten (Quellen-) Bodenkörpers in Mol. Als thermodynamische Daten der einzelnen Verbindungen werden die Bildungsenthalpien $\Delta H_{T^0}^f$, die Entropien $S_{T^0}^0$ für die jeweilige Bezugstemperaturen T^0 , sowie die Polynome der C_p -Funktionen in folgendem Format benötigt:

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^{-1} + D \cdot T^{-2} \quad (4.34)$$

Die Daten werden unter Anwendung des Kirchhoff'schen Satzes auf die Berechnungstemperaturen umgerechnet:

$$\Delta H_T^f = \Delta H_{T^0}^f + \int_{T^0}^T c_p(T) dT \quad (4.35)$$

$$S_T^0 = S_{T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (4.36)$$

Die Iteration beginnt damit, daß für alle Spezies in der Gasphase Startstoffmengen abgeschätzt werden; hierzu werden die Elementstoffmengen der Ausgangszusammensetzung gleichmäßig verteilt. Der erste Gesamtdruck des Systems kann durch den Benutzer frei gewählt werden. Wird dieser Wert zu Null gesetzt, so wird als Startdruck der Wert eingesetzt, der sich ergibt, wenn alle Gase, deren Ausgangsstoffmenge größer Null ist bei der Berechnungstemperatur in der Gasphase wären. Um einen Verstoß gegen die Gibbs'sche Phasenregel zu vermeiden, wird für die erste Rechnung nur die kondensierte Phase mit der größten Ausgangsstoffmenge zugelassen. Für die weitere Berechnung ergibt sich ein Gleichungssystem der Ordnung

$$O = \text{Anzahl (Elemente)} + \text{Anzahl (kond. Phasen)} + 1 \quad (4.37)$$

Das Gleichungssystem wird im folgenden mit Hilfe numerischer Verfahren gelöst. (Gauss Algorithmus mit Pivot-Elementen). Mit den Ergebnissen werden zunächst die Gasstoffmengen neu berechnet und ausgehend davon die korrespondierenden (Gleichgewichts-) Stoffmengen des Bodenkörpers. Der Benutzer kann als Abbruchkriterium für die Iteration zum einen die Zahl der Iterationszyklen festsetzen, nach denen ein Abbruch erzwungen wird. Zum zweiten kann ein Toleranzwert angegeben werden. Die Iteration gilt dann als abgeschlossen, wenn die Bodenkörperzusammensetzung konstant geblieben ist und die relative Abweichung zwischen alter und neu berechneter Gasstoffmenge kleiner als die erlaubte Toleranz wird.

Zusammenfassend läßt sich die Iterationsmethode so beschreiben, daß von Zyklus zu Zyklus die Stoffmengen der Gasteilchen und kondensierten Phasen anhand der gegebenen Systemzusammensetzung neu berechnet werden. Im Idealfall stimmt das Ergebnis mit den Ausgangsparametern überein, womit auch das Minimum der freien Enthalpie für dieses System gefunden ist.

Das kooperative Transportmodell nach Gruehn und Schweizer [4.56] wird dazu verwendet, bei den Berechnungen zum chemischen Transport den Quellenraum mit dem Senkenraum rechnerisch zu verknüpfen. Vereinfachend dargestellt wird bei jedem Iterationsschritt mit der gesamten im System befindlichen Stoffmenge als Ausgangsstoff eine isotherm-isochores Iteration ($T, V = \text{const}$) durchgeführt. Mit der hiermit berechneten Gleichgewichtsgasphase, dem Gleichgewichtsdruck und der Senkentemperatur wird dann eine isotherm isobare Iteration für die Senkenseite gerechnet.

4.2.3.1 Ergebnisse der Modellrechnungen

Mit Hilfe des eingangs beschriebenen Programms wurden Modellrechnungen zum chemischen Transport durchgeführt. Für die isothermen Rechnungen wurde eine Quelltemperatur von 1200 °C und eine Senktemperatur von 1185 °C eingesetzt. Hierdurch wurde die oben beschriebene, im Experiment beobachtete quasiisotherme Atmosphäre simuliert. Es wurden 10000 Iterationen pro Rechnung jeweils für die Quellen- sowie die Senkenseite durchgeführt. Als Ausgangszusammensetzung des Bodenkörpers wurden die Werte der Einwaagezusammensetzung der ausgelagerten Ampullen eingesetzt. Zusätzlich wurde für die Rechnungen ein Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ bar, sowie ein Argon-Inertgasdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ bar angenommen. Würde kein zusätzliches Inertgas eingeführt, so könnten die hier betrachteten Systeme, bei denen der Gesamtdruck durch einen Sättigungsdampfdruck festgelegt ist, nicht berechnet werden, da sich in diesem Fall aus der Gibbs'schen Phasenregel

$$F = K - P + 2 \quad (4.38)$$

K: Anzahl der Komponenten

P: Anzahl der Phasen

F: Anzahl der Freiheitsgrade

ergibt, daß der Freiheitsgrad des Systems auf $F=1$ eingeschränkt ist. Bei der Gleichgewichtssiteration werden immer 2 Freiheitsgrade benötigt, da sowohl Temperatur als auch Druck frei gewählt werden.

In Tabelle 4.39 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen für die Probe 1 aufgelistet. Angegeben sind hier die berechneten Molmengen der Bodenkörper auf der Senkenseite nach jedem zweitausendsten Iterationsschritt, wobei mit der Iteration „0“ die Ausgangszusammensetzungen bei den entsprechenden Temperaturen von 1200 °C auf der Quellenseite und 1185 °C auf der Senkenseite bezeichnet werden. Tabelle 4.40 zeigt die mit Hilfe des kooperativen Transportmodells berechneten Gasphasenzusammensetzungen für Quellen- und Senkenseite der Ampulle.

Tabelle 4.39: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 1

Iteration	Bodenkörpermengen in mol					
	Al ₂ O ₃ (s)		DxAlO ₃ (s)		NaI(l)	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	9,72·10 ⁻³	0	3,30·10 ⁻⁴	0	7,48·10 ⁻⁵	0
2000	9,72·10 ⁻³	3,65·10 ⁻¹⁰	3,30·10 ⁻⁴	0	0	7,77·10 ⁻⁵
4000	9,72·10 ⁻³	7,31·10 ⁻¹⁰	3,30·10 ⁻⁴	0	0	7,77·10 ⁻⁵
6000	9,72·10 ⁻³	1,10·10 ⁻⁹	3,30·10 ⁻⁴	0	0	7,77·10 ⁻⁵
8000	9,72·10 ⁻³	1,46·10 ⁻⁹	3,30·10 ⁻⁴	0	0	7,77·10 ⁻⁵
10000	9,72·10 ⁻³	1,83·10 ⁻⁹	3,30·10 ⁻⁴	0	0	7,77·10 ⁻⁵

Tabelle 4.40: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 1

Spezies	Quelle bar	Senke bar
NaAlI ₄	5,50	5,46
I ₂	2,47	2,39
I	1,58	1,69
NaI	2,60·10 ⁻¹	2,71·10 ⁻¹
Na ₂ I ₂	5,22·10 ⁻²	4,70·10 ⁻²
Ar	2,33·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²
AlI ₃	1,14·10 ⁻²	1,28·10 ⁻²
Na ₃ I ₃	3,51·10 ⁻³	2,89·10 ⁻³
NaDyI ₄	3,61·10 ⁻⁴	3,51·10 ⁻⁴
DyI ₃	4,16·10 ⁻⁵	4,88·10 ⁻⁵
AlI ₂	2,05·10 ⁻⁵	2,88·10 ⁻⁵
Na ₂ DyI ₅	7,00·10 ⁻⁶	6,07·10 ⁻⁶
Na	9,46·10 ⁻⁸	1,30·10 ⁻⁷
AlI	7,89·10 ⁻⁸	1,30·10 ⁻⁷
AlOI	2,22·10 ⁻⁸	3,47·10 ⁻⁸
Al ₂ I ₆	2,15·10 ⁻⁸	2,46·10 ⁻⁸
Dy ₂ I ₆	5,03·10 ⁻⁹	5,69·10 ⁻⁹
DyI ₂	2,49·10 ⁻⁹	3,79·10 ⁻⁹

Das Programm errechnet einen chemischen Transport für Al₂O₃ von der heißen zur kalten Seite des Gefäßes. Die bei den Berechnungen gemachten Beobachtungen decken sich

qualitativ mit denen des durchgeführten Auslagerungsexperimentes (vergleiche Kapitel 4.2.2).

Die Tabellen 4.41 und 4.42 zeigen die Ergebnisse der Transportrechnungen für die Probe 2. Hierbei ist zu erkennen, daß sich kein chemischer Transport von Al_2O_3 einstellt. Dieses Ergebnis läßt sich mit dem durchgeführten Auslagerungsexperiment vergleichen. Die Bildung der Phase DyAlO_3 wurde ebenfalls im Experiment identifiziert. Die Bildung der Phase $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ konnte experimentell nicht nachgewiesen werden. Auch auf den chemischen Transport der Mischoxide, die das Programm berechnet, konnten keine Hinweise im Experiment gefunden werden.

Tabelle 4.41: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 2

Iteration	Bodenkörpermengen in mol							
	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$		$\text{DxAlO}_3(\text{s})$		$\text{NaI}(\text{l})$		$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0	0		0	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	0
2000	$8,87 \cdot 10^{-3}$	0	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$7,00 \cdot 10^{-17}$	0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-14}$
4000	$8,87 \cdot 10^{-3}$	0	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$1,39 \cdot 10^{-16}$	0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-14}$
6000	$8,87 \cdot 10^{-3}$	0	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-16}$	0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-14}$
8000	$8,87 \cdot 10^{-3}$	0	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-16}$	0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$9,27 \cdot 10^{-14}$
10000	$8,87 \cdot 10^{-3}$	0	$9,39 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-16}$	0	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 4.42: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 2

Spezies	Quelle bar	Senke bar
I_2	2,01	1,92
I	1,42	1,52
O_2	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$2,75 \cdot 10^{-1}$
NaI	$2,60 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$
Na_2I_2	$5,22 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$
Ar	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
Na_3I_3	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
IO	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$8,67 \cdot 10^{-4}$
I_2O	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$
I_2O	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
O_2I	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$
O	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
Na	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$
O_2I	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$
NaO	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$

Aus der berechneten Zusammensetzung der Gasphase ist zu erkennen, daß sich bei der eingesetzten Füllung keine gasförmigen Korrosionsprodukte bilden. Weiterhin bilden sich

keine Dy-haltigen Gasspezies. Der Druck von $\text{DyI}_3(\text{g})$ ist vernachlässigbar klein ($<10^{-10}$ bar), während sich in der Gasphase der Probe 1 signifikante Partialdrücke der durch Reaktion zwischen Schmelze und Wand gebildeten Gasspezies einstellen.

Ergebnisse von Modellrechnungen für die Probe 3, deren Füllung aus reinem NaI bestand, sind den Tabellen 4.43 und 4.44 zu entnehmen.

Tabelle 4.43: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 3

Iteration	Bodenkörpermengen in mol							
	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$		$\text{DxAlO}_3(\text{s})$		$\text{NaI}(\text{l})$		$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	$8,64 \cdot 10^{-3}$		-		$4,00 \cdot 10^{-4}$		$2,48 \cdot 10^{-4}$	
2000	$8,72 \cdot 10^{-3}$	0	-	-	0	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-13}$
4000	$8,72 \cdot 10^{-3}$	0	-	-	0	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-13}$
6000	$8,72 \cdot 10^{-3}$	0	-	-	0	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-13}$
8000	$8,72 \cdot 10^{-3}$	0	-	-	0	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-13}$
10000	$8,72 \cdot 10^{-3}$	0	-	-	0	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 4.44: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 3

Spezies	Quelle bar	Senke bar
I_2	2,01	1,92
I	1,42	1,52
O_2	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$2,75 \cdot 10^{-1}$
NaI	$2,60 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$
Na_2I_2	$5,22 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$
Ar	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
Na_3I_3	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
IO	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$8,67 \cdot 10^{-4}$
I_2O	$6,57 \cdot 10^{-4}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$
I_2O	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
O_2I	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$
O	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
Na	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$
O_2I	$1,80 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-8}$
NaO	$2,44 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$

Bei der Betrachtung der Gasphasenzusammensetzung ist zu erkennen, daß sich keine primären gasförmigen Korrosionsprodukte mit dem Aluminium des Wandmaterials bilden, die auf einen Korrosionsangriff des NaI auf das PCA schließen lassen. Die Bildung der Phase $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ist eine Reaktion zwischen der festen PCA-Phase und der flüssigen Salzschnmelze.

Bei den Berechnungen für Probe 4 (Tabellen 4.45 und 4.46), bei der die Einwaage aus reinem DyI_3 besteht, ist kein chemischer Transport zu erkennen. Dies korreliert mit dem

im Experiment gemachten Beobachtungen, nach denen bei den hier relevanten Temperaturen kein nennenswerter Korrosionsangriff zu sehen ist.

Tabelle 4.45: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 4

Iteration	Bodenkörpermengen in mol					
	Al ₂ O ₃ (s)		DxAlO ₃ (s)		NaI(l)	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	9,95·10 ⁻³		9,21·10 ⁻⁵		-	-
2000	9,95·10 ⁻³	2,71·10 ⁻¹³	9,21·10 ⁻⁵	1,05·10 ⁻¹⁶	-	-
4000	9,95·10 ⁻³	5,43·10 ⁻¹³	9,21·10 ⁻⁵	2,10·10 ⁻¹⁶	-	-
6000	9,95·10 ⁻³	8,14·10 ⁻¹³	9,21·10 ⁻⁵	3,15·10 ⁻¹⁶	-	-
8000	9,95·10 ⁻³	1,09·10 ⁻¹²	9,21·10 ⁻⁵	4,20·10 ⁻¹⁶	-	-
10000	9,95·10 ⁻³	1,36·10 ⁻¹²	9,21·10 ⁻⁵	5,25·10 ⁻¹⁶	-	-

Tabelle 4.46: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 4

Spezies	Quelle bar	Senke bar
I ₂	2,46	2,35
I	1,57	1,68
Ar	2,35·10 ⁻²	2,31·10 ⁻²
O ₂	2,19·10 ⁻²	2,15·10 ⁻²
IO	2,47·10 ⁻⁴	2,68·10 ⁻⁴
I ₂ O	2,24·10 ⁻⁴	2,24·10 ⁻⁴
I ₂ O	5,19·10 ⁻⁶	5,26·10 ⁻⁶
O ₂ I	3,10·10 ⁻⁷	4,07·10 ⁻⁷
O	3,08·10 ⁻⁷	3,29·10 ⁻⁷
O ₂ I	1,55·10 ⁻⁹	1,73·10 ⁻⁹

Den Tabellen 4.47 und 4.48 sind die Ergebnisse der Rechnungen für Probe 5 zu entnehmen. Hierbei wurden die eindosierte Mengen so gewählt, daß sich kein Bodenkörper ausbilden kann und sich die gesamte eindosierte Salzmenge in der Gasphase befindet.

Tabelle 4.47: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 5

Iteration	Bodenkörpermengen in mol							
	Al ₂ O ₃ (s)		DxAlO ₃ (s)		NaI(l)		NaAl ₁₁ O ₁₇	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	0	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0
2000	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	1,53·10 ⁻¹⁹	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0
4000	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	3,07·10 ⁻¹⁹	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0
6000	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	4,60·10 ⁻¹⁹	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0
8000	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	6,14·10 ⁻¹⁹	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0
10000	9,96·10 ⁻³	0	2,21·10 ⁻⁶	7,67·10 ⁻¹⁹	0	0	6,84·10 ⁻⁶	0

Tabelle 4.48: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 5

Spezies	Quelle bar	Senke bar
O ₂	1,54	1,54
I	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$
I ₂	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$
NaI	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$
Ar	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
Na ₂ I ₂	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$
IO	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$
I ₂ O	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$
Na ₃ I ₃	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$
O ₂ I	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$
O	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$
I ₂ O	$8,34 \cdot 10^{-7}$	$8,05 \cdot 10^{-7}$
Na	$6,81 \cdot 10^{-8}$	$9,32 \cdot 10^{-8}$
O ₂ I	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$
O ₃	$4,24 \cdot 10^{-9}$	$5,09 \cdot 10^{-9}$
NaO	$3,72 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-9}$

Die Tabellen 4.49 und 4.50 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen zu der Probe 6. Hierbei handelt es sich um eine Probe, die unter Einwirkung eines Temperaturgradienten ausgelagert wurde. Dies wurde auch in den von uns durchgeführten Modellrechnungen berücksichtigt. Es bildet sich ein chemischer Transport von Al₂O₃ von der heißen Zone des Gefäßes zur kalten aus. Ebenfalls zu beobachten ist die Bildung gasförmiger Korrosionsprodukte.

Tabelle 4.49: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 6

Iteration	Bodenkörpermengen in mol					
	Al ₂ O ₃ (s)		DxAlO ₃ (s)		NaI(l)	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	$9,77 \cdot 10^{-3}$		$2,76 \cdot 10^{-4}$			
2000	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0	0	$4,07 \cdot 10^{-5}$
4000	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$9,15 \cdot 10^{-8}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0	0	$4,07 \cdot 10^{-5}$
6000	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0	0	$4,07 \cdot 10^{-5}$
8000	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0	0	$4,07 \cdot 10^{-5}$
10000	$9,77 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	0	0	$4,07 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.50: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 6

Spezies	Quelle bar	Senke bar
NaAlI ₄	$5,96 \cdot 10^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-1}$
I	$4,65 \cdot 10^{-1}$	$5,47 \cdot 10^{-1}$
NaI	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$2,93 \cdot 10^{-1}$
I ₂	$2,25 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$
Na ₂ I ₂	$5,02 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$
Na ₃ I ₃	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$
Ar	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$
AlI ₃	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$6,01 \cdot 10^{-4}$
NaDyI ₄	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$9,92 \cdot 10^{-5}$
AlI ₂	$7,01 \cdot 10^{-6}$	$2,83 \cdot 10^{-5}$
DyI ₃	$4,53 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$
Na ₂ DyI ₅	$7,72 \cdot 10^{-7}$	$4,73 \cdot 10^{-6}$
Na	$2,81 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$
AlI	$8,60 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$
AlOI	$9,56 \cdot 10^{-9}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$
DyI ₂	$8,44 \cdot 10^{-10}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$

Die Tabellen 4.51 und 4.52 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen zu der Probe 7, die ebenfalls unter Einwirkung eines Temperaturgradienten ausgelagert wurde. Die Ausgangszusammensetzung bestand aus reinem NaI. Hier ist zu erkennen, daß sich kein chemischer Gasphasentransport ausbildet. Auch die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten ist nicht zu erkennen.

Tabelle 4.51: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 7

Iteration	Bodenkörpermengen in mol							
	Al ₂ O ₃ (s)		DxAlO ₃ (s)		NaI(l)		NaAl ₁₁ O ₁₇	
	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke	Quelle	Senke
0	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	0	0		$6,84 \cdot 10^{-6}$	0
2000	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-19}$	0	0	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0
4000	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-19}$	0	0	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0
6000	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$4,60 \cdot 10^{-19}$	0	0	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0
8000	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$6,14 \cdot 10^{-19}$	0	0	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0
10000	$9,96 \cdot 10^{-3}$	0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$7,67 \cdot 10^{-19}$	0	0	$6,84 \cdot 10^{-6}$	0

Tabelle 4.52: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 7

Spezies	Quelle bar	Senke bar
O ₂	1,54	1,54
I	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-1}$
I ₂	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$
NaI	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$
Ar	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$
Na ₂ I ₂	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$
IO	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$3,05 \cdot 10^{-4}$
I ₂ O	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$
Na ₃ I ₃	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$
O ₂ I	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$
O	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$
I ₂ O	$8,34 \cdot 10^{-7}$	$8,05 \cdot 10^{-7}$
Na	$6,81 \cdot 10^{-8}$	$9,32 \cdot 10^{-8}$
O ₂ I	$1,51 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-8}$
O ₃	$4,24 \cdot 10^{-9}$	$5,09 \cdot 10^{-9}$
NaO	$3,72 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{-9}$

4.2.3.2 Diskussion der eigenen Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Probe 5 wurde im Experiment die Bildung der Mischphase DyAlO₃ beobachtet. Zusätzlich wurde die Bildung einer Na-haltigen Mischphase nachgewiesen, deren Identität experimentell mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachgewiesen werden konnte. Experimentell wurde kein chemischer Transport beobachtet. Dies ist identisch mit den Ergebnissen der durchgeführten Modellrechnungen. Bei den Rechnungen ergeben sich sowohl die Bildung der Phase DyAlO₃(s), als auch die Bildung der Na-haltigen Korrosionsphase NaAl₁₁O₁₇(s). Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, daß die im Experiment nachgewiesene Na-Al-O Mischphase möglicherweise die Zusammensetzung NaAl₁₁O₁₇ hat.

Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen der ausgelagerten Ampullen konnte die Bildung der Phasen DyAlO₃ und Dy₄Al₂O₉ als nebeneinander vorliegende Korrosionsprodukte eindeutig nachgewiesen werden.

Vergleicht man das Ergebnis der Probe 7 mit dem der Probe 3, bei der ebenfalls reines NaI bei im Vergleich zu Probe 7 deutlich niedrigeren Temperaturen und unter Einwirkung eines Temperaturgradienten von 15 K berechnet wurde, so ist eine Analogie zu erkennen.

Offensichtlich ist für die Bildung von Korrosionsprodukten und die Ausbildung eines chemischen Transports das Vorliegen einer Mischung aus NaI und DyI_3 notwendig. Bei den Ergebnissen der Probe 6 wird dies deutlich. Hier ist erneut eine Analogie zwischen Rechnung und Experiment festzustellen. Es bildet sich ein chemischer Transport von Al_2O_3 von der heißen Zone des Gefäßes zur kalten aus. Die Bildung gasförmiger Korrosionsprodukte ist zu beobachten.

Vergleicht man die Ergebnisse der Gradientenprobe 6 mit denen der Probe 2, die qualitativ eine ähnliche Einwaage aufweist, so wird deutlich, daß sich die PCA-Transportrate unter Einwirkung eines Temperaturgradienten erhöht. Die grundlegenden Effekte sind in etwas abgeschwächter Form in den quasiisothermen Ampullen ebenfalls zu beobachten.

Die Ergebnisse der Probe 5 machen deutlich, daß es offensichtlich für die Bildung von Korrosionsphasen und für die Ausbildung des chemischen Al_2O_3 -Transports nötig ist, daß sich ein Bodenkörper aus flüssiger Salzschnmelze ausbildet.

Vergleicht man die hier berechneten Gasphasenzusammensetzungen, so ist zu erkennen, daß offensichtlich die Bildung der Heterokomplexe NaAlI_4 und NaDyI_4 , sowie die Bildung der Spezies AlI_3 und AlOI eine Rolle bei der Korrosion des PCA's und den daraus resultierenden chemischen Transport spielen. Es ist zu beobachten, daß sich diese für die Korrosion wichtigen Gasspezies nur in Anwesenheit der kondensierten Phase der Salzschnmelze bilden.

5 Generelle Diskussion

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt und hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Korrosionsprozeß in der Metallhalogenid-Entladungslampe mit keramischem Entladungsgefäß beleuchtet werden. Anhand der Betrachtungen der metallografischen Schliffe und den Korrosionsbildern von kommerziellen PCA-Brennern nach einer Brenndauer von 9000 h und aufgrund der Ergebnisse der Auslagerungsversuche und den begleitenden Modellrechnungen wird deutlich, daß die in Metallhalogenid-Lampen mit PCA-Brennern beobachteten Korrosionserscheinungen nicht allein durch Gasphasenreaktionen begründet werden können. Vielmehr spielt das Zusammenwirken zwischen kondensierter Phase; der während des Betriebes flüssigen Salzschnelze, und der Gasphase, in der wichtige gasförmige Korrosionsprodukte identifiziert werden können, eine für den chemischen Transport entscheidende Rolle. Ein Korrosionsangriff auf die Brennergefäßwand tritt nur auf, wenn sowohl das Seltenerd-Halogenid als auch das Alkali-Halogenid zugleich in der Lampe vorliegen. Hierbei wurde beobachtet, daß ein Überschuß an Alkali-Halogenid-Spezies NaX , ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) den Korrosionsangriff verstärkt und die Raten des chemischen Transportes von Aluminiumoxid erhöht. In den Arbeiten von Pavlatou [4.57], Hutchinson [4.58] und Papatheodorou [4.59] und den darin zitierten Publikationen finden sich Modellrechnungen und Ergebnisse von Experimenten mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zur Struktur von Salzschnelzen bestehend aus Metallhalogeniden und Alkalihalogeniden. Die Struktur einer Salzschnelze eines reinen Seltenerdhalogenids LnX_3 (Ln : Seltenerdmetall, X : Halogen) besteht aus einer 3-dimensionalen Netzwerkstruktur, die aus verzerrten LnX_6 Oktaedern mit gemeinsamen Ecken aufgebaut ist.

Alkali-Halogenide wirken in dieser Struktur als „Netzwerk-Brecher“. Messungen in [4.57] haben gezeigt, daß die vorherrschende „Spezies“ in einer YX (Y : Alkali-Metall, X : Halogen) reichen Schnelze oktaedrische LnX_6^{3-} Anionen sind. Zusätzlich liegen X^- - und Y^+ -Ionen vor.

Ladungsneutralität ist gegeben, wenn pro LnX_6^{3-} -Komplex drei Na^+ -Kationen in der Schnelze vorliegen, das heißt für die Zusammensetzungen $\text{LnX}_3 \cdot 3\text{NaX}$. Salzschnelzen der

Systeme NaX-LnX_3 zeigen negative freie Überschüßenthalpien mit einem deutlichen Minimum für die Zusammensetzung $\text{LnX}_3 \cdot 3\text{NaX}$. Das bedeutet, daß die Schmelze aus thermodynamischen Gründen bestrebt ist, diese Zusammensetzung einzustellen. Wenn man davon ausgeht, daß Aluminium ebenfalls AlX_6^{3-} -Oktaeder bildet, können diese teilweise LnX_6^{3-} -Oktaeder ersetzen und die negativen Überschüßenthalpie wirkt als Triebkraft für die Lösung von Al in der Salzschnelze. Die Triebkraft ist für die Zusammensetzung $(\text{Na} + \text{Ln})\text{X}_3 \cdot 3\text{NaX}$ am größten, wenn sich Al wie Ln verhält. Sie ist am kleinsten für reine LnX_3 -oder NaX -Schmelzen. Es ist anzunehmen, daß der Korrosionsangriff mit steigender Löslichkeit des Aluminiums anwächst.

Zusätzlich zum Transport von Al_2O_3 über die Gasphase durch die in Abbildung 5.1 gezeigten Prozesse scheinen diese in sehr viel stärkerem Ausmaß auch über die flüssige Salzschnelze möglich zu sein. Hierauf deuten die bei der Nachuntersuchung in Teil 4.2.2 erhaltenen Befunde hin. Die Auslagerungsversuche deuten darauf hin, daß der Transport über die Salzschnelze mit der Löslichkeit von Aluminium in der Schnelze verbunden ist. Sie ist am größten für Schnelzen mit einem Überschuß des Alkalihalogenids. Das kann über die vorstehend gemachten Ausführungen zur Struktur gedeutet werden. Schnelzen, die aus reinem NaX oder LnX_3 bestehen, zeigen praktisch keine Löslichkeit für Aluminium.

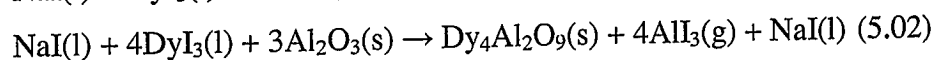
Es ist bekannt, daß Salzschnelzen auch eine hohe Löslichkeit für Sauerstoff zeigen. Der in Abbildung 5.1 gezeigte Prozeß für den Al_2O_3 Transport über die Gasphase scheint so auch über die flüssige Salzschnelze möglich. Triebkräfte sind die unterschiedlichen Temperaturen, die mit unterschiedlichen Löslichkeiten verbunden sind.

Auslöser für den Transport von Al_2O_3 ist in jedem Fall die Reaktion zwischen LnX_3 und Al_2O_3 , bei der LnAlO_3 , LnOX oder $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ gebildet wird. Die Bildung dieser Phasen ist mit der Bildung von $\text{AlX}_3(\text{g})$ begleitet, sowie der Lösung von Aluminium, Sauerstoff und X in der Salzschnelze, was Grundlage für den Al_2O_3 -Transport über die Gasphase bzw. die Schnelze ist.

Die in der Lampe ablaufenden Korrosionsmechanismen werden im folgenden anhand des Beispiels der Wechselwirkungen zwischen NaI und DyI_3 mit dem Wandmaterial diskutiert. Die Betrachtungen gelten analog für die Reaktionen zwischen den entsprechenden Bromiden. Insbesondere gelten diese Betrachtungen auch für Mischungen zwischen Alkalihalogenid und anderen Seltenerd-Halogeniden wie beispielsweise TmI_3 und TmBr_3 . Die thermochemischen Daten zur Wechselwirkung zwischen NaX und DyX_3 sind bereits

bekannt [4.60]. Die thermodynamischen Daten der für die Korrosionsreaktionen wichtigen Wechselwirkungen zwischen NaX / TmX_3 / Al_2O_3 wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt (siehe Kapitel 4.1.3).

Anhand der Auslagerungsversuche und durch Modellrechnungen ist nachgewiesen, daß reines NaI gegenüber PCA einen vernachlässigbaren Korrosionsangriff zeigt. Eigene Messungen in der Einkammerknudsenzelle von Al_2O_3 / NaI -Mischungen zeigten nicht die Bildung von $\text{AlX}_3(\text{g})$, d.h. keinen Hinweis auf eine Korrosionsreaktion. [4.07] hat durch Auslagerungsversuche von Mischungen bestehend aus TmI_3 und Al_2O_3 in Knudsenzellen gezeigt, daß sich im Dampf über diesen Mischungen die Spezies AlI_3 nachweisen läßt. Neben der Existenz dieses gasförmigen Korrosionsproduktes konnte durch Röntgenuntersuchungen die Bildung der festen Korrosionsphasen TmAlO_3 und $\text{Tm}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ gezeigt werden. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Bildung der korrespondierenden Dy-Phasen DyAlO_3 und $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ als Korrosionsprodukt nachgewiesen. Ausgehend von diesen Betrachtungen können die Korrosionsreaktionen, die zwischen der schmelzflüssigen Phase und der Brennergefäßwand ablaufen, wie folgt formuliert werden:



Diese heterogenen Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, so daß sich in dem geschlossenen Brennergefäß der PCA-Lampe ein Gleichgewichtszustand einstellt und schließlich der Reaktionsfortschritt ein Minimum annimmt. Aus den experimentellen Beobachtungen folgt, daß die Reaktionen 5.01 und 5.02 auch zur Lösung von AlI_3 in der Schmelze führen können, wobei die sich einstellenden Konzentrationen durch die Ausgangszusammensetzung der Füllung bestimmt wird.

Der in Metallhalogenid-Lampen beobachtete chemische Transport des Al_2O_3 kann schließlich über 3 unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Das Prinzip verdeutlicht Abbildung 5.1

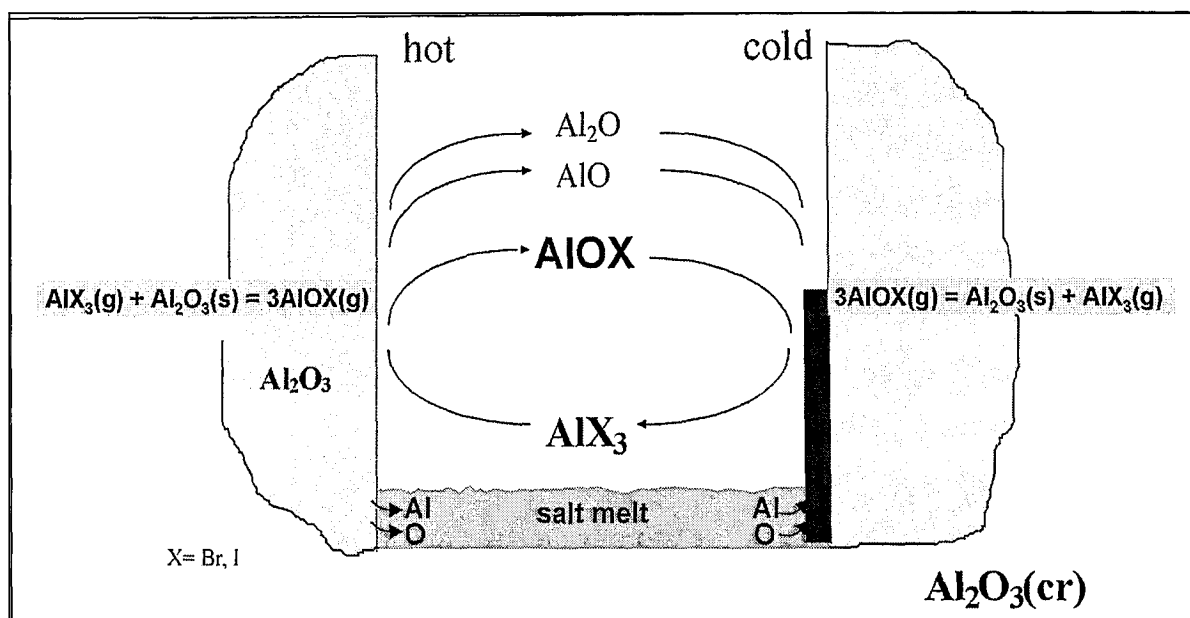


Abbildung 5.1: Prinzip der Mechanismen des chemischen Transports von PCA in Metallhalogenid-Entladungslampen

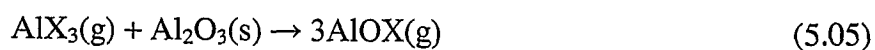
Zum einen kann der Transport ablaufen über eine direkte Verdampfung des Aluminiumoxids an den heißen Stellen des Brenners nach den Reaktionen



Die für den Ablauf dieser Reaktionen wichtigen thermodynamischen Daten wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit bestimmt. (Siehe Kapitel 4.1.1).

Die Reaktionen 5.03 und 5.04 laufen erst bei sehr hohen Temperaturen ab, wie sie in PCA-Lampen allenfalls an den Elektrodendurchführungen entstehen. Die Rückreaktionen finden an den kälteren Stellen der Lampe statt, so daß dort PCA abgelagert wird.

Der zweite Mechanismus verläuft als chemischer Transport im Schäfer'schen Sinn. Hierbei wird Al_2O_3 mit Hilfe der Spezies $AlOX$ ($X=I, Br$) transportiert. An der heißen Stelle des Systems bildet sich $AlOX$ gemäß der Reaktion



Der dritte Mechanismus ist der oben diskutierte Transport von Al_2O_3 über die Salzschnmelze.

6 Zusammenfassung

Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischen Entladungsgefäßen sind moderne Lichtquellen der neusten Generation mit außergewöhnlich guter Lichtqualität und guter Wirtschaftlichkeit. Sie emittieren ein Lichtspektrum, daß in der Intensitätsverteilung dem kontinuierlichen Spektrum des natürlichen Sonnenlichtes sehr nahe kommt, wobei die Spektren moderner CDM-Lampen jedoch kaum in den infraroten Wellenlängenbereich hineinreichen. Auf diese Weise lassen sich sehr gute Farbwiedergabeeigenschaften und eine ausgezeichnete Lichtausbeute erreichen.

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen solcher Lichtquellen von bis zu 1500 K im Wandbereich des Entladungsgefäßes, bis zu 3000 K an den Elektroden und bis zu 6000 K im Plasma des Lichtbogens; wegen der hohen Betriebsdrücke bis zu 30 bar und den unter diesen Bedingungen sehr korrosiv wirkenden Füllstoffen der Lampe, ist das Erreichen eines stabilen Betriebszustands über die gesamte Lebensdauer der Metallhalogenidlampe ein unverzichtbares Ziel. Diese Stabilität kann jedoch für solche komplexen Systeme nur dann gewährleistet werden, wenn die thermodynamischen Eigenschaften der eindosierten Füllstoffe, die Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe, sowie die Wechselwirkungen in diesem System bekannt sind. Zum heutigen Zeitpunkt sind jedoch die in Metallhalogenid-Entladungslampen ablaufenden Prozesse wenig verstanden. Daher ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen der Lampe untereinander und mit der keramischen Brennergefäßwand aufzuklären und entsprechende thermodynamische Kenntnisse und Daten zu erhalten. Mit Hilfe der Methode der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) konnten im Rahmen dieser Arbeit die thermodynamischen Daten der Verdampfungsgleichgewichte von Al_2O_3 gegenüber den in der Literatur zu findenden Daten erheblich verbessert werden.

Weiterhin konnten im Rahmen der Überprüfung der Funktionen der Apparatur die thermodynamischen Daten der für die Lampenindustrie wichtigen Salze TmI_3 und CeI_3 verbessert werden. Insbesondere werden in der vorliegenden Arbeit erstmalig sowohl Werte nach der Methode des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik als auch nach der Methode des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik angegeben.

Mit Hilfe der Methode der KEMS konnten direkt die Wechselwirkungen in lampenrelevanten Mischungen aus $\text{NaX}/\text{TmX}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) studiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten so erstmalig die durch die untersuchten Korrosionsreaktionen entstehenden gasförmigen Komplexe NaAlI_4 , NaTmI_4 , Na_2TmI_5 , NaAlBr_4 , NaTmBr_4 und Na_2TmBr_5 nachgewiesen werden und die entsprechenden thermodynamischen Daten bestimmt werden.

Bei Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen gasförmigem AlI_3 sowie gasförmigem Br_2 , die mit Hilfe eines Gaseinlaßsystems in eine mit PCA befüllte Knudsenzelle eingelassen wurden, konnte die gasförmige Korrosionsspezies AlOBr nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu den massenspektrometrischen Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen den in der Lampe eingesetzten Salzen und dem Wandmaterial wurden die thermodynamischen Daten der für die Bewertung der Elektrodenkorrosion wichtigen Spezies WO(g) , $\text{WO}_2(\text{g})$ und $\text{WO}_3(\text{g})$ gegenüber den Literaturdaten erheblich verbessert.

Mit Hilfe der Verfahren der metallografischen Untersuchungen, der Rasterelektronenmikroskopie, chemischer Analysen und Röntgenverfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Korrosion an kommerziell erhältlichen CDM-Lampen sowie an unter definierten Bedingungen ausgelagerten PCA-Ampullen mit unterschiedlichen Füllungen durchgeführt. Hierzu wurden zwei Arten von Auslagerungsgefäßen aus PCA angefertigt. Diese wurden zum einen unter isothermen Bedingungen und zum anderen unter Einwirkung eines Temperaturgradienten ausgelagert und anschließend analysiert.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse führen zu einem grundsätzlichen Verständnis der während des Betriebs von Metallhalogenid-Entladungslampen mit keramischen Brennern ablaufenden Korrosionsvorgänge. Hierbei wird deutlich, daß ein wesentlicher Korrosionsangriff auf das Wandmaterial der Lampe nur eintritt, wenn sich in dem Brenner während des Betriebs eine schmelzflüssige Phase bestehend aus einem Alkalihalogenid und einem Seltenerdhalogenid befindet. Liegt die Alkalihalogenidspezies im Überschuß vor, wie dies bei CDM-Lampen der Fall ist, so verstärken sich die Korrosionserscheinungen. Hierbei ist die Bildung fester Mischoxide und die Bildung gasförmiger Korrosionsprodukte zu beobachten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bildung der festen Mischoxide DyAlO_3 und Dy_4AlO_9 an der Kontaktstelle zwischen flüssiger Salzschnmelze und der festen Brennergefäßwand aus $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA})$ nachgewiesen.

Der beobachtete chemische Transport des Wandmaterials verläuft in den Lampen über einen Gasphasentransport nach dem in Kapitel 5 dargestellten Kreisprozeß sowie über die flüssige Salzschnelze, die eine hohe Löslichkeit für Aluminium zeigen kann. Für den Ablauf dieses Prozesses wurde die Bedeutung der Anwesenheit einer schmelzflüssigen Phase aus den Komponenten Alkalihalogenid und Seltenerdhalogenid nachgewiesen.

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Daten wurden in die uns zur Verfügung stehende Stoffdatenbank implementiert. Unter Verwendung dieser Datenbank wurden umfangreiche Modellrechnungen zu den durchgeführten experimentellen Auslagerungsversuchen durchgeführt. Die Ergebnisse unterstreichen die in den Experimenten erhaltenen Ergebnisse und stützen die Erklärung der Korrosionsmechanismen, die in CDM-Lampen ablaufen.

7 Literaturverzeichnis

- [1.01] C.H. Zeissniß, Beleuchtungstechnik für den Elektrofachmann, Hüthig, Heidelberg (1989)
- [1.02] Correspondence Course Lighting Application, Lighting Design and Engineering Centre, Philips (1996)
- [1.03] D. Hoffmann, R. Weitzl, Siemens Zeitschrift Spezial, FuE, Herbst 1995
- [1.04] R.M. Boynton, L. Fargo, B.L. Collins, Categorical Color Rendering of Four Common Light Sources, Color research and application 15, 222-230 (1990)
- [1.05] B. Hisdal, Calorimetric Evaluation of Daylight Simulator Sources, Color Research and Application 20, 168-172 (1995)
- [1.06] J. Bergmans, Seeing Colors, Philips Techn. Libr. (1960)
- [1.07] B.H. Crawford, The colour rendering properties of illuminants: the application of psychophysical measurements to their evaluation, Brit. J. Appl. Phys. 14, 319-328 (1963)
- [1.08] Z. Krasko, D. Smith, R. Liebermann, A study of the Sodium-Scandium-Lithium Iodide HID Lamp Fill and Application to 4000 K Design, J. Illum. Inorg. Soc., 131-137 (1994)
- [1.09] D.E. Work, Chemistry of metal halide lamps: a Review, Lighting Research & Technology 13 No.3, 143-152 (1981)
- [1.10] W. van Erk, T. Rietveld, The Reaction of Rare-Earth Metal iodides with the Silica Wall in Metal Halide Discharge Lamps, Philips J. Res. 42, 102-118 (1987)
- [1.11] W. van Erk, T. Rietveld, The Transport of Silicon and Silica in Rare Earth Metal Halide Lamps Proc. Sympos. Sci. Tech. High Temp. Light Sources; 85, 2, 57-71 (1985)
- [1.12] D.M. Speros, R.M. Caldwell, Thermodynamic and Kinetic Considerations Pertaining to Molecular Arcs, High Temperature Science 4, 99-127 (1972)
- [1.13] M. Yamane, M. Suenaga, Transport of silica in rare earth iodide arc tubes, J. Appl. Phys. 54(1), 107-111 (1983)
- [1.14] L. Cifuentes, G.M. Forsdyke, N.W. O'Brien, The corrosion of Tungsten in Metal Halide Lamps: A Review, Corrosion Science 33, 1581-1592 (1992)
- [1.15] W. van Erk, Transport Processes in Metal Halide Gas Discharge Lamps, Proceedings of the 10th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry, Juelich, Germany, 267-276 (2000)

- [1.16] K. Hilpert, U. Niemann, High temperature chemistry in metal halide lamps, *Thermochimica Acta* 299, 49-57 (1997)
- [3.01] C. Bruneel, H. Voshage, in „Massenspektrometrie“, Karl Thieme Verlag, München (1964)
- [3.02] R.D. Freeman, J. Edwards, in „J.L. Margrave: The Characterization of High Temperature Vapours“, Wiley, New York (1961)
- [3.03] A.J.H. Boerboom, in: „Mass Spectrometry“, Hrsg.: R.I. Reed, Academic Press, New York (1965)
- [3.04] S.M. Younger, T.D. [4.25], Semi-Empirical and Semi-Classical Approximations for Electron Ionization, In *Electron Impact Ionization* (T.D. [4.25], G.H. Dunn, Hrsg.), Chap. 2, pp 24-41, Springer Verlag, Wien (1985)
- [3.05] J.W. Otvos, D.P. Stevenson, Cross- section of Molecules for Ionization by Electrons *J. Am. Chem. Soc.* 78, 546-551 (1956)
- [3.06] M. Gryzinski, Classical Theory of Atomic Collisions. I. Theory of Inelastic Collisions, *Phys. Rev. A* 2, 336-358 (1965)
- [3.07] W. Lotz, Electron-Impact Ionization Cross-Sections for Atoms up to $Z=108$, *Z. Phys.* 232, 101-107 (1970)
- [3.08] J.B. Mann, Ionization Cross Section of the Elements Calculated from Mean-Square Radii of Atomic Orbitals, *J. Chem. Phys.* 46, 1646-1651 (1967)
- [3.09] J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie and D. Bonnel, High Temperature Mass Spectrometry: Accuracy of the Method and Influence of Ionization Cross Sections, to be published
- [3.10] H. Tawara, T. Kato, Total and Partial Ionization Cross-Sections of Atoms and Ions by Electron Impact, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 36, 167-353, (1987)
- [3.11] M.A. Lennon, K.L. Bell, H.B. Gilbody, J.G. Hughes, A.E. Kingston, M.J. Murray, F.J. Smith, Recommended Data on the Electron Impact Ionization of Atoms and Ions: Fluorine to Nickel, *J. Phys. Ref. Data* 17, 1285-1363 (1988)
- [3.12] D. Margreiter, H. Deutsch, T.D. Märk, Absolute Electron Impact Cross Sections for Single Ionization of Metastable Atoms of H, He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn, *Contrib. Plasma Phys.* 30, 4, 487-495 (1990)
- [3.13] J. Drowart, P. Goldfinger, Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen, *Angew. Chem.* 79, 589-603 (1967)
- [3.14] M. Bobeldijk, W.J. van der Zande, P.G. Kistemaker, Simple models for the calculation of photoionization and electron impact ionization cross sections of polyatomic molecules, *Chem. Phys.* 179, 125-130 (1994)

- [3.15] W. Hwang, Y.K. Kim, M.E. Rudd, New model for electron-impact ionization cross sections of molecules, *J. Chem. Phys.* 104, 2956-2966 (1996)
- [3.16] K. Hilpert, A. Gingerich, Mass Spectrometric Study on the Evaporation of phases of the System NaI,-SnI₂, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 47, 247-250 (1983)
- [3.17] C.E. Moore, Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra, Nat. Bur. Standards, US, NSRDS-NBS 34 (1970)
- [3.18] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim (1983)
- [3.19] O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [3.20] JANAF Thermochemical Tables 2, NSRDS-NBS 37, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Standards (USA) (1971)
- [3.21] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1873)
- [3.22] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie Ingenieur Technik“, 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1962)
- [3.23] 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)
- [3.24] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand, New York (1945)
- [3.25] D.R. Stull, H. Prophet, The Calculation of Thermodynamic Properties of Materials over Wide Temperature Range, in *The Characterization of High Temperature Vapors*, Chap. 13, pp. 359-424, John Wiley & Sons, New York (1967)
- [3.26] C.W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, Do bond functions help for the calculation of accurate bond energies?, *J.Chem. Phys.* 109, 4707-4712 (1998)
- [3.27] D.J. Frurip, C. Chatillon, M. Blander, Entropies and Free Energy Functions of the Gaseous Molecules MX_n (3 ≤ n ≤ 6), M₂X₄, M₂X₆, M₂SO₄, and MOH Calculated from a Dimensional Model, *J. Chem. Phys.* 86, 647-653 (1982)
- [3.28] L. Brewer, J.S. Kane, The Importance of Complex Gaseous Molecules in High Temperature Systems, *J. Phys. Chem.* 59, 105-109 (1955)
- [3.29] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie Ingenieur Technik“, 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Bergstr. (1962)

- [4.01] K. Hilpert, Beitrag zum Studium kondensierter Phasen und gasförmiger Verbindungen, Habilitation, KFA Jülich (1981)
- [4.02] R. Hulgen, P. Desai et al., Selected Values of the Thermodynamical Properties of the Elements, Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio (1968)
- [4.03] JANAF, Thermochemical Tables, 3rd Edition, Hrsg.: M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frusip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (1985)
- [4.04] A.N. Nesmeyanov, Vapor Pressures of the Chemical Elements, Amsterdam: Elsevier (1963)
- [4.05] C.W. Struck, A.E. Feuersanger, Knudsen Cell Measurement of $\text{CeI}_3(\text{s})$ Sublimation Enthalpie, High Temp. Sci, 31, 127-145 (1991)
- [4.06] T. Karwath, D. Kobertz, K. Hilpert, Vaporisation of $\text{TmI}_3(\text{s})$ and Thermochemistry of the Dimer Homocomplex $(\text{TmI}_3)_2(\text{g})$, Proceedings of the 5th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, Dresden, Germany (1997)
- [4.07] T. Karwath, K. Hilpert, L. Singheiser, Berichte des Forschungszentrums Jülich; 3725, ISSN 0944-2952 (1999)
- [4.08] L. Brewer, A. Searcy, The Gaseous Species of the $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -System, J. Am. Chem. Soc. 73, 5308-5314 (1951)
- [4.09] C. DeMaria, J. Drowart, M.G. Inghram, Mass Spectrometric Study of Al_2O_3 , J. Chem. Phys. 318-319 (1959)
- [4.10] J. Drowart, C. De Maria, R.P. Burns, M.G. Inghram, Thermodynamic Study of Al_2O_3 using a Mass Spectrometer, J.Chem. Phys. 32, 1366-1372 (1960)
- [4.11] R.P. Burns, Systematics of the Evaporation Coefficient Al_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , J.Chem. Phys. 44, 3307-3319 (1966)
- [4.12] R.C. Paule, Mass Spectrometric Studies of Al_2O_3 Vaporization Processes, High Temp. Sci 8, 257-266 (1976)
- [4.13] M. Faber, R.D. Srivastava, O.M. Uy, Mass Spectrometric Determination of the Thermodynamic Properties of the Vapour Species of Alumina, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68, 249-258 (1972)
- [4.14] M. Faber, R.D. Srivastava, O.M. Uy, Mass Spectrometric Determination of the Heat of Formation of the AlO_2 molecule, J. Chem. Phys. 55, 4142-4143 (1971)
- [4.15] A.D. Chervonyi, V.A. Piven, O.E. Kashireninov, G.B. Manelis, Mass-Spectrometric Investigations of Gas-Phase Equilibria over Al_2O_3 at High Temperatures, High Temp. Sci. 9, 99-108 (1977)

- [4.16] P. Ho, R.P. Burns, A Mass Spectrometric Study of the AlO_2 Molecule High Temp. Sci. 12, 31-39 (1980)
- [4.17] M.I. Milushin, A.M. Emelyanov, L.N. Gorokov, Mass-Spectrometric Determination of The Enthalpy of Formation of AlOH(g) , High Temp. 25, No1, 46-51 (1987)
- [4.18] R.F. Porter, P. Schissel, M.G. Inghram, A Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ System, J. Chem. Phys. 23, 339-342 (1955)
- [4.19] R.F. Porter, M.G. Inghram, Results mentioned by M.G. Inghram, W.A. Chupka, J. Berkowitz, Mem. Soc. Roy. Sci. Liege, 4e ser. 18, 513 (1957)
- [4.20] L. Gorokov (private Mitteilung)
- [4.21] R.J. Ackermann, R.J. Thorn, Gaseous Oxides of Aluminium, Tungsten and Tantalum, J. Amer. Chem. Sci 78, 4169 (1956)
- [4.22] R.P. Burns, A.J. Jason, M.G. Inghram, Discontinuity in the Rate of Evaporation of Aluminium Oxide, J. Chem. Phys. 40, 2739-2741 (1967)
- [4.23] CD Römpp Chemie Lexikon -Version 1.0, Stuttgart/ New York, Georg Thieme Verlag (1995)
- [4.24] FACT 3.05- A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer, C.W. Bale, A.D. Pelton, W.T. Thompson, Ecole Polytechnique de Montreal/ Royal Military College, Canada (1999)
- [4.25a] H. Deutsch, K. Hilpert, K. Becker, M. Probst and T.D: [4.25], Calculated absolute electron ionization cross sections for AlO , Al_2O , and WO_x ($x=1-3$), Journal of Applied Physics 89, No. 3, 1915-1921 (2001)
- [4.25b] W.R. Thompson, M.B. Shah, H.B. Gilbody, Single and double ionization of atomic oxygen by electron impact, J. Phys. B28, 1321-1330 (1995)
- [4.26] IVTANTHERMO- A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer, Hrsg.: V.S. Yungman, V.A. Medvedev, I.V. Veits and G.A. Bergman, CRC Press and Begell House, Boca Raton (1993)
- [4.27] P.J. Dagdigan., H.W. Cruse, R.N. Zare, Laser fluorescence study of AlO formed in the reaction $\text{Al} + \text{O}_2$: Product state distribution, dissociation energy, and radiative lifetime, J. Chem. Phys. 62 No.5, 1824-1833 (1975)
- [4.28] I. Cornides, T. Gál, Spark-Source Mass Spectrometric Studies of the Al_xO_y Species, High Temperature Science 10, 171-174 (1978)
- [4.29] S.K. Gupta, Thermodynamic and Kinetic Aspects of Bromine Lamp Chemistry, Proc. Electrochem. Soc. 78-1, 20-42 (1978)

- [4.30] G. DeMaria, R.P. Burns, J. Drowart, and M.G. Inghram, Mass Spectrometric Study of Gaseous Molybdenum, Tungsten and Uranium Oxides, *J. Chem. Phys.* 32, No. 5, 1373 – 1377 (1960)
- [4.31] W.A. Chupka, J. Berkowitz, C.F. Giese, Vaporization of Beryllium Oxide and it's Reactins with Tungsten, *J. Chem. Phys.* 30, No. 3, 827-834 (1959)
- [4.32] R.J. Acker[3.08], R.J. Thorn, C. Alexander, M. Tetenbaum, Free Energies of Formation of gaseous Uranium, Molybdenum and Tungsten Trioxides, *J. Phys. Chem.* 64, 350-355 (1960)
- [4.33] J.B. Berkowitz-Mattuck, A. Büchler, L. Engelke, S.N. Goldstein, Mass-Spectrometric Investigation of the Oxidation of Molybdenum and Tungsten, *J. Chem. Phys.* 39 No. 10, 2722-2730 (1963)
- [4.34] W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr., Spectroscopy of Tungsten Oxide Molecules in Neon and Argon Matrices at 4° and 20°K, *J. Mol. Spectry* 17, 276-299 (1965)
- [4.35] R.F. Barrow, A.D. Caunt, The ultra-violet absorption spectra of some gaseous alkali-metal halides and the dissociation energy of fluorine, *Proc. Roy. Soc. (London)* 219A, 120-140 (1953)
- [4.36] M. Faber, H.L. Petersen, Heat of Formation of AlOF, *Trans. Faraday Soc.* 59, 836-840 (1963)
- [4.37] R.D. Srivastava, M. Faber, Mass Spectrometric Determination of the Heats of Formation of AlOCl(g) and AlOF(g), *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.75, No. 11, 1760-1762 (1971)
- [4.38] C. Hirayama, C.S. Liu, R.J. Zollweg, Enhanced Vaporization of Metal Halides in Discharge Lamps Trough Formation of Vapor Phase Complexes, *Proceedings of the Electrochemical Society* 78-1, 95-105 (1978)
- [4.39] W. van Erk, T. Rietveld, The Reaction of Rare-Earth Metal Iodides with The Silica Wall in Metal Halide Discharge Lamps, *Philips J. Res.* 42, 102-118 (1987)
- [4.40] J.L.G. Suijker, Transport of Al₂O₃ by Metal Halides, Central Developement Lighting, Report Lamps II 1008/94C (1994)
- [4.41] T. Ozak, G. Adachi, Thermodynamic studies on dissociation of metal halide iodides at high temperatures in metal halide lamps, *J. Appl. Phys.* 86 No. 9, 4723-4733 (1999)
- [4.42] R.J. Zollweg, C.S. Liu, C. Hirayama, J.W. McNall, An ultra high efficacy (UHE) HID Lamp, *Journal of the Illuminating Engineering Society*, 249-253 (1975)
- [4.43] D.E. Work, Chemistry of Metal Halide Lamps: A review, *Lighting Research & technology* 13 No.3, 143 – 1531 (1981)
- [4.44] K. Hilpert, U. Niemann, High Temperature Chemistry in Metal Halide Lamps, *Thermochimica Acta* 299, 49 – 57 (1997)

- [4.45] P.G. Wahlbeck, Mass spectrometry of and standard enthalpies of formation of gaseous sodium tetrachloroaluminate and its dimer, *J. Chem. Phys.* 87(1), 654–659 (1987)
- [4.46] E.H. Howard, Some Physical and Chemical Properties of a New Sodium Aluminium Fluoride, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2041–2042 (1954)
- [4.47] C.E. Mortimer, in: „Das Basiswissen der Chemie“, 5. Aufl. Thieme Verlag, Stuttgart, ISBN 3-13-484305-6 (1987)
- [4.48] K. Hilpert, M. Miller, Vaporization of NaBr and Formation of gaseous Complexes in the NaBr-SnBr₂ System, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract., Fr.*, 28, 119–129 (1992–1993)
- [4.49] K. Hilpert, Vaporization of Sodium Iodide and Thermochemistry of (NaI)₂(g) and (NaI)₃(g). An Experimental and Theoretical Study, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 132–139 (1984)
- [4.50] T.R. Hayes, R.C. Wetzel, R.S. Freund, Absolute electron-impact-ionization cross-section measurements of the halogen atoms, *Physical Review A* 35 No. 2, 578–584 (1987)
- [4.51] J. Drowart, P. Goldfinger, Die Massenspektrometrie anorganischer Systeme bei hohen Temperaturen, *Angewandte Chemie* 79, No. 13, 589–628 (1967)
- [4.52] F.P. Emmenegger, Gaseous Complexes – Their Role In Chemical Transport, *Journal of Crystal Growth* 17, 31–37 (1972)
- [4.53] L. Habraken, J.L. deBrouwer, in: „Grundlagen der Metallographie“, Presses Academiques Europeennes, Bruxelles (1968)
- [4.54] E. Fischer, Axial segregation of additives in mercury-metal-halide arcs, *Journal of Applied Physics* 47 No.7, 2954–2960 (1976)
- [4.55] R. Gruehn, O. Trappe, Das Computerprogramm CVTRANS zur Modellierung chemischer Transportexperimente, Universität Gießen (1999)
- [4.56] R. Gruehn, H.J. Schweizer, Feststoffpräparation durch chemischen Transport – Interpretation und Steuerung mit dem Kooperativen Transportmodell, *Angew. Chem.* 95, 80–93 (1983)
- [4.57] E.A. Pavlatou, P.A. Madden, M. Wilson, The interpretation of vibrational spectra of ionic melts, *J. Chem. Phys.* 107 No. 24, 10446–10457 (1997)
- [4.58] F. Hutchinson, A.J. Rowley, M.K. Walters, M. Wilsin, Structure of molten MCl₃ systems from a polarizable ion simulation model, *J. Chem. Phys.* 111 No. 5, 5821–2028–2037 (1999)
- [4.59] G.N. Papatheodorou, S.G. Kalogrianitis, T.G. Mihopoulos, E.A. Pavlatou, Isotropic and anisotropic Raman scattering from molten LiCl-CsCl mixtures: Composition and temperature effects *J. Chem. Phys.* 105 No. 7, 2660–2667 (1996)

- [4.60] K. Hilpert, M. Miller, Vaporization studies for metal halide lamps: analysis and thermochemistry of the equilibrium vapour of the NaI-DyI₃ system, High Temperatures-High Pressures 20, 231-238 (1988)

8 Anhang

8.1 Anhang A: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an TmI_3 und CeI_3

Tabelle 8.1: Thermodynamische Daten von TmI_3

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$	Referenz
		A	B			
$\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{TmI}_3(\text{g})$	801-938	-13430	9,213	865	$4,89 \cdot 10^{-07}$	eigene Daten
	820-990			939	$7,70 \cdot 10^{-06}$	[4.06]
$2\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow (\text{TmI}_3)_2(\text{g})$	801-938	-17300	12,366	865	$2,34 \cdot 10^{-08}$	eigene Daten
	820-990	-53910	13,115	939	$1,40 \cdot 10^{-06}$	[4.06]
$(\text{TmI}_3)_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{TmI}_3(\text{g})$	801-938	-9550	6,060	865	$1,05 \cdot 10^{-05}$	eigene Daten
	820-990	-25200	5,844	939	$43,2 \cdot 10^{-06}$	[4.06]

Tabelle 8.1 Fortsetzung:

Reaktion	$\Delta H_{T_m}^0$ kJ mol 2. HS	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ J mol K 2.HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2.HS	Referenz
$\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{TmI}_3(\text{g})$	257,2	-104,5	270,0	278,1	176,4	200,2	eigene Daten
	254,8				173,5		[4.06]
$2\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow (\text{TmI}_3)_2(\text{g})$	331,3	-126,4	347,4	329,4	236,8	266,2	eigene Daten
	317,8				226,3		[4.06]
$(\text{TmI}_3)_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{TmI}_3(\text{g})$	182,9	-82,5	192,5	192,5	116,0	134,1	eigene Daten
	191,8				120,7		[4.06]

Tabelle 8.2: Thermodynamische Daten von CeI_3

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$	Referenz
		A	B			
$\text{CeI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CeI}_3(\text{g})$	826-1030	-14950	9,942	914	$3,85 \cdot 10^{-7}$	eigene Daten
	803-963			877		[4.05]
$2\text{CeI}_3(\text{s}) \rightarrow (\text{CeI}_3)_2(\text{g})$	826-1030	-20230	13,233	946	$7,16 \cdot 10^{-9}$	eigene Daten
	803-963			898		[4.05]
$(\text{CeI}_3)_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CeI}_3(\text{g})$	826-1030	-7660	4,561	946	$2,93 \cdot 10^{-4}$	eigene Daten

Tabelle 8.2 Fortsetzung:

Reaktion	ΔH_{Tm}^0 kJ mol 2. HS	ΔG_{Tm} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3. HS	ΔS_{Tm}^0 J mol K 2. HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2. HS	Referenz
$CeI_3(s) \rightarrow CeI_3(g)$	286,3	-112,2	302,9	311,4	190,4	218,4	eigene Daten
	274,4						[4.05]
$2CeI_3(s) \rightarrow (CeI_3)_2(g)$	387,4	-147,6	409,6	427,0	253,4	289,9	eigene Daten
	376,5						[4.05]
$(CeI_3)_2(g) \rightarrow 2CeI_3(g)$	146,7	-64,0	137,7	195,7	87,3	107,0	eigene Daten

8.2 Anhang B: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hochtemperaturuntersuchungen zur Verdampfung von festem polykristallinem Aluminiumoxid

8.2.1 Partialdrücke

Tabelle 8.3: Messung 1

T [K]	p _i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2285	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$4,98 \cdot 10^{-7}$	$4,16 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$
2232	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$6,79 \cdot 10^{-8}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$1,40 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$	$6,65 \cdot 10^{-8}$
2184	$8,67 \cdot 10^{-7}$	$5,30 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$6,43 \cdot 10^{-8}$	$5,21 \cdot 10^{-8}$	$5,14 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-8}$	$4,88 \cdot 10^{-8}$
2133	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$9,13 \cdot 10^{-9}$	$2,09 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$9,12 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$
2083	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$8,72 \cdot 10^{-8}$	$4,75 \cdot 10^{-9}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$5,67 \cdot 10^{-9}$	$5,59 \cdot 10^{-9}$	$2,42 \cdot 10^{-8}$	$4,21 \cdot 10^{-8}$
2058	$9,86 \cdot 10^{-8}$	$6,03 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{-9}$	$6,28 \cdot 10^{-9}$	$3,88 \cdot 10^{-9}$	$3,83 \cdot 10^{-9}$		
2109	$1,97 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$7,22 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$8,83 \cdot 10^{-9}$	$8,71 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$
2160	$4,48 \cdot 10^{-7}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-8}$	$4,52 \cdot 10^{-8}$	$2,71 \cdot 10^{-8}$	$2,68 \cdot 10^{-8}$	$3,95 \cdot 10^{-8}$	$6,88 \cdot 10^{-8}$
2209	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$6,94 \cdot 10^{-7}$	$5,42 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-7}$	$7,08 \cdot 10^{-8}$	$6,98 \cdot 10^{-8}$	$8,08 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$
2259	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$3,36 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.4: Messung 2

T [K]	p _i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2275	$3,558 \cdot 10^{-6}$	$2,177 \cdot 10^{-6}$	$2,241 \cdot 10^{-7}$	$5,137 \cdot 10^{-7}$	$1,931 \cdot 10^{-7}$	$1,905 \cdot 10^{-7}$	$4,623 \cdot 10^{-7}$	$8,053 \cdot 10^{-7}$
2223	$1,808 \cdot 10^{-6}$	$1,107 \cdot 10^{-6}$	$8,897 \cdot 10^{-8}$	$2,039 \cdot 10^{-7}$	$7,642 \cdot 10^{-8}$	$7,538 \cdot 10^{-8}$	$2,077 \cdot 10^{-7}$	$3,618 \cdot 10^{-7}$
2173	$9,954 \cdot 10^{-7}$	$6,092 \cdot 10^{-7}$	$3,512 \cdot 10^{-8}$	$8,05 \cdot 10^{-8}$	$3,044 \cdot 10^{-8}$	$3,002 \cdot 10^{-8}$	$8,121 \cdot 10^{-8}$	$1,415 \cdot 10^{-7}$
2122	$3,771 \cdot 10^{-7}$	$2,308 \cdot 10^{-7}$	$1,323 \cdot 10^{-8}$	$3,032 \cdot 10^{-8}$	$1,108 \cdot 10^{-8}$	$1,093 \cdot 10^{-8}$	$4,957 \cdot 10^{-8}$	$8,634 \cdot 10^{-8}$
2071	$1,766 \cdot 10^{-7}$	$1,081 \cdot 10^{-7}$	$5,739 \cdot 10^{-9}$	$1,315 \cdot 10^{-8}$	$4,483 \cdot 10^{-9}$	$4,422 \cdot 10^{-9}$	$1,774 \cdot 10^{-8}$	$3,09 \cdot 10^{-8}$
2021	$8,14 \cdot 10^{-8}$	$4,982 \cdot 10^{-8}$	$2,178 \cdot 10^{-9}$	$4,991 \cdot 10^{-9}$	$1,458 \cdot 10^{-9}$	$1,438 \cdot 10^{-9}$	$8,497 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-8}$
2050	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$8,323 \cdot 10^{-8}$	$3,787 \cdot 10^{-9}$	$8,679 \cdot 10^{-9}$	$2,61 \cdot 10^{-9}$	$2,575 \cdot 10^{-9}$	$1,149 \cdot 10^{-8}$	$2,002 \cdot 10^{-8}$
2098	$2,585 \cdot 10^{-7}$	$1,582 \cdot 10^{-7}$	$9,204 \cdot 10^{-9}$	$2,11 \cdot 10^{-8}$	$6,411 \cdot 10^{-9}$	$6,324 \cdot 10^{-9}$	$2,614 \cdot 10^{-8}$	$4,553 \cdot 10^{-8}$
2149	$5,906 \cdot 10^{-7}$	$3,615 \cdot 10^{-7}$	$2,431 \cdot 10^{-8}$	$5,573 \cdot 10^{-8}$	$1,806 \cdot 10^{-8}$	$1,781 \cdot 10^{-8}$	$6,191 \cdot 10^{-8}$	$1,078 \cdot 10^{-7}$
2199	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$8,078 \cdot 10^{-7}$	$5,924 \cdot 10^{-8}$	$1,358 \cdot 10^{-7}$	$4,853 \cdot 10^{-8}$	$4,787 \cdot 10^{-8}$	$1,284 \cdot 10^{-7}$	$2,237 \cdot 10^{-7}$
2249	$2,629 \cdot 10^{-6}$	$1,609 \cdot 10^{-6}$	$1,402 \cdot 10^{-7}$	$3,214 \cdot 10^{-7}$	$1,298 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$2,574 \cdot 10^{-7}$	$4,484 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.5: Messung 3

T [K]	p _i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2199	1,32·10 ⁻⁶	8,078·10 ⁻⁷	5,924·10 ⁻⁸	1,358·10 ⁻⁷	4,853·10 ⁻⁸	4,787·10 ⁻⁸	1,284·10 ⁻⁷	2,237·10 ⁻⁷
2249	2,629·10 ⁻⁶	1,609·10 ⁻⁶	1,402·10 ⁻⁷	3,214·10 ⁻⁷	1,298·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁷	2,574·10 ⁻⁷	4,484·10 ⁻⁷
2279	4,075·10 ⁻⁶	2,494·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻⁷	5,27·10 ⁻⁷	1,841·10 ⁻⁷	1,816·10 ⁻⁷	3,96·10 ⁻⁷	6,898·10 ⁻⁷
2227	1,867·10 ⁻⁶	1,142·10 ⁻⁶	1,008·10 ⁻⁷	2,31·10 ⁻⁷	6,728·10 ⁻⁸	6,636·10 ⁻⁸	1,673·10 ⁻⁷	2,915·10 ⁻⁷
2176	8,685·10 ⁻⁷	5,315·10 ⁻⁷	4,197·10 ⁻⁸	9,62·10 ⁻⁸	2,693·10 ⁻⁸	2,656·10 ⁻⁸	7,664·10 ⁻⁸	1,335·10 ⁻⁷
2128	4,077·10 ⁻⁷	2,495·10 ⁻⁷	1,752·10 ⁻⁸	4,016·10 ⁻⁸	9,991·10 ⁻⁹	9,855·10 ⁻⁹	3,331·10 ⁻⁸	5,802·10 ⁻⁸
2078	1,941·10 ⁻⁷	1,188·10 ⁻⁷	6,938·10 ⁻⁹	1,59·10 ⁻⁸	3,63·10 ⁻⁹	3,581·10 ⁻⁹	1,626·10 ⁻⁸	2,833·10 ⁻⁸
2028	8,741·10 ⁻⁸	5,35·10 ⁻⁸	3,009·10 ⁻⁹	6,897·10 ⁻⁹	2,067·10 ⁻⁹	2,039·10 ⁻⁹		
2059	1,331·10 ⁻⁷	8,147·10 ⁻⁸	4,277·10 ⁻⁹	9,803·10 ⁻⁹	2,848·10 ⁻⁹	2,809·10 ⁻⁹	6,769·10 ⁻⁹	1,179·10 ⁻⁸
2103	2,719·10 ⁻⁷	1,664·10 ⁻⁷	8,893·10 ⁻⁹	2,038·10 ⁻⁸	6,659·10 ⁻⁹	6,568·10 ⁻⁹	2,634·10 ⁻⁸	4,587·10 ⁻⁸
2155	6,021·10 ⁻⁷	3,685·10 ⁻⁷	2,542·10 ⁻⁸	5,826·10 ⁻⁸	1,788·10 ⁻⁸	1,764·10 ⁻⁸	4,385·10 ⁻⁸	7,639·10 ⁻⁸

Tabelle 8.6: Messung 4

T [K]	p _i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2190	9,41·10 ⁻⁷	5,76·10 ⁻⁷	2,893·10 ⁻⁸	6,63·10 ⁻⁸	2,767·10 ⁻⁸	2,73·10 ⁻⁸	8,553·10 ⁻⁸	1,49·10 ⁻⁷
2244	1,99·10 ⁻⁶	1,22·10 ⁻⁶	6,943·10 ⁻⁸	1,59·10 ⁻⁷	6,45·10 ⁻⁸	6,36·10 ⁻⁸	1,904·10 ⁻⁷	3,32·10 ⁻⁷
2296	4,14·10 ⁻⁶	2,54·10 ⁻⁶	1,58·10 ⁻⁷	3,62·10 ⁻⁷	1,363·10 ⁻⁷	1,34·10 ⁻⁷	4,543·10 ⁻⁷	7,91·10 ⁻⁷
2140	5,69·10 ⁻⁷	3,49·10 ⁻⁷	1,116·10 ⁻⁸	2,56·10 ⁻⁸	1,217·10 ⁻⁸	1,20·10 ⁻⁸	2,594·10 ⁻⁸	4,52·10 ⁻⁸
2091	2,73·10 ⁻⁷	1,67·10 ⁻⁷	4,846·10 ⁻⁹	1,11·10 ⁻⁸	4,623·10 ⁻⁹	4,56·10 ⁻⁹	1,267·10 ⁻⁸	2,21·10 ⁻⁸
2040	6,98·10 ⁻⁸	4,27·10 ⁻⁸	1,418·10 ⁻⁹	3,25·10 ⁻⁹	1,503·10 ⁻⁹	1,48·10 ⁻⁹	2,472·10 ⁻⁹	4,31·10 ⁻⁹
2023	6,30·10 ⁻⁸	3,85·10 ⁻⁸	1,875·10 ⁻⁹	4,30·10 ⁻⁹	1,917·10 ⁻⁹	1,89·10 ⁻⁹	3,269·10 ⁻⁹	5,69·10 ⁻⁹
2065	1,70·10 ⁻⁷	1,04·10 ⁻⁷	3,35·10 ⁻⁹	7,68·10 ⁻⁹	3,044·10 ⁻⁹	3,00·10 ⁻⁹	5,006·10 ⁻⁹	8,72·10 ⁻⁹
2119	2,84·10 ⁻⁷	1,74·10 ⁻⁷	4,911·10 ⁻⁹	1,13·10 ⁻⁸	5,354·10 ⁻⁹	5,28·10 ⁻⁹	1,199·10 ⁻⁸	2,09·10 ⁻⁸
2169	6,58·10 ⁻⁷	4,03·10 ⁻⁷	1,508·10 ⁻⁸	3,46·10 ⁻⁸	1,37·10 ⁻⁸	1,35·10 ⁻⁸	4,381·10 ⁻⁸	7,63·10 ⁻⁸
2219	1,27·10 ⁻⁶	7,80·10 ⁻⁷	3,239·10 ⁻⁸	7,43·10 ⁻⁸	3,504·10 ⁻⁸	3,46·10 ⁻⁸	1,225·10 ⁻⁷	2,13·10 ⁻⁷
2269	2,68·10 ⁻⁶	1,64·10 ⁻⁶	8,203·10 ⁻⁸	1,88·10 ⁻⁷	8,169·10 ⁻⁸	8,06·10 ⁻⁸	2,627·10 ⁻⁷	4,58·10 ⁻⁷

Tabelle 8.7: Messung 5

T [K]	p_i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2284	$4,30 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,473 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	$1,121 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,205 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$
2233	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$6,073 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	$5,892 \cdot 10^{-8}$	$5,81 \cdot 10^{-8}$	$4,061 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-7}$
2182	$9,56 \cdot 10^{-7}$	$5,85 \cdot 10^{-7}$	$1,696 \cdot 10^{-8}$	$3,89 \cdot 10^{-8}$	$2,108 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-7}$
2133	$4,73 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$	$7,182 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,004 \cdot 10^{-8}$	$9,90 \cdot 10^{-9}$	$5,818 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$
2082	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$3,775 \cdot 10^{-9}$	$8,65 \cdot 10^{-9}$	$4,643 \cdot 10^{-9}$	$4,58 \cdot 10^{-9}$	$1,893 \cdot 10^{-8}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$
2032	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$7,44 \cdot 10^{-8}$	$2,105 \cdot 10^{-9}$	$4,83 \cdot 10^{-9}$	$2,014 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	$9,238 \cdot 10^{-9}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$
2058	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$2,665 \cdot 10^{-9}$	$6,11 \cdot 10^{-9}$	$2,805 \cdot 10^{-9}$	$2,77 \cdot 10^{-9}$	$1,123 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
2110	$3,79 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$	$5,465 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$7,319 \cdot 10^{-9}$	$7,22 \cdot 10^{-9}$	$3,837 \cdot 10^{-8}$	$6,68 \cdot 10^{-8}$
2158	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$3,76 \cdot 10^{-7}$	$1,258 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-8}$	$1,444 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$9,484 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$
2209	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$8,42 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-8}$	$7,08 \cdot 10^{-8}$	$2,956 \cdot 10^{-8}$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	$1,707 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$
2259	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$6,670 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$7,892 \cdot 10^{-8}$	$7,78 \cdot 10^{-8}$	$4,108 \cdot 10^{-7}$	$7,16 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.8: Messung 6

T [K]	p_i [bar]							
	Al		AlO		Al ₂ O		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2277	$3,60 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-6}$	$1,246 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-7}$	$1,007 \cdot 10^{-7}$	$9,93 \cdot 10^{-8}$	$5,419 \cdot 10^{-7}$	$9,44 \cdot 10^{-7}$
2229	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$5,513 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$4,784 \cdot 10^{-8}$	$4,72 \cdot 10^{-8}$	$1,745 \cdot 10^{-7}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$
2178	$9,67 \cdot 10^{-7}$	$5,92 \cdot 10^{-7}$	$2,449 \cdot 10^{-8}$	$5,61 \cdot 10^{-8}$	$2,054 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-8}$	$5,456 \cdot 10^{-8}$	$9,50 \cdot 10^{-8}$
2128	$5,27 \cdot 10^{-7}$	$3,23 \cdot 10^{-7}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$	$8,304 \cdot 10^{-9}$	$8,19 \cdot 10^{-9}$	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$5,42 \cdot 10^{-8}$
2078	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$4,153 \cdot 10^{-9}$	$9,52 \cdot 10^{-9}$	$4,055 \cdot 10^{-9}$	$4,00 \cdot 10^{-9}$	$1,301 \cdot 10^{-8}$	$2,27 \cdot 10^{-8}$
2028	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$8,11 \cdot 10^{-8}$	$2,027 \cdot 10^{-9}$	$4,65 \cdot 10^{-9}$	$2,198 \cdot 10^{-9}$	$2,17 \cdot 10^{-9}$	$2,54 \cdot 10^{-9}$	$4,43 \cdot 10^{-9}$
2053	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$9,30 \cdot 10^{-8}$	$2,565 \cdot 10^{-9}$	$5,88 \cdot 10^{-9}$	$2,671 \cdot 10^{-9}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$	$1,029 \cdot 10^{-8}$	$1,79 \cdot 10^{-8}$
2103	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$6,305 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$4,787 \cdot 10^{-9}$	$4,72 \cdot 10^{-9}$	$2,195 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-8}$
2156	$6,57 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-7}$	$1,616 \cdot 10^{-8}$	$3,70 \cdot 10^{-8}$	$1,332 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$5,401 \cdot 10^{-8}$	$9,41 \cdot 10^{-8}$
2204	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$3,965 \cdot 10^{-8}$	$9,09 \cdot 10^{-8}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$1,242 \cdot 10^{-7}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$
2254	$2,68 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$8,446 \cdot 10^{-8}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$6,303 \cdot 10^{-8}$	$6,22 \cdot 10^{-8}$	$1,976 \cdot 10^{-7}$	$3,44 \cdot 10^{-7}$

8.2.2 thermodynamische Daten

Tabelle 8.9: $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \square \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	10	2058-2285	-31730	8,239	2150	$3,03 \cdot 10^{-7}$
	10	2058-2285	-31730	8,392	2150	$4,31 \cdot 10^{-7}$
2 [3.08] [4.25]	11	2021-2275	-27998	6,917	2150	$7,84 \cdot 10^{-7}$
	11	2021-2275	-28000	7,070	2150	$1,11 \cdot 10^{-6}$
3 [3.08] [4.25]	11	2028-2279	-28810	7,486	2150	$1,22 \cdot 10^{-6}$
	11	2028-2279	-28810	7,333	2150	$8,57 \cdot 10^{-7}$
4 [3.08] [4.25]	12	2023-2295	-30690	8,150	2150	$7,51 \cdot 10^{-7}$
	12	2023-2295	-30690	7,997	2150	$5,28 \cdot 10^{-7}$
5 [3.08] [4.25]	11	2032-2284	-28951	7,235	2150	$5,87 \cdot 10^{-7}$
	11	2032-2284	-28951	7,388	2150	$8,35 \cdot 10^{-7}$
6 [4.25] [4.25]	11	2028-2277	-29660	7,686	2150	$7,77 \cdot 10^{-7}$
	11	2028-2277	-29660	7,839	2150	$1,10 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.9 Fortsetzung

Messung Nr.		$\Delta H^0_{T_m}$	ΔG_{T_m}	ΔH^0_{298}	ΔH^0_{298}	$\Delta S^0_{T_m}$	ΔS^0_{298}
		$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]		607,6	-268,3	607,2	543,4	157,8	159,8
		607,6	-262,0	607,2	537,1	160,7	162,7
2 [3.08] [4.25]		536,1	-251,3	535,7	526,4	132,4	134,4
		536,1	-245,0	535,7	520,1	135,4	137,4
3 [3.08] [4.25]		551,6	-243,4	551,2	518,5	143,3	145,3
		551,6	-249,7	551,2	524,8	140,4	142,4
4 [3.08] [4.25]		587,6	-252,1	587,2	527,2	156,1	158,1
		587,6	-258,4	587,2	533,5	153,1	155,1
5 [3.08] [4.25]		554,3	-256,5	553,9	531,6	138,5	140,5
		554,3	-250,2	553,9	525,3	141,5	143,5
6 [4.25] [4.25]		567,9	-251,5	567,5	526,6	147,2	149,2
		567,9	-245,2	567,5	520,3	150,1	152,1

Tabelle 8.10: $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08]	10	2058-2285	-56770	13,742	2150	$2,17 \cdot 10^{-13}$
	[4.25]	2058-2285	-56770	13,563	2150	$1,44 \cdot 10^{-13}$
2 [3.08]	11	2021-2275	-53110	12,811	2150	$1,28 \cdot 10^{-12}$
	[4.25]	2021-2275	-53115	12,631	2150	$8,44 \cdot 10^{-13}$
3 [3.08]	11	2028-2279	-58270	15,103	2150	$1,00 \cdot 10^{-12}$
	[4.25]	2028-2279	-58270	14,923	2150	$6,62 \cdot 10^{-13}$
4 [3.08]	12	2023-2295	-65840	18,456	2150	$6,80 \cdot 10^{-13}$
	[4.25]	2023-2295	-65840	18,227	2150	$4,02 \cdot 10^{-13}$
5 [3.08]	11	2032-2284	-60120	16,332	2150	$2,34 \cdot 10^{-12}$
	[4.25]	2032-2284	-60120	16,152	2150	$1,55 \cdot 10^{-12}$
6 [4.25]	11	2028-2277	-59640	15,919	2150	$1,51 \cdot 10^{-12}$
	[4.25]	2028-2277	-59640	15,740	2150	$1,00 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 8.10: Fortsetzung

Messung Nr.		$\Delta H_{T_m}^0$	ΔG_{T_m}	ΔH_{298}^0	ΔH_{298}^0	$\Delta S_{T_m}^0$	ΔS_{298}^0
		$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08]		1087,0	-521,2	1082,4	1045,0	263,1	1087,0
	[4.25]	1087,0	-528,6	1082,4	1052,4	259,7	1087,0
2 [3.08]		1016,9	-489,4	1012,3	1011,8	245,3	1016,9
	[4.25]	1017,0	-497,0	1012,4	1019,3	241,9	1017,0
3 [3.08]		1115,7	-493,9	1111,1	1017,7	289,2	1115,7
	[4.25]	1115,7	-501,3	1111,1	1025,1	285,7	1115,7
4 [3.08]		1260,7	-500,8	1256,1	1024,6	353,4	1260,7
	[4.25]	1260,7	-510,2	1256,1	1034,0	349,0	1260,7
5 [3.08]		1151,2	-478,7	1146,6	1002,5	312,7	1151,2
	[4.25]	1151,2	-486,1	1146,6	1009,9	309,3	1151,2
6 [4.25]		1142,0	-486,5	1137,4	1010,3	304,8	1142,0
	[4.25]	1142,0	-493,9	1137,4	1017,7	301,4	1142,0

Tabelle 8.11: $\text{AlO(g)} \rightarrow \text{Al(g)} + \text{O(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08]	10	2058-2285	-24680	5,339	2150	$7,25 \cdot 10^{-7}$
	[4.25]	2058-2285	-24680	5,007	2150	$3,37 \cdot 10^{-7}$
2 [3.08]	11	2021-2275	-25117	5,894	2150	$1,63 \cdot 10^{-6}$
	[4.25]	2021-2275	-25120	5,561	2150	$7,54 \cdot 10^{-7}$
3 [3.08]	11	2028-2279	-29770	7,909	2150	$1,16 \cdot 10^{-6}$
	[4.25]	2028-2279	-29770	7,577	2150	$5,38 \cdot 10^{-7}$
4 [3.08]	12	2023-2295	-35150	10,459	2150	$1,29 \cdot 10^{-6}$
	[4.25]	2023-2295	-35150	10,127	2150	$6,00 \cdot 10^{-7}$
5 [3.08]	11	2032-2284	-31160	9,097	2150	$4,02 \cdot 10^{-6}$
	[4.25]	2032-2284	-31164	8,765	2150	$1,86 \cdot 10^{-6}$
6 [4.25]	11	2028-2277	-29980	8,233	2150	$1,95 \cdot 10^{-6}$
	[4.25]	2028-2277	-29982	7,901	2150	$9,03 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.11 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08]	472,6	-252,7	467,6	500,0	102,2	472,6
	[4.25]	472,6	467,6	513,7	95,9	472,6
2 [3.08]	480,9	-238,3	475,9	485,5	112,9	480,9
	[4.25]	481,0	476,0	499,3	106,5	481,0
3 [3.08]	570,0	-244,4	565,0	491,7	151,4	570,0
	[4.25]	570,0	565,0	505,3	145,1	570,0
4 [3.08]	673,0	-242,4	668,0	489,7	200,3	673,0
	[4.25]	673,0	668,0	503,4	193,9	673,0
5 [3.08]	596,6	-222,1	591,6	469,4	174,2	596,6
	[4.25]	596,7	591,7	483,1	167,8	596,7
6 [4.25]	574,1	-235,1	569,0	482,3	157,7	574,1
	[4.25]	574,1	569,1	496,1	151,3	574,1

Tabelle 8.12: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s}) + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	10	2058-2285	-82290	21,246	2150	$9,37 \cdot 10^{-18}$
	10	2058-2285	-82290	22,540	2150	$1,84 \cdot 10^{-16}$
2 [3.08] [4.25]	11	2021-2275	-78940	20,102	2150	$2,43 \cdot 10^{-17}$
	11	2021-2275	-78940	21,396	2150	$4,78 \cdot 10^{-16}$
3 [3.08] [4.25]	11	2028-2279	-76550	19,043	2150	$2,74 \cdot 10^{-17}$
	11	2028-2279	-76550	20,337	2150	$5,40 \cdot 10^{-16}$
4 [3.08] [4.25]	12	2023-2295	-71860	16,031	2150	$4,05 \cdot 10^{-18}$
	12	2023-2295	-71937	17,325	2150	$7,34 \cdot 10^{-17}$
5 [3.08] [4.25]	11	2032-2284	-74540	17,154	2150	$3,05 \cdot 10^{-18}$
	11	2032-2284	-74540	18,448	2150	$6,00 \cdot 10^{-17}$
6 [4.25] [4.25]	11	2028-2277	-75140	17,683	2150	$5,42 \cdot 10^{-18}$
	11	2028-2277	-75137	18,977	2150	$1,07 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 8.12 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ kJ mol 2. HS	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ J mol K 2.HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2.HS
1 [3.08] [4.25]	1575,7	-700,9	1638,3	1589,7	406,8	1575,7
	1575,7	-647,6	1638,3	1536,3	431,6	1575,7
2 [3.08] [4.25]	1511,5	-683,8	1574,2	1572,6	384,9	1511,5
	1511,5	-630,6	1574,2	1519,2	409,7	1511,5
3 [3.08] [4.25]	1465,8	-681,7	1528,4	1570,5	364,6	1465,8
	1465,8	-628,4	1528,4	1517,0	389,4	1465,8
4 [3.08] [4.25]	1376,0	-715,9	1438,6	1604,8	307,0	1376,0
	1377,4	-664,1	1440,1	1552,8	331,7	1377,4
5 [3.08] [4.25]	1427,3	-720,9	1489,9	1609,9	328,5	1427,3
	1427,3	-667,7	1489,9	1556,4	353,2	1427,3
6 [4.25] [4.25]	1438,8	-710,7	1501,4	1599,5	338,6	1438,8
	1438,7	-657,3	1501,3	1546,0	363,4	1438,7

Tabelle 8.13: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	10	2058-2285	12910	-3,471	2150	$3,41 \cdot 10^{+2}$
	10	2058-2285	12910	-2,636	2150	$2,33 \cdot 10^{+3}$
2 [3.08] [4.25]	11	2021-2275	5050	-0,648	2150	$5,02 \cdot 10^{+1}$
	11	2021-2275	5050	0,187	2150	$3,43 \cdot 10^{+2}$
3 [3.08] [4.25]	11	2028-2279	9880	-2,957	2150	$4,35 \cdot 10^{+1}$
	11	2028-2279	9880	-2,122	2150	$2,98 \cdot 10^{+2}$
4 [3.08] [4.25]	12	2023-2295	20210	-7,960	2150	$2,75 \cdot 10^{+1}$
	12	2023-2295	20210	-7,125	2150	$1,88 \cdot 10^{+2}$
5 [3.08] [4.25]	11	2032-2284	12320	-4,549	2150	$1,52 \cdot 10^{+1}$
	11	2032-2284	12320	-3,714	2150	$1,04 \cdot 10^{+2}$
6 [4.25] [4.25]	11	2028-2277	13840	-5,374	2150	$1,16 \cdot 10^{+1}$
	11	2028-2277	13840	-4,539	2150	$7,92 \cdot 10^{+1}$

Tabelle 8.13 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]	-247,2	104,3	-185,8	-65,9	-66,5	-247,2
	-247,2	138,6	-185,8	-46,7	-50,5	-247,2
2 [3.08] [4.25]	-96,7	70,0	-35,3	-12,3	-12,4	-96,7
	-96,7	104,4	-35,3	-46,8	3,6	-96,7
3 [3.08] [4.25]	-189,2	67,4	-127,8	-9,8	-56,6	-189,2
	-189,2	101,8	-127,8	-44,2	-40,6	-189,2
4 [3.08] [4.25]	-387,0	59,3	-325,6	-1,575	-152,4	-387,0
	-387,0	93,6	-325,6	-36,024	-136,4	-387,0
5 [3.08] [4.25]	-235,9	48,6	-174,5	9,1	-87,1	-235,9
	-235,9	83,0	-174,5	-25,3	-71,1	-235,9
6 [4.25] [4.25]	-143,0	301,1	-90,8	14,0	-102,9	-143,0
	-143,0	301,1	-90,8	-20,5	-86,9	-143,0

Tabelle 8.14: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	10	2058-2285	-100490	23,950	2150	$1,62 \cdot 10^{-23}$
	10	2058-2285	-100490	24,426	2150	$4,86 \cdot 10^{-23}$
2 [3.08] [4.25]	11	2021-2275	-101180	24,973	2150	$8,18 \cdot 10^{-23}$
	11	2021-2275	-101180	25,449	2150	$2,45 \cdot 10^{-22}$
3 [3.08] [4.25]	11	2028-2279	-110280	28,895	2150	$4,00 \cdot 10^{-23}$
	11	2028-2279	-110280	29,371	2150	$1,20 \cdot 10^{-22}$
4 [3.08] [4.25]	12	2023-2295	-111470	28,952	2150	$1,27 \cdot 10^{-23}$
	12	2023-2295	-111470	29,428	2150	$3,81 \cdot 10^{-23}$
5 [3.08] [4.25]	11	2032-2284	-107910	28,114	2150	$8,38 \cdot 10^{-23}$
	11	2032-2284	-107910	28,590	2150	$2,51 \cdot 10^{-22}$
6 [4.25] [4.25]	11	2028-2277	-105440	26,464	2150	$2,64 \cdot 10^{-23}$
	11	2028-2277	-105440	26,940	2150	$7,91 \cdot 10^{-23}$

Tabelle 8.14 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H^0_{T_m}$ kJ mol 2. HS	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH^0_{298} kJ mol 2. HS	ΔH^0_{298} kJ mol 3.HS	$\Delta S^0_{T_m}$ J mol K 2.HS	ΔS^0_{298} J mol K 2.HS
1 [3.08] [4.25]	1924,2	-938,0	1976,4	2048,0	458,6	502,8
	1924,2	-918,4	1976,4	2028,4	467,7	511,9
2 [3.08] [4.25]	1937,4	-909,1	1989,6	2019,0	478,2	522,4
	1937,4	-889,5	1989,6	1999,4	487,3	531,5
3 [3.08] [4.25]	2111,6	-921,9	2163,8	2031,9	553,3	597,5
	2111,6	-902,3	2163,8	2012,2	562,4	606,6
4 [3.08] [4.25]	2134,4	-942,3	2186,6	2052,4	554,4	598,5
	2134,4	-922,7	2186,6	2032,7	563,5	607,7
5 [3.08] [4.25]	2066,2	-908,7	2118,4	2018,6	538,3	582,5
	2066,2	-889,1	2118,4	1998,9	547,4	591,6
6 [4.25] [4.25]	2018,9	-929,3	2071,1	2039,3	506,7	550,9
	2018,9	-909,7	2071,1	2019,6	515,8	560,0

Tabelle 8.15: Literaturvergleich der thermochemischen Daten von Al_2O_3 mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten

Reaktion	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$	T_m'	$K_p(T_m')$	Referenz
		A	B					
I	2021-2295	-29640±1003	7,619	2150	$6,80 \cdot 10^{-7}$	2250	$2,79 \cdot 10^{-6}$	σ ([3.08])
	2021-2295	-29640±1003	7,670	2150	$4,93 \cdot 10^{-7}$	2250	$3,14 \cdot 10^{-6}$	σ ([4.25])
	2188-2594	-34390	7,704	2338	$9,89 \cdot 10^{-8}$	2250	$2,63 \cdot 10^{-08}$	[4.10]
	2213-2318	-31990	6,969	2271	$7,64 \cdot 10^{-8}$	2250	$5,64 \cdot 10^{-08}$	[4.16]
	1900-2600	-37640	9,672	2250	$8,77 \cdot 10^{-8}$	2250	$8,77 \cdot 10^{-08}$	[4.29]
	2300-2600	-35400	7,734	2450	$1,93 \cdot 10^{-7}$	2250	$1,00 \cdot 10^{-08}$	[4.15]
	2186-2666	-29110	6,728	2377	$3,03 \cdot 10^{-6}$	2250	$6,17 \cdot 10^{-07}$	[4.28]
	1800-2200	-28240	6,695	2000	$3,76 \cdot 10^{-8}$	2250	$1,39 \cdot 10^{-6}$	[4.09]
	1800-2200	-28450	6,647	2000	$2,64 \cdot 10^{-8}$	2250	$1,00 \cdot 10^{-6}$	[4.11]
II	2021-2297	-58958±5216	15,394	2150	$9,36 \cdot 10^{-13}$	2250	$1,55 \cdot 10^{-11}$	σ ([3.08])
	2021-2297	-58958±5216	15,206	2150	$6,78 \cdot 10^{-13}$	2250	$1,00 \cdot 10^{-11}$	σ ([4.25])
	2188-2594	-62440	13,624	2338	$8,27 \cdot 10^{-14}$	2250	$7,46 \cdot 10^{-15}$	[4.10]
	2213-2318	-74630	18,477	2271	$4,12 \cdot 10^{-15}$	2250	$2,03 \cdot 10^{-15}$	[4.16]
	1900-2600	-69390	16,620	2250	$6,03 \cdot 10^{-15}$	2250	$6,03 \cdot 10^{-15}$	[4.29]
	2300-2600	-65720	14,439	2450	$4,12 \cdot 10^{-13}$	2250	$1,70 \cdot 10^{-15}$	[4.15]
	1800-2200	-55280	12,846	2000	$1,61 \cdot 10^{-15}$	2250	$1,89 \cdot 10^{-12}$	[4.09]
	1800-2200	-55490	12,796	2000	$1,12 \cdot 10^{-15}$	2250	$1,36 \cdot 10^{-12}$	[4.11]
III	2021-2299	-29310±4909	7,822	2150	$1,55 \cdot 10^{-6}$	2250	$6,25 \cdot 10^{-6}$	σ ([3.08])
	2021-2299	-29310±4909	7,490	2150	$1,12 \cdot 10^{-6}$	2250	$2,90 \cdot 10^{-6}$	σ ([4.25])
	2188-2594	-28050	5,920	2338	$8,37 \cdot 10^{-7}$	2250	$2,84 \cdot 10^{-07}$	[4.10]
	2213-2318	-42640	11,508	2271	$5,40 \cdot 10^{-8}$	2250	$3,60 \cdot 10^{-08}$	[4.16]
	1900-2600	-31740	6,948	2250	$6,94 \cdot 10^{-8}$	2250	$6,94 \cdot 10^{-08}$	[4.29]
	2300-2600	-30330	6,705	2450	$2,12 \cdot 10^{-6}$	2250	$1,68 \cdot 10^{-07}$	[4.15]
	1800-2200	-27030	6,148	2000	$4,30 \cdot 10^{-8}$	2250	$1,36 \cdot 10^{-6}$	[4.09]
	1800-2200	-27030	6,148	2000	$4,30 \cdot 10^{-8}$	2250	$1,36 \cdot 10^{-6}$	[4.11]
IV	2021-2301	-76553±3586	18,543	2150	$8,65 \cdot 10^{-18}$	2250	$3,31 \cdot 10^{-16}$	σ ([3.08])
	2021-2301	-76553±3586	19,837	2150	$6,27 \cdot 10^{-18}$	2250	$6,43 \cdot 10^{-15}$	σ ([4.25])
	1800-2200	-78100	20,192	2000	$1,39 \cdot 10^{-19}$	2250	$3,03 \cdot 10^{-15}$	[4.09]
	1800-2200	-78100	20,192	2000	$1,39 \cdot 10^{-19}$	2250	$3,03 \cdot 10^{-15}$	[4.11]
V	2021-2303	12368±5896	-4,160	2150	$3,92 \cdot 10^1$	2250	$2,17 \cdot 10^1$	σ ([3.08])
	2021-2303	12368±5896	-3,325	2150	$2,84 \cdot 10^1$	2250	$1,49 \cdot 10^2$	σ ([4.25])
	1800-2200	7450	4,140	2000	$7,32 \cdot 10^7$	2250	$2,82 \cdot 10^{07}$	[4.09]
	1800-2200	8870	-0,509	2000	$8,43 \cdot 10^3$	2250	$2,71 \cdot 10^{03}$	[4.11]
VI	2021-2305	-106128±3523	26,891	2150	$3,38 \cdot 10^{-23}$	2250	$5,29 \cdot 10^{-21}$	σ ([3.08])
	2021-2305	-106128±3523	27,367	2150	$2,45 \cdot 10^{-23}$	2250	$1,58 \cdot 10^{-20}$	σ ([4.25])
	1800-2200	-103540	25,751	2000	$9,57 \cdot 10^{-27}$	2250	$5,41 \cdot 10^{-21}$	[4.09]
	1800-2200	-103540	25,751	2000	$9,57 \cdot 10^{-27}$	2250	$5,41 \cdot 10^{-21}$	[4.11]

Tabelle 8.15 Fortsetzung:

Reaktion	ΔH_{Tm}^0 kJ mol 2. HS	ΔG_{Tm} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3. HS	ΔS_{Tm}^0 J mol K 2. HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2. HS	ΔG_{Tm}^* kJ mol	Referenz
I	567,5±26,2	-253,8±8,2	567,1±26,2	528,9±8,2	145,9±9,9	147,9±9,9	-239,3±8,2	σ ([3.08])
	567,5±26,2	-251,8±7,0	567,1±26,2	526,8±7,0	146,9±9,4	148,9±9,4	-237,1±7,0	σ ([4.25])
	658,5	-313,5	658,1	614,5	147,5	149,5	-326,5	[4.10]
	612,5	-309,4	612,1	601,7	133,4	135,4	-312,2	[4.16]
	720,7	-304,0	720,3	593,7	185,2	187,2	-304,0	[4.29]
	677,8	-315,0	677,4	630,3	148,1	150,1	-344,6	[4.15]
	557,4	-251,1	557,0	557,2	128,8	130,8	-267,5	[4.28]
	545,6	-284,3	545,2	545,9	128,2	130,2	-252,3	[4.09]
	545,3	-290,2	544,9	545,7	127,3	129,3	-258,4	[4.11]
II	1128,9±80,6	-495,1±14,8	1124,3±80,6	1018,6±14,8	294,8±38,3	286,5±38,3	-465,6±80,6	σ ([3.08])
	1128,9±80,6	-502,8±14,9	1124,3±80,6	1026,4±14,9	291,2±38,0	282,9±38,0	-473,7±80,6	σ ([4.25])
	1195,6	-585,6	1191,0	1156,2	260,9	252,6	-608,5	[4.10]
	1429,0	-625,4	1424,4	1179,5	353,8	345,5	-632,8	[4.16]
	1328,7	-612,5	1324,1	1161,5	318,2	310,0	-612,5	[4.29]
	1258,4	-580,9	1253,8	1179,1	276,5	268,2	-636,2	[4.15]
	1062,5	-566,4	1057,9	1057,7	246,0	237,7	-505,0	[4.09]
	1062,5	-572,4	1057,9	1057,3	245,0	236,8	-511,1	[4.11]
III	561,2±75,2	-239,2±10,3	556,2±75,2	486,4±10,3	149,8±37	139,5±37	-224,2±10,3	σ ([3.08])
	561,2±75,2	-252,9±10,3	556,2±75,2	500,1±10,3	143,4±37	133,2±37	-238,5±10,3	σ ([4.25])
	537,1	-272,0	532,1	541,7	113,4	103,1	-282,0	[4.10]
	816,5	-316,0	811,4	816,5	220,4	210,1	-320,6	[4.16]
	607,8	-308,4	602,7	567,7	133,0	122,8	-308,4	[4.29]
	580,8	-266,1	575,7	548,8	128,4	118,1	-291,8	[4.15]
	516,9	-282,1	511,9	511,8	117,7	107,5	-252,6	[4.09]
	517,1	-282,1	512,1	511,9	117,7	107,5	-252,6	[4.11]
IV	1465,8±69,9	-702,3±16,6	1528,5±69,9	1591,2±16,6	355,1±37,3	421,7±37,3	-666,8±16,6	σ ([3.08])
	1466,1±69,9	-649,3±16,8	1528,7±69,9	1537,9±16,8	379,8±37,3	446,5±37,3	-611,3±16,8	σ ([4.25])
	1493,8	-722,0	1547,0	1547,0	386,6	453,3	-625,4	[4.09]
	1495,4	-722,0	1558,1	1558,3	386,6	453,3	-625,4	[4.11]
V	-216,5±101	108,5±96,2	-156,6±101	-11,1±96,2	-79,7±47,2	-19,0±47,2	57,6±96,2	σ ([3.08])
	-216,5±101	137,1±82,5	-156,6±101	-36,6±82,5	-63,7±47,2	-3,0±47,2	93,6±82,5	σ ([4.25])
	-143,0	301,1	-90,8	-90,8	79,3	140,0	320,9	[4.09]
	-170,0	150,3	-108,0	-108,8	-9,8	50,9	147,9	[4.11]
VI	2032,1±88	-924,9±14,3	2084,3±88	2034,9±14,3	514,9±40,4	559,1±40,4	-873,4±14,3	σ ([3.08])
	2032,1±88	-905,3±14,3	2084,3±88	2015,2±14,3	524,0±40,4	568,2±40,4	-852,9±14,3	σ ([4.25])
	1982,1	-996,2	2024,8	1867,7	493,1	537,2	-873,0	[4.09]
	1982,6	-996,2	2034,8	2006,8	493,1	537,2	-873,0	[4.11]
I	$Al_2O(g) \rightarrow AlO(g) + Al(g)$				IV	$Al_2O_3(PCA, s) + Al \rightarrow 3AlO(g)$		
II	$Al_2O(g) \rightarrow 2Al(g) + O(g)$				V	$Al_2O_3(s) + 4Al \rightarrow 3Al_2O(g)$		
III	$AlO(g) \rightarrow Al(g) + O(g)$				VI	$Al_2O_3(s) \rightarrow Al_2O(g) + 2O(g)$		

8.3 Anhang C: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an Wolframoxiden

8.3.1 Partialdrücke

Tabelle 8.16: Messung 1

T [K]	p _i [bar]							
	WO		WO ₂		WO ₃		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2275	2,025·10 ⁻⁴	1,823·10 ⁻⁴	8,633·10 ⁻³	3,021·10 ⁻²	2,321·10 ⁻³	2,879·10 ⁻²	2,321·10 ⁻³	4,044·10 ⁻³
2223	7,487·10 ⁻⁵	6,738·10 ⁻⁵	3,926·10 ⁻³	1,374·10 ⁻²	1,180·10 ⁻³	1,463·10 ⁻²	1,180·10 ⁻³	2,055·10 ⁻³
2173	3,607·10 ⁻⁵	3,246·10 ⁻⁵	1,556·10 ⁻³	5,445·10 ⁻³	4,139·10 ⁻⁴	5,133·10 ⁻³	4,139·10 ⁻⁴	7,210·10 ⁻⁴
2122	1,378·10 ⁻⁵	1,241·10 ⁻⁵	5,908·10 ⁻⁴	2,068·10 ⁻³	1,906·10 ⁻⁴	2,363·10 ⁻³	1,906·10 ⁻⁴	3,319·10 ⁻⁴
2071	4,484·10 ⁻⁶	4,036·10 ⁻⁶	2,471·10 ⁻⁴	8,649·10 ⁻⁴	7,608·10 ⁻⁵	9,434·10 ⁻⁴	7,608·10 ⁻⁵	1,325·10 ⁻⁴
2021	2,431·10 ⁻⁶	2,188·10 ⁻⁶	8,039·10 ⁻⁵	2,814·10 ⁻⁴	1,650·10 ⁻⁵	2,046·10 ⁻⁴	1,650·10 ⁻⁵	2,874·10 ⁻⁵
2050	6,411·10 ⁻⁶	5,770·10 ⁻⁶	1,631·10 ⁻⁴	5,708·10 ⁻⁴	5,021·10 ⁻⁵	6,225·10 ⁻⁴	5,021·10 ⁻⁵	8,746·10 ⁻⁵
2098	7,571·10 ⁻⁶	6,814·10 ⁻⁶	4,172·10 ⁻⁴	1,460·10 ⁻³	1,028·10 ⁻⁴	1,274·10 ⁻³	1,028·10 ⁻⁴	1,790·10 ⁻⁴
2149	2,482·10 ⁻⁵	2,233·10 ⁻⁵	9,745·10 ⁻⁴	3,411·10 ⁻³	2,281·10 ⁻⁴	2,828·10 ⁻³	2,281·10 ⁻⁴	3,973·10 ⁻⁴
2199	5,290·10 ⁻⁵	4,761·10 ⁻⁵	2,624·10 ⁻³	9,184·10 ⁻³	5,984·10 ⁻⁴	7,420·10 ⁻³	5,984·10 ⁻⁴	1,042·10 ⁻³
2249	1,353·10 ⁻⁴	1,217·10 ⁻⁴	5,850·10 ⁻³	2,048·10 ⁻²	1,285·10 ⁻³	1,594·10 ⁻²	1,285·10 ⁻³	2,239·10 ⁻³
2250	2,149·10 ⁻⁴	1,934·10 ⁻⁴	9,051·10 ⁻³	3,168·10 ⁻²	2,353·10 ⁻³	2,918·10 ⁻²	2,353·10 ⁻³	4,099·10 ⁻³

Tabelle 8.17: Messung 2

T [K]	p _i [bar]							
	WO		WO ₂		WO ₃		O	
	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]	[3.08]	[4.25]
2227	8,62·10 ⁻⁵	7,755·10 ⁻⁵	3,60·10 ⁻³	1,259·10 ⁻²	8,87·10 ⁻⁴	1,099·10 ⁻²	8,87·10 ⁻⁴	1,544·10 ⁻³
2176	3,42·10 ⁻⁵	3,078·10 ⁻⁵	1,52·10 ⁻³	5,318·10 ⁻³	3,25·10 ⁻⁴	4,028·10 ⁻³	3,25·10 ⁻⁴	5,659·10 ⁻⁴
2128	1,24·10 ⁻⁵	1,112·10 ⁻⁵	4,64·10 ⁻⁴	1,625·10 ⁻³	1,59·10 ⁻⁴	1,970·10 ⁻³	1,59·10 ⁻⁴	2,767·10 ⁻⁴
2078	6,03·10 ⁻⁶	5,427·10 ⁻⁶	1,96·10 ⁻⁴	6,877·10 ⁻⁴	7,76·10 ⁻⁵	9,616·10 ⁻⁴	7,76·10 ⁻⁵	1,351·10 ⁻⁴
2028			7,97·10 ⁻⁵	2,788·10 ⁻⁴	4,61·10 ⁻⁵	5,711·10 ⁻⁴		
2059	4,48·10 ⁻⁶	4,033·10 ⁻⁶	1,17·10 ⁻⁴	4,088·10 ⁻⁴	4,61·10 ⁻⁵	5,717·10 ⁻⁴	4,61·10 ⁻⁵	8,031·10 ⁻⁵
2103	1,07·10 ⁻⁵	9,612·10 ⁻⁶	2,71·10 ⁻⁴	9,476·10 ⁻⁴	1,02·10 ⁻⁴	1,265·10 ⁻³	1,02·10 ⁻⁴	1,777·10 ⁻⁴
2155	1,88·10 ⁻⁵	1,689·10 ⁻⁵	6,11·10 ⁻⁴	2,140·10 ⁻³	1,45·10 ⁻⁴	1,795·10 ⁻³	1,45·10 ⁻⁴	2,522·10 ⁻⁴
2204	6,13·10 ⁻⁵	5,517·10 ⁻⁵	1,92·10 ⁻³	6,733·10 ⁻³	4,44·10 ⁻⁴	5,508·10 ⁻³	4,44·10 ⁻⁴	7,737·10 ⁻⁴
2256	1,39·10 ⁻⁴	1,252·10 ⁻⁴	4,58·10 ⁻³	1,602·10 ⁻²	1,63·10 ⁻³	2,018·10 ⁻²	1,63·10 ⁻³	2,836·10 ⁻³

8.3.2 Thermodynamische Daten

Tabelle 8.18: $\text{WO(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_2\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08]	12	2021-2279	29270	-5,258	2159	$1,99 \cdot 10^8$
	[4.25]	2021-2279	29270	-4,890	2159	$1,44 \cdot 10^8$
2 [3.08]	11	2028-2256	28010	-4,609	2141	$2,98 \cdot 10^8$
	[4.25]	2028-2256	28010	-4,241	2141	$2,16 \cdot 10^8$

Tabelle 8.18 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08]	-560,5	343,0	-557,6	-618,6	-100,7	-177,0
	[4.25]	-560,5	-557,6	-612,8	-93,6	-170,0
2 [3.08]	-536,3	347,3	-533,5	-620,6	-88,3	-164,6
	[4.25]	-536,3	-533,5	-614,8	-81,2	-157,5

Tabelle 8.19: $\text{WO}_2\text{(g)} + \text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08]	12	2021-2279	31290	-8,366	2159	$1,34 \cdot 10^6$
	[4.25]	2021-2279	31290	-8,044	2159	$2,19 \cdot 10^6$
2 [3.08]	11	2028-2256	35520	-10,095	2141	$3,13 \cdot 10^6$
	[4.25]	2028-2256	35520	-9,773	2141	$5,11 \cdot 10^6$

Tabelle 8.19 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08]	-599,1	253,2	-603,5	-614,2	-160,2	-155,6
	[4.25]	-599,1	-603,5	-600,9	-154,0	-149,4
2 [3.08]	-680,1	266,2	-684,5	-614,3	-193,3	-188,7
	[4.25]	-680,1	-684,5	-601,1	-187,1	-182,5

Tabelle 8.20: $\text{WO(g)} + 2\text{O(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	12	2021-2279	60560	-13,624	2159	$2,67 \cdot 10^{14}$
	12	2021-2279	60560	-12,934	2159	$2,61 \cdot 10^{14}$
2 [3.08] [4.25]	11	2028-2256	63530	-14,704	2141	$9,31 \cdot 10^{14}$
	11	2028-2256	63530	-14,014	2141	$9,13 \cdot 10^{14}$

Tabelle 8.20 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]	-1159,6	596,3	-1161,1	-1249,0	-260,9	-295,4
	-1159,6	595,9	-1161,1	-1220,5	-247,7	-282,2
2 [3.08] [4.25]	-1216,5	613,5	-1218,0	-1248,4	-281,5	-316,1
	-1216,5	613,2	-1218,0	-1220,1	-268,3	-302,9

Tabelle 8.21: $1,5\text{WO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{WO}_3\text{(g)} + 0,5\text{W(s)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	12	2021-2279	18140	-5,422	2159	$9,54 \cdot 10^2$
	12	2021-2279	18140	-5,154	2159	$4,07 \cdot 10^3$
2 [3.08] [4.25]	11	2028-2256	23770	-7,771	2141	$2,14 \cdot 10^3$
	11	2028-2256	23770	-7,502	2141	$9,14 \cdot 10^3$

Tabelle 8.21 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]	-347,3	123,2	-365,8	-390,3	-103,8	-93,1
	-347,3	149,2	-365,8	-379,2	-98,7	-87,9
2 [3.08] [4.25]	-455,1	136,5	-473,6	-390,3	-148,8	-138,0
	-455,1	162,3	-473,6	-379,2	-143,7	-132,9

Tabelle 8.22: $2\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{g}) + \text{W}(\text{s})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	12	2021-2279	32780	-4,629	2159	$3,58 \cdot 10^{10}$
	12	2021-2279	32780	-4,000	2159	$1,53 \cdot 10^{11}$
2 [3.08] [4.25]	11	2028-2256	32520	-4,570	2141	$4,16 \cdot 10^{10}$
	11	2028-2256	32520	-3,941	2141	$1,77 \cdot 10^{11}$

Tabelle 8.22 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]	-627,7	436,2	-650,3	-821,9	-88,6	-154,6
	-627,7	462,2	-650,3	-795,9	-76,6	-142,6
2 [3.08] [4.25]	-622,7	435,3	-645,3	-820,2	-87,5	-153,5
	-622,7	461,1	-645,3	-794,5	-75,5	-141,5

Tabelle 8.23: $3\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g}) + 2\text{W}(\text{s})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1 [3.08] [4.25]	12	2021-2279	67580	-12,366	2159	$8,62\text{E}+18$
	12	2021-2279	67580	-11,154	2159	$3,67\text{E}+19$
2 [3.08] [4.25]	11	2028-2256	72540	-14,626	2141	$1,80\text{E}+19$
	11	2028-2256	72540	-13,414	2141	$7,67\text{E}+19$

Tabelle 8.23 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1 [3.08] [4.25]	-1294,0	782,6	-1346,4	-1623,2	-236,8	-233,7
	-1294,0	808,7	-1346,4	-1573,1	-213,6	-210,5
2 [3.08] [4.25]	-1389,0	789,2	-1441,4	-1620,7	-280,1	-277,0
	-1389,0	815,0	-1441,4	-1571,0	-256,8	-253,8

Tabelle 8.24: Literaturvergleich der thermochemischen Daten von W mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten

Reaktion	ΔT	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m	$K_p(T_m)$	T_m'	$K_p(T_m')$	Referenz
	[K]	A	B	[K]				
I	2021-2280	28640±891	-4,933±0,46	2150	2,44·10 ⁸	2250	6,24E+07	σ ([3.08])
	2021-2280	28640±891	-4,566±0,46	2150	5,69·10 ⁸	2250	1,46E+08	σ ([4.25])
	2021-2279	34430	-6,735	2157	1,69·10 ⁺⁰⁹	2250	3,69·10 ⁺⁰⁸	[4.09]
	2020-2280	32400	-7,166	2150	8,01·10 ⁺⁰⁷	2250	1,71·10 ⁺⁰⁷	[4.11]
	2188-2475	30690	-6,574	2295	6,29·10 ⁺⁰⁶	2250	1,16·10 ⁺⁰⁷	[4.30]
II	2021-2282	33405±2991	-9,230±1,22	2150	2,03·10 ⁶	2250	4,13E+05	σ ([3.08])
	2021-2283	33405±2991	-8,908±1,22	2150	4,26·10 ⁶	2250	8,68E+05	σ ([4.25])
	2021-2279	29030	-8,203	2157	1,80·10 ⁺⁰⁵	2250	5,00·10 ⁺⁰⁴	[4.09]
	2020-2280	31330	-7,862	2150	5,12·10 ⁺⁰⁶	2250	1,15·10 ⁺⁰⁶	[4.11]
	2188-2475	34370	-9,552	2295	2,66·10 ⁺⁰⁵	2250	5,29·10 ⁺⁰⁵	[4.30]
III	2021-2284	62045±2100	-14,164±0,76	2150	4,94·10 ⁺¹⁴	2250	2,58E+13	σ ([3.08])
	2021-2284	62045±2100	-13,474±0,76	2150	2,42·10 ⁺¹⁵	2250	1,26E+14	σ ([4.25])
	2021-2279	63450	-14,939	2157	3,00·10 ⁺¹⁴	2250	1,82·10 ⁺¹³	[4.09]
	2020-2280	63730	-15,029	2150	4,10·10 ⁺¹⁴	2250	1,97·10 ⁺¹³	[4.11]
	2188-2475	65310	-16,231	2295	1,68·10 ⁺¹²	2250	6,25·10 ⁺¹²	[4.30]
IV	2021-2286	20955±3981	-6,597±1,66	2150	1,41·10 ³	2250	5,21E+02	σ ([3.08])
	2021-2286	20955±3981	-6,328±1,66	2150	2,62·10 ³	2250	9,67E+02	σ ([4.25])
	2021-2279	15740	-5,560	2157	5,46E·10 ⁺⁰¹	2250	2,73·10 ⁺⁰¹	[4.09]
	2020-2280	18490	-4,925	2150	4,73E·10 ⁺⁰³	2250	1,96·10 ⁺⁰³	[4.11]
	2188-2475	18800	-5,240	2295	8,96E·10 ⁺⁰²	2250	1,31·10 ⁺⁰³	[4.30]
V	2021-2288	32650±184	-4,599±0,04	2150	3,86·10 ¹⁰	2250	8,16E+09	σ ([3.08])
	2021-2288	32650±184	-3,971±0,04	2150	1,64·10 ¹¹	2250	3,47E+10	σ ([4.25])
	2021-2279	42290	-8,184	2157	2,64·10 ⁺¹¹	2250	4,09·10 ⁺¹⁰	[4.09]
	2020-2280	39130	-8,458	2150	5,52·10 ⁺⁰⁹	2250	8,57·10 ⁺⁰⁸	[4.11]
	2188-2475	29900	-4,389	2295	4,35·10 ⁺⁰⁸	2250	7,93·10 ⁺⁰⁸	[4.30]
VI	2021-2290	70060±2507	-13,496±1,90	2150	1,23·10 ¹⁹	2250	4,38E+17	σ ([3.08])
	2021-2290	70060±3507	-12,284±1,90	2150	2,00·10 ²⁰	2250	7,14E+18	σ ([4.25])
	2021-2279	79170	-17,836	2157	7,37·10 ⁺¹⁸	2250	2,24·10 ⁺¹⁷	[4.09]
	2020-2280	77190	-17,612	2150	1,95·10 ⁺¹⁸	2250	4,95·10 ⁺¹⁶	[4.11]
	2188-2475	63740	-11,863	2295	8,14·10 ⁺¹⁵	2250	2,92·10 ⁺¹⁶	[4.30]

Tabelle 8.24 Fortsetzung:

Reaktion	ΔH_{Tm}^0 kJ mol 2. HS	ΔG_{Tm} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3. HS	ΔS_{Tm}^0 J mol K 2. HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2. HS	ΔG_{Tm}^* kJ mol	Referenz
I	-548,4±17,1	345,2±3,0	-545,6±17,1	-619,6±1,4	-94,5±8,8	-170,8±8,8	335,8	σ ([3.08])
	-548,4±17,1	339,4±3,1	-545,6±17,1	-613,8±1,4	-87,4±8,8	-163,8±8,8	351,6	σ ([4.25])
	-659,3	381,0	-656,4	-656,3	-129,0	-205,3	369,0	[4.09]
	-620,4	325,3	-617,6	-599,7	-137,2	-213,6	311,6	[4.11]
	-587,6	298,7	-584,8	-591,4	-125,9	-202,2	304,4	[4.30]
II	-639,6±57,3	259,7±9,2	-644,0±57,3	-614,3±0,1	-176,7±23,4	-172,1±23,4	241,9	σ ([3.08])
	-639,6±57,3	268,5±9,1	-644,0±57,3	-601,0±0,2	-170,6±23,4	-166,0±23,4	255,8	σ ([4.25])
	-555,9	217,0	-560,2	-560,1	-157,1	-152,5	202,4	[4.09]
	-599,9	276,2	-604,2	-618,2	-150,5	-146,0	261,1	[4.11]
	-658,1	238,3	-662,5	-606,7	-182,9	-178,3	246,6	[4.30]
III	-1188,0±40,2	604,9±12,2	-1189,5±40,3	-1248,7±0,4	-271,2±14,6	-305,8±14,6	577,7	σ ([3.08])
	-1188,0±40,2	604,5±12,2	-1189,5±40,2	-1220,3±0,2	-258,0±14,6	-292,6±14,6	607,4	σ ([4.25])
	2021-2279	63450	-14,939	2157	3,00·10 ⁺¹⁴	2250	1,82·10 ⁺¹³	[4.09]
	2020-2280	63730	-15,029	2150	4,10·10 ⁺¹⁴	2250	1,97·10 ⁺¹³	[4.11]
	2188-2475	65310	-16,231	2295	1,68·10 ⁺¹²	2250	6,25·10 ⁺¹²	[4.30]
IV	-401,2±76,2	129,8±9,5	-419,7±76,2	-390,3±0	-126,3±31,8	-115,6±31,8	117,0	σ ([3.08])
	-401,2±76,2	155,8±9,3	-419,7±76,2	-379,2±0	-121,2±31,8	-110,4±31,8	128,6	σ ([4.25])
	-301,4	71,7	-319,9	-319,9	-106,5	-95,7	61,8	[4.09]
	-354,0	151,3	-372,5	-398,7	-94,3	-83,5	141,8	[4.11]
	-360,0	129,7	-378,5	-391,6	-100,3	-89,6	134,2	[4.30]
V	-625,2±3,5	435,7±0,7	-647,8±3,5	-821,1±1,2	-88,1±0,8	-154,1±0,8	426,9	σ ([3.08])
	-625,2±3,5	461,7±0,8	-647,8±3,5	-795,2±1,0	-76,0±0,8	-142,0±0,8	454,0	σ ([4.25])
	-809,8	471,7	-832,4	-832,2	-156,7	-222,7	457,1	[4.09]
	-749,3	401,0	-771,9	-760,4	-162,0	-227,9	384,8	[4.11]
	-572,5	379,6	-595,1	-751,7	-84,0	-150,0	383,3	[4.30]
VI	-170,0	150,3	-108,0	-108,8	-9,8	50,9	147,9	[4.11]
	-1341,5±67,2	785,9±4,7	-1393,9±67,2	-1622,0±1,8	-258,4±30,6	-255,4±30,6	759,9	σ ([3.08])
	-1341,5±67,2	811,9±4,5	-1393,9±67,2	-1572,1±1,5	-235,2±30,6	-232,2±30,6	812,1	σ ([4.25])
	-1515,9	779,1	-1568,3	-1568,1	-341,5	-338,5	747,4	[4.09]
	-1478,0	752,8	-1530,4	-1539,5	-337,2	-334,2	719,1	[4.11]
	-1220,5	699,0	-1272,9	-1519,4	-227,2	-224,1	709,3	[4.30]
I	WO(g) + O(g) → WO ₂ (g)			IV	1,5WO ₂ (g) → WO ₃ (g) + 0,5W(s)			
II	WO ₂ (g) + O(g) → WO ₃ (g)			V	2WO(g) → WO ₂ (g) + W(s)			
III	WO(g) + 2O(g) → WO ₃ (g)			VI	3WO(g) → WO ₃ (g) + 2W(s)			

8.4 Anhang D: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen zu den gasförmigen Komplexen NaAlX_4 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)

8.4.1 Partialdrücke

Tabelle 8.25: Iod-Komplexmessung 1

T [K]	p_i [bar]						
	NaI	Na_2I_2	AlI_3	TmI_3	NaAlI_4	NaTmI_4	Na_2TmI_5
964	$1,32 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$7,35 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-8}$
924	$6,74 \cdot 10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$
883	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$2,54 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$8,04 \cdot 10^{-7}$	$3,60 \cdot 10^{-9}$	$4,40 \cdot 10^{-6}$	$2,06 \cdot 10^{-9}$
863	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$3,69 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-9}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$8,26 \cdot 10^{-10}$
843	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$7,59 \cdot 10^{-9}$	$3,90 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$8,09 \cdot 10^{-10}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-10}$
903	$4,22 \cdot 10^{-6}$	$3,58 \cdot 10^{-8}$	$5,93 \cdot 10^{-6}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$	$7,23 \cdot 10^{-9}$	$7,62 \cdot 10^{-6}$	$5,76 \cdot 10^{-9}$
943	$9,66 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	$7,49 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-8}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-8}$
984	$1,71 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$7,45 \cdot 10^{-8}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$
1023	$2,17 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$8,05 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$7,52 \cdot 10^{-5}$	$6,23 \cdot 10^{-7}$
1064	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-6}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-8}$
1043	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-6}$	$7,89 \cdot 10^{-6}$	$5,93 \cdot 10^{-6}$	$6,10 \cdot 10^{-8}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 8.26: Iod-Komplexmessung 2

T [K]	p_i [bar]						
	NaI	Na_2I_2	AlI_3	TmI_3	NaAlI_4	NaTmI_4	Na_2TmI_5
784	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$7,38 \cdot 10^{-7}$	$5,96 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$3,69 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
744	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$7,37 \cdot 10^{-8}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$6,52 \cdot 10^{-9}$	$5,45 \cdot 10^{-7}$	$3,36 \cdot 10^{-11}$
703	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-8}$	$8,44 \cdot 10^{-9}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$9,18 \cdot 10^{-10}$	$6,51 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-11}$
824	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$2,29 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-9}$
864	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$4,33 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-7}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$
903	$3,24 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$6,22 \cdot 10^{-8}$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	$3,81 \cdot 10^{-8}$
944	$9,16 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$8,31 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$	$8,10 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 8.27: Iod-Komplexmessung 3

T [K]	p _i [bar]						
	NaI	Na ₂ I ₂	AlI ₃	TmI ₃	NaAlI ₄	NaTmI ₄	Na ₂ TmI ₅
773	2,76·10 ⁻⁶	6,30·10 ⁻⁷	2,31·10 ⁻⁷	4,83·10 ⁻⁹	1,56·10 ⁻⁸	1,05·10 ⁻⁶	3,22·10 ⁻⁹
734	7,98·10 ⁻⁷	1,84·10 ⁻⁷	6,14·10 ⁻⁸	7,11 ⁻¹⁰⁻¹⁰	3,22·10 ⁻⁹	2,39·10 ⁻⁷	6,44·10 ⁻¹⁰
693	1,20·10 ⁻⁷	2,23·10 ⁻⁸	6,44·10 ⁻⁹	9,33 ⁻¹⁰⁻¹¹	3,96 ⁻¹⁰⁻¹⁰	2,66·10 ⁻⁸	4,14·10 ⁻¹¹
674	4,89·10 ⁻⁸	6,96·10 ⁻⁹	1,79·10 ⁻⁹	3,63 ⁻¹⁰⁻¹¹	1,83 ⁻¹⁰⁻¹⁰	1,38·10 ⁻⁸	
714	3,15·10 ⁻⁷	6,71·10 ⁻⁸	1,99·10 ⁻⁸	2,50 ⁻¹⁰⁻¹⁰	1,14·10 ⁻⁹	8,59·10 ⁻⁸	1,71·10 ⁻¹⁰
753	1,30·10 ⁻⁶	3,63·10 ⁻⁷	1,47·10 ⁻⁷	2,07·10 ⁻⁹	7,68·10 ⁻⁹	6,30·10 ⁻⁷	1,80·10 ⁻⁹
793	4,98·10 ⁻⁶	1,11·10 ⁻⁶	8,85·10 ⁻⁷	1,65·10 ⁻⁸	2,95·10 ⁻⁸	3,90·10 ⁻⁶	1,17·10 ⁻⁸
833	1,39·10 ⁻⁵	2,67·10 ⁻⁶	2,82·10 ⁻⁶	9,32·10 ⁻⁸	7,37·10 ⁻⁸	1,68·10 ⁻⁵	4,95·10 ⁻⁸
814	8,12·10 ⁻⁶	1,65·10 ⁻⁶	1,32·10 ⁻⁶	3,98·10 ⁻⁸	3,53·10 ⁻⁸	8,50·10 ⁻⁶	2,44·10 ⁻⁸
854	1,94·10 ⁻⁵	3,29·10 ⁻⁶	2,48·10 ⁻⁶	2,07·10 ⁻⁷	5,79·10 ⁻⁸	3,13·10 ⁻⁵	8,40·10 ⁻⁸
874	2,52·10 ⁻⁵	3,73·10 ⁻⁶	3,10·10 ⁻⁶	4,39·10 ⁻⁷	5,81·10 ⁻⁸	5,17·10 ⁻⁵	1,19·10 ⁻⁷
894	2,14·10 ⁻⁵	1,78·10 ⁻⁶	2,53·10 ⁻⁶	6,47·10 ⁻⁷		4,46·10 ⁻⁵	4,43·10 ⁻⁸

Tabelle 8.28: Iod-Komplexmessung 4

T [K]	p _i [bar]						
	NaI	Na ₂ I ₂	AlI ₃	TmI ₃	NaAlI ₄	NaTmI ₄	Na ₂ TmI ₅
769	2,21·10 ⁻⁶	4,21·10 ⁻⁷	5,09·10 ⁻⁷	5,11·10 ⁻⁹	3,03·10 ⁻⁸	1,16·10 ⁻⁶	3,25·10 ⁻⁹
728	5,76·10 ⁻⁷	1,10·10 ⁻⁷	5,68·10 ⁻⁸	6,13 ⁻¹⁰⁻¹⁰	4,45·10 ⁻⁹	1,92·10 ⁻⁷	4,82·10 ⁻¹⁰
689	1,05·10 ⁻⁷	1,55·10 ⁻⁸	6,72·10 ⁻⁹	7,73 ⁻¹⁰⁻¹¹	8,68 ⁻¹⁰⁻¹⁰	2,16·10 ⁻⁸	5,26·10 ⁻¹¹
668	3,45·10 ⁻⁸	5,62·10 ⁻⁹	2,17·10 ⁻⁹	1,87 ⁻¹⁰⁻¹¹	3,06 ⁻¹⁰⁻¹⁰	6,28·10 ⁻⁹	
708	2,65·10 ⁻⁷	4,87·10 ⁻⁸	1,96·10 ⁻⁸	2,19 ⁻¹⁰⁻¹⁰	1,68·10 ⁻⁹	6,88·10 ⁻⁸	1,80·10 ⁻¹⁰
748	8,66·10 ⁻⁷	2,17·10 ⁻⁷	1,39·10 ⁻⁷	1,74·10 ⁻⁹	8,19·10 ⁻⁹	4,92·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁹
788	3,14·10 ⁻⁶	6,97·10 ⁻⁷	7,04·10 ⁻⁷	1,42·10 ⁻⁸	1,56·10 ⁻⁸	3,01·10 ⁻⁶	7,92·10 ⁻⁹
828	1,02·10 ⁻⁵	1,67·10 ⁻⁶	1,76·10 ⁻⁶	8,43·10 ⁻⁸	1,86·10 ⁻⁸	1,29·10 ⁻⁵	3,25·10 ⁻⁸
809	5,86·10 ⁻⁶	9,42·10 ⁻⁷	4,86·10 ⁻⁷	3,62·10 ⁻⁸	1,24·10 ⁻⁸	6,08·10 ⁻⁶	1,47·10 ⁻⁸
848	1,32·10 ⁻⁵	1,79·10 ⁻⁶	1,38·10 ⁻⁶	1,86·10 ⁻⁷	2,58·10 ⁻⁸	2,07·10 ⁻⁵	4,41·10 ⁻⁸
868	1,69·10 ⁻⁵	1,79·10 ⁻⁶	1,61·10 ⁻⁶	3,83·10 ⁻⁷	2,12·10 ⁻⁸	3,10·10 ⁻⁵	4,99·10 ⁻⁸
888		1,25·10 ⁻⁹	9,23·10 ⁻⁷	4,87·10 ⁻⁷		9,18·10 ⁻⁸	6,78·10 ⁻¹¹

Tabelle 8.29: Iod-Komplexmessung 5

T [K]	p _i [bar]						
	NaI	Na ₂ I ₂	AlI ₃	TmI ₃	NaAlI ₄	NaTmI ₄	Na ₂ TmI ₅
853	4,45·10 ⁻⁵	1,99·10 ⁻⁵	1,27·10 ⁻⁷	2,88·10 ⁻⁸	3,90·10 ⁻⁸	5,59·10 ⁻⁶	3,20·10 ⁻⁸
813	1,56·10 ⁻⁵	6,03·10 ⁻⁶	1,01·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁸	1,51·10 ⁻⁸	2,92·10 ⁻⁶	1,54·10 ⁻⁸
773	3,74·10 ⁻⁶	1,10·10 ⁻⁶	5,77·10 ⁻⁸	4,24·10 ⁻⁹	4,99·10 ⁻⁹	1,06·10 ⁻⁶	4,16·10 ⁻⁹
734	8,72·10 ⁻⁷	2,05·10 ⁻⁷	1,83·10 ⁻⁸	1,06·10 ⁻⁹	1,32·10 ⁻⁹	9,32·10 ⁻⁷	8,63·10 ⁻¹⁰
693	1,26·10 ⁻⁷	2,11·10 ⁻⁸	2,87·10 ⁻⁹	1,00 ⁻¹⁰⁻¹⁰	2,48·10 ⁻¹⁰	2,77·10 ⁻⁸	8,58·10 ⁻¹¹
712	3,13·10 ⁻⁷	6,37·10 ⁻⁸	5,90·10 ⁻⁹	4,11 ⁻¹⁰⁻¹⁰	5,10·10 ⁻¹⁰	9,67·10 ⁻⁸	2,20·10 ⁻¹⁰
753	1,36·10 ⁻⁶	4,28·10 ⁻⁷	2,81·10 ⁻⁸	2,17·10 ⁻⁹	2,79·10 ⁻⁹	5,29·10 ⁻⁷	1,91·10 ⁻⁹
794	7,43·10 ⁻⁶	2,33·10 ⁻⁶	8,39·10 ⁻⁸	7,96·10 ⁻⁹	6,26·10 ⁻⁹	1,75·10 ⁻⁶	8,35·10 ⁻⁹
833	2,36·10 ⁻⁵	8,77·10 ⁻⁶	1,07·10 ⁻⁷	2,21·10 ⁻⁸	6,87·10 ⁻⁹	3,99·10 ⁻⁶	2,34·10 ⁻⁸
874	7,25·10 ⁻⁵	3,41·10 ⁻⁵	7,25·10 ⁻⁸	4,02·10 ⁻⁸	2,61·10 ⁻⁹	6,35·10 ⁻⁶	4,80·10 ⁻⁸
893	1,03·10 ⁻⁴	5,34·10 ⁻⁵	3,70·10 ⁻⁸	3,90·10 ⁻⁸	8,54·10 ⁻¹⁰	5,64·10 ⁻⁶	4,64·10 ⁻⁸
915	1,33·10 ⁻⁴	8,45·10 ⁻⁵	1,52·10 ⁻⁸	2,28·10 ⁻⁸	4,37·10 ⁻¹⁰	3,07·10 ⁻⁶	2,88·10 ⁻⁸
934	1,32·10 ⁻⁴	9,33·10 ⁻⁵	1,16·10 ⁻⁸	3,46·10 ⁻⁸	4,46·10 ⁻¹⁰	4,10·10 ⁻⁶	3,97·10 ⁻⁸
955	7,68·10 ⁻⁵	6,56·10 ⁻⁵	1,19·10 ⁻⁸	3,32·10 ⁻⁸		3,28·10 ⁻⁶	3,22·10 ⁻⁸

Tabelle 8.30: Brom-Komplexmessung 1

T [K]	p _i [bar]						
	NaBr	Na ₂ Br ₂	AlBr ₃	TmBr ₃	NaAlBr ₄	NaTmBr ₄	Na ₂ TmBr ₅
863	1,64·10 ⁻⁶	1,49·10 ⁻⁷	5,31·10 ⁻⁷	1,19·10 ⁻⁷	4,27·10 ⁻⁸	8,87·10 ⁻⁶	1,26·10 ⁻⁸
823	4,87·10 ⁻⁷	4,62·10 ⁻⁸	9,03·10 ⁻⁸	2,18·10 ⁻⁸	8,29·10 ⁻⁹	2,22·10 ⁻⁶	3,16·10 ⁻⁹
783	1,44·10 ⁻⁷	1,59·10 ⁻⁸	1,65·10 ⁻⁸	2,42·10 ⁻⁹	1,65·10 ⁻⁹	4,90·10 ⁻⁷	6,46·10 ⁻¹⁰
764	1,87·10 ⁻⁷	5,40·10 ⁻⁸	1,52·10 ⁻⁸	3,86·10 ⁻⁹	1,90·10 ⁻⁹	5,13·10 ⁻⁷	6,79·10 ⁻¹⁰
803	4,47·10 ⁻⁷	7,47·10 ⁻⁸	1,09·10 ⁻⁷	2,17·10 ⁻⁸	1,16·10 ⁻⁸	3,06·10 ⁻⁶	4,24·10 ⁻⁹
843	1,09·10 ⁻⁶	1,22·10 ⁻⁷	3,28·10 ⁻⁷	8,06·10 ⁻⁸	2,14·10 ⁻⁸	6,99·10 ⁻⁶	9,88·10 ⁻⁹
883	2,94·10 ⁻⁶	2,69·10 ⁻⁷	1,20·10 ⁻⁶	3,93·10 ⁻⁷	5,20·10 ⁻⁸	1,97·10 ⁻⁵	2,81·10 ⁻⁸
923	6,55·10 ⁻⁶	4,47·10 ⁻⁷	3,44·10 ⁻⁶	1,35·10 ⁻⁶	9,90·10 ⁻⁸	4,76·10 ⁻⁵	6,33·10 ⁻⁸
964	1,47·10 ⁻⁵	8,13·10 ⁻⁷	1,19·10 ⁻⁵	6,59·10 ⁻⁶	2,21·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁴	1,37·10 ⁻⁷
943	8,33·10 ⁻⁶	4,31·10 ⁻⁷	4,53·10 ⁻⁶	2,59·10 ⁻⁶	9,31·10 ⁻⁸	6,19·10 ⁻⁵	6,93·10 ⁻⁸
904	3,60·10 ⁻⁶	2,25·10 ⁻⁷	1,02·10 ⁻⁶	7,34·10 ⁻⁷	2,67·10 ⁻⁸	2,41·10 ⁻⁵	2,82·10 ⁻⁸

Tabelle 8.31: Brom-Komplexmessung 2

T [K]	p _i [bar]						
	NaBr	Na ₂ Br ₂	AlBr ₃	TmBr ₃	NaAlBr ₄	NaTmBr ₄	Na ₂ TmBr ₅
874	2,29·10 ⁻⁶	2,12·10 ⁻⁷	4,73·10 ⁻⁷	3,31·10 ⁻⁷	1,39·10 ⁻⁸	1,64·10 ⁻⁵	2,14·10 ⁻⁸
834	6,28·10 ⁻⁷	5,37·10 ⁻⁸	5,11·10 ⁻⁸	4,39·10 ⁻⁸	2,04·10 ⁻⁹	2,96·10 ⁻⁶	4,04·10 ⁻⁹
794	1,68·10 ⁻⁷	1,47·10 ⁻⁸	5,66·10 ⁻⁹	4,84·10 ⁻⁹	3,78 ^{·10-10}	5,35·10 ⁻⁷	8,47·10 ⁻¹⁰
773	8,29·10 ⁻⁸	7,63·10 ⁻⁹	2,42·10 ⁻⁹	1,83·10 ⁻⁹	1,31 ^{·10-10}	2,27·10 ⁻⁷	3,40·10 ⁻¹⁰
814	4,05·10 ⁻⁷	4,28·10 ⁻⁸	2,64·10 ⁻⁸	2,10·10 ⁻⁸	1,17·10 ⁻⁹	1,89·10 ⁻⁶	2,81·10 ⁻⁹
854	9,23·10 ⁻⁷	6,20·10 ⁻⁸	9,41·10 ⁻⁸	6,49·10 ⁻⁸	3,11·10 ⁻⁹	4,05·10 ⁻⁶	6,11·10 ⁻⁹
894	2,64·10 ⁻⁶	1,59·10 ⁻⁷	5,50·10 ⁻⁷	3,86·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁸	1,39·10 ⁻⁵	2,00·10 ⁻⁸
914	2,63·10 ⁻⁶	9,15·10 ⁻⁸	7,22·10 ⁻⁷	5,95·10 ⁻⁷	3,99·10 ⁻⁹	6,74·10 ⁻⁶	1,41·10 ⁻⁹
934	8,48·10 ⁻⁷	5,68·10 ⁻⁹	1,05·10 ⁻⁶	8,88·10 ⁻⁷	3,88·10 ⁻⁹	3,68·10 ⁻⁶	1,05·10 ⁻⁹
954	1,17·10 ⁻⁶	6,59·10 ⁻⁹	2,48·10 ⁻⁶	1,52·10 ⁻⁶	6,94·10 ⁻⁹	4,83·10 ⁻⁶	1,32·10 ⁻⁹
983	2,92·10 ⁻⁶	2,07·10 ⁻⁸	1,75·10 ⁻⁵	9,57·10 ⁻⁶	3,03·10 ⁻⁸	1,56·10 ⁻⁵	4,01·10 ⁻⁹
1024	1,45·10 ⁻⁵	2,05·10 ⁻⁷	6,57·10 ⁻⁴	2,08·10 ⁻⁴	3,80·10 ⁻⁷	7,86·10 ⁻⁵	3,68·10 ⁻⁸
1064	4,40·10 ⁻⁴	8,40·10 ⁻⁵	3,60·10 ⁻¹	2,74·10 ⁻¹	1,39·10 ⁻⁴	2,36·10 ⁻³	9,22·10 ⁻⁵
1044	6,07·10 ⁻⁵	2,39·10 ⁻⁶	1,51·10 ⁻²	3,04·10 ⁻³	5,51·10 ⁻⁶	3,04·10 ⁻⁴	4,63·10 ⁻⁶
1004	3,38·10 ⁻⁶	1,72·10 ⁻⁸	2,14·10 ⁻⁵	3,95·10 ⁻⁶	1,26·10 ⁻⁸	5,63·10 ⁻⁶	1,29·10 ⁻⁹

Tabelle 8.32: Brom-Komplexmessung 3

T [K]	p _i [bar]						
	NaBr	Na ₂ Br ₂	AlBr ₃	TmBr ₃	NaAlBr ₄	NaTmBr ₄	Na ₂ TmBr ₅
868	1,53·10 ⁻⁶	1,13·10 ⁻⁷	5,53·10 ⁻⁷	1,45·10 ⁻⁷	2,37·10 ⁻⁸	9,86·10 ⁻⁶	9,28·10 ⁻⁹
843	7,83·10 ⁻⁷	6,29·10 ⁻⁸	1,68·10 ⁻⁷	5,30·10 ⁻⁸	9,10·10 ⁻⁹	4,40·10 ⁻⁶	4,13·10 ⁻⁹
794	1,60·10 ⁻⁷	1,34·10 ⁻⁸	1,59·10 ⁻⁸	6,32·10 ⁻⁹	1,46·10 ⁻⁹	7,12·10 ⁻⁷	6,37·10 ⁻¹⁰
744	2,81·10 ⁻⁸	2,68·10 ⁻⁹	1,28·10 ⁻⁹	4,83·10 ⁻¹⁰	2,73·10 ⁻¹⁰	7,87·10 ⁻⁸	6,46·10 ⁻¹¹
769	6,48·10 ⁻⁸	5,49·10 ⁻⁹	4,41·10 ⁻⁹	1,51·10 ⁻⁹	5,65·10 ⁻¹⁰	2,25·10 ⁻⁷	1,74·10 ⁻¹⁰
894	3,36·10 ⁻⁶	2,58·10 ⁻⁷	1,53·10 ⁻⁶	5,80·10 ⁻⁷	2,53·10 ⁻⁸	2,63·10 ⁻⁵	2,37·10 ⁻⁸
943	1,01·10 ⁻⁵	6,37·10 ⁻⁷	8,34·10 ⁻⁶	3,57·10 ⁻⁶	7,70·10 ⁻⁸	8,83·10 ⁻⁵	7,28·10 ⁻⁸
969	7,45·10 ⁻⁶	1,86·10 ⁻⁷	5,76·10 ⁻⁶	4,63·10 ⁻⁶	9,05·10 ⁻⁹	1,09·10 ⁻⁵	9,51·10 ⁻⁹
918	6,16·10 ⁻⁷	4,54·10 ⁻⁹	9,54·10 ⁻⁷	1,15·10 ⁻⁶	2,02·10 ⁻⁹	4,09·10 ⁻⁶	1,97·10 ⁻⁹

Tabelle 8.33: Brom-Komplexmessung 4

T [K]	p _i [bar]						
	NaBr	Na ₂ Br ₂	AlBr ₃	TmBr ₃	NaAlBr ₄	NaTmBr ₄	Na ₂ TmBr ₅
864	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$	$4,49 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-8}$
853	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$4,14 \cdot 10^{-7}$	$9,17 \cdot 10^{-8}$	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$6,98 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$
833	$6,33 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-8}$	$9,58 \cdot 10^{-9}$	$3,48 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^{-9}$
793	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-8}$	$2,36 \cdot 10^{-8}$	$6,54 \cdot 10^{-9}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$	$8,37 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$
774	$1,01 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$8,33 \cdot 10^{-9}$	$3,04 \cdot 10^{-9}$	$8,05 \cdot 10^{-10}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$5,31 \cdot 10^{-10}$
813	$5,82 \cdot 10^{-7}$	$9,16 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$7,17 \cdot 10^{-9}$
874	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-8}$
914	$4,84 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$8,67 \cdot 10^{-8}$	$3,36 \cdot 10^{-5}$	$4,62 \cdot 10^{-8}$
954	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-7}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,50 \cdot 10^{-8}$
934	$5,30 \cdot 10^{-6}$	$2,22 \cdot 10^{-7}$	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$6,57 \cdot 10^{-8}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-8}$
894	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-8}$	$7,92 \cdot 10^{-7}$	$3,88 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$8,84 \cdot 10^{-6}$	$7,04 \cdot 10^{-9}$
974	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$3,29 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$3,47 \cdot 10^{-9}$
993	$4,11 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-8}$	$6,72 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$6,65 \cdot 10^{-8}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{-9}$

8.4.2 Thermochemische Daten

Tabelle 8.34: $\text{NaI(g)} + \text{AlI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaAlI}_4\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	7	843-1064	10940	-9,699	926	$1,30 \cdot 10^2$
2	12	703-944	10530	-9,296	804	$6,33 \cdot 10^3$
3						
4	11	667-868	11070	-9,881	768	$3,42 \cdot 10^4$
5	11	712-954	10570	-9,262	797	$1,00 \cdot 10^4$

Tabelle 8.34 Fortsetzung

Messung Nr.	ΔH_{Tm}^0 kJ mol 2. HS±	ΔG_{Tm} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3.HS	ΔS_{Tm}^0 J mol K 2.HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2.HS
1	-209,5	37,5	-209,9	-154,217	-185,7	-183,7
2	-201,6	58,5	-202,0	-159,689	-178,0	-176,0
3						
4	-212,0	66,7	-212,4	-163,017	-189,2	-187,2
5	-202,4	61,0	-202,8	-160,883	-177,4	-175,4

Tabelle 8.35: $2\text{NaI(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{I}_2\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	7	843-1064	-7820	5,303	926	$7,21 \cdot 10^{-4}$
2	12	703-944	-7720	4,911	804	$2,04 \cdot 10^{-5}$
3	11	674-893	-8070	5,373	783	$1,17 \cdot 10^{-5}$
4	11	667-868	-7900	5,185	768	$7,92 \cdot 10^{-6}$
5	11	712-954	-7600	4,810	797	$1,88 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.35 Fortsetzung

Messung Nr.	ΔH_{Tm}^0 kJ mol 2. HS±	ΔG_{Tm} kJ mol	ΔH_{298}^0 kJ mol 2. HS	ΔH_{298}^0 kJ mol 3.HS	ΔS_{Tm}^0 J mol K 2.HS	ΔS_{298}^0 J mol K 2.HS
1	149,7	-55,7	145,1	170,899	101,5	93,3
2	147,8	-72,2	143,2	172,136	94,0	85,8
3	154,5	-73,9	149,9	171,185	102,9	94,6
4	151,3	-75,0	146,7	169,984	99,3	91,0
5	145,5	-72,1	140,9	170,594	92,1	83,8

Tabelle 8.36: $\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaTmI}_4\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1						
2	12	703-944	9890	-4,730	804	$3,72 \cdot 10^7$
3	11	674-893	9250	-3,820	783	$9,85 \cdot 10^7$
4	11	667-868	9410	-4,028	768	$1,68 \cdot 10^8$
5	11	712-954	9710	-4,629	797	$3,58 \cdot 10^7$

Tabelle 8.36 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1						
2	-189,4	116,5	-194,4	-224,025	-90,6	-100,8
3	-177,1	119,8	-182,1	-224,498	-73,2	-83,4
4	-180,2	120,9	-185,2	-223,529	-77,1	-87,4
	-185,9	115,3	-190,9	-221,652	-88,6	-98,9

Tabelle 8.37: $2\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{TmI}_5\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1						
2						
3	11	674-893	16440	-9,988	783	$1,02 \cdot 10^{11}$
4	11	667-868	17110	-10,766	768	$3,26 \cdot 10^{11}$
5	11	712-954	17430	-11,429	797	$2,76 \cdot 10^{10}$

Tabelle 8.37 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1						
2						
3	-314,8	165,0	-252,2	-376,747	-191,3	-124,6
4	-327,6	169,3	-265,0	-376,888	-206,1	-139,5
5	-333,7	159,3	-271,1	-374,761	-218,8	-152,2

Tabelle 8.38: $\text{TmI}_3(\text{s}) \rightarrow \text{TmI}_3(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	7	843-1064	-13000	8,744	926	$5,07 \cdot 10^{-6}$
2						
3	11	674-893	-12170	7,392	783	$7,07 \cdot 10^{-9}$
4	11	667-868	-12550	7,917	768	$3,76 \cdot 10^{-9}$
5						

Tabelle 8.38 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1	248,9	-93,9	310,3	126,617	167,4	228,1
2					0,0	
3	233,0	-122,2	294,4	107,230	141,5	202,2
4	240,3	-123,9	301,7	104,912	151,6	212,3
5						

Tabelle 8.39: $\text{NaBr}(\text{g}) + \text{AlBr}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaAlBr}_4(\text{g})$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	11	491-691	11380	-8,696	863	$3,10 \cdot 10^4$
2	15	541-791	11170	-8,568	917	$4,10 \cdot 10^3$
3	9	621-696	12930	-10,507	860	$3,37 \cdot 10^4$
4	13	501-720	11780	-9,242	882	$1,30 \cdot 10^4$

Tabelle 8.39 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H_{T_m}^0$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS±	ΔG_{T_m} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	$\Delta S_{T_m}^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1	-217,9	74,2	-218,3	-183,856	-166,5	-164,5
2	-213,9	63,4	-214,3	-179,859	-164,1	-162,1
3	-247,6	74,5	-248,0	-183,668	-201,2	-199,2
4	-225,6	69,5	-226,0	-181,305	-177,0	-175,0

Tabelle 8.40: $2\text{NaBr(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{Br}_2\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	11	491-691	-9630	6,414	863	$1,80 \cdot 10^{-5}$
2	15	541-791	-9630	6,414	917	$8,17 \cdot 10^{-5}$
3	9	621-696	-9630	6,414	860	$1,65 \cdot 10^{-5}$
4	13	501-720	-9630	6,414	882	$3,13 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.40 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H^0_{T_m}$ kJ mol 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH^0_{298} kJ mol 2. HS	ΔH^0_{298} kJ mol 3. HS	$\Delta S^0_{T_m}$ J mol K 2. HS	ΔS^0_{298} J mol K 2. HS
1	184,4	-78,4	184,0	187,418	122,8	124,8
2	184,4	-71,8	184,0	187,562	122,8	124,8
3	184,4	-78,8	184,0	187,315	122,8	124,8
4	184,4	-76,1	184,0	187,302	122,8	124,8

Tabelle 8.41: $\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaTmBr}_4\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	11	491-691	12410	-6,749	863	$4,28 \cdot 10^{+7}$
2	15	541-791	11740	-6,004	917	$6,28 \cdot 10^{+6}$
3	9	621-696	11970	-6,239	860	$4,78 \cdot 10^{+7}$
4	13	501-720	11590	-5,845	882	$1,98 \cdot 10^{+7}$

Tabelle 8.41 Fortsetzung

Messung Nr.	$\Delta H^0_{T_m}$ kJ mol 2. HS $\pm$	ΔG_{T_m} kJ mol	ΔH^0_{298} kJ mol 2. HS	ΔH^0_{298} kJ mol 3. HS	$\Delta S^0_{T_m}$ J mol K 2. HS	ΔS^0_{298} J mol K 2. HS
1	-237,6	126,1	-238,0	-242,766	-129,2	-127,2
2	-224,8	119,3	-225,2	-243,253	-115,0	-113,0
3	-229,2	126,4	-229,6	-242,640	-119,5	-117,5
4	-221,9	123,2	-222,3	-242,275	-111,9	-109,9

Tabelle 8.42: $2\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{TmBr}_5\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	11	491-691	20960	-13,720	863	$3,69 \cdot 10^{10}$
2	15	541-791	20290	-12,887	917	$1,74 \cdot 10^9$
3	9	621-696	20890	-13,750	860	$3,47 \cdot 10^{10}$
4	13	491-691	20960	-13,720	863	$1,16 \cdot 10^{10}$

Tabelle 8.42 Fortsetzung

Messung Nr.	ΔH_{Tm}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{Tm} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	ΔS_{Tm}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1	-401,3	174,6	-401,7	-408,5	-262,7	-260,7
2	-388,5	162,2	-388,9	-410,5	-246,8	-244,8
3	-400,0	173,5	-400,4	-406,307	-263,3	-261,3
4	-397,9	169,9	-398,3	-408,637	-258,4	-256,4

Tabelle 8.43: $\text{TmBr}_3\text{(s)} \rightarrow \text{TmBr}_3\text{(g)}$

Messung Nr.	Anzahl Punkte	ΔT [K]	$\log K_p = A \frac{1}{T} + B$		T_m [K]	$K_p(T_m)$
			A	B		
1	11	491-691	-13330	8,605	863	$1,44 \cdot 10^{-7}$
2	15	541-791	-13150	8,329	917	$9,75 \cdot 10^{-7}$
3	9	621-696	-13300	8,538	860	$1,18 \cdot 10^{-7}$
4	13	501-720	-13210	8,493	882	$3,28 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 8.43 Fortsetzung

Messung Nr.	ΔH_{Tm}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS $\pm$	ΔG_{Tm} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 2. HS	ΔH_{298}^0 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 3.HS	ΔS_{Tm}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS	ΔS_{298}^0 $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ 2.HS
1	K	-113,0	254,8	301,117	164,8	166,8
2	251,8	-105,5	251,4	305,217	159,5	161,5
3	254,7	-114,0	254,3	301,200	163,5	165,5
4	252,9	-109,5	252,5	301,425	162,6	164,6

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines 35W-Brenners einer Metallhalogenid-Entladungslampe mit Temperaturverteilung.....	8
Abbildung 1.2: a) 35W CDM-Lampe; unten: fabrikneu, oben nach 9000h b) PCA-Lampenbrenner nach 9000 Betriebsstunden.....	10
Abbildung 1.3: Übersicht der für die Lampenmodellierung notwendigen Eigenschaften [1.15]	11
Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau eines Systems Massenspektrometer - Knudsenzelle.....	15
Abbildung 3.2: Kalibrierung der Potentiometerstellung durch bekannte Auftrittspotentiale	23
Abbildung 3.3: Unterschiedliche Arten der Gasbewegung.....	29
Abbildung 3.4: Von der Theorie geforderte Abhängigkeit des relativen Transportes Q vom Gesamtdruck. Geschwindigkeitsbestimmend ist im Gebiet I die heterogene Reaktion, bei II die Diffusion und bei III die Summe von Diffusion thermischer Konvektion.	32
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Systems Massenspektrometer-Knudsenzelle.....	35
Abbildung 4.2: Knudsenzelle mit Innentiegel und Thermoelementbohrung a) einfache Knudsenzelle b) Knudsenzelle mit Gaseinlaß	36
Abbildung 4.3: schematische Darstellung der Knudsenzelle mit Gaseinlaßsystem	38
Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Silberverdampfung.....	40
Abbildung 4.5: Reaktionsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von CeI_3	40
Abbildung 4.6: Reaktionsgeschwindigkeiten von Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von TmI_3	41
Abbildung 4.7: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Partialdrücke über Al_2O_3 (PCA, s) Auswertung mit Ionisationsquerschnitten nach Mann [3.08] Deutsch et. al.[4.25a] und Thompson et. al. [4.25b].....	51
Abbildung 4.8: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Al-Partialdrücke mit Literaturwerten.....	54

Abbildung 4.9: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten AlO-Partialdrücke mit Literaturwerten	55
Abbildung 4.10: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Al ₂ O-Partialdrücke mit Literaturwerten (Partialdrücke nach [3.08] und [4.25] sind identisch) ...	55
Abbildung 4.11: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten O-Partialdrücke mit Literaturwerten	56
Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s})$ (Daten nach [3.08] und [4.25] sind identisch)	57
Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s})$	57
Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{AlO}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ über $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s})$	58
Abbildung 4.15: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Partialdrücke der Wolframoxide WO, WO ₂ und WO ₃ (Messung 1)	65
Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{g})$	68
Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g})$	68
Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $\text{WO}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g})$	69
Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $1,5\text{WO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g}) + 0,5\text{W}(\text{s})$	69
Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $2\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{g}) + \text{W}(\text{s})$	70
Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $3\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g}) + 2\text{W}(\text{s})$	70
Abbildung 4.22: Gleichgewichtsdampfdrücke über der Mischung NaI/ TmI ₃ / Al ₂ O ₃	81
Abbildung 4.23: Gleichgewichtsdampfdrücke über der Mischung NaBr/ TmBr ₃ / Al ₂ O ₃ ...	81
Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für Iodid-Komplexbildungs-Reaktionen	83
Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für Bromid-Komplexbildungs-Reaktionen	83

Abbildung 4.26: Computergestützte Modellrechnung der Gasphasenzusammensetzung in einer 35W CDM-Lampe über einer equimolaren NaI/ TmI ₃ Mischung.....	87
Abbildung 4.27: Computergestützte Modellrechnung der Gasphasenzusammensetzung in einer 35W CDM-Lampe über einer equimolaren NaBr/ TmBr ₃ Mischung.....	87
Abbildung 4.28: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA in fabrikneuem Zustand.....	89
Abbildung 4.29: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA nach einer Brenndauer von 9000h – horizontale Brennposition -...	89
Abbildung 4.30: Querschliff eines handelsüblichen 35 W CDM-Lampenbrenners aus PCA nach einer Brenndauer von 9000h – vertikale Brennposition -.....	90
Abbildung 4.31: Ampullen für die Auslagerungsexperimente in isothermer Umgebung und im Temperaturgradienten.....	93
Abbildung 4.32: Temperaturverlauf im Gradientenofen.....	93
Abbildung 4.33: REM-Untersuchung der Probe 1 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)...	95
Abbildung 4.34: REM-Untersuchung der Probe 2 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)...	97
Abbildung 4.35: REM-Untersuchung der Probe 3 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)...	98
Abbildung 4.36: REM-Untersuchung der Probe 4 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)...	98
Abbildung 4.37: REM-Untersuchung der Probe 5 nach Auslagerung (1000 h, 1200 °C)...	99
Abbildung 4.38: REM-Untersuchung der Probe 6 nach Auslagerung (1000h, Gradient von 1325°C – 1175°C))	101
Abbildung 4.39: REM-Untersuchung der Probe 7 nach Auslagerung (1000h, Gradient von 1325°C – 1175°C))	102
Abbildung 5.1: Prinzip der Mechanismen des chemischen Transports von PCA in Metallhalogenid-Entladungslampen	118

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Vergleich der Meßwerte der Silberverdampfung mit Literaturdaten [4.04]...	39
Tabelle 4.2: Thermochemische Daten von Gleichgewichtsreaktionen über CeI_3 und TmI_3	41
Tabelle 4.3: Literaturübersicht zur Verdampfung von Al_2O_3	45
Tabelle 4.4: Literaturübersicht über die gemessenen Aufttrittspotentiale der Spezies im Dampf über Al_2O_3	45
Tabelle 4.5: Literaturübersicht der ermittelte Partialdrücke im Dampf über Al_2O_3	46
Tabelle 4.6: Literaturübersicht der Reaktionsenthalpien der Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von Al_2O_3	47
Tabelle 4.7: Aufttrittspotentiale	50
Tabelle 4.8: Für die Bestimmung der Partialdrücke über Al_2O_3 (PCA, s) verwendeten Ionisierungsquerschnitte bei 24eV nach Mann [3.08] und Deutsch et. al. [4.25a] sowie Thompson et. al. [4.25b].....	51
Tabelle 4.9: Gleichgewichtspartialdrücke über festem Al_2O_3 (Messung 2)	52
Tabelle 4.10: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten (Mittelwerte und Standardabweichungen aus fünf Messungen)	53
Tabelle 4.11: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Gleichgewichtspartialdrücke im Dampf über Al_2O_3	54
Tabelle 4.12: Bildungsenthalpien von Al, O, Al_2O und Al_2O_3 . Eigene Daten und Literaturwerte	60
Tabelle 4.13: Literaturübersicht der Reaktionsenthalpien der Gleichgewichtsreaktionen bei der Verdampfung von W(s).....	63
Tabelle 4.14: Literaturübersicht über die gemessenen Aufttrittspotentiale der Spezies im Dampf über W(s)	63
Tabelle 4.15: Aufttrittspotentiale zu den Wolframoxiden	64
Tabelle 4.16: Ionisationsquerschnitte zur Auswertung der Partialdrücke gasförmiger Wolframoxide.....	64
Tabelle 4.17: Gleichgewichtspartialdrücke über festem W (Messung 1).....	65

Tabelle 4.18: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Gleichgewichtspartialdrücke im Dampf über W	66
Tabelle 4.19: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten (Mittelwerte und Standardabweichungen aus zwei Messungen	66
Tabelle 4.20: Bildungsenthalpien von W, O, WO, WO ₂ und WO ₃ . Eigene Daten und Literaturwerte.....	71
Tabelle 4.21: Massenspektrometrisch identifizierte Spezies bei der Untersuchung der Wechselwirkung AlX ₃ / Al ₂ O ₃	72
Tabelle 4.22: beobachtete Ionen im Massenspektrum über den Mischungen NaX(s) / TmX ₃ (s) / Al ₂ O ₃ (s).....	77
Tabelle 4.23: Zuordnung der Fragmente zu ihren Mutterspezies.....	78
Tabelle 4.24: Fragmentierungskoeffizienten zu den Komplex-Messungen.....	79
Tabelle 4.25: Ionisationsquerschnitte zur Auswertung der Komplex-Messungen.....	80
Tabelle 4.26: Auftrittspotentiale zu den Komplexmessungen.....	80
Tabelle 4.27: Koeffizienten der Arrheniusgleichungen für die Partialdrücke über den Mischungen NaX/ TmX ₃ / Al ₂ O ₃ (X= Br,I)	82
Tabelle 4.28: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten der Iod-Komplexmessungen (Mittelwerte und Standardabweichungen aus 5 Messungen	84
Tabelle 4.29: Im Rahmen dieser Arbeit bestimmte thermodynamische Daten der Brom-Komplexmessungen (Mittelwerte und Standardabweichungen aus 4 Messungen	85
Tabelle 4.30: Einwaagezusammensetzungen für die Auslagerungsexperimente unter isothermen Bedingungen	94
Tabelle 4.31: Einwaagezusammensetzungen für die Auslagerungsexperimente unter Einwirkung eines Temperaturgradienten	94
Tabelle 4.32: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 1 und zugehörige Elementeinwaage	96
Tabelle 4.33: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 2 und zugehörige Elementeinwaagen	97
Tabelle 4.34: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 3 und zugehörige Elementeinwaagen	98
Tabelle 4.35: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnmelze der Probe 4 und zugehörige Elementeinwaagen	99

Tabelle 4.36: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnelze der Probe 5 und zugehörige Elementeinwaagen	100
Tabelle 4.37: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnelze der Probe 6 und zugehörige Elementeinwaagen	101
Tabelle 4.38: Ergebnisse der chemischen Analyse der erstarrten Salzschnelze der Probe 7 und zugehörige Elementeinwaagen	103
Tabelle 4.39: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 1	107
Tabelle 4.40: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 1.....	107
Tabelle 4.41: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 2	108
Tabelle 4.42: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 2.....	108
Tabelle 4.43: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 3	109
Tabelle 4.44: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 3.....	109
Tabelle 4.45: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 4	110
Tabelle 4.46: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 4.....	110
Tabelle 4.47: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 5	110
Tabelle 4.48: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 5.....	111
Tabelle 4.49: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 6	111
Tabelle 4.50: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 6.....	112
Tabelle 4.51: Berechnete Bodenkörperzusammensetzungen der Probe 7	112
Tabelle 4.52: Berechnete Gasphasenzusammensetzung in Ampulle 7.....	113
Tabelle 8.1: Thermodynamische Daten von TmI_3	130
Tabelle 8.2: Thermodynamische Daten von CeI_3	130
Tabelle 8.3: Messung 1	132
Tabelle 8.4: Messung 2	132
Tabelle 8.5: Messung 3	133
Tabelle 8.6: Messung 4	133
Tabelle 8.7: Messung 5	134
Tabelle 8.8: Messung 6	134

Tabelle 8.9: $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \square \text{AlO}(\text{g}) + \text{Al}(\text{g})$	135
Tabelle 8.10: $\text{Al}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$	136
Tabelle 8.11: $\text{AlO}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$	137
Tabelle 8.12: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PCA}, \text{s}) + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}(\text{g})$	138
Tabelle 8.13: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$	139
Tabelle 8.14: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$	140
Tabelle 8.15: Literaturvergleich der thermochemischen Daten von Al_2O_3 mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.....	141
Tabelle 8.16: Messung 1.....	143
Tabelle 8.17: Messung 2.....	143
Tabelle 8.18: $\text{WO}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{g})$	144
Tabelle 8.19: $\text{WO}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g})$	144
Tabelle 8.20: $\text{WO}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g})$	145
Tabelle 8.21: $1,5\text{WO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g}) + 0,5\text{W}(\text{s})$	145
Tabelle 8.22: $2\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_2(\text{g}) + \text{W}(\text{s})$	146
Tabelle 8.23: $3\text{WO}(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{g}) + 2\text{W}(\text{s})$	146
Tabelle 8.24: Literaturvergleich der thermochemischen Daten von W mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.....	147
Tabelle 8.25: Iod-Komplexmessung 1.....	149
Tabelle 8.26: Iod-Komplexmessung 2.....	149
Tabelle 8.27: Iod-Komplexmessung 3.....	150
Tabelle 8.28: Iod-Komplexmessung 4.....	150
Tabelle 8.29: Iod-Komplexmessung 5.....	150
Tabelle 8.30: Brom-Komplexmessung 1.....	151
Tabelle 8.31: Brom-Komplexmessung 2.....	151
Tabelle 8.32: Brom-Komplexmessung 3.....	151
Tabelle 8.33: Brom-Komplexmessung 4.....	152

Tabelle 8.34: $\text{NaI(g)} + \text{AlI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaAlI}_4\text{(g)}$	153
Tabelle 8.35: $2\text{NaI(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{I}_2\text{(g)}$	153
Tabelle 8.36: $\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaTmI}_4\text{(g)}$	154
Tabelle 8.37: $2\text{NaI(g)} + \text{TmI}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{TmI}_5\text{(g)}$	154
Tabelle 8.38: $\text{TmI}_3\text{(s)} \rightarrow \text{TmI}_3\text{(g)}$	155
Tabelle 8.39: $\text{NaBr(g)} + \text{AlBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaAlBr}_4\text{(g)}$	155
Tabelle 8.40: $2\text{NaBr(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{Br}_2\text{(g)}$	156
Tabelle 8.41: $\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NaTmBr}_4\text{(g)}$	156
Tabelle 8.42: $2\text{NaBr(g)} + \text{TmBr}_3\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{TmBr}_5\text{(g)}$	157
Tabelle 8.43: $\text{TmBr}_3\text{(s)} \rightarrow \text{TmBr}_3\text{(g)}$	157

11 Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2 (IWV-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH ausgeführt. Meinem Doktorvater, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. rer.nat. K. Hilpert danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern des IWV-2 bedanken, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben. Hierbei danke ich besonders Herrn Dipl.-Ing. Dieter Kath und Herrn Günter Pütz für die tatkräftige Unterstützung und für die „Aufbauarbeiten“ bei der Durchführung des experimentellen Teils der Arbeit. Herrn Dr. Egbert Wessel danke ich für die Durchführung der REM- und EDX-Analysen und für die wertvolle Hilfe bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern Herrn M. Michulitz und Frau H. Lippert der Zentralabteilung für Chemische Analysen des FZJ für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der chemischen Analysen bedanken.

Herrn Prof. Dr. M. Miller von der TU Breslau (Polen) danke ich für die Hilfe bei der Auswertung und Interpretation der massenspektrometrischen Messungen.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-techn. Prof. h.c. (RC) E. Lugscheider, Leiter des Lehr- und Forschungsgebiets Werkstoffwissenschaften der RWTH-Aachen, danke ich für die Übernahme des 3. Korreferates.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit danke ich der Firma Philips. Hierbei möchte ich mich besonders bei Herrn Dr. U. Niemann (Philips GmbH Forschungslaboratorien Aachen), sowie den Herren Dr. W. van Erk, Dr. G. Belder und Dr. G.M.M. Kappen (Philips Lighting B.V., Eindhoven, Niederlande) für die äußerst produktive und angenehme Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren und hilfreichen Diskussionen bedanken.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3955
Januar 2002
ISSN 0944-2952