

Thermodynamische Untersuchungen im System NiO–CoO mittels galvanischer Festkörperketten

K. TORKAR UND R. SCHNEIDER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010, Austria

Received January 22, 1976

An Hand des Systems NiO–CoO wird ein Verfahren beschrieben und experimentell überprüft, das es gestattet, mittels EMK-Messungen die thermodynamischen Daten von solchen Mischoxidsystemen zu bestimmen, bei denen die beiden Oxide ähnliche Freie Bildungsenthalpien besitzen. Es fand dabei eine galvanische Kette des Typs Pt/Me, MeO/ZrO₂ (+CaO)/Me, MeO_{ss}/Pt Verwendung. Für das System NiO–CoO ergab sich bei 1000 K eine geringe positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, während sich das System bei 1300 K bereits annähernd ideal verhält.

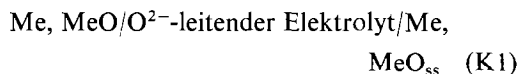
A method is described to determine thermochemical data for systems of mixed oxides characterized by the fact that the Gibbs free energy of formation of the component oxides is similar in magnitude. The method is based upon the measurement of the electromotive force of an appropriate galvanic cell and has been successfully verified for the system NiO–CoO. In this study a cell of the type Pt/Me, MeO/ZrO₂ (+CaO)/Me, MeO_{ss}/Pt has been employed. For the system investigated, i.e., NiO–CoO, a small positive deviation from Raoult's law was found at 1000 K, whereas at 1300 K an almost ideal behavior was met.

1. Einleitung

Die Bestimmung der thermodynamischen Daten binärer Mischkristallreihen von Oxiden erfolgte bisher vorwiegend durch Gasgleichgewichtsmessungen. Dabei wird ein Gasgemisch aus CO und CO₂ oder H₂ und CO₂ bei hoher Temperatur mit dem Mischoxid in Kontakt gebracht und das Mischungsverhältnis der beiden Gase so lange geändert, bis die Sauerstoffaktivität im Gasgemisch gerade so klein ist, um das Mischoxid zu reduzieren.

Von den Oxiden des Typs MeO mit NaCl-Struktur wurden auf diese Weise bisher die Reihen MgO–CoO (1, 2), MgO–Fe_xO (3), MgO–NiO (4, 2), MnO–Fe_xO (5), MnO–CoO (1, 2), MnO–NiO (4, 2) und CoO–Fe_xO (1) hinsichtlich des Aktivitätsverlaufes und der thermodynamischen Mischungsgrößen untersucht.

Erst in den letzten Jahren fanden dafür auch elektrochemische Methoden Anwendung. So wurde das System NiO–MnO von Seetharam und Abraham (6) und Cameron und Unger (7) elektrochemisch gemessen, die Systeme Fe_xO–MnO und Fe_xO–MgO von Engell (8). Dabei fand durchwegs eine galvanische Kette des Typs



mit festen, sauerstoffionenleitenden Elektrolyten Verwendung. Darin ist Me das edlere Metall, MeO das Metalloxid und MeO_{ss} dieses Oxid im Mischoxid (Me, Me')O.

Dieser Kette entspricht die Bruttoreaktionsgleichung



und die Aktivität des MeO im Mischoxid errechnet sich aus der Beziehung

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln a_{\text{MeO}_{ss}} = -z \cdot F \cdot E. \quad (1)$$

Obenstehende Formel gilt jedoch nur unter folgenden Voraussetzungen:

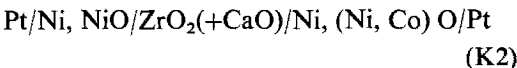
Erstens müssen die Aktivitäten von Me und MeO auf der linken Seite der Kette K1 gleich 1 sein. Dies ist mit sehr guter Näherung der Fall, da die gegenseitige Löslichkeit von Metall und Oxid in den meisten Fällen sehr gering ist.

Zweitens muß die Aktivität von Me auf der rechten Seite der Kette ebenfalls gleich 1 sein. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn keine Reaktion zwischen Me und dem Me'O im Mischoxid stattfindet. Deshalb sollen sich die Freien Bildungsenthalpien der Oxide MeO und Me'O um mindestens 80 kJ/mol unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu einer teilweisen Reduktion des Me'O im Mischoxid durch Me und es entsteht eine Legierung aus Me und Me', in der die Aktivität des Me von 1 verschieden ist.

Es soll nun an Hand des Systems NiO-CoO ein Verfahren beschrieben und experimentell überprüft werden, das es gestattet, mit der oben beschriebenen Kette auch im Falle sehr ähnlicher Bildungsenthalpien der beiden Oxide die Aktivitätswerte der Oxide im Mischoxid zu erhalten.

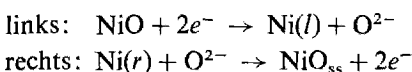
2. Theoretischer Teil

Die Freien Normalbildungsenthalpien ΔG_{298}^B von NiO (-212.46 kJ/mol) und CoO (-215.18 kJ/mol) unterscheiden sich nur sehr wenig. In der galvanischen Kette



wird daher das Ni auf der rechten Seite mit dem CoO im Mischoxid reagieren, wobei eine Ni-Co-Legierung und ein Ni-reicheres Mischoxid entstehen.

Zur Ermittlung der Bruttozellreaktion der obigen Kette betrachtet man zunächst die Halbzellenreaktionen an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Elektrolyt:



Die Summe der Einzelreaktionen liefert die Bruttozellreaktion:



Die Indizes *l* und *r* bedeuten "links" und "rechts", Ni(*l*) ist reines Ni und Ni(*r*) = Ni_{ss} ist das Nickel in der Ni-Co-Legierung.

Demnach kann man auch schreiben:



Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG dieser Reaktion ist dann

$$\Delta G = \mu_{\text{NiO}_{ss}} + \mu_{\text{Ni}}^0 - \mu_{\text{NiO}}^0 - \mu_{\text{Ni}_{ss}} \quad (2)$$

wobei μ^0 das chemische Potential einer reinen Phase ist.

Daher gilt:

$$\mu_{\text{NiO}_{ss}} = \mu_{\text{NiO}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{NiO}_{ss}} \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Ni}_{ss}} = \mu_{\text{Ni}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Ni}_{ss}} \quad (4)$$

und

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln (a_{\text{NiO}_{ss}}/a_{\text{Ni}_{ss}}) \quad (5)$$

Mit

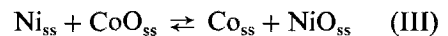
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (z = 2) \quad (6)$$

erhält man für die Kette K2

$$a_{\text{NiO}_{ss}} = a_{\text{Ni}_{ss}} \cdot \exp(-2 \cdot F \cdot E / R \cdot T) \quad (7)$$

$a_{\text{NiO}_{ss}}$ ist die gesuchte Aktivität des NiO im Mischoxid im Gleichgewicht mit der zugehörigen Ni-Co-Legierung. Zur Auswertung müssen noch die Molenbrüche bekannt sein. Dazu treffen wir folgende Annahmen:

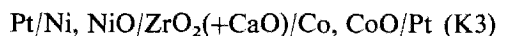
Zunächst wird die auf der rechten Seite der Kette K2 ablaufende Redoxreaktion formuliert. Im Gleichgewicht liegt vor:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist

$$K_a = \frac{a_{\text{Co}_{ss}} \cdot a_{\text{NiO}_{ss}}}{a_{\text{Ni}_{ss}} \cdot a_{\text{CoO}_{ss}}} = \frac{x_{\text{Co}_{ss}} \cdot x_{\text{NiO}_{ss}} \cdot f_{\text{Co}_{ss}} \cdot f_{\text{NiO}_{ss}}}{x_{\text{Ni}_{ss}} \cdot x_{\text{CoO}_{ss}} \cdot f_{\text{Ni}_{ss}} \cdot f_{\text{CoO}_{ss}}} \quad (8)$$

Sie kann aus thermodynamischen Tabellen berechnet oder mit der Kette



gemessen werden und beträgt 0.18 bei 1000 K und 0.19 bei 1300 K.

Nimmt man nun an, daß das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten f von Co und Ni und von CoO und NiO gleich 1 ist, daß also die Aktivitätskurven im a - x -Diagramm symmetrisch sind, vereinfacht sich die Beziehung zu

$$K_a = \frac{x_{\text{Co}_{\text{ss}}} \cdot x_{\text{NiO}_{\text{ss}}}}{x_{\text{Ni}_{\text{ss}}} \cdot x_{\text{CoO}_{\text{ss}}}} \quad (9)$$

Die Anfangsmolenbrüche des NiO, CoO und Ni werden durch die Zusammensetzung des eingesetzten Mischoxides und das Mischungsverhältnis Nickel: Mischoxid festgelegt. Dieses Mischungsverhältnis betrug bei allen Versuchen 1:1.

Aus der bekannten Anfangszusammensetzung des Reaktionsgemisches erhält man die Gleichgewichtszusammensetzung mittels einer Umsatzrechnung:

Die Anfangsmolenbrüche werden dabei mit x' , die Gleichgewichtsmolenbrüche bzw. -aktivitäten mit x bzw. a bezeichnet.

Auf Grund obiger Reaktionsgleichung ist die Molzahl des CoO im Gleichgewicht gleich der Anfangsmolzahl minus der Anzahl der gebildeten Mole Co:

$$n_{\text{CoO}} = n'_{\text{CoO}} - n_{\text{Co}} \quad \text{bzw.} \quad (10)$$

$$x_{\text{CoO}} = x'_{\text{CoO}} - x_{\text{Co}}$$

Ebenso gilt

$$x_{\text{NiO}} = x'_{\text{NiO}} + x_{\text{Co}} \quad (11)$$

$$x_{\text{Ni}} = x'_{\text{Ni}} - x_{\text{Co}} \quad (12)$$

Setzt man diese Beziehungen in die Gleichung für K_a ein und löst nach x_{Co} auf, so erhält man: $x_{\text{Co}} =$

$$\frac{-B \pm (B^2 + 4 \cdot (1 - K_a) \cdot K_a \cdot x'_{\text{CoO}} \cdot x'_{\text{Ni}})^{1/2}}{2 \cdot (1 - K_a)} \quad (13)$$

mit $B = x'_{\text{NiO}} + K_a \cdot x'_{\text{Ni}} + K_a \cdot x'_{\text{Co}}$. Damit ist auch x_{Ni} , x_{NiO} und x_{CoO} berechenbar.

Die so berechneten Molenbrüche beziehen sich auf die Gesamtmolzahl an Ni, Co, NiO und CoO des Reaktionsgemisches auf der rechten Seite der Kette. Es wird aber der Molenbruch des Ni bzw. des NiO in der Legierung bzw. im Mischoxid \bar{x}_{Ni} bzw. \bar{x}_{NiO} benötigt. Man berechnet dieses aus den Beziehungen

$$\bar{x}_{\text{Ni}} = x_{\text{Ni}} / (x_{\text{Ni}} + x_{\text{Co}}) \quad \text{bzw.} \quad (14)$$

$$\bar{x}_{\text{NiO}} = x_{\text{NiO}} / (x_{\text{NiO}} + x_{\text{CoO}}) \quad (15)$$

Das a_{Ni} in Gl.7 kann mit guter Näherung durch \bar{x}_{Ni} ersetzt werden, da bei den gegebenen experimentellen Verhältnissen \bar{x}_{Ni} durchwegs größer als 0.8 ist.

Damit berechnet sich die Aktivität des NiO im Mischoxid zu:

$$a_{\text{NiO}_{\text{ss}}} = \bar{x}_{\text{Ni}_{\text{ss}}} \cdot \exp(-2 \cdot F \cdot E / R \cdot T) \quad (16)$$

Im Falle einer regulären Mischung kann die Abhängigkeit der Aktivität vom Molenbruch durch die Funktion

$$a_i = x_i \cdot \exp(x_2^2 \cdot \Omega / R \cdot T) \quad (17)$$

beschrieben werden (9). Ω ist der Wechselwirkungsparameter. Er gibt Aufschluß über die Art und Größe der Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Mischung. Bei idealen Mischungen ist er Null, bei Unteranziehung (positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz) ist er positiv und bei Überanziehung negativ.

Im Fall des Systems NiO-CoO wurde reguläres Verhalten angenommen.

Dann ergibt sich nach (9) für

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_1 \cdot x_2 \cdot \Omega \quad (18)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{ideal}} = -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i \quad (19)$$

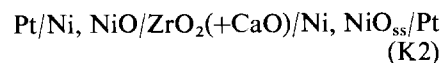
$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \quad (20)$$

Es wurden für eine Reihe von Anfangszusammensetzungen die EMK-T-Funktionen der Kette K2 bestimmt und die Gleichgewichtszusammensetzungen aus den Gleichungen (10), (11), (12), (13), (14) und (15) für zwei Temperaturen berechnet (1000 K und 1300 K)

Eine röntgenographische Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzungen im Anschluß an die EMK-Messung sollte Aufschluß über die Zulässigkeit der bei der Berechnung gemachten Vereinfachungen geben.

3. Experimenteller Teil

Die EMK der Kette



wurde nicht direkt gemessen, sondern aus der Differenz der EMK-Werte der Ketten

Pt/Co, CoO/ZrO₂(+CaO)/Ni, NiO_{ss}/Pt (K3)
und

Pt/Co, CoO/ZrO₂(+CaO)/Ni, NiO/Pt

ermittelt. Dies sollte Fehler infolge von Inhomogenitäten der Ableitelektroden und Temperaturgradienten klein halten.

Zur Messung der EMK der Ketten fanden zwei verschiedene Zelltypen Verwendung:

Zelle A war ähnlich aufgebaut wie die von Schmalzried (10) beschriebene. Elektrolyt und Elektrodenmaterialien werden zu zylindrischen Pillen gepreßt und in einer Quarzhalterung in einen Röhrenofen eingeschoben. Als Schutzgas diente Stickstoff, der vorher über je einen Turm mit Aktivkohle, KOH, Katalysator R 3-11 der BASF in oxidiert und reduzierter Form und Phosphorpentoxid sowie eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geleitet wurde.

Zelle B wurde in ähnlicher Form von Charette und Flengas (11) vorgeschlagen. Bei dieser Anordnung besteht der Elektrolyt aus einem einseitig geschlossenen Rohr aus stabilisiertem Zirkonoxid, das mit dem Referenzelektrodenmaterial einige cm hoch gefüllt ist und dann evakuiert und verschlossen wird. Dadurch sind Anoden- und Kathodenraum gasdicht voneinander getrennt.

Diese Zellanordnung diente einerseits zur Kontrolle der Werte von Zelle A. Andererseits wurde das Reaktionsgemisch dieser Zellen nach der Messung röntgenographisch untersucht. Zelle A wurde in einem horizontalen NV-Kanthal-Röhrenofen erhitzt, Zelle B in einem vertikalen NV-Kanthal-Bandofen. Die Spannung der Zellen wurde mit einem 5½-stelligen Digitalvoltmeter 3490 A von Hewlett-Packard gemessen, dessen Eingangswiderstand $2 \cdot 10^{10}$ Ohm beträgt und daher die Zelle praktisch nicht belastet.

Die Herstellung der Probensubstanzen erfolgte folgendermaßen:

Zuerst wurden Mischoxide $x \cdot \text{NiO} \cdot (1-x) \cdot \text{CoO}$ hergestellt. Dies erfolgte durch Festkörperreaktion aus den Oxiden NiO und CoO bei 1150°C an der Luft. Die Oxide wurden durch Zersetzung und Glühen von Ni(NO₃)₂·

6H₂O und Co(NO₃)₂·6H₂O p.a. der Firma Merck erhalten. Das Ni-Pulver p.a. stammt ebenfalls von der Firma Merck. Die Mischoxide wurden dann mit einer genau abgewogenen Menge Ni-Pulver vermischt und entweder zu Pillen gepreßt oder gleich in Zelle B eingesetzt.

Die ZrO₂-Pillen wurden nach der Vorschrift von Kiukkola und Wagner (12) hergestellt. Das Rohr aus stabilisiertem Zirkonoxid wurde von der Firma Degussa geliefert. Dieses Material ist für elektrochemische Untersuchungen geeignet, wie Schmalzried (13) nachgewiesen hat.

Die Zellen wurden zunächst auf die Maximaltemperatur von ca. 1100°C gebracht und das Gleichgewicht der Reaktion III abgewartet was etwa 12–18 Stunden dauerte. Dann wurde stufenweise abgekühlt und dazwischen immer die Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Beim anschließenden Aufheizen wurde ebenso verfahren.

Nach den EMK-Messungen mit Zelle B wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches röntgenographisch gemessen. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a_0 vom Molenbruch durch Vermessen von 4 Mischoxiden bekannter Zusammensetzung ermittelt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch genaues Ausmessen des (222)-Reflexes. Die Röntgenspektren wurden mit einem Zählrohr-

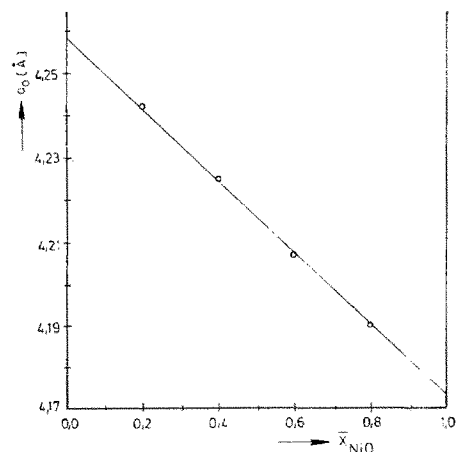
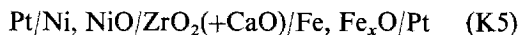


ABB. 1. Gitterkonstanten der Mischoxide (Ni, Co)O als Funktion des Molenbruches \bar{x}_{NiO} .

goniometer PW1050/25 mit CoK_α -Strahlung (50 kV, 20 mA) und Fe-Filter aufgenommen. Abb. 1 zeigt die Gitterkonstante der Mischoxide als Funktion des Molenbruches.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der Zellanordnungen wurde die Kette



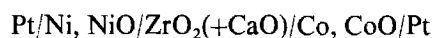
sowohl mit Zelle A als auch mit Zelle B gemessen. Der Vergleich mit den von Kiukkola und Wagner angegebenen Werten ergab bei keiner der beiden Zelltypen größere Abweichungen als ± 1 mV im Temperaturbereich von 1000 K bis 1300 K.

Tabelle I gibt eine Übersicht über die mit Zelle A und B an der Kette K3 durchgeführten Messungen.

\bar{x}_{NiO} und \bar{x}_{Ni} sind die Gleichgewichtsmolenbrüche des NiO bzw. des Ni im Mischoxid bzw. in der Legierung, und \bar{x}'_{NiO} ist der Anfangsmolenbruch des eingesetzten Mischoxides.

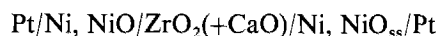
In Abb. 2 sind die EMK-Temperaturfunktionen der Versuche 1 bis 10 dargestellt. Parameter ist der Gleichgewichtsmolenbruch

\bar{x} des NiO. Die obersten zwei Geraden zeigen die EMK der Kette



gemessen mit Zelle A und B. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Abb. 3 gibt die Ergebnisse der Zelle B (Versuch 10–14) wieder. Die Temperaturabhängigkeit der EMK zeigt einen linearen Verlauf. Das bedeutet, daß die Reaktionsentropie im betrachteten Temperaturintervall temperaturunabhängig ist. Die Meßpunkte wurden daher nach dem least-square-Verfahren durch Geraden angenähert.

Die Tabelle II gibt die Steigungen und Ordinatenabschnitte der Ausgleichsgeraden an, die die EMK der Kette



beschreiben und aus der Differenz zwischen den Konstanten der obersten Geraden und denen der anderen Geraden von Abb. 2 und 3 erhalten wurden. Aus diesen Daten wurden mit Gl.(16) die Aktivitäten des NiO bei 1000 K und 1300 K berechnet. Sie sind ebenfalls in Tabelle I angeführt.

In Tabelle III sind die berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen den röntgenographisch gemessenen gegenübergestellt.

TABELLE I

MESSUNGEN AN DER KETTE Pt/Co, CoO/ZrO₂ (+CaO)/Ni, NiO_{ss}/Pt (VERSUCHE NR. 9 UND 10 BETREFFEN DIE REINEN OXIDE)

Versuch Nr.	Zelle Typ	\bar{x}'_{NiO}	1000 K			1300 K		
			\bar{x}_{Ni}	\bar{x}_{NiO}	a_{NiO}	\bar{x}_{Ni}	\bar{x}_{NiO}	a_{NiO}
1	A	0.0	0.731	0.343	0.424	0.737	0.336	0.427
2	A	0.2	0.808	0.446	0.491	0.812	0.439	0.491
3	A	0.3	0.841	0.503	0.561	0.845	0.497	0.565
4	A	0.4	0.871	0.564	0.614	0.875	0.559	0.620
5	A	0.5	0.899	0.629	0.663	0.902	0.625	0.664
6	A	0.6	0.923	0.698	0.740	0.926	0.694	0.740
7	A	0.7	0.946	0.769	0.805	0.948	0.867	0.802
8	A	0.8	0.966	0.844	0.857	0.967	0.842	0.852
11	B	0.2	0.808	0.446	0.520	0.812	0.439	0.485
12	B	0.4	0.871	0.564	0.652	0.875	0.559	0.596
13	B	0.6	0.923	0.698	0.761	0.926	0.694	0.731
14	B	0.8	0.966	0.844	0.898	0.967	0.842	0.846

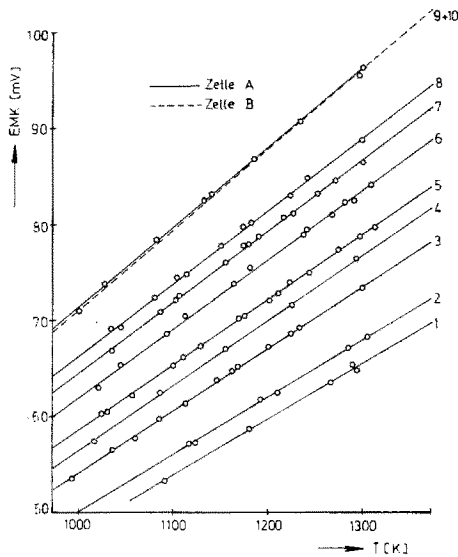


ABB. 2. EMK-Temperatur-Funktionen der Versuche 1-10.

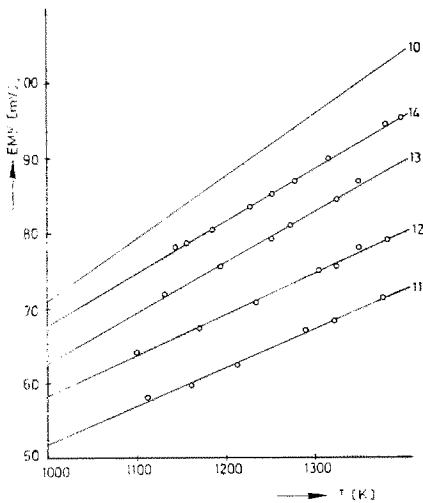


ABB. 3. EMK-Temperatur-Funktionen der Versuche 10-14.

Die Unsicherheit der röntgenographisch bestimmten Molenbrüche kann auf ca. ± 0.02 Einheiten geschätzt werden, die der berechneten auf etwa ± 0.01 . Die Abweichungen von ca. 0.02 bis 0.03 Molenbrücheinheiten liegen demnach in der Nähe der Fehlergrenzen, so daß man das Modell der regulären Lösung zur

TABELLE II

EMK-DATEN DER KETTE Pt/Ni, NiO/ZrO₂ (+CaO)/Ni, NiO₉₀/Pt (1-14) UND DER KETTE Pt/Ni, NiO/ZrO₂ (+CaO)/Co, CoO/Pt (9 und 10) EMK (V) = $-k \cdot T$ (K) - d

Versuch Nr.	Zelle	$k \cdot 10^5$	$d \cdot 10^3$
1	A	-2.377	0.32
2	A	-2.242	0.974
3	A	-1.728	-0.126
4	A	-1.412	-0.976
5	A	-1.353	0.403
6	A	-1.027	0.766
7	A	-0.817	1.234
8	A	-0.650	1.329
11	B	-3.263	13.601
12	B	-2.999	17.483
13	B	-1.645	8.134
14	B	-1.445	11.304
9	A	-8.197	10.459
10	B	-8.413	13.158

TABELLE III

RECHNERISCH UND RÖNTGENOGRAPHISCH ERMITTELTE GLEICHGEWICHTSZUSAMMENSETZUNGEN DER MISCHKRYSTALLE

Versuch Nr.	$\bar{x}_{\text{NiO}}(\text{ber.})$	$\bar{x}_{\text{NiO}}(\text{rö.})$	$\bar{x}_{\text{NiO}}(\text{Mittel})$
11	0.44	0.47	0.455
12	0.56	0.59	0.575
13	0.70	0.72	0.710
14	0.84	0.86	0.850

Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche als gute Näherung bezeichnen kann.

In Tabelle I fällt auf, daß die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten bei den mit Zelle A durchgeführten Versuchen 1 bis 8 vernachlässigbar gering ist, während die mit Zelle B gemessenen Aktivitäten bei der tiefen Temperatur deutlich größer sind. Die Ursache dafür könnte sein, daß sich bei Zelle A das Gleichgewicht bei tieferen Temperaturen nicht ganz eingestellt hat.

In Abb. 4 sind die mit Zelle B gemessenen Aktivitäten gegen den Mittelwert aus röntgenographisch bestimmten und berechneten

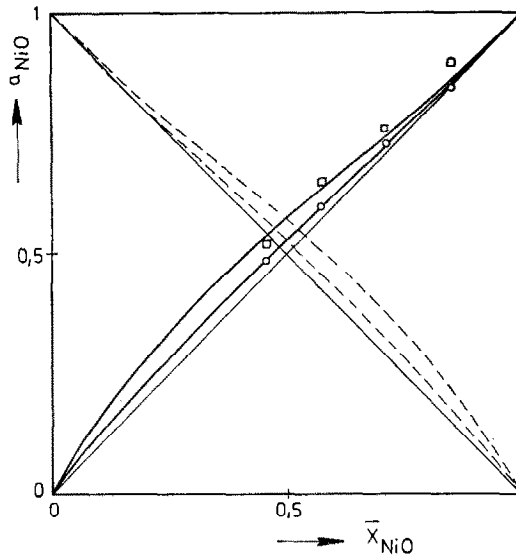


Abb. 4. Aktivität von NiO und CoO im Mischoxid als Funktion des Molenbruches \bar{x}_{NiO} (Mittel).

Molenbrüchen bei 1000 K und 1300 K aufgetragen.

Die mit Zelle A gemessenen EMK-Werte liefern temperaturunabhängige Aktivitäten, die etwa mit der oberen Kurve für 1000 K in Abb. 4 zusammenfallen. Sie wurden hier nicht eingezeichnet.

Der kleinste Molenbruch $\bar{x}_{\text{NiO}} = 0.45$ entsteht aus dem Mischoxid 0.2 NiO · 0.8 CoO bei einem Mischungsverhältnis Mischoxid: Metall = 1:1. Kleinere Molenbrüche könnte man durch Einsetzen von reinem CoO + Ni wie bei Zelle A (Versuch Nr. 1) erhalten oder durch Ändern des Mischungsverhältnisses.

Der Wert bei $\bar{x}_{\text{NiO}} = 0.85$ und 1000 K liegt deutlich über der Ausgleichskurve. Dies dürfte auf die relative Ungenauigkeit der Aktivitätsbestimmung in diesem Bereich zurückzuführen sein. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß die Differenz der EMK-Werte von Versuch 10 und 14, die in die Aktivitätsberechnung eingeht, sehr klein ist, wodurch sich die Schwankungen der EMK relativ stark auswirken.

Legt man durch die Punkte in Abb. 4 die Funktion (17) nach dem least-square-Verfahren, so ergeben sich Ω -Werte von

$$\Omega (1000 \text{ K}) = 4.5 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Omega (1300 \text{ K}) = 2.3 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$$

Die angegebenen Fehlergrenzen ergeben sich aus einer Unsicherheit der Molenbrüche von ± 0.02 .

Die Mischungsenthalpien berechnen sich aus den Ω -Werten mit Gl.(18). Sie betragen im Maximum bei $x_1 = x_2 = 0.5$

$$\Delta H_{\text{mix}} (1000 \text{ K}) = 1.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} (1300 \text{ K}) = 0.6 \text{ kJ/mol}$$

Die Mischungsentropie regulärer Mischungen ist gleich der idealen Mischungen, nämlich 5.761 J/grad·mol und die Freien Mischungsenthalpien errechnen sich dann aus Gl.(20). Im Maximum betragen die Werte:

$$\Delta G_{\text{mix}} (1000 \text{ K}) = -4.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} (1300 \text{ K}) = -6.9 \text{ kJ/mol}$$

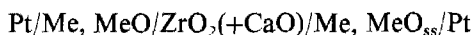
Ω -Werte von 4 kJ/mol und die damit verbundenen Mischungsenthalpien von ca. 0.8–1.2 kJ/mol werden als klein bezeichnet. Solche Werte sind typisch für Mischungsreaktionen von Festkörpern. Die ähnlichen Systeme NiO-MnO (4, 7) und CoO-Fe_xO (1) haben Ω -Werte von 9 kJ/mol und 3 kJ/mol bei 1473 K, wobei das erste System eine für Mischungsreaktionen von Oxiden ungewöhnlich große Abweichung vom idealen Verhalten zeigt.

Im Falle des Systems NiO–CoO tritt nur bei der tieferen Temperatur von 1000 K eine leichte Unteranziehung auf, bei 1300 K verhält sich die Mischung bereits annähernd ideal.

Zintl (14) hat schon 1965 in seiner Arbeit aus Analogieüberlegungen ideales Verhalten für dieses System postuliert. In der während unserer Arbeit erschienenen Dissertation von Fleischer (15) wird das System NiO–CoO ebenfalls als ideal beschrieben.

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich im Falle nicht allzu großer Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz die Kette



auch zur Messung von Mischoxiden eignet, deren Komponenten ähnliche Freie Bildungsenthalpien besitzen. Die Gleichgewichtszusammensetzungen lassen sich dann unter Verwendung des Modells der regulären Lösung berechnen. Im Falle des Systems NiO–CoO ergab sich, daß die berechneten Molenbrüche nur um ca. 0.02 bis 0.03 Einheiten von den röntgenographisch bestimmten abweichen. Diese geringen Abweichungen zeigen, daß Modell der regulären Lösung eine brauchbare Näherung darstellt.

Weiters ergaben die EMK-Messungen, daß das System NiO–CoO bei 1000 K eine geringe Unteranziehung mit einem ΔH_{mix} von

ca. 1.1 kJ/mol aufweist, während es sich bei 1300 K bereits annähernd ideal verhält. Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem von Fleischer (15) gefundenen Ergebnis.

Literatur

1. E. AUCRUST UND A. MAUN, *Trans. AIME* **227**, 1378 (1963).
2. G. P. POPOV UND S. F. STROKATOVA, *Russ. J. Phys. Chem.* **46**(6), 894 (1972).
3. W. C. HAHN UND A. MUAN, *Trans. AIME* **224**, 416 (1962).
4. W. C. HAHN UND A. MUAN, *Phys. Chem. Solids* **19**, 338 (1961).
5. P. K. FOSTER UND A. J. E. WELCH, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1636 (1956).
6. S. SEETHARAMAN UND K. P. ABRAHAM, *Trans. Inst. Min. Met.* **C77**, 209 (1968).
7. D. J. CAMERON UND A. E. UNGER, *Met. Trans.* **1**, 2615 (1970).
8. H. J. ENGELL, *Z. Phys. Chemie, N.F.* **35**, 192 (1965).
9. R. A. SWALIN, "Thermodynamics of Solids," Chap. 9, Wiley, New York (1962).
10. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chemie, N.F.* **25**, 178 (1960).
11. G. G. CHARETTE UND S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 796 (1968).
12. K. KIUKKOLA UND C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 379 (1957).
13. H. SCHMALZRIED, *Z. Elektrochemie* **66**, 572 (1962).
14. G. ZINTL, *Z. Phys. Chemie, N.F.* **48**, 340 (1966).
15. L. R. FLEISCHER, Ph.D. thesis, Carnegie-Mellon-University (1972).