

Messung der freien Mischungsenthalpie der Na₂O-MoO₃-Schmelze durch EMK-Methode

Soo Kweon Kim and F. Müller*

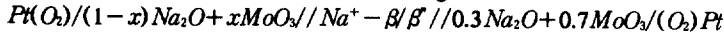
Fuel cell Team, Department of Electric Power Research, KEPCO

Research Center, Munji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-380

*Inst. f. Gesteinshüttenkunde Mauer str. 5, RWTH Aachen/Germany

The partial molar Gibbs free energy of mixing of Na₂O ($\Delta\bar{G}_{Na_2O}$) in the Na₂O-MoO₃ melts were measured by EMF Method at Temperature from 950 to 1150K in region from 50 to 70 mol% of MoO₃.

The galvanic cell was built as following:

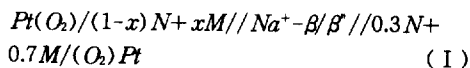


From the EMF-values the partial molar mixing enthalpies ($\Delta\bar{H}_{Na_2O}$) and entropies ($\Delta\bar{S}_{Na_2O}$) of Na₂O, and activity of Na₂O in the Na₂O-MoO₃ melts were calculated.

1. Einleitung

Die thermochemischen Eigenschaften der Na₂O-MoO₃ Systeme sind vor allem von großer Bedeutung für das Verständnis der Hochtemperaturkorrosion von Edeltählen.¹⁾

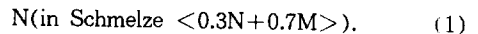
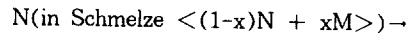
Thermochemische Untersuchungen an der Schmelze Na₂O-MoO₃ wurden von Navrotsky und Kleppa²⁾ sowie von Gunzi et al.³⁾ durchgeführt. Navrotsky und Kleppa bestimmten die quasipartiellen Mischungswärmen von Na₂MoO₄ und MoO₃ in der Natriummolybdat-Schmelze im Bereich von etwa 50 bis 85 Mol% MoO₃ bei 970 K durch Direktkalorimetrie. Gunzi et al.³⁾ ermittelten die partielle freie Mischungsenthalpie des Na₂O in der Natriummolybdat-Schmelze im Gebiet von 50 bis 70 Mol% MoO₃ durch EMK-Messung bei Temperaturen von etwa 1000 bis 1100 K. Dabei wurde eine galvanische Kette, die nach folgendem Phasenschema aufgebaut war, eingesetzt:



Hier und im folgenden Text steht N für Na₂O und M für MoO₃; x bezeichnet den Molenbruch der zweiten Komponente.

Als Elektrolyt in der Kette (I) wurde Na⁺-β/β⁻-Al₂O₃ verwendet. Die linke Halbzelle enthielt das zu untersuchende Oxidgemisch <(1-x)N + xM>, die rechte Halbzelle die Referenzschmelze mit 30 Mol% N und 70 Mol% M. Die Endphasen waren aus Platin.

Die virtuelle Zellreaktion der Kette (I) lautet,



Demnach beziehen sich die von Gunzi et al. gemessenen freien Mischungsenthalpien des N auf Na₂O, das in einer Natriummolybdat-Schmelze mit 30 Mol% N und 70 Mol% M gelöst ist.

Die Phasenverhältnisse im System Na₂O-MoO₃ wurden mehrfach studiert.^{4~7)} Das T(x)-Diagramm in Fig. 1, das einer Arbeit von Caillet⁷⁾ entnommen wurde, zeigt den gegenwärtigen Ken-

nisstand. Ungeklärt ist bisher immer noch, ob eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ auftritt. Während Groschuff,⁴⁾ Zilikman u. Gorovitz⁵⁾ sowie Hoermann⁶⁾ die Existenz einer solchen Verbindung annehmen, fand Caillet hierfür keine Hinweise. Unsicher ist weiterhin, ob die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ über das stöchiometrische Verhältnis 1:4 hinaus nennenswerte Mengen von MoO_3 in fester Lösung aufnehmen kann, wie von Caillet aufgrund röntgenographischer Befunde behauptet wird.

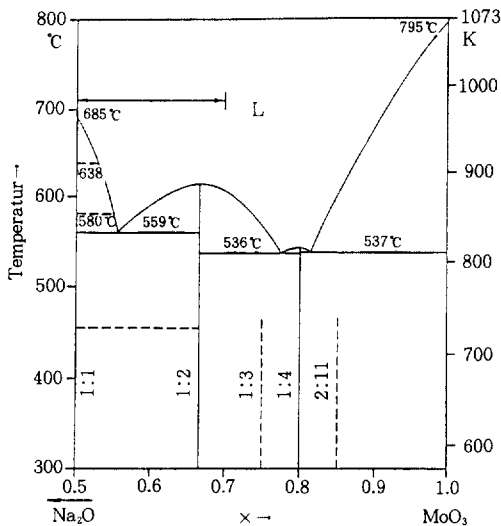


Fig. 1. Phase diagram of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ system; measured region in this study : \longleftrightarrow .

Wie bereits erwähnt, beziehen sich die von Gunzi et al. angegebenen partiellen freien Mischungsenthalpien des N in der Natriummolybdat-Schmelze auf Na_2O , das in einem Gemisch mit 30 Mol% N und 70 Mol% M gelöst ist. Dieser Bezugszustand ist ungewöhnlich und für thermochemische Rechnungen und Vergleiche ungeeignet. In der vorliegenden Arbeit sollten daher durch weitere Messungen Daten beschafft werden, um die partiellen freien Mischungsenthalpien des N auf reines Na_2O als Bezugszustand umrechnen zu können.

2. Experimentelles

Der Aufbau der Meßzelle ist in Fig. 2 schemati-

sch dargestellt. Ein Tiegel aus $\text{Na}^+-\beta/\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi_2=10$, $\phi_1=8$, $h=35\text{mm}$) enthält die Referenzschmelze mit vorgegebener N-Aktivität. Er taucht mit dem unteren Ende in die zu untersuchende Oxidschmelze. Diese befindet sich in einem Platintiegel ($\phi_1=31/21$, $h=35\text{mm}$), der seinerseits auf einer ebenen Schicht aus grobkörnigem Korundpulver in einem (selbst hergestellten) Korundtiegel ($\phi_1=42/33$, $H=40\text{mm}$) steht. Dieser Tiegel ist durch eine Korundplatte, an deren Rand zur Fixierung eine Nut eingefräst ist, verschlossen.

Am offenen Ende ist der $\text{Na}^+-\beta/\beta'-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel mit einem Korundrohr verbunden ($\phi_2=10$, $\phi_1=6$, $l=440\text{mm}$): die gasdichte Verbindung zwischen Tiegel und Rohr wird durch Keramik Kitt hergestellt. Das Rohr umschließt seinerseits ein weiteres Korundrohr ($\phi_2=3$, $\phi_1=2$, $l=530\text{mm}$), mit dem ein Strom reinen Sauerstoffs (Atmosphärendruck) auf die Referenzschmelze aufgeblasen wird. Durch ein weiteres Korundrohr wird Sauerstoff (Atmosphärendruck) der zu untersuchenden Schmelze zugeführt. Als Ableitelektroden (Endphasen) der galvanischen Kette dienen Platindrähte ($\phi=1\text{mm}$), die, durch Korundrohre geschützt, den betreffenden Halbzellen zugeleitet werden.

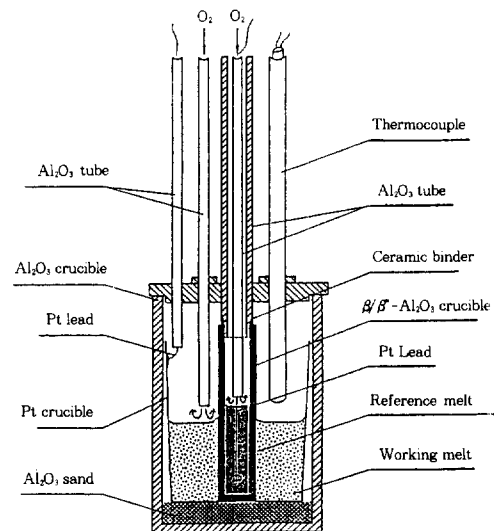


Fig. 2. Experimental arrangement of the galvanic cell (II), (III) and (IV).

Der Platindraht der Referenzhalbzelle taucht in die Oxidschmelze, während der Draht, welcher den Kontakt mit der Halbzelle herstellt, am Platten-Tiegel angeschweißt ist. Die Temperatur wird durch ein Pt/Pt-Rh10-Thermoelement gemessen. Die Schenkel des Thermoelements werden durch eine Korund-Doppelkapillare geführt; das äußere Schutzrohr ($\varnothing=3\text{mm}$) ist aus Korundgefertigt.

Alle aus Korund gefertigten Teil der Zelle wurden unter der Bezeichnung "Alsint 99.7" (Fa. Haldenwanger, Berlin) bezogen.

Zur Beheizung der Meßzelle diente ein vertikaler Rohrofen der Firma Heraeus (Bauart RoK/F7/50). Dieser Ofen besitzt bei einem Innendurchmesser von 70mm eine beheizbare Rohrlänge von 400 mm, die zur Ausbildung einer temperaturkonstanten Zone (Länge 70mm, Temperaturkonstanz bei 1500 K von $\pm 1\text{K}$) in drei Heizzonen unterteilt ist. Die Heizkörper (mittlere Heizzone von 100 mm Länge, obere und untere Heizzonen von jeweils 150 mm Länge), dieses Ofens bestehen aus freistrahrenden Heizwicklungen, die aus Kanthal gefertigt und bifilar ausgeführt sind, um das Entstehen von Induktionsspannungen zu vermeiden. Jede der drei Heizzonen wird über einen Niederspannungstransformator (220/7.5 V bzw. 220/4.5 V), einen Leistungsschalter und einen schaltenden Zweipunktregler (PID-Charakteristik) der Firma Eurotherm mit der entsprechenden Heizspannung versorgt. Als Temperaturfühler für die Regelung werden drei Thermoelemente vom Typ Pt/Pt-Rh10 verwendet, die mit der Heizwicklung in direktem Kontakt stehen. Zur elektrischen Abschirmung des Reaktionsrohres wurde ein geerdete Nickelblech ($d=2\text{mm}$) umgeben.

Zur Herstellung der Natriumwolframat-Schmelze mit 55 Mol % W dienten Natriumwolframatdihydrat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; reinst, Fa. Merck, Darmstadt) und Wolframoxid (WO_3 ; Riedel-de Haen, Seelze). Das $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde bei 520 K 5 Tage unter Vakuum entwässert; das WO_3 wurde 2 Tage bei 400 K im Trockenschrank getrocknet. Die Mengenteile der Schmelze wurden im

Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre eingewogen und im Achatmörser innig vermengt. Daraufhin wurde das Gemenge im Platintiegel aufgeschmolzen, etwa 50K oberhalb der Liquidustemperatur ($=940\text{K}$) drei Stunden lang unter Vakuum gehalten, schließlich die Schmelze abgeschreckt und das Produkt im Exsikkator abgekühlt. Um vollständige Homogenität zu erreichen, wurde die Substanz in der Schwingmühlfein gemahlen und dann nochmals aufgeschmolzen. Das Endprodukt wurde im Exsikkator aufbewahrt.

Bei der Herstellung der Natriummolybdatschmelze mit 58 bzw. und 70 Mol% M wurden Natriummolybdatdihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; reinst, Alfa Products, Karlsruhe) und Molybdänoxid (MoO_3 ; ACS, Alfa Products) als Ausgangsstoffe verwendet. Das Dihydrat wurde bei 520 K 5 Tage unter Vakuum dehydratisiert und das MoO_3 bei 400 K 2 Tage im Trockenschrank getrocknet. Die Substanzen wurden im Handschuhkasten unter Argon eingewogen und im Achatmörser gut vermengt. Daraufhin wurde das Gemenge im Platintiegel aufgeschmolzen und 50 K oberhalb der Liquidustemperatur (850 K bei $X_M=0.58$, 880 K $X_M=0.70$) etwa 2 Stunden an Luft gehalten. Danach wurde die Schmelze abgeschreckt. Das Produkt wurde im Handschuhkasten zermahlen und zur Homogenisierung nochmals aufgeschmolzen. Bis zur Verwendung wurde die Substanz in einem Exsikkator aufbewahrt.

Nachdem die Meßzelle in das Keramikschrutrohr eingesetzt worden war, wurde dieses mehrere Stunden bei etwa 450 K evakuiert. Anschließend wurde die Meßzelle unter Vakuum auf etwa 850 K langsam aufgeheizt. Hier wurde die Pumpe abgestellt und begonnen, die Halbzellen die jeweiligen der Kette mit einem Sauerstoff zu spülen. Während der Messungen wurde in jeder Halbzelle der Volumenstrom des Sauerstoffes mit Hilfe von Durchflußmessern auf einem konstanten Wert ($0.2\text{cm}^3/\text{s}$) gehalten. Das Gas wurde durch das in Fig.3 dargestellte System geleitet, dabei durch Kalium-

hydroxid, Phosphorpentoxid und Calciumoxid getrocknet und gereinigt.

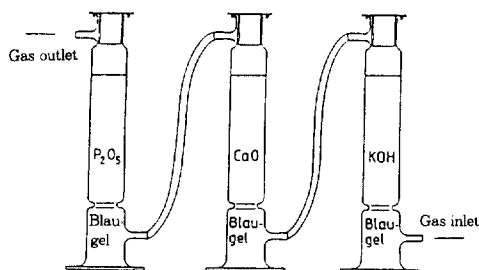


Fig. 3. System for gas drying.

Nach Erreichen der Meßtemperatur stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht innerehalb von etwa 20 Minuten ein. Die EMK wurde mit einem Digital-Voltmeter (Keithley 191a DVM; Innenwiderstand $10^{12}\Omega$) ermittelt. Zur Messung der EMK als Funktion der Temperatur wurde die Temperatur der Zelle schrittweise um ungefähr 60 K erhöht und nach Erreichen der höchsten Meßtemperatur sukzessive um etwa 30 K erniedrigt. Die Messungen wurden bei folgenden Temperaturen durchgeführt; mit Zelle (II) im Bereich von 950 bis 1150 K, mit Zelle (III) im Bereich von 970 bis 1130 K und mit Zelle (IV) im Bereich von 970 bis 1130 K. Die EMK-Werte zeigten eine gute Reversibilität. Die Genauigkeit wird auf $\pm 0.3\text{mV}$ geschätzt, wobei der chemische Fehler nicht berücksichtigt ist.

3. Meßergebnisse und Auswertung

Wenn elektrochemisches Gleichgewicht in der Kette (I) herrscht, also lokales chemisches Gleichgewicht im inneren eines jeden Bereichs sowie lokales heterogenes Gleichgewicht an jeder Phasengrenze eingestellt ist, so gilt.

$$\Delta G = -2FE_I \quad (2)$$

worin ΔG die Änderung der freien Enthalpie bezeichnet, die den Ablauf der Zellreaktion (1) um einen Formelumsatz begleitet; F bedeutet die Faradaykonstante und E_I die meßbare elek-

tromotorische Kraft (EMK) der Kette (I). Die EMK ist allgemein definiert als der Unterschied zwischen dem elektrischen Potential in der rechten Endphase und demjenigen in der linken Endphase, gemessen bei Stromlosigkeit. Für ΔG läßt sich gemäß G1. (1) schreiben

$$\Delta G = \Delta \bar{G}_N(0.7M) - \Delta \bar{G}_N(xM) \quad (3)$$

Es bedeuten,

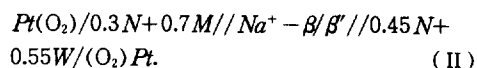
$\Delta \bar{G}(0.7M)$: freie Mischungsenthalpie des N in der Schmelze $\langle 0.3N + 0.7M \rangle$ (rechte Halbzelle)

$\Delta \bar{G}(xM)$: freie Mischungsenthalpie des N in der Schmelze $\langle (1-x)N + xM \rangle$ (linke Halbzelle).

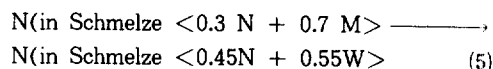
Kombination der G1. (2) und (3) liefert,

$$\Delta \bar{G}_N(0.7M) - \Delta \bar{G}_N(xM) = -2FE_I \quad (4)$$

Gemäß G1. (4) läßt sich anhand der EMK-Werte, die Gunzi et al³⁾ für Ketten vom Typ (I) ermittelten, $\Delta \bar{G}_N(xM)$, bezogen auf reines Na_2O bestimmen, wenn $\Delta \bar{G}_N(0.7M)$ bezüglich dieses Bezugszustandes bekannt ist. Zur Messung dieser Größe wurden Ketten nach folgendem Phasenschema aufgebaut und deren EMK als Funktion der Temperatur ermittelt,



wobei W als Kürzel für WO_3 verwendet ist. Evidentlich enthielt die linke Halbzelle das von Gunzi et al. zur Fixierung des N-Potentials verwendete Oxidgemisch mit 30 Mol% N und 70 Mol% M, die rechte Halbzelle eine Mischung mit 45 Mol% N und 55 Mol% W. Die Zellreaktion lautet,



Im elektrochemischen Gleichgewicht der Kette (II) gilt,

$$\Delta \bar{G}_N(0.55W) - \Delta \bar{G}_N(0.7M) = -2FE_{II} \quad (6)$$

Es bedeuten,

$\Delta \bar{G}_N(0.55W)$: freie Mischungsenthalpie des N in der Schmelze $\langle 0.45N + 0.55W \rangle$ der rechten Halbzelle,

E_{II} : EMK der Kette (II).

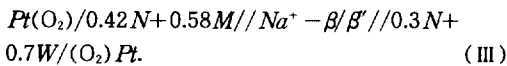
Als Bezugszustand für die freie Mischungsenthalpie des N sei reines flüssiges (unterkühltes) Na₂O gewählt.

$\Delta \bar{G}_N(0.55W)$, bezogen auf diesen Zustand, wurde von Lin und Elliott⁷⁾ durch EMK-Messung bei Temperaturen im Bereich zwischen 1065 und 1239 K bestimmt,

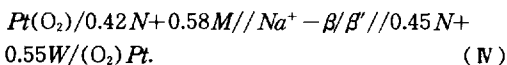
$$\Delta \bar{G}_N(0.55W)/[\text{kJ/mol}] = -224.488 - 55.562 * 10^{-3}T/[\text{K}]. \quad (7)$$

Somit läßt sich nach Messung von E_{II} die freie Mischungsenthalpie des N in der Schmelze $\langle 0.3N + 0.7M \rangle$ berechnen, und dann weiterhin mit Hilfe von Gl. (4) und anhand der von Gunzi et al.³⁾ angegebenen EMK-Werte $\Delta \bar{G}_N(xM)$, die partielle freie Mischungsenthalpie des N in der Natriummolybdat-Schmelze bestimmen, und zwar bezogen auf reines Na₂O.

Zur Lösung der in Gleichung (I) formulierten Aufgabe würden an sich EMK-Messungen mit Zellen vom Typ(II) genügen. Doch wurden, um dem Anschluß an die Untersuchungen von Gunzi et al.²⁾ herzustellen, daneben auch die EMK-Werte der folgenden Zelle, die dem Phasenschema (I) entsprach, als Funktion der Temperatur ermittelt,

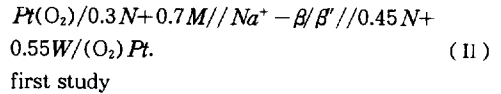


Und um die anhand der Daten von Gunzi et al.³⁾ berechneten $\Delta \bar{G}_N(xM)$ -Werte durch direkte Messungen zu überprüfen, wurden weiterhin die EMK-Werte der folgenden Zelle bestimmt,



Die Ergebnisse der EMK-Messungen sind in den Table A1 bis A3, angegeben und in Fig. 4 dargestellt.

Table A1. Measured emf(E_{II}) of the cell (II) as a function of temperature(T).



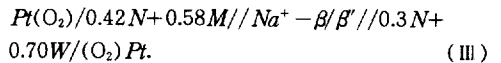
T/[K]	E_{II} /[mV]	T/[K]	E_{II} /[mV]	T/[K]	E_{II} /[mV]
950	261.1	1048	264.5	1010	263.9
1085	265.3	1069	265.8	1130	267.0
1100	265.9				

second study

T/[K]	E_{II} /[mV]	T/[K]	E_{II} /[mV]	T/[K]	E_{II} /[mV]
980	262.0	1053	265.1	1018	263.8
1100	266.5	1070	265.8	1125	267.4
1150	268.3				

$$E_{II}/[\text{mV}] = 229.35 + 33.68 * 10^{-3}T/[\text{K}]$$

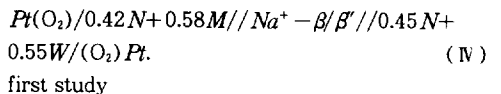
Table A2. Measured emf(E_{III}) of the cell (III) as a function of temperature(T).



T/[K]	E_{III} /[mV]	T/[K]	E_{III} /[mV]	T/[K]	E_{III} /[mV]
970	-249.0	1030	-255.0	1014	-252.1
1056	-257.5	1035	-258.2	1073	-260.5
1139	-254.9	1089	-261.5	1131	-264.0
1105	-260.5				

$$E_{III}/[\text{mV}] = 158.64 - 93.61 * 10^{-3}T/[\text{K}]$$

Table A3. Measured emf(E_{IV}) of the cell (IV) as a function of temperature(T).



T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]
1008	12.2	1043	9.0	973	13.3
1038	8.6	1063	6.4	1128	2.2
1098	4.5				

second study

T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]	T/[K]	E_{IV} /[mV]
962	14.2	1024	9.6	992	12.4
1076	5.7	1046	8.4	1103	4.9

$$E_{IV}/[\text{mV}] = 84.31 - 72.64 * 10^{-3}T/[\text{K}]$$

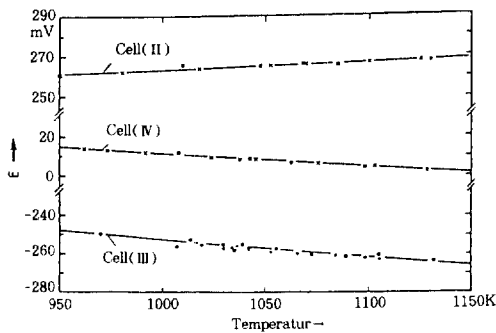


Fig. 4. Emf of the cells (II), (III) and (IV) as a function of the temperature; Gunzi et al.³⁾ : ○; this study : ■ and ×

Aus den Meßwerten der EMK der Zelle (II) ergibt sich durch lineare Regression folgende Beziehung,

$$E_{II}/[\text{mV}] = 229.35 + 33.68 \cdot 10^{-3} T / [\text{K}]. \quad (8)$$

Durch Einstzen von G1.7) und (8) in G1. (6) ergibt sich die freie Mischungsenthalpie des N, bezogen auf reines Na_2O , in der von Gunzi et al. als Referenz gewählten Natriummolybdatschmelze mit 0.3 N und 0.7 M,

$$\Delta \bar{G}_N(0.7\text{M}) / [\text{kJ/mol}] = -269.528 - 56.348 \cdot 10^{-3} T / [\text{K}]. \quad (9)$$

Werden die $\Delta \bar{G}_N(0.7\text{M})$ -Werte gemäß G1. (9) und die von Gunzi et al. gemessenen EMK-Werte (E_I) der galvanischen Kette (I) in G1. (4) eingesetzt, so ergeben sich die partiellen freien Mischungsenthalpien des N in der Natriummolybdatschmelze vorgegebener Zusammensetzung als Funktion der Temperatur. Das Ergebnis ist Fig. 5 veranschaulicht.

Man erkennt, daß sich die Meßpunkte für eine Schmelze bestimmter Zusammensetzung, angegeben durch den Molenbruch x des MoO_3 , innerhalb der Versuchsgenauigkeit einer Geraden zuordnen, sich also durch Beziehungen folgender Form beschreiben lassen,

$$\Delta \bar{G}_N = \Delta \bar{H}_N - T \cdot \Delta \bar{S}_N,$$

wobei $\Delta \bar{H}_N$ und $\Delta \bar{S}_N$ im untersuchten Temperaturintervall konstant sind. Die Geradengleichungen sowie die Werte für $\Delta \bar{H}_N$ und $\Delta \bar{S}_N$ sind in.

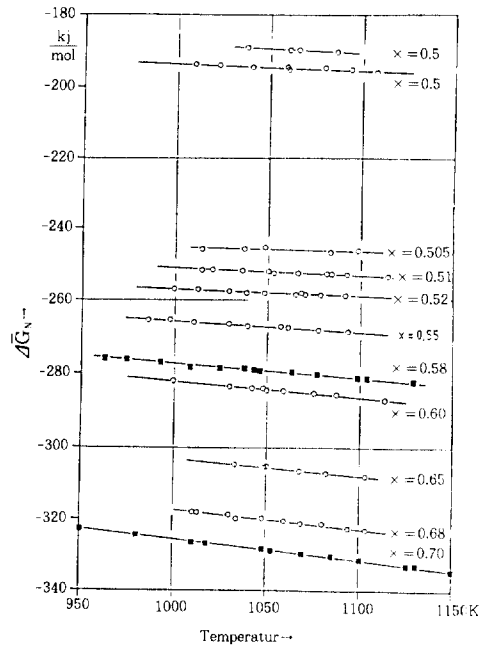


Fig. 5. Partial molar Gibbs free energy of mixing of Na_2O ($\Delta \bar{G}_N$) as a function of mol.% $\text{MoO}_3(x)$ and temperature (T) in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ melt; reference state : $\text{Na}_2\text{O}(\text{liq})$.; Gunzi et al.³⁾ : ○; this study : ■.

Table A4. Partial molar Gibbs free energies ($\Delta \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}}$), partial molar enthalpies ($\Delta \bar{H}_{\text{Na}_2\text{O}}$) and partial molar entropies ($\Delta \bar{S}_{\text{Na}_2\text{O}}$) of mixing of Na_2O as function of mol% $\text{MoO}_3(x)$ and temperature (T) in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ melts.

X	$(\Delta \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}})$ [kJ/mol]	$(\Delta \bar{H}_{\text{Na}_2\text{O}})$ [kJ/mol]	$(\Delta \bar{S}_{\text{Na}_2\text{O}})$ [kJ/mol·K]
0.50	$-172.439 - 21.274 \cdot 10^{-3} T$	-172.439	21.27
0.50	$-160.868 - 27.165 \cdot 10^{-3} T$	-160.868	27.17
0.505	$-234.261 - 11.122 \cdot 10^{-3} T$	-234.261	11.12
0.51	$-231.871 - 19.303 \cdot 10^{-3} T$	-231.871	19.30
0.52	$-236.451 - 20.524 \cdot 10^{-3} T$	-236.451	20.52
0.55	$-235.505 - 30.324 \cdot 10^{-3} T$	-235.505	30.32
0.58	$-241.168 - 36.193 \cdot 10^{-3} T$	-241.168	36.19
0.60	$-239.464 - 42.623 \cdot 10^{-3} T$	-239.464	42.62
0.65	$-257.512 - 45.624 \cdot 10^{-3} T$	-257.512	45.62
0.68	$-263.667 - 53.752 \cdot 10^{-3} T$	-263.667	53.75
0.70	$-269.528 - 56.348 \cdot 10^{-3} T$	-269.528	56.35

Table A4 als Funktion von x angegeben; zudem sind die Werte von $\Delta \bar{H}_N$ und $\Delta \bar{S}_N$ in Fig. 6 als Funktion des Molenbruches aufgetragen.

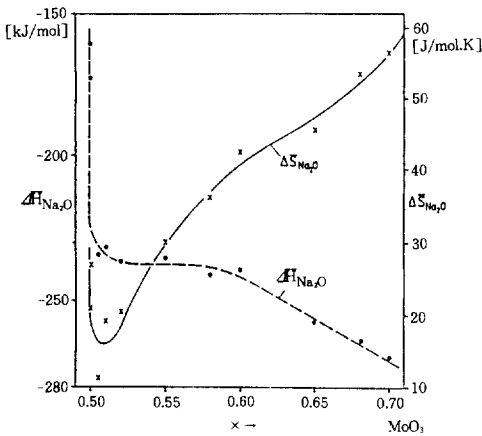


Fig. 6. Partial molar enthalpies ($\Delta\bar{H}_N$) and-entropies ($\Delta\bar{S}_N$) of mixing of Na₂O in the Na₂O-MoO₃ melts at 1050K ; reference state : Na₂O(liq.).

Aus den Angaben in Table A4 läßt sich nun anhand der Beziehung,

$$\log a_N = \Delta\bar{G}_N / 2.303 * RT,$$

die Aktivität des Natriumoxides in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze bei vorgegebenen Temperaturen berechnen. In Fig. 7 ist der Aktivitätsverlauf bei 1050 K dargestellt. Im Bereich $0.7 \geq X_M \geq 0.5$ gilt in guter Näherung folgende Beziehung :

$$\log a_N = -3.747 - 17.55 * X_M$$

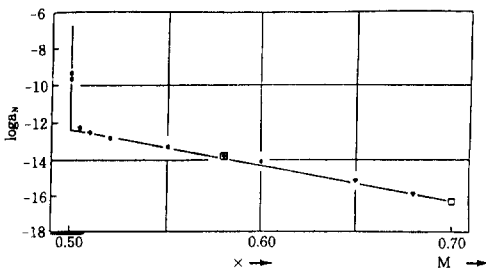


Fig. 7. Activities of Na₂O ($\log a_N$) in the Na₂O-MoO₃ melts at 1050K; reference state : Na₂O(liq.) ; Gunzi et al.³⁾ ; ● : this study ; □

4. Diskussion

Geschmolzene Oxidgemische, die sich aus

Metallkationen und Komplexen Anionen (hier Molybdatanionen) konstituieren, bilden eine wissenschaftlich interessante und technologisch wichtige Klasse von Mischphasen, deren thermochemische Untersuchung z. Zt sehr aktuell ist.

Die partielle freie Mischungsenthalpie des Alkalioxids (Alkalioxid-Aktivität) in den Schmelzen Na₂O-MoO₃ wird in einem der Messung zugänglichen Gehalts- und Temperaturbereich gemessen.

Die Untersuchungen ließen sich nur im Bereich zwischen 50 und 70 Mol% MoO₃ durchführen. Bei kleineren MoO₃-Gehalten wurde das Platin in der Meßzelle angegriffen, vermutlich unter Bildung von Pt₃Mo (Gunzi et al.³⁾), der von Platinaten (Ali Khan⁹⁾) ; bei höheren Gehalten wurden die Messungen durch starke Verdampfung von MoO₃ gestört (Gunze et al.³⁾).

Reaktionen zwischen den Phasen, die in den Halbzellen vorgegeben sind, und dem Tiegelmaterial oder dem Elektrolyten sind zu vermeiden. Zur Erläuterung sei auf die Messungen an den Schmelzen Na₂O-MoO₃ hingewiesen. Bei diesen Messungen befinden sich die Schmelzen in einem Platintiegel, der sich bei dem eingestellten Sauerstoffdruck von $P_{O_2} = 1$ bar und bei Alkalioxide-Gehalten unter etwa 50 Mol% in der Schmelze in guter Näherung inert verhält. Bei höheren Na₂O-Gehalten machen sich jedoch Reaktionen zwischen dem Platin und den Oxidschmelzen störend bemerkbar. Außerdem ist bei der Untersuchung an Schmelzen die chemische Stabilität des Elektrolyten zu beachten ; d. h. die β -Tonerde darf sich nicht merklich in der Schmelze auflösen und diese verunreinigen. (Eine in dieser Hinsicht interessante Zelle für EMK-Messungen wurde von Itoh et al.¹⁰⁾ beschrieben).

5. Zusammenfassung

Die partielle freie Mischungsenthalpie von Na₂O in der Na₂O-MoO₃ Schmelze wird in einem der Messung zugänglichen Gehalts- und Temperaturbereich gemessen (Na₂O-MoO₃: $0.5 \geq X_{Na_2O} \geq 0.7$, 950-1150 K). Aus den Temperaturkoeffizienten

der partiellen freien Mischungsenthalpie werden die partielle Mischungsenthalpie und -entropie von Na_2O in den betreffenden Schmelzen abgeschätzt. Der Aktivitätsverlauf bei 1050 K war, $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -3.73 - 17.55 * \text{MoO}_3$

Dankesagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Teiles der Dissertation am Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen/Germany unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Müller durchgeführt, dem mein besonder Dank für die ständige Förderung und für die wertvollen Diskussionen gilt. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. S. I. Pyun für seine Hilfe und Bemühungen.

Literatur

1. T. Gnanasekaran, K. H. Mahendran, G.

- Periaswami, C. K. Mathews and H. U. Borgstedt : J. Nucl. Mater., **150**, 113 (1987).
2. O. Navrotsky and O. J. Kleppa: Inorg. Chem., **6**, 2119 (1967).
3. R. Guniz, Sh. Kosaka and T. Yokokawa : J. Chem. Thermodyn., **11**, 555 (1979)
4. E. Groschuff: Z. anorg. allg. Chem., **58**, 113 (1908)
5. A. N. Zilikman and N. N. Goroviti: Zhur. Obs. Chim., **24**, 1879 (englisch) (1954).
6. F. Hoermann: Z. anorg. allg. Chem., **177**, 145 (1929).
7. P. Caillet: Bull. Soc. Chim. France, No.12, 4750 (1967).
8. R. Y. Lin and J. F. Elliott: Metall. Transact., **14A**, 1713 (1993).
9. I. Ali Khan: Dissertation RWTH Aachen/Germany (1961)
10. H. Itoh, A. Sasahira, T. Maekawa and T. Yokokawa: J. Chem. Soc. Faraday Trans. **I**, **80**, 473 (1984).