

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

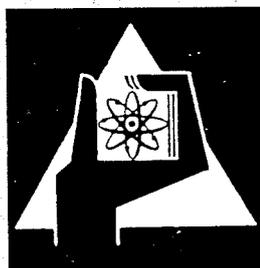
September 1970

KFK 1328

Institut für Material- und Festkörperforschung

Freie Bildungsenthalpie von Rutheniumdioxid,
Rhodiumsesquioxid und Palladiumoxid

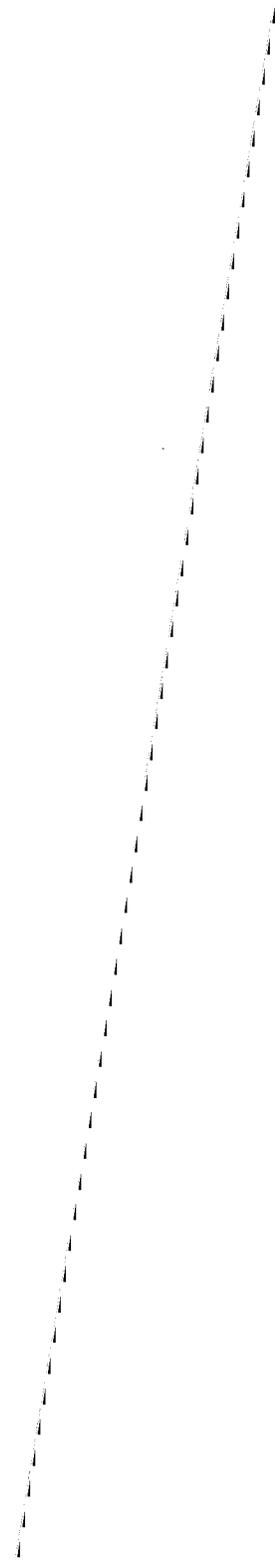
H. Kleykamp



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible.



Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von Rutheniumdioxid mit einer galvanischen Festkörperkette

Von

H. KLEYKAMP

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und
Festkörperforschung

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1969)

Die freie Bildungsenthalpie von RuO_2 wird mit der Festkörperkette Pt/Fe , $FeO/ZrO_2 \cdot Y_2O_3/Ru$, RuO_2/Pt bestimmt. Es ergibt sich: ${}^f\Delta G_T^\circ \langle RuO_2 \rangle = -79150 + 48,0 \cdot T$ [cal/Mol], $T = 780 - 1040^\circ K$. Die freie Enthalpie-Funktion von RuO_2 wird mit Hilfe geschätzter Werte der spezifischen Wärme $C_p(T)$ und der Standardentropie S_{298}° berechnet. Die Bildungsenthalpie bei $298^\circ K$ ergibt sich mit Hilfe der freien Enthalpie-Funktionen der Reaktionspartner zu: ${}^f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = -(74500 \pm 1000)$ cal/Mol. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

1. Einleitung

Thermodynamische Daten von RuO_2 sind bisher durch Verbrennungskalorimetrie^{1,2} und durch Sauerstoffpartialdruck-Messungen^{3,4} gewonnen worden. Die nach der ersten Methode bestimmte Bildungsenthalpie ergibt nur Werte bei Raumtemperatur, der zweite Weg führt zu einer Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpie bei relativ hohen Temperaturen, aus der die Bildungsenthalpie bei Raumtemperatur durch Extrapolation mit geschätzten Daten für die Standardentropie und spezifische Wärme von RuO_2 berechnet wird.

¹ H. REMY und M. KÖHN, Z. anorg. allg. Chem. **137** (1924) 365.

² S. A. SECHUKAREV und A. N. RYABOV, Russ. J. Inorg. Chem. **5** (1960) 941.

³ H. SCHÄFER, G. SCHNEIDERERIT und W. GERHARDT, Z. anorg. allg. Chem. **319** (1963) 327.

⁴ W. E. BELL und M. TAGAMI, J. physic. Chem. **67** (1963) 2432.

2. Grundlagen

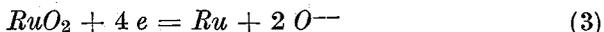
In dieser Arbeit wird die freie Bildungsenthalpie von RuO_2 mit einer galvanischen Festkörperkette erster Art und einem sauerstoffionen-leitenden Elektrolyten bestimmt. Diese Methode ist von KIUKKOLA und WAGNER⁵ eingeführt worden. Als Elektrolyt dient ZrO_2 , das mit 15 Gew.-% Y_2O_3 dotiert wurde (Hersteller: Degussa). RuO_2 ist instabiler als FeO ; daher ist keine Elektronenleitung im Elektrolyten zu erwarten, weil diese nach SCHMALZRIED⁶ bei 1000°C erst unterhalb eines Sauerstoff-Partialdrucks von $P_{O_2} = 10^{-20}$ at einsetzt. Ruthenium steht mit RuO_2 als sauerstoffärmstem Oxid im Gleichgewicht; deshalb läßt sich unter Benutzung einer Fe, FeO -Bezugselektrode folgende Verschiebungskette aufbauen:



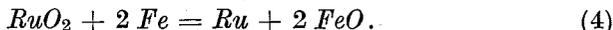
Bei einem Stromdurchgang von 2 Mol O^{--} -Ionen von der rechten zur linken Seite der Kette findet in der linken Halbzelle die Reaktion



in der rechten die Reaktion



statt, so daß sich für die Gesamtreaktion der Kette (1) ergibt:



Die elektromotorische Kraft E einer Kette ist ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie $r\Delta G^\circ$ der Zellreaktion:

$$r\Delta G^\circ = -z F E. \quad (5)$$

Dabei ist die Reaktionswertigkeit z gleich der Anzahl Faraday, die für den Ablauf der Zellreaktion fließen müssen. Damit gilt für die Kette (1):

$$r\Delta G^\circ = 2f\Delta G^\circ\langle FeO \rangle - f\Delta G^\circ\langle RuO_2 \rangle = -4 F E, \quad (6)$$

$$f\Delta G^\circ\langle RuO_2 \rangle = 2f\Delta G^\circ\langle FeO \rangle + 4 F E. \quad (7)$$

3. Experimentelles

Die Elektrode $Ru-RuO_2$ wurde durch Verpressen von gleichen Gewichtsteilen Ruthenium (Schuchardt, 99,95%) und Rutheniumdioxid (Fluka, puriss.) hergestellt. Die Mischung $Fe-FeO$ der Bezugs-

⁵ K. KIUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 308, 379.

⁶ H. SCHMALZRIED, Z. physik. Chem. Neue Folge **38** (1963) 87.

elektrode wurde durch Festkörperreaktion zwischen 3 Fe und Fe_2O_3 im Hochvakuum erzeugt ($1000^\circ C$, 12 Stunden).

Die Apparatur ist im wesentlichen von SCHMALZRIED beschrieben worden⁷. Die Versuche wurden in extrem reinem strömenden Argon durchgeführt ($P_{O_2} = 10^{-16}$ at). Die EMK wurde mit einem hochohmigen mV-Meter (Knick, mV 31) gemessen, dessen Ausgangsspannung von einem Kompensationsschreiber (AEG, CLP 21) registriert wurde. Die Stabilität der EMK wurde durch Polarisation der Elektroden kontrolliert. Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind in⁸ angegeben.

Es erwies sich als unzweckmäßig, die galvanische Kette in der Form von drei aufeinandergepreßten Tabletten aufzubauen, weil wegen des hohen Sauerstoff-Partialdrucks des RuO_2 sich im strömenden Argon kein Gleichgewichtsdruck einstellen kann. Deshalb wurde die $Ru-RuO_2$ -Mischung in einen $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ -Tiegel gefüllt, der mit einem Deckel aus demselben Material verschlossen wurde. Der Zwischenraum wurde mit pulverisiertem AR -Glas abgedichtet, das nach dem Schmelzen einen gasdichten Verschuß gewährleistet⁹. Die Platinzuleitung wurde aus dem Tiegel herausgeführt. Der Boden bildete den Elektrolyten, auf dessen Unterseite die Bezugselektrode $Fe-FeO$ gepreßt wurde.

4. Ergebnisse

Die EMK-Messungen wurden zwischen 510 und $770^\circ C$ durchgeführt. Das Gleichgewicht stellte sich in einigen Stunden ein und blieb über mehrere Tage bestehen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Aus (7) ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie von RuO_2 mit der bekannten freien Bildungsenthalpie von FeO ¹⁰ die Beziehung (Abb. 2):

$$f\Delta G_T^\circ \langle RuO_2 \rangle = -79150 + 48,0 \cdot T \text{ [cal/Mol]}, 780 - 1040^\circ K. \quad (8)$$

Die Bildungsenthalpie und -entropie bei $1000^\circ K$ sind:

$$f\Delta H_{1000}^\circ = -79150 \text{ cal/Mol}, \quad (9)$$

$$f\Delta S_{1000}^\circ = -48,0 \text{ Cl}. \quad (10)$$

⁷ H. SCHMALZRIED, Z. physik. Chem. Neue Folge 25 (1960) 178.

⁸ H. KLEYKAMP, Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck).

⁹ U. LOTT, H. RICKERT und C. KELLER, J. inorg. nuclear. Chem. (im Druck).

¹⁰ O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS und C. B. ALCOCK, Metallurg. Thermochem., Oxford 1967.

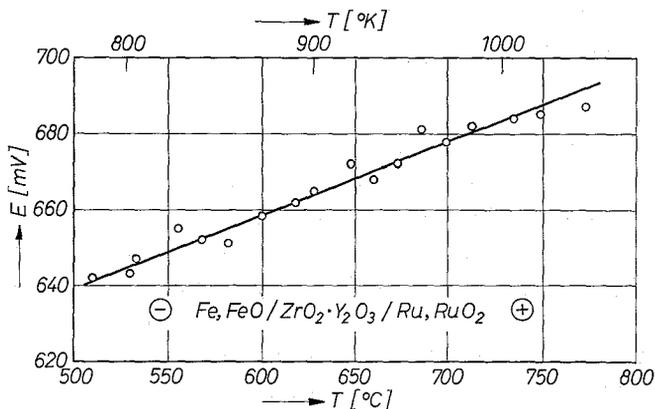


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Kette

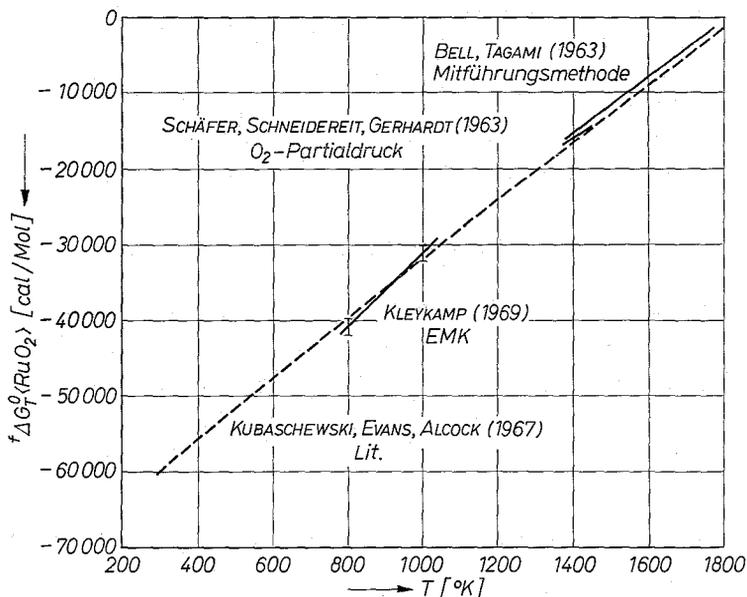


Abb. 2. Freie Bildungsenthalpie von Rutheniumdioxid

Aus den z.Z. gültigen thermodynamischen Größen für RuO_2 , $C_p = 11,6 + 6,0 \cdot 10^{-3} T [Cl]^{11}$ und $S_{298}^\circ = 12,5 Cl^{11}$, läßt sich die freie Enthalpie-Funktion $\Phi_T^\circ = (G_T^\circ - H_{298}^\circ)/T$ von RuO_2 berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹¹ P. D. PENMAN und R. R. HAMMER, JN - 1013 (1968)

Tabelle 1. *Thermodynamische Funktionen von RuO₂*

T [°K]	C_p [Cl]	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$ [cal/Mol]	S_T° [Cl]	Φ_T° [Cl]
298	13,4	0	12,5	- 12,5
800	16,4	7470	27,0	- 17,7
900	17,0	9140	28,9	- 18,7
1000	17,6	10870	30,8	- 19,9

Mit der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung in der Form

$$\begin{aligned} f\Delta H_{298}^\circ &= f\Delta G_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - H_{298}^\circ) + T \cdot f\Delta S_T^\circ \\ &= f\Delta G_T^\circ - T\Delta\left(\frac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

kann die Bildungsenthalpie von RuO_2 bei 298°K angegeben werden. Die Rechnung ergibt sich aus Tab. 2.

Tabelle 2. *Berechnung der Bildungsenthalpie $f\Delta H_{298}^\circ$ von RuO₂*

T [°K]	$f\Delta G_T^\circ$ [cal/Mol]	$\Phi_T^\circ \langle RuO_2 \rangle$ [Cl] (aus Tab. 1)	$\Phi_T^\circ \langle Ru \rangle$ [Cl] ¹²	$\Phi_T^\circ \langle O_2 \rangle$ [Cl] ¹²	$\Delta\Phi_T^\circ$ [Cl]	$T\Delta\Phi_T^\circ$ [cal/Mol]	$f\Delta H_{298}^\circ$ [cal/Mol]
800	- 40750	- 17,7	- 9,02	- 51,64	42,5	34000	- 74750
900	- 35950	- 18,7	- 9,48	- 52,22	43,0	38700	- 74650
1000	- 31150	- 19,9	- 9,93	- 52,78	42,8	42800	- 73950

Als Mittelwert ergibt sich:

$$f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = - (74500 \pm 1000) \text{ cal/Mol}, \quad (12)$$

und mit den Standardentropien der Reaktionspartner:

$$f\Delta G_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = - (61600 \pm 1500) \text{ cal/Mol}. \quad (13)$$

5. Diskussion

Der bisherige Literaturwert $f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = - 52500$ cal/Mol ist aus den Messungen von REMY und KÖHN¹ abgeleitet worden, die die Bildungsenthalpie durch Verbrennungskalorimetrie bestimmten. SCHUKABEV und RYABOV² wiederholten die Versuche nach

¹² D. R. STULL und G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Washington 1956.

derselben Methode und erhielten den Wert $^f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = -73\,000$ cal/Mol. SCHÄFFER et al.³ berechneten die freie Bildungsenthalpie durch statische Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Temperaturbereich von 1104–1178 °C und ermittelten mit geschätzten Werten für die Standardentropie¹³ und spez. Wärme³ von RuO_2 den Wert $^f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = -71\,000$ cal/Mol. BELL und TAGAMI⁴ berechneten im Temperaturbereich von 1107–1503 °C mit einem geschätzten $\Delta C_p = 3,7 \pm 1,0$ Cl den Wert $^f\Delta H_{298}^\circ \langle RuO_2 \rangle = -72\,200$ cal/Mol aus Partialdruck-Messungen nach der Mitführungsmethode. Die Ergebnisse verschiedener Autoren sind in Tab.3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Bildungsenthalpie $^f\Delta H_{298}^\circ$ von RuO_2 verschiedener Autoren*

ΔH_{298}° [kcal/Mol]	Methode	Autor (Jahr)
- 52,5	Kalorimetrie	REMY und KÖHN (1924)
- 73 ± 1	Kalorimetrie	SHCHUKAREV und RYABOV (1960)
- 71	O ₂ -Partialdruck (stat.)	SCHÄFFER, SCHNEIDERREIT und GERHARDT (1963)
- 72,2 ± 2	Mitführungsmethode	BELL und TAGAMI (1963)
- 74,5 ± 1,0	EMK	KLEYKAMP (1969)

In dieser Arbeit wurde die freie Bildungsenthalpie von RuO_2 im Temperaturbereich von 510–770 °C aus EMK-Messungen bestimmt und mit Hilfe neuester geschätzter Werte $C_p(T)$ und S_{298}° von RuO_2 ¹¹ die Bildungsenthalpie bei Raumtemperatur berechnet. Der angegebene Fehler wird im wesentlichen durch den Fehler der freien Bildungsenthalpie von FeO bestimmt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. F. THÜMMLER danke ich für die Förderung der Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. RICKERT, Lehrstuhl für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Dortmund, für wertvolle Anregungen, Herrn H. FISCHER für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

¹³ W. M. LATIMER, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1480.

Freie Bildungsenthalpie von Rhodiumsesquioxid*

Von

H. KLEYKAMP

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1969)

Die freie Bildungsenthalpie von Rh_2O_3 wird mit der Festkörperkette Pt/Fe , $FeO/ZrO_2 \cdot Y_2O_3/Rh$, Rh_2O_3/Pt bestimmt. Es ergibt sich im Temperaturbereich von 900 bis 1190°K:

$$f\Delta G_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -120806 + 106,025 \cdot T - 0,01385 \cdot T^2 \text{ [cal/Mol]}.$$

Die Bildungsenthalpie bei 298°K wird mit $\Delta C_p = -0,98 + 0,00818 \cdot T + 60000 \cdot T^{-2}$ [Cl] und dem KIRCHHOFFSchen Satz berechnet:

$$f\Delta H_{298}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -(108000 \pm 4000) \text{ cal/Mol}.$$

Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

1. Einleitung

Über die Existenz fester Rhodiumoxide bestand bis vor kurzem Unklarheit. In älteren Arbeiten wurde neben Rhodiumsesquioxid Rh_2O_3 über die Verbindungen Rh_2O und RhO berichtet und deren thermodynamische Daten angegeben^{1,2}.

SCHENCK und FINKENER³ zeigten jedoch anhand von Abbau-Isothermen von Rh_2O_3 , daß die Rh_2O -Phase nicht existiert. MERTEN und BELL⁴ konnten nachweisen, daß durch Glühung einer äquimolaren Mischung aus Rh und Rh_2O_3 bei 885°C und 70 Stunden kein sauerstoffärmeres Oxid gebildet wird. Ebenso berichteten

* Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts „Schneller Brüter“ durchgeführt.

¹ L. WÖHLER und W. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 125.

² L. WÖHLER und N. JOCHUM, Z. physik. Chem., Abt. A **167** (1933) 169.

³ R. SCHENCK und F. FINKENER, Ber. dtsh. chem. Ges. B **75** (1942) 1962.

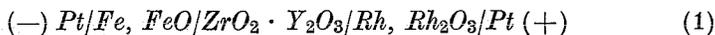
⁴ U. MERTEN und W. E. BELL, GA - 4500 (1963).

SCHMAHL und MINZL⁵, daß bei ihnen die festen Verbindungen Rh_2O und RhO , deren Existenz früher aus Partialdruck-Messungen abgeleitet wurde^{1,2}, nicht aufgetreten sind. Auch MÜLLER und ROY⁶ schlossen aus ihren Untersuchungen im System Rhodium—Sauerstoff, daß unter den in der Literatur beschriebenen festen Rhodiumoxiden nur zwei Modifikationen des Sesquioxids^{7,8} und das Dioxid gesichert sind.

2. Grundlagen

Thermodynamische Daten von Rh_2O_3 sind bisher kalorimetrisch durch Reduktion des Oxids mit Wasserstoff², durch statische Sauerstoff-Partialdruck-Bestimmungen^{1,5} und nach der Mitführungsmethode⁴ gewonnen worden. In dieser Arbeit wird die freie Bildungsenthalpie mit einer galvanischen Festkörperkette erster Art und yttriumdotiertem Zirkondioxid als Festelektrolyt bestimmt⁹.

Rhodium steht mit seinem sauerstoffärmsten Oxid Rh_2O_3 im Gleichgewicht⁶. Deshalb läßt sich unter Benutzung einer $Fe-FeO$ -Bezugselektrode folgende Verschiebungskette aufbauen:



Im Gleichgewicht gilt für die linke Halbzelle der Kette (1)

$$\mu_{Fe}^{\circ} + \frac{1}{2} \mu'_{O_2} = \mu_{FeO}^{\circ}, \quad (2)$$

für die rechte Halbzelle gilt

$$2 \mu_{Rh}^{\circ} + \frac{3}{2} \mu''_{O_2} = \mu_{Rh_2O_3}^{\circ}. \quad (3)$$

Dabei ist μ° das chemische Potential im Standardzustand, μ'_{O_2} und μ''_{O_2} sind die chemischen Potentiale des Sauerstoffs in der linken und rechten Halbzelle. Aus (2) und (3) folgt

$$3(\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) = 2 \mu_{Rh_2O_3}^{\circ} - 4 \mu_{Rh}^{\circ} + 6 \mu_{Fe}^{\circ} - 6 \mu_{FeO}^{\circ} + (3 \mu_{O_2}^{\circ} - 3 \mu'_{O_2}), \quad (4)$$

$$= 2 {}^f\Delta G^{\circ} \langle Rh_2O_3 \rangle - 6 {}^f\Delta G^{\circ} \langle FeO \rangle. \quad (5)$$

Die elektromotorische Kraft E ist gleich der Differenz des Galvani-Potentials φ der Elektronen in den Platin-Elektroden:

$$E = \varphi_e(Pt') - \varphi_e(Pt''). \quad (6)$$

⁵ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **41** (1964) 78.

⁶ O. MÜLLER und R. ROY, J. less-common Metals [Amsterdam] **16** (1968) 129.

⁷ G. LUNDE, Z. anorg. allgem. Chem. **163** (1927) 345.

⁸ A. WOLD, R. J. ARNOTT und W. J. CROFT, Inorg. Chem. **2** (1963) 972.

⁹ K. KIUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. **104** (1957) 308, 379.

Das chemische Potential μ ist mit dem elektrochemischen Potential η durch die Beziehung

$$\mu = \eta + z \cdot F \cdot \varphi \quad (7)$$

verknüpft, F ist die FARADAYSche Zahl, z die Reaktionswertigkeit. Da das chemische Potential der Elektronen in der linken Platin-Elektrode gleich dem in der rechten ist, folgt aus (6) und (7) und wegen $\eta_e(Pt^i) = \eta_e^i$:

$$F \cdot E = \eta_e(Pt') - \eta_e(Pt'') = \eta_e' - \eta_e'' \quad (8)$$

Mit

$$\mu_{O_2}^i = 2 \eta_{O_2}^i - 4 \eta_e^i \quad (9)$$

und

$$\eta_{O_2}' = \eta_{O_2}'' \quad (10)$$

erhält man dann die Beziehung¹⁰

$$4 \cdot F \cdot E = \mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}' \quad (11)$$

Mit (5) ergibt sich für die Kette (1):

$$f \Delta G^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = 3 f \Delta G^\circ \langle FeO \rangle + 6 \cdot F \cdot E \quad (12)$$

3. Experimentelles

Die Elektrode $Rh-Rh_2O_3$ wurde durch Mischung von gleichen Gewichtsteilen Rhodium (Degussa) und Rhodiumsesquioxid (rhomboidrisch, Heraeus) hergestellt und in einen ZrO_2 -Tiegel, der gleichzeitig als Elektrolyt der Kette diente, eingeschmolzen. Konstruktive Einzelheiten wurden in ¹¹, die Versuchsdurchführung in ¹² beschrieben. Die Zeit der Gleichgewichtseinstellung der Kette (einige Stunden) war vom Mischungsverhältnis Rh zu Rh_2O_3 unabhängig.

4. Ergebnisse

Die EMK-Messungen wurden zwischen 630 und 920 °C durchgeführt (Abb. 1).

Es ergab sich eine um 10 bis 20 mV geringere Spannung, wenn die Experimente in offener Form von drei aufeinandergedrückten Tabletten durchgeführt wurden, weil in strömendem Argon sich das Gleichgewicht nicht einstellen konnte. Die Ergebnisse unterhalb 700 °C sind mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

¹⁰ C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B **21** (1933) 25.

¹¹ H. KLEYKAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge **66** (1969) 131.

¹² H. KLEYKAMP, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73** (1969) 354.

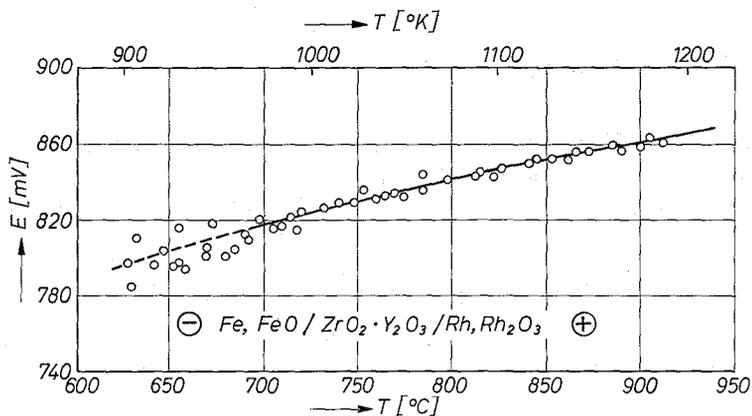


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Zelle
 $Fe, FeO/ZrO_2 \cdot Y_2O_3/Rh, Rh_2O_3$

Aus (12) ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie von Rh_2O_3 mit der bekannten freien Bildungsenthalpie von FeO ¹³ im Temperaturbereich von 900 bis 1190°K die Beziehung (Tab. 1):

$${}^f\Delta G_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -120806 + 106,025 \cdot T - 0,01385 \cdot T^2 \text{ [cal/Mol]}. \quad (13)$$

Tabelle 1. Berechnung der freien Bildungsenthalpie ${}^f\Delta G_T^\circ$ von Rh_2O_3

T [°K]	E [mV]	$6FE$ [cal]	$3{}^f\Delta G_T^\circ \langle FeO \rangle$ [cal/Mol]	${}^f\Delta G_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle$ [cal/Mol]
	Abb. 1		13	Gl. (12)
1000	824	114020	-142650	-28630
1100	846	117060	-138000	-20940
1200	866	119830	-133350	-13520
Fehler	± 3	± 420	± 750	± 1000

Tabelle 2

Berechnung der Bildungsenthalpie ${}^f\Delta H_{298}^\circ$ von Rh_2O_3 aus Gl. (13), (15) und (18)

T [°K]	${}^f\Delta G_T^\circ$ [cal/Mol]	${}^f\Delta H_T^\circ$ [cal/Mol]	$\Delta(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$ [cal/Mol]	${}^f\Delta H_{298}^\circ$ [cal/Mol]
1000	-28630	-106960	3180	-110140
1100	-20940	-104050	3950	-108000
1200	-13520	-100860	4790	-105650

¹³ J. F. ELLIOTT und M. GLEISER, Thermochemistry for Steelmaking, London 1960.

Die Bildungsenthalpie ist in Tab. 2 angegeben.

Die spezifische Wärme von Rh_2O_3 ist von WÖHLER und JOCHUM^{2,14} zwischen 291 und 973 °K gemessen worden: $C_p = 20,74 + 0,0138 \cdot T$ [Cl]. Experimentelle Daten der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen, aus der die Standardentropie S_{298}° berechnet werden kann, liegen nicht vor. Ein wahrscheinlich zu hoher Wert wurde jedoch von LATIMER¹⁵ abgeschätzt: $S_{298}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = 26,5$ Cl. MERTEN und BELL⁴ haben aus der von ihnen bestimmten Bildungsentropie ${}^f\Delta S_{1170}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -68,9$ Cl* als Standardentropie $S_{298}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = 13,9$ Cl angegeben. Aufgrund eines Vergleichs mit isomorphen Sesquioxiden der Übergangsmetalle müßte die Standardentropie in der Nähe von 20 Cl liegen. Da ein genauer Wert nicht bekannt ist, läßt sich die Bildungsenthalpie von Rh_2O_3 bei 298 °K mit Hilfe der freien Enthalpie-Funktionen von Rh_2O_3 , Rh und O_2 nicht angeben. Man kann die Bildungsenthalpie jedoch bei der Versuchstemperatur mit der VAN'T HOFFSchen Reaktionsisobare in der Form

$${}^f\Delta H_T^\circ = \frac{\partial ({}^f\Delta G_T^\circ/T)}{\partial (1/T)}, \quad (14)$$

mit (13) also zu

$${}^f\Delta H_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -120806 + 0,01385 \cdot T^2 \text{ [cal/Mol]} \quad (15)$$

bestimmen und auf 298 °K mit dem KIRCHHOFFSchen Satz umrechnen. Für die Differenz der spezifischen Wärmen der Reaktionspartner

$$\Delta C_p = C_p \langle Rh_2O_3 \rangle - 2 C_p \langle Rh \rangle - \frac{3}{2} C_p \langle O_2 \rangle \quad (16)$$

gilt¹⁴:

$$\Delta C_p = -0,98 + 0,00818 \cdot T + 60000 \cdot T^{-2} \text{ [Cl]}. \quad (17)$$

Mit

$${}^f\Delta H_{298}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = {}^f\Delta H_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle - \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (18)$$

folgt das in der letzten Spalte der Tab. 2 zusammengefaßte Ergebnis. Der wahrscheinlichste Wert ist der von der Versuchstemperatur 1100 °K abgeleitete.

Man erhält:

$${}^f\Delta H_{298}^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -(108,0 \pm 4,0) \text{ kcal/Mol}. \quad (19)$$

* Der Wert wurde neu berechnet.

¹⁴ O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS und C. B. ALCOCK, Metallurgical Thermochemistry, Oxford 1967.

¹⁵ W. M. LATIMER, The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, New York 1953.

Mit der geschätzten Bildungsentropie $^{\circ}f\Delta S_{298} \langle Rh_2O_3 \rangle = -79 \text{ Cl}$ folgt für die freie Bildungsenthalpie

$$^{\circ}f\Delta G_{298} \langle Rh_2O_3 \rangle = -(84,5 \pm 5,0) \text{ kcal/Mol.} \quad (20)$$

5. Diskussion

Der bisherige Literaturwert^{14,15,16} $^{\circ}f\Delta H_{298} \langle Rh_2O_3 \rangle = -68,3 \text{ kcal/Mol}$ beruht auf den Messungen von WÖHLER und MÜLLER¹ sowie von WÖHLER und JOCHUM². In neueren Arbeiten^{4,5} konnte jedoch durch statische und dynamische Partialdruck-Bestimmungen gezeigt werden, daß das Rhodium-Sesquioxid stabiler ist (Tab. 3 und Abb. 2).

In dieser Arbeit wurde die freie Bildungsenthalpie von Rh_2O_3 durch Messung elektromotorischer Kräfte einer galvanischen Festkörperkette gewonnen und die Bildungsenthalpie $^{\circ}f\Delta H_{298}$ mit der VAN'T HOFF'schen Reaktionsisobare und dem KIRCHHOFF'schen Satz berechnet.

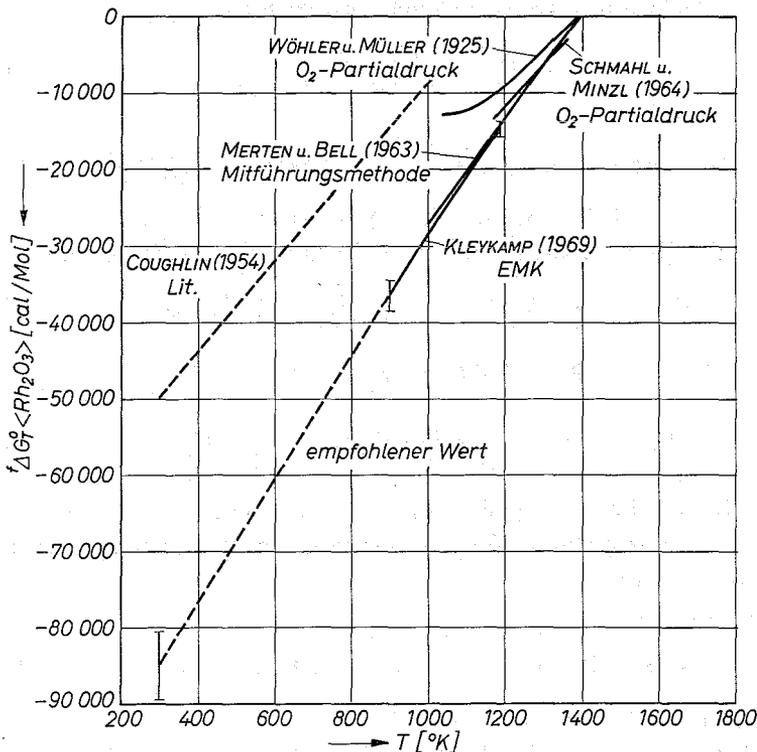


Abb. 2. Freie Bildungsenthalpie von Rhodiumsesquioxid

¹⁶ J. P. COUGHLIN, Bureau of Mines, Bull. 542 (1954).

Tabelle 3. Bildungsenthalpie ${}^f\Delta H_{298}^\circ$ von Rh_2O_3 nach verschiedenen Autoren

${}^f\Delta H_{298}^\circ$ [kcal/Mol]	Methode	Autor, Jahr	Lit.
– 68,30	Kalorimetrie (H_2 -Red.)	WÖHLER und JOCHUM, 1933	2
– 71,1 ± 9,0	berechn. m. ^{2,15}	BREWER, 1953	17
– 100,0*	Mitführungsmeth.	MERTEN und BELL, 1963	4
~ – 80	O_2 -Partialdruck	SCHMAHL und MINZL, 1964	5
– 108,0 ± 4,0	EMK	KLEYKAMP, 1969	–

* Der in ⁴ angegebene Wert wurde neu berechnet.

Da die Standardentropie von Rh_2O_3 nicht bekannt ist, kann die freie Bildungsenthalpie bei 298 °K nur näherungsweise angegeben werden.

Als Literaturwert wird ein gemittelter zweigliedriger Ausdruck

$${}^f\Delta G_T^\circ \langle Rh_2O_3 \rangle = -106000 + 76,5 \cdot T \pm 3000 \text{ [cal/Mol]} \quad (21)$$

im Temperaturbereich von 298 bis 1400 °K empfohlen.

Dank

Herrn Prof. Dr. F. THÜMLER danke ich für die Förderung der Arbeit, Herrn H. FISCHER für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und der Zentralstelle für Atomkernenergie-Dokumentation für die Erstellung der Literaturübersicht.

¹⁷ L. BREWER, Chem. Rev. 52 (1953) 1.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in the context of public administration and government operations. The text notes that such records are often subject to public scrutiny and must be maintained in a clear, accessible, and secure manner.

2. The second part of the document addresses the challenges associated with data management and information security. It highlights the need for robust systems to protect sensitive information from unauthorized access, loss, or corruption. The text suggests that organizations should implement comprehensive security protocols, including regular updates, backups, and access controls, to ensure the integrity and confidentiality of their data.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in improving operational efficiency and decision-making. It discusses how digital tools and platforms can streamline processes, reduce errors, and provide real-time insights into various aspects of an organization's performance. The text encourages the adoption of innovative solutions that can enhance productivity and foster a culture of continuous improvement.

4. The fourth part of the document explores the importance of collaboration and communication in achieving organizational goals. It stresses that effective teamwork and clear communication channels are crucial for coordinating efforts, resolving conflicts, and ensuring that all team members are aligned with the organization's mission and vision. The text advocates for the use of collaborative tools and platforms to facilitate information sharing and teamwork.

5. The fifth part of the document discusses the need for ongoing training and development to keep the workforce up-to-date with the latest industry trends and technologies. It emphasizes that investing in employee education and skill-building is essential for maintaining a competitive edge in a rapidly changing market. The text suggests that organizations should offer a variety of training opportunities, including workshops, seminars, and online courses, to support the professional growth of their employees.

6. The sixth part of the document addresses the importance of ethical considerations and compliance in all organizational activities. It notes that organizations must adhere to relevant laws, regulations, and industry standards to ensure the integrity and trustworthiness of their operations. The text encourages the implementation of a strong ethical framework and the establishment of a culture of integrity and accountability.

7. The seventh part of the document discusses the role of leadership in driving organizational success. It emphasizes that effective leaders are those who inspire, motivate, and guide their teams towards common goals. The text suggests that leaders should focus on building trust, fostering a positive work environment, and providing clear direction and support to their subordinates.

8. The eighth part of the document addresses the importance of financial management and budgeting in ensuring the long-term sustainability of an organization. It notes that careful planning and control of resources are essential for achieving financial stability and growth. The text suggests that organizations should implement a robust financial management system, including regular budget reviews and cost-effective operations.

9. The ninth part of the document discusses the role of customer service in building a strong brand and increasing customer loyalty. It emphasizes that providing excellent customer service is a key differentiator for many organizations. The text suggests that organizations should invest in training and resources to ensure that their customer service teams are well-equipped to handle customer inquiries and complaints effectively.

10. The tenth part of the document addresses the importance of environmental, social, and governance (ESG) factors in modern business operations. It notes that stakeholders are increasingly concerned about the impact of organizations on the environment, society, and the community. The text suggests that organizations should integrate ESG considerations into their core business strategies and report on their performance in these areas.

Freie Bildungsenthalpie von Palladiumoxid*

Von

H. KLEYKAMP

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Material- und Festkörperforschung

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1970)



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN

1970

Die freie Bildungsenthalpie von PdO wird mit der Festkörperkette $Pt/Fe,FeO/ZrO_2 \cdot Y_2O_3/Pd,PdO/Pt$ bestimmt. Zwischen 1000 und 1140°K ergibt sich:

$$f\Delta G_T^\circ \langle PdO \rangle = -27460 + 23,9 \cdot T \pm 280 \text{ [cal/mol]}.$$

Die Standardentropie von PdO wird aus der freien Bildungsenthalpie sowie aus Literaturdaten für die Bildungsenthalpie, die spezifischen Wärmen und die Standardentropien von Pd und O_2 berechnet:

$$S_{298}^\circ \langle PdO \rangle = (8,8 \pm 0,5) \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}.$$

Mit diesem Wert und den freien Enthalpie-Funktionen von Pd , O_2 und PdO ergibt sich für die Bildungsenthalpie:

$$f\Delta H_{298}^\circ \langle PdO \rangle = - (28200 \pm 500) \text{ cal/mol}.$$

Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen.

Thermodynamische Daten von PdO sind bisher kalorimetrisch durch Reduktion des Oxids mit Wasserstoff¹, durch statische Bestimmung des Sauerstoff-Partialdrucks²⁻⁵ und nach der Mitführungsmethode^{6,7} gewonnen worden. In dieser Arbeit wird die freie Bildungs-

* Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts „Schneller Brüter“ durchgeführt.

¹ L. WÖHLER und N. JOCHUM, Z. physik. Chem., Abt A **167** (1933) 169.

² L. WÖHLER, Z. Elektrochem. **11** (1905) 836.

³ R. SCHENCK und F. KURZEN, Z. anorg. Chem. **220** (1934) 97.

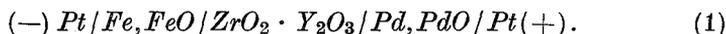
⁴ N. G. SCHMAHL und E. MINZL, Z. physik. Chem. Neue Folge **47** (1965) 142.

⁵ J. S. WARNER, J. electrochem. Soc. **114** (1967) 68.

⁶ U. MERTEN und W. E. BELL, GA-4500 (1963).

⁷ W. E. BELL, R. E. INYARD und M. TAGAMI, J. physic. Chem. **70** (1966)

enthalpie von PdO mit einer galvanischen Festkörperkette erster Art und yttriumdotiertem Zirkondioxid als sauerstoffionenleitender Festelektrolyt bestimmt⁸. Palladium steht mit seinem sauerstoffärmsten Oxid PdO im Gleichgewicht. Deshalb läßt sich unter Benutzung einer $Fe-FeO$ -Bezugselektrode folgende Verschiebungskette^{9,10} aufbauen:



Da die Sauerstoff-Löslichkeit in Palladium gering ist¹¹ (0,25 Atom% bei 550°C) und eine Palladium-Löslichkeit in PdO nicht vorliegt⁴, gilt für die rechte Halbzelle der Kette (1) im Gleichgewicht

$$\mu_{Pd}^{\circ} + \frac{1}{2} \mu_{O_2}'' = \mu_{PdO}^{\circ}. \quad (2)$$

Für die linke Halbzelle gilt

$$\mu_{Fe}^{\circ} + \frac{1}{2} \mu_{O_2}' = \mu_{FeO}^{\circ}, \quad (3)$$

so daß sich

$$\frac{1}{2} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') = \int \Delta G^{\circ} \langle PdO \rangle - \int \Delta G^{\circ} \langle FeO \rangle \quad (4)$$

ergibt und man mit

$$\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}' = 4 \cdot F \cdot E \quad (5)$$

(Faradaysche Zahl $F = 23061 \text{ cal/V}$) die Beziehung

$$\int \Delta G^{\circ} \langle PdO \rangle = \int \Delta G^{\circ} \langle FeO \rangle + 2 \cdot F \cdot E \quad (6)$$

erhält^{10,12}.

Experimentelles

Der Sauerstoff-Partialdruck von PdO ist im Temperaturbereich, in dem die Versuche durchgeführt wurden (740–860°C), so hoch, daß sich im strömenden Argon-Schutzgas kein Gleichgewichtsdruck einstellt. Deswegen wurde die $Pd-PdO$ -Elektrode gasdicht verschlossen. Sie konnte aber nicht mit AR -Glaspulver in den Zirkondioxid-Tiegel eingeschmolzen werden⁹, weil die Erweichungstemperatur des Glases oberhalb der Zersetzungstemperatur von PdO (873°C) liegt. Deshalb wurde eine Mischung von gleichen Gewichtsteilen Pd (Degussa) und PdO (Merck) in einen Zirkondioxid-Tiegel eingefüllt und mit reinem PdO überschichtet (Abb. 1). Der Tiegel wurde durch eine

⁸ K. KLUKKOLA und C. WAGNER, J. electrochem. Soc. 104 (1957) 308, 379.

⁹ H. KLEYKAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge 66 (1969) 131.

¹⁰ H. KLEYKAMP, Z. physik. Chem. Neue Folge 67 (1969) 277.

¹¹ E. RAUB und W. PLATE, Z. Metallkunde 48 (1957) 529.

¹² C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 21 (1933) 25.

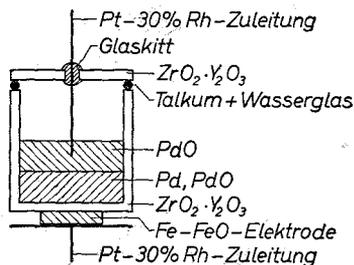


Abb. 1. Konstruktion der galvanischen Kette

Tablette aus gleichem Material mit einem Talkumpulver-Wasserglas-Gemisch verkittet. Die Öffnung für die Zuleitung ($Pt - 30\% Rh$) durch den Deckel wurde mit einem Glaskitt¹³ versiegelt. Die Versuchsdurchführung wurde in¹⁴ beschrieben.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der EMK-Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Aus (6) ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie von PdO mit den Daten für FeO ¹⁵ zwischen 1000 und 1140°K die Beziehung (Tab. 1):

$$f\Delta G_T^\circ \langle PdO \rangle = -27460 + 23,9 \cdot T \pm 280 \text{ [cal/mol]}. \quad (7)$$

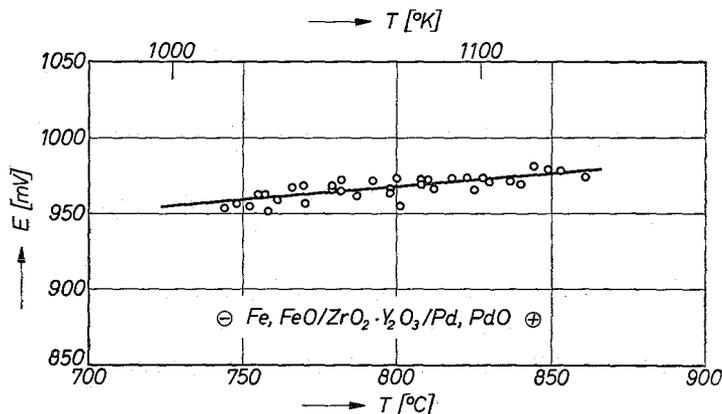


Abb. 2. Elektromotorische Kraft der Kette in Abhängigkeit von der Temperatur

¹³ P. S. ROGERS, J. BUTLER und B. C. H. STEELE, J. Scient. Instr. 2 (1969) 102.

¹⁴ H. KLEYKAMP, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73 (1969) 354.

¹⁵ C. B. ALCOCK und S. ZADOR, Electrochim. Acta [London] 12 (1967) 673.

Tabelle 1. Berechnung der freien Bildungsenthalpie $f\Delta G_T^\circ$ von PdO

T [°K]	E [mV]	$2 \cdot F \cdot E$ [cal]	$f\Delta G_T^\circ \langle FeO \rangle^{15}$ [cal/mol]	$f\Delta G_T^\circ \langle PdO \rangle$ [cal/mol]
1000	955	44047	- 47610	- 3563
1050	964	44462	- 46830	- 2368
1100	973	44877	- 46050	- 1173
Fehler	± 5	± 250	± 130	± 280

Die spezifische Wärme von PdO ist von WÖHLER und JOCHUM¹ zwischen 293 und 823°K gemessen worden: $C_p = 3,30 + 0,0142 \cdot T$ [cal/grd · mol]. Die Bildungsenthalpie von PdO , die sich für die mittlere Versuchstemperatur 1050°K aus (7) ergibt, läßt sich mit dem Kirchhoffschen Satz und $\Delta C_p = -6,08 + 0,0123 \cdot T + 20000/T^2$ ¹⁶ für 298°K berechnen:

$$f\Delta H_{298}^\circ \langle PdO \rangle = -(29200 \pm 1000) \text{ cal/mol.} \quad (8)$$

Experimentelle Daten der spezifischen Wärme von PdO bei tiefen Temperaturen, aus denen die Standardentropie S_{298}° angegeben werden könnte, liegen nicht vor. Dieser Wert läßt sich aber mit der in dieser Arbeit gemessenen freien Bildungsenthalpie sowie den spezifischen Wärmen von Pd , O_2 und PdO ¹⁶, den Standardentropien von Pd und O_2 und der von WARNER⁵ berechneten Bildungsenthalpie $f\Delta H_{298}^\circ$ von PdO (Tab. 2) nach folgender Gleichung berechnen:

$$S_{298}^\circ \langle PdO \rangle = \frac{1}{T} [f\Delta H_{298}^\circ + \Delta(H_T^\circ - H_{298}^\circ) - f\Delta G_T^\circ] - \Delta(S_T^\circ - S_{298}^\circ) + S_{298}^\circ \langle Pd \rangle + \frac{1}{2} S_{298}^\circ (O_2). \quad (9)$$

Es ergibt sich:

$$S_{298}^\circ \langle PdO \rangle = 8,8 \pm 0,5 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol.} \quad (10)$$

Diskussion

Der bisherige Literaturwert für die Bildungsenthalpie von PdO beruht auf den kalorimetrischen Messungen von WÖHLER und JOCHUM¹. Die aus Dampfdruckmessungen (Abb. 3) berechneten Werte neuerer Arbeiten liegen jedoch ausnahmslos niedriger (Tab. 2).

Die Standardentropie von PdO war bisher nicht hinreichend genau bekannt. Der Literaturwert ergibt sich aus den Abschätzungen von

¹⁶ O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS und C. B. ALCOCK, Metallurgical Thermochemistry, Oxford 1967.

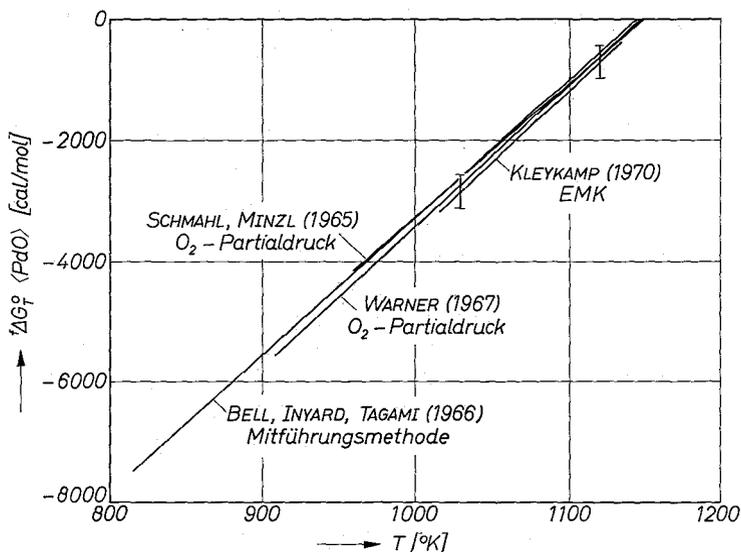


Abb. 3. Freie Bildungsenthalpie von Palladiumoxid

Tabelle 2. Bildungsenthalpie $f\Delta H_{298}^{\circ}$ von PdO

$f\Delta H_T^{\circ}$ [kcal/mol]	$f\Delta H_{298}^{\circ}$ [kcal/mol]	Methode	Autor (Jahr)	Lit.
-23,5 (1050° K) ^a	-25,2 ± 2,0 ^c	O ₂ -Partialdruck	WÖHLER (1905)	2
-	-20,4	Kalorimetrie (H ₂ -Red.)	WÖHLER, JOCHUM (1933)	1
-25,9 (1000° K) ^a	-27,3 ^c	O ₂ -Partialdruck	SCHENCK, KURZEN (1934)	3
-25,5 (1000° K) ^a	-26,9 ^c	O ₂ -Partialdruck	SCHMAHL, MINZL (1965)	4
-25,8 (950° K) ^a	-26,8 ± 2,0 ^c	Mitführungsmethode	BELL, INYARD, TAGAMI (1966)	7
-27,0 (1000° K) ^a	-28,3 ± 0,4 ^c	O ₂ -Partialdruck	WARNER (1967)	5
-27,5 (1050° K) ^b	-29,2 ± 1,0 ^c	EMK	KLEYKAMP (1970)	-
-	-28,2 ± 0,5 ^d	EMK	KLEYKAMP (1970)	-

^a ber. m. $f\Delta H_T^{\circ} = R/2 \cdot d \ln p_{O_2}/d(1/T)$.

^b ber. m. $f\Delta H_T^{\circ} = f\Delta G_T^{\circ} - T(d f\Delta G_T^{\circ}/dT)$.

^c ber. m. $\Delta C_p = -6,08 + 0,0123 \cdot T + 20\,000/T^2$ [cal/grd · mol]¹⁶.

^d ber. m. ΔC_p sowie $S_{298}^{\circ}(Pd)$ ¹⁷, $S_{298}^{\circ}(O_2)$ ¹⁷ und $S_{298}^{\circ}(PdO) = 8,8$ cal/grd · mol.

¹⁷ D. R. STULL und G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Washington 1956.

LATIMER¹⁸. Die aus Dampfdruckmessungen berechneten Werte sind jedoch wesentlich kleiner. Sie liegen unterhalb der Standardentropie von Palladium (Tab. 3). Dieses ungewöhnliche Verhalten findet man jedoch auch bei Erdalkalioxyden.

Tabelle 3. Standardentropie S_{298}° von PdO

$f\Delta S_T^{\circ}$ [cal/grd · mol]	S_{298}° [cal/grd · mol]	Autor (Jahr)	Lit.
- 22,67 (1000°K) ^a	9,51 ^c	SCHENCK, KURZEN (1934)	3
-	13,2	LATIMER (1951)	18
- 22,25 (1000°K) ^b	9,93 ^c	SCHMAHL, MINZL (1965)	4
- 22,5 (950°K) ^a	9,9 ± 2,0 ^c	BELL, INYARD, TAGAMI (1966)	7
- 23,58 (1000°K) ^a	8,6 ± 0,3 ^c	WARNER (1967)	5
- 23,9 (1050°K) ^a	8,8 ± 0,5 ^d	KLEYKAMP (1970)	-

$$^a \text{ber. m. } f\Delta S_T^{\circ} = \frac{1}{T} (f\Delta H_T^{\circ} - f\Delta G_T^{\circ}).$$

$$^b \text{ber. m. } \log p_{O_2} = A/T + B.$$

$$^c \text{ber. m. } \Delta C_p, S_{298}^{\circ} \langle Pd \rangle \text{ und } S_{298}^{\circ} (O_2).$$

$$^d \text{ber. m. Gl. (9).}$$

Aus den experimentellen Ergebnissen der freien Bildungsenthalpie und der Standardentropie von PdO kann man die Bildungsenthalpie mit Hilfe der freien Enthalpie-Funktionen $\Phi_T^{\circ} = (G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T$ von Pd , O_2 und PdO nach der Beziehung

$$f\Delta H_{298}^{\circ} = f\Delta G_T^{\circ} - T \cdot \Delta (G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ})/T = f\Delta G_T^{\circ} - T \cdot \Delta \Phi_T^{\circ} \quad (11)$$

bestimmen (Tab. 4). Es ergibt sich:

$$f\Delta H_{298}^{\circ} \langle PdO \rangle = - (28\,200 \pm 500) \text{ cal/mol.} \quad (12)$$

Tabelle 4. Berechnung der Bildungsenthalpie $f\Delta H_{298}^{\circ}$ von PdO

T [°K]	$f\Delta G_T^{\circ}$ [cal/mol]	$\Phi_T^{\circ} \langle PdO \rangle$ [cal/grd · mol]	$\Phi_T^{\circ} \langle Pd \rangle^{17}$ [cal/grd · mol]	$\frac{1}{2} \Phi_T^{\circ} (O_2)^{17}$ [cal/grd · mol]	$T\Delta \Phi_T^{\circ}$ [cal/mol]	$f\Delta H_{298}^{\circ}$ [cal/mol]
1000	- 3560	- 14,0	- 12,34	- 26,39	24730	- 28290
1100	- 1170	- 14,9	- 12,80	- 26,66	27016	- 28190

¹⁸ W. M. LATIMER, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 1480.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich als Literaturwert ein gemittelter dreigliedriger Ausdruck

$$f\Delta G_T^\circ \langle PdO \rangle = -29660 - 6,256 \cdot T \cdot \log T + 45,00 \cdot T \pm 500 \text{ [cal/mol]}$$

im Temperaturbereich von 298—1146°K angeben.

Dank

Herrn Prof. Dr. F. THÜMLER danke ich für die Förderung der Arbeit, Herrn H. FISCHER für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.