

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

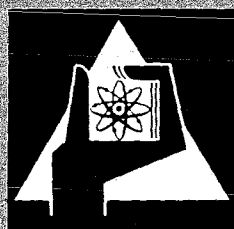
Oktober 1971

KFK 1444

Institut für Radiochemie

Darstellung von Actiniden/Lanthaniden-Edelmetall (Pt, Pd, Ir, Rh)-
Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion

B. Erdmann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Oktober 1971

K F K 1444

Institut für Radiochemie

DARSTELLUNG VON ACTINIDEN/LANTHANIDEN-EDELMETALL (Pt, Pd, Ir, Rh)-
LEGIERUNGSPHASEN DURCH GEKOPPELTE REDUKTION +)

von

Bernhard Erdmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+)
von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation

Zusammenfassung

Durch Reduktion von Actinidenoxiden (A = Th-Cm) mit extrem gereinigtem Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen (B = Pt, Pd, Ir, Rh)

- als gekoppelte Reduktion bezeichnet - wurden folgende 20 bisher unbekannte intermetallische Phasen vom Typ AB_2 , AB_3 und AB_5 dargestellt, sowie die Reaktionsbedingungen, Gittertypen und Gitterkonstanten untersucht:

Pt_2Am , Pt_2Cm , Ir_2Np , Ir_2Am , Ir_2Cm und Rh_2Am mit kubischer Cu_2Mg -Struktur, Pt_3Pa und Pt_3Np mit hexagonaler Cd_3Mg - bzw. Ni_3Ti -Struktur, sowie Pd_3Np , Pd_3Am , Pd_3Cm , Ir_3Pa , Rh_3Pa , Rh_3Np , Rh_3Am und Rh_3Cm mit kubischer Cu_3Au -Struktur,

Pt_5Pa mit kubischer Ni_5U - und Pt_5Np mit orthorhombischer Pt_5Tm -Struktur, sowie Pt_5Am und Pt_5Cm mit orthorhombischer Pt_5Sm -Struktur.

Neben diesen erstmals dargestellten Legierungsphasen wurde eine größere Zahl intermetallischer Phasen von Actiniden- und Lanthanidenelementen, sowie von Haupt- und Nebengruppenelementen erhalten, die bereits auf anderen Wegen z.B. durch Zusammenschmelzen dargestellt wurden. Dabei ließen sich auch Verbindungen z.B. die Pd_3Ln -Phasen der Lanthaniden ($Ln = La-Lu$), Pt_2Ln ($Ln = La-Gd$) und Pt_3Ln ($Ln = Tb-Dy$) in reiner Form erhalten, die von anderen Autoren auf die gleiche Weise nicht präpariert werden konnten.

Neben Untersuchungen der Phasenverhältnisse in einigen Systemen werden magnetochemische Untersuchungen an Pt_3Np und Pd_3Pu , Mößbaueruntersuchungen an Pt_3Np und Untersuchungen von Strahlenschäden an den Verbindungen Pd_3Am und Pd_3Cm beschrieben. Ferner werden erste Ergebnisse über die präparative Darstellung von Metallen (Am, Ba) aus entsprechenden Platin-Legierungsphasen beschrieben.

Abstract

The reduction of actinide oxides (A = Th-Cm) with highly purified hydrogen in the presence of noble metals (B = Pt, Pd, Ir, Rh) - the so-called coupled reduction - results in the formation of alloy phases of AB₂, AB₃ and AB₅ compositions. In the course of this investigation the following 20 compounds have been prepared for the first time:

Pt₂Am, Pt₂Cm, Ir₂Np, Ir₂Am, Ir₂Cm and Rh₂Cm, all with the cubic Cu₂Mg-type of structure;

Pt₃Pa and Pt₃Np with the hexagonal Cd₃Mg- and Ni₃Ti-type of structure, resp., as well as Pd₃Np, Pd₃Am, Pd₃Cm, Ir₃Pa, Rh₃Pa, Rh₃Np, Rh₃Am and Rh₃Cm with the ordered Cu₃Au-type of structure;

Pt₅Pa with the cubic Ni₅U-, Pt₅Np with the orthorhombic Pt₅Tm-, and Pt₅Am- and Pt₅Cm- with the orthorhombic Pt₅Sm-type of structure.

Besides these above-mentioned alloy phases, several intermetallic phases of the lanthanide and actinide elements, as well as those of some representative and transition elements have been obtained, which have been prepared earlier by conventional techniques. Compounds such as the Pd₃Ln phases (Ln = La-Lu), Pt₂Ln (Ln = La-Gd) and Pt₃Ln (Ln = Tb-Dy) in pure form have been obtained; other authors failed in this aspect.

In addition, investigations of the phase ratios in some systems, magnetochemical studies on Pt₃Np and Pd₃Pu, Mößbauerstudies on Pt₃Np and determinations of self-irradiation effects on the compounds Pd₃Am and Pd₃Cm have been performed. Further, initial results on the preparation of certain metals (Am, Ba) from the respective platinum alloy phases are reported.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	6
2.1. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktionen der Actinidenoxide (Th-Cm) mit Platinmetallen (Pt, Pd, Ir, Rh)	6
2.1.1. Platin-Actiniden-Legierungsphasen	6
2.1.1.1. Die Phasen Pt_5Me (Me = Th-Cm)	10
2.1.1.2. Die Phasen Pt_3Me (Me = Th-Cm)	15
2.1.1.3. Die Stöchiometrie der Phasen Pt_5U und Pt_3U	19
2.1.1.4. Die Phasen Pt_2Me (Me = Th-Cm)	23
2.1.2. Palladium-Actiniden-Legierungsphasen	25
2.1.2.1. Die Phasen Pd_4Me (Me = Th, U) und Pd_5U	29
2.1.2.2. Die Phasen Pd_3Me (Me = Th-Cm)	29
2.1.3. Iridium-Actiniden-Legierungsphasen	32
2.1.3.1. Die Phasen Ir_3Me (Me = Th-Cm)	34
2.1.3.2. Die Phasen Ir_2Me (Me = Th-Cm)	35
2.1.4. Rhodium-Actiniden-Legierungsphasen	37
2.1.4.1. Die Phasen Rh_3Me (Me = Th-Cm)	40
2.1.4.2. Die Phasen Rh_2Me (Me = Th-Am)	42
2.2. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion der Lanthanidenoxide (Ln = La-Lu) mit Platinmetallen (Pt, Pd)	43
2.2.1. Versuche zur Darstellung der Phasen Pt_5Ln (Ln = La-Lu)	43
2.2.2. Die Stöchiometrie der Phase Pt_5La	47
2.2.3. Versuche zur Darstellung der Phasen Pt_3Ln (Ln = La-Lu)	49
2.2.4. Darstellung der Phasen Pt_2Ln (Ln = La-Gd)	53
2.2.5. Darstellung der Phasen Pd_3Ln (Ln = La-Lu)	54
2.3. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion von Oxiden der 1.-3. Hauptgruppe mit Platinmetallen (Pt, Pd)	57

	Seite
2.3.1. Untersuchungen an den Systemen Pd-Erd-alkalien	57
2.3.2. Untersuchungen an den Systemen Pt-Erd-alkalien sowie Darstellung von Edelmetall (Pt) - Legierungsphasen mit Li und Al	59
2.4. Darstellung von Legierungsphasen AB_2 durch gekoppelte Reduktion von SiO_2 mit Platinmetallen (Pt,Pd)	61
2.5. Darstellung von Legierungsphasen AB_3 und AB_5 durch gekoppelte Reduktion der Oxide der 3. Nebengruppe mit Edelmetallen (Pt,Pd,Rh)	62
2.6. Darstellung von Legierungsphasen AB_3 durch gekoppelte Reduktion der Oxide der 4. 7. Nebengruppe mit Platinmetallen (Pt,Pd,Ir,Rh)	64
2.6.1. Reaktionen mit den Oxiden der 4. Nebengruppe	64
2.6.2. Reaktionen mit den Oxiden der 5. Nebengruppe	65
2.6.3. Reaktionen von Cr_2O_3 mit Platinmetallen (Pt,Pd,Ir,Rh)	68
2.6.4. Reaktionen von MnO mit Platinmetallen (Pt,Pd)	69
2.7. Versuche zur gekoppelten Reduktion von Oxiden (B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2) mit den Elementen der 1. Nebengruppe	70
2.8. Darstellung von Legierungsphasen AB_3 und AB_5 durch gekoppelte Reduktion von Fluoriden unedler Metalle in Gegenwart von Edelmetallen (Pt,Pd)	71
3. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS OXIDATIONSVERHALTEN EINIGER LEGIERUNGSPHASEN	73
4. MÖBBAUER-SPEKTROSKOPIE AN DER PHASE Pt_3Np	76
5. MAGNETOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN Pt_3Np und Pd_3Pu	78
6. UNTERSUCHUNGEN VON STRAHLENSCHÄDEN AN AMERICIUM- UND CURIUM-VERBINDUNGEN	83
7. PRÄPARATIVE DARSTELLUNG VON METALLEN (Am,Ba) AUS PLATIN-LEGIERUNGSPHASEN	87
8. ANALYSEN	89

	Seite
8.1. Chemische Analysen	89
8.2. Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen in den dargestellten Legierungsphasen	91
9. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN	95
9.1. Allgemeine Versuchsdurchführung und allgemeine Versuchsergebnisse	95
9.2. Aufbau und Funktion der Wasserstoffreinigungs- apparaturen	98
9.3. Herstellung von Kalium-Natrium-Legierungen	104
9.4. Gasanalysen	105
9.4.1. Messung des Wasserdampfpartialdrucks im extrem reinen Wasserstoff	105
9.4.2. Messung des Sauerstoffpartialdrucks im extrem reinen Wasserstoff	107
9.5. Ausgangssubstanzen	109
9.6. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	111
10. ZUSAMMENFASSUNG	115
11. LITERATURVERZEICHNIS	123

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Im Verlauf von Untersuchungen über Phasengleichgewichte in den Systemen $UO_2-UO_3-LnO_{1,5}$ (1-12) (Ln = Lanthaniden La-Lu) ergaben sich folgende unerwartete Beobachtungen:

- a) In den Fluorit-Phasen $(U,Ln)O_{2+x}$ ist es nicht möglich, Uran mit Wasserstoff bei Temperaturen von $\leq 1000^\circ C$ quantitativ zu Uran(IV) zu reduzieren. Dieses Verhalten ist auf die relativ hohe Gitterenergie des Fluorit-Gitters zurückzuführen (13-15).
- b) Bei Reduktionstemperaturen oberhalb $1200^\circ C$ wurden Gewichtsunterschiede beobachtet, die auf eine Reduktion des Urans zu einer mittleren Wertigkeit von $< U(IV)$ hinwiesen. Ferner deutete das metallartige Aussehen der Proben auf Reaktionen mit dem Platin des Tiegelmaterials hin, eventuell unter Bildung von Pt-U-Ln-Legierungen. Versuche bei hohen Temperaturen mit CmO_2 (16) und Pa_2O_5 (17) in Platintiegeln und Wasserstoffatmosphäre führten zur Zerstörung der Tiegel unter Bildung nicht näher untersuchter metallartiger Produkte. Abbildung 1 zeigt die Goniometeraufnahme des Präparates $(La_{2/3},U_{1/3})O_2$ (rhomboedrische Phase RIII) (5). Nach ca. 60stündiger Reduktion dieser Probe im Platinschiffchen bei $1500^\circ C$ mit nach üblichen Laboratoriumsmethoden gereinigtem Wasserstoff zeigt die Goniometeraufnahme (Abb. 2) völlig veränderte Verhältnisse.

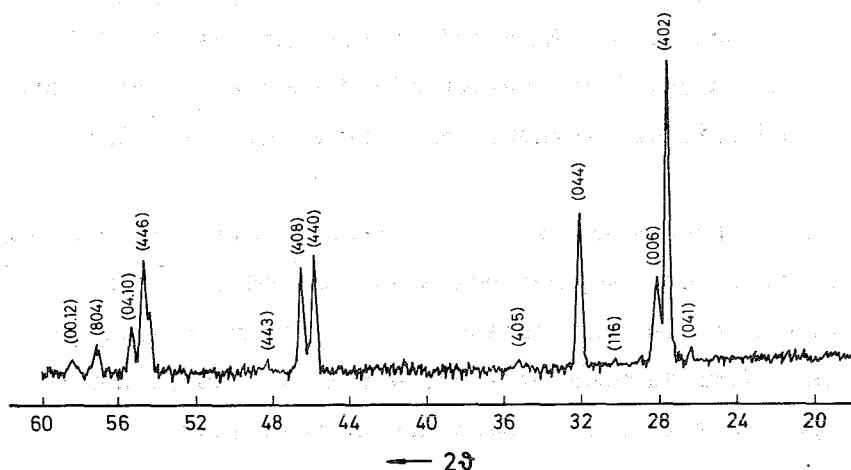


Abbildung 1: Goniometeraufnahme der Verbindung $(La_{2/3},U_{1/3})O_2$; Impulsbereich: $1 \cdot 10^4$ ipm

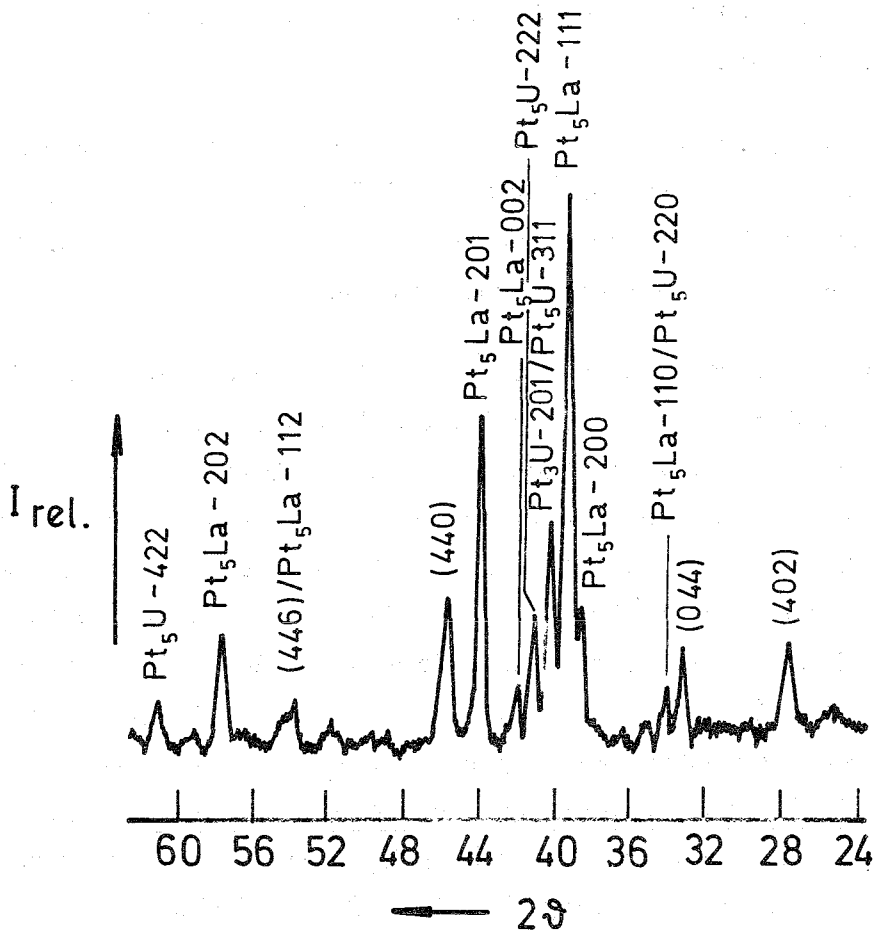


Abbildung 2: Goniometeraufnahme der gleichen Verbindung nach Reduktion mit Wasserstoff im Platin-Schiffchen bei 1500°C. Im Reaktionsprodukt konnten die Phasen Pt₃U, Pt₅U und Pt₅La identifiziert werden; Impulsbereich: 1·10⁴ ipm

Aus diesen Beobachtungen ergab sich als primäres Ziel der vorliegenden Arbeit die Aufklärung der beschriebenen Fakten und die Identifizierung der Reaktionsprodukte. Da das Aussehen der Reaktionsprodukte auf legierungsartige Edelmetall-Verbindungen hinwies, wurden Verfahren zur Darstellung von Legierungsphasen auf ihre Verwendbarkeit untersucht.

Die direkte Synthese von intermetallischen Verbindungen der Edelmetalle mit unedlen Metallen aus den Komponenten ist von präparativen Schwierig-

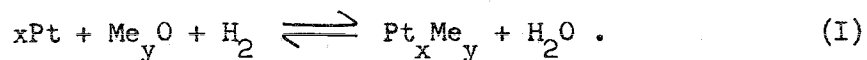
keiten begleitet, die durch die Reaktionsfähigkeit und den z.T. relativ hohen Dampfdruck der unedlen Komponenten bedingt sind, wobei auch das Tiegelmaterial und die Gasatmosphäre berücksichtigt werden müssen (18-22). Außerdem können durch diese direkte Synthese geordnete Phasen nur schwierig erhalten werden, weil sich die Atome erst statistisch verteilen und durch langes Tempern bei mittleren Temperaturen in den geordneten Zustand überführt werden müssen (23-25). Ferner bereitet die Darstellung der hochradioaktiven Actinidenmetalle beträchtliche Schwierigkeiten, so sind Pa (mit ^{231}Pa)- und Cm (mit ^{244}Cm)-Metall erst in Mengen von wenigen mg dargestellt und noch nicht eingehend untersucht worden.

Als weitere Methoden zur Darstellung von intermetallischen Phasen kämen die Reaktionen von Platinmetallen mit den Nitriden (26,27), Sulfiden (28), Boriden (29) oder Carbiden (29-37) der unedlen Metalle in Betracht, wobei besonders die Reaktionen der Carbide mit Platinmetallen untersucht worden sind. Jedoch werden beim Einsatz von Carbiden keine einphasigen Reaktionsprodukte erhalten, sondern z.B. UMe_3 neben U_2MeC_2 (Me = Ru, Os, Rh, Ir, Pt) oder UMe_3 neben Kohlenstoff entsprechend der Platinmetallkonzentration. Die Anwendbarkeit dieser Methoden für präparative Versuche wird außerdem erschwert, da die stöchiometrische Zusammensetzung der Carbide bzw. Nitride durch vorausgehende Analysen festgestellt werden muß und die Darstellung der reinen sauerstofffreien Carbide und Nitride besonders der Transuranelemente mit Schwierigkeiten verbunden ist. Im Falle des Curiums und Protactiniums sind bisher auch noch gar keine Carbide und Nitride beschrieben worden.

Es ist aus der metallurgischen Praxis bekannt, daß schwer reduzierbare Oxide (d.h. Oxide unedler Metalle) in Gegenwart edlerer Metalle leichter reduziert werden. Diese Tatsache, die die Grundlage für die technische Gewinnung vieler Ferrolegierungen bildet, beruht darauf, daß bei gegebener Temperatur der Sauerstoffpartialdruck des Oxides durch die Gegenwart des edleren Metalls erhöht wird. Die Reduktion ist dann zu erwarten, wenn die beiden Metalle Mischkristalle bilden und hat ihre Ursache in den bei der Mischkristallbildung wirksamen Affinitätskräften (38-40,45). Orientierende Versuche (41-46), bei denen Mischungen der Metalle Eisen, Nickel und Kobalt mit Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 und Al_2O_3 in sorgfältig gereinigtem Wasserstoffstrom auf 1200°C erhitzt wurden, zeigten, daß auf diese Weise in festen Zustand homogene Legierungen der Eisenmetalle mit

z.B. Chrom bis zu hohen Chromkonzentrationen dargestellt werden können. Ebenso gelang es, durch Reduktion mit Wasserstoff aus Mischungen von Niobpentoxid mit Nickel Nb-Ni-Legierungen und aus solchen von Vanadinpentoxid mit Eisen V-Fe-Legierungen herzustellen. Während die Reduktion des reinen Nb_2O_5 mit Wasserstoff nicht zum Metall führt, sondern bei dem Oxid Nb_2O beendet ist (47-49), konnten homogene Nb-Ni-Legierungen bis zu 37 % Nb durch Reduktion von Nb_2O_5 in Gegenwart von Nickel im Wasserstoffstrom bei $1200^{\circ}C$ gewonnen werden.

Auf der Grundlage dieser Arbeiten konnten Klemm und Bronger (50-59) die Darstellung edelmetallreicher Legierungsphasen durch Reduktion von Oxiden unedler Metalle in gut gereinigtem Wasserstoff- bzw. Ammoniakstrom in Gegenwart der Elemente der achten Nebengruppe beschreiben. Das im Wasserstoffstrom nicht zum Metall reduzierbare Oxid wird dabei in Gegenwart des Edelmetalls unter Bildung von Legierungsphasen reduziert, da die Legierungsbildung genügend Energie zur Reduktion liefert. Die beschriebenen Reaktionen lassen sich am Beispiel des Platins durch die allgemeine Gleichung (I) formulieren:



Da die Reduktion des Metalloxids mit einer simultan ablaufenden Legierungsbildung gekoppelt ist, wird fortan in diesem Zusammenhang der Begriff "gekoppelte Reduktion" verwendet. Reaktionsmechanismen beim Ablauf von gekoppelten Reduktionen sind an einigen Beispielen von Darling et al. (60-64) beschrieben worden. Die gekoppelte Reduktion unter Legierungsbildung bietet also die Erklärung für die eingangs erwähnten Reaktionen der Oxide Pa_2O_5 , CmO_2 und der Fluorit-Phasen $(U, Ln)O_{2+x}$ mit dem Platin des Tiegelmaterials; daß die Reaktionsprodukte noch Ausgangssubstanzen enthalten, ist auf den noch relativ hohen Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck des zur Reduktion verwendeten Wasserstoffs zurückzuführen. Zur Darstellung reiner Legierungsphasen mußten Verunreinigungen des Wasserstoffs an Wasserdampf und Sauerstoff eliminiert werden. Diese Forderung führte zum Aufbau von zwei Reinigungsapparaturen, welche die Darstellung extrem reinen Wasserstoffs ermöglichten (analytische Untersuchungen ergaben $p_{H_2O} \leq 1,2 \cdot 10^{-7}$ Torr und $p_{O_2} \sim 10^{-26}$ Torr ($\sim 10^{-29}$ atm) siehe Kap. 9.4.).

Unter Einsatz dieses extrem gereinigten Wasserstoffs gelang die Synthese

der Legierungsphasen, die eine Identifikation der unbekannt Reaktions-
produkte ermöglichten und eine Erklärung für die Reaktionsabläufe lieferte.

Im Anschluß an diese Arbeiten wurde das Prinzip der gekoppelten Reduktion
auf die Darstellung anderer Legierungsphasen übertragen. Ferner konnten
auch viele bisher nur durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellte
Phasen nach dieser Methode synthetisiert werden. Teile dieser Ergebnisse
sind bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden (65, 326, 327).

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktionen der Actinidenoxide (Th-Cm) mit Platinmetallen (Pt, Pd, Ir, Rh)

In dem vorliegenden Abschnitt werden experimentelle Untersuchungen über Edelmetall-Actiniden-Legierungsphasen beschrieben. Neben Ergebnissen über bisher nicht bekannte Verbindungen wird über die Darstellung bereits untersuchter Phasen durch gekoppelte Reduktion berichtet. Für Analogieschlüsse bei der Darstellung unbekannter Phasen erweisen sich die Phasendiagramme untersuchter Edelmetall-Actiniden-Systeme als notwendig und sind daher in dieser Arbeit mitaufgeführt worden. Informationen über Phasendiagramme, intermetallische Phasen und Legierungen der Actiniden sowie der übrigen in dieser Arbeit behandelten Elemente sind zum Teil den Arbeiten (66-96) entnommen. Die bereits metallographisch hergestellten Edelmetall-Actiniden-Phasen wurden erstmals in dieser Arbeit durch gekoppelte Reduktion dargestellt.

2.1.1. Platin-Actiniden-Legierungsphasen

Untersuchungen über Platin-Actiniden-Verbindungen liegen bisher nur von den Systemen Pt-Th, Pt-U und Pt-Pu vor, wobei die vollständigen Phasendiagramme ebenfalls bekannt sind. In den Abbildungen 3, 4 und 5 sind die bereits bekannten Phasendiagramme und in den Tabellen 1-3 die dargestellten Phasen zusammengestellt.

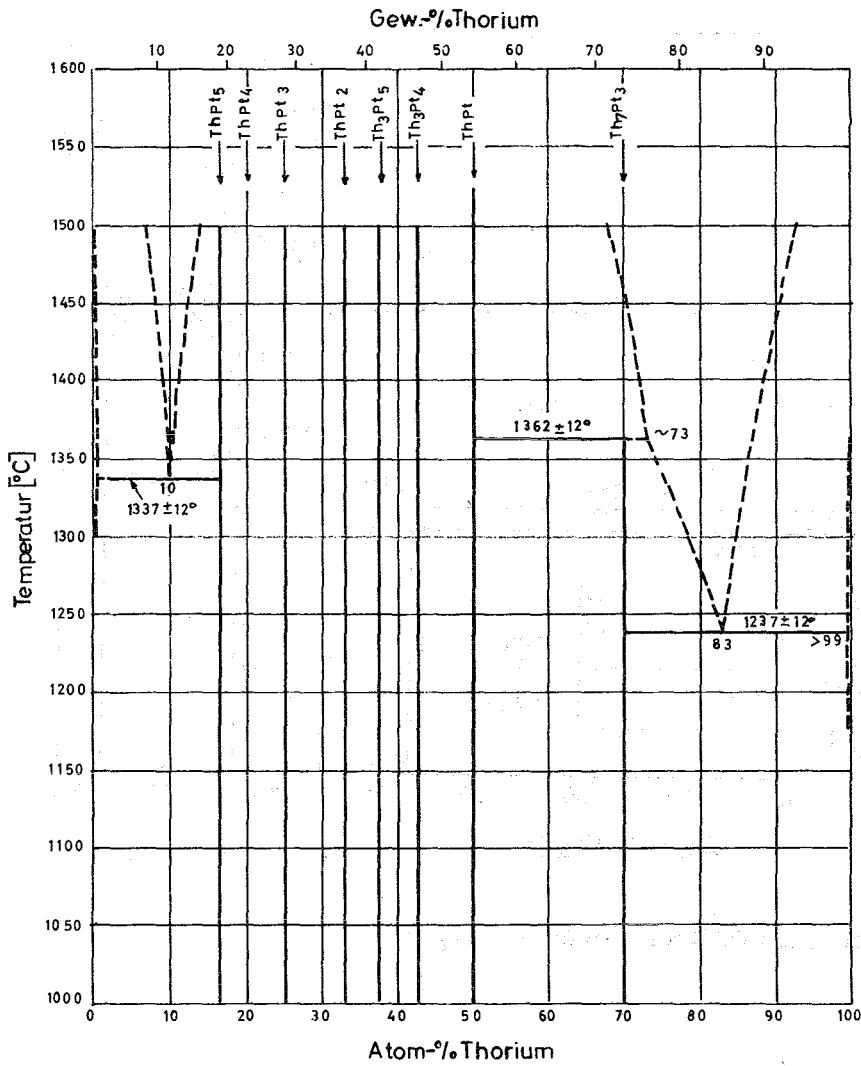


Abbildung 3:
Das System Platin-Thorium (nach (84))

Tabelle 1: Bisher bekannte Phasen im System Platin-Thorium

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
Th ₇ Pt ₃	hexagonal	Th ₇ Fe ₃	10,126		6,346	(97, 98)
ThPt	orthorhombisch	CrB	3,900	11,09	4,454	(97, 99)
Th ₃ Pt ₄						(97)
Th ₃ Pt ₅	hexagonal	Th ₃ Pd ₅	7,162		3,908	(97, 100)
ThPt ₂						(97)
ThPt ₃						(97)
ThPt ₄						(97)
ThPt ₅						(97)

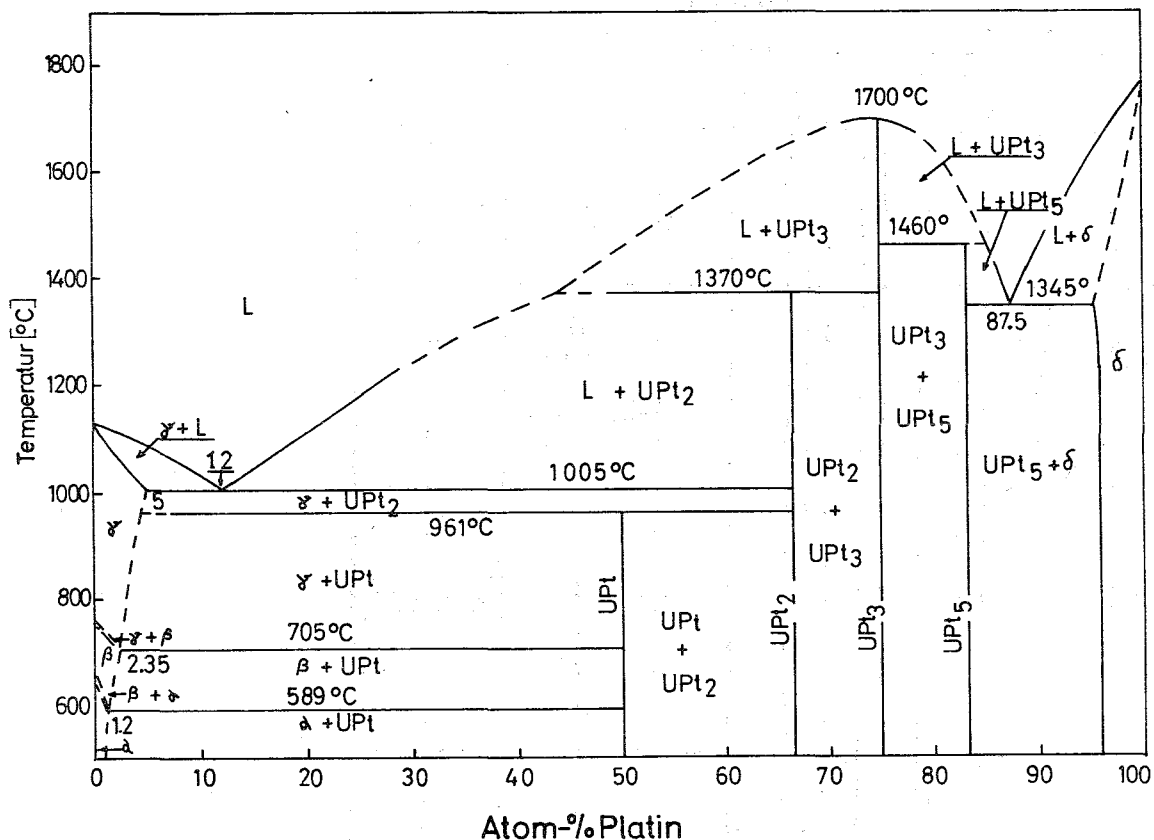


Abbildung 4: Das System Platin-Uran (nach (101))

Tabelle 2: Bisher bekannte Phasen im System Platin-Uran

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA]			Literatur
			a	b	c	
UPt						(101,102)
UPt ₂	orthorhombisch	Ni ₂ In (verzerrt)	5,60	9,68	4,12	(101-103)
UPt ₃	hexagonal	Cd ₃ Mg(Ni ₃ Sn)	5,764		4,898	(101-104)
UPt ₅	kubisch	Ni ₅ U(Be ₅ Au)	7,421			(101,102,105,106)

2.1.1.1. Die Phasen Pt₅Me (Me = Th-Cm)

Anhand der Literaturangaben über die Existenz der Verbindungen Pt₅Th, Pt₅U und Pt₅Pu wurden Versuche zur Darstellung der benachbarten Verbindungen unternommen. Eingesetzt wurden jeweils die entsprechenden Oxide der Actiniden (ThO₂, Pa₂O₅, UO₂, NpO₂, PuO₂, AmO₂, CmO₂) im Verhältnis Pt:Me = 5:1. Die Reaktionszeiten betragen in allen Fällen ca. 40 Stunden. Die bisher nur metallographisch identifizierten Phasen Pt₅Th (97) und Pt₅Pu (105,106), sowie die bisher unbekanntenen Legierungsphasen Pt₅Pa, Pt₅Np, Pt₅Am und Pt₅Cm erwiesen sich als isotyp mit Pt₅U (Pt₅Pa) bzw. den von Bronger (57) aufgestellten orthorhombischen Strukturtypen der Verbindungen Pt₅Sm und Pt₅Tm (siehe Kap. 2.2.1.). Tabelle 4 gibt eine Zusammenstellung über Versuchsbedingungen, Strukturtypen und Gitterkonstanten der isolierten Legierungsphasen.

Tabelle 4: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt₅Me der Actiniden (Me = Th-Cm)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁺			V _{Mol} [Å ³]
			a	b	c	
Pt ₅ Th	1200	Pt ₅ Sm	5,364	9,157	26,60	1399,6
Pt ₅ Pa ⁺)	1200	Ni ₅ U	7,413 ⁺⁺⁺⁾			407,5
Pt ₅ U	1200	Ni ₅ U	7,417 ⁺⁺⁺⁾			408,2
Pt ₅ Np ⁺)	1250	Pt ₅ Tm	5,225	9,134	27,43	1309,1
Pt ₅ Pu	1200	Pt ₅ Sm	5,314	9,100	26,51	1282,0
Pt ₅ Am ⁺)	1200	Pt ₅ Sm	5,319	9,090	26,42	1277,4
Pt ₅ Cm ⁺)	1250	Pt ₅ Sm	5,329	9,108	26,38	1280,4

+) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) ± 0,010 Å

+++) ± 0,003 Å

Abbildung 6 zeigt den Verlauf der Molvolumina V_{Mol} [Å³] der orthorhombischen Platin-Actiniden-Phasen Pt₅Me (Me = Th, Np-Cm).

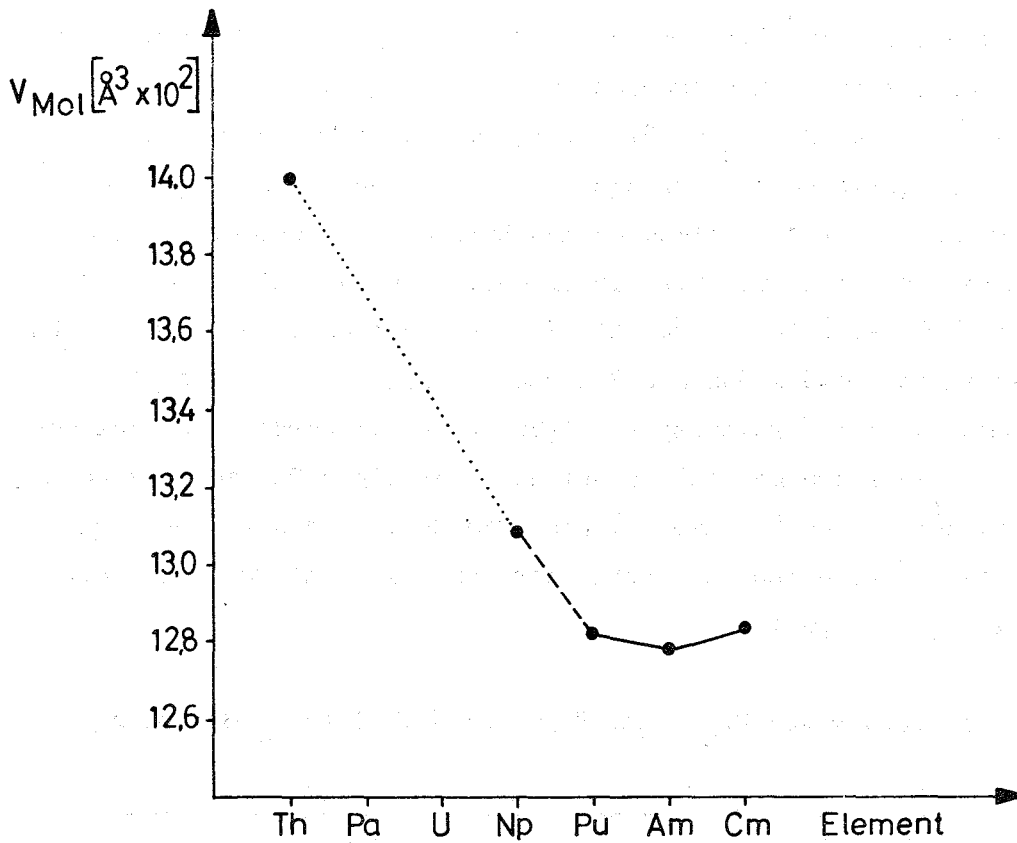


Abbildung 6: Molvolumina der orthorhombischen Platin-Actiniden-Phasen Pt_5Me (Me = Th, Np-Cm)

In Abbildung 7 ist das Kristallgitter des Ni_5U -Typs dargestellt; die Kristallstrukturen der orthorhombischen Phasen Pt_5Sm und Pt_5Tm sind noch nicht bekannt.

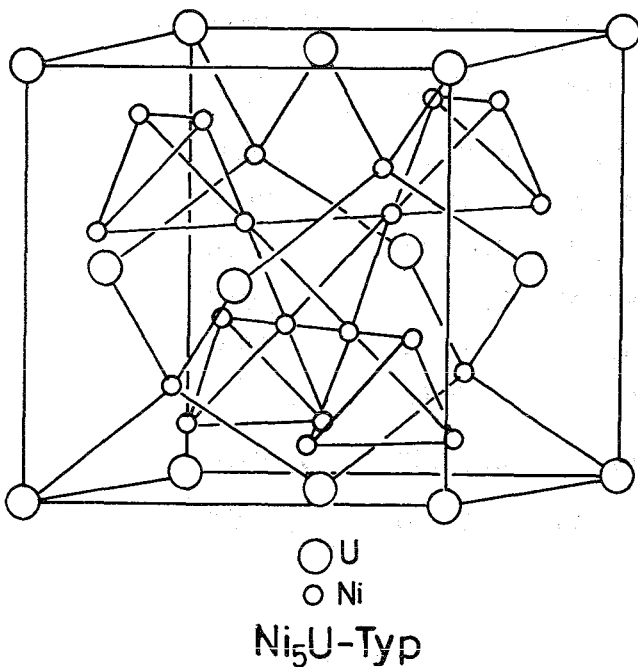


Abbildung 7:

Kristallstruktur des kubischen Ni_5U -Typs (nach (108))

Tabelle 5 enthält die aus Filmaufnahmen ermittelten sowie die nach (109,110) berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte für Pt_5Pa und Pt_5U . In Tabellen 6a und 6b sind die aus Goniometer- und Filmaufnahmen (Pt_5Cm) gemessenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte für Pt_5Th , Pt_5Pu , Pt_5Am und Pt_5Cm zusammengestellt. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an CmO_2 konnten von der Verbindung Pt_5Cm nur Filmaufnahmen hergestellt werden. Tabelle 7 enthält die aus Goniometeraufnahmen unter NaCl-Eichung ermittelten und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte für Pt_5Np . Als Eichsubstanz wurde NaCl für Pt_5Pu und Pt_5Am verwendet, Gold wurde als Eichsubstanz für Pt_5Th eingesetzt. Die Indizierung für die Strukturtypen Pt_5Sm und Pt_5Tm wurde dabei aus den von Bronger (57) angegebenen Gitterkonstanten für diese Phasen berechnet. In den Abbildungen 47 und 48 (Kap. 6) sind die Goniometeraufnahmen von Pt_5Am sofort nach Herstellung des Präparates und der gleichen Probe nach 6 Monaten Lagerzeit dargestellt.

Tabelle 5: Indizierung von Pt_5Pa und Pt_5U (Ni_5U -Typ) (CuK_α -Strahlung)

hkl	Pt_5Pa			Pt_5U		
	ϑ gef.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	ϑ gef.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
220	17,17	0,08716	0,08653	17,14	0,08685	0,08639
311	20,21	0,11934	0,11898	20,21	0,11934	0,11879
222	21,16	0,13030	0,12979	21,14	0,13007	0,12959
400	24,59	0,17316	0,17306	24,61	0,17342	0,17278
422	30,66	0,26005	0,25958	30,61	0,25927	0,25918
511 } 333 }	32,72	0,29218	0,29203	32,66	0,29122	0,29106
440	36,05	0,34633	0,34611	35,99	0,34533	0,34496
531	-----	-----	-----	37,95	0,37830	0,37730
620	41,12	0,43248	0,43264	41,06	0,43146	0,43120
533	42,99	0,46495	0,46509	42,92	0,46372	0,46354
622	43,66	0,47663	0,47590	43,55	0,47460	0,47432
444	-----	-----	-----	46,09	0,51902	0,51744
711 } 551 }	-----	-----	-----	47,85	0,54954	0,54978
642	51,03	0,60447	0,60570	50,99	0,60379	0,60368

Tabelle 5: Fortsetzung

hkl	Pt ₅ Pa			Pt ₅ U		
	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
731 } 553 }	52,99	0,63765	0,63814	52,90	0,63614	0,63602
800	56,23	0,69102	0,69222	56,16	0,68980	0,68992
882 } 660 }	61,96	0,77902	0,77875	61,73	0,77568	0,77616
751 } 555 }	64,15	0,80990	0,81120	64,03	0,80825	0,80850
662	64,96	0,82085	0,82166	64,82	0,81888	0,81928
840	-----	-----	-----	68,19	0,86198	0,86392
841	-----	-----	-----	71,04	0,89445	0,89474
842	-----	-----	-----	72,08	0,90533	0,90552
664	-----	-----	-----	76,81	0,94794	0,94864
931	-----	-----	-----	81,91	0,98020	0,98098

Tabelle 6a: Indizierung von Pt₅Th und Pt₅Pu (Pt₅Sm-Typ) (CuK_α-Strahlung)

hkl	Pt ₅ Th			Pt ₅ Pu		
	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$
200	16,82	0,08377	0,08263	16,94	0,08494	0,08418
220	-----	-----	-----	19,87	0,11548	0,11288
0012	20,36	0,12101	0,12094	20,44	0,12198	0,12178
153	26,90	0,20477	0,20541	27,05	0,20683	0,20806
330	30,06	0,25086	0,24971	30,33	0,25500	0,25398
162	32,08	0,28208	0,27917	32,33	0,28596	0,28277
401	35,36	0,33489	0,33136	-----	-----	-----
420	-----	-----	-----	-----	-----	-----
424	37,56	0,37160	0,37231	37,90	0,37740	0,37894
082	42,45	0,45550	0,45697	42,77	0,46114	0,46266
511	46,25	0,52188	0,52437	-----	-----	-----

Tabelle 6b: Indizierung von Pt_5Am und Pt_5Cm (Pt_5Sm -Typ) (CuK_α -Strahlung)

hkl	Pt_5Am			Pt_5Cm		
	$\vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$	$\vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$
200	16,91	0,08457	0,08403	16,90	0,08451	0,08377
220	19,69	0,11354	0,11280	19,33	0,10957	0,11235
0012	20,50	0,12260	0,12256	20,53	0,12299	0,12295
153	27,14	0,20809	0,20847	27,07	0,20710	0,20772
330	30,28	0,25429	0,25380	30,30	0,25455	0,25278
162	32,32	0,28591	0,28427	32,25	0,28474	0,28226
401	35,73	0,34108	0,33809	35,61	0,33903	0,33561
420	37,07	0,36334	0,36610	36,88	0,36017	0,36342
424	38,01	0,37929	0,37976	37,85	0,37650	0,37708
082	42,96	0,46451	0,46524	42,76	0,46094	0,46194
511	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabelle 7: Indizierung von Pt_5Np (Pt_5Tm -Typ) (CuK_α -Strahlung)

hkl	Pt_5Np (Pt_5Tm -Typ)		
	$\vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{gef.}$	$\sin^2 \vartheta_{ber.}$
107	14,28	0,06081	0,06046
130	17,04	0,08585	0,08587
221	19,93	0,11624	0,11635
043	20,36	0,12108	0,12107
312	27,10	0,20755	0,20618
330	30,61	0,25929	0,26000
164	32,61	0,29038	0,29081
260	35,91	0,34398	0,34348
404	36,85	0,35973	0,36090
422	38,09	0,38063	0,37992

2.1.1.2. Die Phasen Pt_3Me (Me = Th-Cm)

Analog der Darstellung und Identifizierung der Phasen Pt_5Me (Me = Th-Cm) konnten die Verbindungen Pt_3Me (Me = Pa-Pu) isoliert und die entsprechenden Strukturtypen durch Vergleich mit den bekannten Strukturtypen von AB_3 -Verbindungen bestimmt werden. Während die Darstellung der Verbindungen Pt_3Pa , Pt_3U , Pt_3Np und Pt_3Pu einwandfrei gelang, konnte trotz zahlreicher Versuche bei Temperaturen von 1200-1600°C die Phase Pt_3Th nicht dargestellt werden. Bei allen Versuchen resultierten Gemische aus Pt_5Th und ThO_2 ; das gleiche Resultat ergab sich bei Versuchen zur Darstellung von Pt_4Th . Als Grund für das Ausbleiben der gekoppelten Reduktion zu Pt_3Th bzw. Pt_4Th muß man die relativ hohe Bildungsenthalpie von ThO_2 ($\Delta H_{298}^{\circ} < ThO_2 > = -293$ kcal/Mol (111)) annehmen. Versuche zur Darstellung bei 1200-1400°C von Pt_3Am und Pt_3Cm mit den entsprechenden Ansätzen $Pt:AmO_2$ (CmO_2) = 3:1 lieferten nicht die erwarteten Phasen, sondern Gemische aus Pt_2Am und Pt_5Am bzw. Pt_2Cm und Pt_5Cm . Aus einem genauen Studium der Reaktionsbedingungen ist zu folgern, daß die Phasen " Pt_3Am " und " Pt_3Cm " keine inkongruent schmelzenden Verbindungen sein können, die nur bei tieferen Temperaturen beständig sind und bei höheren Temperaturen unter Bildung von zwei neuen Phasen zerfallen. Daher ist anzunehmen daß in den Systemen Pt-Am und Pt-Cm analog wie bei den Systemen Pt-La bis Pt-Gd keine AB_3 -Phasen existent sind. Die Gitterparameter von Pt_3U (Cd_3Mg -Typ) und Pt_3Np (Ni_3Ti -Typ) wurden aus Goniometerdiagrammen unter NaCl-Eichung nach den in (112-114) angegebenen Indizierungen, von Pt_3Pu aus Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt. Die Gitterkonstanten von Pt_3Pa (isotyp mit Pt_3U) konnten wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an Pa_2O_5 ebenfalls nur aus Debye-Scherrer-Aufnahmen ermittelt werden. Tabelle 8 zeigt eine Zusammenstellung der durch gekoppelte Reduktion dargestellten Pt_3Me -Phasen.

Tabelle 8: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt_3Me der Actiniden (Me = Pa-Pu)

Verbindung	Reduktionstemperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁺		V_{Mol} [\AA^3]
			a	c	
Pt_3Pa ⁺)	1250	Cd_3Mg (hex.)	5,704	4,957	139,7
Pt_3U	1200	Cd_3Mg (hex.)	5,753	4,898	140,4

Tabelle 8: Fortsetzung

Verbindung	Reduktionstemperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁺		V _{Mol} [Å ³]
			a	c	
Pt ₃ Np ⁺)	1300	Ni ₃ Ti (hex.)	5,822	9,575	281,1
Pt ₃ Pu	1200	Cu ₃ Au	4,105 ⁺⁺⁺⁾		69,2

+)) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) ± 0,010 Å

+++)) ± 0,003 Å

Tabellen 9 und 10 enthalten die gefundenen und berechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte für die mit dem hexagonalen Cd₃Mg isotypen Phasen Pt₃Pa und Pt₃U bzw. für Pt₃Np (hexagonaler Ni₃Ti-Typ) (115) und Pt₃Pu (geordneter Cu₃Au-Typ).

Tabelle 9: Indizierung von Pt₃Pa und Pt₃U (Cd₃Mg-Typ) (CuK_α-Strahlung)

hkl	Pt ₃ Pa			Pt ₃ U		
	ϑ _{gef.}	$\sin^2 \vartheta$ _{gef.}	$\sin^2 \vartheta$ _{ber.}	ϑ _{gef.}	$\sin^2 \vartheta$ _{gef.}	$\sin^2 \vartheta$ _{ber.}
200	18,11	0,09662	0,09740	18,04	0,09586	0,09575
002	18,25	0,09807	0,09807	18,35	0,09910	0,09909
201	20,48	0,12242	0,12158	20,32	0,12056	0,12052
211	26,17	0,19451	0,19463	26,02	0,19240	0,19234
202	-----	-----	-----	26,19	0,19483	0,19484
220	-----	-----	-----	32,39	0,28689	0,28726
203	34,09	0,31415	0,31453	34,37	0,31865	0,31870
400	38,56	0,38854	0,38895	38,26	0,38346	0,38301
222	-----	-----	-----	38,40	0,38581	0,38634
004	-----	-----	-----	39,02	0,39647	0,39635
401	40,05	0,41403	0,41309	39,66	0,40741	0,40778
204	-----	-----	-----	44,53	0,49180	0,49210
403	51,11	0,60583	0,60624	51,25	0,60820	0,60796

Tabelle 10: Indizierung von Pt_3Np (Ni_3Ti -Typ) und Pt_3Pu (Cu_3Au -Typ)
(CuK_{α} -Strahlung)

Pt_3Np (Ni_3Ti -Typ)				Pt_3Pu (Cu_3Au -Typ)			
hkl	ϑ gef.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	hkl	ϑ gef.	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.
103	16,64	0,08199	0,08171	111	19,05	0,10653	0,10575
200	17,85	0,09399	0,09352	200	22,11	0,14166	0,14100
201	18,48	0,10049	0,10000	220	32,09	0,28380	0,28160
004	18,85	0,10435	0,10370	300 } 221 }	34,27	0,31708	0,31680
202	20,26	0,11996	0,11944	311	38,51	0,38769	0,38720
203	22,96	0,15221	0,15185	222	40,60	0,42351	0,42240
204	26,37	0,19731	0,19722	400	48,68	0,56404	0,56320
205	30,37	0,25567	0,25555	331	54,91	0,66953	0,66880
220	31,95	0,28003	0,28008	420	57,07	0,70448	0,70400
206	34,85	0,32661	0,32631	332	61,82	0,77699	0,77440
401	38,04	0,37977	0,37991	442	66,83	0,84519	0,84480
224	38,28	0,38377	0,38361	510 } 431 }	73,59	0,92018	0,91520
402	39,20	0,39941	0,39932				
207	39,85	0,41060	0,41043	511 } 333 }	77,14	0,95046	0,95040
008	40,05	0,41410	0,41413				

Die Gitterstrukturen von Cu_3Au und Cd_3Mg sind in Abbildung 8 bzw. 9 dargestellt. Abbildungen 10 und 11 (siehe Kap. 2.1.1.3.) zeigen die Goniometeraufnahmen der Verbindungen Pt_3Np und Pt_3U .

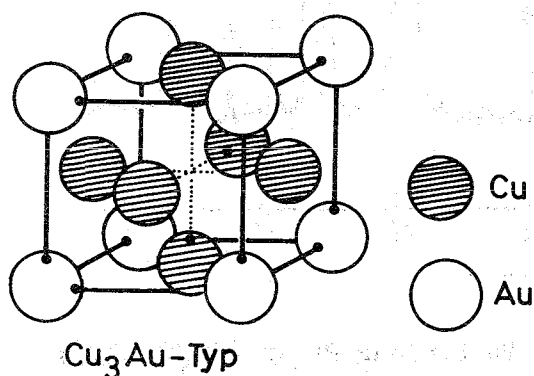
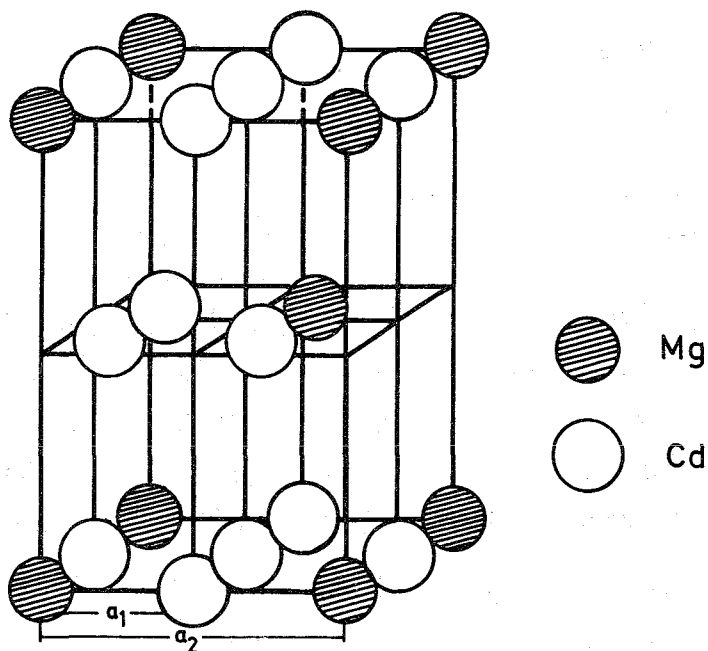


Abbildung 8:

Kristallstruktur des kubischen Cu_3Au -Typs (geordnet) (nach (116))



Cd₃Mg-Typ

Abbildung 9:

Kristallstruktur des hexagonalen Cd₃Mg-Typs (nach (117))

a_1 } Gitterkonstanten der ungeordneten Phase
 a_2 } Gitterkonstanten der geordneten Phase

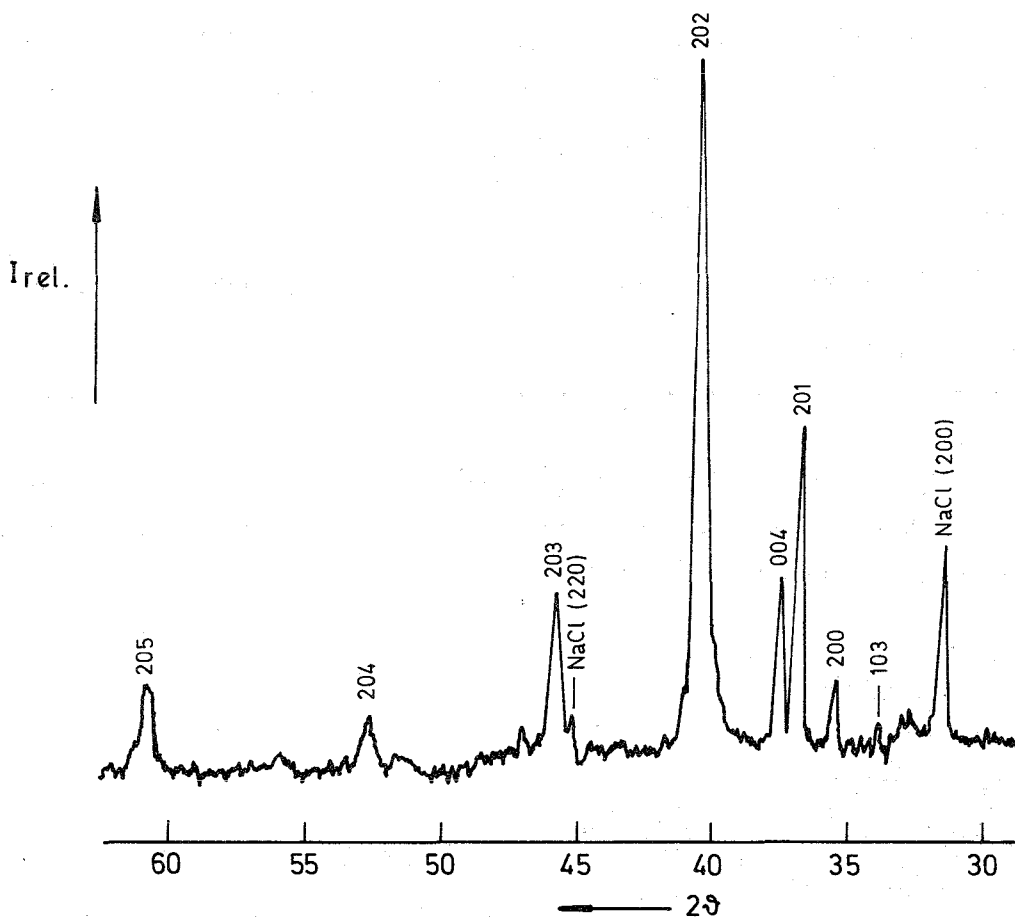


Abbildung 10: Goniometeraufnahme der Verbindung Pt₃Np (Ni₃Ti-Typ); Impulsbereich: $1 \cdot 10^4$ ipm

Tabelle 11 zeigt eine Klassifizierung geordneter AB_3 -Strukturtypen mit deren Identitätsperioden.

Tabelle 11: Klassifizierung geordneter AB_3 -Strukturtypen (nach (118))

Strukturtyp	Schichtfolge	Symmetrie
Cd_3Mg	ABAB	hexagonal
Cu_3Au	ABCABC	kubisch
Al_3Pu	ABCACB	hexagonal
Ni_3Ti	ABAC	hexagonal
Cu_3Ti	ABAB	orthorhombisch
Al_3Ti	ACEDFB	tetragonal

2.1.1.3. Die Stöchiometrie der Phasen Pt_5U und Pt_3U

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse im System Pt-U für den Bereich 75,0-86,6 Atom-% Platin wurden Gemische mit den Atomverhältnissen $Pt:U_2 = 3,0:1$ bis $6,5:1$ bei $1200^\circ C$ ca. 40 Stunden im Wasserstoffstrom getempert.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels Goniometeraufnahmen, wobei sich in dem betrachteten Bereich von 75,0-86,6 Atom-% Platin für die beiden existierenden Phasen innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen der Gitterparameter bemerkbar machen (Tab. 12). Oberhalb des Atomverhältnis $Pt:U = 5:1$ wird ein Zweiphasengebiet von Pt_5U und Platin gefunden; ein Einbau von Platin in das Pt_5U -Gitter ist somit auszuschließen. Park et al. (101) bestimmten die Löslichkeit von Uran in Platin zu ca. 4 Atom-%; dieser platinreiche Mischkristall wird dabei als δ -Phase bezeichnet. Im Bereich von 83,3-96,4 Atom-% Platin wird von ihnen ein Zweiphasengebiet von Pt_5U neben der δ -Phase aufgefunden. Da keine Gitterkonstante für Pt_5U angegeben

ist, kann das Vorliegen einer stöchiometrischen Zusammensetzung der von Park et al. (101) in direkter Synthese dargestellten Verbindung Pt_5U nicht überprüft werden. Im Bereich zwischen 75,0 und 83,3 Atom-% Platin besteht ein Zweiphasengebiet von Pt_3U und Pt_5U . Nach Vergleich der Gitterkonstanten mit denen der reinen Verbindungen ist eine Löslichkeit von Pt_3U in Pt_5U und umgekehrt auszuschließen. Abbildungen 11, 12 und 13 zeigen die Goniometeraufnahmen für Proben mit den Atomverhältnissen $Pt:U = 3,0:1$, $4,0:1$ und $5,0:1$ entsprechend 75,0-, 80,0- und 83,3 Atom-% Platin. In Abbildung 14 sind die Phasenverhältnisse im untersuchten Bereich dargestellt.

Tabelle 12: Gitterkonstanten von Pt_5U und Pt_3U im Bereich 75,0-86,6 Atom-% Platin (Atomverhältnisse $Pt:U = 3,0:1$ bis $6,5:1$)

Atomverhältnis $Pt:U$ in der Ausgangsmischung von $Pt:UO_2$	Gitterkonstanten [\AA]		im Röntgen- diagramm auf- tretende Phasen
	a (Pt_5U) ⁺	bzw. a und c (Pt_3U) ⁺⁺	
6,5 :1	7,417		$Pt_5U + Pt$
6,25:1	7,416		$Pt_5U + Pt$
6,0 :1	7,419		$Pt_5U + Pt$
5,75:1	7,415		$Pt_5U + Pt$
5,5 :1	7,414		$Pt_5U + Pt$
5,4 :1	7,415		$Pt_5U + Pt$
5,3 :1	7,417		$Pt_5U + Pt$
5,2 :1	7,413		$Pt_5U + Pt$
5,1 :1	7,417		$Pt_5U + Pt$
5,0 :1	7,417		Pt_5U
4,9 :1	7,418		$Pt_5U + Pt_3U$
4,85:1	7,413		$Pt_5U + Pt_3U$
4,8 :1	7,417		$Pt_5U + Pt_3U$
4,7 :1	7,417		$Pt_5U + Pt_3U$
4,6 :1	7,414		$Pt_5U + Pt_3U$
4,5 :1	7,417		$Pt_5U + Pt_3U$
4,4 :1	keine genaue Auswertung möglich		$Pt_5U + Pt_3U$
4,25:1	"		$Pt_5U + Pt_3U$
4,0 :1	"		$Pt_5U + Pt_3U$

Tabelle 12: Fortsetzung

Atomverhältnis Pt:U in der Ausgangsmischung von Pt:UO ₂	Gitterkonstanten [Å]		im Röntgen- diagramm auf- tretende Phasen
	a (Pt ₅ U) ⁺)	bzw. a und c (Pt ₃ U) ⁺⁺)	
3,75:1	keine genaue Auswertung möglich		Pt ₅ U + Pt ₃ U
3,5 :1	"		Pt ₅ U + Pt ₃ U
3,25:1	a = 5,753	c = 4,895	Pt ₅ U + Pt ₃ U
3,0 :1	a = 5,753	c = 4,898	Pt ₃ U

+) ± 0,003 Å

++) ± 0,010 Å

Abbildungen 11, 12 und 13 siehe Seite 22.

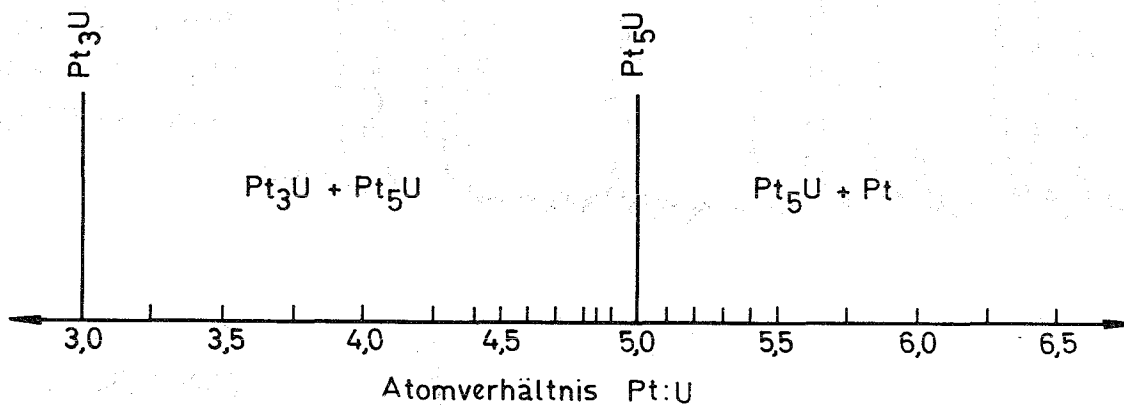


Abbildung 14: Phasenverhältnisse im System Pt-U für den Bereich
75,0-86,6 Atom-% Platin (Atomverhältnisse Pt:U = 3,0:1
bis 6,5:1) bei 1200°C

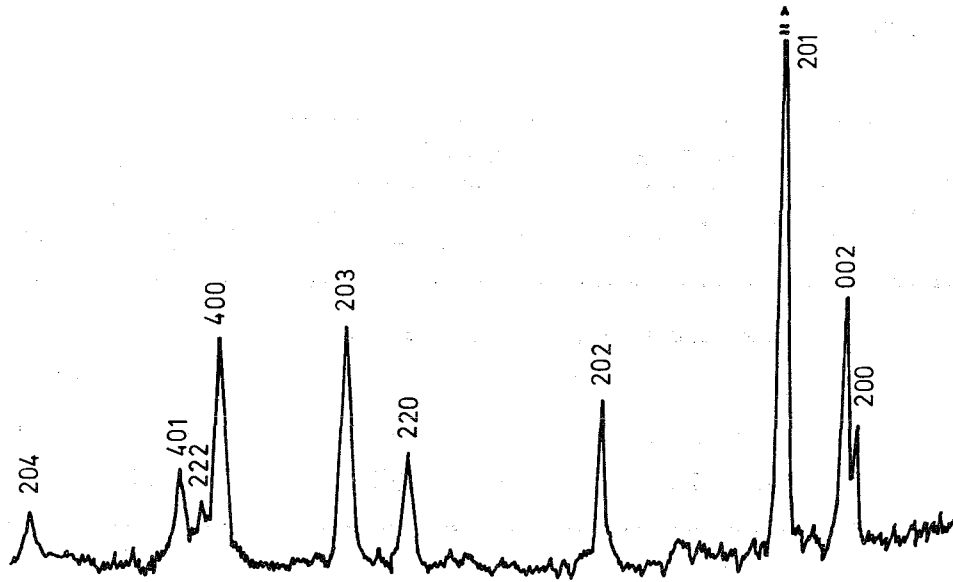


Abbildung 11:
Goniometeraufnahme der Phase Pt₃U (75 Atom-% Pt) (Cd₃Mg-Typ); Impulsbereich: 1·10⁴ ipm

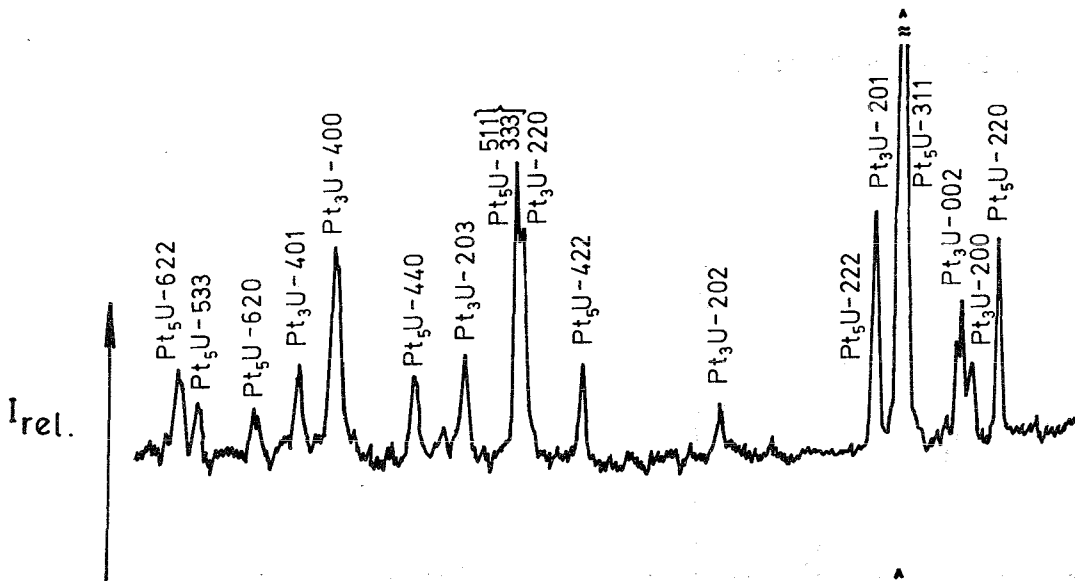


Abbildung 12:
Goniometeraufnahme einer Probe bei 80,0 Atom-% Pt (Gemisch der Phasen Pt₃U und Pt₅U); Impulsbereich: 1·10⁴ ipm

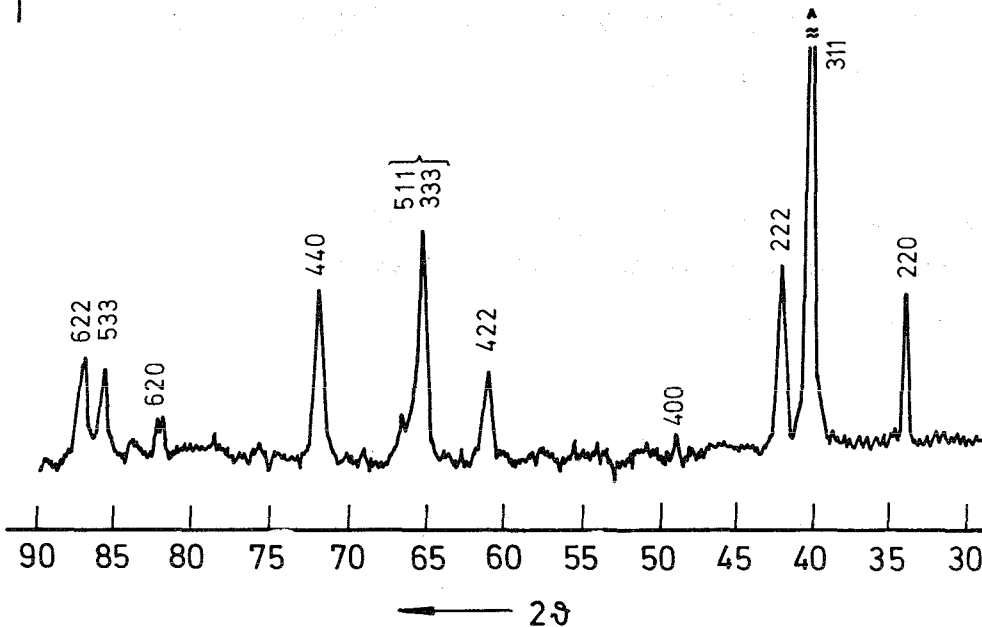


Abbildung 13:
Goniometeraufnahme der Phase Pt₅U (83,3 Atom-% Pt) (Ni₅U-Typ); Impulsbereich: 1·10⁴ ipm

2.1.1.4. Die Phasen Pt_2Me (Me = Th-Cm)

Versuche zur Darstellung der Verbindungen Pt_2Th , Pt_2U und Pt_2Np lieferten nicht die erwarteten Verbindungen. Bei Ausgangsgemischen $Pt:ThO_2 = 2:1$ besteht das Reduktionsprodukt aus Pt_5Th und ThO_2 , während bei Ansätzen $Pt:UO_2(NpO_2) = 2:1$ dreiphasige Gemische aus Pt_3U , Pt_5U und UO_2 bzw. Pt_3Np , Pt_5Np und NpO_2 erhalten wurden, wobei die Phasen Pt_5U bzw. Pt_5Np in geringer Konzentration vorliegen. Diese Versuche wurden bei Temperaturen von $1300-1550^\circ C$ und 80-stündigen Reduktionszeiten durchgeführt. Anhand dieser Beobachtungen kann gezeigt werden, daß die Bildung intermetallischer Phasen durch gekoppelte Reduktion aus einem edelmetallreichen Mischkristall über eine Reihe von Zwischenphasen läuft. Während die formalen Reaktionen $Pt_5U + UO_2 \rightarrow Pt_3U$ bzw. $Pt_5Np + NpO_2 \rightarrow Pt_3Np$ noch ablaufen, sind die entsprechenden formalen Reaktionen $Pt_3U + UO_2 \rightarrow Pt_2U$ bzw. $Pt_3Np + NpO_2 \rightarrow Pt_2Np$ bei den angegebenen Temperaturen während der üblichen Versuchsdauer nicht mehr möglich. Bei relativ kurz gewählten Versuchszeiten (ca. 20 Stunden) zur Darstellung von Pt_3U , Pt_3Np und Pt_3Pu konnten in den Reaktionsprodukten diese Phasen im Gemisch mit den Verbindungen Pt_5U , Pt_5Np bzw. Pt_5U bestimmt werden. Dagegen konnten aus den Ausgangsgemischen $Pt:PuO_2(AmO_2, CmO_2) = 2:1$ bei Versuchszeiten von ca. 40 Stunden und Reduktionstemperaturen von $1400^\circ C$ die mit Cu_2Mg isotypen Phasen Pt_2Pu , Pt_2Am und Pt_2Cm in reiner Form erhalten werden. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Bildungsenthalpie der Phasen Pt_2Pu , Pt_2Am und Pt_2Cm größer sein muß als die der entsprechenden AB_2 -Phasen von Thorium, Uran und Neptunium. Außerdem wird die Bildung von Pt_2Am und Pt_2Cm besonders leicht verlaufen, da in diesen Systemen keine AB_3 -Phasen bestehen. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die dargestellten Phasen Pt_2Me (Me = Pu-Cm), in Tabelle 14 sind die aus Filmaufnahmen ermittelten und die nach (119) berechneten $\sin^2 \psi$ -Werte für diese Phasen zusammengestellt. Abbildung 15 zeigt die mit dem Ni_5U -Typ eng verwandte Cu_2Mg -Struktur.

Tabelle 13: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt_2Me der Actiniden (Me = Pu-Cm)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}C$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ++)		V_{Mol} [\AA^3]
			a		
Pt_2Pu	1400	Cu_2Mg	7,633		444,7
$Pt_2Am^{+)}$	1400	Cu_2Mg	7,615		441,6
$Pt_2Cm^{+)}$	1400	Cu_2Mg	7,625		443,3

+) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben

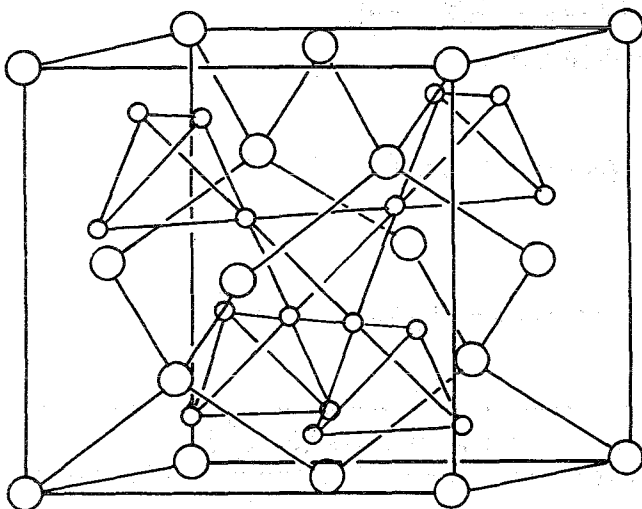
++) $\pm 0,003 \text{\AA}$

Tabelle 14: Indizierung von Pt_2Pu , Pt_2Am und Pt_2Cm (Cu_2Mg -Typ) (CuK_2 -Strahlung)

hkl	Pt_2Pu			Pt_2Am			Pt_2Cm		
	ϑ gef.	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	ϑ gef.	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.	ϑ gef.	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
220	16,64	0,08201	0,08160	-----	-----	-----	16,69	0,08248	0,08177
310	18,64	0,10216	0,10200	-----	-----	-----	-----	-----	-----
311	19,61	0,11264	0,11220	19,68	0,11341	0,11276	19,67	0,11330	0,11243
222	20,52	0,12287	0,12216	----	-----	-----	20,54	0,12310	0,12265
422	29,66	0,24488	0,24432	29,79	0,24533	0,24602	-----	-----	-----
$\left. \begin{matrix} 511 \\ 333 \end{matrix} \right\}$	31,65	0,27534	0,27486	31,79	0,27752	0,27677	31,73	0,27659	0,27597
440	34,84	0,32636	0,32576	35,00	0,32899	0,32803	34,90	0,32735	0,32708
$\left. \begin{matrix} 530 \\ 433 \end{matrix} \right\}$	38,06	0,34649	0,34612	-----	-----	-----	-----	-----	-----
620	39,68	0,40768	0,40720	39,80	0,40974	0,41003	39,68	0,40768	0,40885
533	41,46	0,43801	0,43817	41,61	0,44097	0,44078	41,57	0,44028	0,43951
622	42,04	0,44844	0,44792	42,19	0,45104	0,45104	42,17	0,45080	0,44975
642	49,04	0,57028	0,57008	49,24	0,57373	0,57404	49,28	0,57443	0,57239
$\left. \begin{matrix} 731 \\ 553 \end{matrix} \right\}$	50,81	0,60071	0,60062	51,05	0,60481	0,60381	50,96	0,60328	0,60207
800	53,84	0,65184	0,65152	54,09	0,65601	0,65498	-----	-----	-----
$\left. \begin{matrix} 822 \\ 660 \end{matrix} \right\}$	58,89	0,73304	0,73296	59,17	0,73725	0,73685	59,01	0,73490	0,73473

Tabelle 14: Fortsetzung

hkl	Pt ₂ Pu			Pt ₂ Am			Pt ₂ Cm		
	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	$\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$
751 } 555 }	60,92	0,76378	0,76376	61,19	0,76776	0,76756	61,06	0,76584	0,76534
662	61,60	0,77378	0,77368	61,92	0,77845	0,77779	61,74	0,77586	0,77555
840	64,48	0,81439	0,81440	64,82	0,81899	0,81873	64,60	0,81601	0,81637
664	71,13	0,89541	0,89584	-----	-----	-----	-----	-----	-----
931	74,23	0,92613	0,92605	74,83	0,93153	0,93302	74,51	0,92867	0,92862
844	81,25	0,97686	0,97757	-----	-----	-----	-----	-----	-----



○ Mg
○ Cu
Cu₂Mg-Typ

Abbildung 15:

Kristallstruktur des kubischen
Cu₂Mg-Typs (nach (108))

2.1.2. Palladium-Actiniden-Legierungsphasen

Untersuchungen über Palladium-Actiniden-Legierungsphasen sind bisher nur von den Systemen Pd-Th, Pd-U und Pd-Pu bekannt. Die Abbildungen 16, 17 und 18 zeigen die bisher bekannten Phasendiagramme, in den Tabellen 15, 16 und 17 sind die identifizierten Phasen dieser Systeme aufgeführt.

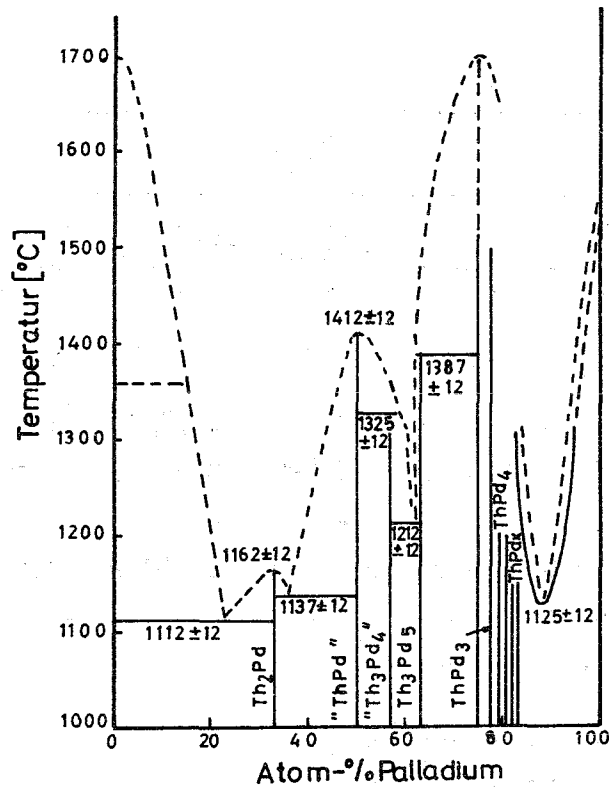


Abbildung 16: Das System Palladium-Thorium (nach (120))

Tabelle 15: Bereits bekannte Phasen im System Pd-Th

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
Th ₂ Pd	tetragonal	Al ₂ Cu	7,308		5,960	(120)
			7,330		5,930	(121)
ThPd	orthorhombisch	FeB	7,249	4,571	5,856	(120,122)
Th ₃ Pd ₄						(120)
Th ₃ Pd ₅	hexagonal	Pt ₅ Th ₃	7,149		3,899	(120,100)
ThPd ₃	hexagonal	Ni ₃ Ti	5,856		9,826	(123)
			5,856		9,792	(124)
ThPd ₄	kubisch	Cu ₃ Au	4,110			(120,125)

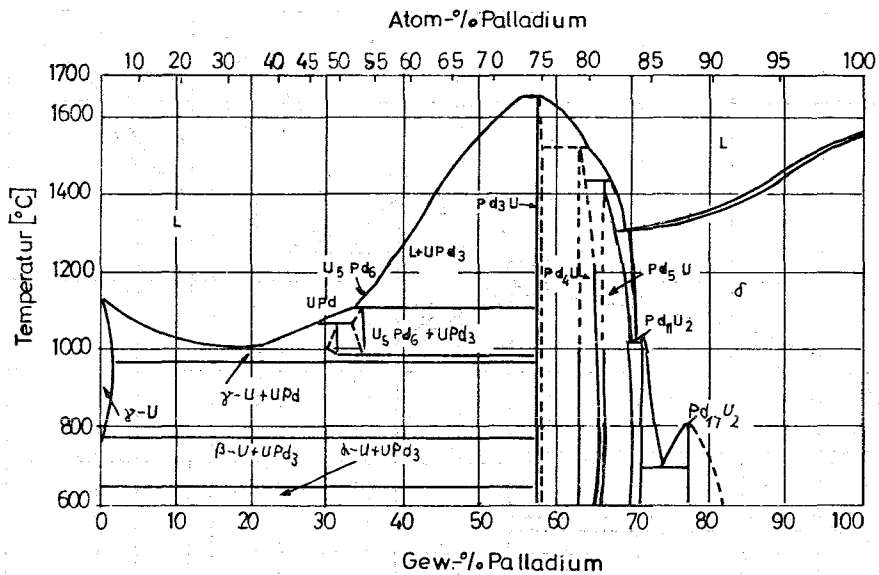


Abbildung 17: Das System Palladium-Uran (nach (126))

Tabelle 16: Bereits bekannte Phasen im System Pd-U

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]		Literatur
			a	c	
UPd					(127)
U ₅ Pd ₆					(127)
UPd ₃	hexagonal	Ni ₃ Tl	5,769	9,641	(104)
UPd ₄	kubisch	Cu ₃ Au	4,063		(128)
UPd ₅	nicht-kubisch				(128)
U ₂ Pd ₁₁	nicht-kubisch				(128)
U ₂ Pd ₁₇	nicht-kubisch				(128)

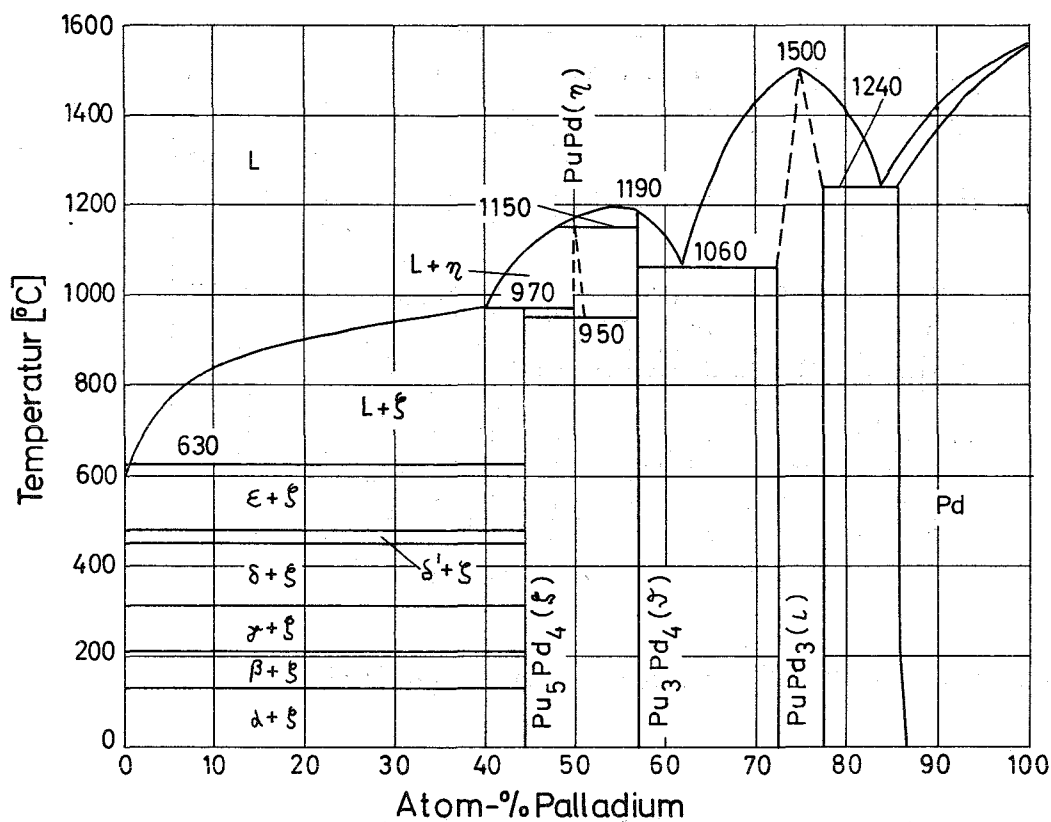


Abbildung 18: Das System Palladium-Plutonium (nach (107))

Tabelle 17: Bereits bekannte Phasen im System Pd-Pu

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA]		Literatur
			a	c	
Pu_5Pd_4					(105,106)
PuPd					(105,106)
Pu_3Pd_4	rhomboedrisch hexagonal		7,916; $\alpha = 114,2^\circ$ 13,304	5,783	(105,106)
PuPd_3	kubisch	Cu_3Au	4,077-4,119		(105,106)

2.1.2.1. Die Phasen Pd₄Me (Me = Th,U) und Pd₅U

Die Reduktion der Ausgangsgemische Pd:ThO₂ (UO₂) = 4:1 gelang bei Reaktionstemperaturen von 1400°C bzw. 1250°C. Der Einfluß der höheren Bildungsenthalpie von ThO₂ gegenüber UO₂ ($\Delta H_{298}^{\circ} < \text{ThO}_2 > = -293$ kcal/Mol; $\Delta H_{298}^{\circ} < \text{UO}_2 > = -259$ kcal/Mol (111)) zur Bildung der isotypen intermetallischen Phasen Pd₄Th bzw. Pd₄U zeigt sich deutlich an den erforderlichen Reduktionstemperaturen. Die Reduktion des Gemisches Pd:UO₂ = 5:1 führt in ca. 40-stündiger Reaktion bei 1200°C zu der Phase Pd₅U, mit unbekannter, jedoch nicht kubischer Struktur (z.B. Ni₅U-Typ). In Tabelle 18 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle 18: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pd₄Me (Me = Th,U) und Pd₅U

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁾	V _{Mol} [Å ³]
			a	
Pd ₄ Th	1400	Cu ₃ Au	4,113	69,6
Pd ₄ U	1250	Cu ₃ Au	4,069	67,4
Pd ₅ U	1200	unbekannt	-----	-----

+) ± 0,003 Å

Beide Verbindungen Pd₄Th und Pd₄U sind geordnete Phasen mit Cu₃Au-Struktur; die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung ist auf die Besetzung des Urangitters durch Palladiumatome oder Leerstellen im Urangitter zurückzuführen.

2.1.2.2. Die Phasen Pd₃Me (Me = Th-Cm)

Während bei den Elementen Neptunium bis Curium die AB₃-Phasen wahrscheinlich die palladiumreichsten Verbindungen darstellen (vergl. Phasendiagramm des Systems Pd-Pu (Abb. 18)) existieren in den Systemen Pd-Th und Pd-U palladiumreichere Phasen als Pd₃Th bzw. Pd₃U (siehe Phasendiagramme der Systeme Pd-Th (Abb. 16) und Pd-U (Abb. 17)). Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die

Bildung der Phasen Pd_3Np , Pd_3Pu , Pd_3Am und Pd_3Cm bereits bei $1300-1350^\circ\text{C}$ in ca. 40 Stunden abläuft, während die Ausgangsgemische $\text{Pd}:\text{ThO}_2(\text{UO}_2) = 3:1$ nicht die Verbindungen Pd_3Th bzw. Pd_3U liefern. Die Reaktionsprodukte bei Versuchstemperaturen von $1300-1600^\circ\text{C}$ und relativ langen Reduktionszeiten (ca. 80 Stunden) sind in beiden Fällen Gemische der Phasen Pd_4Th und ThO_2 bzw. Pd_4U und UO_2 . In Tabelle 19 sind die durch gekoppelte Reduktion dargestellten Pd_3Me (Me = Np-Cm) Phasen mit geordneter Cu_3Au -Struktur aufgeführt.

Tabelle 19: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pd_3Me
(Me = Np-Cm)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁺⁾		V_{Mol} [\AA^3]
			a		
$\text{Pd}_3\text{Np}^+)$	1350	Cu_3Au	4,069		67,4
Pd_3Pu	1350	Cu_3Au	4,095		68,7
$\text{Pd}_3\text{Am}^+)$	1) 1400 (60 Std.)	Cu_3Au	1) 4,138		1) 70,9
	2) 1300 (40 Std.)		2) 4,158		2) 71,9
$\text{Pd}_3\text{Cm}^+)$	1300	Cu_3Au	4,147		71,3

+) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) $\pm 0,003 \text{\AA}$

Ein bei 1400°C in ca. 60 Stunden durchgeführter Versuch zur Darstellung von Pd_3Am kann auf Grund der kleineren Gitterkonstanten auf eine Verdampfung von Am-Metall hindeuten. In Abbildung 19 sind die Gitterkonstanten der Phasen Pd_3Me (Me = Np-Cm) dargestellt; zum Vergleich sind die Metallradien der Actiniden in Abbildung 20 aufgetragen.

Infolge der hohen spezifischen α -Aktivität der Nuklide ^{241}Am und ^{244}Cm (130,131) lassen sich die zeitabhängigen Veränderungen der Gitterkonstanten bequem beobachten und messen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Kapitel 6. beschrieben.

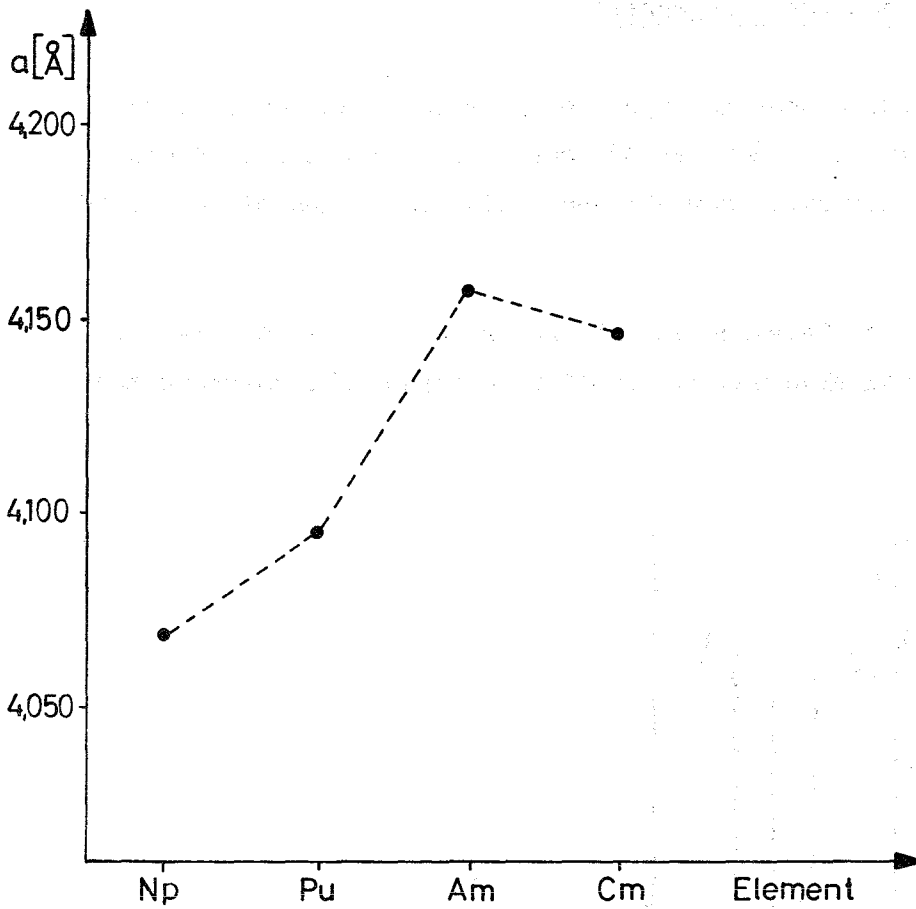


Abbildung 19:

Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen Pd₃Me (Me = Np-Cm)

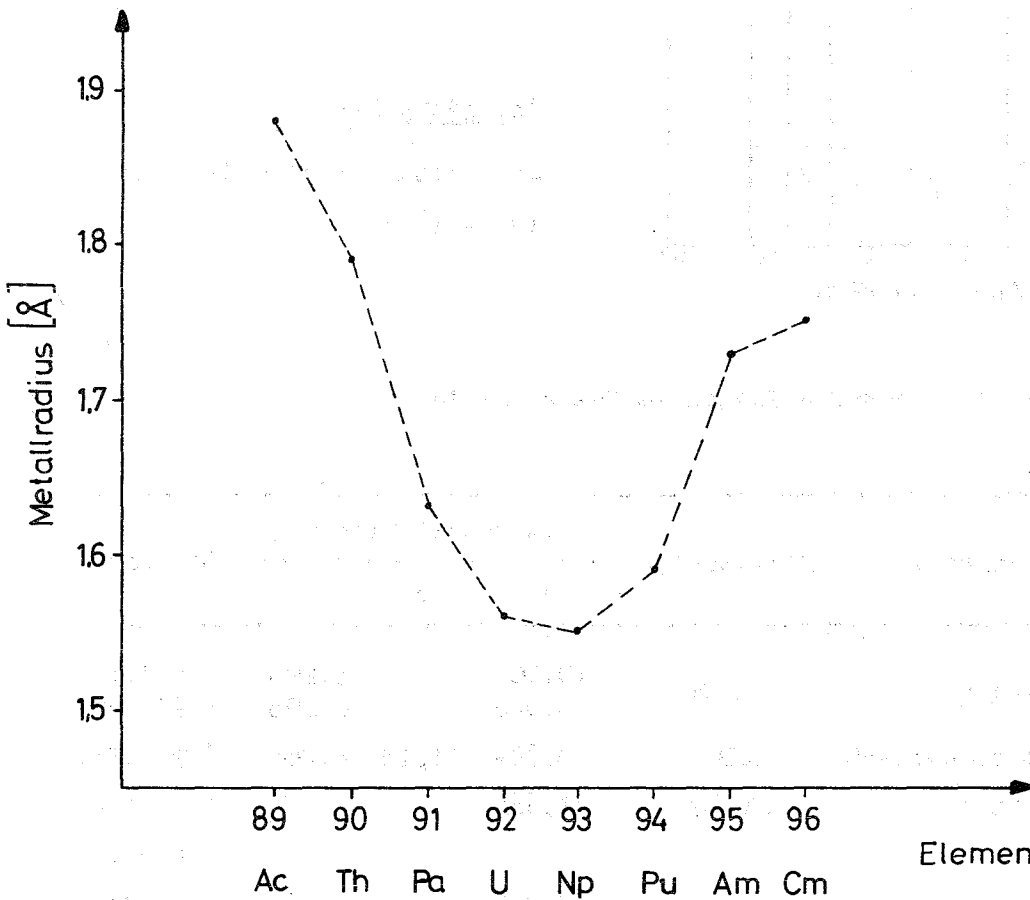


Abbildung 20:

Metallradien der Actiniden Element (nach (129))

2.1.3. Iridium-Actiniden-Legierungsphasen

Die Phasendiagramme sind bisher nur von den Systemen Ir-Th und Ir-U bekannt, während erst einige Phasen des Systems Ir-Pu dargestellt worden sind. Über Iridium-Verbindungen der übrigen Actiniden liegen bisher keine Untersuchungen vor.

Abbildungen 21 und 22 und Tabellen 20, 21 und 22 zeigen die bereits veröffentlichten Phasendiagramme und die isolierten Phasen der untersuchten Systeme.

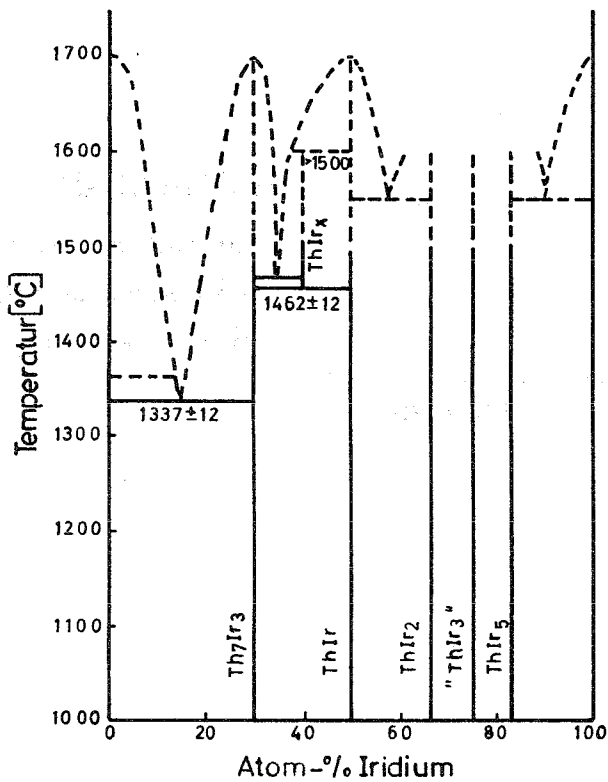


Abbildung 21:

Das System Iridium-Thorium
(nach (97))

Tabelle 20: Bereits bekannte Phasen im System Ir-Th

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
Th ₇ Ir ₃	hexagonal	Th ₇ Fe	10,06		6,290	(132)
			10,076		6,296	(97, 98)
ThIr	orthorhombisch	CrB	3,894	11,13	4,266	(97, 133)
ThIr ₂	kubisch	Cu ₂ Mg	7,661			(97, 134)
ThIr ₃						(97)
ThIr ₅	hexagonal	Cu ₅ Ca	5,335		4,286	(97)
			5,315		4,288	(118)

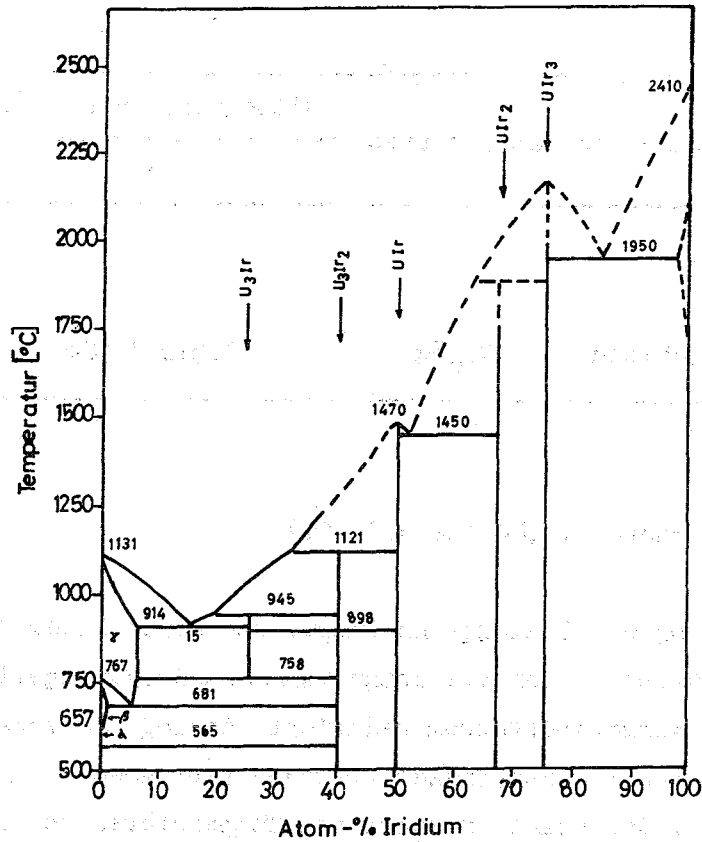


Abbildung 22: Das System Iridium-Uran (nach (135))

Tabelle 21: Bereits bekannte Phasen im System Ir-U

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]		Literatur
			a	b	
U_3Ir					(135)
U_3Ir_2					(135)
UIr					(135)
UIr_2	kubisch	Cu_2Mg	7,4939		(135,104)
UIr_3	kubisch	Cu_3Au	4,023		(135,123)

Tabelle 22: Bereits bekannte Phasen im System Ir-Pu

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]		Literatur
			a		
Pu_5Ir_3					(105,106)
Pu_5Ir_4					(105,106)
PuIr_2	kubisch	Cu_2Mg	7,512-7,528		(105,106)

2.1.3.1. Die Phasen Ir_3Me (Me = Th-Cm)

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse und Darstellung der Verbindungen Ir_3Me (Me = Th-Cm) wurden die entsprechenden Ausgangsgemische ca. 60 Stunden bei 1550°C im Wasserstoffstrom reduziert. Analog den Versuchen zur Darstellung von Rh-Actiniden-Phasen erwiesen sich sowohl längere Spülzeiten (25-40 Stunden) der Reaktionsrohre bei Temperaturen von $150-200^\circ\text{C}$ als auch eine weitgehend von Sauerstoff und Wasserdampf gereinigte Glove-Box-Atmosphäre als erforderlich. Da bei Verwendung von Al_2O_3 -Schiffchen als Tiegelmaterial für diese Reaktionen die Bildung der Phase IrAl als Nebenreaktion eintritt, wurden sämtliche Iridium-Actiniden-Phasen unter Verwendung von Iridium-Tiegeln dargestellt. Tabelle 23 zeigt die experimentellen Ergebnisse der gekoppelten Reduktionen der oben beschriebenen Ausgangsgemische.

Aus den auftretenden Phasenverhältnissen kann geschlossen werden, daß die in den Systemen Ir-Np, Ir-Pu, Ir-Am und Ir-Cm beobachteten AB_2 -Phasen als iridiumreichste Verbindungen gebildet werden. Demgegenüber existieren in den Systemen Ir-Th, Ir-Pa und Ir-U iridiumreichere Verbindungen als die Laves-Phasen. Als Hinweis für ein unterschiedliches Legierungsverhalten der höheren Homologen der Actiniden mit Iridium konnte die Existenz der Verbindung Ir_2Pu angesehen werden, die als iridiumreichste Phase im System Ir-Pu von Kutaitsev et al. (105,106) aufgefunden wurde. Dagegen extrapolierten McHenry et al. (136) aus der Existenz der Phase Ir_3U sowie den bis dahin bekannten Rhodium-Actiniden-Phasen vom Typ AB_3 auf die Existenz der Verbindung " Ir_3Cm " mit Cu_3Au -Struktur. Aus den allgemeinen experimentellen Beobachtungen bei gekoppelten Reduktionen ist zu folgern, daß die Verbindungen

Ir_3Np , Ir_3Pu , Ir_3Am und Ir_3Cm nicht existent sind. Die Phasen Ir_3Pa und Ir_3U besitzen geordnete Cu_3Au -Struktur.

Tabelle 23: Ergebnisse der gekoppelten Reduktionen mit den Ausgangsgemischen $\text{Ir}:\text{Me-Oxid} = 3:1$ (Me = Th-Cm)

Ausgangsgemisch	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	im Röntgenfilm festzustellende Phasen	V_{Mol} [\AA^3]
$\text{Ir}:\text{ThO}_2 = 3:1$	1550	$\text{Ir} + \text{ThO}_2$ (keine Reaktion)	
$\text{Ir}:\text{PaO}_{2,5} = 3:1$	1550	Ir_3Pa^{+} (Cu_3Au -Typ) $a = 4,047 \text{ \AA}^{++}$	66,3
$\text{Ir}:\text{UO}_2 = 3:1$	1550	Ir_3U (Cu_3Au -Typ) $a = 4,037 \text{ \AA}^{++}$	65,8
$\text{Ir}:\text{NpO}_2 = 3:1$	1550	$\text{Ir} + \text{Ir}_2\text{Np}$	
$\text{Ir}:\text{PuO}_2 = 3:1$	1550	$\text{Ir} + \text{Ir}_2\text{Pu}$	
$\text{Ir}:\text{AmO}_2 = 3:1$	1550	$\text{Ir} + \text{Ir}_2\text{Am}$	
$\text{Ir}:\text{CmO}_2 = 3:1$	1550	$\text{Ir} + \text{Ir}_2\text{Cm}$	

+) die Verbindung wird in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) $\pm 0,003 \text{ \AA}$

2.1.3.2. Die Phasen Ir_2Me (Me = Th-Cm)

Entsprechend den im voranstehenden Kapitel beschriebenen Versuchen wurden die Untersuchungen zur Darstellung der Phasen Ir_2Me (Me = Th-Cm) ausgeführt. Die Ausgangsgemische $\text{Ir}:\text{Me-Oxid} = 2:1$ wurden ebenfalls ca. 60 Stunden bei 1550°C im Wasserstoffstrom reduziert. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Abbildung 23 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen Ir_2Me (Me = Th, U-Cm), dabei ergibt sich ein den Metallradien der Actiniden (siehe Abb. 20) entsprechender Verlauf.

Tabelle 24: Ergebnisse der gekoppelten Reduktionen mit den Ausgangsgemischen Ir:Me-Oxid = 2:1 (Me = Th-Cm)

Ausgangsgemisch	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	im Röntgenfilm festzustellende Phasen	V_{Mol} [\AA^3]
Ir:ThO ₂ = 2:1	1550	Ir + ThO ₂ (keine Reaktion)	
Ir:PaO _{2,5} = 2:1	1550	PaO ₂ + Ir ₃ Pa	
Ir:UO ₂ = 2:1	1550	UO ₂ + Ir ₃ U	
Ir:NpO ₂ = 2:1	1550	Ir ₂ Np ⁺ (Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,483 \AA^{++})	419,0
Ir:PuO ₂ = 2:1	1550	Ir ₂ Pu (Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,518 \AA^{++})	424,9
Ir:AmO ₂ = 2:1	1550	Ir ₂ Am ⁺ (Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,550 \AA^{++})	430,3
Ir:CmO ₂ = 2:1	1550	Ir ₂ Cm ⁺ (Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,561 \AA^{++})	432,3

+) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben
 ++) $\pm 0,003 \text{\AA}$

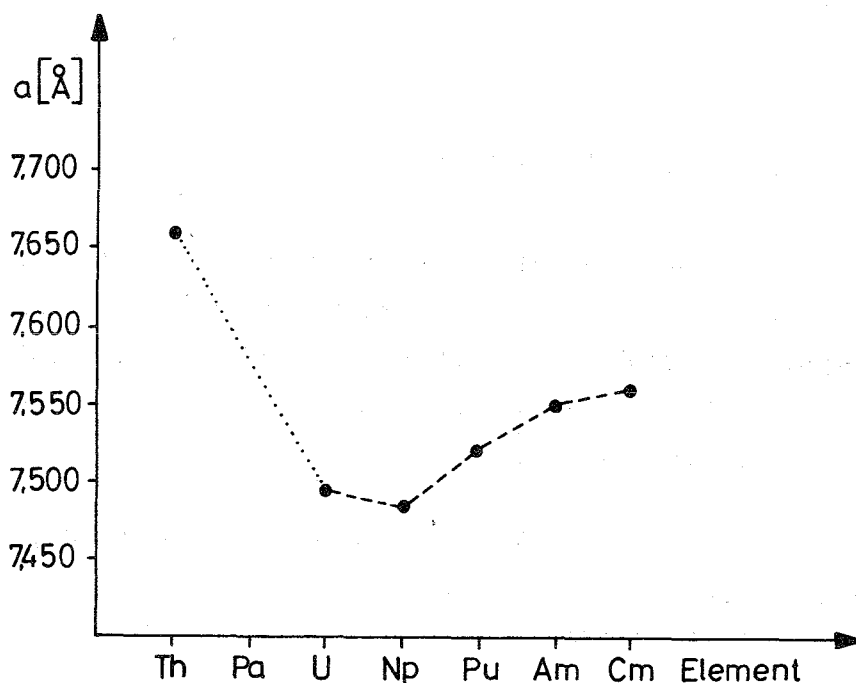


Abbildung 23: Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen Ir₂Me (Me = Th, U-Cm). Die Gitterkonstanten von Ir₂Th (134) und Ir₂U (104) sind Literaturwerte

2.1.4. Rhodium-Actiniden-Legierungsphasen

Bisher sind die Phasendiagramme der Systeme Rh-Th, Rh-U und Rh-Pu bekannt, während über Verbindungen der übrigen Actiniden mit Rhodium noch keine Untersuchungen vorliegen. Aus den in den Abbildungen 24, 25 und 26 dargestellten Phasendiagrammen und in den Tabellen 25, 26 und 27 aufgeführten Phasen wurde auf das Legierungsverhalten der Nachbarelemente geschlossen.

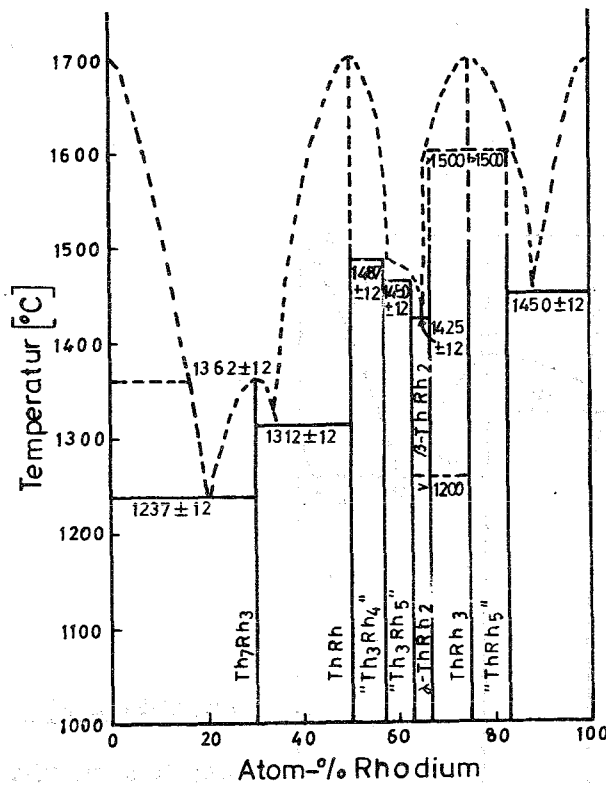


Abbildung 24:

Das System Rhodium-Thorium
(nach (137))

Tabelle 25: Bisher bekannte Phasen im System Rh-Th

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
Th ₇ Rh ₃	hexagonal	Th ₇ Fe ₃	10,028		6,293	(138)
			10,031		6,287	(137, 98)
ThRh	orthorhomb.	CrB	3,866	11,24	4,220	(137, 99)
Th ₃ Rh ₄						(137)
Th ₃ Rh ₅						(137)
α-ThRh ₂ ⁺ β-ThRh ₂ ²⁺⁺	hexagonal	Ni ₂ In	4,629		5,849	(137,133)

Tabelle 25: Fortsetzung

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
ThRh ₃	kubisch	Cu ₃ Au	4,139			(137,123)
ThRh ₅						(137)

- +) Tieftemperatur-Phase
- ++) Hochtemperatur-Phase

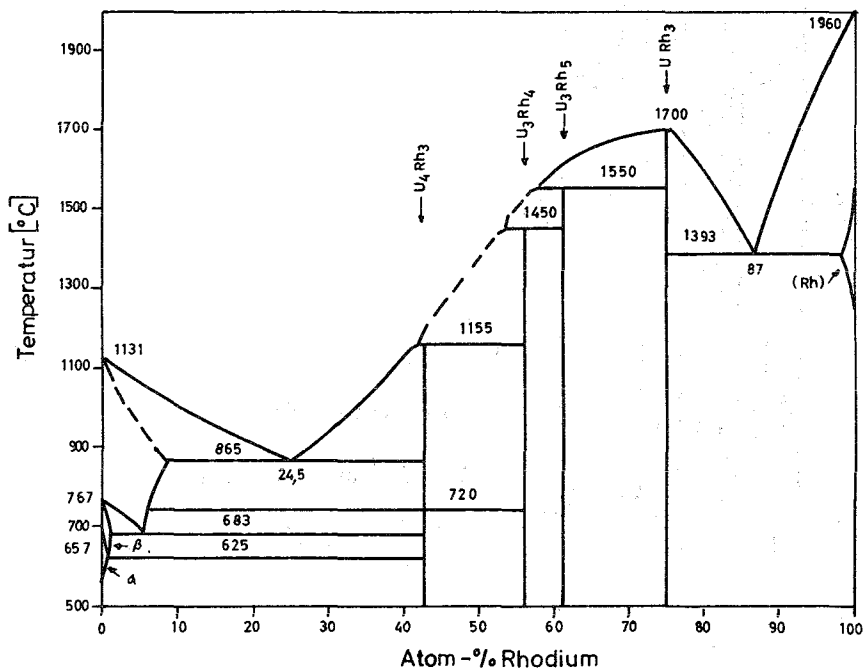


Abbildung 25:
Das System Rhodium-Uran
(nach (139))

Tabelle 26: Bisher bekannte Phasen im System Rh-U

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]			Literatur
			a	b	c	
U ₄ Rh ₃						(139)
U ₃ Rh ₄						(139)
U ₃ Rh ₅						(139)
URh ₃	kubisch	Cu ₃ Au	3,991			(139,123)

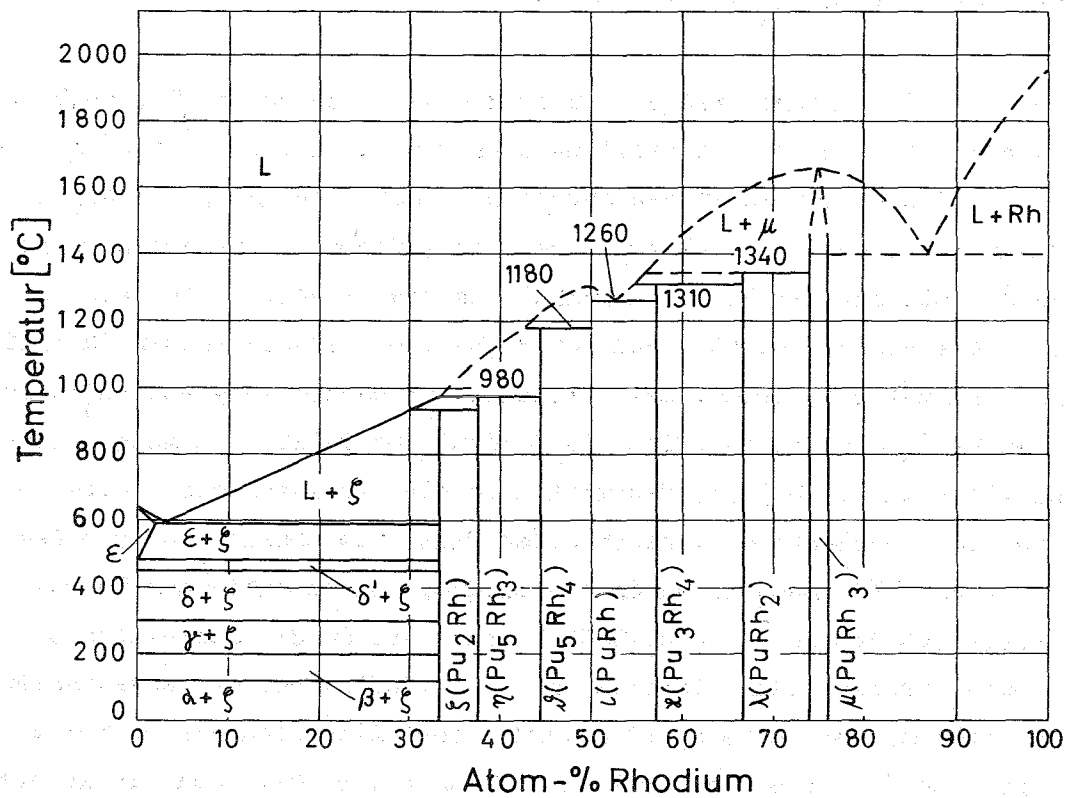


Abbildung 26: Das System Rhodium-Plutonium (nach (107))

Tabelle 27: Bisher bekannte Phasen im System Rh-Pu

Verbindung	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å]		Literatur
			a		
Pu ₂ Rh					(105,106)
Pu ₅ Rh ₃					(105,106)
Pu ₅ Rh ₄					(105,106)
PuRh					(105,106)
Pu ₃ Rh ₄					(105,106)
PuRh ₂	kubisch	Cu ₂ Mg		7,488	(105,106)
PuRh ₃	kubisch	Cu ₃ Au		4,009-4,040	(105,106)

2.1.4.1. Die Phasen Rh_3Me (Me = Th-Cm)

Ausgehend von den Literaturangaben über die Verbindungen Rh_3Th , Rh_3U und Rh_3Pu wurden Versuche zur Darstellung dieser sowie der übrigen noch unbekannteren AB_3 -Phasen der Actiniden ausgeführt. Bei Verwendung von Al_2O_3 -Schiffchen als Tiegelmateriale tritt bei der erforderlichen hohen Temperaturen die Bildung der Verbindung $RhAl$ als Konkurrenzreaktion ein, so daß alle Versuche zur Darstellung von Rh_3Me (Me = Th-Cm)-Phasen in Iridium-Tiegeln durchgeführt wurden. Bei Versuchen zur Darstellung von Rh_3Pu bei $1550^\circ C$ in Al_2O_3 -Schiffchen tritt die Bildung von $PuAlO_3$ (rhomboedrische Perowskitstruktur (140)) als Hauptreaktion ein. Analysen des hierbei erhaltenen $PuAlO_3$ -Präparates ergaben einen Plutonium-Gehalt von 69,6 Gew.-% (ber. 76,2 Gew.-%). Daneben wurde die Bildung von eutektischen Rh-Pu-Mischkristallen mit ca. 87 Atom-% Rh beobachtet. Da der Schmelzpunkt dieser eutektischen Mischkristalle (mit ca. $1400^\circ C$) bei der angewandten Reduktionstemperatur überschritten wurde, verteilte sich die Schmelze durch "Kriechen" über das gesamte Schiffchen sowie Teile Reaktionsrohres. Außer bei Versuchen zur Darstellung von Rh_3Th , bei denen sich Gemische von Rh_3Th und den Ausgangskomponenten ergaben, konnten in allen anderen Fällen einphasige Reduktionsprodukte mit geordneter Cu_3Au -Struktur erhalten werden. Als geeignete Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Rhodium-Actiniden-Phasen erwiesen sich Reduktionstemperaturen von $1550^\circ C$ bei ca. 60 Stunden Reaktionszeit sowie eine der Reduktion vorausgehende intensive Durchspülung der Reaktionsrohre für ca. 25-40 Stunden bei $150-200^\circ C$ Ofentemperatur. Tabelle 28 zeigt die durch gekoppelte Reduktion dargestellten Rh_3Me (Me = Th-Cm) Verbindungen.

Tabelle 28: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Rh_3Me
(Me = Th-Cm)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ C$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁺⁾	
			a	V_{Mol} [\AA^3]
Rh_3Th	1550	Cu_3Au	(Reaktionsprodukt Rh_3Th , ThO_2 , Rh)	
Rh_3Pa^+)	1550	Cu_3Au	4,037	65,8
Rh_3U	1550	Cu_3Au	3,990	63,5

Tabelle 28: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁺⁾		V_{Mol} [\AA^3]
			a		
$\text{Rh}_3\text{Np}^{+)$	1550	Cu_3Au	4,034		65,6
Rh_3Pu	1550	Cu_3Au	4,042		66,0
$\text{Rh}_3\text{Am}^{+)$	1550	Cu_3Au	4,098		68,8
$\text{Rh}_3\text{Cm}^{+)$	1550	Cu_3Au	4,106		69,2

+) die Verbindungen werden in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) $\pm 0,003 \text{\AA}$

In Abbildung 27 sind die Gitterkonstanten der Phasen Rh_3Me (Me = Th-Cm) aufgetragen (die Gitterkonstante von Rh_3Th ist aus der Literatur entnommen), wobei sich ein den Metallradien der Actiniden entsprechender Verlauf ergibt (siehe Abb. 20).

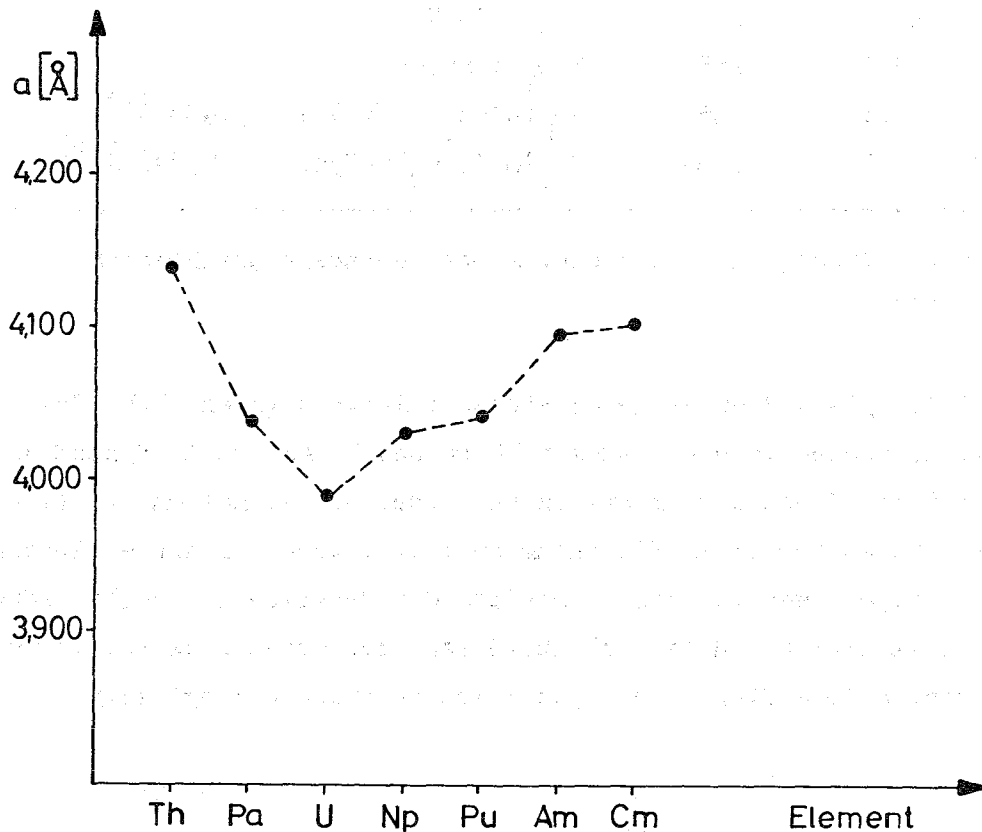


Abbildung 27: Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen Rh_3Me (Me = Th-Cm); der Wert für Rh_3Th (133) ist der Literatur entnommen.

2.1.4.2. Die Phasen Rh_2Me (Me = Th-Am)

Analog den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Ergebnissen wurden die Versuche zur Darstellung der Phasen Rh_2Me (Me = Th-Am) ausgeführt. Dabei wurden die Ausgangsgemische Rh:Me-Oxid = 2:1 ebenfalls ca. 60 Stunden bei $1550^\circ C$ im Wasserstoffstrom getempert; die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 29 beschrieben. Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Menge an CmO_2 konnten keine Versuche zur Darstellung der Phase " Rh_2Cm " ausgeführt werden.

Tabelle 29: Ergebnisse der gekoppelten Reduktion mit den Ausgangsgemischen Rh:Me-Oxid = 2:1 (Me = Th-Am)

Ausgangsgemisch	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ C$]	im Röntgenfilm festzustellende Phasen	$V_{Mol} [A^3]$
Rh:ThO ₂ = 2:1	1550	Rh + ThO ₂ (keine Reaktion)	
Rh:PaO _{2,5} = 2:1	1550	PaO ₂ + Rh ₃ Pa	
Rh:UO ₂ = 2:1	1550	UO ₂ + Rh ₃ U	
Rh:NpO ₂ = 2:1	1550	NpO ₂ + Rh ₃ Np	
Rh:PuO ₂ = 2:1	1550	Rh ₂ Pu(Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,488 Å ⁺⁺)	419,9
Rh:AmO ₂ = 2:1	1550	Rh ₂ Am ⁺ (Cu ₂ Mg-Typ) a = 7,548 Å ⁺⁺)	430,0

+) die Verbindung wird in dieser Arbeit erstmals beschrieben

++) $\pm 0,003 \text{ \AA}$

Während im System Rh-U keine AB₂-Phase existiert (siehe Abb. 25), bilden sich diese Phasen in den Systemen Rh-Pu und Rh-Am. Ob im System Rh-Np die gleiche Erscheinung wie im System Rh-U oder ein Verhalten wie im Fall des nächst höheren homologen Plutonium auftritt, kann aus diesen Ergebnissen nicht gefolgert werden. Das Ausbleiben der Reaktion zu " Rh_2Np " könnte auch auf experimentelle Gründe zurückzuführen oder durch eine relativ niedrige Bildungsenthalpie dieser intermetallischen Phase bedingt sein.

2.2. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktionen der Lanthanidenoxide (Ln = La-Lu) mit Platinmetallen (Pt, Pd)

2.2.1. Versuche zur Darstellung der Phasen Pt₅Ln (Ln = La-Lu)

Die Darstellung der Phasen Pt₅Ln (La-Tm) durch gekoppelte Reduktion der Lanthanidenoxide mit Platin und ihre röntgenographische Untersuchung erfolgte bereits von Bronger (57). Dabei ergaben die röntgenographischen Untersuchungen folgende Ergebnisse: bei den Pt₅Ln-Phasen sind drei verschiedene, als a, b und c bezeichnete Strukturtypen zu unterscheiden. Die Phasen vom a-Typ Pt₅La, Pt₅Ce, Pt₅Pr und Pt₅Nd haben Cu₅Ca-Struktur, Pt₅Sm, Pt₅Eu und Pt₅Gd gehören zum b-Typ, deren Struktur dem Cu₅Ca-Typ verwandt ist. Einkristall-Untersuchungen an Pt₅Sm bewiesen eine orthorhombische Metrik; die Auswertung von Guinierdiagrammen ermöglichte auch die Charakterisierung der übrigen Phasen des b- und c-Typs. Die Möglichkeit zur Bildung eines weiteren Strukturtyps könnte bei Pt₅Tm vorliegen, jedoch konnten die nachfolgenden Phasen Pt₅Yb und Pt₅Lu von Bronger und Lueken (59) nicht dargestellt werden. Beim Vergleich der Volumina der Elementarzellen mit den Biltz'schen Volumeninkrementen (141) ergibt sich, daß die Zellen jeweils 60 Platin- und 12 Lanthaniden-Atome, d.h. 12 Formeleinheiten, enthalten. In Abbildung 28 sind die Gitterkonstanten der Pt₅Ln-Verbindungen dargestellt, Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Volumina der Elementarzellen. Entsprechend der Lanthanidenkontraktion nehmen die Werte von La bis Pr ab. Beim Pt₅Nd wird der a-Typ offensichtlich nur noch unter Verzicht auf eine weitere Volumenkontraktion gebildet. Bedingt durch die Wahl eines neuen Strukturtyps zeigt sich die Lanthanidenkontraktion wieder deutlich bei den Verbindungen Pt₅Sm bis Pt₅Gd. Eine ähnliche Unstetigkeit tritt noch einmal beim Wechsel von b- zum c-Typ und vielleicht auch bei Pt₅Tm auf.

Zur röntgenographischen Identifizierung der Pt₅-Actiniden-Verbindungen wurden sämtliche Pt₅Ln-Phasen durch gekoppelte Reduktion dargestellt, wobei die von Bronger angegebenen Reaktionsbedingungen sowie die für einige Phasen bestimmten Gitterkonstanten bestätigt wurden und in Tabelle 30 zusammengestellt sind. Die Reduktionszeiten betragen in allen Fällen ca. 40 Stunden; zur Reduktion wurden die Ausgangsmischungen Pt:Ln-Oxid = 5:1 eingesetzt.

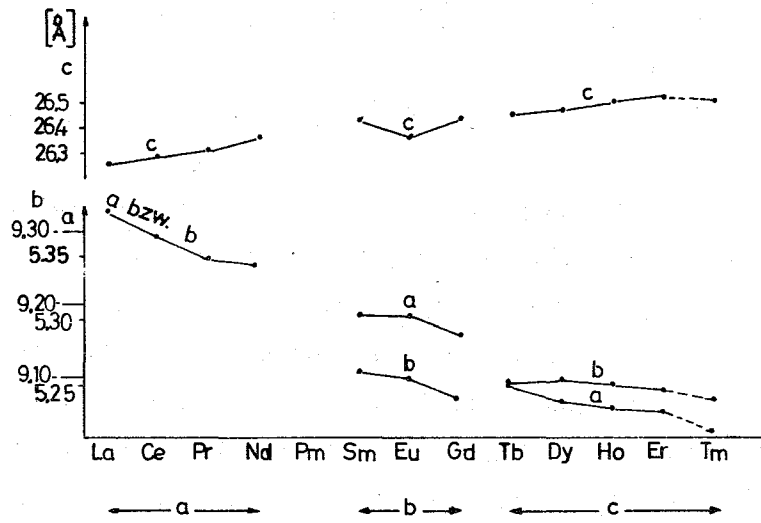


Abbildung 28: Gitterkonstanten der Phasen Pt_5Ln ($Ln = La-Tm$) (nach (57))

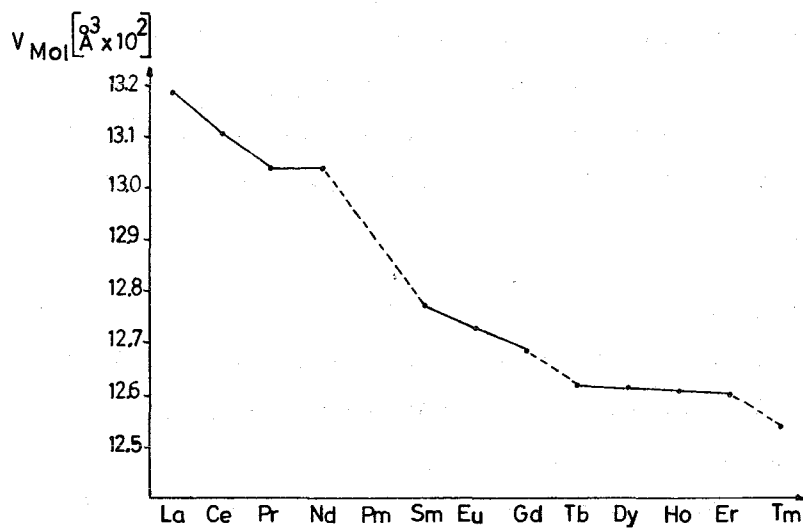


Abbildung 29: Molvolumina der Phasen Pt_5Ln ($Ln = La-Tm$) (nach (57))

Abbildung 30 zeigt die Kristallstruktur des Cu_5Ca -Typs, der eine enge Verwandtschaft zur hexagonalen Laves-Phase vom Typ Zn_2Mg aufweist. Die Strukturen der orthorhombischen Typen Pt_5Sm , Pt_5Tb und Pt_5Tm sind bisher noch nicht bekannt.

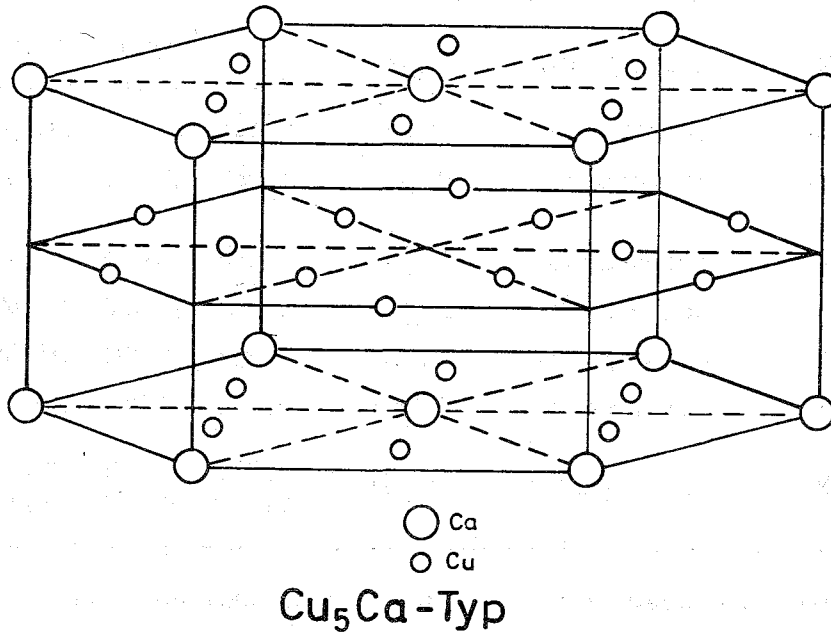


Abbildung 30: Kristallstruktur des hexagonalen Cu_5Ca -Typs (nach (108))

Tabelle 30: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt_5Ln
(Ln = La-Tm)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺			Literatur	
				a	b	c		
Pt_5La	1200	hexagonal	Cu_5Ca	5,386	4,380	d. Arbeit		
				5,385			4,376	(57)
				5,386			4,376	(118)
Pt_5Ce	1200	hexagonal	Cu_5Ca	5,364	4,389	d. Arbeit		
				5,365			4,381	(57)
				5,369			4,385	(118)
Pt_5Pr	1200	hexagonal	Cu_5Ca	5,350	4,388	d. Arbeit		
				5,348			4,385	(57)
				5,353			4,386	(118)
Pt_5Nd	1200	hexagonal	Cu_5Ca	5,349	4,393	d. Arbeit		
				5,344			4,393	(57)
				5,345			4,391	(118)

Tabelle 30: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Symmetrie	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺			Literatur
				a	b	c	
Pt ₅ Sm	1300	orthorhomb.	Pt ₅ Sm	5,316 5,305	9,097 9,110	26,45 26,42	d. Arbeit (57)
Pt ₅ Eu	1300	orthorhomb.	Pt ₅ Sm	5,305	9,100	26,35	(57)
Pt ₅ Gd	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Sm	5,289	9,071	26,43	(57)
Pt ₅ Tb	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Tb	5,248	9,092	26,44	(57)
Pt ₅ Dy	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Tb	5,237	9,098	26,47	(57)
Pt ₅ Ho	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Tb	5,231	9,091	26,49	(57)
Pt ₅ Er	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Tb	5,229	9,085	26,51	(57)
Pt ₅ Tm	1200	orthorhomb.	Pt ₅ Tm	5,209 5,213	9,102 9,071	26,17 26,49	d. Arbeit (57)

⁺) $\pm 0,010 \text{ \AA}$ für die in dieser Arbeit ermittelten Gitterkonstanten

Eigene Versuche zur Darstellung der bisher unbekanntenen Phasen Pt₅Yb und Pt₅Lu durch gekoppelte Reduktion bei Temperaturen von 1200 bis 1400 $^{\circ}\text{C}$ und Reduktionszeiten von 40 bis 80 Stunden lieferten Gemische von Platin und Pt₃Yb bzw. Pt₃Lu. Die röntgenographischen Untersuchungen der zwei-phasigen Reduktionsprodukte zeigten, daß keine Linienverschiebungen gegenüber den reinen Phasen Pt₃Yb bzw. Pt₃Lu (siehe Kap. 2.2.3.) sowie reinem Platin vorliegen. Anzeichen für die Phasen "Pt₅Yb und Pt₅Lu" wurden bei diesen Versuchen nie erhalten, die auf die Existenz dieser beiden Verbindungen hindeuten könnten.

Entsprechend dem Verlauf der Bildungsenthalpien der Lanthanidenoxide (74,142) (Abb. 31), sollte die Darstellung der Phase Pt₅Eu durch gekoppelte Reduktion auf Grund der relativ niedrigen Bildungsenthalpie ($\Delta H_{298}^{\circ} < \text{EuO}_{1,5} > = -197 \text{ kcal/Mol}$) bevorzugt gegenüber den übrigen Pt₅Ln-Phasen verlaufen. Im Falle der Verbindungen Pt₅Sm und Pt₅Eu ist jedoch die Darstellung durch gekoppelte Reduktion entgegen der für die übrigen Pt₅Ln-Phasen erforderlichen Reaktionstemperatur von 1200 $^{\circ}\text{C}$ nicht möglich. Zur Darstellung dieser beiden Phasen sind Reaktionstemperaturen von $\geq 1300^{\circ}\text{C}$ erforderlich, die wahrscheinlich durch eine relativ kleinere

Bildungsenthalpie der intermetallischen Phasen Pt_5Sm bzw. Pt_5Eu bedingt werden.

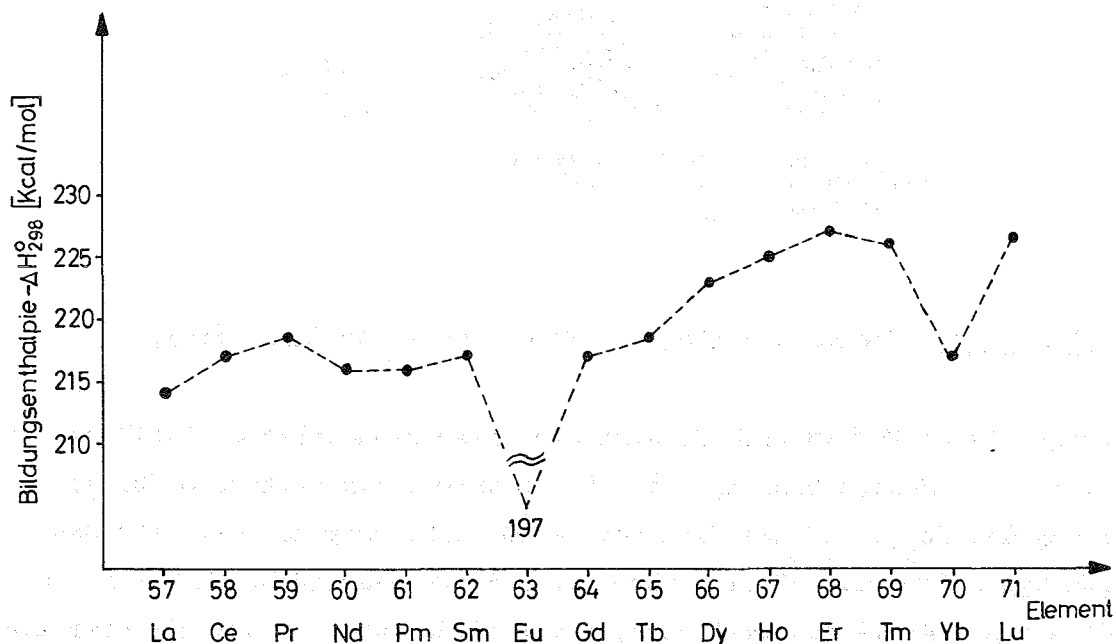


Abbildung 31: Verlauf der Bildungsenthalpien der Lanthanidenoxide $LnO_{1,5}$ (Ln = La-Lu)

In einer bei Abschluß der vorliegenden Arbeit erschienenen Veröffentlichung (143) über das System $Eu-Pt-Eu_2O_3$ wird neben den Phasen Pt_2Eu und Pt_5Eu die Verbindung Pt_7Eu_2 beschrieben. Als Strukturtyp für Pt_7Eu_2 ist einer der Ni_7Ln_2 -Strukturtypen (144-147) wahrscheinlich.

2.2.2. Die Stöchiometrie der Phase Pt_5La

Nach Nowotny (148, siehe auch 149, 150) ist der AB_5 -Typ (Zn_5Ca , Cu_5Ca) eng mit der hexagonalen Laves-Phase vom Zn_2Mg -Typ verwandt, was besonders deutlich wird, wenn man die c-Achse verdoppelt. Das Achsenverhältnis liegt dann für beide Typen bei etwa 1,6, außerdem ist die Zahl der Atome pro Zelle (je 12) für beide Strukturtypen gleich groß. In Abbildung 32 sind die Elementarzellen von Zn_5Ca bzw. die doppelte Elementarzelle von Zn_2Mg einander gegenübergestellt.

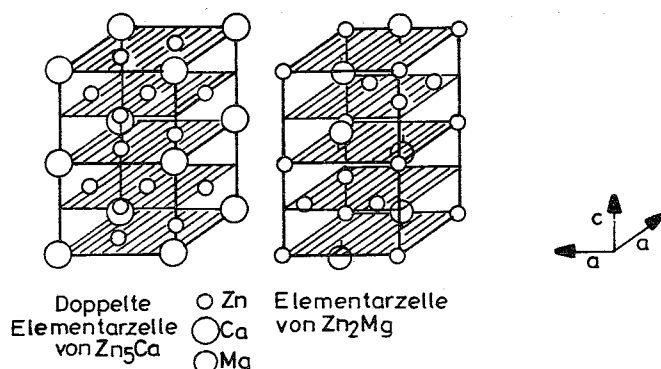


Abbildung 32: Elementarzellen von Zn_5Ca und Zn_2Mg (nach (148))

Infolge dieser Verwandtschaft sind auch hier geometrische Einflüsse, vornehmlich das Radienverhältnis der Komponenten, als Kriterium für die Bildung des Zn_5Ca (Cu_5Ca)-Typs anzusehen. Abbildung 32 zeigt für den Zn_5Ca -Typ außerdem, daß die Größe der a-Achse hauptsächlich durch den Radius des A-Atoms bestimmt wird, somit bilden die A-Atome gewissermaßen das Gerüst der Zelle.

Diesen Überlegungen zufolge sollte es, da der Atomradius des Lanthans ($r_{La} = 1,88 \text{ \AA}$) um etwa 26 % gegenüber Platin ($r_{Pt} = 1,39 \text{ \AA}$) (151) differiert, zu keinem Einbau eines Elements in die Position eines anderen kommen. Zur experimentellen Bestätigung dieser Überlegungen wurden Gemische mit dem Atomverhältnis $Pt:LaO_{1,5} = 4,0:1$ bis $6,0:1$ ca. 40 Stunden bei $1200^\circ C$ reduziert. Tabelle 31 zeigt die aus Goniometerdiagrammen (mit NaCl als Eichsubstanz) ermittelten Gitterkonstanten von Pt_5La nach der von Haucke (152) angegebenen Indizierung sowie die daraus berechneten Werte für $\sqrt[3]{V_{Mol}}$. Da die Werte für $\sqrt[3]{V_{Mol}}$ innerhalb der Fehlertoleranz konstant bleiben, ist eine Phasenbreite der Verbindung Pt_5La auszuschließen; Pt_5La ist somit eine rein stöchiometrische Verbindung.

Tabelle 31: Gitterkonstanten und Molvolumina für Pt_5La bei verschiedenen Atomverhältnissen Pt:La bei $1200^\circ C$

Atomverhältnis Pt:La in der Ausgangs- mischung Pt + LaO _{1,5}	Gitterkonstanten [Å] ⁺		$\sqrt[3]{V_{Mol}}$	Auf tretende Phasen
	a	c		
4,0 :1	5,386	4,380	4,792	$Pt_5La + La_2O_3$
4,25:1	5,385	4,379	4,791	$Pt_5La + La_2O_3$
4,5 :1	5,388	4,377	4,792	$Pt_5La + La_2O_3$
4,6 :1	5,386	4,380	4,792	$Pt_5La + La_2O_3$
4,7 :1	5,385	4,378	4,791	$Pt_5La + La_2O_3$
4,8 :1	5,386	4,378	4,791	$Pt_5La + La_2O_3$
4,9 :1	5,387	4,377	4,791	$Pt_5La + La_2O_3$
5,0 :1	5,386	4,380	4,792	Pt_5La
5,1 :1	5,386	4,377	4,792	$Pt_5La + Pt$
5,2 :1	5,385	4,379	4,791	$Pt_5La + Pt$
5,3 :1	5,387	4,378	4,792	$Pt_5La + Pt$
5,4 :1	5,386	4,377	4,791	$Pt_5La + Pt$
5,5 :1	5,387	4,380	4,792	$Pt_5La + Pt$
5,75:1	5,388	4,378	4,793	$Pt_5La + Pt$
6,0 :1	5,386	4,379	4,792	$Pt_5La + Pt$

+) $\pm 0,010 \text{ \AA}$

2.2.3. Versuche zur Darstellung der Phasen Pt_3Ln (Ln = La-Lu)

Über die Darstellung im Lichtbogenofen und röntgenographische Identifizierung der Pt_3Ln -Phasen (mit Ausnahme von Ln = Eu, Gd und Lu) ist bisher von Moriarty et al. (153,154) berichtet worden.

Trägt man die in (153,154) angegebenen Gitterkonstanten der als Cu_3Au isotyp identifizierten Pt_3Ln -Phasen gegen die Ordnungszahl des entsprechenden Lanthaniden-Metalls auf, so zeigen die Verbindungen Pt_3La bis Pt_3Gd ein von den übrigen Pt_3Ln -Phasen (Ln = Tb-Lu) abweichendes Verhalten (Abb. 33). In Abbildung 33 sind ebenfalls die Gitterkonstanten der in dieser Arbeit durch gekoppelte Reduktion dargestellten Verbindungen Pt_3Ln (Ln = Tb-Lu) eingetragen.

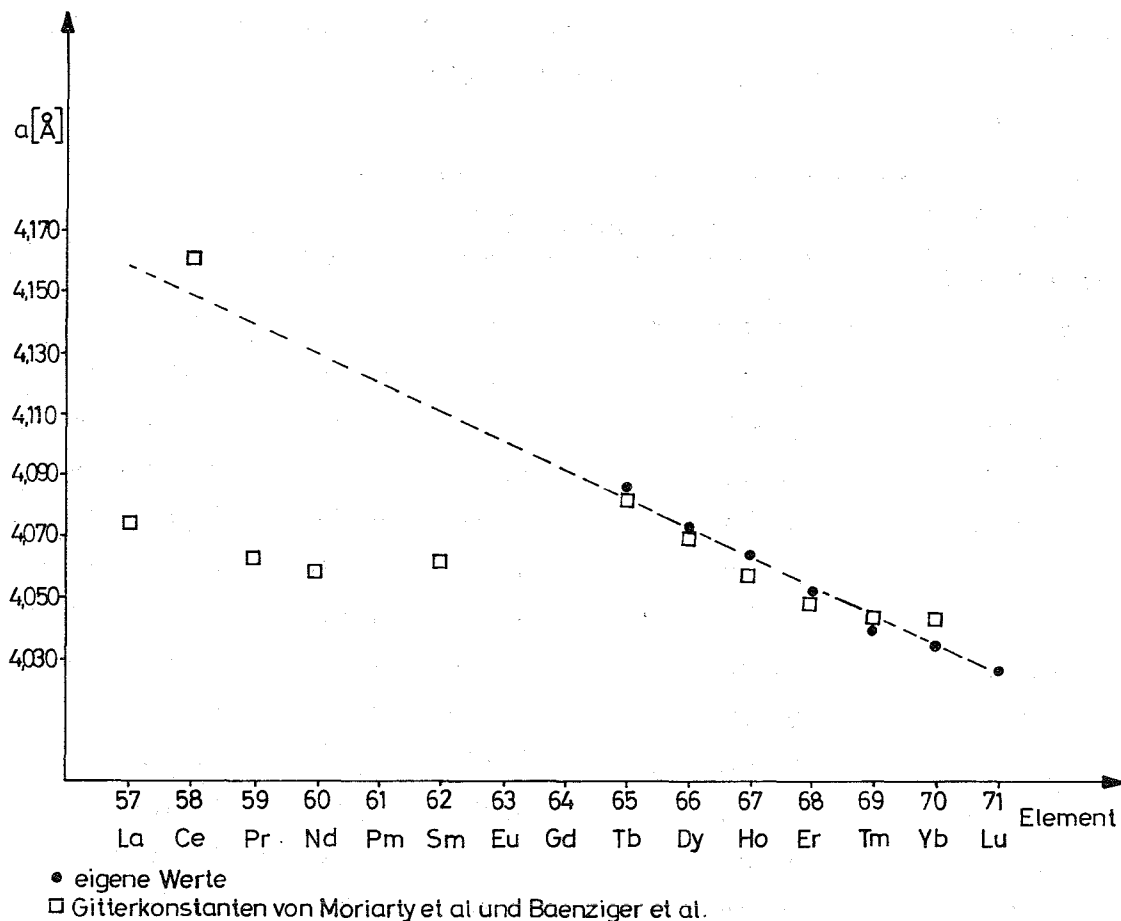


Abbildung 33: Gitterkonstanten der Pt_3Ln -Phasen (Cu_3Au -Typ)

Während die Gitterkonstanten der Phasen Pt_3Tb bis Pt_3Lu einen nahezu linearen Verlauf nehmen, liegen die von Moriarty et al. ermittelten Gitterkonstanten für die Verbindungen Pt_3Ln ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) unterhalb der extrapolierten Geraden. Der nach den Werten dieser Autoren dargestellte Verlauf der Gitterkonstanten für die Verbindungen Pt_3La , Pt_3Pr , Pt_3Nd und Pt_3Sm entspricht auch nicht dem in Abbildung 34 dargestellten Verlauf der Metallradien der Lanthaniden (155). Ausgehend von dieser Beobachtung konnte Harris (156) zeigen, daß die Elemente Lanthan bis Gadolinium mit Platin keine AB_3 -Phasen bilden, sondern AB_2 -Phasen mit Cu_2Mg -Struktur.

Zur Darstellung der Legierungsphasen und Untersuchung der Phasenverhältnisse wurden Mischungen der Lanthanidenoxide mit Platin im Verhältnis $Pt:Ln\text{-Oxid} = 3:1$ im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 1200 bis $1400^\circ C$ ca. 40 Stunden getempert. Tabelle 32 zeigt die bei gekoppelten

Reduktionen der Ausgangsgemische Pt:Ln-Oxid = 3:1 (Ln = La-Lu) auftretenden Ordnungsphasen, in Tabelle 33 sind die Gitterkonstanten der mit Cu_3Au isotypen Phasen Pt_3Tb bis Pt_3Lu aufgeführt. Die Verbindungen Pt_3Ho bis Pt_3Lu sind bereits von Bronger (57) durch gekoppelte Reduktion dargestellt worden, während die Phasen Pt_3Tb und Pt_3Dy bisher nicht nach dieser Methode erhalten werden konnten.

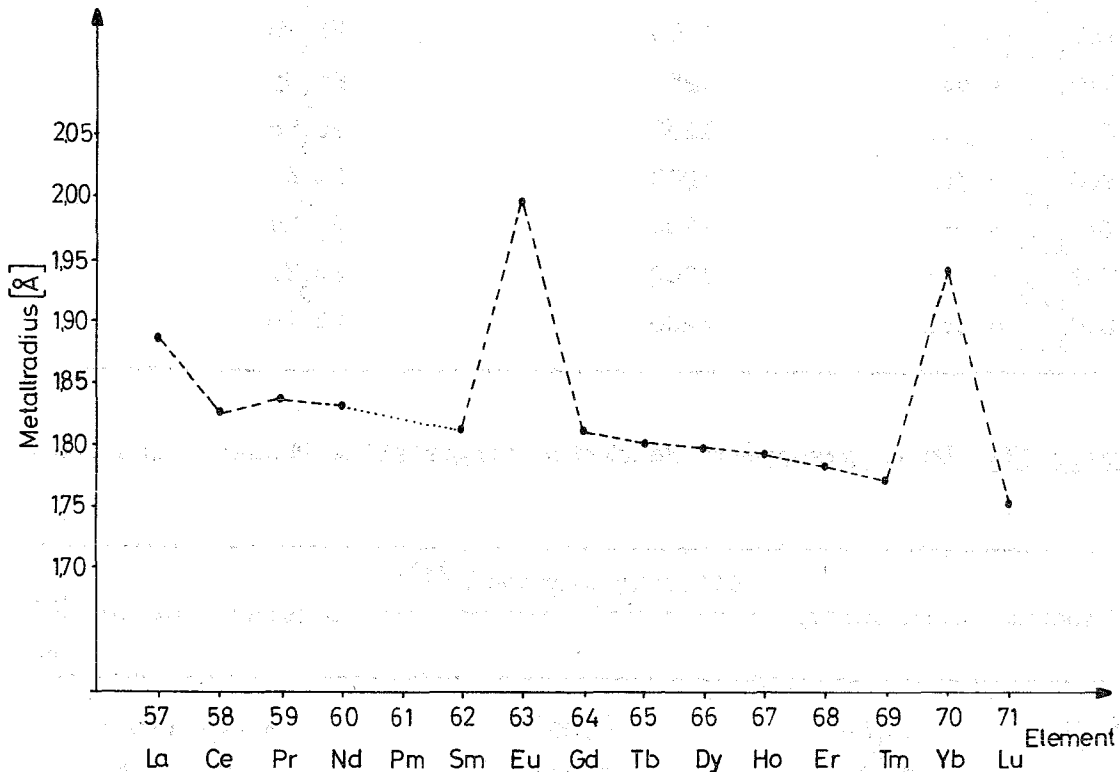


Abbildung 34: Metallradien der Lanthaniden (155)

Tabelle 32: Ergebnisse der gekoppelten Reduktion der Ausgangsgemische Pt:Ln-Oxid = 3:1 (Ln = La-Lu)

Ausgangsgemisch	Reduktionstemperatur (± 50) [°C]	im Röntgenfilm festzustellende Phasen
Pt:LaO _{1,5} = 3:1	1400	Pt ₂ La + Pt ₅ La
Pt:CeO ₂ = 3:1	1400	Pt ₂ Ce + Pt ₅ Ce
Pt:PrO _{1,83} = 3:1	1400	Pt ₂ Pr + Pt ₅ Pr
Pt:NdO _{1,5} = 3:1	1400	Pt ₂ Nd + Pt ₅ Nd
Pt:SmO _{1,5} = 3:1	1400	Pt ₂ Sm + Pt ₅ Sm

Tabelle 32: Fortsetzung

Ausgangsgemisch	Reduktionstemperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	im Röntgenfilm festzustellende Phasen
Pt:EuO _{1,5} = 3:1	1400	Pt ₂ Eu + Pt ₅ Eu
Pt:GdO _{1,5} = 3:1	1400	Pt ₂ Gd + Pt ₅ Gd
Pt:TbO _{1,75} = 3:1	1300	Pt ₃ Tb
Pt:DyO _{1,5} = 3:1	1250	Pt ₃ Dy
Pt:HoO _{1,5} = 3:1	1200	Pt ₃ Ho
Pt:ErO _{1,5} = 3:1	1200	Pt ₃ Er
Pt:TmO _{1,5} = 3:1	1200	Pt ₃ Tm
Pt:YbO _{1,5} = 3:1	1200	Pt ₃ Yb
Pt:LuO _{1,5} = 3:1	1200	Pt ₃ Lu

Tabelle 33: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt₃Ln (Ln = Tb-Lu)

Verbindung	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ^{+))}	
		a	Literatur-Werte [\AA]
Pt ₃ Tb	Cu ₃ Au	4,085	4,084 (153)
Pt ₃ Dy	Cu ₃ Au	4,073	4,072 (154)
Pt ₃ Ho	Cu ₃ Au	4,064	4,058 (153) 4,063 (57)
Pt ₃ Er	Cu ₃ Au	4,052	4,058 (153) 4,053 (57)
Pt ₃ Tm	Cu ₃ Au	4,040	4,042 (153) 4,044 (57)
Pt ₃ Yb	Cu ₃ Au	4,035	4,045 (153) 4,032 (57)
Pt ₃ Lu	Cu ₃ Au	4,027	4,030 (57)

^{+))} $\pm 0,003 \text{\AA}$

2.2.4. Darstellung der Phasen Pt₂Ln (Ln = La-Gd)

Die Pt₂Ln-Phasen mit Cu₂Mg-Struktur der Elemente Lanthan bis Holmium sind bisher von verschiedenen Autoren in direkter Synthese aus den Elementen dargestellt und bestätigt worden, während von den Systemen Pt-Er bis Pt-Lu diese Verbindungen noch nicht bekannt sind.

In Tabelle 33a sind die Gitterkonstanten der hier erstmals durch gekoppelte Reduktion dargestellten Phasen Pt₂Ln (Ln = La-Gd) zusammengestellt - zum Vergleich wurden auch die Literaturwerte für diese Verbindungen in die Tabelle aufgenommen. Zur Darstellung der Phasen Pt₂Ln (Ln = La-Gd) wurden die Ausgangsgemische ca. 40 Stunden bei 1400°C im Wasserstoffstrom reduziert.

Tabelle 33a: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt₂Ln (Ln = La-Gd)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁾	
			a	Literatur-Werte [Å]
Pt ₂ La	1400	Cu ₂ Mg	7,781	7,774 (157)
				7,755 (108)
Pt ₂ Ce	1400	Cu ₂ Mg	7,729	7,730 (158)
				7,723 (108)
Pt ₂ Pr	1400	Cu ₂ Mg	7,713	7,709 (157)
Pt ₂ Nd	1400	Cu ₂ Mg	7,689	7,694 (157)
Pt ₂ Sm	1400	Cu ₂ Mg	7,660	7,662 (159)
Pt ₂ Eu	1400	Cu ₂ Mg	7,641	7,731 (67)
				7,637 (157)
Pt ₂ Gd	1400	Cu ₂ Mg	7,637	7,577 (108)
				7,6349 (154)

^{+) ± 0,003 Å}

2.2.5. Darstellung der Phasen Pd₃Ln (Ln = La-Lu)

Untersuchungen über die Darstellung und röntgenographische Identifizierung von AB₃-Phasen der Lanthaniden mit Palladium wurden bereits von Harris et al. (160) durchgeführt. Mit Ausnahme von Pd₃Tm konnten dabei die mit Cu₃Au isotypen Pd₃Ln-Verbindungen im Lichtbogenofen dargestellt werden. Die relativ niedrige Verdampfungswärme von Thulium-Metall

($\Delta H_v < \text{Tm} > = 59 \text{ kcal/g-Atom}$ (161)) wird von den Autoren als Begründung für die Bildung von Tm-ärmeren Legierungen als Pd₃Tm angenommen. Die von Harris et al. (160) sowie anderen Autoren für Pd₃Ln-Phasen bestimmten Gitterkonstanten sind in Tabelle 34 zum Vergleich der eigenen Ergebnisse mitaufgeführt.

Versuche von Ritapal (54,58) zur Darstellung der Verbindung Pd₃La durch gekoppelte Reduktion bei 850°C von La₂O₃ in Gegenwart von Palladium resultierten nicht in der Synthese dieser Verbindung. Diese Reduktionsversuche wurden bei 850°C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen übermäßig hohe Gewichtsunterschiede festgestellt wurden und zum Teil gesinterte Produkte entstanden; die Reduktionszeiten betragen bei diesen Versuchen 120 Stunden. Sowohl die nach der Reaktion gemessenen Gewichtsunterschiede als auch die Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte zeigten, daß in allen Fällen keine Legierungsbildung zu der Phase Pd₃La erreicht wurde. Neben dem Diagramm des Palladiums mit einer geringen Aufweitung des Gitters ($a = 3,892 \text{ \AA}$; reines Palladium = $3,887 \text{ \AA}$) und des La₂O₃ wurde immer eine weitere kubisch flächenzentrierte Phase beobachtet, deren Gitterkonstante ($a = 4,024 \text{ \AA}$) gut mit der β -Phase im System Pd-H ($a = 4,026 \text{ \AA}$) übereinstimmt (162). Die Identifizierung als Hydridphase gelang durch Erhitzen des Reduktionsproduktes in einer Vakuumapparatur und Verbrennung des freigesetzten Wasserstoffs mit zudosiertem Sauerstoff an einem glühenden Platindraht. Anschließende röntgenographische Untersuchungen bewiesen den vollständigen Abbau der Hydridphasen. Für ein in gleicher Weise behandeltes Reduktionsprodukt eines Pd-Y₂O₃-Gemisches wurde von Ritapal (54) das Atomverhältnis Pd:H = 1:0,14 bestimmt.

In eigenen Versuchen konnte das Reaktionsverhalten von Gemischen Pd:LaO_{1,5} = 3:1 in Abhängigkeit von der Reinheit des verwendeten Reduktionsgases bestimmt werden. Reduktionsversuche mit dem oben genannten Ausgangsgemisch unter Einsatz von in der üblichen Art, jedoch nicht über K-Na-Legierung gereinigtem Wasserstoff lieferten ebenfalls dreiphasige Reaktions-

produkte (La_2O_3 , Pd-reicher Mischkristall und wasserstoffhaltige Palladiumphase). Durch Abbau des Reaktionsproduktes auf der Thermowaage wurde ein Atomverhältnis Pd:H = 1:0,32 ermittelt. Nach diesen Ergebnissen erwies sich der Einsatz von extrem gereinigtem Wasserstoff mit sehr geringen Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdrücken zur Darstellung der Phasen Pd_3Ln (Ln = La-Lu) aus Gemischen Pd:Ln-Oxid = 3:1 als unbedingt notwendig. Die Reduktionstemperaturen betragen 1350°C bei einer Reaktionszeit von ca. 40 Stunden. Bei Reduktionstemperaturen von 1200°C wurden noch keine vollständigen Umsetzungen zu den entsprechenden Legierungsphasen beobachtet, sondern nur Gemische aus Oxid und Pd-reichen Mischkristallen. Zur Vermeidung der Aufnahme von Wasserstoff unter Bildung von ternären Hydriden, Pd-Ln-H, wurden die gebildeten Legierungsphasen im Heliumstrom erkalten lassen (s. Kap. 9.1.). Die an einigen Pd-Verbindungen ausgeführten Wasserstoffbestimmungen sind in Kapitel 8.2. zusammengestellt. In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung von Pd_3Ln -Phasen (Ln = La-Lu) mit geordneter Cu_3Au -Struktur zusammengestellt. Abbildung 35 zeigt den Verlauf der Gitterkonstanten der Phasen Pd_3Ln (Ln = La-Lu). In einer bei Abschluß dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung von Hutchens et al. (325) wird über die Darstellung der Phasen Pd_3Ln (Ln = La-Yb), darunter auch Phase Pd_3Tm , berichtet - allerdings werden von den Autoren keine Gitterkonstanten angegeben.

Tabelle 34: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pd_3Ln
(Ln = La-Lu)

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺	
			a	Literatur-Werte [\AA]
Pd_3La	1350	Cu_3Au	4,224	4,235 (160,123)
Pd_3Ce	1350	Cu_3Au	4,141	4,128 (160,163) 4,136 (164)
Pd_3Pr	1350	Cu_3Au	4,135	4,138 (160)
Pd_3Nd	1350	Cu_3Au	4,120	4,126 (160) 4,130 (164)
Pd_3Sm	1350	Cu_3Au	4,101	4,105 (160)
Pd_3Eu	1350	Cu_3Au	4,093	4,097 (160)
Pd_3Gd	1350	Cu_3Au	4,089	4,093 (160) 4,090 (165)

Tabelle 34: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁾	
			a	Literatur-Werte [\AA]
Pd_3Tb	1350	Cu_3Au	4,074	4,077 (160)
Pd_3Dy	1350	Cu_3Au	4,067	4,068 (160)
Pd_3Ho	1350	Cu_3Au	4,058	4,062 (160) 4,064 (123)
Pd_3Er	1350	Cu_3Au	4,051	4,054 (160) 4,056 (164)
Pd_3Tm	1350	Cu_3Au	4,044	-----
Pd_3Yb	1350	Cu_3Au	4,040	4,040 (160)
Pd_3Lu	1350	Cu_3Au	4,029	4,036 (160) 4,027 (164)

+) $\pm 0,003 \text{\AA}$

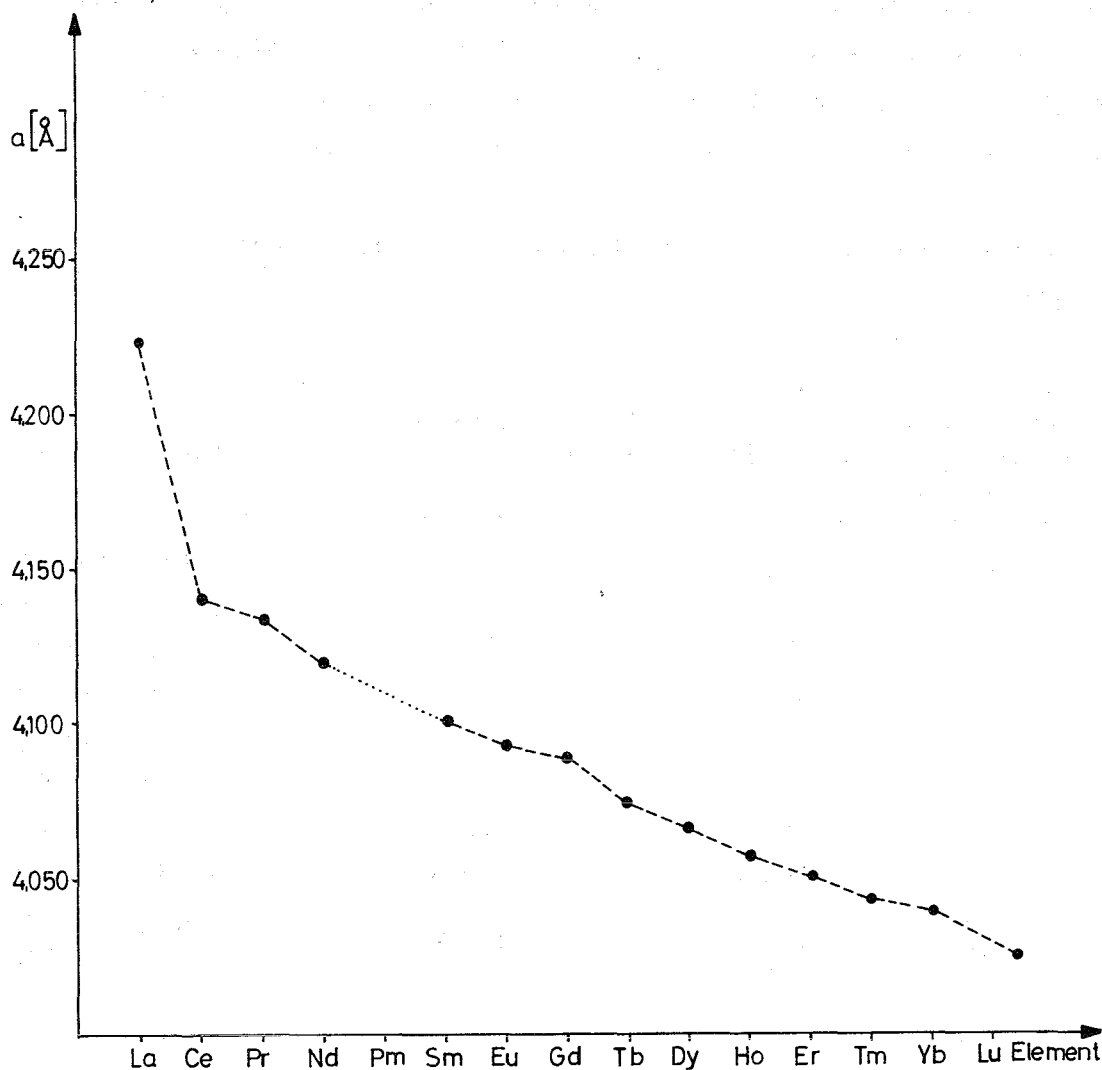


Abbildung 35:

Verlauf der
Gitterkonstanter
der Phasen Pd_3Ln
(Ln = La-Lu)

2.3. Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion von Oxiden der 1.-3. Hauptgruppe mit Platinmetallen (Pt, Pd)

2.3.1. Untersuchungen an den Systemen Pd-Erdalkalien

Die hier beschriebenen Legierungsphasen sind bereits von verschiedenen Autoren durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt und bestätigt worden. In dieser Arbeit erfolgte ihre Darstellung zum Teil im Hinblick auf die später beschriebene Gewinnung der unedlen Metalle aus diesen Legierungsphasen. Zusätzlich konnten einige Beobachtungen für die Darstellung durch gekoppelte Reduktion gewonnen werden. Bei Barium- und Strontium-Legierungsphasen ließen sich durch Einsatz von Nickel-Schiffchen einige Schwierigkeiten bei der präparativen Darstellung umgehen, die durch Nebenreaktionen der Edelmetalle bzw. Barium bei Verwendung von Sinterkorund als Tiegelmateriale auftraten.

Untersuchungen im System Pd-Mg mittels röntgenographischer und mikroskopischer Methoden sind von Ferro (169) über den ganzen Konzentrationsbereich durchgeführt worden. Im palladiumreichen Gebiet wurde bei hohen Temperaturen (zwischen 1000 und 1400°C) ein homogenes Mischkristallgebiet gefunden, das bis zu ca. 20 Atom-% Magnesium reicht. Bei tieferen Temperaturen zerfallen nach diesen Angaben die homogenen Mischkristalle in Pd_3Mg (Cu_3Au -Typ; $a = 3,920 \text{ \AA}$) und eine palladiumreichere Phase. Ferner wurden von Ferro die Phasen PdMg , PdMg_3 , PdMg_4 und PdMg_6 beobachtet. Entsprechend der von Ferro (169) angegebenen Indizierung für Pd_3Mg wurden nur die Reflexe des kubisch-flächenzentrierten Gitters gefunden, die eine ungeordnete Cu_3Au -Struktur beweisen.

Unter Einsatz von extrem reinem Wasserstoff und Abkühlung des Reaktionsprodukts im gereinigten Heliumstrom ließ sich bei 1250°C in ca. 40 stündiger Reaktionszeit aus Gemischen $\text{Pd}:\text{MgCO}_3 = 3:1$ die Verbindung $\text{Pd}_{75}\text{Mg}_{25}$ darstellen, während Ritapal (54, 58) auch hier die bereits in diesem Zusammenhang mehrfach beschriebenen Hydrid-Phasen neben nicht umgesetztem Magnesiumoxid und palladiumreichen Mischkristallen mit geringen Gehalten an Magnesium erhielt. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Ferro (169) zeigt das Präparat mit der Zusammensetzung $\text{Pd}_{75}\text{Mg}_{25}$ keine Überstrukturlinien der geordneten Cu_3Au -Struktur - daher wird in dieser Arbeit die Zusammensetzung des ungeordneten palladiumreichen Mischkristalls als $\text{Pd}_{75}\text{Mg}_{25}$ (mit unge-

ordneter Cu_3Au -Struktur) beschrieben. Zur Überführung des ungeordneten Mischkristalls in die geordnete Cu_3Au -Struktur wären weitere Versuche bei eventuell niedrigeren Reduktionstemperaturen notwendig. Abbildung 36 zeigt in eine Gegenüberstellung die Atomverteilung im Kristallgitter der ungeordneten - und geordneten Cu_3Au -Struktur.

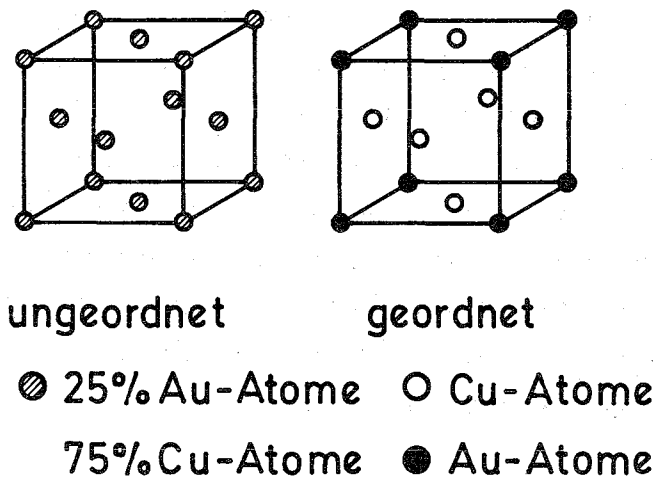


Abbildung 36: Atomverteilung im Kristallgitter der ungeordneten - und geordneten Cu_3Au -Struktur (nach (170))

Nach neueren Untersuchungen über das System Pd-Mg von Savitskii et al. (171) mittels thermischer Analysen tritt in diesem System noch die Phase Pd_3Mg_2 auf, während die Existenz der Phase Pd_3Mg nicht bestätigt werden konnte. Abbildung 37 zeigt das von Savitskii et al. (171) aufgestellte Phasendiagramm des Systems Pd-Mg.

Bei den hier vorliegenden Untersuchungen konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ferro (169) bei der Zusammensetzung 75 Atom-% Pd einphasige Reaktionsprodukte erhalten werden, während Savitskii et al. (171) zweiphasige Gemische von Pd_3Mg_2 und Pd-Mg Mischkristallen im Bereich 60-78 Atom-% Palladium beobachten. Die Ergebnisse der Darstellung der Verbindungen $\text{Pd}_{75}\text{Mg}_{25}$, Pd_5Sr und Pd_5Ba sind in Tabelle 35 (siehe Kap. 2.3.2.) aufgeführt. Zur Darstellung der Phasen Pd_5Sr und Pd_5Ba wurden die Gemische $\text{Pd}:\text{SrCO}_3(\text{BaCO}_3) = 5:1$ eingesetzt und in ca. 40 stündiger Reaktionszeit bei 1250°C zu diesen Phasen umgesetzt.

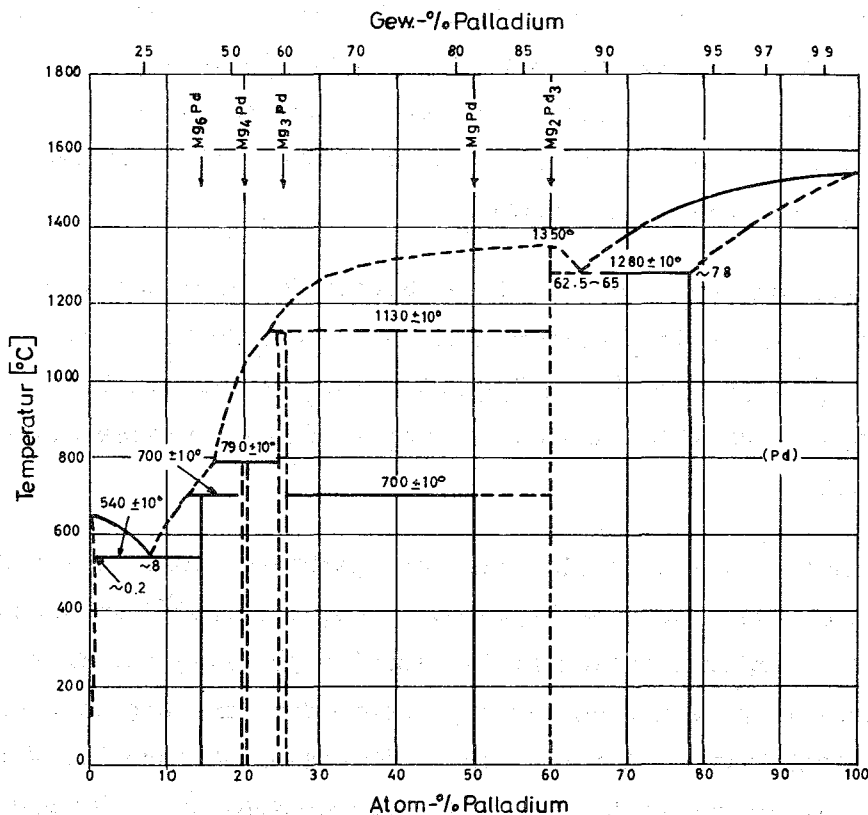


Abbildung 37: Das System Palladium-Magnesium (nach (172))

2.3.2. Untersuchungen an den Systemen Pt-Erdalkalien sowie Darstellung von Edelmetall (Pt) - Legierungsphasen mit Li und Al

Während in dieser Arbeit und von Bronger (51,52) die Verbindung Pt_3Mg als geordnete Phase mit Cu_3Au -Struktur dargestellt werden konnte, bestimmten Stadelmaier et al. (173) die Legierung mit der Zusammensetzung $\text{Pt}:\text{Mg} = 3:1$ als zweiphasiges Gemisch aus Platin-Magnesium-Mischkristall ($a = 3,925 \text{ \AA}$) und einer geordneten flächenzentrierten tetragonalen Phase ($a = 3,88 \text{ \AA}$; $c = 3,72 \text{ \AA}$). Da diese Legierung durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt wurde, ist eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung auf Grund von Mg-Verlusten durch Verdampfung wahrscheinlich.

Die bereits von Bronger (51,52) beobachtete Phase Pt_3Sr konnte mit keiner der in dieser Arbeit behandelten Strukturtypen noch durch den PuNi_3 -Typ (174) indiziert werden. Die Phase zeigt ein sehr linienreiches Diagramm, kann aber auch nicht unter der Annahme einer Mischung aus Pt_2Sr und Pt_5 indiziert werden.

Sämtliche hier beschriebenen Platin-Erdalkalien-Legierungsphasen sind bereits sowohl durch direkte Synthese aus den Elementen von verschiedenen Autoren als auch durch gekoppelte Reduktion von Bronger et al. (51,52,58) beschrieben worden. In dieser Arbeit konnten die Ergebnisse der Arbeiten von Bronger et al. bestätigt werden.

Zur Darstellung der AB_2 -, AB_3 - und AB_5 -Phasen der Erdalkalien mit Platin wurden die entsprechenden Gemische $Pt:CaCO_3(SrCO_3, BaCO_3) = 2:1$, $Pt:MgCO_3(SrCO_3) = 3:1$ und $Pt:CaCO_3(SrCO_3, BaCO_3) = 5:1$ bei $1200^\circ C$ bzw. $1150^\circ C$ (Pt_3Mg) in 40-stündiger Reaktionszeit zu den intermetallischen Phasen umgesetzt.

Als interessant erwies sich ein hier durchgeführter Versuch zur Darstellung von Pt_2Ba durch Umsetzung von Pt_5Ba mit $BaCO_3$ bei $1200^\circ C$ im Wasserstoffstrom (ca. 40 Stunden Reaktionszeit). Tabelle 35 zeigt die Ergebnisse der in dieser Arbeit ausgeführten Versuche neben den zum Vergleich aufgeführten Literaturwerten. Ferner sind in Tabelle 35 die Ergebnisse der Versuche zur Darstellung der Phasen Pt_7Li und Pt_3Al aufgenommen. Über gekoppelte Reaktionen von Platin mit Li_2CO_3 bzw. Al_2O_3 liegen von Bronger et al. (51,52,58) ausgedehnte Untersuchungen vor.

Zur Deutung der Pt_7Me -Struktur (Pt_7Mg, Pt_7Li) ergibt sich die Möglichkeit, in der 8-fachen Zelle des Pt_3Me -Gitters mit der Formel $Pt_{24}Me_8$ 4Me-Atome durch Pt zu ersetzen, um zu der Zusammensetzung $Pt_{28}Me_4$ (Pt_7Me) zu gelangen.

Tabelle 35: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Platinmetall (Pt, Pd)-Legierungsphasen mit den Elementen der 1.-3. Hauptgruppe

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ C$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺	
			a	Lit.-Werte [\AA]
Pt_7Li	1000	Pt_7Mg	$7,832^{++)$	7,758 (51,52)
Pt_3Mg	1150	Cu_3Au	3,909	3,911 (51,52)
$Pd_{75}Mg_{25}$	1250	Cu_3Au (ungeordnet)	3,941	3,920 (169)
Pt_2Ca	1200	Cu_2Mg	7,619	7,629 (119) 7,598 (51,52)
Pt_5Ca	1200	Cu_5Ca		a=5,322; c=4,368 (58)

Tabelle 35: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺		Lit.-Werte [\AA]
			a		
Pt ₂ Sr	1200	Cu ₂ Mg	7,774		7,777 (119) 7,742 (175)
Pt ₃ Sr	1200	unbekannt			
Pt ₅ Sr	1200	Cu ₅ Ca			a=5,397; c=4,363 (58) a=5,397; c=4,364 (175)
Pd ₅ Sr	1250	Cu ₅ Ca			a=5,411; c=4,416 (175)
Pt ₂ Ba	1200	Cu ₂ Mg	7,894		7,920 (119)
Pt ₅ Ba	1200	Cu ₅ Ca			a=5,505; c=4,342 (58) a=5,505; c=4,337 (176)
Pd ₅ Ba	1250	Cu ₅ Ca			a=5,54 ; c=4,33 (176)
Pt ₃ Al	1200	Cu ₃ Au	3,880		3,876 (52,177)

+) $\pm 0,003 \text{\AA}$

++) Zur Darstellung der Phase Pt₇Li sind Reduktionstemperaturen von 800 $^{\circ}\text{C}$ ausreichend. Die Gitterkonstante (a = 7,832 \AA) des bei 1000 $^{\circ}\text{C}$ dargestellten Präparates zeigt gegenüber reinem Platin (mit a = $\frac{1}{2} \cdot 7,847 \text{\AA}$ (324)) eine geringe Kontraktion - aus dieser Beobachtung, mit den von Bronger (51,52) angegebenen Vergleichswert, kann auf eine Verdampfung von Li-Metall bei der Darstellung geschlossen werden (s. Kap. 7).

2.4. Darstellung von Legierungsphasen AB₂ durch gekoppelte Reduktion von SiO₂ mit Platinmetallen (Pt, Pd)

Bei Versuchen von Ritapal (54) zur Reduktion von SiO₂ in Gegenwart von Palladium im Wasserstoffstrom wurde stets mit einem Überschuß an SiO₂ gearbeitet, weil entsprechend dem Phasendiagramm (178) bei geringen Konzentrationen an Si schon bei relativ niedrigen Temperaturen geschmolzene Produkte beobachtet wurden. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Gemisch aus Pd₂Si und überschüssigem SiO₂. Bei eigenen Reduktionsversuchen wurden dagegen stöchiometrische Gemische Pd:SiO₂ = 2:1 bei 1100 $^{\circ}\text{C}$ im Wasserstoffstrom ca. 40 Stunden reduziert, wobei die Phase Pd₂Si als pulverförmiges Reaktionsprodukt erhalten wurde. Die Darstellung von Pd₂Si und

röntgenographische Identifizierung als Fe_2P -Typ (hexagonal) ist bereits von mehreren Autoren beschrieben und bestätigt worden (179-182). Schulz et al. (58) beschreiben ebenfalls das Auftreten geschmolzener Reaktionsprodukte bei gekoppelten Reduktionen von SiO_2 mit Platin bei 1100°C . Eine Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte dabei nicht, ferner werden keine Angaben über die eingesetzten Ausgangsgemische gemacht. Eigene Reduktionsversuche von stöchiometrischen Gemischen $\text{Pt}:\text{SiO}_2 = 2:1$ lieferten bei 1100°C in 40-stündiger Reaktionszeit die Phase Pt_2Si . Die röntgenographische Identifizierung der tetragonalen Tieftemperaturphase Pt_2Si (Zr_2H -Typ (183)) mit Umwandlung bei 695°C in die Hochtemperaturphase mit Fe_2P -Gitter ist ebenfalls mehrfach beschrieben worden (180,184,185). Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Schulz (56,58) gelang ferner durch gekoppelte Reduktion die Darstellung der Phasen IrSi (MnP -Typ) (186), Rh_2Si (Ni_2Si -Typ) (187,188) und RuSi (CsCl -Typ) (189) bei Temperaturen von 1500°C , 1400°C bzw. 1450°C .

Tabelle 36: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Phasen Pt_2Si und Pd_2Si

Verbindung	Reduktionstemperatur (± 50) [$^\circ\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] (Lit.-Werte)		
			a	c	
Pt_2Si	1100	Zr_2H (tetragonal)	3,933	5,910	(185)
Pd_2Si	1100	Fe_2P (hexagonal)	6,49	3,43	(181)

2.5. Darstellung von Legierungsphasen AB_3 und AB_5 durch gekoppelte Reduktion der Oxide der 3. Nebengruppe mit Edelmetallen (Pt, Pd, Rh)

Die in diesem Kapitel beschriebenen intermetallischen Phasen sind bereits von verschiedenen Autoren im Lichtbogenofen dargestellt und bestätigt worden. Von den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen konnten bisher nur die Phasen Pt_3Sc und Pt_5Y durch gekoppelte Reduktion von Bronger (57) dargestellt werden, während Versuche von Ritapal (54,58) zur Darstellung von Pd_3Sc und Pd_3Y die bereits bei Pd_3La besprochenen Hydrid-Phasen lieferten.

Versuche von Bronger (51,52) zur Darstellung von Pt_3Y bei $1200^\circ C$ im Ammoniakstrom ergaben Gemische aus Pt_5Y und Y_2O_3 . Reduktionsversuche von Schulz (56) zur Darstellung von Rh_3Sc in Al_2O_3 -Schiffchen zeigten die Bildung von $RhAl$; bei Verwendung von Sc_2O_3 -Tabletten, auf denen die Reaktionsmischung eingesetzt wurde, konnte zwar die Bildung von $RhAl$ als störende Nebenreaktion ausgeschaltet, die gekoppelte Reduktion zu Rh_3Sc jedoch nicht beobachtet werden.

Für die Darstellung von Rh_3Sc wurden daher bei diesen Versuchen Iridium-Tiegel verwendet. Tabelle 37 zeigt die Ergebnisse der gekoppelten Reduktionen von Sc_2O_3 und Y_2O_3 mit Platin, Palladium und Rhodium. Die Legierungsphasen der Lanthaniden mit Platin und Palladium sind bereits in Kapitel 2.2. beschrieben worden. Die Reaktionszeit zur Darstellung von Rh_3Sc betrug ca. 65 Stunden, für die anderen Verbindungen ca. 40 Stunden.

Tabelle 37: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Platinmetall (Pt,Pd,Rh)-Legierungsphasen der Elemente der 3. Nebengruppe

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ C$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ^{+))}	
			a	Lit.-Werte [\AA]
Pt_3Sc	1200	Cu_3Au	3,953	3,954 (57) 3,958 (123)
Pt_3Y	1350	Cu_3Au	4,069	4,075 (123) 4,076 (36)
Pt_5Y	1200	Pt_5Tb		a = 5,240 b = 9,123 (57) c = 26,53
Pd_3Sc	1250	Cu_3Au	3,969	3,981 (123) 3,958 (165)
Pd_3Y	1300	Cu_3Au	4,061	4,074 (123) 4,070 (165)
Rh_3Sc	1550	Cu_3Au	3,909	3,900 (123)

+) $\pm 0,003 \text{\AA}$

Während nach (118,190) die Phase Pt_5Y mit den Verbindungen des Cu_5Ca -Typs der Lanthaniden Pt_5Ln ($Ln = La-Nd$) isotyp sein soll, konnte bei den vorliegenden Untersuchungen die von Bronger (57) gefundene Isotypie mit den Phasen Pt_5Ln ($Ln = Tb-Er$) (Pt_5Tb -Typ) bestätigt werden.

2.6. Darstellung von Legierungsphasen AB₃ durch gekoppelte Reduktion der Oxide der 4.-7. Nebengruppe mit Platinmetallen (Pt, Pd, Ir, Rh)

2.6.1. Reaktionen mit den Oxiden der 4. Nebengruppe

Die Darstellung der hier beschriebenen Verbindungen im Lichtbogenofen ist bereits von verschiedenen Autoren durchgeführt und bestätigt worden. Durch gekoppelte Reduktion mit Ammoniak oder Wasserstoff konnten bisher folgende Verbindungen dargestellt werden: Pt₃Ti bei 1200°C (51,52), Pd₃Ti bei 1200°C (54,58), Rh₃Ti und Ir₃Ti bei 1600°C (56,58) sowie Pt₃Zr (32), wobei die Ergebnisse in dieser Arbeit bestätigt werden konnten. Zur Darstellung der Phase Pd₃Ti genügt entgegen den Angaben von Kitapal (54) eine Reaktionszeit von 40 Stunden bei 1200°C anstatt 100 Stunden. Daß der bei den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen verwendete Wasserstoff tatsächlich von extremer Reinheit ist, kann an der Darstellung der Phase Ir₃Zr abgeschätzt werden. Von Schulz (56,58) ausgeführte Versuche bis zu Temperaturen von 1700°C zeigten keine Umsetzung zu dieser Verbindung.

Die Reaktionszeiten zur Darstellung der Rh- und Ir-Verbindungen betragen ca. 60 Stunden, bei den Pt- und Pd-Verbindungen ca. 40 Stunden. Zu allen Versuchen wurden Ausgangsgemische Pt(Pd,Rh,Ir):TiO₂ (ZrO₂,HfO₂) = 3:1 eingesetzt. Bei einigen Versuchen zur Darstellung der Phasen Pt₃Hf und Pd₃Hf wurden ungeordnete Pt-Hf- bzw. Pd-Hf-Mischkristalle erhalten. Diese bisher in der Literatur nicht beschriebenen Phasen mit ungeordneter Cu₃Au-Struktur werden daher entsprechend ihrer Zusammensetzung als Pt₇₅Hf₂₅ bzw. Pd₇₅Hf₂₅ beschrieben (zur Nomenklatur s. Kap. 2.3.1.). Eine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bzw. Reaktionszeit konnte jedoch nicht beobachtet werden, die Klärung dieser Beobachtungen war bisher nicht möglich. Tabelle 38 zeigt die dargestellten intermetallischen Phasen der Elemente der 4. Nebengruppe; die Literaturwerte der Gitterkonstanten sind zum Vergleich mitaufgenommen.

Tabelle 38: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Platinmetall (Pt, Pd, Ir, Rh)-Legierungsphasen mit den Elementen der 4. Nebengruppe

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺		Lit.-Werte [\AA]
			a	c	
Pt ₃ Ti	1200	Cu ₃ Au	3,906		3,890 (191) 3,906 (192) 3,916 (193)
Pd ₃ Ti	1200	Ni ₃ Ti (hexagonal)	5,475	8,960	a=5,489; c=8,964 (194, 58) a=5,490; c=8,614 (195)
Ir ₃ Ti	1550	Cu ₃ Au	3,843		3,858 (196) 3,845 (192)
Rh ₃ Ti	1550	Cu ₃ Au	3,825		3,822 (152)
Pt ₃ Zr	1200	Ni ₃ Ti (hexagonal)	5,629	9,209	a=5,633; c=9,207 (191) a=5,624; c=9,213 (196)
Pd ₃ Zr	1300	Ni ₃ Ti (hexagonal)	5,617	9,227	a=5,612; c=9,235 (192, 197) a=5,612; c=9,231 (195)
Ir ₃ Zr	1550	Cu ₃ Au	3,950		3,943 (192)
Rh ₃ Zr	1550	Cu ₃ Au	3,925		3,926 (196) 3,927 (192)
Pt ₃ Hf	1200	Ni ₃ Ti (hexagonal)	5,643	9,204	a=5,636; c=9,208 (192) a=5,640; c=9,220 (196)
Pt ₇₅ Hf ₂₅	1200	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,981		
Pd ₃ Hf	1200	Ni ₃ Ti (hexagonal)	5,589	9,191	a=5,595; c=9,192 (192) a=5,594; c=9,193 (193)
Pd ₇₅ Hf ₂₅	1200	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,961		
Ir ₃ Hf	1550	Cu ₃ Au	3,935		3,935 (192, 198) 3,926 (196)
Rh ₃ Hf	1550	Cu ₃ Au	3,915		3,911 (192) 3,912 (196)

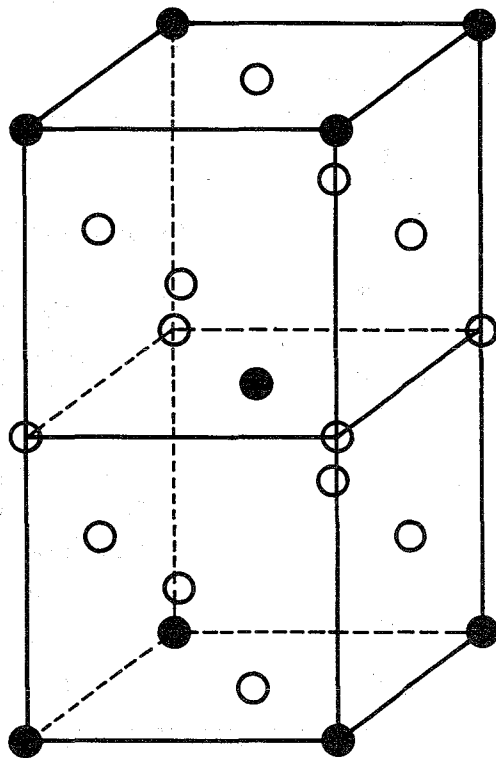
+) $\pm 0,003 \text{ \AA}$ für kubische Phasen
 $\pm 0,010 \text{ \AA}$ für hexagonale Phasen

2.6.2. Reaktionen mit den Oxiden der 5. Nebengruppe

Sämtliche hier beschriebenen Legierungsphasen sind bereits durch metallo-graphische Darstellungsmethoden isoliert und identifiziert worden. Durch

gekoppelte Reduktion konnten von Bronger (51,52) die Verbindungen Pt_3V , Pt_3Nb und Pt_3Ta dargestellt werden, wurden jedoch nicht strukturell analysiert. Untersuchungen von Ritapal (54) zeigten nach 80-stündiger Reduktion von Gemischen $Pd:VO_{1,5} = 3:1$ im Wasserstoffstrom bei $1100^\circ C$ geschmolzene Produkte von Pd-V-Mischkristallen ($a = 3,86 \text{ \AA}$). Die Reduktion von Gemischen $Pd:VO_{1,5} = 1:2$ lieferte Pd-V-Mischkristalle ($a = 3,857 \text{ \AA}$) neben VO. Aus der Gewichtsabnahme wurde ein Vanadiningehalt von 55 ± 5 Atom-% im Mischkristall berechnet; dieses Ergebnis ist in zahlenmäßiger Übereinstimmung mit Werten von Greenfield et al. (199), von denen die Löslichkeit von Vanadin in Palladium zu ca. 50 Atom-% bei $1200^\circ C$ bestimmt wurde. Die Bildung der Phase Pd_3V mit Al_3Ti -Struktur konnte von Ritapal dagegen nicht beobachtet werden, da die Reduktionstemperatur ($1100^\circ C$) weit über der Schmelztemperatur von Pd_3V (Smp. $815^\circ C$ (200)) lag. Nach Maldonado et al. (201) ist Pt_3V mit Al_3Ti -Struktur nur bei Temperaturen $< 1000^\circ C$ existent; die Cu_3Au -Struktur ($a = 3,87 \text{ \AA}$) wurde dagegen bei Legierungen mit 75 Atom-% Platin nach Tempern bei $1000^\circ C$ gefunden. Die Anwesenheit von Überstrukturreflexen wird von Maldonado et al. (201) dabei nicht bestätigt, so daß man auf das Vorliegen von ungeordneten Mischkristallen mit 25 Atom-% Vanadium schließen muß.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Gemische $Pt(Pd, Ir, Rh):VO_{2,5}$ ($NbO_{2,5}, TaO_{2,5}$) = 3:1 eingesetzt; zur Legierungsbildung genügten in allen Fällen ca. 40 Stunden Reaktionszeit; die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 1000 und $1500^\circ C$ entsprechend dem eingesetzten Platinmetall. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur konnten die Verbindungen Pt_3V und Pd_3V sowohl mit Al_3Ti -Struktur als auch in Form ungeordneter Mischkristalle (ungeordnete Cu_3Au -Struktur) erhalten werden. Die ungeordneten Mischkristalle werden hier entsprechend ihrer Zusammensetzung in Atom-% als $Pt_{75}V_{25}$ bzw. $Pd_{75}V_{25}$ formuliert (zur Nomenklatur s. Kap. 2.3.1.). Bei einer Reaktionstemperatur von $1050^\circ C$ konnten aus dem Ausgangsgemisch $Pt:VO_{2,5} = 3:1$ zweiphasige Gemische aus ungeordneten Mischkristallen und Pt_3V mit Al_3Ti -Struktur erhalten werden, d.h. der Umwandlungspunkt der Ordnungsphase mit Al_3Ti -Struktur in ungeordnete Mischkristalle muß nahe bei dieser Temperatur liegen. Abbildung 38 zeigt die Kristallstruktur des Al_3Ti -Typs. Tabelle 39 enthält die Ergebnisse der bei diesen Reduktionsversuchen dargestellten Phasen neben Literaturwerten.



● = Ti
○ = Al

Abbildung 38:

Kristallstruktur des tetragonalen Al_3Ti -Typs (nach (210))

Tabelle 39: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Platinmetall (Pt,Pd, IR,Rh)-Legierungsphasen mit den Elementen der 5. Nebengruppe

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] [†]		Lit.-Werte [Å]
			a	c	
Pt_3V	1000	Al_3Ti (tetr.)			a=3,861; c=7,824 (123)
$Pt_{75}V_{25}$	1200	Cu_3Au (ungeordnet)	3,861		3,87 (201)
Pd_3V	1000	Al_3Ti (tetr.)			a=3,847; c=7,753 (123) a=3,848; c=7,750 (200)
$Pd_{75}V_{25}$	1150	Cu_3Au (ungeordnet)	3,846		
Ir_3V	1500	Cu_3Au	3,801		3,812 (192)
Rh_3V	1500	Cu_3Au	3,799		3,795 (192)
Pt_3Nb	1200	Cu_3Ti			a=5,534; b=4,873; c=4,564 (202) a=4,57; b=5,54; c=4,88 (201)

Tabelle 39: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺		Lit.-Werte [\AA]
			a		
Pd_3Nb	1200	Al_3Ti (tetr.)			$a=3,895; c=7,913$ (203)
Ir_3Nb	1500	Cu_3Au	3,886		3,889 (204) 3,891 (205)
Rh_3Nb	1500	Cu_3Au	3,857		3,855 (206) 3,865 (192)
Pt_3Ta	1200	Cu_3Ti			$a=5,38; b=4,874;$ $c=4,56$ (207)
Pd_3Ta	1200	Al_3Ti (tetr.)			$a=3,880; b=7,978$ (208)
Ir_3Ta	1500	Cu_2Au	3,895		3,889 (192) 3,861 (205)
Rh_3Ta	1500	Cu_3Au	3,867		3,860 (192, 209)

+) $\pm 0,003 \text{ \AA}$

2.6.3. Reaktionen von Cr_2O_3 mit Platinmetallen (Pt, Pd, Ir, Rh)

Von den hier dargestellten Legierungsphasen des Chroms mit den Platinmetallen wurden die mit Palladium (211, 212), Platin (213, 214), Iridium (214) und Rhodium (214) bereits untersucht. Die Arbeiten von Grube et al. (211) und Raub et al. (212) ergaben verschiedene Phasendiagramme für das System Pd-Cr. Nach beiden Diagrammen existiert ein großes Löslichkeitsgebiet von Chrom in Palladium; Ordnungsphasen wurden in diesem System dagegen nicht beobachtet. Nach Greenfield et al. (199) können bei 1200°C 50 Atom-% Chrom in das Palladiumgitter eingebaut werden, Raub et al. (212) bestimmten die Löslichkeit von Cr in Palladium zu 42 Atom-% bei 1100°C . Durch gekoppelte Reduktion bei 1000°C im Wasserstoffstrom konnte Ritapal (54) Pd-Cr-Mischkristalle ($a = 3,847 \text{ \AA}$) mit 40 Atom-% Cr darstellen.

Bei eigenen Untersuchungen im System Pd-Cr konnte ebenfalls keine geordnete Phase mit geordneter Cu_3Au -Struktur erhalten werden, sondern Pd-Cr-Mischkristalle ($a = 3,863 \text{ \AA}$) mit 25 Atom-% Cr (Zusammensetzung $\text{Pd}_{75}\text{Cr}_{25}$). Entgegen den Beobachtungen von Ritapal, wonach in den Reaktionsmischungen über-

schüssiges Cr_2O_3 (d.h. bezogen auf die maximale Löslichkeit von Cr in Pd-Cr-Mischkristall) nicht reduziert wird, konnte sogar reines Cr_2O_3 bei 1100°C im Wasserstoffstrom in ca. 20 Stunden zu Chrom reduziert werden. Während die Systeme Pt-Cr und Pt-Ir eine geordnete kubische Phase mit 25 Atom-% Cr aufweisen, tritt im System Rh-Cr eine Phase mit hexagonal dichtester Packung auf, die ein breites Homogenitätsgebiet von 24,4 bis 61,0 Atom-% Cr (214) besitzt. Die Darstellung durch gekoppelte Reduktion im Ammoniakstrom und Untersuchung der Ordnungsphase Pt_3Cr und ungeordneter Pt-Cr-Mischkristalle und ist bereits von Bronger (51,52) beschrieben worden. Tabelle 40 zeigt die Versuchsergebnisse der gekoppelten Reduktionen von Cr_2O_3 mit Platinmetallen (Pt, Pd, Ir, Rh). Die Reduktionszeiten betragen in allen Fällen ca. 30 Stunden bei Temperaturen von $1000-1500^\circ\text{C}$ entsprechend dem eingesetzten Platinmetall.

Tabelle 40: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Edelmetalle (Pt, Pd, Ir, Rh)-Legierungsphasen mit Chrom

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁾	
			a	Lit.-Werte [\AA]
Pt_3Cr	1000	Cu_3Au	3,871	3,873 (51)
$\text{Pd}_{75}\text{Cr}_{25}$	1150	Cu_3Au (ungeordnet)	3,863	3,866 (211)
Ir_3Cr	1500	Cu_3Au	3,798	3,815 (205)
Rh_3Cr	1500	Phase mit hex. dichtester Packung		

⁺⁾ $\pm 0,003 \text{\AA}$

2.6.4. Reaktionen von MnO mit Platinmetallen (Pt, Pd)

Bei Untersuchungen von Auwärter et al. (215) an Pt-Mn-Legierungen (mit 18-32 Atom-% Mn) konnten ferromagnetische Eigenschaften beobachtet werden, wobei als Träger des Ferromagnetismus innerhalb des platinreichen Mischkristalls die Ordnungsphase Pt_3Mn bestimmt wurde (216). Oberhalb von 1000°C liegt im System Pt-Mn ein Gebiet ungeordneter Mischkristalle vor. Über

Pd_3Mn mit Cu_3Au -Struktur berichten (217,218).

Die Versuche zur Darstellung der Ordnungsphasen Pt_3Mn und Pd_3Mn wurden mit Gemischen $\text{Pt(Pd):MnO} = 3:1$ bei 950°C bzw. 1050°C in 30-stündiger Reaktionszeit ausgeführt - die Ergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefaßt.

Tabelle 41: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Edelmetall (Pt,Pd)-Legierungsphasen mit Mangan

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^\circ\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺	Lit.-Werte [\AA]
			a	
Pt_3Mn	950	Cu_3Au	3,896	3,84 (216)
Pd_3Mn	1050	Cu_3Au	3,887	3,892 (27 Atom-% Mn) (219)

⁺) $\pm 0,003 \text{\AA}$

2.7. Versuche zur gekoppelten Reduktion von Oxiden ($\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) mit den Elementen der 1. Nebengruppe

Durch die vorliegenden Untersuchungen sollte die Möglichkeit gekoppelter Reduktionen mit den Elementen der 1. Nebengruppe in Gegenwart unedler Oxide geklärt werden. Versuche zur Darstellung von Gold-Aluminium-Legierungen wurden bereits von Schulz beschrieben (55,58).

Bei den hier ausgeführten Versuchen wurden Mischungen von Goldoxid, Au_2O_3 , mit Oxiden relativ kleiner Bildungsenthalpie, wie B_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 , mit verschiedenen Atomverhältnissen ($\text{Au:B (Al,Si)} = 10:1, 5:1$ und $3:1$) bei Temperaturen von 1000°C und 1400°C für ca. 20 Stunden im Wasserstoffstrom getempert. Die Röntgenaufnahmen zeigten die Reflexe der Ausgangsstoffe, weder neue Interferenzen noch Linienverschiebungen wurden beobachtet, die auf die Bildung von ungeordneten Mischkristallen hinweisen würden. An Versuchen bei 1400°C wurden erhebliche Gewichtsabnahmen festgestellt, bedingt durch die Flüchtigkeit des Goldes als Goldhydrid (220). Versuche von Schulz (55,58) zur Darstellung von Au-Al-Legierungen durch Reaktion von

Platin-Gold-Legierungen in Gegenwart von Al_2O_3 im Wasserstoffstrom zeigten, daß in diesen Legierungen der überwiegende Teil des Platins gekoppelte Reduktionen mit Al_2O_3 , wie das reine Platin eingeht, ein Teil des Platin bleibt als goldreicher Pt-Au-Mischkristall zurück.

Mit Silber und Kupfer hier wurden ebenfalls Versuche zu gekoppelten Reduktionen in Gegenwart von B_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 ausgeführt. Silber wurde als Silberoxid (Ag_2O), Kupfer als sehr feines Pulver (Elektrolytkupfer) eingesetzt. Auch hier zeigten die Röntgenaufnahmen keine neuen Interferenzen und keine Linienverschiebungen, die auf die Bildung von ungeordneten Mischkristallen hindeuten würden. Bei Temperaturen von 1400°C konnten bei Versuchen in Gegenwart von Silber erhebliche Gewichts-differenzen durch Bildung des flüchtigen Silberhydrids (221) beobachtet werden, während bei Versuchen mit Kupfer nur geringe Gewichtsabnahmen festgestellt wurden.

Die Ergebnisse der Versuche mit Gold, Silber und Kupfer zeigen, daß diese Elemente unter den beschriebenen Versuchsbedingungen keine gekoppelten Reduktionen mit den Oxiden unedler Metalle unter Bildung intermetallischer Legierungen bzw. Phasen eingehen. Demnach muß man annehmen, daß die Elemente der 1. Nebengruppe offenbar nicht so stabile intermetallische Verbindungen mit unedlen Metallen bilden wie benachbarten Elemente Platin oder Palladium. Außerdem ist die Aktivierungsenergie zur Aufspaltung von H_2 bei den Elementen der 1. Nebengruppe kleiner als bei den Platinmetallen.

2.8. Darstellung von Legierungsphasen AB_3 und AB_5 durch gekoppelte Reduktion von Fluoriden unedler Metalle in Gegenwart von Edelmetallen (Pt, Pd)

Neben dem Einsatz von Oxiden sollte an einigen Beispielen die Verwendbarkeit von Fluoriden zur Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion untersucht werden. In Tabelle 42 sind die untersuchten Reaktionen, die erforderlichen Reduktionstemperaturen sowie die Art der Reaktionsprodukte zusammengestellt. Die Reaktionszeiten betragen in allen Fällen etwa 40 Stunden.

Tabelle 42: Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion von Fluoriden unedler Metalle in Gegenwart von Edelmetallen (Pt, Pd)

Reaktionsmischung	Reduktionstemperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Reaktionsprodukt
Pt:UF ₄ = 3:1	1200	Pt ₃ U
Pt:UF ₄ = 5:1	1200	Pt ₅ U
Pt:UF ₃ = 3:1	1200	Pt ₃ U
Pt:UF ₃ = 5:1	1200	Pt ₅ U
Pt:ThF ₄ = 5:1	1200	Pt ₅ Th
Pt:NdF ₃ = 5:1	1200	Pt ₅ Nd
Pt:GdF ₃ = 5:1	1200	Pt ₅ Gd
Pt:ErF ₃ = 5:1	1200	Pt ₅ Er
Pd:NdF ₃ = 3:1	1350	Pd ₃ Nd
Pd:ErF ₃ = 3:1	1350	Pd ₃ Er
Pt:NdF ₃ = 3:1	1350	Pt ₂ Nd + Pt ₅ Nd
Pt:ErF ₃ = 3:1	1200	Pt ₃ Er
Pt:CaF ₂ = 5:1	1200	Pt ₅ Ca

Zur Darstellung von Pt- und Pd-Legierungsphasen erscheinen Fluoride in gleicher Weise geeignet wie die Oxide der entsprechenden unedlen Metalle. Während bei den oben genannten Reduktionstemperaturen in einigen Fällen die Schmelztemperaturen der Fluoride überschritten wurden (Schmelzpunkte: UF₃: 1140 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.), UF₄: 960 $^{\circ}\text{C}$, ThF₄: 1111 $^{\circ}\text{C}$, NdF₃: 1374 $^{\circ}\text{C}$, GdF₃: 1231 $^{\circ}\text{C}$, ErF₃: 1140 $^{\circ}\text{C}$ (222,223)), was jedoch für das Reaktionsverhalten ohne Einfluß blieb, wird der Einsatz von Fluoriden zur Darstellung von Rh- und Ir-Legierungsphasen nicht in allen Fällen möglich sein. Bei den für gekoppelte Reduktionen in Gegenwart von Rhodium bzw. Iridium erforderlichen sehr viel höheren Temperaturen ist die Verdampfung und der Abtransport der Fluoride über die Gasphase zu berücksichtigen (Siedepunkte z.B.: ThF₄: 1700 $^{\circ}\text{C}$, UF₄: 1480 $^{\circ}\text{C}$, UF₃: Zersetzung in Uran + UF₄ bei 1140 $^{\circ}\text{C}$ (111, 224)). Auf Grund der - verglichen mit den Fluoriden - niedriger liegenden Schmelz- und Siedepunkte der Chloride, Bromide und Jodide der Lanthaniden und Actiniden scheint deren Verwendung für die Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion im allgemeinen nicht möglich.

3. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS OXIDATIONSVERHALTEN EINIGER LEGIERUNGSPHASEN

Die Untersuchungen über die Oxidationsstabilität einiger hier dargestellter Legierungsphasen erfolgte mittels thermogravimetrischer Methoden (Mettler-Thermowaage Nr. 10). Alle Versuche wurden bei 1 atm Sauerstoff mit Einwaagen von 200-600 mg der fein gepulverten Verbindungen durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die in Tabelle 43 angegebenen Oxidationsbereiche wurden aus DTG- bzw. DTA-Diagrammen bestimmt. Abbildung 39 zeigt am Beispiel der Verbindung Pt_5Np den Verlauf einer DTG-Kurve.

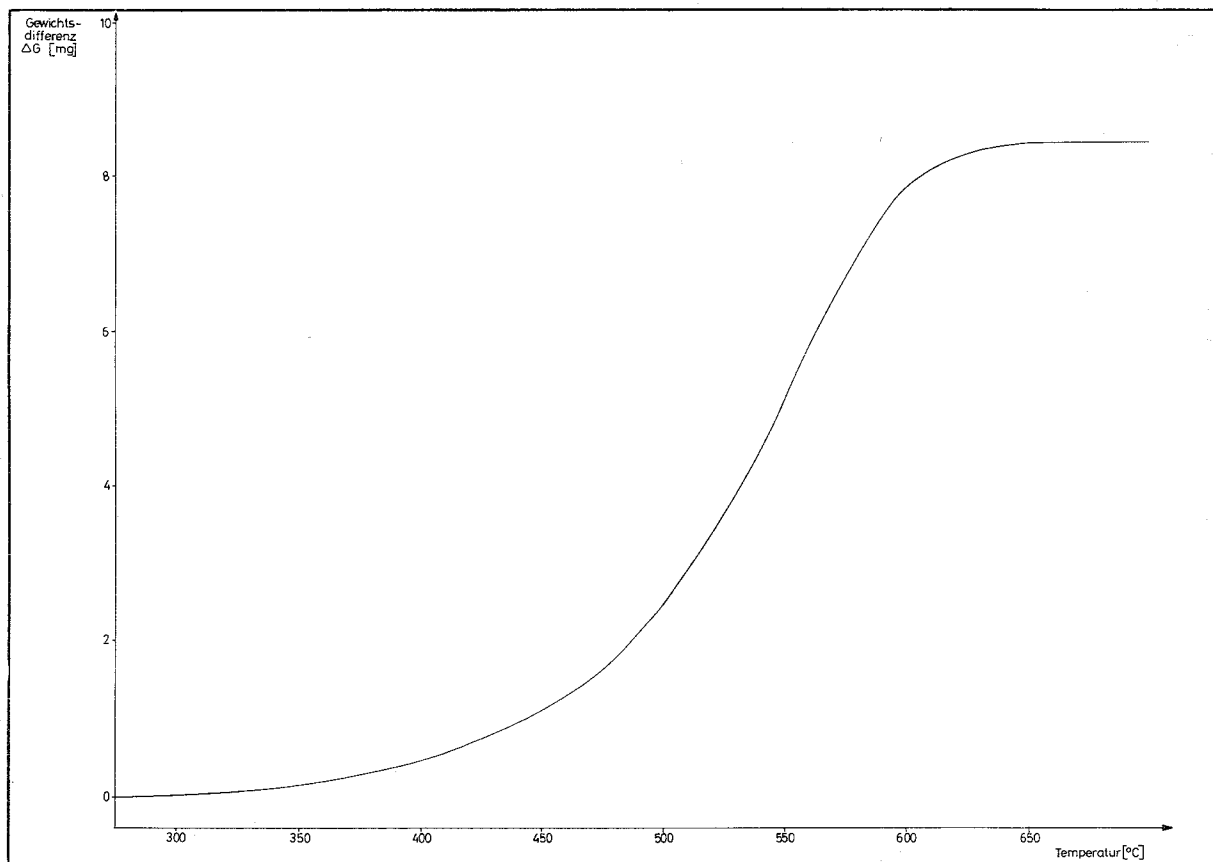


Abbildung 39: DTG-Kurve von Pt_5Np bei 1 atm O_2 (Aufheizgeschwindigkeit $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Bei den Oxidationsbereichen läßt sich eine geringe Abhängigkeit von der Substanzmenge sowie der Korngröße der Legierungsphasen feststellen, als recht charakteristisch erweist sich jedoch die Angabe des Maximums des Oxidationsbereichs (maximale Oxidationsgeschwindigkeit). Die Schwankungen

der Maxima sind mit $\pm 10^\circ\text{C}$ ausreichend beschrieben, während für die Grenzen der Oxidationsbereiche Schwankungen von $\pm 30^\circ\text{C}$ anzusetzen sind. Diese Untersuchungen erlauben wegen des Fehlers geeigneter Eichsubstanzen jedoch keine quantitativen Aussagen - die in der DTA-Analytik verwendeten Eichsubstanzen wie z.B. SiO_2 , Li_2SO_4 , K_2SO_4 und U-Metall (235) sind wegen unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit für die Bestimmung thermodynamischer Daten dieser intermetallischen Phasen, wie ausgedehnte eigene Untersuchungen ergaben, nicht zu verwenden. Abbildung 40 zeigt den Verlauf der DTA-Kurve für Pt_3Np . DTA-Kurven wurden ferner für folgende Verbindungen bestimmt: Pt_5Th , Pt_3U , Pt_5U , Pt_5Np , Pt_2Pu , Pt_3Pu , Pt_5Pu und Pd_3Pu . Die DTA-Kurven dieser Legierungsphasen zeigen in allen Fällen einen prinzipiell gleichen Verlauf.

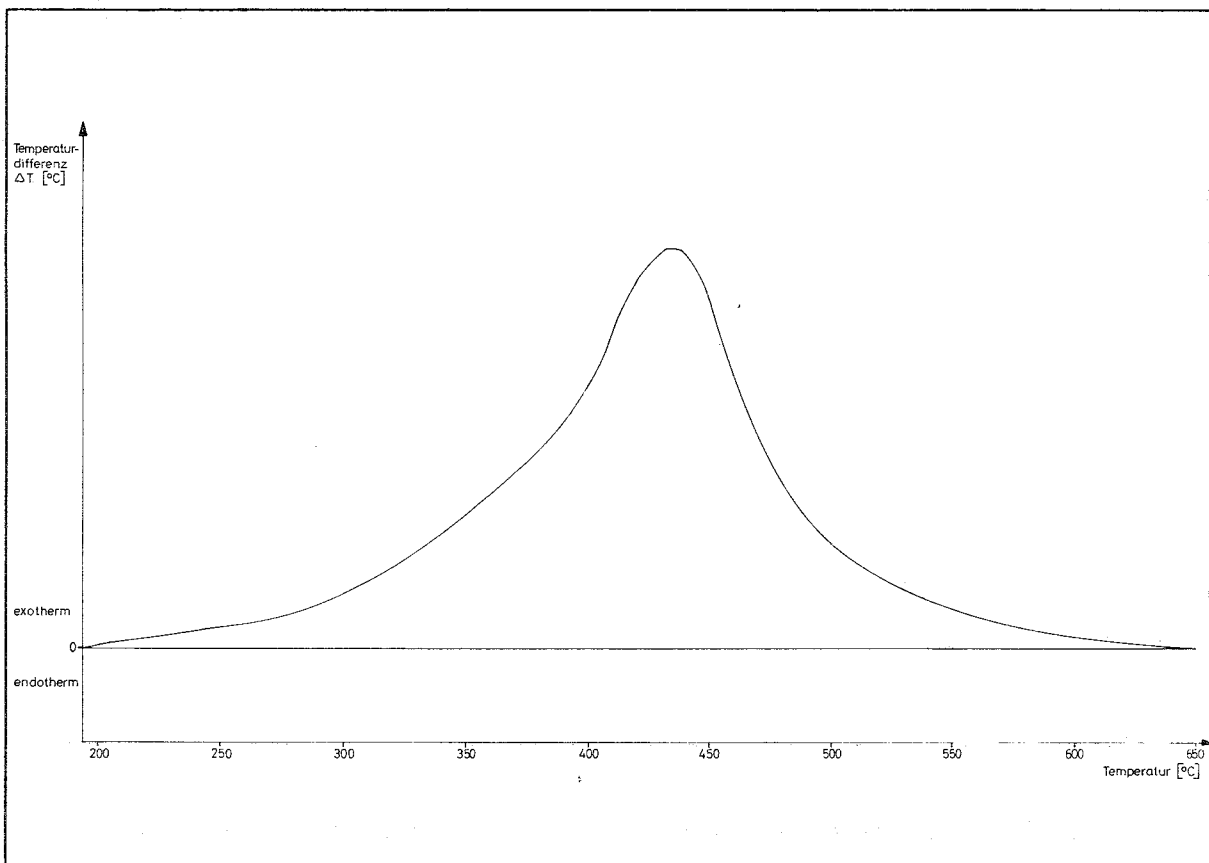


Abbildung 40: DTA-Kurve von Pt_3Np bei 1 atm O_2 (Aufheizgeschwindigkeit $6^\circ\text{C}/\text{min}$)

Größere Gesetzmäßigkeiten im Oxidationsverhalten der untersuchten Legierungsphasen lassen sich nicht erkennen, doch läßt sich aus den Angaben der

Tabelle 43 ablesen, daß innerhalb der Pt₅Ln-Reihe das Maximum der Oxidationsgeschwindigkeit mit steigender Ordnungszahl zu höheren Temperaturen hin verschoben wird.

Tabelle 43: Übersicht über Oxidationsbereiche und deren Maxima einiger Edelmetall-Legierungsphasen und Elemente (geordnet nach der Ordnungszahl der unedlen Komponente)

Verbindung bzw. Element	Oxidationsbereich (± 30) [°C] bei 1 atm O ₂	Maximum des Oxidationsbereichs (± 10) [°C]
Pt ₃ Mg	660 - 1000	800
Pd ₇₅ Mg ₂₅	530 - 850	600
Pt ₃ Sr	330 - 500	430
Pt ₃ Zr	550 - 650	610
Pt ₃ Nb	650 - 800	720
Pt ₅ La	390 - 630	450
Pt ₅ Eu	390 - 600	550
Pt ₅ Tb	450 - 600	560
Pt ₅ Tm	470 - 680	570
Pt ₃ Hf	520 - 700	640
Th	480 - 550	510
Pt ₅ Th	400 - 600	520
U	320 - 420	400
Pt ₃ U	360 - 420	370
Pt ₅ U	320 - 560	430
Pt ₃ Np	250 - 650	470
Pt ₅ Np	310 - 620	530
Pt ₂ Pu	320 - 580	490
Pt ₃ Pu	350 - 530	470
Pt ₅ Pu	450 - 600	560
Pd ₃ Pu	500 - 800	630

4. MÖßBAUER-SPEKTROSKOPIE AN DER PHASE Pt₃Np

Die Bedeutung des Mößbauer-Effektes für die Untersuchung der Legierungsphase Pt₃Np besteht darin, daß sich aus dem Mößbauer-Spektrum unmittelbar eine Aussage über die Oxidationsstufe und die Mikroumgebung der Neptuniumatome im Kristallgitter gewinnen läßt. Die Mößbauer-Messungen wurden unter Verwendung des 59,54 keV-Niveau von ²³⁷Np ausgeführt, das durch Zerfall von ²⁴¹Am der Strahlenquelle (²⁴¹Am (5 %) in Th; 10 mCi) erreicht wird. Das Mößbauer-Spektrum bei T = 4,2°K der Phase Pt₃Np zeigt Abbildung 41 ⁺).

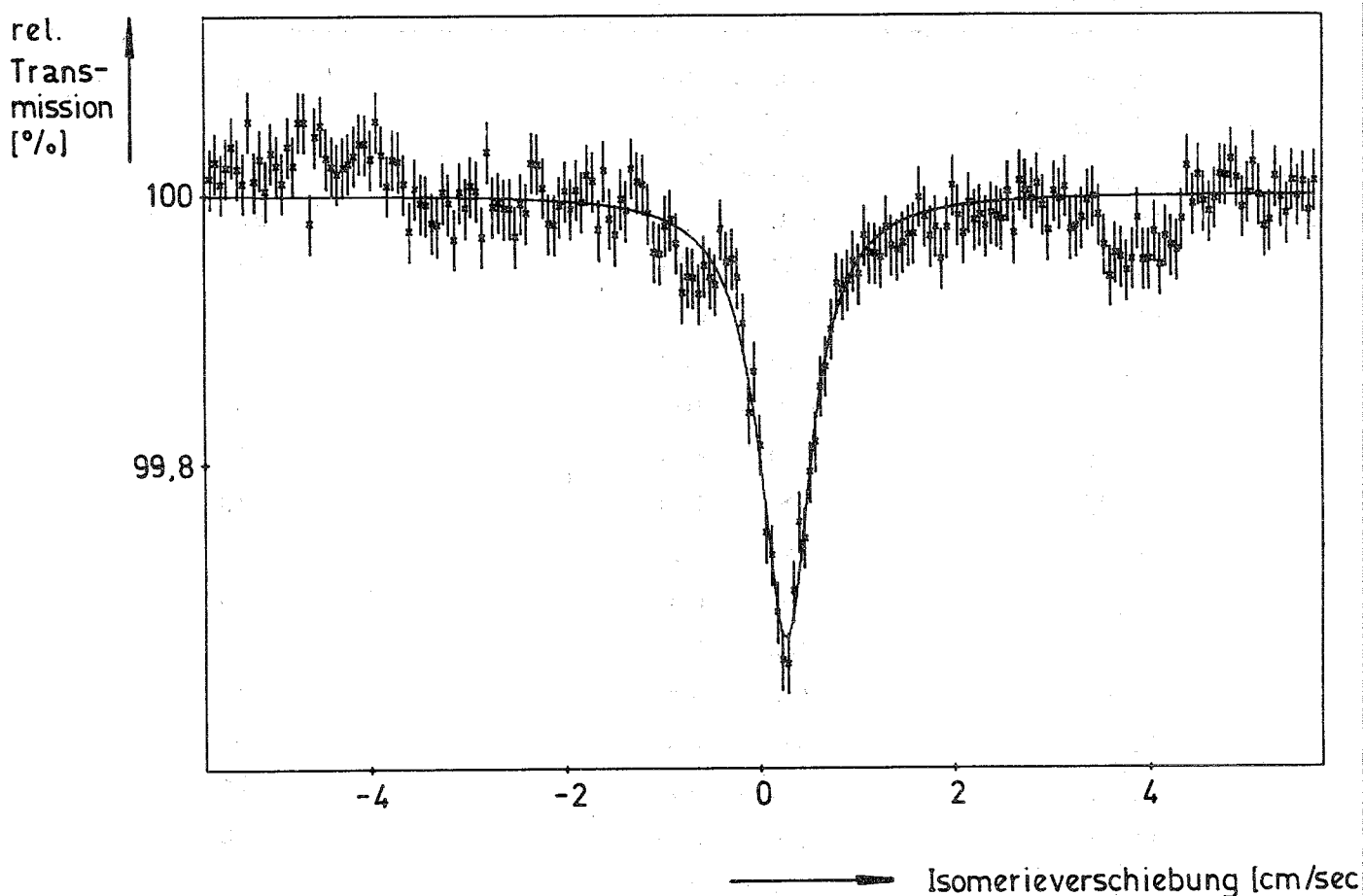


Abbildung 41: Mößbauer-Spektrum der Phase Pt₃Np bei T = 4,2°K (Isomerieverschiebung bezogen auf ²⁴¹Am (5 %) in Th)

⁺) Herrn Dozent Dr. P. Gütlich, Lehrstuhl für Kernchemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt, danke ich für die Anfertigung des Mößbauer-Spektrums.

Das Spektrum besitzt eine unaufgespaltene Linie - wegen der großen Linienbreite sind Aussagen über eine Quadrupolaufspaltung jedoch nicht möglich.

Die Auswertung des Spektrums ergab folgende Werte:

$$\text{Linienbreite } \Gamma = 6,4 \pm 0,3 \text{ mm/sec}$$

$$\text{Isomerieverschiebung } \delta = 3,2 \pm 0,2 \text{ mm/sec bezogen auf } {}^{241}\text{Am (5 \%)} \text{ in Th}$$
$$\Delta = -0,2 \pm 0,2 \text{ mm/sec bezogen auf NpO}_2$$

Die gemessene Isomerieverschiebung beweist das Vorliegen des Np in der formalen Oxidationsstufe 0.

5. MAGNETOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN Pt_3Np UND Pd_3Pu

Für die Phasen Pt_3Np und Pd_3Pu wurden magnetische Messungen von 4,2 bis 280°K bzw. 1,8 bis 296,3°K an einer nach dem Faraday-Prinzip arbeitenden Magnetwaage durchgeführt ⁺⁾ . Mit den erhaltenen Werten, die in Tabelle 44 für Pd_3Pu und in Tabelle 45 für Pt_3Np aufgeführt sind, wurden graphisch die Weiß'schen Konstanten bestimmt ($\Theta < Pd_3Pu > = -108^\circ K$; $\Theta < Pt_3Np > = -47^\circ K$). Das magnetische Moment μ_{eff} bzw. μ_{eff}^+ wurde nach folgenden Gleichungen (I,II) berechnet:

$$\mu_{eff} = 2,83 \cdot \sqrt{T \cdot \chi_m} \quad [\mu_B] \quad (I)$$

$$\mu_{eff}^+ = 2,83 \cdot \sqrt{(T - \Theta) \cdot \chi_m} \quad [\mu_B] \quad (II)$$

Tabelle 44: Magnetische Suszeptibilitätsmessung an Pd_3Pu
(Einwaage = 261,80 mg; Molgewicht = 558,2)

T [°K]	χ_g ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·g ⁻¹]	χ_m ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·Mol ⁻¹]	$\frac{1}{\chi_m}$ [Mol·cm ⁻³]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{eff}^+ [μ_B]
1,8	2,481	1384,9	722,1	0,141	
1,9	2,362	1318,4	758,5	0,142	
3,1	2,230	1244,7	803,4	0,176	
4,2	2,112	1178,9	848,2	0,199	
5,5	2,035	1135,9	880,4	0,224	
8,4 ₅	2,001	1116,9	895,3	0,275	
9,0	2,000	1116,4	895,7	0,284	
12,3	2,014	1124,2	889,5	0,333	
14,6	2,063	1151,5	868,4	0,367	
17,4	2,094	1168,9	855,5	0,403	
19,0	2,098	1171,0	854,0	0,422	
19,3	2,105	1175,6	850,6	0,426	
19,7	2,105	1175,6	850,6	0,430	

⁺⁾ Herrn Dr. B. Kanellakopulos, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danke ich für die Ausführung der magnetischen Messungen

Tabelle 44: Fortsetzung

T [°K]	χ_g ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·g ⁻¹]	χ_m ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·Mol ⁻¹]	$\frac{1}{\chi_m}$ [Mol·cm ⁻³]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{eff}^+ [μ_B]
20,2	2,112	1178,9	848,2	0,436	
21,2	2,101	1172,3	853,0	0,446	
23,0	2,071	1156	865,1	0,461	
23,9	2,070	1155,4	865,5	0,470	
26,3	2,014	1124	889,7	0,486	
31,0	1,842	1028	972,8	0,505	
37,3	1,625	907	1102,5	0,520	
50,1	1,368	736,6	1357,6	0,543	
77,3	1,055	588,9	1698,1	0,603	
81,8	1,032	576	1736,1	0,614	
98,8	0,912	509	1964,6	0,634	
134,0	0,765	427	2341,9	0,677	0,909
158,0	0,688	384	2604,2	0,697	0,898
183,9	0,619	345,5	2894,4	0,713	0,904
249,5	0,492	274,6	3641,7	0,740	0,886
284,1	0,467	260,7	3835,8	0,770	0,904
287,8	0,465	259,5	3853,6	0,773	0,906
296,3	0,456	254,5	3929,3	0,777	0,907

In den Abbildungen 42 und 43 ist die reziproke magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Verbindungen Pd₃Pu bzw. Pt₃Np dargestellt. Die Phase Pd₃Pu befolgt das Curie-Weiß'sche Gesetz im Temperaturbereich 134-296°K, Pt₃Np im Temperaturbereich 47-280°K. Aus den in Abbildung 43 gezeigten Verlauf kann für Pt₃Np auf einen antiferromagnetischen Übergang mit einer Néel-Temperatur von $T_N \sim 22^\circ\text{K}$ geschlossen werden.

Tabelle 45: Magnetische Suszeptibilitätsmessung an Pt₃Np
(Einwaage = 193,78 mg; Molgewicht = 822,3)

T [°K]	χ_g ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·g ⁻¹]	χ_m ($\times 10^{-6}$) [cm ³ ·Mol ⁻¹]	$\frac{1}{\chi_m}$ [Mol·cm ⁻³]	μ_{eff} [μ_B]	μ_{eff}^+ [μ_B]
4,2	23,65	19446	51,42	0,808	
5,8	22,75	18707	53,46	0,932	
7,1	21,56	17802	56,17	1,006	
8,8	20,85	17144	58,33	1,099	
16,8	18,13	14908	67,08	1,483	
21,0	17,58	14455	69,18	1,558	
27,2	16,95	13946	71,71	1,742	
38,8	15,16	12465	80,22	1,967	
47,2	14,03	11536	86,69	2,087	2,94
59,5	12,56	10328	96,82	2,217	2,96
77,3	10,665	8769	114,04	2,333	2,95
80,0	10,306	8474	118,01	2,335	2,93
114,8	8,410	6915	144,61	2,520	2,99
167,6	6,295	5176	193,20	2,634	2,98
168,0	6,290	5172	193,35	2,637	2,98
210,3	5,132	4220	236,97	2,664	2,94
216,9	5,044	4147	241,14	2,683	2,95
240	4,646	3820	261,78	2,708	2,96
261	4,310	3544	282,17	2,720	2,95
280	4,071	3347	298,78	2,738	2,95

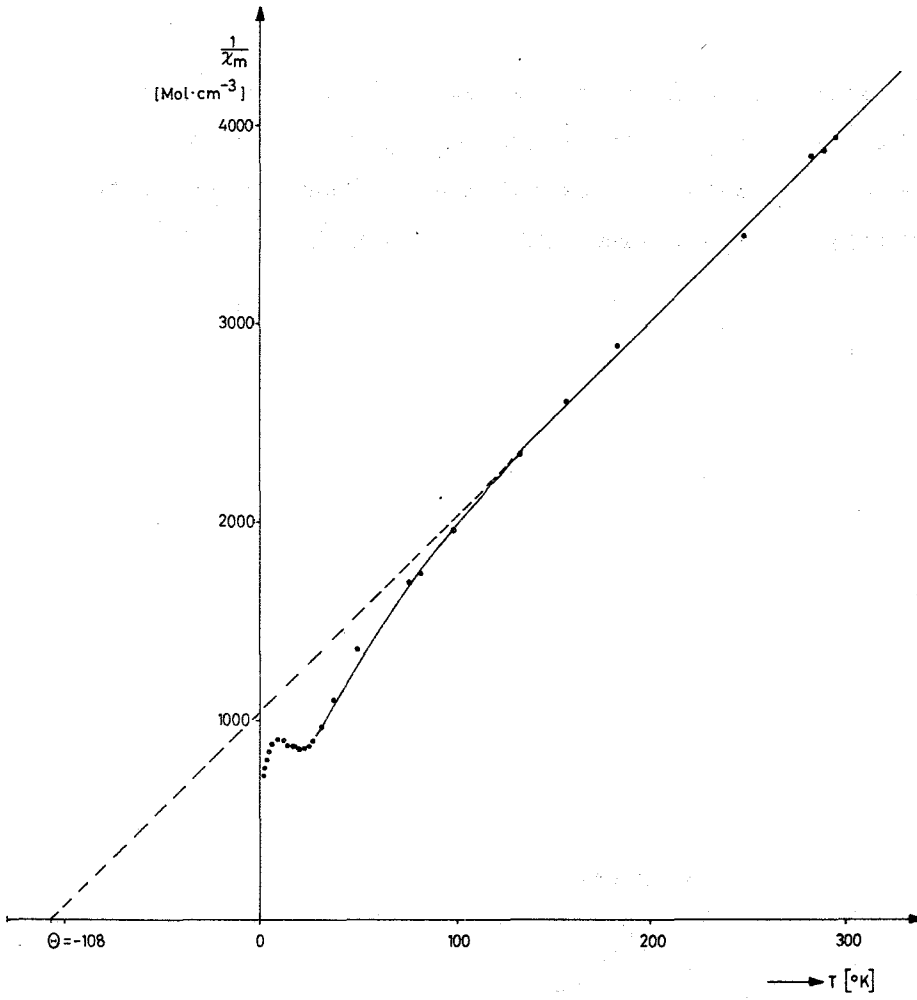


Abbildung 42:

Abhängigkeit der
reziproken magnetischen
Suszeptibilität von
der Temperatur bei
 Pd_3Pu

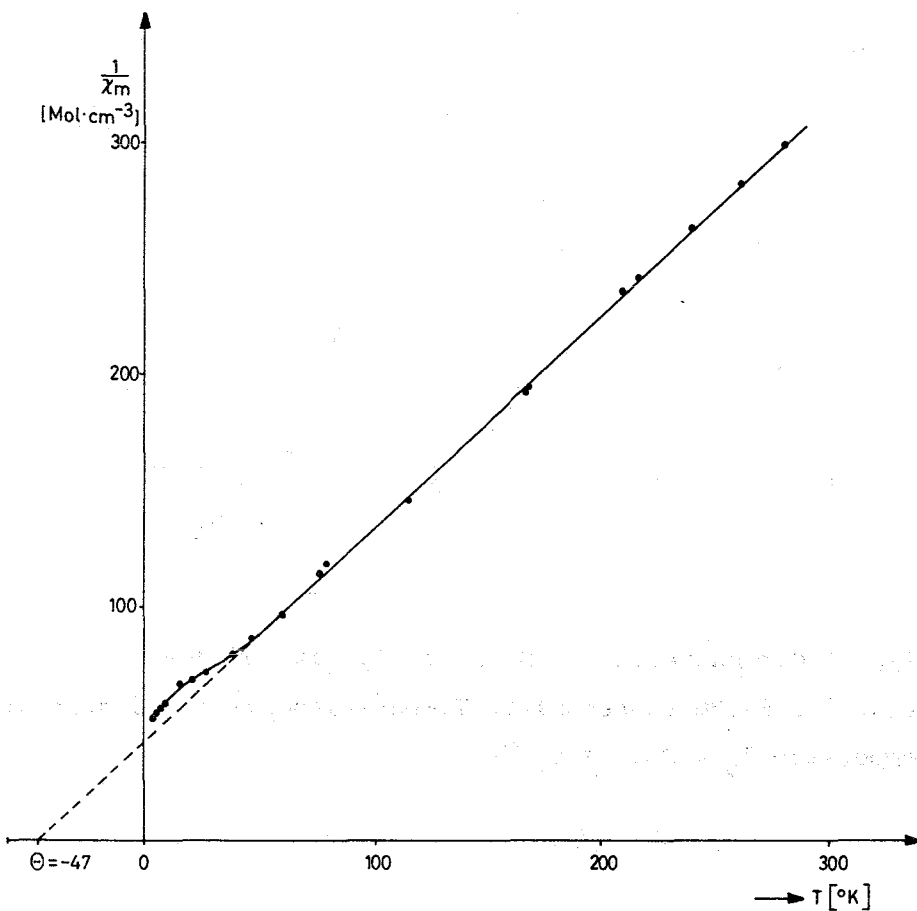


Abbildung 43:

Abhängigkeit der
reziproken magnetischen
Suszeptibilität von
der Temperatur bei
 Pt_3Np

In Abbildung 44 ist die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Pd_3Pu dargestellt. Der Verlauf der Kurve weist auf antiferromagnetisches Verhalten dieser Phase bei tiefen Temperaturen hin; aus der Kurve wurde graphisch die Néel-Temperatur zu $T_N = 20,5 \pm 0,5^\circ\text{K}$ bestimmt.

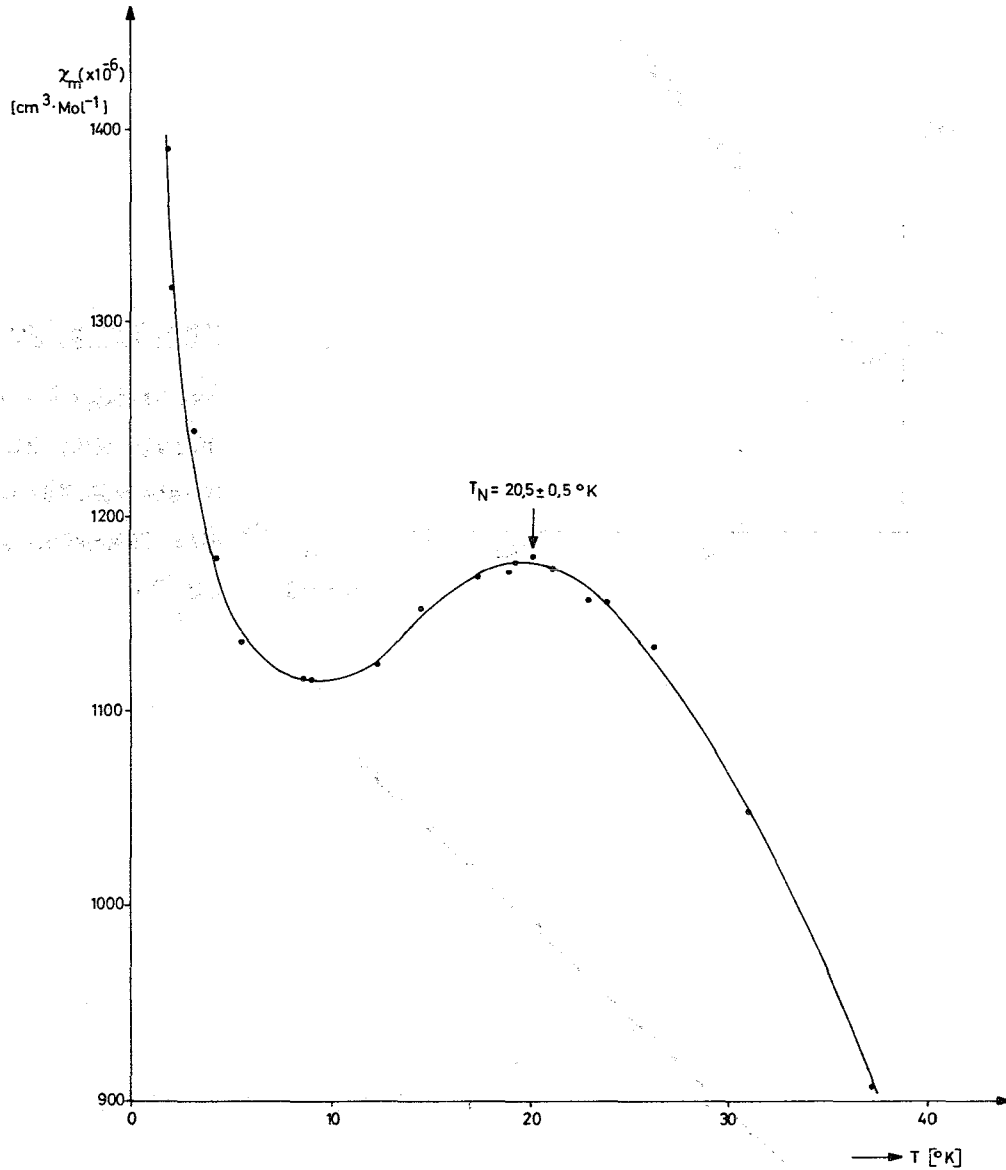


Abbildung 44: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur für Pd_3Pu (Ausschnitt: Temperaturbereich $1,8-37,3^\circ\text{K}$; Néel-Temperatur $T_N = 20,5 \pm 0,5^\circ\text{K}$)

6. UNTERSUCHUNG VON STRAHLENSCHÄDEN AN AMERICIUM- UND CURIUM-VERBINDUNGEN

Wird ein Festkörper einer Bestrahlung mit schweren Teilchen (n,p,d, α ,f) ausgesetzt, so ist nach einer gewissen Zeit eine Veränderung der Gitterkonstanten der Elementarzelle festzustellen. Die Kernstöße bewirken eine Ausbildung von Fehlstellen im Gitter, während die aus den Gitterplätzen herausgeschlagenen Atome auf Zwischengitterplätzen eingelagert werden (Bildung von Frenkel-Defekten). In der Regel ist durch die Versetzung von Gitterbausteinen auf Zwischengitterplätze eine Ausdehnung der Elementarzelle verbunden.

Bauen radioaktive Nuklide einen solchen Festkörper auf, so ist durch die "innere" Bestrahlung, d.h. durch den radioaktiven Zerfall, ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Dies gilt besonders für Radionuklide, die unter α -Emission zerfallen. Neben der Versetzung von Gitterbausteinen durch die "innere α -Aktivität", sind in diesem Fall auch die Rückstoßatome an der Gitterversetzung beteiligt. Durchquert ein Rückstoßatom oder α -Teilchen ein Gebiet, in dem bereits eine Strahlenschädigung stattgefunden hat, so wird keine weitere Gitterversetzung verursacht (226), daher strebt die relative Gitteränderung einem Grenzwert zu. Die relative Veränderung der Gitterkonstanten kann dabei durch die Gleichung $\frac{\Delta a}{a} = c_1 (1 - e^{-c_2 t})$ dargestellt werden.

Strahlenschäden, die in Kristallen mit α -aktiven Nukliden auftreten, wurden z.B. bei AmO_2 , $\text{Am}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, Li_4AmO_5 , AmPaO_4 , YPaO_4 , LnPaO_4 (Ln = Pr, Sm, Dy, Lu) (140, 227, 228), $^{244}\text{CmO}_2$ (229) und von (230) an einigen Plutoniumverbindungen untersucht.

Experimentelle Ergebnisse, die hier für die kubischen Verbindungen $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ (Cu_3Au -Typ) und $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$ (Cu_3Au -Typ) erhalten wurden, zeigen die Abbildungen 45 und 46. Nach anfänglich kontinuierlicher Zunahme der Gitterkonstanten mit der Lagerzeit ist bei $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ und $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$ nach etwa 45 Tagen bzw. 150 Stunden der Grenzwert der relativen Gitterausdehnung erreicht.

Die Qualität der Pulveraufnahmen nahm mit der Lagerzeit beträchtlich ab, sowohl im Hinblick auf die Linienintensitäten als auch auf die Linienschärfe, so daß nach den angegebenen Zeiträumen keine Auswertung mehr möglich war. Die Gitterkonstante des $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ verändert sich in diesem

Zeitraum von $a_0 = 4,158 \text{ \AA}$ auf $a = 4,165 \text{ \AA}$ entsprechend einer Zunahme von 0,17 %, die des $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$ von $a_0 = 4,147 \text{ \AA}$ auf $a = 4,167 \text{ \AA}$ entsprechend einer Gitteraufweitung um 0,57 %.

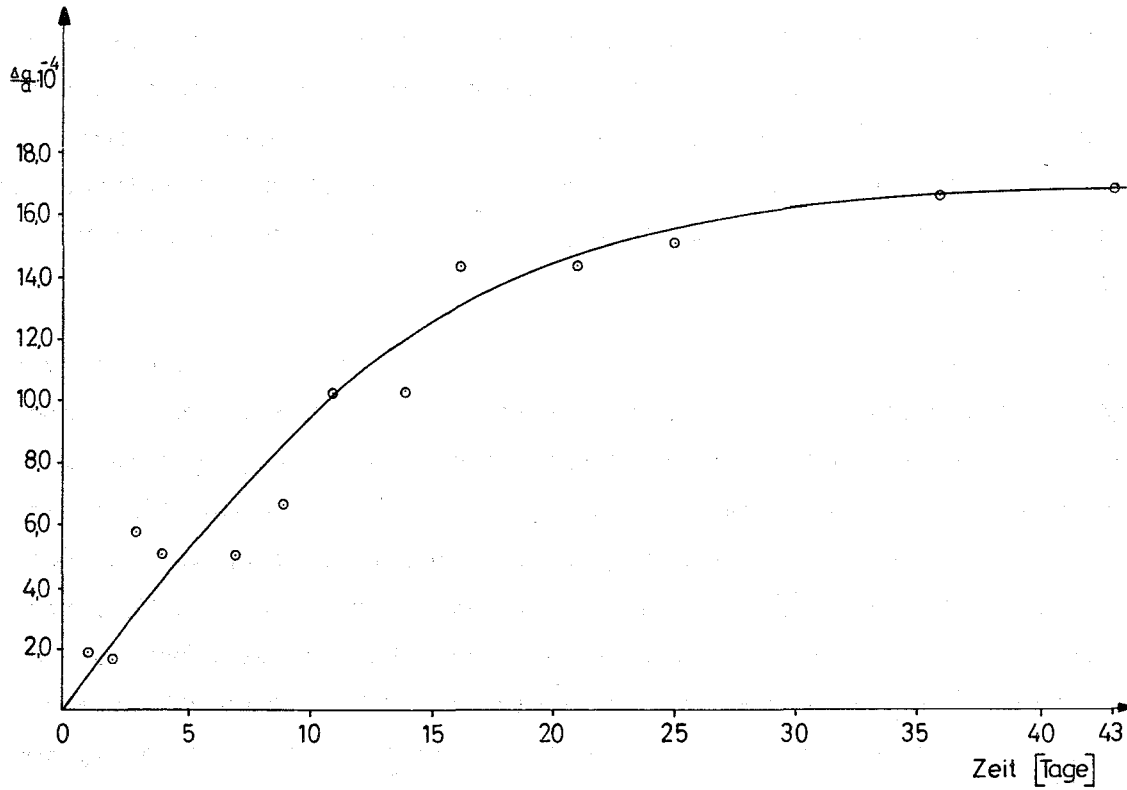


Abbildung 45: Relative Änderung der Gitterkonstante von $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ mit der Lagerzeit

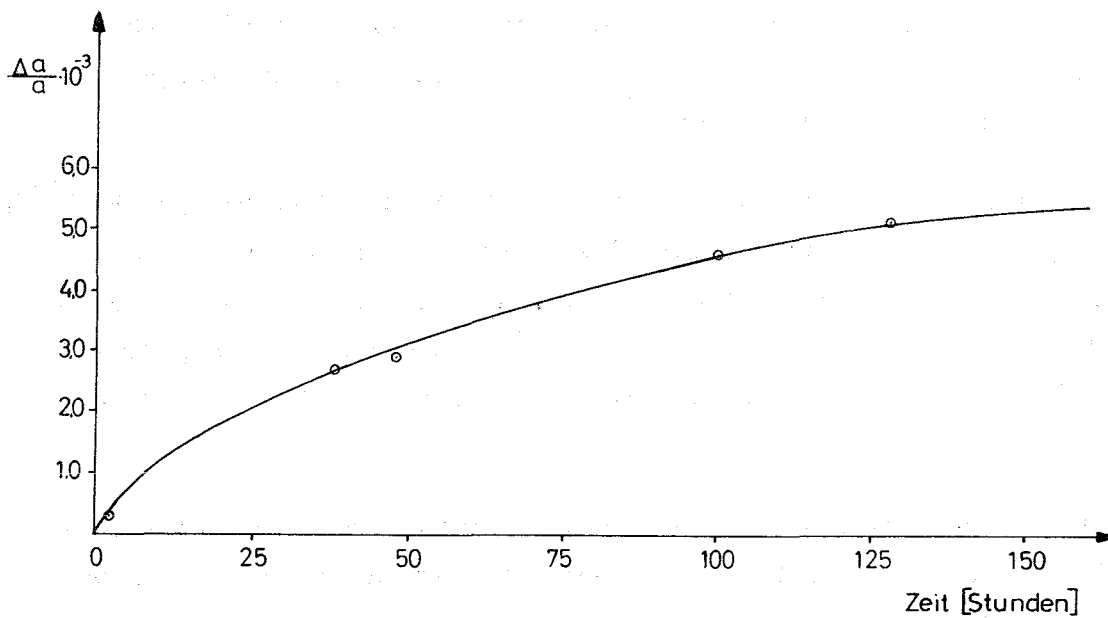


Abbildung 46: Relative Änderung der Gitterkonstante von $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$ mit der Lagerzeit

Aus den experimentell bestimmten Werten der Gitteraufweitung in Abhängigkeit von der Lagerzeit konnte die Funktion der Gitterausdehnung bestimmt werden. Die Konstante c_1 der Gleichung $\frac{\Delta a}{a} = c_1(1 - e^{-c_2 \cdot t})$ wird näherungsweise für große Werte von t bestimmt, da dann der Term $e^{-c_2 \cdot t}$ sehr klein wird, c_1 stellt somit den Sättigungswert von $\frac{\Delta a}{a}$ dar. c_2 wird dann näherungsweise bestimmt und anschließend beide Werte durch explizites Ausrechnen für verschiedene Punkte der Kurve weiter verfeinert. Für die beiden untersuchten Substanzen, $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ und $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$, ergeben sich folgende Funktionen der Gitterausdehnung in Abhängigkeit von der Lagerzeit:

$$\text{für } \text{Pd}_3^{241}\text{Am: } \frac{\Delta a}{a} = 1,7 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-8,5 \cdot 10^{-2} \cdot t}) \text{ Dimension } t \text{ [Tage]},$$

$$\text{für } \text{Pd}_3^{244}\text{Cm: } \frac{\Delta a}{a} = 5,7 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-1,3 \cdot 10^{-2} \cdot t}) \text{ Dimension } t \text{ [Stunden]}.$$

Abbildung 47 und 48 zeigen die Goniometerdiagramme von $\text{Pt}_5^{241}\text{Am}$ unter Verwendung von NaCl als Eichsubstanz sofort nach der Herstellung des Präparates bzw. des gleichen Präparates nach einer Lagerzeit von ca. 6 Monaten. Die strahlenchemischen Effekte, bedingt durch den radioaktiven Zerfall von ^{241}Am ($t_{1/2} = 433 \text{ a}$) sind auch bei NaCl an der Linienverbreiterung sowie an der Impulshöhe ersichtlich.

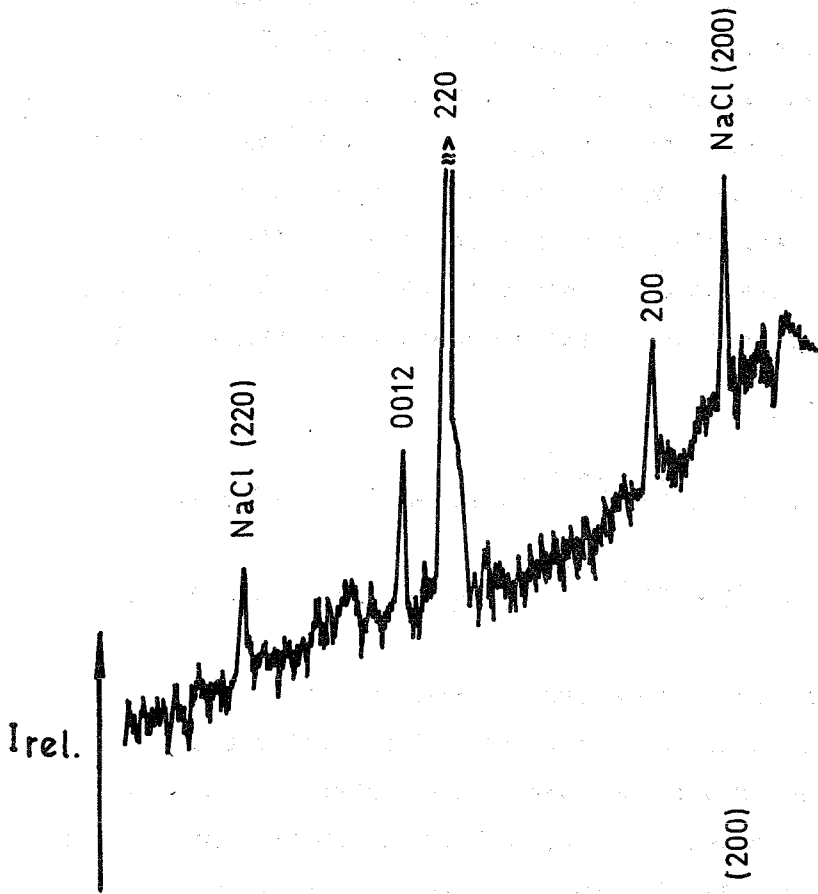


Abbildung 47:

Goniometeraufnahme
von $\text{Pt}_5^{241}\text{Am}$ sofort
nach Herstellung des
Präparates (Eich-
substanz: NaCl);
Impulsbereich:
 2×10^4 ipm

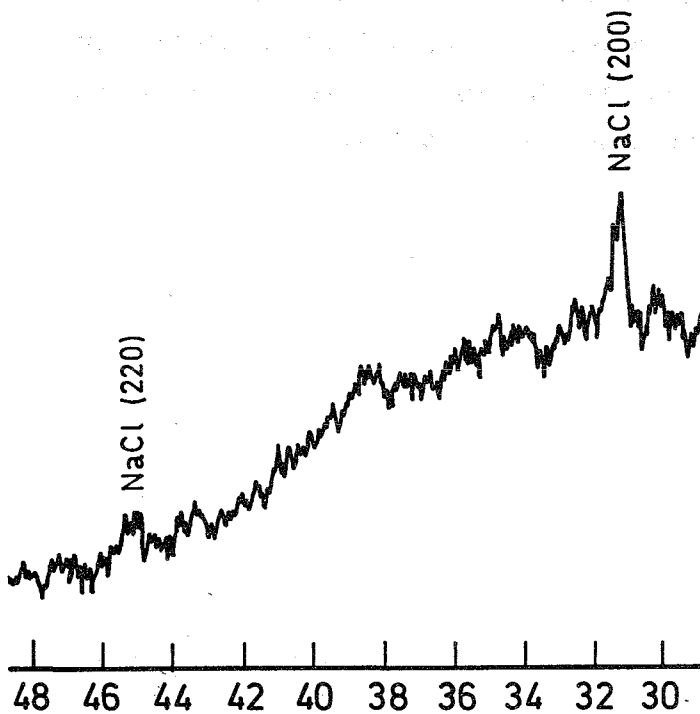


Abbildung 48:

Goniometeraufnahme
von $\text{Pt}_5^{241}\text{Am}$
(gleiches Präparat)
nach ca. 6 Monaten
Lagerzeit (Eich-
substanz: NaCl);
Impulsbereich:
 1×10^4 ipm

7. PRÄPARATIVE DARSTELLUNG VON METALLEN (Am, Ba) AUS PLATIN-LEGIERUNGS- PHASEN

Erste Hinweise über die Möglichkeit der Darstellung von Americium-Metall aus Edelmetall-Legierungsphasen, wurden bei der Darstellung der Phase Pd_3Am erhalten. Aus stöchiometrischen Gemischen $Pd:AmO_2 = 3:1$ wurden je nach Reaktionszeit und Reduktionstemperatur Phasen mit differierenden Gitterkonstanten gefunden. So lieferte z.B. die gekoppelte Reduktion bei $1400^\circ C$ in 60 Stunden die Phase Pd_3Am mit $a = 4,138 \text{ \AA}$ (vgl. (65)); bei $1300^\circ C$ konnte in 40 Stunden die Phase Pd_3Am mit $a = 4,158 \text{ \AA}$ erhalten werden. Die Ausgangsmischung $Pt:AmO_2 = 3:1$ bei einem Einsatz von ca. 230 mg AmO_2 zeigte nach 40-stündiger Reduktion bei $1400^\circ C$ die Verdampfung von ca. 15 % Americium. Die chemische Analyse dieses Präparates ergab einen Americiumgehalt von 27,04 Gew.-% - gegenüber 29,16 Gew.-% Americium in der Ausgangsmischung $Pt:AmO_2 = 3:1$.

Spirlet und Müller (231) konnten quantitative Versuche zur Darstellung von Americium-Metall an einer von uns zur Verfügung gestellten Probe Pt_5Am ausführen. Das Präparat wurde dabei in Tantal-Tiegeln im Induktionsofen bei $1200^\circ C$ und 10^{-6} Torr zersetzt. In ca. 25 Minuten konnten so etwa 75 % des Americiums abdestilliert und präpariert werden. Die Fortsetzung des Versuches bei höherer Temperatur ($1400^\circ C$) lieferte eine weitere Abdestillation von Americium-Metall. Die spektralanalytische Untersuchung des dargestellten Americium-Metalls ergab keine Hinweise auf Verunreinigungen durch Platin.

Die relativ niedrigen Verdampfungsenthalpien von Barium und Lithium deuten auf die Möglichkeit der Darstellung dieser Metalle aus entsprechenden Edelmetall-Legierungsphasen hin. Ausgehend von Pt_2Ba konnte nach ca. 4-stündigem Erhitzen auf $1200-1250^\circ C$ unter Vakuum (ca. 2×10^{-3} Torr) die reine Phase Pt_5Ba erhalten werden (232). Analoge Versuche mit Pt_5Ba führten bisher nicht zum Abbau dieser Phase. Die präparative Darstellung von Barium-Metall aus Pt_2Ba gelang bei $1450^\circ C$ und 10^{-2} Torr in einer entsprechend konstruierten Apparatur, wobei das aus der intermetallischen Phase verdampfende Barium an einem "Kühlfinger" kondensiert wird.

Auf Grund der relativ kleinen Verdampfungsenthalpie könnte nach dieser Methode auch Californium aus den entsprechenden Verbindungen wie z.B. Pt_2Cf , Pt_5Cf , Pd_3Cf dargestellt werden. Californium-Metall ist bisher

ebenso wie die Trans-Californium-Elemente noch nicht dargestellt worden. Die Trans-Californium-Metalle könnten, vorausgesetzt sei ihre leichte Verdampfbarkeit, ebenfalls nach dieser Methode dargestellt werden.

8. ANALYSEN

8.1. Chemische Analysen

Neben der Identifizierung der Legierungsphasen durch röntgenographische Untersuchungen wurden an charakteristischen Proben chemische Analysen durchgeführt, wodurch die den Summenformeln entsprechenden Zusammensetzungen bestätigt werden konnten. Die Analysen beweisen ferner, daß die Verdampfung und der Abtransport über die Gasphase der beiden Legierungskomponenten (mit Ausnahme von Am und Li) während der gekoppelten Reduktion auszuschließen oder jedenfalls vernachlässigbar gering ist. Die Ergebnisse charakteristischer chemischer Analysen sind in Tabelle 47 ersichtlich; alle Analysen liegen innerhalb einer maximal zulässigen Fehlergrenze von $\pm 2\%$.

Tabelle 47: Ergebnisse der Chemischen Analysen (maximal zulässige Fehlergrenze $\pm 2\%$)

Verbindung	Edelmetall [Gew.-%]		Nicht-Edelmetall [Gew.-%]		Gesamtgehalt [Gew.-%]
	ber.	gef.	ber.	gef.	
Pt ₃ Sr	86,98	87,00	13,02	12,34	99,34
Pt ₅ Y	91,65	91,82	8,35	7,64	99,46
Pt ₅ La	87,54	89,43	12,46	10,44	99,87
Pt ₅ Sm	86,65	87,07	13,35	13,31	100,38
Pt ₅ Tb	86,00	86,46	14,00	13,24	99,70
Pt ₅ Tm	85,24	85,68	14,76	14,33	100,01
Pt ₅ Th	81,78	80,58	19,22	19,88	100,46
Pt ₃ U	71,09	1) 71,02 2) 70,45	28,91	1) 29,13 2) 28,97	1) 100,15 2) 99,42
Pt ₅ U	80,38	80,99	19,62	19,32	100,31

Platin wurde bei der analytischen Bestimmung nach einer für Spalt-Ruthenium ausgearbeiteten Methode aus salzsaurer Lösung mittels Magnesium-Pulver als Metall gefällt und als solches gewogen (233-235). Uran wurde in phosphorsaurer Lösung mittels Eisen(II) zu Uran(IV) reduziert und mit Dichromat titrimetrisch bestimmt (236). Strontium und Thorium wurden als Sulfat bzw. Oxid gravimetrisch bestimmt. Für die übrigen unedlen Komponenten der Legierungs-

phasen wurden komplexometrische Analysenverfahren herangezogen (237).

Als interessant erwies sich ferner die Bestimmung der Verunreinigungen der Legierungsphasen durch das Tiegelmateriale. Während Ir- und Rh-Legierungsphasen generell in Ir-Tiegelchen hergestellt wurden, fanden zur Darstellung von Pt- und Pd-Verbindungen Sinterkorund-Schiffchen Verwendung. Ebenso wie die chemischen Analysen wurden die in Tabelle 48 aufgeführten emissionsspektroskopischen Bestimmungen (238) von der Analytischen Abteilung des Instituts für Radiochemie durchgeführt.

Tabelle 48: Bestimmung der Verunreinigungen einiger Legierungsphasen durch Iridium bzw. Aluminium des Tiegelmateriale

Verbindung	Iridium-Gehalt [Gew.-%]	Aluminium-Gehalt [Gew.-%]
Rh ₃ Np	0,1	
Rh ₂ Pu	0,1	
Rh ₃ Pu	0,1	
Rh-Mohr (Ausgangsmateriale)	0,1	
Pt ₃ Np		~1
Pt ₅ Np		~1
Pd ₃ Pu		~1

Die Ergebnisse beweisen die oft auftretende Schwierigkeit bei gekoppelten Reduktionen unter Verwendung von Korund-Schiffchen, daß das Al₂O₃ des Gefäßmaterials eher mit dem eingesetzten Metall unter Bildung von Edelmetall-Aluminium-Legierungen reagiert als das eingesetzte Oxid. Wie bereits beschrieben, ist die Darstellung von Rhodium-Plutonium-Legierungsphasen ausgehend von PuO₂ in Al₂O₃-Schiffchen auf Grund der Bildung von PuAlO₃ nicht möglich. Die anfänglich oft auftretenden störenden Nebenreaktionen unter Bildung von IrAl bzw. RhAl bei der Darstellung von Ir₃U und Rh₃U konnten durch Verwendung von Ir-Tiegeln ausgeschlossen werden, während sich für Reaktionen bis ca. 1350°C Nickel als Tiegelmateriale gut eignet. Ferner zeigen die Ergebnisse, daß bei Verwendung von Ir-Tiegeln keine Anreicherung von Iridium in den dargestellten Legierungsphasen eintritt.

8.2. Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen in den dargestellten Legierungsphasen

Durch Röntgenanalyse mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen können in den durch gekoppelte Reduktion dargestellten Legierungsphasen anwesende Oxide erst oberhalb ca. 1 Gew.-% erkannt werden. Erste Bestimmungen von Oxiden über DTG-Messungen in den dargestellten Legierungsphasen wurden auf einer Thermomikrowaage (Fa. Mettler, Greifensee/Zürich) an verschiedenen Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen (1 atm O₂; Aufheizgeschwindigkeit 6°C/min) mit Einwaagen von 200-600 mg durchgeführt, wobei in allen Fällen eine quantitative Oxidation zu dem entsprechenden Oxid (O:Me = ± 0,02) beobachtet wurde, d.h. eine Bestimmung von Sauerstoffgehalten ≤ 500 ppm ist mit der Thermowaage nicht mehr möglich. Für weitere Sauerstoffbestimmungen, besonders in Legierungen mit Sauerstoffgehalten ≤ 500 ppm sowie für Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurde eine Vakuumextraktionsapparatur (Fa. Balzers A.G., Balzers, Lichtenstein) benutzt (239-243)⁺). Zur Analyse wurden Einwaagen von ca. 100 mg Substanz verwendet. In Tabelle 49 sind die Analyseergebnisse mittels Vakuumheißextraktion und DTG-Messung (Thermowaage) zusammengestellt; der durch Heißextraktion bestimmte Sauerstoffgehalt stellt einen Mittelwert aus zwei Parallelbestimmungen dar. Eine exakte Sauerstoffbestimmung durch Heißextraktion in Pt₃Sr war auf Grund der Getterwirkung des Strontiums nicht möglich. Für die Verbindungen Rh₃U, Ir₃U und Ir₃Zr sind außerdem Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen durch Vakuumheißextraktion ausgeführt worden - diese Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 49 enthalten.

Tabelle 49: Sauerstoffbestimmungen durch Vakuumheißextraktion und DTG-Messungen in einigen durch gekoppelte Reduktion dargestellten Edelmetall-Legierungsphasen

Verbindung	Sauerstoff [ppm]	
	Vakuumheißextraktion	DTG-Messung
Pd ₇₅ Mg	---	680
Pt ₃ Mg	---	≤ 500
Pt ₃ Sr	---	≤ 500

⁺) Frau Dr. H. Schneider, Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danke ich für die Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

Tabelle 49: Fortsetzung

Verbindung	Sauerstoff [ppm]	
	Vakuumheißextraktion	DTG-Messung
Pt ₃ Zr	380	520
Pt ₃ Hf	520	670
Pt ₅ Y	450	530
Pt ₅ La	200	≤ 500
Pt ₅ Sm	95	≤ 500
Pt ₅ Eu	---	≤ 500
Pt ₅ Tb	320	≤ 500
Pt ₅ Tm	370	≤ 500
Pt ₅ Th	65	≤ 500
Pt ₃ U	140	≤ 500
Pt ₅ U	330	630
Pt ₃ Np	580	≤ 500
Pt ₅ Np	540	≤ 500
Pd ₃ Pu	---	≤ 500
Pt ₂ Pu	---	≤ 500
Pt ₃ Pu	150	≤ 500
Pt ₅ Pu	230	≤ 500
Rh ₃ U	1880 (H ₂ < 20 N ₂ <100)	----
Ir ₃ U	1600 (H ₂ < 20 N ₂ <100)	----
Ir ₃ Zr	900 (H ₂ < 20 N ₂ <100)	----

Bei einigen Verbindungen der Transurane (Pt₃Np, Pt₅Np, Pt₃Pu, Pt₅Pu) wurden Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff simultan bei Einwaagen von ca. 120-150 mg bestimmt^{+) (Tab. 50).}

Während die von Ritapal (54,58) ausgeführten gekoppelten Reduktionen von MgO, Sc₂O₃, Y₂O₃ und La₂O₃ in Gegenwart von Palladium dreiphasige Reduktionsprodukte (Pd-reicher Mischkristall, wasserstoffhaltige Palladiumphase, Oxid) lieferten - bedingt durch eine relativ hohe Konzentration an Sauerstoff bzw.

^{+) Herr Dr. H. Kutter, Europäisches Institut für Transurane (Euratom), Karlsruhe, danke ich für die Ausführung der Vakuumheißextraktionsanalysen der Transuranverbindungen.}

Wasserdampf im Reduktionsgas - konnten in der vorliegenden Arbeit vollständig verlaufende Reduktionen zu den entsprechenden Palladium-Phasen erzielt werden. Zusätzlich zu den röntgenographischen Untersuchungen, die einphasige Palladium-Legierungsphasen bewiesen, wurden daher Wasserstoffbestimmungen in einigen Präparaten mittels Heißextraktion durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 51 aufgeführt sind. Aus den Ergebnissen ist eindeutig zu folgern, daß in den Präparaten binäre Legierungsphasen und keine Hydridphasen vorliegen.

Tabelle 50: Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen in Pt_3Np , Pt_5Np , Pt_3Pu und Pt_5Pu (dargestellt durch gekoppelte Reduktion)

Verbindung	Gasgehalt [ppm]		
	O ₂	N ₂	H ₂
Pt_3Np	580	<100	80
Pt_5Np	540	200	20
Pt_3Pu	150	<100	300
Pt_5Pu	230	<100	140

Tabelle 51: Bestimmung des Wasserstoffgehaltes in einigen durch gekoppelte Reduktion dargestellten Legierungsphasen

Verbindung	Wasserstoffgehalt [ppm]	Atomverhältnis Pd:H
Pd_5U	10	$1:7,7 \cdot 10^{-3}$
Pd_4U	15	$1:10 \cdot 10^{-3}$
Pd_3Nd	<10	$<1:4,4 \cdot 10^{-3}$
Pd_3Tb	< 5	$<1:2,4 \cdot 10^{-3}$
Pd_3Lu	<10	$<1:4,9 \cdot 10^{-3}$

Wie bereits in Kapitel 2.2.5. (s. auch Kap. 9.1.) beschrieben, wurden die Palladiumverbindungen im Heliumstrom abgekühlt.

Ein Vergleich der in den Tabellen 50 und 51 angegebenen Wasserstoffgehalte zeigt, daß bei Abkühlung der Reaktionsprodukte im gereinigten Heliumstrom reinere Verbindungen erhalten werden als bei Abkühlung im Wasserstoffstrom.

9. ARBEITS- UND UNTERSUCHUNGSMETHODEN

9.1. Allgemeine Versuchsdurchführung und allgemeine Versuchsergebnisse

Zur Untersuchung der gekoppelten Reduktion von Oxiden (Fluoriden) unedler Metalle in Gegenwart von Platinmetallen und den Elementen der 1. Nebengruppe, wurden gut homogenisierte Mischungen der beiden Komponenten in Tiegeln bzw. Schiffchen aus Aluminiumoxid (Fa. Degussa), Thoriumoxid (Fa. Koppers), Nickel oder Iridium (Fa. Degussa) bei der erforderlichen Temperatur im sorgfältig gereinigtem Wasserstoffstrom (Durchsatz ca. 2 l H₂/h) getempert. Zur Erzielung tragbarer Reduktionszeiten ist eine sehr gute Durchmischung und geringe Korngröße der Reaktionspartner notwendig, da kinetische Einflüsse bei der Gleichgewichtseinstellung von Bedeutung sind. Die Reduktionstemperaturen lagen zwischen 950°C und 1600°C, die Reaktionszeiten betragen 20 bis 80 Stunden; die erforderlichen Reaktionsparameter wurden in Vorversuchen bestimmt. Das Schiffchen bzw. Tiegelchen mit dem Metalloxid-Metallgemisch befand sich in einem Sinterkorund-Rohr (Fa. Degussa), durch das der gereinigte Wasserstoff geleitet wurde. Die Sinterkorund-Rohre wurden wegen ihrer in (244) beschriebenen Eigenschaften als Reaktionsrohre gewählt. Das Reaktionsrohr wurde meistens direkt (d.h. ohne Umhüllung durch ein weiteres Korundrohr) in den Silitrohr-Ofen (Fa. Heraeus) eingebracht. Die Verwendung einfacher gasdichter Rohre ist jedoch nur bei Temperaturen bis 1400°C möglich. Bei höheren Temperaturen sind einfache Korundrohre nicht mehr ausreichend dicht, weil durch eventuell auftretende Poren Luft in den Reaktionsraum gelangen kann. Für gekoppelte Reduktionen bei Temperaturen oberhalb 1400°C wurde eine Doppelrohranordnung benutzt. In Abbildung 49 ist das Schema der Doppelrohranordnung dargestellt. Der gereinigte Wasserstoff strömt zunächst durch das Innenrohr über die Probe und umhüllt dann im Außenrohr das Innenrohr als Schutzgas. Bei Arbeiten in der Glove-Box wurde auf die Verwendung der Doppelrohranordnung wegen der damit verbundenen manuellen Schwierigkeit verzichtet und stattdessen die Box durch Spülen mit Zwei-Ring-Stickstoff (Durchsatz ca. 50 l N₂/h) und Trocknung mit P₂O₅ weitgehend von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit.

Bei einfachen Korundrohren wurden beiderseitig Glasschliffe (NS 14,5 und KS 35), bei Doppelrohranordnungen entsprechend einseitig (KS 35), mit Epoxid-Zweikomponentenklebstoff (Fa. Klebchemie, Weingarten/Baden) in das Reaktionsrohr ein- bzw. aufgekittet.

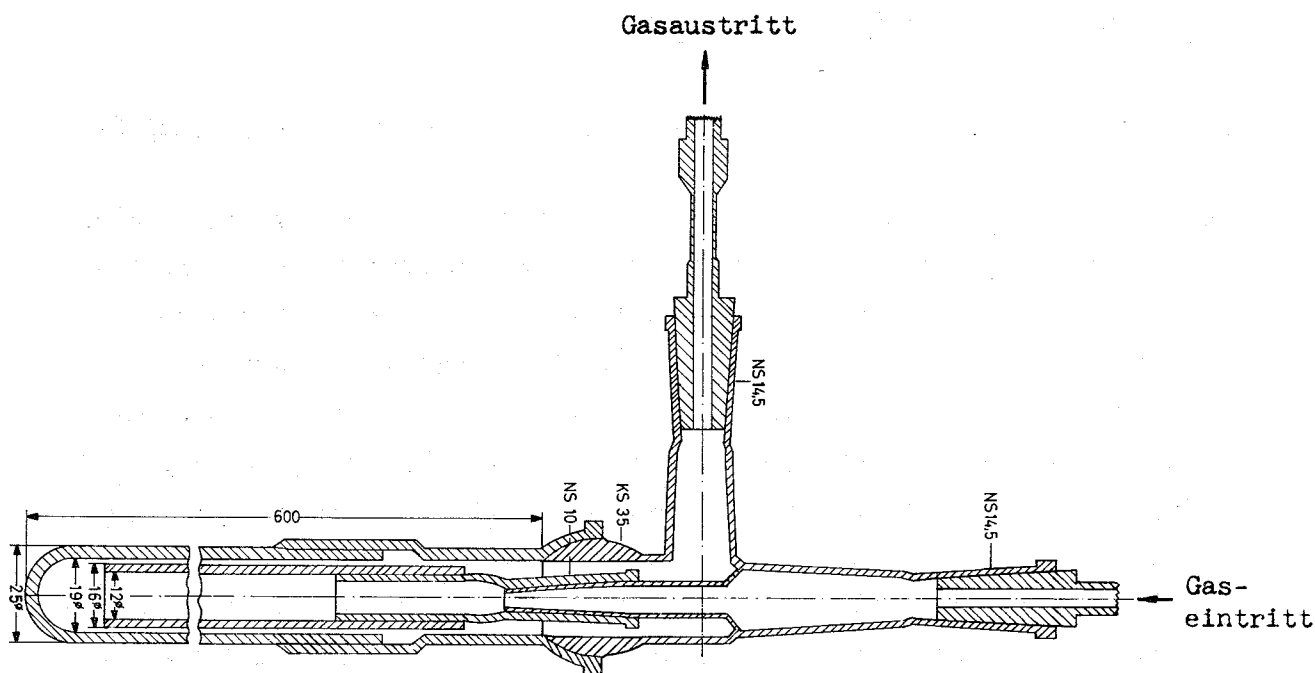


Abbildung 49: Schema der Doppelrohranordnung

Da Sauerstoff schon bei Raumtemperatur durch ausgehärtete Epoxid-Kleberverbindungen diffundieren kann, wurden sämtliche Glas-Keramik-Kittverbindungen mit Teflon-Hochvakuum-Spray mehrmals übersprüht. Auf Grund der für keramisches Material relativ guten Wärmeleitfähigkeit von Sinterkorund wurden die Kittverbindungen durch beiderseitig über das Reaktionsrohr geschobene wassergekühlte ca. 15 cm lange Kupferspiralen (6 mm innen \varnothing) gekühlt und dadurch auch bei Versuchstemperaturen von 1600°C auf Raumtemperatur gehalten.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement (10 % Rh, mit zulässigen Abweichungen von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ bei 1000°C bis $\pm 8^{\circ}\text{C}$ bei 1600°C (245), das in gestreckter Ausführung zwischen dem Silitrohr und dem Reaktionsrohr angebracht wurde. Da die Temperatur auf Grund dabei auftretender apparativer Schwierigkeiten nicht direkt an der Probe gemessen wurde, sind die Werte der Reduktionstemperaturen mit $\pm 50^{\circ}\text{C}$ angegeben.

Nach etwa der halben Reduktionszeit wurden die im Wasserstoff erkalteten Proben im Achatmörser homogenisiert und erneut eingesetzt. Beim Abkühlen von Palladium-Verbindungen wurde zur Vermeidung der Bildung von ternären Hydridphasen die gesamte Apparatur ca. 4 Stunden vor dem Abkühlen mit ebenfalls extrem gereinigtem Helium gespült (ca. 5 l He/h) und danach im Heliumstrom abkühlen lassen. Argon kann nicht eingesetzt werden, da in den

später beschriebenen Kühlfallen Argon (Sdp. -186°C) durch flüssigen Stickstoff kondensiert würde.

Das Ende der Reaktion wurde im Allgemeinen nicht durch Differenzwägungen kontrolliert. Zur Aussage über den vollständigen Reaktionsablauf wurden röntgenographische Untersuchungen (Debye-Scherrer- und Diffraktometer-Aufnahmen), die Oxidation der erhaltenen Legierungen auf der Thermowaage (DTG-Messung) und direkte Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanalysen mittels Vakuumheißextraktion herangezogen.

In nahezu allen Fällen bestand das Reaktionsprodukt aus einem leicht homogenisierbaren Pulver, das zu Debye-Scherrer- und Diffraktometer-Aufnahmen direkt eingesetzt werden konnte. In einigen Fällen (z.B. Pd_5U , Pt_3U , Pt_5U u.a.m.) konnten kleine Kristalle erhalten werden.

Da Sinterkorund (Al_2O_3) als Tiegelmateriale bei höheren Temperaturen ($T > 1250^{\circ}\text{C}$) eher mit dem eingesetzten Platinmetall (Pt, Pd, Ir, Rh) reagiert als das zugemischte Oxid, wurden bei solchen Reaktionen Ir-Tiegelchen verwendet. Zur Darstellung von Platin-Legierungsphasen ist - zur Vermeidung der Bildung von Pt-Al-Verbindungen (58) - Nickel als Tiegelmateriale geeignet (bis 1350°C).

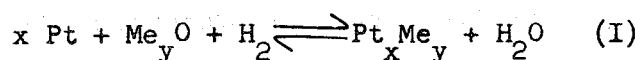
Nicht bestätigt werden konnten Beobachtungen von Lueken (246), wonach nicht vollständige Umsetzungen bei gekoppelten Reduktionen durch die relativ lange Aufheizdauer des verwendeten Wolframofens bedingt würden und als Folge der Rekristallisation des eingesetzten Platin-Schwamms erklärt wurden. Statt dessen wurden bei eigenen Versuchen quantitativ verlaufende Reaktionen zu Pt_5La , Pt_5Th , Pt_5U , Pt_3U und Pt_3Zr sogar bei einer Aufheizzeit von 60 Stunden (Reaktionstemperatur 1200°C) beobachtet. In einigen Fällen (z.B. Pt_5U , Pt_3U , Pt_5La) konnte sogar Platinpulver von ca. 0,5 mm Korngröße zur quantitativ verlaufenden Legierungsbildung eingesetzt werden. Aus diesen Ergebnissen und der Tatsache, daß die Beobachtungen von Lueken bei der Darstellung der sehr leicht reproduzierbaren Pt_5Ln -Phasen erhalten wurden, muß auf eine partielle Oxidation der entstandenen Legierungsphasen bei der langen Abkühlzeit des Wolframofens durch einen relativ hohen Gehalt an Sauerstoff geschlossen werden. Bei den für die Bildung der Pt_5Ln -Phasen notwendigen Temperaturen von ca. 1200°C ($\text{Pt}_5\text{Sm}, \text{Pt}_5\text{Eu}: 1300^{\circ}\text{C}$) wird sich der Einfluß des relativ hohen Sauerstoffpartialdrucks kaum bemerkbar machen, da hier die Legierungsbildung immer

wieder erneut einsetzt, während bei Temperaturen unterhalb 1100°C die Oxidation der Legierung ohne erneute Legierungsbildung vorherrscht. Bei im Wasserstoffstrom abgeschreckten Legierungen wurden daher dann auch von Lueken röntgenographisch keine Verunreinigungen durch Lanthanidenoxide festgestellt.

Versuche mit Pa_2O_5 , NpO_2 , PuO_2 , AmO_2 und CmO_2 mußten wegen der radio-logischen Gefährlichkeit dieser Elemente in Glove-Boxen durchgeführt werden. Die Actinidenoxide wurden in Mengen von 5-1000 mg eingesetzt, ca. 50-2000 mg wurden von den übrigen Oxiden zur Reduktion verwendet.

9.2. Aufbau und Funktion der Wasserstoffreinigungsapparaturen

Das zentrale Problem der Untersuchungen bildete die Reinigung des Wasserstoffs, da der Gleichgewichtszustand der Reaktion durch den Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck des Reduktionsgases mitbestimmt wird. Versuche, bei denen Zwei-Ring- und Drei-Ring-Wasserstoff direkt ohne weitere Reinigung zu Reduktion eingesetzt wurde, erbrachten keine Legierungsbildung; auch bei hohen Temperaturen, wie bei der Reaktion zwischen $(\text{La}_{2/3}, \text{U}_{1/3})\text{O}_2$ mit Platin beschrieben, konnten keine reinen Legierungsphasen erhalten werden. Diese Beobachtungen sind verständlich, wenn man die Bruttogleichung (I) betrachtet, die den Ablauf der untersuchten Reaktionen charakterisiert:



Da das bei der Reaktion entstehende Wasser kontinuierlich durch das strömende Reduktionsgas aus der Reaktionszone transportiert wird, kann der gekoppelte Reduktionsvorgang so lange fortschreiten, bis der Sauerstoffpartialdruck des Systems Edelmetall-Metalloxid gleich dem Partialdruck des Sauerstoffs im Reduktionsgas ist. Ebenfalls wichtig ist die Entfernung von Stickstoff für Reaktionen mit Metallen, die Nitride bilden, wie z.B. Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, U, Np und Pu. Bei gekoppelten Reduktionen mit Ammoniak als Reduktionsgas konnten von Ritapal (54) Nitride nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde auf die Verwendung von Ammoniak als Reduktionsgas verzichtet, das in etlichen Arbeiten (50-55, 57) eingesetzt worden war. Darüberhinaus enthält NH_3 , welches selbst mehrere Tage über Natriummetall getrocknet wird, immer noch Feuchtigkeit in der Größenordnung ≥ 3 vpm (247,248).

Als wesentliche Verunreinigungs-komponenten des hochreinen Elektrolyt-wasserstoffs können O_2 , H_2 und N_2 angesehen werden, wobei die Konzen-tration dieser einzelnen Verunreinigungen in den Größen von 1-10 vpm liegt (249). Bei hochreinem Helium liegen die betrachteten Verunreini-gungen in der gleichen Größenordnung. Für die vorliegenden Untersuchungen mußte daher durch physikalische- und chemische Reinigungsmethoden die Konzentration der einzelnen Verunreinigungen um den Faktor 10^3 bis 10^4 gesenkt werden. Da im allgemeinen reine Gase Verunreinigungen bis 100 vpm, hochreine Gase Verunreinigungen bis 10 vpm aufweisen, kann der hier der Qualitätsbegriff "extrem rein" als berechtigt angesehen werden.

Es gibt eine große Zahl physikalischer und chemischer Reinigungsmethoden (250-255) zur Entfernung von Sauerstoff (256-267), Wasserdampf (264,266-269) und Stickstoff (270-277), von denen aber für den vorliegenden Fall nur eine begrenzte Anzahl als praktisch verwendbar in Betracht kommt. Für die Beseitigung von H_2O reichen die chemischen Trockenmittel in ihrer Wirksam-keit nicht aus, um die hier gestellten Anforderungen zu erfüllen, wenn man von P_2O_5 absieht. Die Wirksamkeit chemischer Trockenmittel ist in Tabelle 52 zusammengestellt (278).

Tabelle 52: Wirksamkeit chemischer Trockenmittel

Trockenmittel	Restgehalt an H_2O [mg/l]	Dampfdruck p_d [Torr]
$ZnCl_2$	0,8	6
$CaCl_2$	0,2	1,5
CaO	0,2	1,5
H_2SO_4	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
KOH	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$Mg(ClO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

Die äquivalente physikalische Methode ist hierzu die Adsorption an einem Molekularsieb, da gegenüber chemischen Verfahren der Vorteil des sauberen Arbeitens und die Möglichkeit der leichten Regeneration besteht. Die An-wendung eines Molekularsiebs mit Porendimension 5 \AA (Fa. Merck) (279-280)

ermöglicht den Frostpunkt auf -75°C (2 vpm, $p_d = 9,1 \cdot 10^{-4}$ Torr), bei Verwendung mehrerer Adsorber und langsamer Strömungsgeschwindigkeiten auf -80°C (0,5 vpm, $p_d = 4 \cdot 10^{-4}$ Torr) herabzusetzen, wobei gleichzeitig der eventuelle CO_2 -Anteil auf ca. 1 vpm vermindert wird (281).

Die verwendeten chemischen Gasreinigungsmethoden lassen sich prinzipiell in drei Gruppen einteilen:

1. Katalytische Gas-Gas-Reaktionen
2. Gas-Festkörper-Reaktionen
3. Gas-Flüssigkeits-Reaktionen.

Die katalytischen Reaktionen sind im allgemeinen an entsprechende stöchiometrische Konzentrationsverhältnisse gebunden, wenn man eine komplizierte Dosierung ausschließt. Im vorliegenden Fall ist jedoch diese Methode zur Entfernung von kleinen Mengen Sauerstoff anwendbar, wobei der Wasserstoff durch ein auf 650°C erhitztes Korundrohr mit einer 20 cm langen Zone aus Platinasbest-Glaswolle geleitet wird (282). Der Sauerstoff wird dabei bis zu Konzentrationen $< 0,1$ vpm entfernt, das entstehende Wasser wird in nachgeschalteten Säulen an Molekularsieb adsorbiert. Andere Verfahren verwenden z.B. Nickel- oder Palladiumkontrakte mit gleich gutem Erfolg bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Durch Reinigungsverfahren der 2. Gruppe (Gas-Festkörper-Reaktionen) wurden Stickstoff und die Hauptmenge an Sauerstoff entfernt. Die Stickstoffabscheidung ist mit vielen Materialien möglich, wobei aber allgemein eine relativ lange Reaktionszeit erforderlich ist und die Sauerstoffabscheidung vorausgegangen sein sollte, da die Oxidationsgeschwindigkeit dieser Materialien - entsprechend den Affinitäten - 50 mal so groß sein kann wie deren Nitrierungsgeschwindigkeiten (283). Zur Entfernung von Stickstoff durch Hochtemperatur-Getterung wurde der Gasstrom über eine 10 cm lange Zone aus Titan-Schwamm (Bildung von Titanitrid TiN_x ; $x = 0,3$ bis $0,7$) (284) geleitet. Im Labormaßstab lassen sich mit diesem Nitrierverfahren in Wasserstoff bzw. Helium Stickstoff-Restgehalte von < 1 vpm erreichen. Die Hauptmenge der Sauerstoffverunreinigungen wurde direkt nach der Stahlflasche durch Absorption bei Raumtemperatur an einem Kupferkontakt (BASF-Katalysator R3-11) entfernt, wobei sich O_2 -Restgehalte zwischen 0,1 und 1 vpm erzielen lassen (285).

Die 3. Gruppe der Gas-Flüssigkeits-Reaktionen weist auf den Einsatz von Alkalimetallen hin, wie Natrium, Kalium oder Lithium, bringt jedoch wegen der schwierigen Handhabung einige verfahrenstechnische Nachteile mit. Die nach dieser Methode weitere Reinigung bis zu den in Kapitel 9.4. beschriebenen Restgehalten wurde durch eine bei Zimmertemperatur flüssige K-Na-Legierung mit der Zusammensetzung K:Na = 2,5:1 als Waschflüssigkeit erreicht. Hierzu sei bemerkt, daß der Sauerstoff-Gleichgewichtspartialdruck über einer mit Sauerstoff gesättigten Na-Schmelze bei 600°K nach Messungen von Sundermann und Wagner (286-287) ca. 10^{-58} atm beträgt. Bedingt durch Leckagen, Diffusion und Gasabgabe der Festkörperoberflächen und die ungenügende Gleichgewichtseinstellung kann selbstverständlich nur ein Bruchteil dieses Wertes erreicht werden.

Zur Erzeugung von extrem reinem Wasserstoff zum Einsatz bei gekoppelten Reduktionen wurde die Verwendbarkeit von Diffusionszellen untersucht. Praktische Erfahrungen wurden an zwei Diffusionszellen des Systems "Engelhard" (288,289) verschiedener Firmen (Diffusionszelle PA40, Fa. Leybold-Heraeus und Diffusionszelle HP2, Fa. Matthey Bishop, Inc., Malvern, Pa., U.S.A.) gesammelt. Die bei beiden Modellen installierten Ermeto-Verschraubungen ermöglichen nicht den Einsatz für die vorliegenden Untersuchungen. Nach Beseitigung der Ermeto-Verschraubungen durch Schweiß- und Hartlotverbindungen ist die Verwendung der Diffusionszellen nur bedingt möglich, wobei sich jedoch das Gerät HP2 entschieden besser bewährt hat und für andere Aufgaben, die sehr reinen Wasserstoff erfordern (z.B. Reduktion von UF_4 zu UF_3) verwendungsfähig ist. Mit beiden Geräten konnten gekoppelte Reduktionen nur bei einigen Platin-Verbindungen erhalten werden, während Reduktionen in Gegenwart von Palladium, Iridium und Rhodium nicht möglich waren.

Dem Einsatz der Reinigungsanalyse ging eine spezielle Anfahrphase voraus, die von Dichtigkeitsprüfungen begleitet war. Methoden zur Dichtigkeitsprüfung sind in (290) beschrieben. Das einfachste Verfahren ist, da es ohne zusätzliche Prüfverfahren auskommt, das sogenannte Druckanstiegsverfahren. Nach dem Zusammenbau und längerer Spülzeit mit Wasserstoff wurde die Anlage zunächst soweit als möglich mit einer Pumpe evakuiert, wobei mit zunehmendem Vakuum und zunehmender Zeit, während die Anlage unter Vakuum steht, die Entgasung der Oberflächen immer besser wird. Bei abgesperrter Pumpe wird dann der zeitliche Verlauf des Druckanstiegs gemessen;

aus der Druckanstiegskurve kann die Undichtigkeit, d.h. die Menge der pro Sekunde eindringenden Luft, berechnet werden. Für die Gesamtanlage ergab sich eine Dichtigkeit, die einer Leckage von $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ Torr \cdot l/sec entspricht und erfüllt damit die Anforderungen für Hochvakuumapparaturen bezüglich der Gesamtleckrate.

Entsprechend den vorausgehend beschriebenen Gasreinigungsverfahren gestaltete sich der Aufbau der Wasserstoff- bzw. Heliumreinigungsapparaturen. Die hochreinen Gase wurden Stahlflaschen über zweistufige Reduzierventile (Fa. Draeger) mit einem Überdruck von ca. 0,1 atm entnommen. Die Verwendung zweistufiger Reduzierventile erlaubt eine genaue Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit und des erforderlichen Überdrucks; eine Konstanz dieser Meßgrößen ist durch diese Reduzierventile auch über längere Zeit gewährleistet. Als Bauelemente wurden Glas, Metall und Sinterkorund (Reaktionsrohre) eingesetzt, wobei alle Übergänge Metall-Glas bzw. Glas-Keramik gekittet wurden (291). Als reversibler, thermoplastischer Kitt für Schliffverbindungen hat sich bei den vorliegenden Arbeiten der "Glaskitt RZ 117" (Fa. Klebstoffwerke Collodin, Frankfurt-Mainkur) sehr gut bewährt. Als Schmiermittel für Kükenhähne wurde "Apiezon-Fett M" verwendet, das sich durch einen bei Raumtemperatur extrem geringen Dampfdruck ($< 10^{-8}$ Torr) (292) auszeichnet. Da Sauerstoff schon bei Raumtemperatur durch die ausgehärteten Glaskitt-Verbindungen diffundieren kann, wie bei der gasanalytischen Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks mittels EMK-Messungen verfolgt werden konnte, wurden alle Glaskitt-Verbindungen mehrmals mit Teflon-Hochvakuum-Spray (Fa. Labor Servatzky, Bonn) abgedichtet. Als Material für die Gasleitungen wurde Glas bzw. für flexible Verbindungen Edelstahl-Ringwellschläuche (Typ Boa Supra, 5 mm innen \emptyset , Fa. Metallschlauch-Fabrik H. Witzemann, Pforzheim) mit angelöteten Edelstahl-Normschliffen verwendet. Gummi- und PVC-Schläuche wurden auf Grund der Gasabgabe bzw. Gasdurchlässigkeit dieser Materialien (293) nicht im Leitungssystem eingebaut. Die eingesetzte Menge an K-Na-Legierung betrug ca. 150 g je Gefäß bei einem Füllstand von ca. 20 cm Höhe. Zur besseren Durchmischung wurden Wasserstoff bzw. Helium über Glasfritten G2 in die flüssige Legierung eingeleitet. Einzelheiten über den schematischen Aufbau der Reinigungsanlagen können der Abbildung 50 entnommen werden.

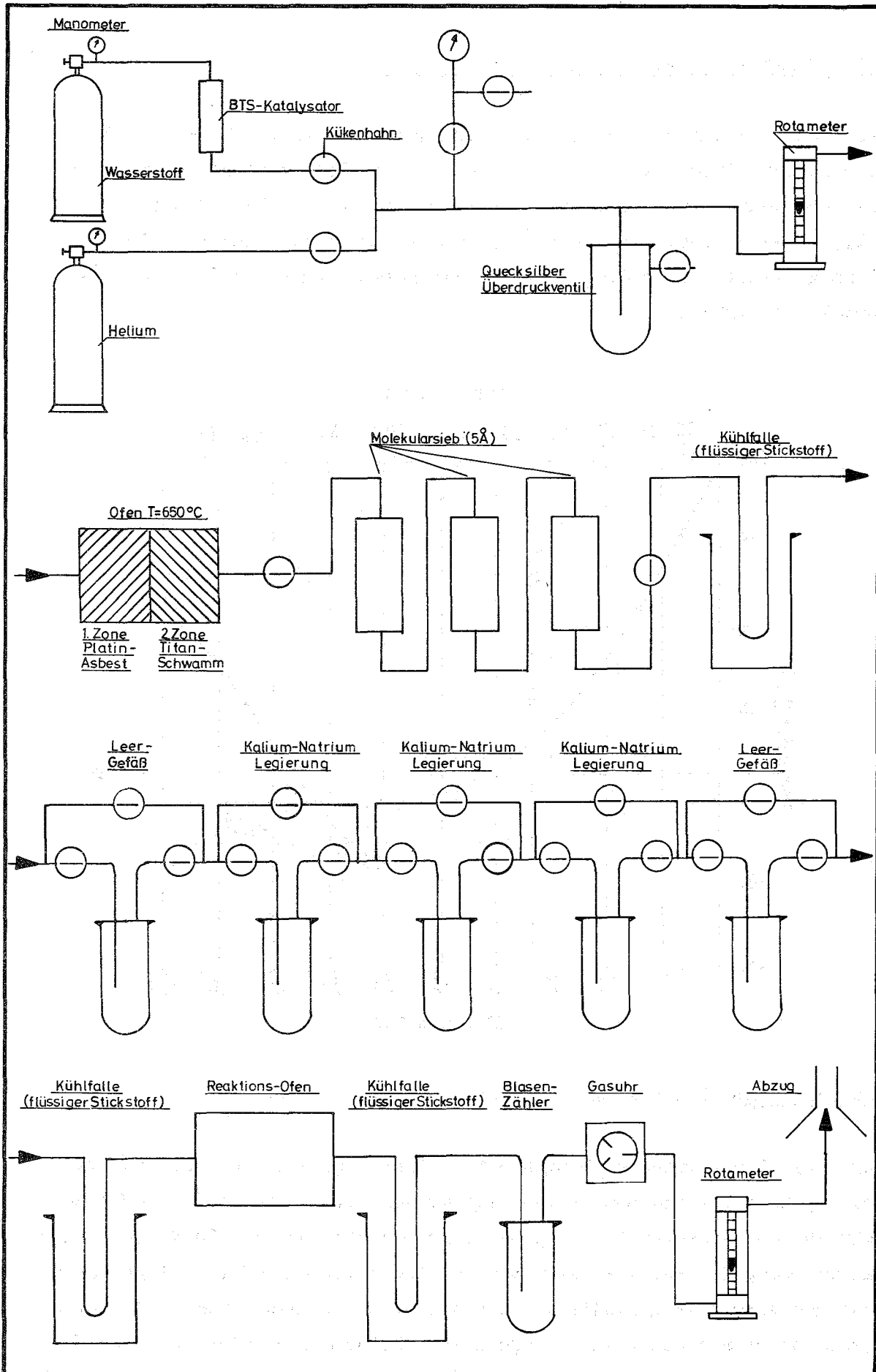


Abbildung 50: Aufbau der Wasserstoffreinigungsapparaturen (Schema)

9.3. Herstellung von Kalium-Natrium-Legierungen

Das System Kalium-Natrium hat bei der Zusammensetzung K:Na = 2:1 ein Schmelzpunktminimum von $-12,5^{\circ}\text{C}$. Nach Schulz (56) empfiehlt sich jedoch die Verwendung einer Legierung der Zusammensetzung K:Na = 2,5:1 (71,5 At.-% Kalium, Smp. ca. -6°C), da diese Mischung längere Zeit flüssig bleibt. In Abbildung 51 ist das Phasendiagramm des Systems K-Na dargestellt (294).

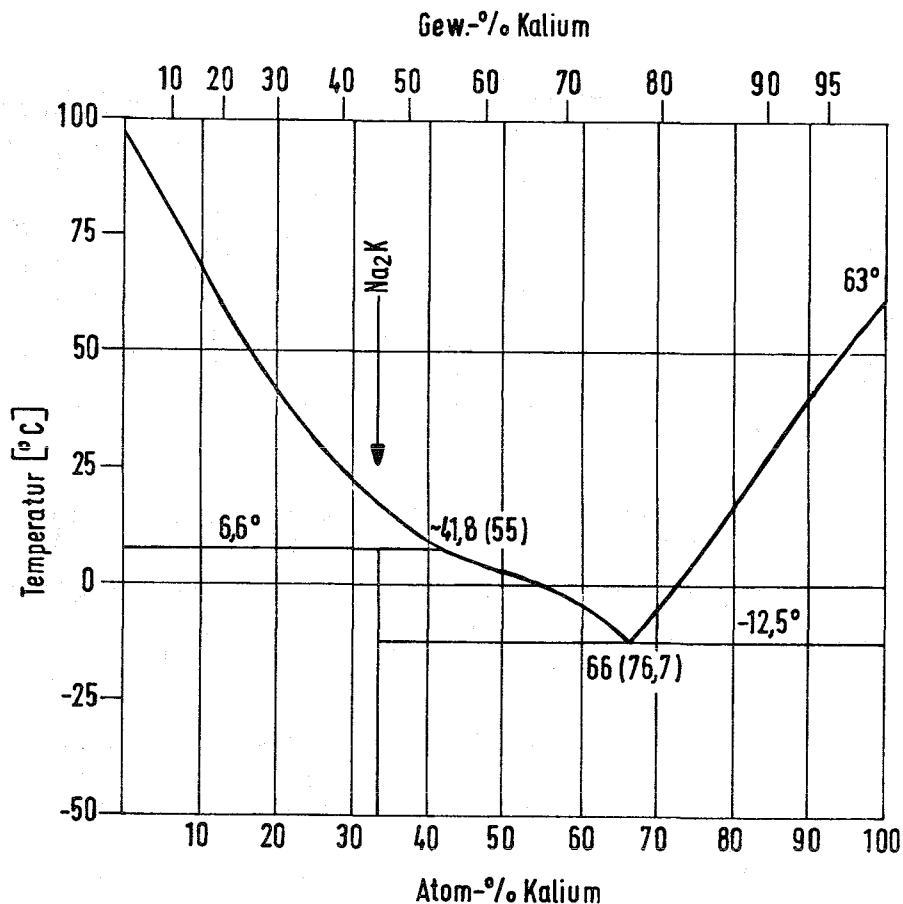


Abbildung 51: Das System Kalium-Natrium (nach (294))

Zur Herstellung größerer Mengen sehr reiner Legierung, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen benötigt wurden, kamen die in (295-298) beschriebenen Verfahren nicht in Betracht, da sich bei diesen Vorschriften die Trennung der Metallkrusten von der Legierung besonders bei größeren Ansätzen schwierig gestaltet. Die benötigten Kalium-Natrium-Legierungen wurden daher aus den beiden Komponenten Kalium und Natrium in einer entsprechend konstruierten Apparatur hergestellt.

Vor dem Zusammenschmelzen der beiden Komponenten wurden die zerkleinerten Stücke mehrmals mit Petroläther (Siedebereich: bis 40°C) von anhaftendem Kerosin gewaschen. In der eigentlichen Apparatur wurde der Petroläther über den Metallstücken während ca. 40 Stunden abgesaugt (Endvakuum 10^{-2} Torr), anschließend die Metalle unter Vakuum durch vorsichtiges Erwärmen (Föhn) zusammengeschmolzen, wobei relativ viel Petroläther aus den Hohlräumen der Metalle und Krusten freigesetzt wird. Danach wurde unter mehrmaligem Schütteln nochmal für ca. 40 Stunden der Petroläther abgesaugt. Durch Zufuhr von gereinigtem Stickstoff wurde die flüssige Legierung durch eine Fritte P2 gedrückt, wobei die nichtgelösten Verunreinigungen oberhalb der Fritte zurückbleiben. Es empfiehlt sich hier der Einsatz von zweistufigen Stickstoff-Reduzierventilen, die für einen Ausgangsdruck bis maximal 100 mm WS ausgelegt sind, da hiermit der Überdruck sehr genau kontrolliert werden kann. Zuletzt wurde ein Stickstoff-Überdruck von ca. 100 mm WS angewandt, was ein schnelles Auswechseln der Gefäße erlaubt.

9.4. Gasanalysen

Die wesentlichen Verunreinigungsbestandteile des hochreinen Elektrolytwasserstoffs (99,999 % H_2) bilden Sauerstoff und Wasserdampf, während der in vergleichbarer Konzentration enthaltene Stickstoff und die in sehr geringen Anteilen anwesenden Gase wie CO_2 usw. nach dem extremen Reinigungsverfahren praktisch keinen Einfluß haben. Wegen der weit größeren Bedeutung der Sauerstoff- und Wasserdampfkonzentration für die vorliegenden Arbeiten als verunreinigende Komponenten wurde deshalb bei der Gasanalyse hauptsächlich Wert auf diese Verunreinigungen gelegt.

9.4.1. Messung des Wasserdampfpartialdrucks im extrem reinen Wasserstoff

Zur Ermittlung der Feuchtigkeit im Reduktionsgas wurde ein Hygrometer (Typ PA 1000, Fa. Panametrics, Waltham, U.S.A. bzw. Fa. Endress + Hauser, Maulburg/Baden) verwendet. Das Gerät zur Bestimmung der Feuchte in Gasen und Flüssigkeiten arbeitet nach einem bisher für Feuchtheitsfühler nicht angewendeten Prinzip (299-304). Das Hygrometer PA 1000 setzt sich zusammen aus einem Sensor und einem elektronischen Auswertgerät mit Anzeigeelement. Der Sensor besteht aus einem Aluminiumstreifen, auf welchem

sich durch Eloxierung eine Oxidschicht gebildet hat. Auf die Oxidschicht ist ein dünner Goldfilm aufgedampft (Abb. 52a). Das Grundmaterial und der Goldfilm bilden die beiden Elektroden eines Kondensators, wobei die poröse Oxidschicht die Funktion eines Dielektrikum übernimmt (Abb. 52b). Zwischen der Goldschicht und der Aluminiumplatte einerseits und zwischen dem Al_2O_3 -Porengrund und der Aluminiumplatte andererseits bestehen konstante $\frac{R}{C}$ -Verhältnisse. Der durch die Goldfolie in die Al_2O_3 -Poren eindringende Wasserdampf beeinflusst die Leitfähigkeit der Al_2O_3 -Schicht und damit den zwischen der Goldfolie und dem Al_2O_3 -Porengrund bestehenden Widerstand (Abb. 52c). Der sich hieraus ergebende Scheinwiderstand des Kondensators ist ein direktes Maß für den gesuchten Wasserdampfdruck in der Atmosphäre, die den Sensor umgibt. Der Scheinwiderstand als Ausgangssignal wird in der elektronischen Schaltung des Auswertgerätes zu einer Direktanzeige des Wasseranteils umgewandelt und gestattet über eine Eichkurve die Ermittlung des Tau-/Frostpunktes. Die Änderung des Widerstandes in der porösen Oxidschicht läßt sich mit Gleichstrom nicht direkt messen, da im Aufbau des Sensors die Kapazitäten C_0 und C_2 an der Messung beteiligt sind (Abb. 52d). Aus diesem Grund wird der Meßkreis mit einer Wechselspannung von 152 Hz gespeist.

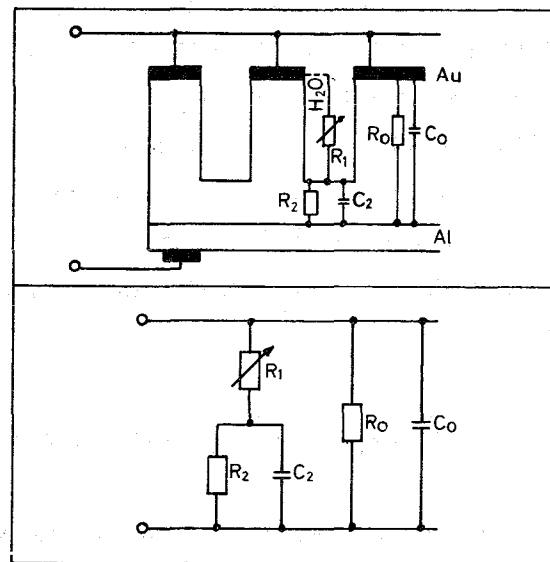
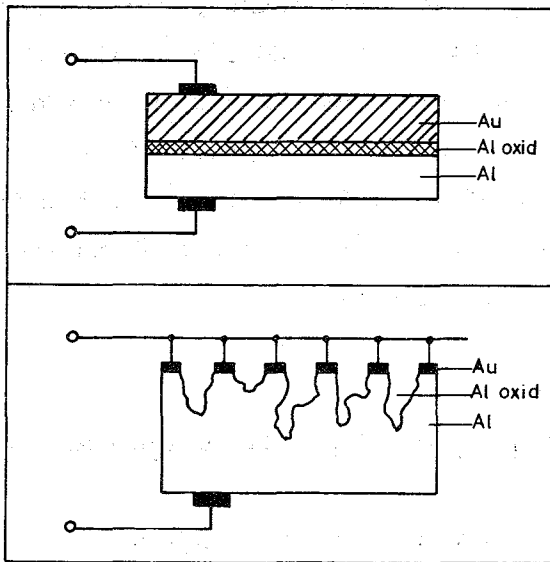


Abbildung 52: a) Das Sensorelement, ein Kondensator bestehend aus den beiden Elektroden Aluminium (Al) und Gold (Au) mit Aluminiumoxid als Dielektrikum.

b) Porenschicht im Aluminiumoxid.

Abbildung 52: c) Widerstände und Kapazitäten, dargestellt an einer stilisierten Porenschicht. Widerstand R_1 ist variabel infolge des eindringenden Wassers.

d) Ersatzschaltbild des Sensors.

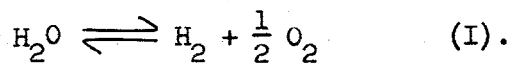
Die verwendete Sonde mißt Wasserdampf von Tau-/Frostpunkten im Bereich $+20^{\circ}\text{C}$ bis -110°C . Dieser Bereich entspricht einer Feuchtigkeitsänderung von $196 \cdot 10^3$ vpm (Partialdruck $p_d = 149$ Torr) bis $0,0012$ vpm (Partialdruck $p_d = 9,1 \cdot 10^{-7}$ Torr). Der kleinste meßbare Feuchtepegel entspricht somit einer Empfindlichkeit die mindestens um zwei Größenordnungen diejenige anderer Hygrometer übertrifft. Der Meßfehler beträgt bezogen auf den Taupunkt im Bereich großer Feuchtigkeit $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, bei abnehmendem Feuchtigkeitsgehalt kann der Fehler bis zu $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ansteigen. Der Wasserstoff hat keine Wirkung auf die Wasserdampfanzeige des Sensors. Zur Messung wurde der Sensor in ein speziell konstruiertes kreuzförmiges Edelstahl-Bauteil eingesetzt und eine Gasdurchflußrate von ca. $5 \text{ l H}_2/\text{h}$ eingestellt. Bei der Feuchtigkeitsmessung von in der kompletten Apparatur gereinigtem Wasserstoff wurde zur Auswertung der Direktanzeige die Eichkurve des Sensors nach tieferen Frostpunkten extrapoliert - es ergab sich eine Frostpunkt-Temperatur von -120°C . Unter Berücksichtigung des angegebenen Fehlers von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ im Bereich kleiner Feuchtigkeit, berechnet sich der Wassergehalt zu $\leq (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ vpm (Partialdruck $p_d \sim 1,2 \cdot 10^{-7}$ Torr). Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Reinigung des Wasserstoffs über Kalium-Natrium Legierung wurde eine Frosttemperatur von -93°C entsprechend einem Wasserdampfgehalt von $(5 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ vpm (Partialdruck $p_d \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ Torr) gefunden. Bei Feuchtemessungen an mehreren Gasflaschen wurden Wasserdampfgehalte von 5-10 vpm bei Drei-Ring-Wasserstoff und 10-50 vpm bei Zwei-Ring-Wasserstoff bestimmt. Bei Verwendung von Drei-Ring-Wasserstoff läßt sich somit durch die Apparatur eine Reinigungseffektivität von mindestens $5 \cdot 10^4$ erzielen.

9.4.2. Messung des Sauerstoffpartialdrucks im extrem reinen Wasserstoff

Neben der Bestimmung des Wassergehaltes, war die Kenntnis der im Allgemeinen schwieriger zu entfernenden Verunreinigungen an Sauerstoff von Bedeutung.

Die klassischen Verfahren der Sauerstoffbestimmung können hier nicht angewendet werden, da sie zu unempfindlich sind und sich das auf Sauerstoff zu untersuchende Medium bei dieser Versuchsanordnung auf höherer Temperatur befindet. Der Sauerstoffpartialdruck im heißen Reaktionsrohr ist nämlich nicht gleich dem Sauerstoffpartialdruck vor Eintritt in die

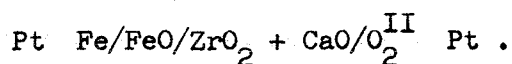
Ofenzone, da bei höheren Temperaturen Sauerstoff gemäß Gleichung (I) verbraucht bzw. gebildet wird:



Erste Bestimmungen des Sauerstoffgehalts in dem gereinigten Wasserstoff durch elektrochemische Sauerstoffmessung (305-308) mit einem Sauerstoffspurenanalysator (Typ OSME, Fa. Chemie Technik, Frankfurt/M.) ergaben Verunreinigungen von $\leq 0,01$ vpm O_2 , wobei dieser Wert gleichzeitig die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes bedeutet. Nach diesem Verfahren ausgeführte Sauerstoffmessungen an mehreren Wasserstoffflaschen ergaben für Zwei-Ring-Wasserstoff 10-25 vpm, für Drei-Ring-Wasserstoff 2-10 vpm O_2 .

Ein Verfahren zur direkten und kontinuierlichen analytischen Bestimmung von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen wird ermöglicht durch Sauerstoffionen-leitende Festelektrolyte (286-287). Es wird die EMK zwischen zwei Sauerstoffelektroden mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gemessen, die auf Grund einer Sauerstoffionen-leitenden Trennwand zu einer Potentialdifferenz führen.

Der schematische Aufbau der hier zur Sauerstoffbestimmung benutzten Kette ist:

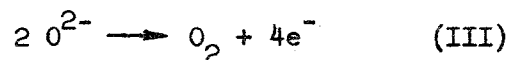


Über dem Gemisch Fe/FeO stellt sich ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck ein, der aus der bekannten Bildungsenthalpie für jede Temperatur berechnet werden kann. Der unbekannte Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ wird nach Gleichung (II) berechnet:

$$\text{EMK} = \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}} \quad (\text{II})$$

- mit: F = Faraday-Konstante
R = Gaskonstante
T = Absolute Temperatur [°K]
 $p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ = Sauerstoffpartialdruck des Gemisches Fe/FeO
 $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}$ = zu bestimmender Sauerstoffpartialdruck
Z = Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen.

Die Größe Z ergibt sich aus der Reaktionsgleichung (III):



zu

$$Z = 4 .$$

Die Umformung von Gleichung (II) ergibt Gleichung (IV):

$$p_{O_2}^{II} = p_{O_2}^I \cdot \exp \frac{4F}{RT} \cdot EMK \quad (IV) .$$

Das Experiment ergab bei 1000°K einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-29} atm und bei 1200°K einen solchen von $5 \cdot 10^{-29}$ atm, der über einige Stunden konstant blieb und reproduzierbar war. Dieser Wert liegt an der unteren Grenze der Nachweisempfindlichkeit mit einem Feststoffelektrolyten der Zusammensetzung $ZrO_2 + CaO$, da $ZrO_2 + CaO$ bei 1000°K und einem Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-30}$ atm elektronenleitend wird. Der Sauerstoffpartialdruck zeigte eine geringe Temperaturabhängigkeit, was darauf hindeutet, daß sich kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen H_2 , O_2 und H_2O einstellt gemäß Gleichung (V):

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}} = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (V) .$$

Die Messung der Verunreinigung durch Sauerstoff im extrem gereinigten Helium ergab bei 1100°K einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-22} atm.

9.5. Ausgangssubstanzen

Die verwendeten Oxide und Karbonate der unedlen Metalle (Li_2CO_3 , $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Ln-Oxid (Ln=La-Lu), TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) wurden stets in der größten Reinheit $\geq 99,9$ % verwendet, mit der diese Substanzen von Herstellern angeboten werden (Fa. Ega-Chemie (ZrO_2), Fa. Fluka, Fa. Goldschmidt (HfO_2),

Fa. Merck, Fa. Rasmus (Ln_2O_3). UO_2 wurde in nuklearreiner Qualität verwendet.

$^{231}\text{Pa}_2\text{O}_5$ (98 %), $^{237}\text{NpO}_2$ (99,9 %), PuO_2 (99,9 %; 92 % ^{239}Pu + 7 % ^{241}Pu), $^{241}\text{AmO}_2$ (99,9 %) und CmO_2 (98 %; 94 % ^{244}Cm + 2 % ^{245}Cm + 4 % ^{246}Cm) wurden mit der in Klammern angegebenen Reinheit und Isotopenzusammensetzung von der USAEC bzw. UKAEC (Pa_2O_5) bezogen.

Die eingesetzten Fluoride LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Er}$), ThF_4 und UF_4 wurden aus den entsprechenden Oxiden durch Reaktion mit HF bei 600-700°C hergestellt. UF_3 wurde - nach Beendigung der Reaktion von UO_2 mit HF zu UF_4 - in der gleichen Apparatur durch Reduktion mit hochgereinigtem Wasserstoff im Nickelrohr bei 1000-1050°C hergestellt (Sauerstoffgehalt ca. 360 ppm, Stickstoffgehalt < 50 ppm, Wasserstoffgehalt < 15 ppm) (309-311).

ThO_2 wurde nicht als käufliches Präparat eingesetzt, sondern in Form eines sehr lockeren Pulvers (sog. Metathoriumoxid (312)) durch vorsichtiges Erhitzen von Thoriumoxalat auf 500-600°C dargestellt (313). In den vorliegenden Untersuchungen konnte auf Grund der kleineren Korngröße des selbsthergestellten ThO_2 ein deutlich verbessertes Reaktionsverhalten beobachtet werden. MnO wurde durch Reduktion bei 800°C mit extrem reinem Wasserstoff aus MnCO_3 (p.a., Fa. Riedel-de Haen) dargestellt (314).

Die Platinmetalle (Pt, Pd, Ir, Rh) wurden als Metallschwarz (Edelmetallgehalt ca. 99,9 %) bezogen (Fa. Heraeus). In Fällen der Lieferung als grobes Pulver oder Schwamm wurden die Metallmohre selbst hergestellt:

- a) Platin : Das nach den Vorschriften von Loew (315, 316) und Gutbier (317) hergestellte Platinmohr enthält bedingt durch die Fällungsbedingungen wechselnde Mengen an Natriumsalzen. Ein modifiziertes Verfahren zur Darstellung von Platinmohr war daher notwendig. Platinpulver (Korngröße 0,5 mm) wurde in Königswasser gelöst und durch Zusatz von NH_4Cl (p.a.) als $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ gefällt. Durch Kochen mit überschüssigem Ammoniak geht der Niederschlag unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$ in Lösung. Aus dieser Lösung wurde Platinmohr durch längeres Kochen mit Ameisensäure (p.a.) gefällt, anschließend gründlich ausgewaschen und 20 Stunden bei ca. 180°C getrocknet.

- b) Palladium: Für eine Vorschrift von Böttger (318) zur Darstellung von Palladiummohr unter Verwendung von Natriumformiat als Reduktionsmittel gelten die bereits angeführten Einwände. Palladiumpulver wurde daher in Königswasser gelöst und anschließend mehrmals eingedampft. Durch Kochen der schwach sauren Lösung mit $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (p.a.) wurde Palladiummohr gefällt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und 20 Stunden bei ca. $180^\circ C$ getrocknet.
- c) Rhodium : Zur Darstellung von Rhodiummohr wurde Rhodium(III)-oxidhydrat ($Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$; 99,9 % Fa. Heraeus) in Salzsäure (p.a.) zu $RhCl_3$ aufgelöst und in ammoniakalischer Lösung durch Kochen mit Ameisensäure (p.a.) reduziert. Das sehr fein verteilte Metall zeigt beim Auswaschen mitunter Neigung, kolloidal in Lösung zu gehen, weshalb dem Waschwasser etwas Ammoniumcarbonat (puriss.) zugesetzt wurde (319). Anschließend wurde es bei ca. $180^\circ C$ im Trockenschrank getrocknet.
- d) Iridium : Iridiumpulver wurde unter Zusatz der doppelten Gewichtsmenge NaCl (p.a.) durch Erhitzen auf $400^\circ C$ im Chlorstrom in $Na_2[IrCl_6]$ überführt. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes wurde durch Zusatz von NH_4Cl (p.a.) das schwer lösliche $(NH_4)_2[IrCl_6]$ ausgefällt und mehrmals umkristallisiert (320). Iridiummohr läßt sich dann aus einer ammoniakalischen Lösung von $(NH_4)_2[IrCl_6]$ mit $N_2H_4 \cdot HCl$ (p.a.) ausfällen. Nach mehrmaligem Waschen wurde Iridiummohr anschließend bei ca. $180^\circ C$ getrocknet.

9.6. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Die Aufklärung der Phasenverhältnisse erfolgte mittels röntgenographischer Untersuchungen. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden mit Ni-gefiltrierter $Cu-K_\alpha$ -Strahlung in einer 114,6 mm Röntgenkamera nach der asymmetrischen Methode von Straumanis (321) mit einem Röntgengerät "Kristalloflex II" (Fa. Siemens und Halske) ausgeführt. Für die Aufnahmen wurden die Präparate in Glaskapillaren von 0,3 mm Durchmesser und 0,01 mm Wandstärke einge-

schmolzen. Die Belichtungszeit des verwendeten Röntgenfilms (AGFA-GEVAERT "Strukturix D 10") betrug 1,5 Stunden; bei Americium- und Curium-Verbindungen wurde die Belichtungszeit wegen der Filmschwärzung - bedingt durch die Eigenstrahlung dieser Nuklide - auf ca. 45 Minuten begrenzt. Zur Vermeidung meßbarer strahlenchemischer Veränderungen wurden Americium- und Curium-Verbindungen nach maximal 5 Stunden geröntgt. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten (Fehlergrenzen $\pm 0,001-0,003 \text{ \AA}$) wurde die Extrapolationsmethode von Nelson-Riley (322) unter Verwendung des Rechenprogramms ROST (Programm zur Auswertung von Röntgenspektren für kubische Substanzen, Kernforschungszentrum Karlsruhe) benutzt. Für die Untersuchung der Phasenverhältnisse mit orthorhombischer und hexagonaler Struktur wurden Goniometerdiagramme mit einem Gerät "Kristalloflex IV" (Fa. Siemens und Halske) unter Verwendung von Eichsubstanzen aufgenommen. Die Gitterparameter wurden mit Hilfe des Rechenprogramms B 106 (323) an der Rechenanlage IBM 360/65 berechnet. Die Fehlergrenzen der hierbei ermittelten Gitterparameter betragen $\pm 0,005 \text{ \AA}$ bis $\pm 0,010 \text{ \AA}$.

Tabelle 53 zeigt die Ausgabe einer Berechnung von Gitterkonstanten (Beispiel Pt_3Pa) mit dem Programm B 106 an der Rechenanlage IBM 360/65. Zur Berechnung werden die gemessenen Winkellagen (THETA OBS) und die Indizierung des Strukturtyps (HKL) vorgegeben.

Als Eichsubstanzen für die Goniometeraufnahmen wurden NaCl , CaF_2 (ultra-rein, Fa. Merck) und Goldschwamm (99,999 %, Fa. Heraeus) verwendet (Tab. 54).

Tabelle 53: Ausgabe einer Berechnung von Gitterkonstanten mit dem Programm B 106 an der Rechenanlage IBM 360/365
(Beispiel Pt₃Pa)

PT3PA VERSUCH NR. 560

CRYSTAL SYSTEM - HEXAGONAL

P=0 Q=0 R=0 W=1 RC=0

LAMBDA AV = 1.54178

ALPHA 1 = 1.54050

ALPHA 2 = 1.54433

SUMVSQ/(N-K-1)SUMW
0.3159034E-06

SUM W
0.8000000E 01

H	K	L	THETA OBS	THETA CALC	DIFF	SIN SQ OBS	SIN SQ CAL	DIFF	LAMBDA	WEIGHT
2.	0.	0.	18.11	18.19	-0.08	0.09662	0.09740	-0.00078	0.	1.00
0.	0.	2.	18.25	18.12	0.13	0.09807	0.09673	0.00134	0.	1.00
2.	0.	1.	20.48	20.41	0.07	0.12242	0.12158	0.00083	0.	1.00
2.	1.	1.	26.17	26.18	-0.01	0.19451	0.19463	-0.00012	0.	1.00
2.	0.	3.	34.09	34.11	-0.02	0.31415	0.31453	-0.00037	1.	1.00
4.	0.	0.	38.56	38.58	-0.02	0.38854	0.38895	-0.00041	1.	1.00
4.	0.	1.	40.05	40.00	0.05	0.41403	0.41309	0.00094	1.	1.00
4.	0.	3.	51.11	51.13	-0.02	0.60583	0.60624	-0.00041	1.	1.00

LATTICE CONSTANTS

A = 5.70446
B = 5.70446
C = 4.95718
ALPHA = 90.000
BETA = 90.000
GAMMA = 120.000

PROBABLE ERRORS

0.00718
0.00718
0.00624
0.0
0.0
0.0

DRIFT CONSTANTS

G = 0.0

I = 0.0

J = 0.0

Tabelle 54: Winkellagen der verwendeten Eichsubstanzen

Substanz	hkl	ϑ [°]	2ϑ [°]	Diff. der Glanzwinkel 2ϑ [°]
NaCl	200	15,867	31,734	13,759
	220	22,746	45,493	
CaF ₂	111	14,148	28,297	18,756
	200	23,526	47,053	
Au	111	19,109	38,219	6,215
	200	22,217	44,434	

10. ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch Reduktion von Actinidenoxiden (A = Th-Cm) mit extrem gereinigtem Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen (B = Pt, Pd, Rh, Ir) - als gekoppelte Reduktion bezeichnet - wurden 20 bisher unbekannte intermetallische Phasen von Typ AB₂, AB₃ und AB₅ dargestellt. Reaktionsbedingungen, Gittertyp und Gitterkonstanten sind in Tabelle 55 zusammengestellt:

Tabelle 55: In dieser Arbeit erstmals dargestellte Platinmetall (Pt, Rh, Ir, Rh)-Actiniden-Legierungsphasen

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁾		
			a	b	c
Pt ₃ Pa	1250	Cd ₃ Mg (hex.)	5,704		4,957
Pt ₅ Pa	1200	Ni ₅ U	7,413		
Pt ₃ Np	1300	Ni ₃ Th (hex.)	5,822		9,575
Pt ₅ Np	1250	Pt ₅ Tm	5,225	9,134	27,43
Pt ₂ Am	1400	Cu ₂ Mg	7,615		
Pt ₅ Am	1200	Pt ₅ Sm	5,319	9,090	26,42
Pt ₂ Cm	1400	Cu ₂ Mg	7,625		
Pt ₅ Cm	1250	Pt ₅ Sm	5,329	9,108	26,38
Pd ₃ Np	1350	Cu ₃ Au	4,069		
Pd ₃ Am	1300	Cu ₃ Au	4,158		
Pd ₃ Cm	1300	Cu ₃ Au	4,147		
Ir ₃ Pa	1550	Cu ₃ Au	4,047		
Ir ₂ Np	1550	Cu ₂ Mg	7,483		
Ir ₂ Am	1550	Cu ₂ Mg	7,550		
Ir ₂ Cm	1550	Cu ₂ Mg	7,561		
Rh ₃ Pa	1550	Cu ₃ Au	4,037		
Rh ₃ Np	1550	Cu ₃ Au	4,034		
Rh ₂ Am	1550	Cu ₂ Mg	7,548		
Rh ₃ Am	1550	Cu ₃ Au	4,098		
Rh ₃ Cm	1550	Cu ₃ Au	4,106		

<sup>+) ± 0,003 Å für kubische Verbindungen
± 0,010 Å für hexagonale und orthorhombische Verbindungen</sup>

2. Neben diesen erstmals dargestellten Legierungsphasen wurde eine größere Zahl intermetallischer Phasen von Actiniden- und Lanthaniden-elementen sowie von Haupt- und Nebengruppenelementen durch gekoppelte Reduktion erhalten, die bereits auf anderen Wegen z.B. durch Zusammenschmelzen dargestellt wurden. Dabei ließen sich auch Verbindungen z.B. die Pd_3Ln -Phasen der Lanthaniden ($Ln = La-Lu$) sowie Pt_2Ln ($Ln = La-Gd$) und Pt_3Ln ($Ln = Tb-Dy$) in reiner Form erhalten, die von anderen Autoren (57) auf die gleiche Weise nicht präpariert werden konnten. Eine Zusammenstellung dieser Verbindungen findet sich in Tabelle 56.

Tabelle 56: Übersicht sämtlicher in dieser Arbeit durch gekoppelte Reduktion dargestellten Edelmetall (Pt,Pd,Ir,Rh)-Legierungsphasen (geordnet nach der Ordnungszahl der unedlen Komponente; die Gitterkonstanten sind eigen ermittelte Werte)

Verbindung	Reduktions- temperatur (+ 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁺		
			a	b	c
Pt_7Li^+	1000	Pt_7Mg	7,832		
Pt_3Mg^+	1150	Cu_3Au	3,909		
$Pd_{75}Mg_{25}$	1250	Cu_3Au (ungeordnet)	3,941		
Pt_3Al^+	1200	Cu_3Au	3,880		
Pt_2Si	1100	Zr_2H			
Pd_2Si^+	1100	Fe_2P			
Pt_2Ca^+	1200	Cu_2Mg	7,619		
Pt_5Ca^+	1200	Ca_5Ca			
Pt_3Sc^+	1200	Cu_3Au	3,953		
Pd_3Sc	1250	Cu_3Au	3,969		
Rh_3Sc	1550	Cu_3Au	3,909		
Pt_3Ti^+	1200	Cu_3Au	3,906		
Pd_3Ti^+	1200	Ni_3Ti (hex.)	5,475		8,960
Ir_3Ti^+	1550	Cu_3Au	3,843		
Rh_3Ti^+	1550	Cu_3Au	3,825		
Pt_3V^+	1000	Al_3Ti			
$Pt_{75}V_{25}$	1200	Cu_3Au (ungeordnet)	3,861		

Tabelle 56: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ++)		
			a	b	c
Pd ₃ V	1000	Al ₃ Ti			
Pd ₇₅ V ₂₅	1200	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,846		
Ir ₃ V	1500	Cu ₃ Au	3,801		
Rh ₃ V	1500	Cu ₃ Au	3,799		
Pt ₃ Cr ⁺)	1000	Cu ₃ Au	3,871		
Pd ₇₅ Cr ₂₅	1150	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,863		
Ir ₃ Cr	1500	Cu ₃ Au	3,798		
Rh ₃ Cr	1500	Phase mit hex. dichtester Packung			
Pt ₃ Mn	950	Cu ₃ Au	3,896		
Pd ₃ Mn	1050	Cu ₃ Au	3,887		
Pt ₂ Sr ⁺)	1200	Cu ₂ Mg	7,774		
Pt ₃ Sr ⁺)	1200	unbekannt			
Pt ₅ Sr ⁺)	1200	Cu ₅ Ca			
Pd ₅ Sr	1250	Cu ₅ Ca			
Pt ₃ Y	1350	Cu ₃ Au	4,069		
Pt ₅ Y ⁺)	1200	Pt ₅ Tb			
Pd ₃ Y	1300	Cu ₃ Au	4,061		
Pt ₃ Zr	1200	Ni ₃ Ti (hex.)	5,629		9,209
Pd ₃ Zr	1300	Ni ₃ Ti (hex.)	5,617		9,227
Ir ₃ Zr	1550	Cu ₃ Au	3,950		
Rh ₃ Zr	1550	Cu ₃ Au	3,925		
Pt ₃ Nb ⁺)	1200	Cu ₃ Ti			
Pd ₃ Nb	1200	Al ₃ Ti			
Ir ₃ Nb	1500	Cu ₃ Au	3,886		
Rh ₃ Nb	1500	Cu ₃ Au	3,857		
Pt ₂ Ba ⁺)	1200	Cu ₂ Mg	7,894		
Pt ₅ Ba ⁺)	1200	Cu ₅ Ca			
Pd ₅ Ba	1250	Cu ₅ Ca			
Pt ₂ La	1400	Cu ₂ Mg	7,781		
Pt ₂ Ce	1400	Cu ₂ Mg	7,729		

Tabelle 56: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁺		
			a	b	c
Pt ₂ Pr	1400	Cu ₂ Mg	7,713		
Pt ₂ Nd	1400	Cu ₂ Mg	7,689		
Pt ₂ Sm	1400	Cu ₂ Mg	7,660		
Pt ₂ Eu	1400	Cu ₂ Mg	7,641		
Pt ₂ Gd	1400	Cu ₂ Mg	7,637		
Pt ₃ Tb	1300	Cu ₃ Au	4,085		
Pt ₃ Dy	1250	Cu ₃ Au	4,073		
Pt ₃ Ho ⁺)	1200	Cu ₃ Au	4,064		
Pt ₃ Er ⁺)	1200	Cu ₃ Au	4,052		
Pt ₃ Tm ⁺)	1200	Cu ₃ Au	4,040		
Pt ₃ Yb ⁺)	1200	Cu ₃ Au	4,035		
Pt ₃ Lu ⁺)	1200	Cu ₃ Au	4,027		
Pt ₅ La ⁺)	1200	Cu ₅ Ca (hex.)	5,386		4,380
Pt ₅ Ce ⁺)	1200	Cu ₅ Ca (hex.)	5,364		4,389
Pt ₅ Pr ⁺)	1200	Cu ₅ Ca (hex.)	5,350		4,388
Pt ₅ Nd ⁺)	1200	Cu ₅ Ca (hex.)	5,349		4,393
Pt ₅ Sm ⁺)	1300	Pt ₅ Sm	5,316	9,097	26,45
Pt ₅ Eu ⁺)	1300	Pt ₅ Sm			
Pt ₅ Gd ⁺)	1200	Pt ₅ Sm			
Pt ₅ Tb ⁺)	1200	Pt ₅ Tb			
Pt ₅ Dy ⁺)	1200	Pt ₅ Tb			
Pt ₅ Ho ⁺)	1200	Pt ₅ Tb			
Pt ₅ Er ⁺)	1200	Pt ₅ Tb			
Pt ₅ Tm ⁺)	1200	Pt ₅ Tm	5,209	9,102	26,17
Pd ₃ La	1350	Cu ₃ Au	4,224		
Pd ₃ Ce	1350	Cu ₃ Au	4,141		
Pd ₃ Pr	1350	Cu ₃ Au	4,135		
Pd ₃ Nd	1350	Cu ₃ Au	4,120		
Pd ₃ Sm	1350	Cu ₃ Au	4,101		
Pd ₃ Eu	1350	Cu ₃ Au	4,093		
Pd ₃ Gd	1350	Cu ₃ Au	4,089		
Pd ₃ Tb	1350	Cu ₃ Au	4,074		

Tabelle 56: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (+ 50) [°C]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [Å] ⁺⁺		
			a	b	c
Pd ₃ Dy	1350	Cu ₃ Au	4,067		
Pd ₃ Ho	1350	Cu ₃ Au	4,058		
Pd ₃ Er	1350	Cu ₃ Au	4,051		
Pd ₃ Tm	1350	Cu ₃ Au	4,044		
Pd ₃ Yb	1350	Cu ₃ Au	4,040		
Pd ₃ Lu	1350	Cu ₃ Au	4,029		
Pt ₃ Hf	1200	Ni ₃ Ti (hex.)	5,643		9,204
Pt ₇₅ Hf ₂₅	1200	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,981		
Pd ₃ Hf	1300	Ni ₃ Ti (hex.)	5,589		9,191
Pd ₇₅ Hf ₂₅	1300	Cu ₃ Au (ungeordnet)	3,961		
Ir ₃ Hf	1550	Cu ₃ Au	3,935		
Rh ₃ Hf	1550	Cu ₃ Au	3,915		
Pt ₃ Ta ⁺	1200	Cu ₃ Ti			
Pd ₃ Ta	1200	Al ₃ Ti			
Ir ₃ Ta	1500	Cu ₃ Au	3,895		
Rh ₃ Ta	1500	Cu ₃ Au	3,867		
Pt ₅ Th	1200	Pt ₅ Sm	5,364	9,157	26,60
Pd ₄ Th	1400	Cu ₃ Au	4,113		
Rh ₃ Th	1550	Cu ₃ Au			
Pt ₃ Pa	1250	Cd ₃ Mg(Ni ₃ Sn) (hex.)	5,704		4,957
Pt ₅ Pa	1200	Ni ₅ U(Be ₅ Au)	7,413		
Ir ₃ Pa	1550	Cu ₃ Au	4,047		
Rh ₃ Pa	1550	Cu ₃ Au	4,037		
Pt ₃ U	1200	Cd ₃ Mg(Ni ₃ Sn) (hex.)	5,753		4,898
Pt ₅ U	1200	Ni ₅ U(Be ₅ Au)	7,417		
Pd ₄ U	1250	Cu ₃ Au	4,069		
Pd ₅ U	1200	unbekannt			
Ir ₃ U	1550	Cu ₃ Au	4,037		
Rh ₃ U	1550	Cu ₃ Au	3,990		
Pt ₃ Np	1300	Ni ₃ Ti (hex.)	5,822		9,575
Pt ₅ Np	1250	Pt ₅ Tm	5,225	9,134	27,43

Tabelle 56: Fortsetzung

Verbindung	Reduktions- temperatur (± 50) [$^{\circ}\text{C}$]	Strukturtyp	Gitterkonstanten [\AA] ⁺⁺		
			a	b	c
Pd_3Np	1350	Cu_3Au	4,069		
Ir_2Np	1550	Cu_2Mg	7,483		
Rh_3Np	1550	Cu_3Au	4,034		
Pt_2Pu	1400	Cu_2Mg	7,633		
Pt_3Pu	1200	Cu_3Au	4,105		
Pt_5Pu	1200	Pt_5Sm	5,314	9,100	26,51
Pd_3Pu	1300	Cu_3Au	4,095		
Ir_2Pu	1550	Cu_2Mg	7,518		
Rh_2Pu	1550	Cu_2Mg	7,488		
Rh_3Pu	1550	Cu_3Au	4,042		
Pt_2Am	1400	Cu_2Mg	7,615		
Pt_5Am	1200	Pt_5Sm	5,319	9,090	26,42
Pd_3Am	1300	Cu_3Au	4,158		
Ir_2Am	1550	Cu_2Mg	7,550		
Rh_2Am	1550	Cu_2Mg	7,548		
Rh_3Am	1550	Cu_3Au	4,098		
Pt_2Cm	1400	Cu_2Mg	7,625		
Pt_5Cm	1250	Pt_5Sm	5,329	9,108	26,38
Pd_3Cm	1300	Cu_3Au	4,147		
Ir_2Cm	1550	Cu_2Mg	7,561		
Rh_3Cm	1550	Cu_3Au	4,106		

+) diese Verbindungen sind ebenfalls von Bronger et al. (50-59) durch gekoppelte Reduktion dargestellt worden

++) $\pm 0,003 \text{ \AA}$ für kubische Verbindungen

$\pm 0,010 \text{ \AA}$ für hexagonale und orthorhombische Verbindungen

3. Beim Vergleich von Strukturen und Stabilitätsbereichen ergaben sich in der Reihe der Actiniden und Lanthaniden folgende Zusammenhänge:

a) die isotypen Phasen Rh_3Me (Me = Th-Cm) (Cu_3Au -Typ) und Ir_2Me (Me = Th-Cm) (Cu_2Mg -Typ) zeigen im Verlauf der Gitterkonstanten ein den Metallradien der Actiniden entsprechendes Verhalten;

- b) in den Systemen Pt-La bis Pt-Gd existieren im Gegensatz zu den nachfolgenden Systemen Pt-Tb bis Pt-Lu keine Pt_3Ln -Phasen; in der Reihe der Actiniden wurden bereits in den Platin-Systemen der leichteren Homologen Americium und Curium keine Pt_3Me -Phasen erhalten;
- c) in den Systemen Ir-Me (Me = Th-U) besitzt die iridiumreichste Verbindung die Zusammensetzung Ir_3Me mit Cu_3Au -Struktur, in den Systemen Ir-Np bis Ir-Cm ist dagegen Ir_2Me mit Cu_2Mg -Struktur die Phase mit dem höchsten Ir:Me-Verhältnis;
- d) die bisher nur metallographisch identifizierten Phasen Pt_5Th und Pt_5Pu sind isotyp mit Pt_5Am ;
- e) Untersuchungen an Pt_5U und Pt_5La zeigen, daß diese Phasen bei $1200^\circ C$ weder für U(La) noch für Pt eine meßbare Phasenbreite aufweisen. Ferner zeigt auch Pt_3U keine Löslichkeit bei $1200^\circ C$ für Pt_5U bzw. Pt.
4. Von den Edelmetallen der 1. Nebengruppe können durch gekoppelte Reduktionen mit Oxiden unedler Elemente keine intermetallischen Legierungen bzw. Legierungsphasen dargestellt werden.
5. Die prinzipielle Möglichkeit zur Darstellung intermetallischer Edelmetall-Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion von Fluoriden - anstelle von Oxiden - im Wasserstoffstrom wird an mehreren Beispielen belegt.
6. Magnetochemische Messungen zeigen, daß Pd_3Pu und Pt_3Np zwischen $134-296^\circ K$ bzw. $47-280^\circ K$ das Curie-Weiß-Gesetz befolgen mit $\Theta = -108^\circ K$ (Pd_3Pu) bzw. $\Theta = -47^\circ K$ (Pt_3Np). Bei tiefen Temperaturen werden die Phasen antiferromagnetisch, die Néel-Temperaturen liegen bei $T_N = 20,5^\circ K$ (Pd_3Pu) bzw. $T_N \sim 22^\circ K$ (Pt_3Np).
7. Infolge der Eigenstrahlung der Nuklide ^{241}Am und ^{244}Cm erleiden die Verbindungen des Americiums und Curiums eine zeitabhängige Veränderung der Gitterkonstanten, hervorgerufen durch die Versetzung der Gitterbausteine auf Zwischengitterplätze durch die emittierten α -Teilchen und die beim Zerfall auftretenden Rückstoßatome. Der zeitliche Ver-

lauf der Änderung der Gitterkonstanten wurde bei den Phasen $\text{Pd}_3^{241}\text{Am}$ und $\text{Pd}_3^{244}\text{Cm}$ verfolgt:

$$\text{für } \text{Pd}_3^{241}\text{Am: } \frac{\Delta a}{a} = 1,7 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-8,5 \cdot 10^{-2} \cdot t}) \text{ Dimension } t \text{ [Tage],}$$

$$\text{für } \text{Pd}_3^{244}\text{Cm: } \frac{\Delta a}{a} = 5,7 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-1,3 \cdot 10^{-2} \cdot t}) \text{ Dimension } t \text{ [Stunden].}$$

8. ^{237}Np -Mößbaueruntersuchungen an Pt_3Np beweisen das Vorliegen von Neptunium in der formalen Oxidationsstufe Null. Die bei $4,2^\circ\text{K}$ auf NpO_2 bezogene Isomerieverschiebung beträgt $\delta = -0,2 \text{ mm/sec}$.
9. Die Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff an zahlreichen Legierungsphasen beweist die analytische Reinheit der Verbindungen. Eine Stabilisierung der Phasen durch Einlagerung dieser Elemente in das Kristallgitter ist daher auszuschließen.
10. Bedingt durch die geringe Verdampfungsenthalpie läßt sich Americiummetall bei höheren Temperaturen aus Edelmetall-Legierungsphasen verdampfen und so u.U. präparativ rein darstellen. Erste Ergebnisse über die Verdampfung von Barium-Metall aus Ba-Pt-Legierungsphasen werden ebenfalls beschrieben.
11. Anhand von Literaturangaben werden die Möglichkeiten zur Reinigung von Wasserstoff diskutiert und der Aufbau einer Apparatur zur Darstellung von extrem reinen Wasserstoff beschrieben.
Durch Messungen des Wasserdampf- bzw. Sauerstoffpartialdrucks konnte die Effektivität der Reinigungsanlagen überprüft werden. Die Größenordnungen der Verunreinigungen liegen bei $\leq 1,2 \cdot 10^{-7}$ Torr für Wasserdampf bzw. $\sim 10^{-26}$ Torr ($\sim 10^{-29}$ atm) für Sauerstoff.
Die beschriebene Apparatur läßt sich auch zur Reinigung von Helium heranziehen, die Verunreinigungen an Sauerstoff im Helium liegen nach der Reinigung bei 10^{-22} atm.

11. LITERATURVERZEICHNIS

1. L. Leitner
Dissertation L. Leitner, Universität Karlsruhe (1967), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-521 (1967)
2. H. Engerer
Dissertation H. Engerer, Universität Karlsruhe (1967), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-597 (1967)
3. U. Sriyotha
Dissertation U. Sriyotha, Universität Karlsruhe (1968), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-737 (1968)
4. C. Keller, H. Engerer,
L. Leitner, U. Sriyotha
J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 965 (1969)
5. H.G. Diehl
Dissertation H.G. Diehl, Universität Karlsruhe (1970), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1235 (1970)
6. H.G. Diehl, C. Keller
J.Solid State Chem. (im Druck (1971))
7. R. Paul
Dissertation R. Paul, Universität Karlsruhe (1970), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1297 (1970)
8. A. Boroujerdi
Dissertation A. Boroujerdi, Universität Karlsruhe (1970), siehe auch Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1330 (1971)
9. C. Keller, A. Boroujerdi
J.Inorg.Nucl.Chem. (im Druck (1971))
10. C. Keller, U. Berndt,
H. Engerer, L. Leitner
J.Solid State Chem. (im Druck (1971))

11. C. Keller, U. Berndt,
M. Debbabi, H. Engerer J.Nucl.Mat. (im Druck (1971))
12. R. Paul, C. Keller J.Nucl.Mat. (im Druck (1971))
13. L. Pauling "Die Natur der chemischen Bindung",
p. 466f, Verlag Chemie, Weinheim
(1964, 2.A.)
14. K.H. Hellwege "Einführung in die Festkörper-
physik", Bd. 1, p. 59f, Springer-
Verlag, Berlin (1968)
15. H. Remy "Lehrbuch der Anorganischen Chemie",
Bd. 1, p. 173f, Akademische Verlags-
gesellschaft, Leipzig (1960, 11.A.)
16. H. Haug Institut für Heiße Chemie, Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, per-
sönliche Mitteilung
17. W. Knoch 3. Intern. Protactinium-Konferenz,
Schloß Ellmau (1969)
18. A. Brown, J.H. Westbrook in: J.H. Westbrook (ed.),
"Intermetallic Compounds", J. Wiley,
New York (1967)
19. A.U. Seyboldt, J.E. Burke "Procedures in Experimental Metallurgy",
J. Wiley, New York (1963)
20. G. Brauer in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch
der Präparativen Anorganischen
Chemie", Bd. 2, p. 1533f, Verlag
F. Enke, Stuttgart (1962, 2.A.)
21. W. Klemm, R. Huch Dissertation R. Huch, Universität
Münster (1961)
22. R. Huch, W. Klemm Z.anorg.allg.Chem. 329, 123 (1964)

23. G.E.R. Schulze in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel, E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder, E. Thilo (Hrsg.) "Ordnungsvorgänge in Legierungen", p. 10f, Akademie-Verlag, Berlin (1962)
24. H.-G. Rassmann in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel, E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder, E. Thilo (Hrsg.), "Ordnungsvorgänge in Legierungen", p. 37f, Akademie-Verlag, Berlin (1962)
25. G.V. Raynor in: R.W. Cahn (ed.) "Physical Metallurgy", p. 373f, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1970, 2nd ed.)
26. H. Holleck Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1011 (1969)
27. H. Holleck 3rd International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Oslo (1969)
28. E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles, N.L. Lofgren J.Am.Ceram.Soc. 34, 128 (1951)
29. R.A. Mercuri, J.M. Criscione Abstr. Papers 158th Mtg.Am.Chem.Soc. (INOR33) (1969)
30. E. Raub, G. Falkenburg Z.Metallkde. 55, 190 (1964)
31. N.H. Krikorian, T.C. Wallace, M.C. Krupta, C.L. Radosevich J.Nucl.Mat. 21, 236 (1967)
32. L. Brewer Acta Met. 15, 553 (1967)
33. H. Holleck J.Nucl.Mat. 28, 339 (1968)
34. P.R. Wengert USAEC Report UCRL-18727 (1969)

35. H. Holleck, H. Kleykamp J.Nucl.Mat. 35, 158 (1970)
36. N.H. Krikorian J.Less-Common Metals 23, 271 (1971)
37. H. Holleck Conference on Rare Earths and Actinides, Durham (1971)
38. N.G. Schmahl in: W. Klemm (Hrsg.), "Anorganische Chemie", Teil 5, p. 12f, Fiat Rev. Bd. 27, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1949)
39. N.G. Schmahl Z.anorg.allg.Chem. 266, 1 (1951)
40. N.G. Schmahl Angew.Chem. 65, 447 (1953)
41. J.A. Hedvall "Einführung in die Festkörperchemie", p. 248, Verlag F. Vieweg, Braunschweig (1952)
42. S. Cassirer-Bánó, J.A. Hedvall Z. Metallkde. 31, 12 (1939)
43. G. Grube in: M. Hansen (Hrsg.), "Metallkunde der Nichteisenmetalle", Teil 1, p. 56f, Fiat Rev. Bd. 32, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948)
44. G. Grube, K. Ratsch Z. Elektrochem. 45, 838 (1939)
45. G. Grube, M. Flad Z. Elektrochem. 48, 377 (1942)
46. K. Grassmann, E.J. Kohlmeyer Z.anorg.allg.Chem. 222, 257 (1935)
47. G. Grube, O. Kubaschewski, K. Zwiauer Z. Elektrochem. 45, 885 (1939)
48. O. Kubaschewski Z. Elektrochem. 46, 284 (1940)
49. G. Grube, O. Kubaschewski, K. Zwiauer Z. Elektrochem. 45, 881 (1939)

50. W. Klemm, W. Bronger Diplomarbeit W. Bronger, Universität
Münster (1959)
51. W. Klemm, W. Bronger Dissertation W. Bronger, Universität
Münster (1961)
52. W. Bronger, W. Klemm Z.anorg.allg.Chem. 319, 58 (1962)
53. W. Klemm in: [Veröffentlichung der] Arbeitsge-
meinschaft für Forschung des Landes
Nordrhein-Westfalen, Heft 150, p. 56f,
Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen
(1965)
54. W. Klemm, K. Ritapal Dissertation K. Ritapal, Universität
Münster (1965)
55. W. Klemm, H. Schulz Diplomarbeit H. Schulz, Universität
Münster (1962)
56. W. Klemm, H. Schulz Dissertation H. Schulz, Universität
Münster (1966)
57. W. Bronger J.Less-Common. Metals 12, 63 (1967)
58. H. Schulz, K. Ritapal,
W. Bronger, W. Klemm Z.anorg.allg.Chem. 357, 299 (1968)
59. W. Bronger, H. Lueken Diplomarbeit H. Lueken, Universität
Münster (1969)
60. A.S. Darling, G.L. Selman,
R. Rushforth Platinum Metals Rev. 14, 54 (1970)
61. A.S. Darling, G.L. Selman,
R. Rushforth Platinum Metals Rev. 14, 95 (1970)
62. A.S. Darling, G.L. Selman,
R. Rushforth Platinum Metals Rev. 14, 124 (1970)
63. A.S. Darling, G.L. Selman,
R. Rushforth Platinum Metals Rev. 15, 13 (1971)

74. F.H. Spedding, A.H. Daane
Met.Rev. 5, 297 (1960)
75. C.E. Lundin
in: F.H. Spedding, A.H. Daane
(eds.), "The Rare Earths",
p. 224f, J. Wiley, New York
(1961)
76. F.H. Ellinger, W.N. Miner,
D.R. O'Boyle, F.W. Schonfield
"Reactor Handbook", Vol. 1,
Los Alamos (1967, 3rd ed.)
77. A. Taylor
"X-ray Metallography", J. Wiley,
New York (1961)
78. F. Halla
"Kristallchemie und Kristall-
physik metallischer Werkstoffe",
Verlag J.A. Barth, Leipzig
(1957, 3.A.)
79. H. Nowotny
in: M. Hansen (Hrsg.), "Allgemeine
Metallkunde", p. 7f, Fiat Rev.
Bd. 31, Dieterich'sche Verlags-
buchhandlung, Wiesbaden (1948)
80. F. Laves
Naturwissenschaften 27, 65 (1939)
81. G.E.R. Schulze
Z. Elektrochem. 45, 849 (1939)
82. M. Hansen, K. Anderko
"Constitution of Binary Alloys",
McGraw-Hill, New York (1958, 2nd ed.)
83. R.P. Elliott
"Constitution of Binary Alloys",
(First Supplement), McGraw-Hill,
New York (1965)
84. F.A. Shunk
"Constitution of Binary Alloys",
(Second Supplement), McGraw-Hill,
New York (1969)
85. W.B. Pearson
"A Handbook of Lattice Spacings
and Structures of Metals and Alloys",
Vol. 1, Pergamon Press, London
(1958)

86. W.B. Pearson "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1967)
87. K. Schubert "Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen", Springer-Verlag, Berlin (1964)
88. C.J. Smithells "Metals Reference Book", Vol. 1, Butterworths, London (1962, 3rd ed.)
89. C.J. Smithells "Metals Reference Book", Vol. 2, Butterworths, London (1967, 4th ed.)
90. A. Taylor, B.J. Keagle "Crystallographic Data on Metals and Alloy Structures", Dover Publications, New York (1963)
91. A.E. Vol "Handbook of Binary Metallic Systems-Structure and Properties", Vol. 1, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1966)
92. A.E. Vol "Handbook of Binary Metallic Systems-Structure and Properties", Vol. 2, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1967)
93. D'Ans, E. Lax "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", Bd. 3, Springer-Verlag, Berlin (1970)
94. L.-E. Edshammar Dissertation L.-E. Edshammar, Universität Stockholm (1969)
95. H. Bank, G. Brossmann, M. Kemmerich, F. Weitzenmiller Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-105 (1962)
96. G. Brossmann, M. Kemmerich, F. Weitzenmiller Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-220 (1964)

97. J.R. Thomson J.Less-Common Metals 6, 3 (1964)
98. J.R. Thomson Nature 189, 217 (1961)
99. J.R. Thomson Acta Cryst. 15, 1308 (1962)
100. J.R. Thomson Acta Cryst. 16, 320 (1963)
101. J.J. Park, D.P. Fickle USAEC Report NBS-5946 (1958)
102. J.J. Park, D.P. Fickle J.Res. NBS 64A(1), 107 (1960)
103. B.A. Hatt, G.I. Williams Acta Cryst. 12, 655 (1959)
104. T.J. Heal, G.I. Williams Acta Cryst. 8, 494 (1955)
105. V.I. Kutaitsev, N.T. Chebotarev, At.En. 23, 511 (1967)
M.A. Andrianov, V.N. Konev, Sov.At.En. (English translation)
I.G. Lebedev, V.I. Bagrova, 23, 1279 (1967)
A.V. Beznosikova, A.A. Kruglov,
P.N. Petrov, E.S. Smotritskaya
106. V.I. Kutaitsev, N.T. Chebotarev, in: A.E. Kay, M.B. Waldron (eds.)
I.G. Lebedev, M.A. Andrianov, "Plutonium 1965", p. 420f,
V.N. Konev, T.S. Menshikova Chapman and Hall, London (1967)
107. F.H. Ellinger, W.N. Miner, USAEC Report LA-3870 (1968)
D.R. O'Boyle, F.W. Schonfeld
108. A.E. Dwight Trans. ASM 53, 479 (1961)
109. L. Misch Metallwirtsch. 14, 897 (1935)
110. N.C. Baenziger, R.E. Rundle, Acta Cryst. 3, 34 (1950)
A.J. Snow, A.S. Wilson
111. O. Kubaschewski, E.L. Evans, "Metallurgical Thermochemistry",
C.B. Alcock Pergamon Press, Oxford (1967)
112. P. Rahlfs Metallwirtsch. 16, 343 (1937)
113. J. Bandyopadhyay, K.P. Gupta Met.Trans. 1, 37 (1970)

114. A.E. Dwight, P.A. Beck Trans.Met.Soc. AIME 215, 976
(1959)
115. F. Laves, H.J. Wallbaum Z.Krist. A101, 78 (1939)
116. J.-E. Hiller "Grundriß der Kristallchemie",
p. 243, Verlag W. de Gruyter,
Berlin (1952)
117. A. Kelly, G.W. Groves "Crystallography and Crystals
Defects", p. 116, Longman,
London (1970)
118. A.E. Dwight, M.V. Nevitt USAEC Report ANL-6099 (1959)
119. E.A. Wood, V.B. Compton Acta Cryst. 11, 429 (1958)
120. J.R. Thomson J.Less-Common Metals 6, 94 (1964)
121. R. Ferro, R. Capelli Acta Cryst. 14, 1095 (1961)
122. J.R. Thomson Acta Cryst. 17, 64 (1964)
123. A.E. Dwight, J.W. Downey,
R.A. Conner Acta Cryst. 14, 75 (1961)
124. I.R. Harris, M. Norman J.Less-Common Metals 22, 127 (1970)
125. J.R. Thomson in: W.M. Mueller, M. Fay (eds.)
"Advances in X-ray Analysis",
p. 91f, Plenum Press, New York
(1963)
126. C.J. Smithells "Metals Reference Book", Vol. 2,
p. 560, Butterworths, London
(1967, 4th ed.)
127. J.A. Catterall, J.D. Crogan,
R.J. Pleasance J.Inst.Met. 85, 1721 (1956-57)
128. G.P. Pells J.Inst.Met. 92, 416 (1963-64)
129. L.B. Asprey, R.A. Penneman Chem.Eng. News 45(32), 75 (1967)

130. W. Seelmann-Eggebert,
G. Pfennig, H. Münzel "Nuklidkarte", Bundesministerium
für wissenschaftliche Forschung,
Bonn (1968, 3.A.)
131. W. Seelmann-Eggebert,
G. Pfennig "Radionuklid-Tabellen", Bundes-
ministerium für wissenschaftliche
Forschung, Bonn (1964)
132. B.T. Matthias, V.B. Compton,
E. Corenzwit Phys.Chem. Solids 19, 130 (1961)
133. J.R. Thomson Nature 194, 465 (1962)
134. A.E. Dwight, J.W. Downey,
R.A. Conner Trans.Met.Soc. AIME 212, 337 (1958)
135. J.J. Park, L.R. Mullen J.Res.NBS 72A(1), 19 (1968)
136. R.E. McHenry, P. Angelini USAEC Report ORNL-70-10-51 (1970)
137. J.R. Thomson J.Less-Common Metals 5, 437 (1963)
138. R. Ferro, G. Rambaldi Acta Cryst. 14, 1094 (1961)
139. J.J. Park J.Res.NBS 72A(1), 11 (1968)
140. C. Keller Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Bericht KFK-225 (1964)
141. W. Biltz "Raumchemie der festen Stoffe",
Verlag L. Voss, Leipzig (1934)
142. J.H. van Tuyl USAEC Report BNWC-45 (1965)
143. R.G. Bedford, E. Catalano J.Solid State Chem. 3, 112 (1971)
144. D.T. Cromer, A.C. Larson Acta Cryst. 12, 855 (1959)
145. E.F. Bertaut, R. Lemaire,
J. Schweizer Compt.Rend.H.Acad.Sci. 260, 3595
(1965)
146. K.H.J. Buschow J.Less-Common Metals 16, 45 (1968)
147. A.V. Virkar, A. Raman J.Less-Common Metals 18, 59 (1969)

148. H. Nowotny Z.Metallkde. 34, 247 (1942)
149. Th. Heumann Nachr.Akad.Wiss. Göttingen,
Heft 1, 21 (1948)
150. Th. Heumann Nachr.Akad.Wiss. Göttingen,
Heft 1, 1 (1950)
151. A.F. Wells "Structural Inorganic Chemistry",
p. 984, Clarendon Press, Oxford
(1962)
152. W. Haucke Z.anorg.allg.Chem. 244, 17 (1940)
153. J.L. Moriarty, J.E. Humphreys,
R.O. Gordon, N.C. Baenziger Acta Cryst. 21, 840 (1966)
154. N.C. Baenziger, J.L. Moriarty Acta Cryst. 14, 948 (1961)
155. T. Moeller in: F.H. Spedding, A.H. Daane (eds.),
"The Rare Earths", p. 9f, J. Wiley,
New York (1961)
156. I.R. Harris J.Less-Common Metals 14, 459 (1968)
157. V.B. Compton, B.T. Matthias Acta Cryst. 12, 651 (1959)
158. W. Zachariasen Acta Cryst. 2, 388 (1949)
159. A.E. Dwight USAEC Report ANL-6868 (1963)
160. I.R. Harris, G.V. Raynor J.Less-Common Metals 9, 263 (1965)
161. A.H. Daane in: F.H. Spedding, A.H. Daane
(eds.) "The Rare Earths", p. 177f,
J. Wiley, New York (1961)
162. F.A. Lewis "The Palladium-Hydrogen System",
Academic Press, London (1967)
163. J.R. Thomson J.Less-Common Metals 13, 307 (1967)
164. A.E. Dwight USAEC Report ANL-6330 (1960)

165. M. Norman, I.R. Harris J. Less-Common Metals 18, 333
(1969)
166. I.R. Harris, M. Norman J. Less-Common Metals 15, 285
(1968)
167. I.R. Harris, R.C. Mansey J. Less-Common Metals 13, 591
(1967)
168. I.R. Harris, M. Norman J. Less-Common Metals 13, 629
(1967)
169. R. Ferro J. Less-Common Metals 1, 424 (1959)
170. C.S. Barrett "Structure of Metals", p. 270,
McGraw-Hill, New York (1952)
171. E.M. Savitskii, V.F. Terekhova, Russ. J. Inorg. Chem. 7, 1228 (1962)
N.A. Birun
172. F.A. Shunk "Constitution of Binary Alloys",
p. 492, McGraw-Hill, New York
(1969)
173. H.H. Stadelmaier, W.K. Hardy Z. Metallkde. 52, 391 (1961)
174. D.T. Cromer, C.E. Olsen Acta Cryst. 12, 689 (1959)
175. Th. Heumann, M. Kniepmeyer Z. anorg. allg. Chem. 290, 191 (1957)
176. N.N. Zhuravlev, N.P. Esaulov, Sov. Phys. Cryst. 15, 315 (1970)
I.V. Rall'
177. W. Klemm, F. Dorn, R. Huch Naturwissenschaften 45, 490 (1958)
178. N.K. Rao, H. Winterhager Trans. Indian Inst. Metals 10, 139
(1956-57)
179. H. Pfisterer, K. Schubert Z. Metallkde. 41, 358 (1950)
180. J.H. Buddery, A.J.E. Welch Nature 167, 362 (1951)
181. K. Anderko, K. Schubert Z. Metallkde. 44, 307 (1953)

182. B. Aronson, A. Nylund Acta Chem.Scand. 14, 1011 (1960)
183. R.E. Rundle, C.G. Shull, Structure Reports 16, 102 (1952)
E.D. Wollon
184. K. Schubert, K. Anderko Naturwissenschaften 39, 351 (1952)
185. R. Gohle, K. Schubert Z. Metallkde. 55, 503 (1964)
186. W.L. Korst, L.N. Finnie, J.phys.Chem. 61, 1541 (1957)
A.W. Searcy
187. B. Aronson Acta Chem.Scand. 13, 109 (1959)
188. I. Engström Acta Chem.Scand. 17, 775 (1963)
189. E.O. Hall, J. Crangle Acta Cryst. 10, 241 (1957)
190. V.F. Terekhova, E.M. Savitskii "Yttrium-Properties, Phase Diagrams, Industrial Applications", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1970)
191. H.J. Wallbaum Naturwissenschaften 31, 91 (1943)
192. A.E. Dwight, P.A. Beck Trans.Met.Soc. AIME 215, 976 (1959)
193. H. Nishimura, T. Hiramatsu J. Japan Inst. Metals 21, 469 (1957)
194. H. Nishimura, T. Hiramatsu J. Japan Inst. Metals 22, 88 (1958)
195. I.R. Harris, M. Norman J.Less-Common Metals 22, 127 (1970)
196. A. Raman, K. Schubert Z. Metallkde. 55, 704 (1964)
197. E. Stolz, K. Schubert Z. Metallkde. 53, 433 (1962)
198. M.I. Copeland, D. Goodrich J.Less-Common Metals 19, 347 (1969)
199. P. Greenfield, P.A. Beck Trans. AIME 206, 265 (1965)
200. W. Köster, W.-D. Haehl Z. Metallkde. 49, 647 (1958)
201. A. Maldonado, K. Schubert Z. Metallkde. 55, 619 (1964)

202. B.C. Giessen, N.J. Grant Acta Cryst. 17, 615 (1964)
203. A.E. Dwight in: D.L. Douglas, F.W. Kunz (eds.), "Columbium Metallurgy", p. 383f, Interscience Publishers, New York (1961)
204. B.C. Giessen, R. Koch, N.J. Grant Trans.Met.Soc. AIME 230, 1268 (1964)
205. A.G. Knapton J.Inst.Met. 87, 28 (1958-59)
206. D.L. Ritter, B.C. Giessen, N.J. Grant Trans.Met.Soc. AIME 230, 1250 + 1259 (1964)
207. B.C. Giessen, R.H. Kane, N.J. Grant Trans.Met.Soc. AIME 233, 855 (1965)
208. J.B. Darby, J.W. Downey, L.J. Norton Trans.Met.Soc. AIME 227, 1028 (1963)
209. B.C. Giessen, H. Ibach, N.J. Grant Trans.Met.Soc. AIME 230, 113 (1964)
210. K.-H. Kramer Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-935 (1969)
211. G. Grube, R. Knabe Z. Elektrochem. 42, 793 (1936)
212. E. Raub, W. Mahler Z. Metallkde. 45, 648 (1954)
213. E. Gebhardt, W. Köster Z. Metallkde. 32, 262 (1940)
214. E. Raub, W. Mahler Z. Metallkde. 46, 210 (1955)
215. M. Auwärter, A. Kußmann Ann.Phys. (6) 7, 169 (1950)
216. S.S. Sidhu, K.D. Anderson, D.D. Zauberis USAEC Report ANL-6868 (1963)
217. J.W. Cable, E.O. Wollan, W.C. Koehler, H.R. Child Phys.Rev. 128, 2118 (1962)

218. E. Krén, G. Kádár, L. Pál J.Appl.Phys. 41, 941 (1970)
219. G. Grube, K. Bayer, H. Bumm Z. Elektrochem. 42, 85 (1936)
220. A. Farkas Z.phys.Chem. B5, 467 (1929)
221. H. Remy "Lehrbuch der Anorganischen Chemie",
Bd. 2, p. 430, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1961, 11.A.)
222. J.J. Katz, G.T. Seaborg "The Chemistry of The Actinide
Elements", Methuen and Co.,
London (1957)
223. O.N. Carlson, F.A. Schmidt in: F.H. Spedding, A.H. Daane (eds.)
"The Rare Earths", p. 77f, J. Wiley,
New York (1961)
224. L.O. Gilpatrick, R. Baldock, USAEC Report ORNL-1376 (1952)
J.R. Stites
225. D. Schultze "Differentialthermoanalyse", Verlag
Chemie, Weinheim (1969)
226. J. Adam, M.D. Rogers Reactor Sci. and Techn. 14, 51
(1961)
227. K.H. Walter Dissertation K.H. Walter, Universität
Karlsruhe (1965), siehe auch Kern-
forschungszentrum Karlsruhe, Bericht
KFK-280 (1965)
228. C. Keller Adv.Chem.Ser. 71, 228 (1967)
229. M. Noé, J. Fuger Inorg.Nucl.Chem. Letters 7, 421 (1971)
230. M.M. Rand, A.C. Fox, Nature 195, 567 (1962)
R.S. Street
231. J.C. Spirlet, W. Müller Europäisches Institut für Transurane
(Euratom), Karlsruhe, persönliche
Mitteilung (20.7.1971)

232. U. Berndt, B. Erdmann,
C. Keller
unveröffentlichte Ergebnisse
(1971)
233. R.R. Rickard, E.I. Wyatt
Anal.Chem. 31, 50 (1959)
234. E.I. Wyatt, R.R. Rickard
USAEC Report NAS-NS-3029 (1961)
235. H. Ruf, H. Münzel
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Bericht KFK-199 (1964)
236. W. Davis, W. Gray
Talanta 11, 1203 (1964)
237. Fa. E. Merck AG
"Komplexometrische Bestimmungs-
methoden mit Titriplex", Darmstadt
(o.J., 3.A.)
238. E. Mainka, H.G. Müller
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Bericht KFK-1261 (1970)
239. K. Friedrich, E. Lasser
J.Less-Common Metals 13, 156 (1967)
240. E. Lasser
in: F. Benesovsky (Hrsg.),
"5. Plansee Seminar 1964" p. 511f,
Metallwerk Plansee AG., Reutte
(1965)
241. K. Friedrich, E. Lasser,
T. Kraus, G. Paesold,
F. Schlät
in: F. Benesovsky (Hrsg.),
"6. Plansee Seminar 1968", p. 1016f,
Metallwerk Plansee AG., Reutte
(1969)
242. W. Hein, H. Schneider,
H. Schumann
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Bericht KFK-501 (1966)
243. W. Hein, H. Schneider,
H. Schumann
Z.anal.Chem. 237, 330 (1968)
244. P.W. Schenk, G. Brauer
in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch
der Präparativen Anorganischen Chemie",
Bd. 1, p. 16f, Verlag F. Enke,
Stuttgart (1960, 2.A.)

245. O. Winkler in: J. Hengstenberg, B. Sturm, O. Winkler (Hrsg.), "Messen und Regeln in der chemischen Technik", p. 1f, Springer-Verlag, Berlin (1964, 2.A.)
246. H. Lueken Diplomarbeit, p. 13f, Universität Münster (1969)
247. C.S. Cragoe, C.H. Mayers, C.S. Taylor J.Amer.Chem.Soc. 42, 206 (1920)
248. G. Dietrichson, L.J. Bircher, J. O'Brien J.Amer.Chem.Soc. 55, 1 (1933)
249. Fa. Messer Griesheim "Reinste Gase und Gasgemische"-
Technische Dokumentation
250. G. Müller, G. Gnauck "Reinste Gase", Verlag VEB, Berlin (1965)
251. F. Bukau Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-927 (1968)
252. P.A.F. White, S.E. Smith "Inert Atmospheres", Butterworths, London (1962)
253. C.E. Johnson, M.S. Foster, M.L. Kyle Nucl.Appl. 3, 563 (1967)
254. A. Klemenc "Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen", Springer-Verlag, Wien (1948, 2.A.)
255. M. Baudler in: G. Brauer (Hrsg.) "Präparative Anorganische Chemie", Bd. 1, p. 112f, Verlag F. Enke, Stuttgart (1960, 2.A.)
256. G. Ströhl Glas-Instrum.-Techn. 5, 341 (1961)
257. F. Meyer, G. Ronge Angew.Chem. 52, 637 (1939)

258. H. Schütze *Angew.Chem.* 70, 697 (1958)
259. A. Pagel, E.D. Frank *J.Amer.Chem.Soc.* 63, 1468 (1941)
260. H. Lux, G. Illmann *Chem.Ber.* 91, 2143 (1958)
261. L. Meites, T. Meites *Analytic.Chem.* 20, 984 (1948)
262. J. Sagoschen *Angew.Chem.* 72, 132 (1960)
263. O. Hönigschmid, K. Wintersberger *Z.anorg.allg.Chem.* 219, 167 (1934)
264. P.T. Joseph *Chem. and Ind.* 58, 363 (1970)
265. *Nachr.Chem.Techn.* 16, 260 (1968)
266. H. Tramm *Z.phys.Chem.* 105, 398 (1923)
267. E.R. Harrison *J.sient.Instr.* 29, 295 (1952)
268. H. Lux *Z.anorg.allg.Chem.* 226, 19 (1935)
269. E.R. Harrison *J.sient.Inst.* 30, 38 (1953)
270. H.R. Kirchmayer *Österr.Chem.-Ztg.* 65, 72 (1964)
271. Th. Döring, J. Geiler *Z.anorg.allg.Chem.* 221, 60 (1934)
272. G. Grube, M. Schlecht *Z. Elektrochem.* 44, 367 (1938)
273. E. Schumacher *Helv.chim.Acta* 36, 961 (1953)
274. D.S. Gibbs, H.J. Svec,
R.E. Harrington *Ind.Engng.Chem.* 48, 289 (1956)
275. K. Arndt *Ber.dtsch.chem.Ges.* 37, 4738 (1904)
276. N.W. Mallet *Ind.Engng.Chem.* 42, 2095 (1950)
277. M.L. Kyle, R.D. Pierce,
L.F. Coleman, I.D. Arnitzen *Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev.*
7, 447 (1968)
278. H. Grubitsch "Anorganisch-präparative Chemie",
p. 190, Springer-Verlag, Wien (1950)

279. C.K. Hersh "Molecular Sieves", Reinhold Publishing Corporation, New York (1961)
280. O. Grubner, P. Jírů, M. Rálek "Molekularsiebe", Verlag VEB, Berlin (1968)
281. Fa. E. Merck AG "Molekularsiebe "Merck" zum Trocknen von Gasen"-Technisches Merkblatt
282. H. Lux "Anorganisch-chemische Experimentierkunst", p. 359, Verlag J.A. Barth, Leipzig (1970, 3.A.)
283. M. Aubecq, A.J. Flipot Ind.At. 9, 83 (5/6) (1965)
284. N.W. Mallet Ind.Eng.Chem. 42, 2095 (1950)
285. Fa. BASF AG "BASF Katalysator R3-11"-Technisches Merkblatt
286. H. Sundermann, H. Wagner Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK-819 (1968)
287. H. Wagner, H. Sundermann Z.analyt.Chem. 222, 217 (1966)
288. H.U. Karawat, A. Kruis in: W. Foerst (Hrsg.), "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd. 18, p. 527f, Verlag Urban und Schwarzenberg, München (1967, 3.A.)
289. K.O. Bosse, F. Kohlmeier Gaswärme 14, 156 (1965)
290. H. Adam Meßtechnik 78(10), VI (1970)
291. E. v. Angerer, H. Ebert "Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen", p. 54f, Verlag F. Vieweg, Braunschweig (1964, 13.A.)

292. H. Lux "Anorganisch-chemische Experimentierkunst", p. 38, Verlag J.A. Barth, Leipzig (1970, 3.A.)
293. K. Diels, R. Jaeckel "Leybold Vakuum Taschenbuch", Springer-Verlag, Berlin (1958)
294. M. Hansen, K. Anderko "Constitution of Binary Alloys", p. 876, McGraw-Hill, New York (1958)
295. G. Brauer in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Bd. 2, p. 1567, Verlag F. Enke, Stuttgart (1962, 2.A.)
296. T. Midgley, A.L. Henne Ind.Engng.Chem., analyt.Edit. 1, 75 (1929)
297. B. Böhm, W. Klemm Z.anorg.allg.Chem. 243, 73 (1939)
298. W. Klemm, B. Hausschulz Z. Elektrochem. 45, 348 (1939)
299. K. Hartmann, F. Willms Chem.Ing.Techn. 42, 1534 (1970)
300. F. Rüb, E. Zimmer Chemiker-Ztg. 93, 3 (1969)
301. Fa. Endress + Hauser Messen und Steuern, Heft 22, 26 (1970)
302. Fa. Endress + Hauser Messen und Steuern, Heft 23, 20 (1970)
303. Fa. Endress + Hauser Messen und Steuern, Heft 24, 1 (1970)
304. Fa. Endress + Hauser "Hygrometer PA 1000"-Technische Dokumentation
305. P. Hersch in: H. Bretschneider, K. Fischbeck (Hrsg.), Dechema-Monographie Nr. 27, p. 299f, Verlag Chemie, Weinheim (1956)

306. P. Hersch Chim.Anal. 41, 189 (1959)
307. F. Tödt Angew.Chem. 67, 266 (1955)
308. F. Tödt "Elektrochemische Sauerstoffmessungen", Verlag W. de Gruyter, Berlin (1958)
309. U. Berndt, B. Erdmann unveröffentlichte Versuche (1970)
310. J.C. Warf USAEC Report TID-5290, p. 81f (1958)
311. J.J. Katz, E. Rabinowitsch "The Chemistry of Uranium", Nat. Nucl. Energy Ser., Vol. VIII-5, McGraw-Hill, New York (1951)
312. H. Remy "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Bd. 2, p. 104, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1961, 11.A.)
313. H.F. Holtzclaw (ed.) "Inorganic Syntheses", Vol. 8, p. 43, McGraw Hill, New York (1966)
314. H. Lux in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Bd. 2, p. 1271f, Verlag F. Enke, Stuttgart (1962, 2.A.)
315. O. Loew Ber. 23, 289 (1880)
316. L. Vanino "Handbuch der Präparativen Chemie", Bd. 1, Verlag F. Enke, Stuttgart (1925, 3.A.)
317. A. Gutbier, O. Maisch Ber. 52, 1368 (1919)
318. R. Böttger Jahresber. d. phys. Vereins Frankfurt a.M., p. 11 (1872-73)

319. G. Bauer in: W. Fresenius, G. Jander (Hrsg.)
"Handbuch der analytischen Chemie",
Teil 2, Bd. 7bß, p. 96, Springer-
Verlag, Berlin (1951)
320. A. Gutbier Z.phys.Chem. 69, 307 (1909)
321. M. Straumanis, A. Jevins
"Die Präzisionsbestimmung von Gitter-
konstanten nach der asymmetrischen
Methode", Verlag J. Springer, Berlin
(1940)
322. J.B. Nelson, D.P. Riley Proc.Phys.Soc. (London) 57, 160
(1945)
323. J. Gvildys Programm B 106 zur Berechnung von
Gitterkonstanten nach der Methode
der kleinsten Fehlerquadrate,
Argonne Nat.Lab. 4-29 (1964) (ge-
ändert von H. Haug, Kernforschungs-
zentrum Karlsruhe (1969))
324. K. Sagel "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse",
p. 50, Springer-Verlag, Berlin (1958)
325. R.D. Hutchens, V.U.S. Rao,
J.E. Greedan, W.E. Wallace,
R.S. Craig J.Appl.Phys. 42, 1293 (1971)
326. B. Erdmann Diplomarbeit B. Erdmann, Universität
Karlsruhe (1969)
327. C. Keller "The Chemistry of the Transuranium
Elements", Verlag Chemie,
Weinheim (1969)

