

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

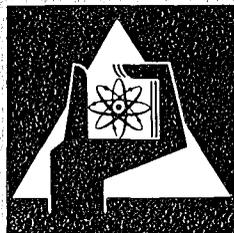
Juli 1974

KFK 1987

Institut für Radiochemie

**Untersuchungen zur Thermodynamik von gekoppelten Reduktionen**

N. Schmidt



**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

KFK 1987 +)

Institut für Radiochemie

UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMODYNAMIK VON  
GEKOPPELTEN REDUKTIONEN

von

Norbert Schmidt

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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



## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein ausführlicher Überblick über die Theorie galvanischer Festkörperketten erster und zweiter Art gegeben.

Dabei wird die Ionen- und Elektronenleitung in den Mischoxiden  $ZrO_2(+CaO)$  und  $ThO_2(+Y_2O_3)$  und in  $CaF_2$  behandelt und andere mögliche Fehlerquellen bei EMK-Messungen diskutiert.

Es wird dargelegt, welche Bedingungen an eine Verbindung zu stellen sind, wenn sie als Hilfselektrolyt in einer galvanischen Kette zweiter Art eingesetzt werden soll.

Es wird gezeigt, daß  $UO_2$  im Temperaturintervall von  $800 - 1500^\circ C$  und Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^{-30} - 10^{-15}$  atm als Hilfselektrolyt eingesetzt werden darf, während  $UF_3$  als Hilfselektrolyt für Bestimmungen der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $MeU_x$  ( $Me = Pd, Pt, Rh, Ir; 0 < x < 0,33$ ) ungeeignet ist.

Es wurde eine neue Meßmethode entwickelt, die es gestattet, während der gekoppelten Reduktion kontinuierlich den Sauerstoffpartialdruck zu messen.

Es wurden erstmals thermodynamische Daten in den Systemen Uran - Me ( $Me = Pd, Pt, Rh, Ir$ ) bestimmt. Aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpien der Auflösung von Uran in  $MeU_x$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und der Zusammensetzung  $x$  wurden die molaren freien Bildungsenthalpien von  $Pt_5U, Pt_3U$  ( $800 - 1200^\circ C$ ) und  $Pt_2U$  ( $1200 - 1400^\circ C$ ),  $Pd_{11}U_2$  ( $800^\circ C$ ),  $Pd_5U$  und  $Pd_4U$  ( $1200^\circ C$ ),  $Rh_3U$  und  $Ir_3U$  ( $800 - 1500^\circ C$ ) berechnet.

Es wurden die Grenzen des Einsatzes von gekoppelten Reduktionen zur Darstellung intermetallischer Phasen bestimmt und die molaren freien Bildungsenthalpien nahezu aller durch gekoppelte Reduktion darstellbarer intermetallischer Phasen abgeschätzt.

Messungen und Berechnungen bestätigen ausgezeichnet die "Engel - Brewer - Theorie der intermetallischen Verbindungen".

INVESTIGATIONS ON THERMODYNAMICS  
OF COUPLED REDUCTIONS

ABSTRACT

A detailed survey is made of the theory of galvanic cells (first and second order), incorporating oxide and halide solid electrolytes. The conduction of electricity by the migration of ions and electrons in the mixed oxide ceramics  $ZrO_2(+CaO)$  and  $ThO_2(+Y_2O_3)$  and in  $CaF_2$  is considered. Other possible sources of errors in connection with EMF-measurements are discussed.

The properties of a compound to be used as an auxiliary electrolyte in a galvanic cell are stated. It is shown that  $UO_2$  can be used as an auxiliary electrolyte in the temperature-range of 800 to 1500°C and oxygen partial pressures within the limits of  $10^{-30} - 10^{-15}$  atm.  $UF_3$  is unsuitable for measurements of the molar free enthalpy of the solution of uranium in  $MeU_x$  (Me = Pd, Pt, Rh, Ir;  $0 < x < 0,33$ )

By using a new developed technique the oxygen partial pressure could be measured continuously during the whole coupled reduction. Thermodynamic values of the binary systems U - Me (Me = Pd, Pt, Rh, Ir) have been determined. From the behaviour of the molar free solution-enthalpy of the dissolution of uranium in  $MeU_x$  with changing temperature T and composition x the molar free enthalpy of formation of the intermetallic compounds  $Pt_5U$  and  $Pt_3U$  (800 - 1200°C),  $Pt_2U$  (1200 - 1400°C),  $Pd_{11}U_2$  (800°C),  $Pd_5U$  and  $Pd_4U$  (1200°C),  $Rh_3U$  and  $Ir_3U$  (800 - 1500°C) are calculated.

The limits of the use of coupled reduction for preparation of intermetallic phases have been determined and the molar free enthalpies of formation of nearly all intermetallic compounds prepared by coupled reduction have been estimated. Measurements and calculations are in excellent agreement with the "Engel-Brewer-theory of intermetallic compounds".

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	
1.1. Problemstellung	1
1.2. Übersicht über den Einsatz von galvanischen Festkörperketten	2
2. DIE ELEKTROCHEMISCHE MEßMETHODE	
2.1. Theoretische Grundlagen	4
2.2. Der Festelektrolyt	12
2.2.1. Erklärung der Anionenleitfähigkeit von Kristallen mit Fluoritstruktur	14
2.2.2. Die elektronische Teilleitfähigkeit der Mischoxide	16
2.2.3. Die elektronische Teilleitfähigkeit von $\text{CaF}_2$	22
3. EXPERIMENTELLES	
3.1. Aufbau der Wasserstoffreinigungsvorrichtung	24
3.2. Die Meßanordnung zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks	26
3.3. Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks von Wasserstoff und Helium	30
3.4. Die neue Meßanordnung	35
3.4.1. Nachweis der Zuverlässigkeit der neuen Meßmethode	39
4. DAS MEßVERFAHREN	
4.1. Galvanische Festkörperketten zweiter Art	50
4.1.1. Die Helmholtzsche Betrachtungsweise	51
4.1.2. Die Nernstsche Betrachtungsweise	51
4.2. Abhängigkeit der EMK $E$ von der Zusammensetzung der untersuchten Verbindung	53

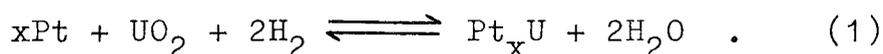
	Seite
4.2.1. Das Einphasengebiet	53
4.2.2. Das Zweiphasengebiet	57
4.3. Das $UO_{2+x}$ - Einphasengebiet ( $x > 0$ )	59
5. ERGEBNISSE	
5.1. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in $PtU_x$ ( $x > 0$ )	63
5.1.1. Die thermodynamischen Größen der verschiedenen Phasengebiete im System Uran - Platin	75
5.2. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in $PdU_x$ ( $x > 0$ )	83
5.2.1. Die thermodynamischen Größen im System Uran - Palladium	88
5.3. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in $RhU_x$ bzw. $IrU_x$ ( $x > 0$ )	90
5.3.1. Die thermodynamischen Größen in den Systemen Rhodium - Uran und Iridium - Uran	93
5.4. Untersuchungen zum Einsatz von Fluoridketten zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie	97
5.5. Näherungsweise Bestimmung weiterer molarer freier Lösungsenthalpien	101
5.6. Diskussion der Ergebnisse	109
6. ZUSAMMENFASSUNG	113
7. LITERATURVERZEICHNIS	117
8. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	121

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Problemstellung

Schon lange ist bekannt, daß die Reduktion von Urandioxid zu Uranmetall mit Wasserstoff selbst bei Temperaturen von 1500°C nicht möglich ist. Die Reduktion gelingt aber, wenn sie unter gleichzeitiger Legierungsbildung mit einem der Edelmetalle Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium abläuft.

Die Reaktion läßt sich am Beispiel des Platins durch die allgemeine Gleichung (1) formulieren:



Da die Reduktion des Oxids mit einer simultan ablaufenden Legierungsbildung gekoppelt ist, wird diese Reaktion als "gekoppelte Reduktion" bezeichnet.

B. Erdmann und C. Keller (1) gelang es auf diese Weise, folgende Uran-Edelmetall-Legierungsphasen darzustellen:

UPt<sub>5</sub>, UPt<sub>3</sub>; UPd<sub>5</sub>, UPd<sub>4</sub>; UIr<sub>3</sub> und URh<sub>3</sub>.

Ziel dieser Arbeit war es, die Thermodynamik der "gekoppelten Reduktion" exemplarisch am Beispiel der genannten Uran-Edelmetall-Legierungsphasen zu untersuchen.

Zur Bestimmung der freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in den genannten Edelmetallen bzw. Legierungsphasen wurden galvanische Festkörperketten eingesetzt.

Die dabei auftretenden Fragen und Schwierigkeiten machten eine intensive Beschäftigung mit der Problematik der elektrochemischen Meßmethode unerlässlich.

Ebenso erwies es sich als notwendig, eine intensive Untersuchung der zur "gekoppelten Reduktion" notwendigen Versuchsanordnung vorzunehmen, um die Grenzen der angewandten

Meßmethode und des Einsatzes von "gekoppelten Reduktionen" überhaupt festzulegen.

## 1.2. Übersicht über den Einsatz von galvanischen Festkörperketten

Galvanische Festkörperketten haben in den letzten Jahren eine immer größer werdende Bedeutung gewonnen und werden in zunehmendem Maße bei thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen eingesetzt. Beispiele für thermodynamische Anwendungen sind die Bestimmung der Aktivität von Elementen (2) und Verbindungen (3), der freien Bildungsenthalpien (4) und der Stöchiometrie (5) von Verbindungen. Kinetische Anwendungen bestehen in Untersuchungen über die Kinetik der Bildung von Verbindungen (6), über die Verdampfung (7,8) bzw. Anlagerung (9) an der Phasengrenze fest-gasförmig sowie über die Geschwindigkeit von Phasengrenzreaktionen zwischen festen Stoffen (10). Ferner werden galvanische Festkörperketten in Hochtemperatur-Brennstoffzellen und Zellen zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Gasen, festen Oxiden und sauerstoffhaltigen Metallschmelzen eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurde durch EMK-Messungen an galvanischen Ketten mit dotiertem Zirkon- bzw. Thoriumdioxid als Festelektrolyt für Sauerstoffionen der Sauerstoffpartialdruck des bei der gekoppelten Reduktion eingesetzten Wasserstoffs gemessen. EMK-Messungen unter Einsatz von sauerstoffionenleitenden Oxiden wurden erstmals von K. Kiukkola und C. Wagner (11,12) im Jahre 1957 beschrieben.

Nachdem R.W. Ure (13) im Jahre 1957 nachgewiesen hatte, daß die elektrische Leitfähigkeit in Calciumfluorid nahezu

ausschließlich von Fluorionen getragen wird, werden in zunehmendem Maße auch Fluoridketten zu thermodynamischen Messungen verwandt (14,15).

## 2. DIE ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODE

### 2.1. Theoretische Grundlagen

Zur theoretischen Behandlung der galvanischen Ketten werden im allgemeinen zwei Betrachtungsweisen herangezogen: die Helmholtzsche und die Nernstsche Betrachtungsweise.

Die Helmholtzsche Betrachtungsweise geht aus von der bei der Zellreaktion freiwerdenden freien Reaktionsenthalpie, wenn die Ladung  $zF$  durch die Zelle fließt:

$$\Delta_R G = -zFE \quad . \quad (2)$$

Hierbei gibt  $z$  die Mole Elektronen an, die bei der Zellreaktion durch die Zelle fließen;  $F$  ist die Faradaykonstante.<sup>+) )</sup>

Die Nernstsche Betrachtungsweise setzt die Einzelelektrodenpotentiale zur gesamten EMK  $E$  der galvanischen Kette zusammen.

Im folgenden werden wir uns zunächst der Helmholtzschen Betrachtungsweise bedienen, da diese auf sehr direktem Weg Information über die EMK  $E$  der Kette ergibt.

Betrachtet sei eine galvanische Festkörperkette mit einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten. Auf seinen bei-

---

<sup>+) )</sup>  $z$  hat die Einheit [val],  $F$  die Einheit  $\left[ \frac{\text{As}}{\text{val}} \right]$ ; 1 "val" ist nur eine Abkürzung für 1 Mol Elektronen. Daraus folgt, daß  $\Delta_R G$  die Einheit einer Energie ([kcal] oder [Joule] ) haben muß. Wenn zum Ausdruck gebracht werden soll, daß sich  $\Delta_R G$  auf eine bestimmte Menge eines bei der Reaktion eingesetzten Stoffes bezieht, wird das Symbol  $\Delta_R \bar{G}$  verwandt. Die Einheit von  $\Delta_R \bar{G}$  ist  $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$  oder  $\left[ \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} \right]$  .

den Seiten soll ein unterschiedlich großer Sauerstoffpartialdruck, d.h. ein unterschiedliches chemisches Potential für Sauerstoff bestehen.

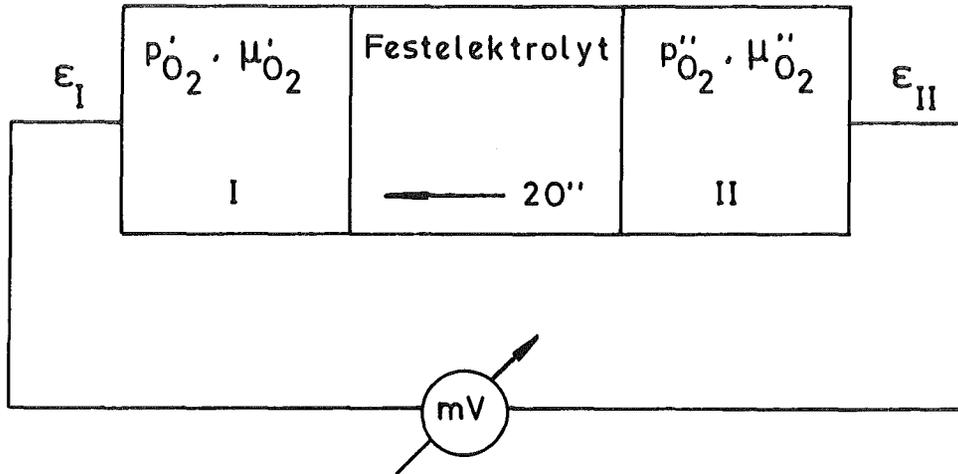


Abbildung 1: Prinzipskizze einer galvanischen Festkörperkette

Aufgrund dieses Unterschiedes werden Sauerstoffionen durch den Festelektrolyten von der Seite hohen Sauerstoffpartialdrucks, d.h. hohen chemischen Potentialniveaus zur Seite niedrigen Sauerstoffpartialdrucks, d.h. niedrigen chemischen Potentialniveaus wandern; es fließt ein Diffusionsstrom, der im Festelektrolyten ausschließlich von Sauerstoffionen getragen wird. Dadurch baut sich eine elektrische Potentialdifferenz auf, die einen Feldstrom zur Folge hat. Der Feldstrom ist dem Diffusionsstrom entgegengerichtet. Im Gleichgewichtszustand sind Feldstrom und Diffusionsstrom gleich groß; es liegt also ein dynamisches Gleichgewicht vor.

Die EMK E einer galvanischen Festkörperkette ist nach C. Wagner (16) gegeben durch

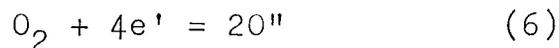
$$E = - \frac{1}{zF} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d(n\mu_{O_2}) \quad +) \quad (3)$$

$$E = - \frac{1}{F} \frac{n}{z} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad , \quad (4)$$

wobei  $t_{ion}$  die Überföhrungszahl des Anion ( $O''$ ) des Festelektrolyten,  $n$  die Anzahl der Mole  $O_2$  ist, die bei der Zellreaktion umgesetzt werden, und

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \ln p_{O_2}/p_{O_2}^{\circ} \quad ++) \quad (5)$$

das chemische Potential des Sauerstoffs bedeutet;  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Da bei einem Umsatz von 1 Mol  $O_2$  gemäÙ der Gleichung



4 Mole Elektronen (4 val) durch die Zuleitungen fließen müssen, ergibt sich:

+ ) Bezüglieh des Vorzeichens soll hier und im folgenden die Stockholmer bzw. Tokioter Konvention beachtet werden (17-19).

++ ) Das chemische Potential eines Stoffes  $i$  ist definiert als  $\mu_i(T,p) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p}$ . Die Einheit von  $\mu_i$  ist  $\left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$  oder  $\left[ \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} \right]$ , stimmt also mit der von  $\Delta_R \bar{G}$  überein.

$$E = - \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad . \quad (7)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich diese EMK E auf den Umsatz von 1 Mol  $O_2$  bei der Zellreaktion bezieht. Da die eingesetzten Festelektrolyten reine Sauerstoffionenleiter sind, gilt:

$$E = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') \quad . \quad (8)$$

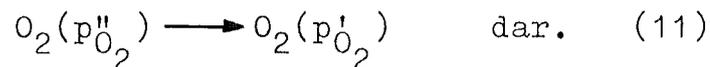
Mit der Gleichung (2) für die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}$ , welche der in der Kette bei konstantem Druck und konstanter Temperatur reversibel ablaufenden Zellreaktion entspricht, folgt aus Gleichung (8):

$$\Delta_R \bar{G} = - 4FE = (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') \quad (\text{bezogen auf } 1 \text{ Mol } O_2) \quad (9)$$

Mit Gleichung (5) folgt:

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2}'' / p_{O_2}' \quad , \quad (10)$$

d.h.  $\Delta_R \bar{G}$  der Zellreaktion stellt zugleich die molare freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



Schließlich ergeben die Gleichungen (9) und (10) den Zusammenhang:

$$p_{O_2}'' = p_{O_2}' \exp \frac{\Delta_R \bar{G}}{RT} . \quad (12)$$

Aus der EMK  $E$  einer galvanischen Kette läßt sich also z.B. der Sauerstoffpartialdruck an einer Elektrode bestimmen, wenn der Sauerstoffpartialdruck an der anderen Elektrode bekannt ist.

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der EMK  $E$  einer galvanischen Kette, so lassen sich außer der molaren freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}$  auch die molare Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{H}$  und die molare Reaktionsentropie  $\Delta_R \bar{S}$  bestimmen.

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt

$$\Delta_R \bar{S} = - \left( \frac{\partial \Delta_R \bar{G}}{\partial T} \right)_{p, n_i} , \quad (13)$$

mit Gleichung (2) also

$$\Delta_R \bar{S} = 4F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, n_i} ; \quad (14)$$

zusammen mit der Gleichung

$$\Delta_R \bar{G} = \Delta_R \bar{H} - T \Delta_R \bar{S} \quad (15)$$

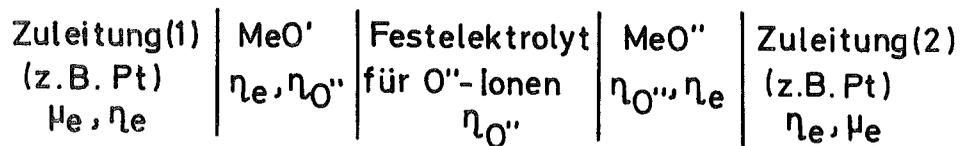
ergibt sich schließlich

$$\Delta_R \bar{H} = -4F \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] . \quad (16)$$

Die Messung der EMK  $E$  einer Zelle bei verschiedenen Temperaturen liefert daher vollständige thermodynamische Information über die Zellreaktion bei großer elektrischer Meßgenauigkeit.

Die Helmholtzsche Betrachtungsweise ergibt zwar auf sehr direktem Weg Information über die EMK  $E$  einer Kette, gewährt aber wenig Einblick in das Zustandekommen der EMK  $E$  und in die einzelnen physikalischen Vorgänge in der Kette. Weitergehend ist die sogenannte Nernstsche Betrachtungsweise, die über den Verlauf des chemischen, elektrischen und elektrochemischen Potentials in der Kette Auskunft gibt.

Betrachtet sei die folgende Kette:



Diese Betrachtungsweise geht davon aus, daß die gemessene EMK  $E$ , multipliziert mit  $F$ , gleich der Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialen  $\eta_e$  der Elektronen (d.h. der Fermi-Niveaus) in den Zuleitungen ist:

$$\begin{aligned} eF &= \eta_e(\text{Pt 1}) - \eta_e(\text{Pt 2}) \\ eF &= [\varphi(\text{Pt 1}) - \varphi(\text{Pt 2})] F + \\ &\quad \mu_e(\text{Pt 1}) - \mu_e(\text{Pt 2}) \quad . \quad (17) \end{aligned}$$

Weiter gilt:

$$\mu_e(\text{Pt 1}) = \mu_e(\text{Pt 2}) \quad . \quad (18)$$

Da in den Elektroden  $\text{MeO}'$  und  $\text{MeO}''$  Elektronen beweglich sind, ist das elektrochemische Potential der Elektronen in Pt 1 gleich dem in  $\text{MeO}'$  und das in Pt 2 gleich dem in  $\text{MeO}''$ , d.h. das Fermi-Niveau ändert sich nicht an der Pha-

sengrenze Zuleitung / Elektrode.

$$\begin{aligned}\eta_e(\text{Pt } 1) &= \eta_e(\text{MeO}') \\ \eta_e(\text{Pt } 2) &= \eta_e(\text{MeO}'')\end{aligned}\quad (19)$$

Zusammen mit Gleichung (17) ergibt sich

$$\eta_e(\text{MeO}') - \eta_e(\text{MeO}'') = EF \quad (20)$$

Wegen der guten Sauerstoffionenleitfähigkeit des Festelektrolyten verschwindet im Festelektrolyt der Gradient des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen:

$$\left. \frac{d\eta_{O''}}{dl} \right|_{\text{Festelektrolyt}} = 0 \quad (21)$$

Hierbei ist  $l$  die Ortskoordinate.

Das elektrochemische Potential der  $O''$ -Ionen ist also im gesamten Elektrolyten konstant. Da die Elektroden  $\text{MeO}'$  und  $\text{MeO}''$  auch in gewissem Umfang sauerstoffionenleitend sind, setzt sich dieses elektrochemische Potential über die Phasengrenze Festelektrolyt / Elektrode hinweg konstant fort. So gilt:

$$\eta_{O''}(\text{MeO}') = \eta_{O''}(\text{MeO}'') \quad (22)$$

Aus den Definitionsgleichungen für das elektrochemische Potential folgt:

$$\begin{aligned}\eta_e &= \mu_e - \varphi F \\ \eta_{O''} &= \mu_{O''} - 2F\varphi.\end{aligned}\quad (23)$$

Weiter gilt:

$$\begin{aligned}2 \eta_{O''} - 4 \eta_e &= \mu_{O_2} \\ 2 \mu_{O''} - 4 \mu_e &= \mu_{O_2}.\end{aligned}\quad (24)$$

Da die Summe der elektrochemischen Potentiale der Elektronen und der Ionen einer Verbindung gleich dem chemischen Potential der neutralen Verbindung ist, folgt aus den Gleichungen (19) und (20):

$$\mu_{O_2}(\text{MeO}''') - \mu_{O_2}(\text{MeO}') = -4FE, \quad (25)$$

also dasselbe Ergebnis wie zuvor bei der Helmholtzschen Betrachtungsweise.

Auf die Voraussetzungen, die bei der obigen Herleitung gemacht wurden und die erfüllt sein müssen, wenn zuverlässige EMK-Werte mit einer galvanischen Festkörperkette ermittelt werden sollen, sei noch einmal ausdrücklich hingewiesen:

- 1) Die in den Elektroden ablaufenden Reaktionen müssen reversibel sein, da sonst nicht gewährleistet ist, daß das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen mit dem elektrochemischen Potential der Elektronen im thermodynamischen Gleichgewicht steht.
- 2) Die in den Elektroden ablaufenden Reaktionen dürfen nicht kinetisch so gehemmt sein, daß sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen kann, zumal wenn die Einstellung dieses Gleichgewichtes von "außen" stets gestört wird.
- 3) Die Elektroden müssen sowohl elektronen- als auch sauerstoffionenleitend sein. Dabei sollte die Elektronenleitfähigkeit die Sauerstoffionenleitfähigkeit nicht um viele Zehnerpotenzen übertreffen, wie es oft bei einem Metall / Metalloxid-Gemisch der Fall ist. Dann besteht die Gefahr, daß der Sauerstoffpartialdruck des Inertgases gemessen wird und nicht der des Metall / Metalloxid-Gemisches; die Elektrode fungiert als Zuleitung.

Für den Fall, daß die galvanische Festkörperkette keinen Störungen von "außen" (zu hoher Sauerstoffpartialdruck des

die Zelle umspülenden Inertgases, zu kleiner Innenwiderstand des Voltmeters) oder "innen" (mangelhafte Dichtigkeit und zu große Elektronenleitfähigkeit des Festelektrolyten, Reaktionen zwischen Elektrode und Zuleitung) unterliegt, können die Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit der Elektroden sehr klein sein; Unterschiede in der Größe beider Leitfähigkeiten sind dann unerheblich.

Nun unterliegt aber jede Kette während der Messung Störungen verschiedenster Art, deren störender Einfluß auf die Messung aber meist unbekannt ist. In diesem Fall müssen Elektronen- und Sauerstoffionenleitfähigkeit so groß sein, daß sich während der Messung in der gesamten Elektrode ein einheitliches, zeitlich konstantes elektrochemisches Potential der Sauerstoffionen und Elektronen einstellt.

Als eine entscheidene Störung bei EMK-Messungen wird meistens eine zu große Elektronenleitfähigkeit des Festelektrolyten bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken angenommen. Deshalb sollen im folgenden die eingesetzten Festelektrolyten näher untersucht werden.

## 2.2. Der Festelektrolyt

Wesentlich ist nach dem bisher Gesagten ein Festelektrolyt, dessen elektronische Leitfähigkeit vernachlässigt werden kann. Weiter darf der Elektrolyt keine nennenswerte Kationenleitfähigkeit zeigen.

In der vorliegenden Arbeit wurden  $ZrO_2$ , dotiert mit  $CaO$  (85 Mol-%  $ZrO_2$  + 15 Mol-%  $CaO$ ), bzw.  $ThO_2$ , dotiert mit  $Y_2O_3$  (85 Mol-%  $ThO_2$  + 15 Mol-%  $Y_2O_3$ ), verwendet. Ein Teil des verwendeten Materials wurde in Form von Tiegelrn ( $\varnothing$ ca 10 mm, Höhe 15 mm, Wanddicke ca 1 mm) und einseitig geschlossenen Rohren ( $\varnothing$ ca 10 mm, Länge ca 35 cm, Wanddicke ca 1 mm) von der Firma Coppers, Düsseldorf bezogen. Der andere Teil wur-

de durch Mischhydroxidfällung der entsprechenden Hydroxide und 3-tägiges Sintern bei 1500°C im Argonstrom hergestellt. Das so erhaltene Gemisch wurde entweder zu Tabletten (Dicke ca 2 mm, Ø 10 mm) oder Tiegeln verpreßt (Höhe ca 8 mm, Innendurchmesser 5 mm, Wanddicke 1 mm, Bodendicke 2-3 mm). Das verwendete Preßwerkzeug wurde selbst entwickelt und ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

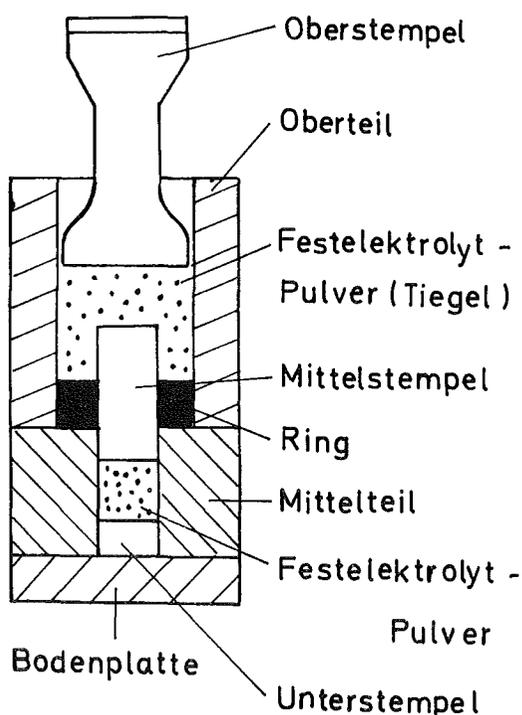


Abbildung 2: Preßwerkzeug zur Herstellung von Tiegeln

Um zu gewährleisten, daß das gesamte Festelektrolytpulver überall gleichmäßig und zur gleichen Dichte zusammengepreßt wird, wird das Volumen, das durch den Mittelstempel im Oberteil eingenommen wird, im Unterteil mit dem gleichen Festelektrolytpulver aufgefüllt. Dieses Verfahren liefert bei minimalem Aufwand gute Ergebnisse.

Die so erhaltenen Tabletten und Tiegel wurden 3 Tage im Argonstrom bei  $1600^{\circ}\text{C}$  gesintert. Die so erzielte mechanische Festigkeit der  $\text{ThO}_2$  (+  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Tabletten bzw. Tiegel war vergleichbar mit der Festigkeit der von der Firma Coppers bezogenen  $\text{ThO}_2$  (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Rohre, allerdings wesentlich schlechter als die der  $\text{ZrO}_2$  (+ $\text{CaO}$ )-Tiegel bzw. Rohre.

Als Festelektrolyt für Fluorionen ist  $\text{CaF}_2$  bekannt. Um seine Leitfähigkeit zu erhöhen, wird  $\text{CaF}_2$  mit  $\text{NaF}$  dotiert. In den vorliegenden Untersuchungen wurde reines  $\text{CaF}_2$  eingesetzt, da dessen Leitfähigkeit für EMK-Messungen groß genug ist.

Die bei den Messungen eingesetzten  $\text{CaF}_2$ -Tiegel bzw. Tabletten wurden unter Verwendung des beschriebenen Preßwerkzeuges aus  $\text{CaF}_2$ -Pulver (suprarein) gepreßt. Die Handhabung des  $\text{CaF}_2$ -Pulvers war sehr viel leichter als etwa die des  $\text{ThO}_2$  (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Pulvers. Nach 3-tägigem Sintern der Tabletten und Tiegel bei  $1250^{\circ}\text{C}$  im gereinigten Argonstrom wiesen beide eine sehr gute mechanische Festigkeit auf. Auch die Ausschußrate (Risse usw.) war im Vergleich zu der bei den  $\text{ThO}_2$  (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-Tiegeln verschwindend gering.

### 2.2.1. Erklärung der Anionenleitfähigkeit von Kristallen mit Fluoritstruktur

Sowohl  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{ThO}_2$  als auch  $\text{CaF}_2$  kristallisieren im Fluoritgitter. Die elektrische Leitfähigkeit der genannten Kristalle für Anionen wird durch zwei in erster Näherung voneinander unabhängige Faktoren bedingt, nämlich durch die Konzentration an entsprechenden Gitterstörstellen sowie durch deren Beweglichkeit.

Im Gegensatz zu  $\text{CaF}_2$ , für das Baak (20) und Ure (13) eine Anti-Frenkel-Fehlordnung nachgewiesen haben, konnte eine

Sauerstoffeigenfehlordnung bisher noch in keinem Stoff mit Sicherheit nachgewiesen werden (21). Soweit sich überhaupt Sauerstoffeigenfehlordnungen auszubilden vermögen, sind sie nur in sehr geringem Ausmaß zu erwarten, so daß in reinen Oxiden selbst bei großer Beweglichkeit der Sauerstoffionen keine erhebliche Sauerstoffionenleitung zustande kommt.

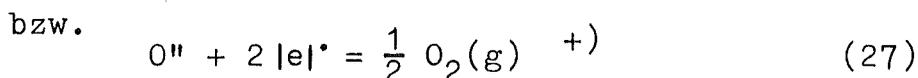
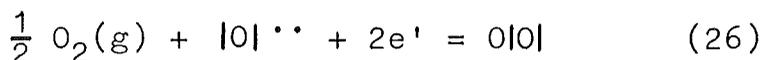
Dagegen besitzen Mischoxide wie  $ZrO_2 (+CaO)$  und  $ThO_2 (+Y_2O_3)$  Fluoritstruktur mit Sauerstoffleerstellen. Das Kationenteilgitter ist vollständig besetzt, wobei sich die Kationen verschiedener Wertigkeit statistisch über die möglichen Plätze verteilen. Im Anionenteilgitter sind nach Maßgabe der Konzentration und Wertigkeit der Fremdkationen Lücken vorhanden, die ebenfalls statistisch über die vorhandenen Anionenplätze verteilt sind.

Es konnte lange Zeit nicht erklärt werden, daß gerade die räumlich größeren Ionen (Sauerstoff- bzw. Fluorionen) die erforderliche Beweglichkeit erlangen. Nach H.H. Möbius (21) ist eine Erklärung für die große Beweglichkeit der Anionen im Aufbau der Ionenkristalle zu suchen. Bei einem Kristall mit Fluoritstruktur ist jedes Kation in einem Würfel von acht Anionen eingeschlossen und jedes Anion tetraedrisch von vier Kationen umgeben. Die Kationen sind sehr dicht von den Anionen umschlossen und relativ groß zu den Lücken in den Anionenwürfel­flächen. In den Kationentetraederflächen dagegen befinden sich Lücken, die nur wenig kleiner als die Anionen sind. Im Fluoritgitter können also die größeren Ionen rein räumlich leichter ihre nächste Ionenumhüllung verlassen als die kleineren Ionen. Auch die Ladungsverteilung begünstigt die Anionen beim Verlassen ihres Platzes.

2.2.2. Die elektronische Teilleitfähigkeit der Mischoxide

Hinsichtlich der elektronischen Teilleitfähigkeit ergibt sich aus dem zu Grunde gelegten Fehlordnungsmodell eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre. Diese Abhängigkeit resultiert aus den folgenden Überlegungen (21,22,23,24,25):

Bei stöchiometrischer Zusammensetzung besitzt das Mischoxid einen definierten Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}^+$ . Wird der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  der Umgebung gegenüber  $p_{O_2}^+$  erhöht oder erniedrigt, so wird Sauerstoff in das Gitter<sup>2</sup> ein- bzw. aus dem Gitter ausgebaut:



Beim Einbau von Sauerstoff in das Gitter werden Defektelektronen, im umgekehrten Fall Überschusselektronen im Gitter geschaffen.

Da die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Gitter praktisch unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist, d.h. konstant bleibt,

$$[|O| \cdot \cdot] = \text{const.} \quad (28)$$

ergibt sich aus den Gleichungen (26), (27) und (28) unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\text{für } p_{O_2} \gg p_{O_2}^+ \quad [ |e| \cdot ] = k_1 p_{O_2}^{+1/4} \quad , \quad (29)$$

$$\text{für } p_{O_2} \ll p_{O_2}^+ \quad [ e' ] = k_2 p_{O_2}^{-1/4} \quad . \quad (30)$$

+ ) Zur mathematischen Formulierung wird die Schottkysche Minimalsymbolik benutzt. (Erklärung der Symbole S. 121)

Für  $p_{O_2} = p_{O_2}^+$ , d.h. für die stöchiometrische Zusammensetzung, gilt die Bedingung:

$$[e'] \cdot [|\dot{e}|] = \text{const.} \quad (31)$$

In diesem Fall liegt das Minimum der Elektronengesamtkonzentration vor, welches sich durch ausschließliche Eigenfehlordnung der Elektronen auszeichnet.

Mit dem Molenbruch  $x_{e'}$ , bzw.  $x_{|\dot{e}|}$  als Konzentrationsmaß, der Beweglichkeit  $u_{e'}$ , bzw.  $u_{|\dot{e}|}$  und dem molaren Volumen  $\bar{V}$  des Mischoxids ist die Elektronenleitfähigkeit  $\sigma_e$  gegeben durch:

$$\sigma_e = \frac{F}{\bar{V}} ( u_{e'} x_{e'} + u_{|\dot{e}|} x_{|\dot{e}|} ) \quad (32)$$

Für  $p_{O_2} \gg p_{O_2}^+$  wird  $x_{|\dot{e}|} \gg x_{e'}$ ; die elektronische Teilleitfähigkeit wird praktisch vollkommen von den Defektelektronen verursacht. Aus den Gleichungen (29) und (32) folgt dann:

$$\sigma_e \approx \sigma_{|\dot{e}|} = k_1 \frac{F u_{|\dot{e}|}}{\bar{V}} p_{O_2}^{+1/4} \quad (33)$$

Für  $p_{O_2} \ll p_{O_2}^+$  ist entsprechend die elektronische Teilleitfähigkeit nur durch Überschußelektronen bedingt, wofür aus den Gleichungen (30) und (32) folgt:

$$\sigma_e \approx \sigma_{e'} = k_2 \frac{F u_{e'}}{\bar{V}} p_{O_2}^{-1/4} \quad (34)$$

Bei hohem Sauerstoffpartialdruck liegt also p-Leitung, bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck dagegen n-Leitung vor (siehe Abbildung 3).

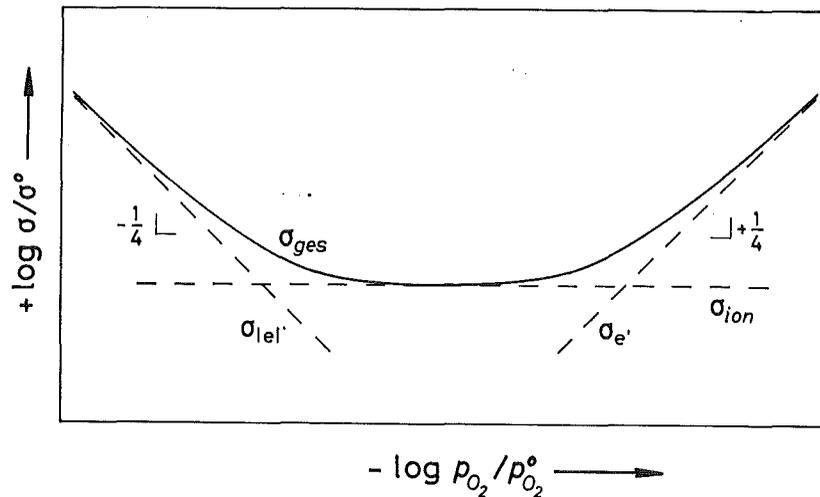


Abbildung 3: Abhängigkeit der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten  $\sigma$  vom Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$  für dotiertes  $ZrO_2$

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der obigen Überlegung davon ausgegangen wurde, daß Sauerstoffatome und nicht Sauerstoffionen in das Gitter des Mischoxids ein- bzw. aus dem Gitter ausgebaut werden. Es ist die Frage, ob diese Annahme bei EMK-Messungen zutrifft. Muß nicht vielmehr davon ausgegangen werden, daß die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Elektrode und Festelektrolyt über den Ein- bzw. Ausbau von Sauerstoffionen erfolgt? Wie sollte sonst das Entstehen einer EMK  $E$  verständlich sein? Es fließen solange Sauerstoffionen in bzw. aus dem Elektrolyten, bis das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen im Elektrolyten gleich dem in der betreffenden Elektrode ist. Hierbei bilden sich in den Kontaktschichten Elektrode / Elektrolyt Raumladungsschichten aus, die einen Sprung des elektrischen Potentials an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt zur Folge haben. Die Dicke dieser

Kontaktschichten wird im allgemeinen klein sein im Vergleich zur Dicke der Elektroden bzw. des Elektrolyten.

Bei einer Dotierung von ca 15 Mol-% CaO bzw.  $Y_2O_3$  darf angenommen werden, daß die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Elektrolyten mit Ausnahme der Randschichten konstant bleibt. Daraus folgt:

$$\mu_{O''} = \text{const.} \quad (35)$$

Bemerkenswert ist die aus den Gleichungen (21), (23) und (35) folgende Tatsache, daß im größten Teil des Elektrolyten kein elektrisches Feld herrscht, d.h. das elektrische Potential konstant ist. Im Elektrolyten kann also kein Feldstrom fließen.

Bei einer großen Sauerstoffpotentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt müssen relativ viel Sauerstoffionen ein bzw. ausgebaut werden, um das Gleichgewicht einzustellen; d.h.  $\mu_{O''}$  ist im Elektrolyten nicht mehr konstant, das Innere des Elektrolyten ist nicht mehr feldfrei. Es kann ein Feldstrom fließen.

Nach Messungen von Steele und Alcock (26), Schmalzried (24, 22) und Fischer und Janke (23) soll  $ZrO_2 (+CaO)$  bei einem Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} < 10^{-20} - 10^{-25}$  atm bei  $800^\circ C$  merklich elektronenleitend werden. Für  $ThO_2 (+Y_2O_3)$  soll der entsprechende Sauerstoffpartialdruck bei  $p_{O_2} \approx 10^{-30}$  atm liegen.

Da aber die genannten Autoren mit Ausnahme von Fischer und Janke keine weiteren Überlegungen darüber anstellen, ob der Diskrepanz zwischen gemessener und erwarteter EMK E noch andere Ursachen zugrunde liegen könnten als nur eine zu große Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten, können die angegebenen Werte nicht als relevant angesehen werden.

So wurde etwa bei allen Messungen Platin bzw. Iridium als Zuleitungsmaterial verwendet. Die Untersuchungen zur Thermodynamik von gekoppelten Reduktionen zeigen aber, daß gerade Platin mit zahlreichen Metalloxiden reagiert und so einen zu hohen Sauerstoffpartialdruck vortäuschen kann, also als Zuleitungsmaterial für diese Messungen denkbar ungeeignet ist.

Es war nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit, die oben genannten Werte nachzuprüfen bzw. neu zu ermitteln. Da aber in dieser Arbeit  $ZrO_2 (+CaO)$  und  $ThO_2 (+Y_2O_3)$  bis zu Sauerstoffpartialdrücken von  $p_{O_2} = 10^{-31}$  atm eingesetzt werden sollten, mußte nachgewiesen werden, daß galvanische Festkörperketten mit den beiden Festelektrolyten bei sachgemäßem Einsatz auch im Sauerstoffpartialdruckbereich von  $p_{O_2} = 10^{-25} - 10^{-31}$  atm ( $800^\circ C$ ) zuverlässig zu messen gestatten.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks von Uran-Seltenerd-Oxiden wurde folgender Versuch durchgeführt:

Das Rohr, in dem sich die Meßzelle befand, wurde nicht wie üblich mit Argon, sondern mit gereinigtem Wasserstoff gespült. Der Aufbau der Meßzelle kann Abbildung 4 entnommen werden.

Das zu untersuchende Oxid befand sich in einem  $ZrO_2 (+CaO)$ -Tiegel, der oben mit einer Glasdichtung nach außen abgeschlossen war. Als Bezugselektrode wurde ein  $ZrO_2 (+CaO)$ -Rohr eingesetzt, das innen mit Luft gespült wurde. Beide Elektroden waren also gasdicht (soweit der Festelektrolyt als gasdicht bezeichnet werden darf) eingeschlossen.

Es erwies sich für die Messungen als vollkommen bedeutungslos, ob das Rohr mit gereinigtem Wasserstoff statt mit Argon gespült wurde. Der Sauerstoffpartialdruck des gereinigten Wasserstoffs ist sicher kleiner als  $p_{O_2} = 10^{-25}$  atm.

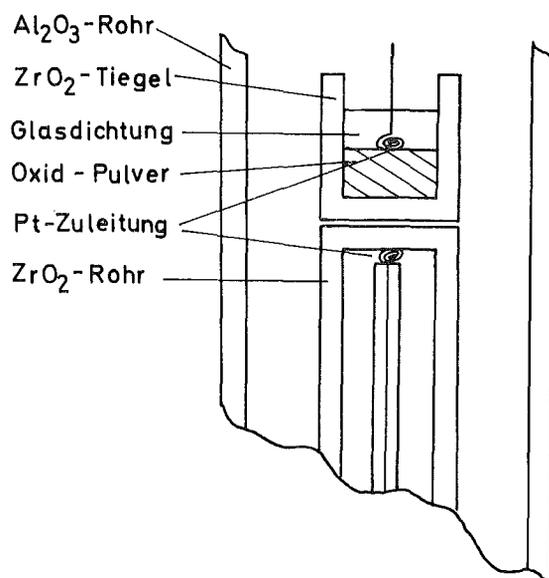


Abbildung 4: Experimenteller Aufbau der Meßzelle

Daraus darf gefolgert werden, daß die beiden Festelektrolyten  $\text{ZrO}_2$  (+CaO) und  $\text{ThO}_2$  (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) zumindest bis zu Sauerstoffpartialdrücken von  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-30}$  atm bei einer Meßtemperatur von  $800^\circ\text{C}$  in galvanischen Festkörperketten eingesetzt werden dürfen.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß meist ein zu großer Sauerstoffpartialdruck des Spülgases, mangelhafte Dichtigkeit des Festelektrolyten und eine zu geringe Sauerstoffionenleitfähigkeit der Elektroden die Ursache für fehlerhafte Messungen sind.

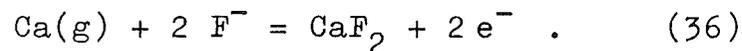
Eine weitgehende Beachtung finden die sich in den Elektroden abspielenden Reaktionen in den Untersuchungen von G.B. Barbi (27), der durch das Einhalten geeigneter Vorsichtsmaßnahmen in der Lage ist, Sauerstoffpartialdrücke bis zu  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-50}$  atm ( $600^\circ\text{C}$ ) mit Hilfe einer galvanischen Festkörperkette mit  $\text{ThO}_2$  (+ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) als Festelektrolyt zu bestimmen.

Bei der Diskussion der entsprechenden Versuche wird dieses Problem erneut aufgegriffen und behandelt werden.

### 2.2.3. Die elektronische Teilleitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>

Hinsichtlich der elektronischen Teilleitfähigkeit von CaF<sub>2</sub> ist von C. Wagner folgende Überlegung angestellt worden (28):

Wird CaF<sub>2</sub> Ca-Dampf ausgesetzt, werden Fluorionen aus dem Kristall ausgebaut; die freigewordenen Anionenplätze werden von Elektronen besetzt. Sie bilden die sogenannten "Farbzentren". Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt:

$$[\text{e}^-] = k_1 p_{\text{Ca}}^{+1/2} = k_2 a_{\text{Ca}}^{+1/2} \quad (37)$$

Da die Konzentration und die Beweglichkeit der Farbzentren, d.h. der Elektronen auf den Anionenplätzen, bestimmt worden sind (29,30), kann die elektronische Teilleitfähigkeit  $\sigma_e$  von CaF<sub>2</sub> für verschiedene Aktivitäten von Ca berechnet werden. Da die elektronische Leitfähigkeit proportional zur Elektronenkonzentration  $[\text{e}^-]$  ist, ergibt sich:

$$\sigma_e = k_3 a_{\text{Ca}}^{+1/2} \quad (38)$$

Dabei ergibt sich, daß die elektronische Teilleitfähigkeit vernachlässigt werden kann, solange die molare freie Lösungsenthalpie von Fluor in der Elektrode absolut gesehen kleiner ist als die in CaF<sub>2</sub>.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Wenn der Elektrolyt elektronenleitend werden soll, müssen Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Die Energie,

die dazu nötig ist, kann in erster Näherung aus der molaren freien Bildungs- bzw. Lösungsenthalpie abgeschätzt werden. Diese Energie kann nur durch die Zellreaktion geliefert werden. Daher läßt sich verallgemeinernd sagen: Mit einer nennenswerten, d.h. die EMK-Messung verfälschenden Elektrodenleitung im Elektrolyten muß gerechnet werden, wenn die Stabilität der Elektrodenverbindung größer ist als die des Elektrolyten, bzw. wenn sie sehr instabil ist. Dabei ändert sich die stöchiometrische Zusammensetzung des Elektrolyten, während sie sonst als konstant angenommen werden darf.

Hinsichtlich des Temperaturbereichs, innerhalb dessen die dotierten Oxide bzw.  $\text{CaF}_2$  als Festelektrolyt benutzt werden können, ergibt sich eine untere Temperaturgrenze durch die mit der Temperatur sinkende Beweglichkeit der Leerstellen, die einen wachsenden Innenwiderstand des Elektrolyten bewirkt. Weiter ist zu berücksichtigen, daß auch die Sauerstoffionenleitfähigkeit der Elektroden mit abnehmender Temperatur kleiner wird, ebenso die Reaktionsgeschwindigkeit. Sobald dieser Innenwiderstand in die Größenordnung des durch Isolation und Eingangswiderstände der angeschlossenen Instrumente gegebenen Außenwiderstandes kommt, ist eine eindeutige Bestimmung der EMK  $E$  nicht mehr möglich. Dieser Fall tritt bei ca  $500^\circ\text{C}$  ein. Oft wird aber eine untere Temperaturgrenze durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Zellreaktion gesetzt, die etwa bei  $700 - 800^\circ\text{C}$  liegen kann. Dies kann besonders bei galvanischen Festkörperketten zweiter Art der Fall sein.

### 3. EXPERIMENTELLES

#### 3.1. Aufbau der Wasserstoffreinigungsapparatur

Um die Legierungsphasen  $UPt_5$ ,  $UPt_3$ ,  $UPd_5$ ,  $UPd_4$ ,  $UIr_3$  und  $URh_3$  durch gekoppelte Reduktion darzustellen, benötigt man Wasserstoff, der nur geringe Verunreinigungen an  $H_2O$  und  $O_2$  enthalten darf.

Beim Bau der Reinigungsapparatur wurde versucht, alle chemischen Möglichkeiten zur Reinigung des Wasserstoffs von Verunreinigungen an  $H_2O$  und  $O_2$  auszuschöpfen.

Das zu reinigende Gas wurde über ein zweistufiges Reduzierventil (Fa. Draeger) der Stahlflasche entnommen. An das Reduzierventil war ein Nadelventil (Fa. Draeger) angeschlossen, das es erlaubte, konstante Strömungsgeschwindigkeiten einzustellen und auch über einen längeren Zeitraum einzuhalten. Es wurde auf jede Vorreinigung des Gases (BTS-Katalysator, Molekularsieb, Oxisorb) verzichtet, sondern das Gas wurde direkt durch zwei Rohre (Höhe 70 cm,  $\varnothing$  3 cm, Wandstärke 3 mm) hindurchgeleitet, die zu  $2/3$  mit Na-K-Legierung gefüllt waren. Die verwendete Na-K-Legierung ist bis zu Temperaturen von ca  $-10^\circ C$  flüssig. Um eine gute Durchmischung von Gas und Legierung zu gewährleisten, wurde eine Scheibe mit zahlreichen Bohrungen ( $\varnothing$  1/2 mm) unten in das Rohr eingeschweißt. Aus Sicherheitsgründen war je ein Leergefäß den zwei Rohren vor- und nachgeschaltet. Anschließend durchströmte das Gas ein mit Platinasbest gefülltes, auf ca  $400^\circ C$  erhitztes Rohr; hier sollte der Restsauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser reagieren, das dann in zwei weiteren mit Na-K-Legierung gefüllten Rohren absorbiert werden konnte. Um die noch verbliebenen Verunreinigungen an Sauerstoff und Stickstoff aus dem Gas zu entfernen, wurde das Gas anschließend durch ein mit Magnesium-

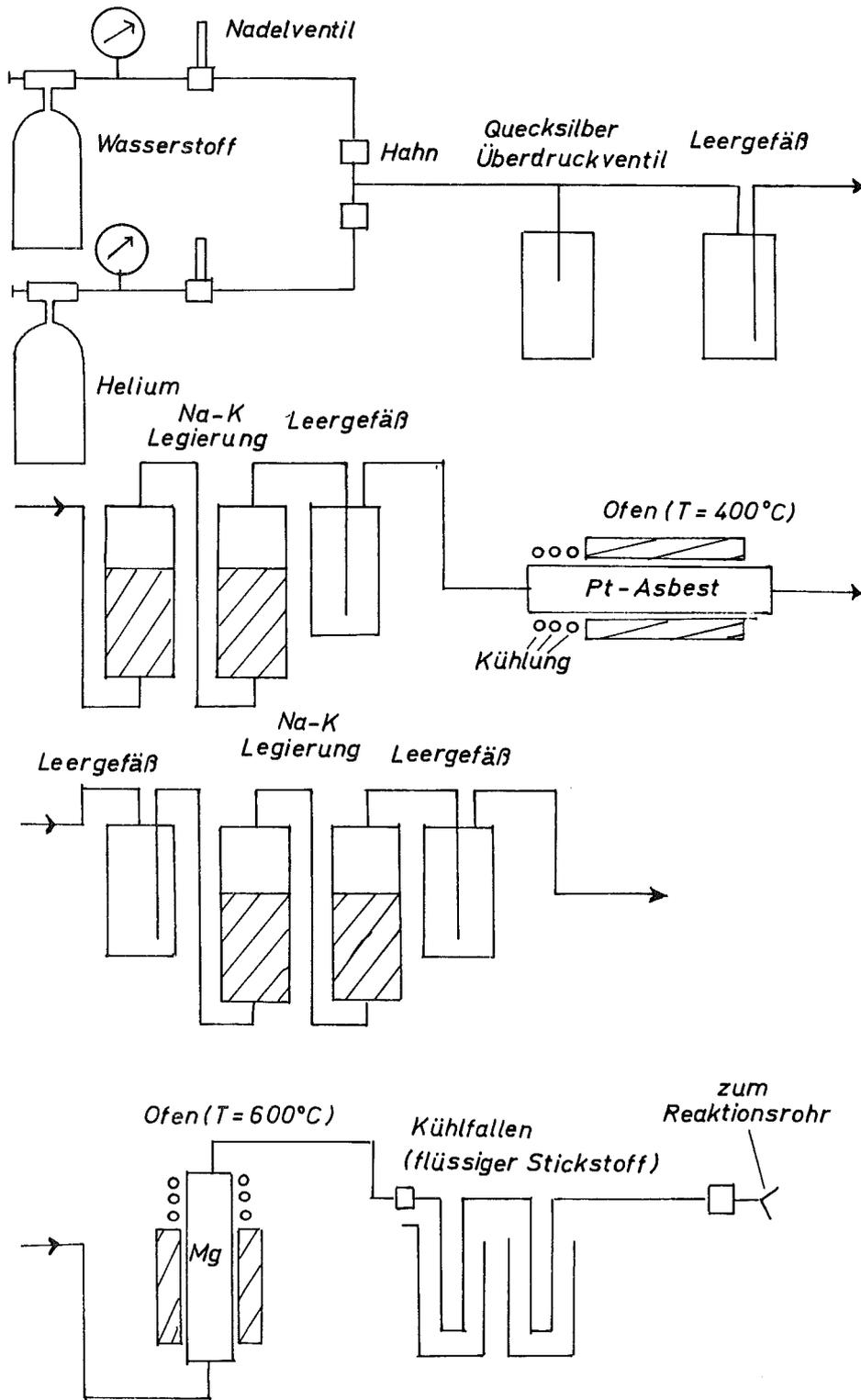


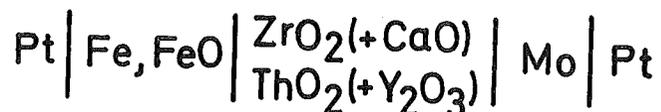
Abbildung 5: Aufbau der Wasserstoffreinigungsapparatur

pulver gefülltes, auf 600°C erhitztes Rohr geleitet. Bei dieser Temperatur verbackt das Magnesiumpulver noch nicht; auch bildet sich kein Magnesiumhydrid mehr. Um die im Gas vorhandenen organischen Verunreinigungen (z.B. Petroläther) zu entfernen, wurde das Gas zum Schluß durch zwei Kühlfallen geleitet, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Der Aufbau der Gasreinigungsanlage ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

Die gesamte Apparatur war mit Ausnahme des Quecksilber-Überdruckventils und der Kühlfallen (Glas) aus V2A-Stahl angefertigt. Als Verbindungselemente wurden bei Metall-Metall-Verbindungen Hochvakuumflansche (Fa. Leybold), bei Metall-Glas-Verbindungen NS 14,5 Langschliffe (Schliffett: "Apiezon M") verwendet.

### 3.2. Die Meßanordnung zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks

Um die Wirksamkeit der neuen Gasreinigungsanlage zu überprüfen, wurde der Sauerstoffpartialdruck des Gases, bevor und nachdem es die Reinigungsapparatur durchströmt hat, mit Hilfe einer galvanischen Festkörperkette bestimmt. Die Kette hatte folgenden schematischen Aufbau:



Der Bezugssauerstoffpartialdruck wurde durch ein Fe/FeO-Gemisch eingestellt. Um eine gekoppelte Reduktion zwischen dem Platin der Zuleitung und dem  $\text{ZrO}_2$  des Festelektrolyten zu vermeiden, wurde ein Plättchen aus Molybdän zwischen Zuleitung und Festelektrolyt geschoben.

Der Festelektrolyt bestand aus einem 35 cm langen, einseitig geschlossenen  $ZrO_2$  (+CaO)-Rohr. Das Fe/FeO-Gemisch wurde durch einen ca 40 cm langen, genau passenden Kapillar-Quarzstempel am Boden des  $ZrO_2$ -Rohres eingeschlossen. Die Kapillare im Stempel diente der Aufnahme der Platinzuleitung; sie war am anderen Ende mit Araldit abgedichtet. Die Dichtung zwischen Festelektrolytrohr und Quarzstempel erfolgte durch ein Stück Vakuumschlauch. So war es möglich, den Quarzstempel mit Hilfe von Federn fest auf das Fe/FeO-Gemisch zu drücken und während des ganzen Versuches einen guten Kontakt zwischen Bezugselektrode und Zuleitung zu gewährleisten. Die Spanndrähte, mit denen die Meßelektrode gegen den Elektrolyten gepreßt wurde, waren je nach Verwendungszweck der Kette entweder aus Molybdän oder Platin. Da Versuche ergeben hatten, daß Platindrähte im Wasserstoffstrom bei Temperaturen über  $1000^\circ C$  brüchig werden, wurden bei Ketten, die für Messungen des Sauerstoffpartialdrucks von Wasserstoff vorgesehen waren, Molybdän-Spanndrähte verwendet. Molybdän-Spanndrähte behielten auch bei Temperaturen über  $1000^\circ C$  im Wasserstoffstrom ihre Festigkeit. Bei Ketten, die zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken  $p_{O_2} > 10^{-18}$  atm eingesetzt wurden, wurden Platin-Spanndrähte verwendet; auch das Molybdän-Plättchen wurde entfernt, da Molybdän bei höheren Sauerstoffpartialdrücken oxidiert wird. Eine gekoppelte Reduktion zwischen dem Platin der Zuleitung und dem  $ZrO_2$  des Elektrolyten ist bei höheren Sauerstoffpartialdrücken auch nicht mehr zu befürchten. Das  $ZrO_2$ -Rohr wurde sorgfältig in eine Glashalterung eingekittet. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein in unmittelbarer Nähe des  $ZrO_2$ -Rohrendes angebrachtes, durch dünne Keramikrohre geschütztes PtRh-Pt-Thermoelement, das ebenfalls an der Glashalterung befestigt ist. Bei dem Sinterkorundrohr (Al 23 Fa. Degussa), in dem die

Meßzelle untergebracht werden sollte, wurden beiderseitig Glasschliffe ein- bzw. aufgekittet. Die Verbindung von Halterung und Sinterkorundrohr erfolgte durch einen Glasschliff außerhalb des Ofens (siehe Abbildung 7). Dort befinden sich auch die mit Picein abgedichteten Durchführungen der Zuleitungsdrähte nach außen.

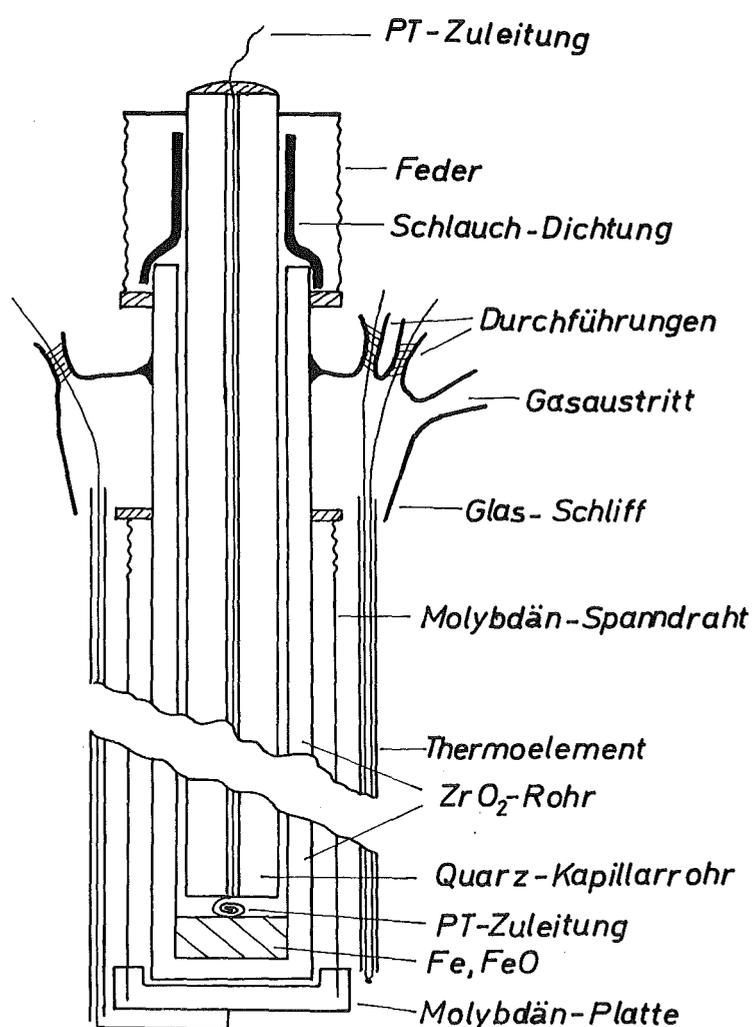


Abbildung 6: Experimenteller Aufbau der Festkörperkette zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken

Das zu untersuchende Gas wurde stets in der in Abbildung 7 angegebenen Weise an der Meßzelle vorbeigeleitet, um Fehler, die durch Undichtigkeiten bei den vielen Klebstellen der Glashalterung entstehen könnten, möglichst klein zu halten. Bei sorgfältiger Ausführung der Klebarbeiten war auch durch ein mehrmaliges Übersprühen der Klebstellen mit Hochvakuum-Spray keine Änderung des Sauerstoffpartialdrucks des untersuchten Gases festzustellen, ein Zeichen dafür, daß die Klebstellen in ausreichendem Maße dicht waren.

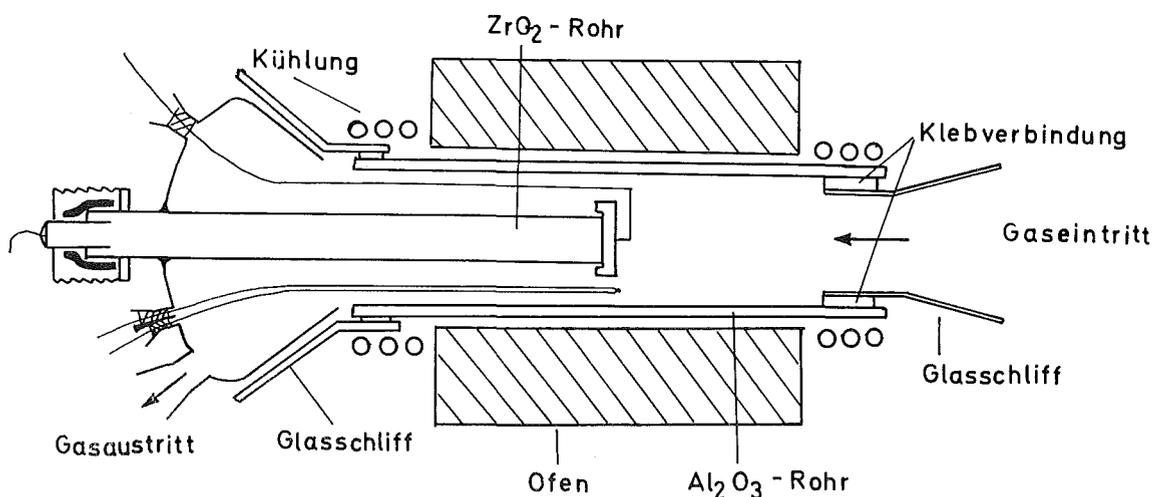


Abbildung 7: Experimenteller Aufbau der Anordnung zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken

Der Ofen, mit dem die Messungen durchgeführt wurden, enthielt als Heizelement ein Silnitrohr mit direktem Stromdurchgang. Die Temperatur wurde durch einen Thyristor-Regler (Fa. Eurotherm) auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  genau konstant gehalten. Die Thermospannung des PtRh-Pt-Thermoelements wird durch eine Vergleichsmeßstelle auf eine Bezugstemperatur von  $50^\circ\text{C}$  bezogen. Die EMK-Messung erfolgt mittels eines Präzisions-Röhrenvoltmeters mit einem Eingangswiderstand von  $5 \cdot 10^{11} \Omega$  (Fa. Knick).

Thermospannung und EMK wurden von einem Kompensations-Punktendrucker (Fa. Philips) registriert.

### 3.3. Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks von Wasserstoff und Helium

Um die Wirksamkeit der beschriebenen Gasreinigungsanlage zu bestimmen, wurde der Sauerstoffpartialdruck des Gases vor und nach der Reinigung bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Gas direkt in das Sinterkorundrohr, in dem sich die Meßzelle befand, geleitet. Dieses Rohr wird im weiteren als Meßrohr bezeichnet.

Zu Beginn der Messung wurde das Meßrohr auf  $10^{-4}$  Torr evakuiert und die Leckrate bestimmt. Dann wurde das Meßrohr auf die Meßtemperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  erhitzt und wieder die Leckrate bestimmt. Sie lag deutlich über der bei Zimmertemperatur ermittelten Leckrate. Ein vergleichender Versuch mit der gleichen Anordnung, allerdings ohne Festelektrolytrohr, ergab bei  $800^{\circ}\text{C}$  eine Leckrate, die nahezu mit der bei  $30^{\circ}\text{C}$  übereinstimmte. Damit dürfte bewiesen sein, daß die erhöhte Leckrate ihre Ursache in der bei höherer Temperatur erhöhten Durchlässigkeit des  $\text{ZrO}_2$ -Rohres haben muß, was nicht verwundert, wenn man bedenkt, daß die Dicke des Elektrolyten nur 1 mm beträgt. Die Durchlässigkeit für Gase ist bei  $\text{ThO}_2$ -Rohren noch wesentlich größer. Diese Durchlässigkeit kann eine der Ursachen dafür sein, daß bei großen Sauerstoffpartialdruckunterschieden eine dem Betrag nach zu kleine EMK E gemessen wird.

Der folgende Versuch demonstriert dies auf eindrucksvolle Weise. Das Meßrohr wurde mit gereinigtem Wasserstoff solange gespült, bis sich eine konstante EMK E eingestellt hatte. Die Meßtemperatur betrug hier wie bei den folgenden Messungen  $800^{\circ}\text{C}$ . Dann wurde der Gasstrom abgestellt und der Verlauf der EMK E über 5 Tage beobachtet. Der gleiche Versuch wurde mit einer Meßkette wiederholt, bei der der Bezugssau-

erstoffpartialdruck durch ein Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gemisch vorgegeben war. Eine dritte Messung wurde mit einer Meßkette durchgeführt, die ein Mn/MnO-Gemisch als Bezugselektrode besaß. Bei diesen beiden Ketten wurde zwischen Bezugselektrode und Platinzuleitung ein Stück Molybdänblech gelegt, um eine gekoppelte Reduktion zu verhindern. Das Ergebnis der drei Messungen ist in Abbildung 8 festgehalten.

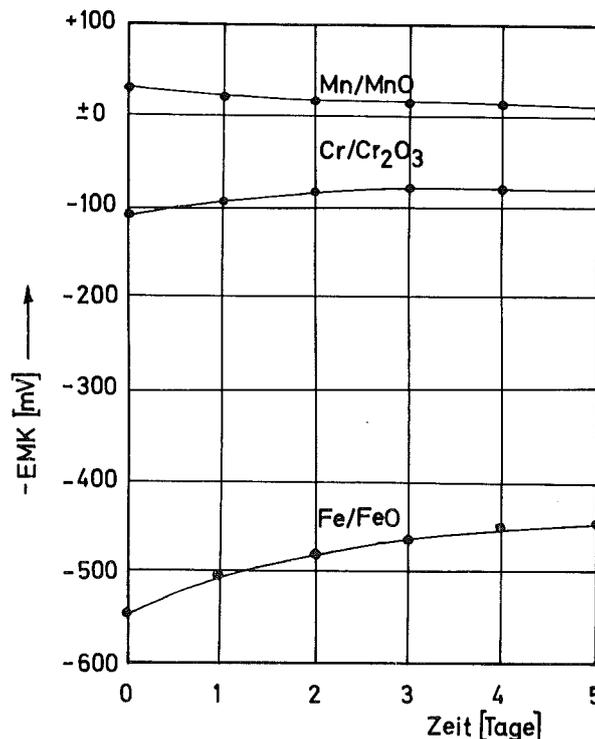


Abbildung 8: Abhängigkeit der EMK E von der Zeit nach dem Abstellen des Wasserstoffstromes

Die Meßzelle mit der Mn/MnO-Bezugselektrode zeigte beim Zeitpunkt des Abschaltens des Wasserstoffstromes den niedrigsten Sauerstoffpartialdruck (ca  $10^{-29}$  atm) an, die Meßzelle mit der Fe/FeO-Bezugselektrode den höchsten (ca  $10^{-28}$  atm). Allerdings differierten die Werte nicht sehr viel, so-

lange Wasserstoff an der Kette vorbeiströmte. Nach dem Abschalten stieg der Sauerstoffpartialdruck an der Meßelektrode der Fe/FeO-Meßkette und der Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Meßkette, an der Meßelektrode der Mn/MnO-Meßkette dagegen fiel er. Bei der Verwendung einer Kette mit ThO<sub>2</sub>(+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Festelektrolyt wurden nahezu die gleichen Endwerte ermittelt; der Anstieg bzw. Abfall des Sauerstoffpartialdrucks nach dem Abschalten erfolgte schneller als beim ZrO<sub>2</sub>-Festelektrolyt. Es wurde allerdings nie beobachtet, daß die EMK E der Mn/MnO-Meßkette das Vorzeichen gewechselt hätte, sich also an der Meßelektrode ein kleinerer Sauerstoffpartialdruck als über dem Mn/MnO-Gemisch eingestellt hätte.

In einem weiteren Versuch wurde zwischen Molybdänplättchen und Festelektrolyt (ZrO<sub>2</sub>(+CaO)) eine 3 mm dicke ThO<sub>2</sub>(+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Tablette eingeklemmt; es ergab sich für den Sauerstoffpartialdruck der gleiche Wert wie ohne Tablette.

Damit dürfte eindeutig bewiesen sein, daß Sauerstoff durch den Festelektrolyten diffundieren und eine Verfälschung des Meßergebnisses bewirken kann (nicht muß!). Weiter zeigt die Konstanz der gemessenen Sauerstoffpartialdruckwerte, daß der Fehler, der durch eine elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten verursacht sein könnte, unbedeutend sein muß.

Der Wert des Sauerstoffpartialdrucks von nicht gereinigtem Wasserstoff betrug  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-23} - 10^{-23}$  atm bei 800°C. Der Wert von gereinigtem Wasserstoff lag bei  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-30}$  atm. Der zugehörige Wasserdampfpartialdruck kann<sup>2</sup> nach der Gleichung

$$p_{H_2O} = p_{H_2} \sqrt{p_{O_2}} \exp \frac{-\Delta \bar{G}_{H_2O}}{RT} \quad (39)$$

berechnet werden.

Die Umrechnung kann mit Hilfe des Schaubildes (Abbildung 9) auch graphisch vorgenommen werden.

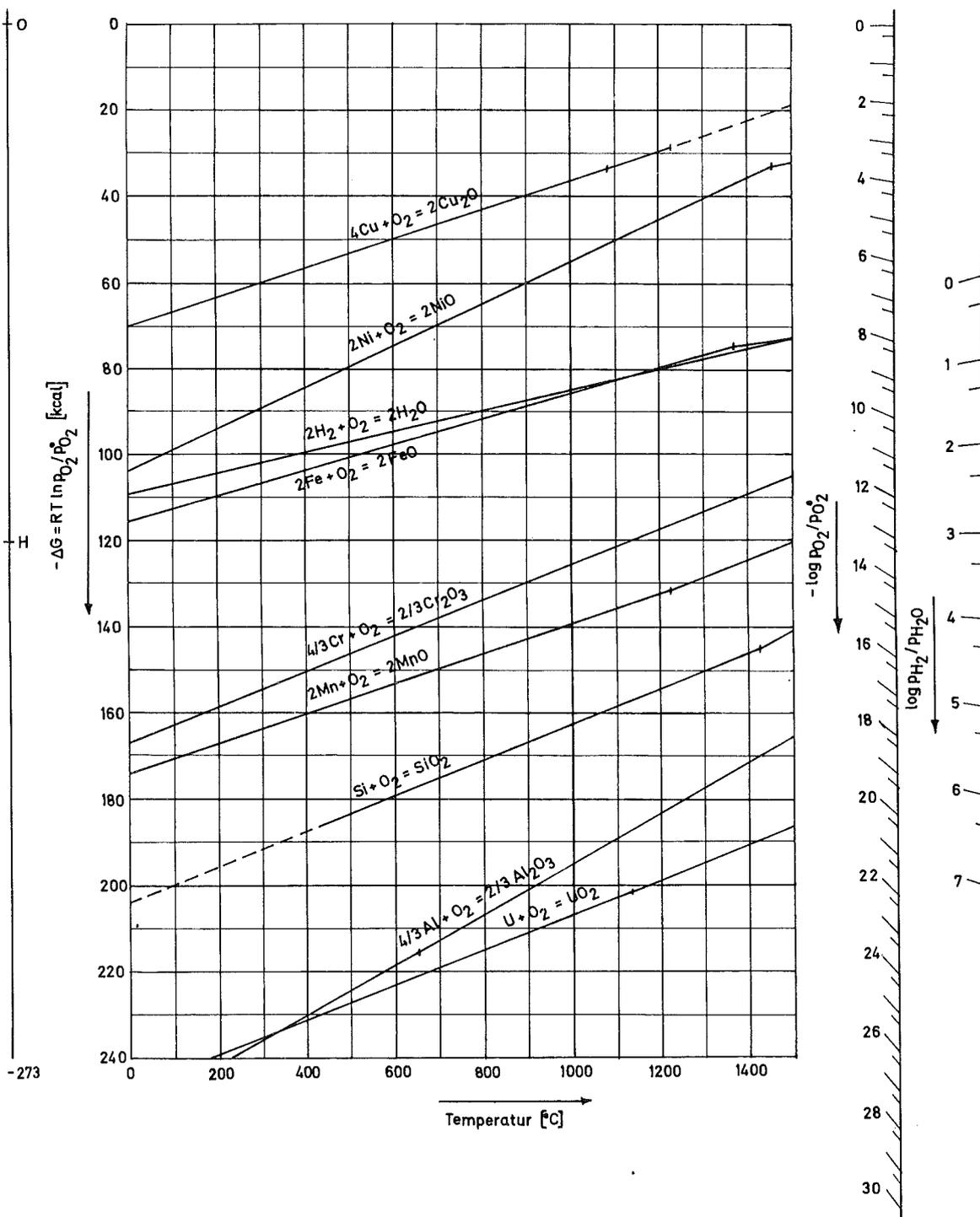


Abbildung 9: Abhängigkeit der molaren freien Bildungsenthalpie von Oxiden von der Temperatur (31,32)

Der Wasserdampfpartialdruck von nicht gereinigtem Wasserstoff betrug ca  $4 \cdot 10^{-3}$  atm, der von gereinigtem Wasserstoff ca  $3 \cdot 10^{-6}$  atm. Beide Werte beziehen sich auf eine Temperatur von  $800^{\circ}\text{C}$ .

Der Sauerstoffpartialdruck von gereinigtem Helium betrug ca  $10^{-20}$  atm bei  $800^{\circ}\text{C}$ . Der zugehörige Wasserdampfpartialdruck läßt sich nicht berechnen, da der Wasserstoffpartialdruck des Heliums nicht bekannt ist. Nimmt man für das Helium ebenfalls einen Wasserdampfpartialdruck von  $3 \cdot 10^{-6}$  atm an, so folgt daraus, daß der Wasserstoffpartialdruck des Heliums ca  $10^{-5}$  atm betragen muß, ein durchaus realistischer Wert.

Zur Reinigungswirksamkeit der oben beschriebenen Reinigungsapparatur läßt sich feststellen: Da die Messung des Sauerstoffpartialdrucks von Wasserstoff, der nur durch Na-K-Legierung geleitet wurde, ebenfalls ca  $5 \cdot 10^{-30}$  atm (bei  $800^{\circ}\text{C}$ ) ergab, scheint der Einsatz weiterer Reinigungsverfahren (katalytische Verbrennung, Magnesiumpulver) ohne Auswirkung auf den Reinheitsgrad des Wasserstoffs zu sein. Es kann allerdings nicht entschieden werden, ob der Reinheitsgrad des zusätzlich gereinigten Wasserstoffs bei Eintritt in das Meßrohr nicht doch besser ist als der von Wasserstoff, der nur mit Na-K-Legierung gereinigt wurde. Da aber für die anstehenden Versuche die Reinheit von Wasserstoff bei Temperaturen  $> 800^{\circ}\text{C}$  in einem Sinterkorundrohr entscheidend ist und nicht die mit einer Reinigungsapparatur erzielbare Reinheit, ist eine Reinigung des Wasserstoffs allein mit Na-K-Legierung für den Einsatz bei gekoppelten Reduktionen ausreichend. Ebenso sind die bei Zimmertemperatur ermittelten Werte des Wasserdampfpartialdrucks von gereinigtem Wasserstoff (1) nur von geringem Interesse, da bei diesen Temperaturen kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser vorliegt.

Im folgenden soll die neue Meßanordnung beschrieben werden, und die Grenzen der mit dieser Anordnung bei einer gekoppelten Reduktion erreichbaren Sauerstoffpartialdrücke ermittelt werden.

### 3.4. Die neue Meßanordnung

Um während einer gekoppelten Reduktion kontinuierlich den Sauerstoffpartialdruck des Wasserstoffs bestimmen zu können, wurde die in Abbildung 10 schematisch dargestellte Versuchsanordnung entwickelt.

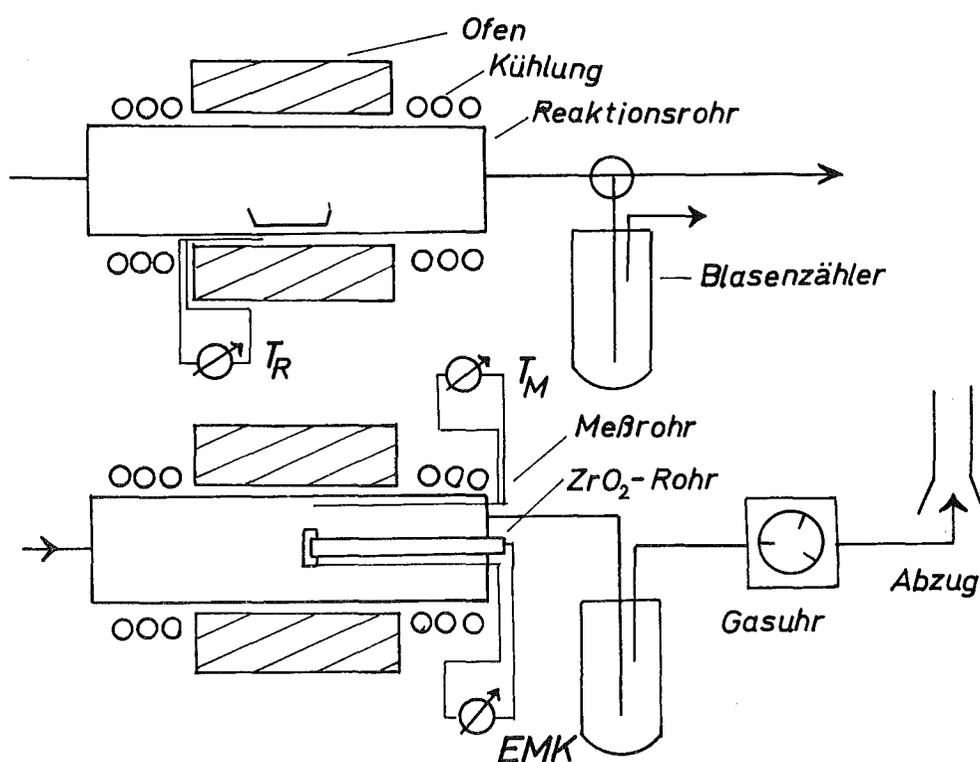


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der neuen Meßanordnung

Reaktionsraum und Meßraum wurden aus mehreren Gründen voneinander getrennt. Die Meßtemperatur sollte während des Versuches konstant gehalten werden und  $800^{\circ}C$  nicht überschreiten; die Reaktionstemperatur sollte, ohne die Meßtemperatur zu beeinflussen, auf  $1500^{\circ}C$  gesteigert werden kön-

nen. Das Reaktionsrohr sollte leicht zugänglich sein; auch sollte es, da die hohen Reaktionstemperaturen ein häufiges Auswechseln des Reaktionsrohres erforderlich machten, ersetzt werden können, ohne das Meßrohr abkühlen zu müssen. Durch den Wegfall der Belastung durch häufiges Aufheizen und Abkühlen konnte eine Meßzelle meist ca 3 Monate ohne Störung eingesetzt werden. Nach spätestens 3 Monaten Einsatzzeit wurde das gesamte Meßrohr ausgetauscht, um sicher zu gehen, daß zuverlässige EMK-Werte gemessen werden.

Die Messung der Reaktionstemperatur erfolgte mit einem PtRh-Pt-Thermoelement, das zwischen Sinterkorundrohr und Silrohr angebracht war. Eine Anbringung des Thermoelements im Innern des Reaktionsrohres in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgutes war unmöglich, da im gereinigten Wasserstoff bei Temperaturen  $>850^{\circ}\text{C}$  eine gekoppelte Reduktion zwischen dem Platin und dem Aluminiumoxid des Schutzrohres stattfindet, die zu einer Zerstörung des Thermoelements und einer Verfälschung des Sauerstoffpartialdrucks des Wasserstoffs führt. Durch eine nachträglich vorgenommene Eichung der Reaktionstemperatur war es möglich, den Fehler bei der Messung der Reaktionstemperatur klein zu halten (ca  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ). Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Thyristorregler konstant gehalten.

Die Meßtemperatur konnte dagegen sehr genau bestimmt werden, da das PtRh-Pt-Thermoelement im Innern des Meßrohres in unmittelbarer Nähe der Meßzelle angebracht war. In Konsequenz dessen aber durfte die Meßtemperatur nicht über  $800^{\circ}\text{C}$  gesteigert werden.

Aus der bei der Meßtemperatur  $T_M = 800^{\circ}\text{C}$  gemessenen EMK  $E$  kann über die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{\text{O}_2}(T_M)$  und des zugehörigen Wasserdampfpartialdrucks  $p_{\text{H}_2\text{O}}(T_M)$  der Sauerstoffpartialdruck bei der Reaktionstemperatur  $T_R$  und damit die freie Reaktionsenthalpie der im Reaktionsrohr ablaufenden Reaktion berechnet werden.

Die gemessene EMK  $E$  muß zuerst auf Standardbedingungen (Bezugssauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}^{\circ} = 1 \text{ atm}$ ) umgerechnet werden. Für die Standard-EMK  $E^{\circ}$  gilt:

$$E^{\circ} = E - \frac{1}{2F} \Delta_B \bar{G}_{MeO} \quad . \quad (40)$$

Als Bezugselektrode wurde nahezu bei allen Messungen ein Fe/FeO-Gemisch benutzt, da Ketten mit einem Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Mn/MnO-Gemisch als Bezugselektrode sich für den Dauerbetrieb als ungeeignet erwiesen. Nach etwa drei Wochen war bei beiden Ketten ein langsamer Abfall der EMK  $E$  zu beobachten, d.h. das Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Mn/MnO-Gemisch war nicht mehr in der Lage, den vorgeschriebenen niedrigen Sauerstoffpartialdruck an der einen Seite des Elektrolyten aufrechtzuerhalten. Untersuchungen der Bezugselektrode nach drei Wochen Betriebsdauer ergaben, daß sich nahezu eine kompakte Oxidschicht zum Elektrolyten hin ausgebildet hatte. Die Diffusion des Sauerstoffs durch die Oxidschicht in die Elektrode hinein und die Sauerstoffionenleitfähigkeit der Elektrode bzw. die Diffusion des Metalls durch die Oxidschicht an die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und die Metallionenleitfähigkeit sind offensichtlich zu klein, um das chemische Potential des Sauerstoffs bzw. Sauerstoffionen, das von "außen" stets verfälscht wird, auf dem vorgeschriebenen niedrigen Wert zu halten.

Nach etwa drei Wochen ist das Metall an der Phasengrenze oxidiert; die Pufferwirkung der Bezugselektrode ist dann zu gering, um gegen **Störungen** des Sauerstoffpartialdrucks von "außen" unempfindlich zu sein.

Durch Anlegen einer Spannung, die über der Zersetzungsspannung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MnO lag, konnte die Oxidschicht wenigstens teilweise wieder abgebaut werden; die Kette lieferte nach einer derartigen Regeneration eine Zeitlang wieder zu-

verlässige Werte.

Derartige Schwierigkeiten traten bei einer Fe/FeO-Bezugselektrode nicht auf.

Einmal liegt der Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck einer Fe/FeO-Elektrode wesentlich höher als der einer Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Mn/MnO-Elektrode, ist also schon von daher gesehen nicht so störanfällig.

Zum anderen scheint die Sauerstoff- bzw. Metallionenleitfähigkeit der Fe/FeO-Elektrode bzw. die Diffusion des Eisens aus dem Innern der Elektrode an die Phasengrenze und die des Sauerstoffs in die Elektrode hinein so groß zu sein, daß trotz Störungen von "außen" ein über die ganze Elektrode hinweg einheitliches, zeitlich konstantes chemisches Potential für Sauerstoff bzw. Sauerstoffionen aufrechterhalten wird.

Mit  $\Delta_B \bar{G}_{FeO} = -46,4$  kcal/mol bei 800°C folgt aus der Gleichung (40):

$$E^\circ/mV = E/mV + 1006 \quad . \quad (41)$$

Aus den Gleichungen (9), (12) und (39) folgt

$$\frac{p_{H_2O}(T_M)}{p_{H_2}(T_M)} = \exp \left[ \frac{-1}{RT_M} (2FE^\circ + \Delta_B \bar{G}_{H_2O}(T_M)) \right] \quad . \quad (42)$$

Da der Wasserdampf- und der Wasserstoffpartialdruck in dem Temperaturintervall 800 - 1500°C praktisch konstant bleibt, gilt:

$$\frac{p_{H_2O}(T_R)}{p_{H_2}(T_R)} = \frac{p_{H_2O}(T_M)}{p_{H_2}(T_M)} = \exp \left[ \frac{1}{2} \frac{\Delta_R \bar{G}(T_R)}{RT_R} - \frac{\Delta_B \bar{G}_{H_2O}(T_R)}{RT_R} \right], \quad (43)$$

$$\Delta_R \bar{G}(T_R) = 2 \left[ \Delta_B \bar{G}_{H_2O}(T_R) - \frac{T_R}{T_M} \Delta_B \bar{G}_{H_2O}(T_M) \right] - \frac{T_R}{T_M} 4FE^\circ \quad . \quad (44)$$

Mit  $T_M = 1073$  K folgt näherungsweise:

$$\Delta_R \bar{G}(T_R)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -0,086 \cdot T_R/\text{K} \cdot E^\circ/\text{mV} + 11,095 \cdot 10^{-2} (T_R/\text{K} - 1073). \quad (45)$$

Die Genauigkeit dieser Näherung ist für die weiteren Berechnungen ausreichend.

Die Berechnung der molaren freien Reaktionsenthalpie bei der Reaktionstemperatur  $T_R$  zeigt, daß diese Meßmethode eine große Genauigkeit bei der Bestimmung der EMK  $E$  verlangt; diese Genauigkeit aber **kann** gerade bei einer Meßtemperatur von  $800^\circ\text{C}$  gewährleistet werden.

Bei einer gekoppelten Reduktion wurde der gereinigte Wasserstoff zuerst durch das Reaktionsrohr über das zu reduzierende Gemisch geleitet; dann durchströmte er das Meßrohr und gelangte über einen Blasenähler in den Abzug. Um das Volumen der durchgeströmten Gasmenge zu bestimmen, wurde das Gas vorher noch durch eine Gasuhr geleitet. Die Öffnung der Ableitung zum Abzug wurde so gewählt, daß der Druck des Gases in der Gasuhr  $770 \pm 10$  Torr betrug; die Temperatur des Gases betrug bei der Messung  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Zusätzlich bestand die Möglichkeit, das durch das Reaktionsrohr geströmte Gas direkt über einen Blasenähler in den Abzug zu leiten, denn zu Beginn einer Reduktion mußte das Reaktionsrohr mit Helium gespült werden können, um den Sauerstoff und Wasserdampf zu entfernen, die beim Einbringen des Reaktionsgutes notwendigerweise ins Reaktionsrohr gelangen, ohne dabei das stark verunreinigte Helium durch das Meßrohr leiten zu müssen.

#### 3.4.1. Nachweis der Zuverlässigkeit der neuen Meßmethode

Zuerst sollte geklärt werden, welche Sauerstoffpartialdrücke im gereinigten Wasserstoff vorliegen, wenn dieser das leere

Reaktionsrohr bei der Reaktionstemperatur  $T_R$  durchströmt hat. Die Reaktionstemperatur  $T_R$  wurde alle zwei Stunden um  $100^\circ\text{C}$  von  $800^\circ\text{C}$  bis auf  $1400^\circ\text{C}$  erhöht.

Die auf die Reaktionstemperatur  $T_R$  umgerechneten Sauerstoffpartialdrücke  $p_{\text{O}_2}^*$  können der Abbildung 11 entnommen werden. Der bei höheren Temperaturen erhöhte Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}^*$  kann nicht nur durch die stärkere thermische Dissoziation des Wasserdampfes zustandekommen, sondern es muß zusätzlich Sauerstoff in den gereinigten Wasserstoff gelangt sein, da sich auch der Wasserdampfpartialdruck von ca.  $3 \cdot 10^{-6}$  atm bei  $800^\circ\text{C}$  auf ca.  $6 \cdot 10^{-5}$  atm bei  $1400^\circ\text{C}$  erhöhte.

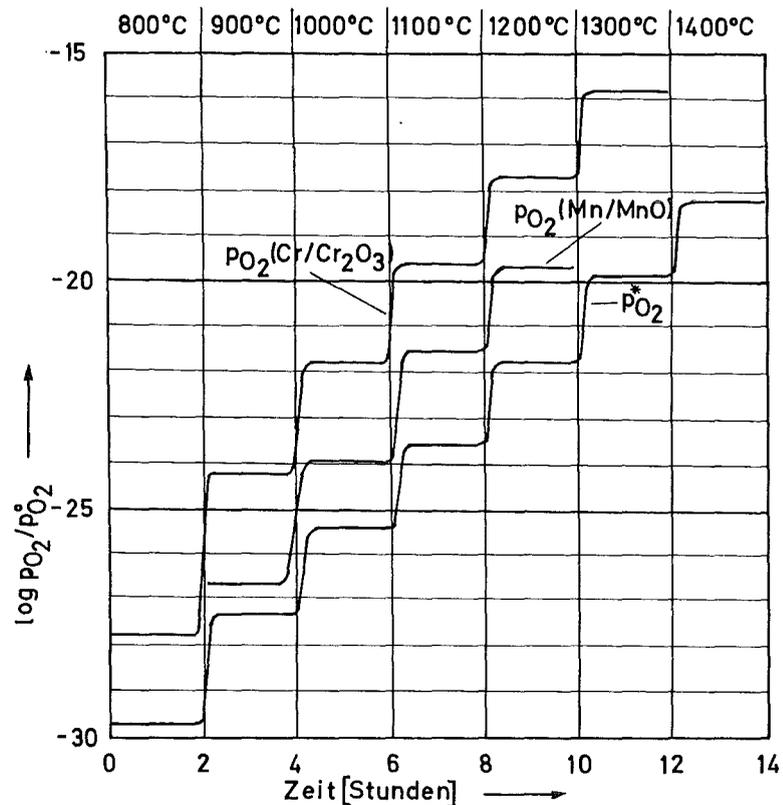


Abbildung 11: Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks von der Reaktionstemperatur  $T_R$

Um zu klären, ob die verwendeten Sinterkorund-Rohre bei höheren Temperaturen in erhöhtem Maße gasdurchlässig werden, wurde eine Doppelrohranlage als Reaktionsrohr eingesetzt.

Die beiden Sinterkorund-Rohre waren am einen Ende direkt, am anderen Ende über eine Glasverbindung miteinander verkittet. Dabei war die Glasverbindung mit dem inneren Rohr durch einen Silikon-Kautschukkleber verbunden, der auch nach dem Aushärten elastisch blieb und ein spannungsfreies Ausdehnen der beiden Rohre beim Aufheizen ermöglichte.

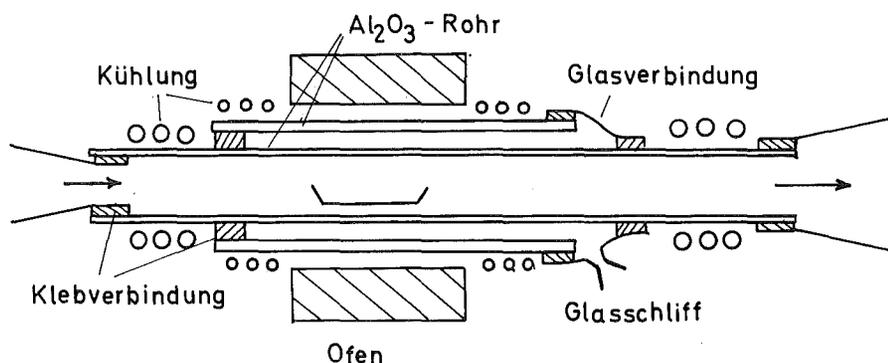
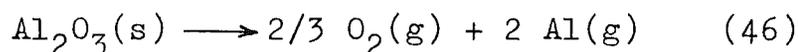


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Doppelrohranlage

Versuche mit der Doppelrohranlage als Reaktionsrohr ergaben, daß der Sauerstoffpartialdruck des gereinigten Wasserstoffs nahezu konstant blieb, gleichgültig ob der Raum zwischen den beiden Rohren mit Sauerstoff, Helium oder Wasserstoff gefüllt war. Auch wenn der Raum bis auf ca  $10^{-3}$  Torr evakuiert wurde, ergab sich keine Änderung. Ergänzende Versuche ergaben, daß der Sauerstoffpartialdruck des Restgases bei  $10^{-3}$  Torr kleiner als  $p_{O_2} = 10^{-20}$  atm war, auch wenn der Raum vor dem Auspumpen mit Sauerstoff gefüllt war. Dieser niedrige Sauerstoffpartialdruck ist nur durch die Diffusion von Pumpenöldampf in den zu evakuierenden Raum zu erklären. .

Nach diesen Versuchen scheint die Diffusion von Sauerstoff oder Wasserdampf durch das Sinterkorundrohr keinen entscheidenden Einfluß auf den erreichbaren Endwert des Sauerstoffpartialdrucks in gereinigtem Wasserstoff zu haben. Die Sauerstoffverunreinigungen müssen also aus dem Oxidmaterial des Reaktionsrohres stammen.

Die Verdampfung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird beschrieben durch die Gleichung:



Die freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktion läßt sich aus der molaren freien Bildungsenthalpie von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der molaren freien Verdampfungsenthalpie von Aluminium berechnen. Die molare freie Verdampfungsenthalpie wurde aus dem Dampfdruck des Aluminiums bestimmt.

Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist:

$$K = \frac{p_{\text{O}_2}^{3/2} \cdot p_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad K = \exp(-\Delta_R \bar{G}/RT) \quad \text{mit}$$

$$\Delta_R \bar{G} = -\Delta_B \bar{G}_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2 \Delta_V \bar{G}_{\text{Al}} \quad (47)$$

Da reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt, gilt:

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1. \quad (48)$$

Das Verhältnis der die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche verlassenden Sauerstoffmoleküle und Aluminiumatome muß stets  $3/4$  betragen, wenn die Zusammensetzung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten bleiben soll. Also gilt:

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{Al}}} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \frac{M_{\text{Al}}}{m_{\text{Al}}} = 3/4 \quad (49)$$

Dabei gibt  $n$  die Anzahl der Mole an,  $m$  die Masse des Gases

bzw. Dampfes und  $M$  die relative Molekül- bzw. Atommasse. Mit Hilfe der Knudsen-Gleichung

$$p = \frac{m}{tA} \sqrt{\frac{2 RT}{M}}, \quad (50)$$

wobei  $p(\text{atm})$  den Dampfdruck,  $m(\text{g})$  die Masse des Dampfes mit der relativen Atommasse  $M$  angibt, der von der Oberfläche  $A(\text{cm}^2)$  in der Zeit  $t(\text{sec})$  bei der Temperatur  $T(\text{K})$  verdampft, ergibt sich:

$$p_{\text{O}_2} = \left[ \frac{9}{16} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Al}}} \exp -\Delta_R \bar{G}/RT \right]^{2/7}. \quad (51)$$

Der Sauerstoffpartialdruck, der sich nach Gleichung (51) über reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei der Reaktionstemperatur  $T_R$  einstellt, kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

Reaktionstemperatur $T_R [^\circ \text{C}]$	Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2} [\text{atm}]$
800	$2,87 \cdot 10^{-24}$
900	$1,48 \cdot 10^{-21}$
1000	$2,85 \cdot 10^{-19}$
1100	$2,53 \cdot 10^{-17}$
1200	$1,22 \cdot 10^{-15}$
1300	$3,89 \cdot 10^{-14}$
1400	$7,0 \cdot 10^{-13}$

Die obige Berechnung zeigt, daß der Hauptteil der Sauerstoffverunreinigungen aus dem Oxidmaterial des Reaktionsrohres stammt. Im Wasserstoff kann sich kein Gleichgewicht einstellen, da der größte Teil des Sauerstoffs zu Wasser verbrennt; der Sauerstoffpartialdruck des gereinigten Was-

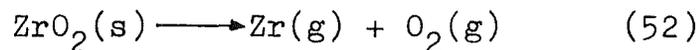
serstoffs lag deutlich unter den berechneten Werten.

Bei Helium dagegen wurden bei höheren Reaktionstemperaturen und sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit annähernd die berechneten Sauerstoffpartialdrücke gemessen; die gemessenen Werte lagen etwa eine Zehnerpotenz unter den berechneten Werten.

Der Grund für diese Abweichung liegt vielleicht darin, daß die bei der Herleitung der Gleichung (51) gemachte Voraussetzung, die Verdampfung des Oxids werde nicht behindert, bei diesen Versuchen nicht erfüllt war. Diese Voraussetzung wäre dann erfüllt, wenn sich das Oxid im Vakuum befinden würde.

Trotz dieser Einschränkung zeigen die Messungen und Berechnungen, daß es sinnlos ist, die Reinigung des Wasserstoffs weiter zu verbessern, die übrige Versuchsanordnung aber beizubehalten. Hier könnte durch den Einsatz von Metallrohren eine Verbesserung erzielt werden, nur darf konsequenterweise dann auch kein Oxid als Tiegelmaterial usw. eingesetzt werden. Beim Meßrohr ist diese Forderung nicht zu erfüllen, da auf das Oxid  $ZrO_2(+CaO)$  logischerweise nicht verzichtet werden kann.

Auch über  $ZrO_2$  stellt sich ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck ein, der aus der Verdampfung von  $ZrO_2$  resultiert. Die Verdampfung von  $ZrO_2$  wird beschrieben durch die Gleichung



Daraus folgt (Herleitung wie oben):

$$p_{O_2} = \left[ \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{Zr}}} \exp -\Delta_R G/RT \right]^{1/2} \quad (53)$$

Die nach der Gleichung (53) berechneten Sauerstoffpartialdrücke können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Reaktionstemperatur $T_R$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}$ [atm]
800	$2 \cdot 10^{-33}$
900	$9 \cdot 10^{-30}$
1000	$7 \cdot 10^{-27}$
1100	$2 \cdot 10^{-24}$
1200	$3 \cdot 10^{-22}$

Für die Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken in Gasen mit Hilfe eines  $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ -Festelektrolyten stellen die berechneten Sauerstoffpartialdrücke Werte dar, die nicht wesentlich unterschritten werden können.

Die Rechnung zeigt, daß bei einer Meßtemperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  keine Verfälschung des Sauerstoffpartialdrucks des gereinigten Wasserstoffs durch die Verdampfung von  $\text{ZrO}_2$  zu befürchten ist.

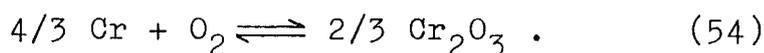
Weitere Messungen mit der neuen Meßanordnung sollten zeigen, daß es möglich ist, aus dem im Meßrohr bestimmten Sauerstoffpartialdruck die freie Reaktionsenthalpie der im Reaktionsrohr ablaufenden Reaktion zu bestimmen.

In einem ersten Versuch sollte die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bestimmt werden.

Dazu wurde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Reaktionsrohr unter Vakuum langsam auf  $800^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nachdem sich eine konstante Temperatur eingestellt hatte, wurde gereinigter Wasserstoff über das Oxid geleitet; der Sauerstoffpartialdruck des Wasserstoffs wurde kontinuierlich im Meßrohr gemessen. Nach jeweils zwei Stunden wurde die Reaktionstemperatur um  $100^{\circ}\text{C}$  erhöht, bis eine Temperatur von  $1300^{\circ}\text{C}$  erreicht war.

Der Verlauf des auf die Reaktionstemperatur umgerechneten Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 11 angegeben.

Der gemessene Sauerstoffpartialdruck entspricht der Reaktion



Dann folgt für die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :

$$\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3/2 \text{ RT} \ln p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^{\circ} \quad (p_{\text{O}_2}^{\circ} = 1 \text{ atm}) \quad (55)$$

Die so ermittelten  $\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ -Werte stimmen gut mit den angegebenen Werten (Abbildung 9) überein; die Abweichung war nie größer als  $\pm 0,8 \text{ kcal/mol}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ .

Um die Richtigkeit der bisher gemachten Annahmen und Berechnungen nochmals unter Beweis zu stellen und gleichzeitig auf eine weitere Anwendung der neuen Meßmethode hinzuweisen, wurde der letzte Versuch genauer untersucht.

Es wurden 500 mg sorgfältig getrocknetes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Heliumstrom auf  $1200^{\circ}\text{C}$  erhitzt; nachdem sich eine konstante Temperatur eingestellt hatte, wurde auf Wasserstoff umgeschaltet. Mit Hilfe des Nadelventils wurde eine konstante Strömungsgeschwindigkeit von 2,5 l/h eingestellt. Außer dem Sauerstoffpartialdruck wurde mit der Gasuhr auch das zur Reduktion benötigte Volumen Wasserstoff bestimmt.

Die Anzahl der Mole  $\text{O}_2$ , die pro Volumeneinheit  $\text{H}_2$  aus dem Reaktionsrohr abtransportiert werden, lassen sich über den entsprechenden Wasserdampfpartialdruck berechnen. Bei konstantem Wasserdampfpartialdruck gilt:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \frac{1}{V_{\text{M}}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta V \quad ; \quad (56)$$

hierbei ist  $V_{\text{M}}$  das unter Berücksichtigung der Meßbedingungen (Temperatur, Druck und Feuchtigkeit des Wasserstoffs in der Gasuhr) umgerechnete Molvolumen des Wasserstoffs. Mit Gleichung (42) folgt:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \frac{1}{V_{\text{M}}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot \exp \left[ \frac{-1}{\text{RT}_{\text{M}}} (2\text{FE}^{\circ} + \Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T}_{\text{M}})) \right] \cdot \Delta V \quad (57)$$

Mit  $V_M = 24,3 \text{ l}$ ,  $T_M = 1073 \text{ K}$ ,  $\Delta_B \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(T_M) = -45,053 \text{ kcal/mol}$ ,  
 $p_{\text{H}_2} = 1,01 \text{ atm}$  ergibt sich:

$$n_{\text{O}_2}/\text{mol} = 31,27 \cdot 10^6 \exp(-21,646 \cdot 10^{-3} E^\circ/\text{mV}) \cdot V. \quad (58)$$

Ändert sich  $E^\circ$ ; d.h.  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  mit dem Volumen der durchgeflossenen Menge Wasserstoff, gilt:

$$n_{\text{O}_2} = k_1 \int_{V_1}^{V_2} \exp[-k_2 \cdot E^\circ(V)] dV \quad (59)$$

Da dieses Integral meist nicht geschlossen lösbar ist, mußte  $n_{\text{O}_2}$  dann näherungsweise berechnet werden.

$$n_{\text{O}_2}(\text{I}) = \sum_{i=1}^m k_1 \exp[-k_2 \cdot E^\circ(V_{\text{O}_i})] \cdot \Delta V_i \quad (60)$$

$$n_{\text{O}_2}(\text{II}) = \sum_{i=1}^m k_1 \exp[-k_2 \cdot E^\circ(V_{\text{u}_i})] \cdot \Delta V_i \quad (61)$$

mit  $\Delta V_i = V_i - V_{i-1}$  und  $V_{\text{O}_i} = V_i$ ,  $V_{\text{u}_i} = V_{i-1}$

Dabei wurde  $m$  so groß gewählt, daß der maximale absolute Fehler  $f = n_{\text{O}_2}(\text{I}) - n_{\text{O}_2}(\text{II})$  bei den weiteren Berechnungen und Auswertungen keine<sup>2</sup>Rolle mehr spielt.

Berücksichtigt werden muß weiterhin, daß der abtransportierte Sauerstoff zu einem gewissen Teil nicht aus dem reduzierten Oxid, sondern aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Reaktionsrohres stammt. Dieser Anteil  $n_{\text{O}_2}^*$  läßt sich aus der EMK  $E^*$  berechnen, die bei leerem Reaktionsrohr bei der Reaktionstemperatur gemessen wird. Sie ist meist nahezu gleich der EMK  $E$  am Ende der Reduktion.

$$n_{O_2}^* = k_1 \exp(-k_2 \cdot E^*) \cdot V_G \quad (62)$$

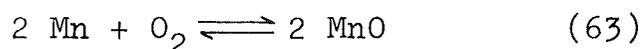
Hierbei ist  $V_G$  das Volumen der gesamten Menge Wasserstoff, die während der Reduktion durch das Reaktionsrohr geströmt ist.

Sinkt die EMK  $E$  am Ende der Reduktion nicht auf die EMK  $E^*$  ab, deutet das auf unerwünschte Nebenreaktionen hin, z.B. zwischen Reaktionsgut und Tiegelmateriale.

Während der Reduktion des  $Cr_2O_3$  zu  $Cr$  war die EMK  $E$  für 63,8 Stunden (159,5 l  $H_2$ ) konstant. Der Sauerstoffpartialdruck bei der Meßtemperatur  $T_M = 800$  C betrug  $1,6 \cdot 10^{-24}$  atm, der zugehörige Wasserdampfpartialdruck  $1,5 \cdot 10^{-3}$  atm. Während dieser Reaktionsphase wurden  $4,92 \cdot 10^{-3}$  Mol  $O_2$  aus dem Reaktionsrohr abtransportiert. Nach 63,8 Stunden fiel der Sauerstoffpartialdruck ab, ein Zeichen dafür, daß die Reduktion zu Ende ging. Erst nach weiteren 6 Stunden (15 l  $H_2$ ) wurde nahezu der Endwert von  $2 \cdot 10^{-22}$  atm erreicht. Die Reduktion ging also nicht schlagartig zu Ende, sondern war gegen Ende in zunehmendem Maße kinetisch gehemmt.

Da  $E$  nicht linear von  $V$  abhing, wurde die Anzahl der Mole  $O_2$ , die während dieser Reaktionsphase aus dem Reaktionsrohr abtransportiert wurden, nach den Gleichungen (60) und (61) berechnet. Während dieser Reaktionsphase wurden nur  $0,03 \cdot 10^{-3}$  Mol  $O_2$  abtransportiert, insgesamt also  $4,94 \cdot 10^{-3}$  Mol  $O_2$ . In den eingesetzten 500 mg  $Cr_2O_3$  sind  $4,93 \cdot 10^{-3}$  Mol  $O_2$  enthalten gewesen. Die gute Übereinstimmung darf als Beweis dafür gelten, daß mit der beschriebenen Meßmethode zuverlässige Werte ermittelt werden können.

In einem zweiten Versuch wurde der Sauerstoffpartialdruck bestimmt, der der Reaktion



entspricht. Zuverlässige Messungen waren erst ab  $900^\circ\text{C}$  möglich. Auch hier ergab sich eine gute Übereinstimmung

mit den angegebenen Werten; die maximale Abweichung betrug  $\pm 0,9$  kcal/mol(MnO).

Da die Reduktion von MnO mit gereinigtem Wasserstoff selbst bei einer Reaktionstemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  nur schwer gelingt, wurde im zweiten Teil des Versuches, in dem das Volumen des zur Reduktion benötigten Wasserstoffs bestimmt werden sollte, nur 75 mg MnO eingesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde auf 3 l/h erhöht.

Bei dieser Reduktion blieb die EMK E 84,2 Stunden (252,6 l  $\text{H}_2$ ) lang konstant. Der Wasserdampfpartialdruck betrug in diesem Fall nur noch  $1,1 \cdot 10^{-4}$  atm (bei leerem Reaktionsrohr ca  $1,2 \cdot 10^{-5}$  atm). Gegen Ende der Reduktion fiel der Sauerstoffpartialdruck sehr langsam ab; erst nach 13 Stunden wurde ungefähr der Endwert erreicht, ein Zeichen für zunehmende kinetische Hemmungen.

Die gesamte abgeführte Menge  $\text{O}_2$  betrug  $5,01 \cdot 10^{-4}$  Mol; die 75 mg MnO enthielten  $5,29 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{O}_2$ .

Der im Vergleich zur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Messung größere Fehler liegt vielleicht darin begründet, daß die Reduktion nicht vollständig war, oder daß das eingesetzte MnO weniger Sauerstoff enthielt, d.h. das eingesetzte Manganoxid hatte die Zusammensetzung  $\text{MnO}_{0,95}$ .

Als Ergebnis dieser Testversuche kann festgehalten werden: Es ist möglich, durch die Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks des den Reaktionsraum verlassenden Wasserstoffs die freie Reaktionsenthalpie der im Reaktionsrohr ablaufenden Reaktion zu bestimmen.

Da der Sauerstoffpartialdruck kontinuierlich gemessen wird, kann der gesamte Verlauf der Reduktion verfolgt werden. Für jeden Zeitpunkt der Reduktion kann die bis dahin abtransportierte Menge  $\text{O}_2$  bestimmt werden.

Es ist nicht möglich, nennenswerte Mengen eines Oxids mit Hilfe von gereinigtem Wasserstoff zu reduzieren, dessen molare freie Bildungsenthalpie (bezogen auf 1 Mol  $\text{O}_2$ ) ne-

gativer als ca - 140 kcal/mol ist. Andernfalls muß die größere Stabilität des eingesetzten Oxids durch den Energiegewinn einer zusätzlich ablaufenden Legierungsbildung kompensiert werden.

Die bei einer gekoppelten Reduktion zu erwartenden Sauerstoffpartialdrücke müssen also in dem Bereich liegen, dessen Grenzen ungefähr durch die Gleichgewichtspartialdrücke festgelegt werden, die sich über einem Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Mn/MnO-Gemisch einstellen. (siehe Abbildung 11)

Bevor auf die Anwendung der neuen Meßmethode bei der Bestimmung der freien Lösungsenthalpie von Uran in Edelmetallen eingegangen werden kann, müssen zuvor die Theorie von Festkörperketten 2. Art und damit zusammenhängende Probleme behandelt werden.

#### 4. Das Meßverfahren

##### 4.1. Galvanische Festkörperketten zweiter Art

Da keine Festelektrolyten für Pt- oder U-Ionen bekannt sind, kann die molare freie Bildungsenthalpie von Pt<sub>5</sub>U oder Pt<sub>3</sub>U nicht mit Hilfe einer Festkörperkette erster Art bestimmt werden. Hier muß ein Umweg beschritten werden. Es drängt sich geradezu auf, aus dem Sauerstoffpartialdruck, der sich über einem Reaktionsgemisch PtU<sub>x</sub> + UO<sub>2</sub> einstellt, diese molare freie Bildungsenthalpie zu bestimmen.

Es liegt also folgende Festkörperkette zweiter Art vor:

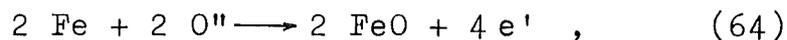
**Zuleitung | Fe/FeO | ZrO<sub>2</sub> (+ CaO) | PtU<sub>x</sub> + UO<sub>2</sub> | Zuleitung**

Zur Herleitung der Beziehung zwischen der experimentell

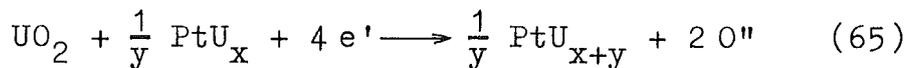
ermittelten EMK und der molaren freien Bildungsenthalpie kann man sich sowohl der Helmholtzschen als auch der Nernstschen Betrachtungsweise bedienen.

#### 4.1.1. Die Helmholtzsche Betrachtungsweise

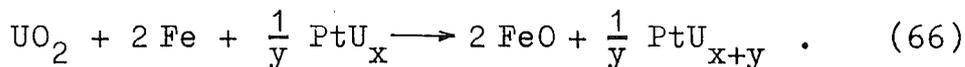
Bei einem Stromdurchgang von 2 Mol O"-Ionen von der rechten zur linken Seite der Kette findet in der linken Halbzelle die Reaktion



in der rechten Halbzelle die Reaktion



statt. Die Gesamtreaktion lautet dann:



Die EMK  $E$  der Kette ist ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion. Wenn die molaren freien Bildungsenthalpien von  $\text{UO}_2$  und  $\text{FeO}$  bekannt sind, kann aus der EMK  $E$  die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{PtU}_{x+y}$ , gebildet aus Uran und  $\text{PtU}_x$ , berechnet werden:

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{PtU}_{x+y}} = y \left[ \Delta_B \bar{G}_{\text{UO}_2} - 2 \Delta_B \bar{G}_{\text{FeO}} - 4 \text{ FE} \right] \quad . \quad (67)$$

#### 4.1.2. Die Nernstsche Betrachtungsweise

Bei Betrachtung der chemischen Potentiale auf der linken und rechten Seite der Kette ergibt sich:

$$2 \mu_{\text{Fe}}^{\circ} + \mu_{\text{O}_2}^{\prime} = 2 \mu_{\text{FeO}}^{\circ} \quad (68)$$

$$\mu_{\text{U}}'' + \mu_{\text{O}_2}'' = \mu_{\text{UO}_2}^{\circ} \quad (69)$$

$$\mu_{\text{U}}'' + \frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_x}^{\circ} = \frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_{x+y}}^{\circ} \quad (70)$$

Dabei sind  $\mu^{\circ}$  das chemische Potential im Standardzustand,  $\mu'$  und  $\mu''$  die chemischen Potentiale in einem beliebigen Zustand auf der linken bzw. rechten Seite der Kette.

Durch Zusammenfassung ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}_2}' - \mu_{\text{O}_2}'' &= 2 (\mu_{\text{FeO}}^{\circ} - \mu_{\text{Fe}}^{\circ}) - (\mu_{\text{UO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{U}}'') , \\ &= 2 (\mu_{\text{FeO}}^{\circ} - \mu_{\text{Fe}}^{\circ}) - (\mu_{\text{UO}_2}^{\circ} - \frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_{x+y}}^{\circ} + \frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_x}^{\circ}) , \\ &= 2 (\mu_{\text{FeO}}^{\circ} - \mu_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ}) - (\mu_{\text{UO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - \mu_{\text{U}}^{\circ}) + \\ &\quad (\frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_{x+y}}^{\circ} - \frac{1}{y} \mu_{\text{PtU}_x}^{\circ} - \mu_{\text{U}}^{\circ}) , \end{aligned}$$

$$- 4FE = \mu_{\text{O}_2}' - \mu_{\text{O}_2}'' = 2 \Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{FeO}} - \Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{UO}_2} + \frac{1}{y} \Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{PtU}_{x+y}} ,$$

$$\Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{PtU}_{x+y}} = y [\Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{UO}_2} - 2 \Delta_{\text{B}}^{\bar{G}}_{\text{FeO}} - 4 FE] ,$$

also dasselbe Ergebnis wie bei der Helmholtzschen Betrachtungsweise.

Es wurde vorausgesetzt, daß durch die chemischen Potentiale des Sauerstoffs auf der linken bzw. rechten Seite der Kette nicht noch weitere Gleichgewichte festgelegt sind und umgekehrt. Es dürfen in den Elektroden außer den aufgeführten nicht noch weitere Reaktionen ablaufen. In dem beschriebenen Fall kann dies ausgeschlossen werden, d.h. das chemische Potential des Sauerstoffs auf der rechten Seite der Kette wird eindeutig durch die Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{PtU}_x$  festgelegt. Bei den vorliegenden Sauerstoffpartialdrücken ist eine Reaktion zwischen Sauerstoff und  $\text{PtU}_x$  praktisch ausgeschlossen, d.h. es stellt sich ohne nennens-

werten Stoffumsatz (Auflösung von Sauerstoff in  $\text{PtU}_x$ ) sofort ein chemisches Gleichgewicht zwischen  $\text{O}_2$  ( $\mu_{\text{O}_2}''$ ) und  $\text{PtU}_x$  ein.

Weiter muß nachgewiesen werden, daß das chemische Potential von  $\text{UO}_2$  bei der Zellreaktion erhalten bleibt, d.h. zu Recht als  $\mu_{\text{UO}_2}^{\circ}$  bezeichnet werden darf.

Auf die<sup>2</sup> Helmholtzsche Betrachtungsweise bezogen ist das Problem so zu formulieren: Darf bei der Berechnung der molaren freien Bildungsenthalpie von  $\text{PtU}_{x+y}$  der Tabellenwert der molaren freien Bildungsenthalpie von  $\text{UO}_{2,0}$  eingesetzt werden?

Bevor dieser Frage im folgenden nachgegangen werden kann, muß zuvor die Abhängigkeit der EMK E von der Zusammensetzung der untersuchten Verbindung dargelegt werden.

#### 4.2. Abhängigkeit der EMK E von der Zusammensetzung der untersuchten Verbindung

Will man das Verhalten der EMK E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Verbindung überschauen, muß man unterscheiden, ob die Zusammensetzung einem Ein- oder Zweiphasengebiet entspricht.

Im folgenden soll die Abhängigkeit der EMK E einer galvanischen Festkörperkette erster Art von der Zusammensetzung eines Oxids untersucht werden. Die Ergebnisse gelten aber ganz allgemein; sie lassen sich auch auf Festkörperketten zweiter Art übertragen.

##### 4.2.1. Das Einphasengebiet

Im Einphasengebiet  $\text{MeO}_x$  mit den Phasengrenzen  $x_1$  und  $x_2$

$$x_1 \leq x \leq x_2$$

ist das chemische Potential und damit auch der Sauerstoff-

partialdruck von der Temperatur und von der Zusammensetzung abhängig:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}(T, x) ,$$

$$p_{O_2} = p_{O_2}(T, x) .$$

Die EMK E einer Kette, deren Meßelektrode ein Einphasensystem bildet, kann daher nach Gleichung (8) alle Werte zwischen

$$E_1 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(x_1) - \mu_{O_2}') \quad (71)$$

und

$$E_2 = - \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}''(x_2) - \mu_{O_2}') \quad (72)$$

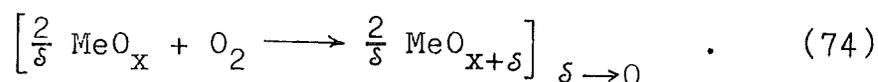
annehmen.

Aus E(x) läßt sich nach Gleichung (9) und (11) gemäß

$$\Delta_L \bar{G}_{O_2 \rightarrow MeO_x}(x) = - 4FE(x) \quad (73)$$

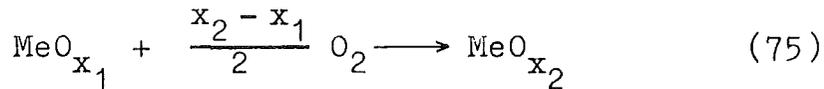
die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von (gasförmigem) Sauerstoff im Oxid  $MeO_x$  berechnen (bezogen auf 1 Mol  $O_2$ ).

Sie entspricht der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion



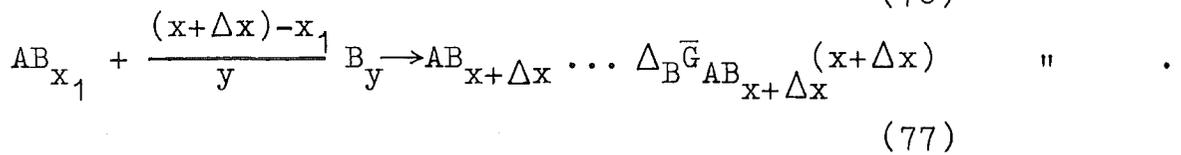
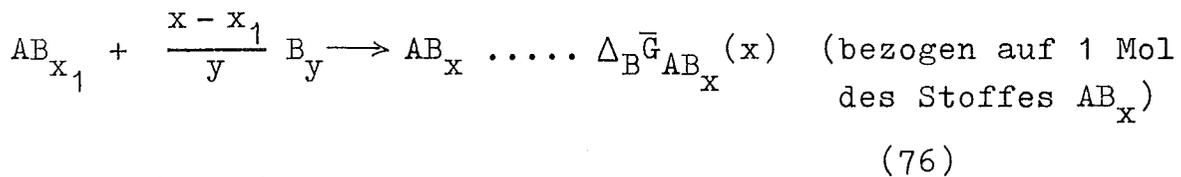
Die Reaktion muß in Form eines Grenzübergangs geschrieben werden, da sich die Zusammensetzung des Oxids bei der Messung praktisch nicht ändert, da die Messung nahezu stromlos erfolgt.

Meist ist man aber nicht primär an der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Sauerstoff im Oxid  $MeO_x$  interessiert, sondern an der Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion

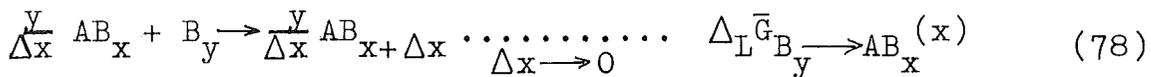


weil letztlich die molare freie Bildungsenthalpie des Oxids  $\text{MeO}_{x_2}$  bestimmt werden soll.

Die allgemeine Herleitung der Gleichung, nach der die molare freie Bildungsenthalpie einer beliebigen Verbindung  $\text{AB}_x$ , gebildet aus  $\text{AB}_{x_1}$  und  $\text{B}_y$ , berechnet werden kann, wenn der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflö- sung von  $\text{B}_y$  in  $\text{AB}_x$  ( $x \geq x_1$ ) in Abhängigkeit von der Zusam- mensetzung  $x$  bekannt ist, geht aus von den Reaktionsglei- chungen:



Aus der Definitionsgleichung der molaren freien Lösungsen- thalpie der Auflösung eines Stoffes  $\text{B}_y$  in einem anderen Stoff  $\text{AB}_{x_1}$  :



(bezogen auf 1 Mol des Stoffes  $\text{B}_y$  bzw.  $\frac{y}{\Delta x}$  Mol des Stoffes  $\text{AB}_x$ )

folgt mit den obigen Reaktionsgleichungen:

$$\Delta_L \bar{G}_{B_y \rightarrow AB_x}(x) = y \cdot \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta_B \bar{G}_{AB_{x+\Delta x}}(x+\Delta x) - \Delta_B \bar{G}_{AB_x}(x)}{\Delta x}, \quad (79)$$

$$\Delta_L \bar{G}_{B_y \rightarrow AB_x}(x) = y \frac{d \Delta_B \bar{G}_{AB_x}(x)}{d x}, \quad (80)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{AB_x}(x) = \frac{1}{y} \int_{x_1}^x \Delta_L \bar{G}_{B_y \rightarrow AB_x}(x) \cdot dx \quad . \quad (81)$$

Für die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{MeO}_x$ , gebildet aus  $\text{MeO}_{x_1}$  und  $\text{O}_2$ , ergibt sich:

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{MeO}_x}(x) = \frac{1}{2} \int_{x_1}^x \Delta_L \bar{G}_{\text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_x}(x) dx \quad . \quad (82)$$

Für das chemische Potential des Sauerstoffs  $\mu_{\text{O}_2}''(x)$  folgt dann nach Gleichung (8) und (73):

$$\mu_{\text{O}_2}''(x) = \mu_{\text{O}_2}' - \frac{4F}{x-x_1} \int_{x_1}^x E(x) dx \quad (83)$$

Bisher war die Temperatur festgehalten worden. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der EMK  $E$ , so ergibt die Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung zusammen mit der Gleichung (73) die molare Lösungsentropie der Auflösung von Sauerstoff im (Einphasen-) Oxid  $\text{MeO}_x$ :

$$\Delta_L \bar{S}_{\text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_x}(x, T) = 4F \left( \frac{\partial E(x, T)}{\partial T} \right)_{p, n_i}, \quad (84)$$

und mit Gleichung (16) folgt für die molare Lösungsenthalpie:

$$\Delta_{L\bar{H}}^{\bar{H}}_{O_2 \rightarrow MeO_x}(x, T) = - 4F \left[ E(x, T) - T \left( \frac{\partial E(x, T)}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right] . \quad (85)$$

Die Forderung  $n_i = \text{const}$  bei der partiellen Differentiation ist in geschlossenen homogenen Systemen zumindest so lange erfüllt, als keine Phasenumwandlungen auftreten.

#### 4.2.2. Das Zweiphasengebiet

Im Zweiphasengebiet liegen die beiden Oxide  $MeO_{x_2}$  und  $MeO_{x_3}$  nebeneinander vor. Die Zusammensetzung der gesamten Probe sei  $MeO_x$  mit

$$x_2 \leq x \leq x_3 .$$

Wenn zwei Phasen im chemischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen sollen, müssen die chemischen Potentiale des Sauerstoffs in beiden Phasen gleich sein:

$$\mu_{O_2}(x_2, T) = \mu_{O_2}(x_3, T) = \mu_{O_2}(T) . \quad (86)$$

Im Falle des Zweiphasengebietes ist also das chemische Potential des Sauerstoffs nicht von der chemischen Zusammensetzung  $x$  in  $MeO_x$  abhängig, sondern ausschließlich eine Funktion der Temperatur. Aus der EMK  $E$  kann man in diesem Fall sofort nach Gleichung (9) die molare freie Bildungsenthalpie des Oxids  $MeO_{x_3}$ , gebildet aus  $MeO_{x_2}$  und  $O_2$ , berechnen:

$$\Delta_B \bar{G}_{MeO_{x_3}}(T) = \frac{x_3 - x_2}{2} (- 4 FE) . \quad (87)$$

Die Anwendung von Gleichung (82) führt zum selben Ergebnis. Der Verlauf des chemischen Potentials des Sauerstoffs  $\mu_{O_2}(x)$  im Ein- bzw. Zweiphasengebiet ist schematisch in Abbildung (13) bei  $T = \text{const}$  dargestellt.

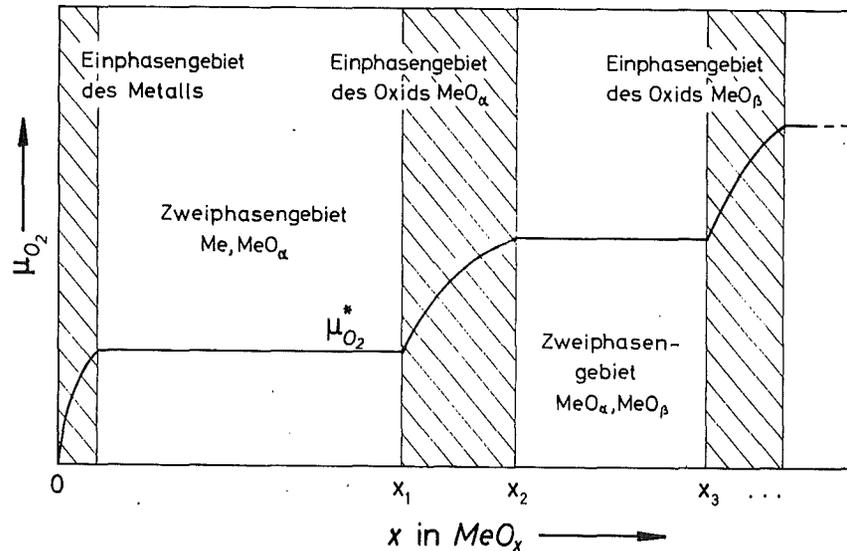


Abbildung 13: Verlauf des chemischen Potentials  $\mu_{O_2}$  des Sauerstoffs über der Zusammensetzung  $x$  bei konstanter Temperatur für ein Oxidsystem mit Ein- und Zweiphasengebieten

Abschließend sei auf die zentrale Bedeutung der molaren freien Lösungsenthalpie und damit der Gleichung (81) in Zusammenhang mit EMK-Messungen hingewiesen. Bei EMK-Messungen wird stets die molare freie Lösungsenthalpie bestimmt, daher die Forderung, daß die Messung praktisch stromlos zu erfolgen hat. Die obige Aussage ist unabhängig davon, ob ein Stoff sich ohne Bildung einer neuen Phase (Einphasengebiet) oder unter Bildung einer neuen Phase (Zweiphasengebiet) in einem anderen Stoff löst. Dem Phasendiagramm ist dann zu entnehmen, von welchen Verbindungen aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  nach Gleichung (81) die molaren freien Bildungsenthalpien berechnet werden sollen.

4.3. Das  $UO_{2+x}$ -Einphasengebiet ( $x > 0$ )

Die Phasenbeziehungen im Uran-Sauerstoff-System - zusammengestellt in Abbildung 14 - wurden durch röntgenographische Untersuchungen (33,34), tensimetrische Methoden (35,36) und elektrochemische Messungen (37-39) eingehend untersucht.

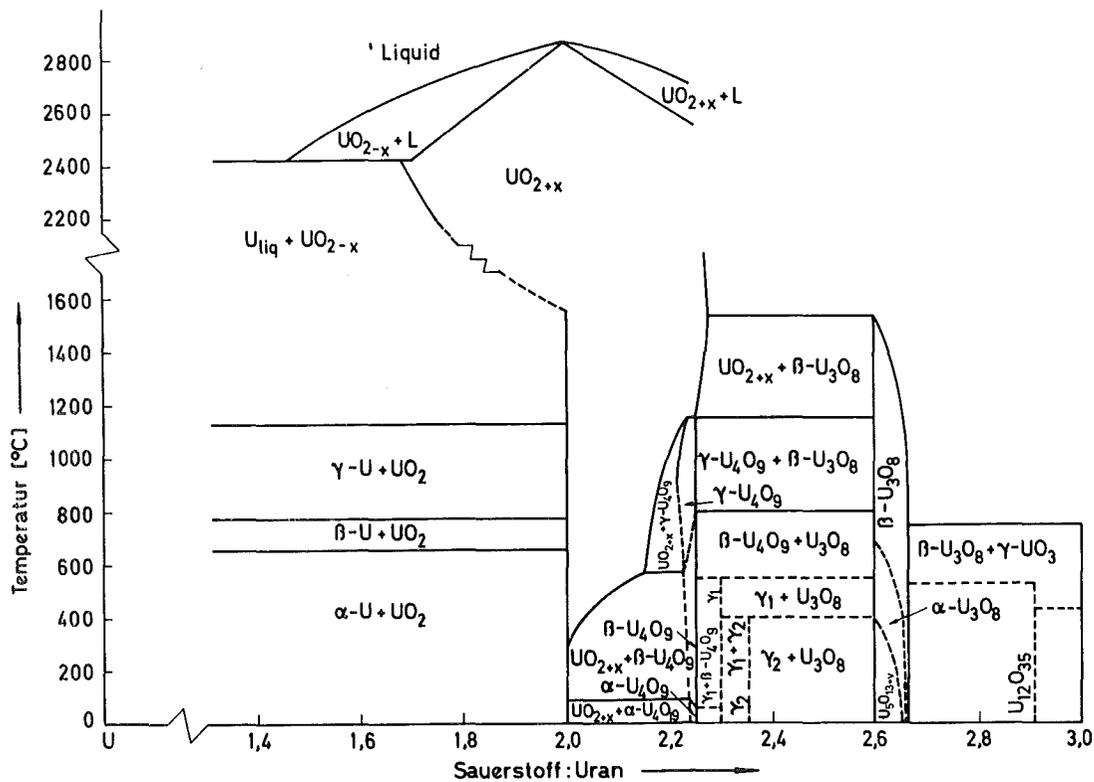


Abbildung 14: Die Phasenbeziehungen im Uran-Sauerstoff-System (40)

Das bei den gekoppelten Reduktionen und Messungen eingesetzte Urandioxid wurde durch Reduktion von  $U_3O_8$  mit  $H_2$  bei ca  $800^\circ C$  dargestellt. Analysen ergaben, daß das so

dargestellte Urandioxid der Zusammensetzung  $\text{UO}_{2,0}$  entspricht.

Es mußte nun geprüft werden, ob bei einer Variation des Sauerstoffpartialdrucks von ca  $10^{-15}$  -  $10^{-29}$  atm und der Temperatur von 800 - 1500°C sich die Zusammensetzung des  $\text{UO}_{2,0}$  nicht ändert.

Zu diesem Zweck wurden 5g  $\text{UO}_{2,0}$  im Heliumstrom im Reaktionsrohr auf 800°C erhitzt; nach Erreichen der vorgeschriebenen Reaktionstemperatur wurde gereinigter Wasserstoff über die Probe geleitet. Dabei wurde kontinuierlich im Meßrohr der Sauerstoffpartialdruck gemessen.

Beim Eintreffen des Wasserstoffs an der Meßzelle fiel der Sauerstoffpartialdruck sofort sehr schnell. Dies zeigt an, daß eine Reduktion des  $\text{UO}_{2,0}$  zu  $\text{UO}_{2-x}$  ( $x > 0$ ) auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-29}$  atm nicht gelingt. Schon eine Verschiebung in der Stöchiometrie des  $\text{UO}_{2,0}$  um  $x = 0,01$  müßte bei der relativ großen Menge  $\text{UO}_{2,0}$  gut aus dem Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks zu ersehen sein.

Auch bei höheren Reaktionstemperaturen ließ sich keine Verschiebung in der Stöchiometrie des  $\text{UO}_{2,0}$  nachweisen.

Die obere Grenze des Sauerstoffpartialdrucks, bei der die Stöchiometrie des eingesetzten  $\text{UO}_{2,0}$  erhalten bleibt, wurde folgendermaßen ermittelt:

Es wurde eine  $\text{UO}_{2,0}$ -Tablette bei der normalerweise zur Gasmessung eingesetzten Meßkette zwischen Festelektrolyt und Platinelektrode geklemmt. Es mußte hier die Meßkette verwendet werden, die mit Platinspanndrähten und Platinelektrode ausgestattet war, da die Sauerstoffpartialdrücke für Molybdän zu hoch lagen. Zwischen Platinzuleitung und der  $\text{UO}_{2,0}$ -Tablette wurde ein Iridiumblech gelegt, um eine gekoppelte Reduktion zu verhindern. Die Meßzelle wurde im Wasserstoffstrom auf 800°C erhitzt, anschließend wurde für eine Stunde Helium, dann eine Argon-Sauerstoff-Mischung ( $p_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-3}$  atm) an der Meßzelle vorbeigeleitet.

Der Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes bei diesem Versuch

ist in Abbildung 15 dargestellt.

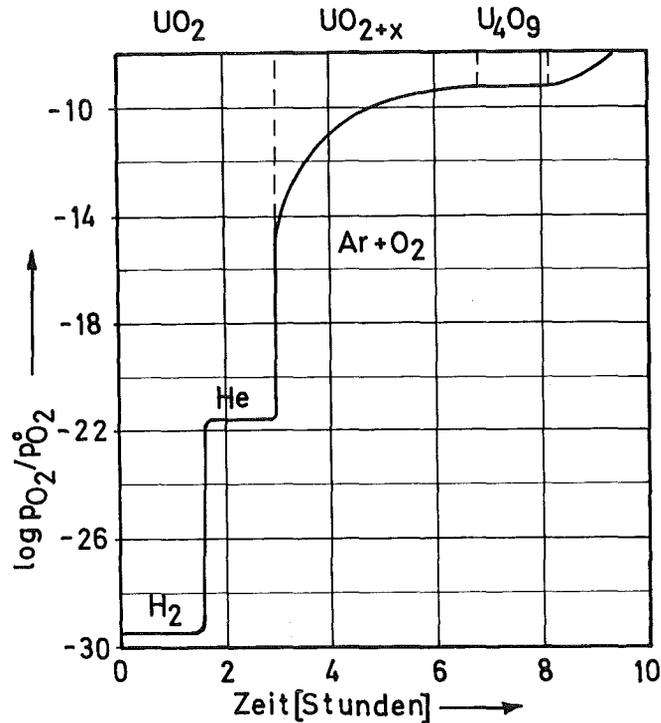


Abbildung 15: Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von der Zeit

Als von Wasserstoff auf Helium umgeschaltet wurde, stieg der Sauerstoffpartialdruck schnell auf ca  $10^{-22}$  atm an; beim Umschalten auf die Argon-Sauerstoff-Mischung stieg der Sauerstoffpartialdruck schnell auf ca  $5 \cdot 10^{-15}$  atm an. Von diesem Wert ab verlangsamte sich der Anstieg immer mehr, bis bei ca  $10^{-9}$  atm der Sauerstoffpartialdruck eine Zeitlang konstant blieb, um dann erneut anzusteigen. Bei einer Temperaturerhöhung verschob sich der Sauerstoffpartialdruck, bei dem der steile Anstieg abflachte, zu höheren Werten, die allerdings alle deutlich unter denen lagen, die von K.Kiukkola und anderen Autoren (37-39) ermittelt worden sind. Da bei diesen Messungen Platinzulei-

tungen benutzt wurden, darf angenommen werden, daß die so ermittelten Werte alle zu hoch liegen; es ist bei der Messung höchstwahrscheinlich zu einer gekoppelten Reduktion gekommen. Weiter wurde bei den angeführten Messungen nicht überprüft, ob der Sauerstoffpartialdruck des Schutzgases zu hoch gewesen sein könnte; so kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei diesen Messungen nicht der Sauerstoffpartialdruck der  $\text{UO}_{2,0}$ -Tablette, sondern der des Schutzgases bestimmt wurde.

Als Ergebnis der eigenen Messungen kann festgehalten werden: Die Stöchiometrie von  $\text{UO}_{2,0}$  ändert sich bei einer Variation des Sauerstoffpartialdrucks von  $10^{-15}$  -  $10^{-29}$  atm und der Temperatur von 800 - 1500°C praktisch nicht. Das chemische Potential von  $\text{UO}_2$  bleibt unter diesen Bedingungen konstant;  $\text{UO}_2$  ist unter diesen Bedingungen geeignet, das Uranpotential, das nicht direkt gemessen werden kann, in definierter Weise in ein Sauerstoffpotential umzusetzen, welches mit einer galvanischen Festkörperkette bestimmt werden kann.

In den Berechnungen darf zu Recht der Tabellenwert für die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{UO}_2$  eingesetzt werden.

## 5. ERGEBNISSE

### 5.1. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in $PtU_x$ ( $x > 0$ )

Zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  wurde die oben beschriebene neue Meßanordnung (S.35) eingesetzt.

Wir haben bei den folgenden Versuchen im Prinzip eine galvanische Festkörperkette zweiter Art vorliegen, nur daß Meßelektrode und Festelektrolyt räumlich voneinander getrennt sind, und der Sauerstoffpartialdruck vermittels eines  $H_2/H_2O$ -Gleichgewichtes, welches sich über dem  $UO_2$ - $PtU_x$ -Gemisch einstellt, gemessen wird. Der Wasserstoff hat also zwei Funktionen: 1) Er ist das Reduktionsmittel bei der gekoppelten Reduktion des  $UO_2$  zu den gewünschten Legierungsphasen. 2) Er ist das Trägergas, das den Sauerstoffpartialdruck zwischen Reaktionsgut und Meßzelle vermittelt.

Bei der Darstellung von  $Pt_5U$  durch gekoppelte Reduktion wurde, da das eingesetzte Platinmohr beträchtliche Mengen Wasser enthielt, das  $UO_2$ - $Pt$ -Gemisch im Reaktionsrohr unter Vakuum (ca  $10^{-2}$  Torr) langsam auf ca  $400^\circ C$  erhitzt, um den Sauerstoff und Wasserdampf aus dem Reaktionsrohr zu entfernen. Nach ca 5 Stunden wurde Wasserstoff in das Reaktionsrohr geleitet, bis der Druck im Innern des Rohres ca 770 Torr betrug. Beim weiteren Aufheizen bis zur gewünschten Reaktionstemperatur wurde kein Wasserstoff durch Reaktions- und Meßrohr geleitet. Erst nachdem sich eine konstante Reaktionstemperatur eingestellt hatte, durfte Wasserstoff durch Reaktions- und Meßrohr strömen; die Strömungsgeschwindigkeit wurde konstant gehalten, und die durchgeflossene Gasmenge kontinuierlich mit der Gasuhr gemessen.

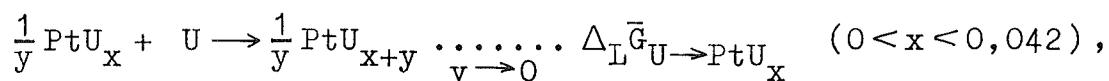
Beim Eintreffen des über das Reaktionsgemisch geströmten Wasserstoffs an der Meßzelle (das Meßrohr war zu Beginn des Versuches mit Helium gespült worden) stieg der Sauerstoffpartialdruck sehr steil an, um dann langsam wieder abzusinken, bis er dann für längere Zeit konstant blieb. Schließlich fiel der Sauerstoffpartialdruck erneut und näherte sich langsam einem Wert, der deutlich über dem zu erwartenden Endwert lag. Eine Untersuchung des Tiegels zeigte, daß es zu einer gekoppelten Reduktion des eingesetzten Platins mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Tiegels gekommen war. Durch Verwendung von Tiegeln aus Nickel ließen sich solche unerwünschten Nebenreaktionen vermeiden. Der Sauerstoffpartialdruck sank dann am Ende der gekoppelten Reduktion nahezu auf den erwarteten Endwert ab.

Durch die Legierungsbildung wird der Sauerstoffpartialdruck des  $\text{UO}_2$  so erhöht, daß eine Reduktion des  $\text{UO}_2$  mit gereinigtem Wasserstoff möglich wird.

Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks bei dieser gekoppelten Reduktion (Reaktionstemperatur  $1200^\circ\text{C}$ ) ist aus Abbildung 16 (erster Teil) zu ersehen; angegeben ist der auf die Reaktionstemperatur umgerechnete Sauerstoffpartialdruck.

Ein Vergleich des Verlaufs des Sauerstoffpartialdrucks mit dem Uran-Platin-Phasendiagramm zeigt, daß der langsame Abfall des Sauerstoffpartialdrucks das Platin-Einphasengebiet ( $\delta\text{-Pt}$ ), der konstante Sauerstoffpartialdruck das  $\delta\text{-Pt} - \text{Pt}_5\text{U}$ -Zweiphasengebiet anzeigt.

Der Sauerstoffpartialdruck entspricht im ersten Fall der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PtU}_x$ , d.h. der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion:



im zweiten Fall der molaren freien Lösungsenthalpie der

Auflösung von Uran in  $\delta$ -Pt ( $\text{PtU}_{0,042}$ ), d.h. der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion:

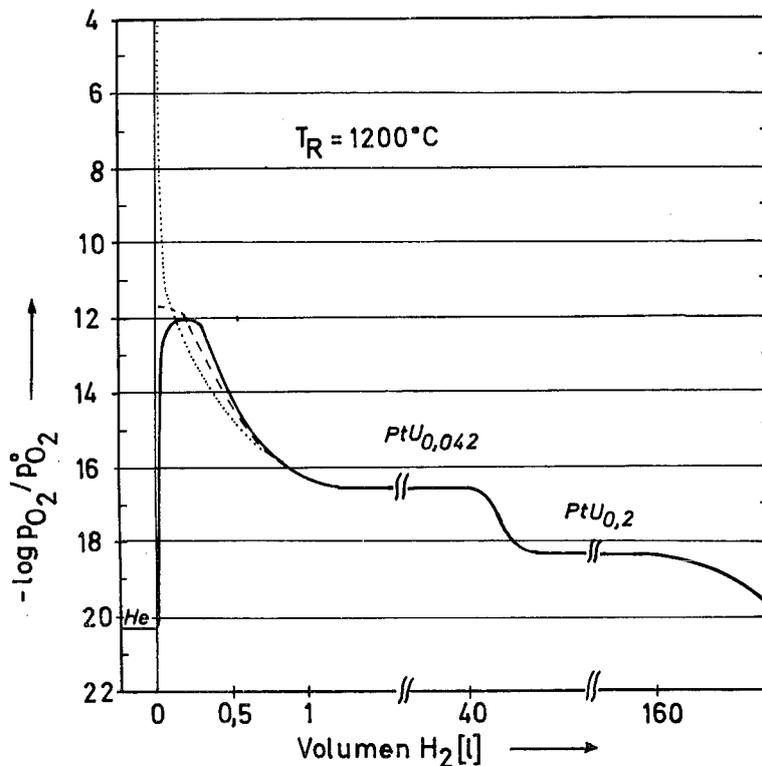
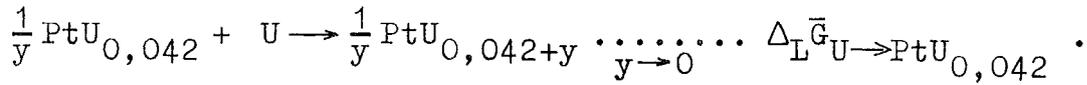


Abbildung 16: Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks bei einer gekoppelten Reduktion in Abhängigkeit vom Volumen des durchgeströmten Wasserstoffs  
 (—) 1. Meßmethode, (---) 2. Meßmethode,  
 (.....) 3. Meßmethode

Der Sauerstoffpartialdruckverlauf bei der Darstellung von  $\text{Pt}_3\text{U}$  ist bei der ersten Phase identisch mit dem bei der Darstellung von  $\text{Pt}_5\text{U}$ . Nachdem die Reduktion zu  $\text{Pt}_5\text{U}$  beendet ist, fällt der Sauerstoffpartialdruck ab, um dann wieder über lange Zeit konstant zu bleiben, ehe er erneut langsam

abfällt auf einen Wert, der knapp über dem Endwert liegt. Die zweite Phase der gekoppelten Reduktion, in der der Sauerstoffpartialdruck konstant ist, ist dem  $Pt_5U - Pt_3U$ -Zweiphasengebiet zuzuordnen. Der Sauerstoffpartialdruck entspricht hier der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_{0,2}$ , d.h. der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion:

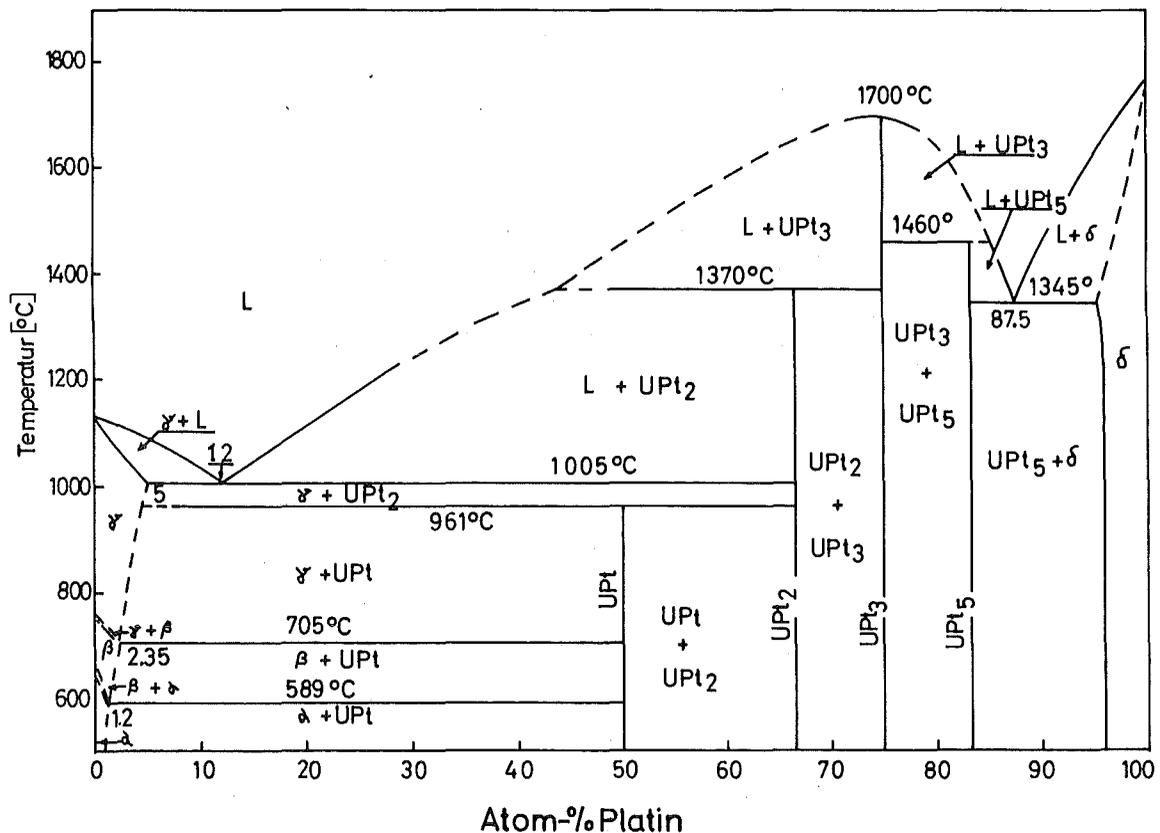
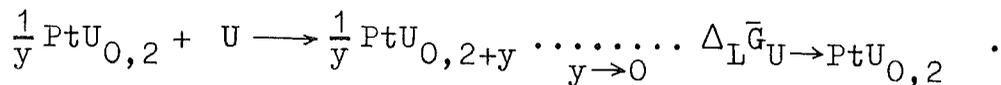


Abbildung 17: Phasendiagramm des Systems Uran - Platin (nach Park et al. (41))

Der langsame Abfall des Sauerstoffpartialdrucks vom  $\delta$ -Pt- $Pt_5U$ - zum  $Pt_5U - Pt_3U$ -Zweiphasengebiet könnte auf eine Phasenbreite von  $Pt_5U$  hindeuten. Diese Annahme erwies

sich jedoch als falsch.

So konnte bei Goniometeraufnahmen von Proben, deren Reduktion abgebrochen wurde, als der Sauerstoffpartialdruck gerade zu fallen begann bzw. sich gerade wieder ein konstanter Druck eingestellt hatte, keine Änderung der Gitterkonstante von  $Pt_5U$  festgestellt werden. Es mußte sich also offensichtlich um kinetische Hemmungen handeln, die sich gegen Ende der ersten Stufe der gekoppelten Reduktion stärker bemerkbar machten. Durch eine intensive Durchmischung der beiden Reaktionspartner und einen Überschuß an  $UO_2$  ließ sich ein wesentlich steilerer Abfall des Sauerstoffpartialdrucks erzielen.

Der langsame Abfall des Sauerstoffpartialdrucks im Anschluß an das  $Pt_5U - Pt_3U$ -Zweiphasengebiet ist ebenfalls nicht auf eine Phasenbreite von  $Pt_3U$  zurückzuführen.

Es ist leicht einzusehen, daß die einzelnen Reaktionsstufen immer "verwaschener" werden: Einerseits nehmen die kinetischen Hemmungen immer mehr gegen Ende der gekoppelten Reduktion zu, da die Reduktion stufenweise erfolgt und dabei eine immer weitergehende Entmischung der einzelnen Komponenten erfolgt; andererseits nimmt die Menge  $O_2$ , die pro Liter  $H_2$  abtransportiert werden kann, gegen Ende der Reduktion immer mehr ab.

Deshalb ist eine Phasenbreite bei Legierungsphasen, die zu Beginn der gekoppelten Reduktion gebildet werden und die durch eine große (Betrag!) molare freie Lösungsenthalpie gekennzeichnet sind, zuverlässig aus EMK-Messungen zu ersehen. Dagegen ist eine Phasenbreite bei einer Legierungsphase, die gegen Ende der gekoppelten Reduktion gebildet wird und die durch eine kleine (Betrag!) molare freie Lösungsenthalpie gekennzeichnet ist, nur schlecht mit dieser Meßmethode auszumachen, zumal wenn sie noch sehr klein ist.

Bei der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\delta$ -Pt tauchte eine weitere Schwierigkeit auf. Durch die sehr große (Betrag!) molare freie Lö-

sungsenthalpie steigt der Sauerstoffpartialdruck so stark an, daß nicht mehr gewährleistet werden kann, daß sich die Zusammensetzung des eingesetzten  $UO_{2,0}$  nicht ändert. Weiter mußte berücksichtigt werden, daß der zugehörige Wasserdampfpartialdruck so hoch lag, daß an den kälteren Stellen des Reaktions- bzw. Meßrohres eine Kondensation eintreten kann, zumal wenn große Mengen (ca 3g) reduziert werden.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde bei der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\delta$ -Pt der Tiegel mit dem Reaktionsgemisch je nach Reaktionstemperatur mehr oder weniger weit von der Meßzelle entfernt im Meßrohr untergebracht. Dabei wurde der Abstand Tiegel - Meßzelle so gewählt, daß die Meßtemperatur weiterhin ca 800°C betrug. Bei diesen Messungen wurde die Meßkette eingesetzt, die mit Platinspanndrähten und Platinelektrode ausgestattet war; zwischen Platinelektrode und Festelektrolyt wurde ein Iridiumblech gelegt. Die mit dieser Anordnung gemessenen Sauerstoffpartialdrücke lagen zu Beginn der gekoppelten Reduktion deutlich über denen, die mit der Anordnung bestimmt wurden, bei der Reaktions- und Meßzone sich in zwei, räumlich voneinander getrennten Rohren befanden. Der so bestimmte Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks wurde gestrichelt gezeichnet (siehe Abbildung 16). Im weiteren Verlauf der gekoppelten Reduktion stimmten die mit den beiden unterschiedlichen Anordnungen bestimmten Sauerstoffpartialdrücke miteinander überein.

Der kleine Absatz im Sauerstoffpartialdruckverlauf zu Beginn der gekoppelten Reduktion deutet an, daß auch mit dieser Meßmethode der Beginn der gekoppelten Reduktion nicht zuverlässig gemessen wurde; der Sauerstoffpartialdruck, der dem Anfang der gekoppelten Reduktion zuzuordnen ist, muß bedeutend höher liegen.

Um die Temperaturabhängigkeit der molaren freien Lösungs-

enthalpien zu bestimmen, wurden gekoppelte Reduktionen bei 800°C, 900°C .... 1300°C durchgeführt. Dabei wurde aus den oben genannten Gründen die Reaktion zu  $\text{PtU}_{0,042}$  im Meßrohr durchgeführt; die eingesetzte Menge ( $\text{Pt} + \text{UO}_2$ ) betrug nahezu das Dreifache (ca 4,5g) dessen, was zur Bestimmung der anderen molaren freien Lösungsenthalpien eingesetzt wurde. Um die Meßgenauigkeit weiter zu verbessern, wurde die Strömungsgeschwindigkeit in dieser Reaktionsphase auf 1/2 l/h herabgesetzt; sie betrug sonst 1 l/h. Aus der auf Normalbedingungen umgerechneten EMK  $E^\circ$  und dem Volumen der durchgeflossenen Menge Wasserstoff wurden nach Gleichung (60) und (61) (das Integral war nicht geschlossen lösbar, da  $E(V)$  nicht linear von  $V$  abhing) die aus dem Reaktionsrohr abtransportierten Mole  $\text{O}_2$ , d.h. die jeweils vorliegende Zusammensetzung der Verbindung  $\text{PtU}_x$  berechnet. Die EMK-Messungen ergaben in Übereinstimmung mit den Bestimmungen von Park et al. (41), daß sich 4,1 Atom-% Uran in Platin lösen, ohne daß eine neue Phase auftritt. Eine Abhängigkeit der Phasenbreite von  $\delta$ -Pt von der Temperatur (800 - 1300°C) war nicht festzustellen.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 18, 19 und 20 dargestellt.

Die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{Pt}_5\text{U}$  konnte erst ab einer Reaktionstemperatur von 900°C einwandfrei bestimmt werden. Da über 1300°C in zunehmendem Maße unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, wurde die Reaktionstemperatur nicht über 1300°C erhöht.

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden mit dem Ziel,  $\text{Pt}_2\text{U}$  durch gekoppelte Reduktion darzustellen. Eine vollständige Reduktion eines entsprechenden ( $\text{Pt} + \text{UO}_2$ )-Gemisches zu  $\text{Pt}_2\text{U}$  ist trotz Steigerung der Reaktionstemperatur auf 1400°C, Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf 4 l/h und Verlängerung der Reaktionszeit auf über 6 Tage nie gelungen.

An Hand von Goniometeraufnahmen des Reaktionsgutes konnte

nicht einwandfrei nachgewiesen bzw. widerlegt werden, daß die gekoppelte Reduktion eines  $(\text{UO}_2 + \text{Pt}_3\text{U})$ -Gemisches zu  $\text{Pt}_2\text{U}$  in einem Sinterkorundrohr mit gereinigtem Wasserstoff möglich ist.

So wurde versucht, mit Hilfe der elektrochemischen Meßmethode nachzuweisen, daß die gekoppelte Reduktion des entsprechenden Reaktionsgemisches zu  $\text{Pt}_2\text{U}$  in Gang kommt; ein nennenswerter Umsatz von  $(\text{UO}_2 + \text{Pt}_3\text{U})$  zu  $\text{Pt}_2\text{U}$  konnte von vornherein nach den bisherigen Versuchen ausgeschlossen werden.

Bei diesem Versuch wurde ca 1g  $\text{Pt}_3\text{U}$  mit einem großen Überschuß  $\text{UO}_2$  sorgfältig verrieben. Um Nebenreaktionen auszuschließen, wurde der Boden des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels mit einer Schicht  $\text{UO}_2$  bedeckt.

Die Reaktionstemperatur betrug zu Anfang  $1200^\circ\text{C}$ , dann  $1300^\circ\text{C}$  und wurde gegen Ende der Messung auf  $1400^\circ\text{C}$  gesteigert. Der Sauerstoffpartialdruck fiel sehr rasch auf einen Wert, der nur wenig über dem Endwert lag, aber doch höher lag als der Sauerstoffpartialdruck, der gegen Ende der gekoppelten Reduktion zur Darstellung des eingesetzten  $\text{Pt}_3\text{U}$  erreicht wurde. Bei Anhebung der Reaktionstemperatur auf  $1300^\circ\text{C}$  bzw.  $1400^\circ\text{C}$  stieg der Sauerstoffpartialdruck, lag aber auch bei diesen Temperaturen nur wenig über dem Endwert. Der Sauerstoffpartialdruck blieb bei allen drei Reaktionstemperaturen auch über lange Reduktionszeiten hinweg (bis zu 4 Tagen) sehr gut konstant. Dies deutet darauf hin, daß der so bestimmte Sauerstoffpartialdruck der im Reaktionsrohr ablaufenden gekoppelten Reduktion zugeordnet werden darf.

Um die Grenzen des Einsatzes von gekoppelten Reduktionen zur Darstellung von Legierungsphasen und der darauf basierenden Meßmethode besser abschätzen zu können, wurde versucht,  $\text{Ni}_5\text{U}$  durch gekoppelte Reduktion darzustellen und den entsprechenden Sauerstoffpartialdruck zu messen. Auch in diesem Fall konnte röntgenographisch nicht nach-

gewiesen werden, daß eine gekoppelte Reduktion des  $(\text{Ni} + \text{UO}_2)$ -Gemisches zu  $\text{Ni}_5\text{U}$  möglich ist, selbst wenn die Reaktionstemperatur auf  $1350^\circ\text{C}$  gesteigert wird.

Messungen der entsprechenden Sauerstoffpartialdrücke ergaben, daß eine gekoppelte Reduktion des  $(\text{Ni} + \text{UO}_2)$ -Gemisches bei Reaktionstemperaturen von  $1100 - 1350^\circ\text{C}$  mit Sicherheit nicht möglich ist. Der Sauerstoffpartialdruck sank schon nach kurzer Zeit auf den Endwert ab; die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in Nickel ist also (absolut) zu klein, um eine Reduktion des  $\text{UO}_2$  mit gereinigtem Wasserstoff zu ermöglichen.

Um die mit der neuen Meßmethode ermittelten Werte zu überprüfen, wurden Kontrollmessungen mit einer galvanischen Festkörperkette herkömmlicher Bauart durchgeführt. Dabei wurde das zu untersuchende  $(\text{Pt} + \text{UO}_2)$ -Gemisch zu einer Tablette ( $\varnothing 10 \text{ mm}$ , Dicke  $1-2 \text{ mm}$ ) verpreßt, die zwischen Platin- bzw. Molybdänplatte und Festelektrolyt (vgl. Abbildung 6) der Meßkette geklemmt wurde.

Die Platin- bzw. Molybdänplatte war für die folgenden Versuche mit zahlreichen Bohrungen ( $\varnothing 1 \text{ mm}$ ) versehen, damit bei der gekoppelten Reduktion der Wasserstoff die Tablette besser umspülen konnte.

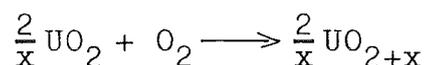
Bei der Herstellung der Tablette wurde nicht Platinmohr, sondern feines Platinpulver verwendet, um den Sauerstoff- und Wassergehalt der Tablette so klein wie möglich zu halten.

Die Festkörperkette wurde unter Vakuum ( $10^{-3} \text{ Torr}$ ) auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt, nach drei Stunden dann im Heliumstrom langsam weiter hochgeheizt. Schon bei ca  $450^\circ\text{C}$  war der Innenwiderstand der Zelle soweit abgesunken, daß eine EMK-Messung möglich war. Die Messung bei  $450^\circ\text{C}$  ergab einen sehr hohen Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-8} \text{ atm}$ ), der bei Erhöhung der Temperatur noch bis auf  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-7} \text{ atm}$  anstieg, um dann aber bei ca  $580^\circ\text{C}$  rasch auf  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-14} \text{ atm}$  abzu-

fallen. Bei Erniedrigung der Temperatur unter 550°C stieg der Sauerstoffpartialdruck ebenso rasch wieder an, bis ein Wert von  $p_{O_2} \approx 10^{-7}$  atm erreicht war.

Auch nach mehrmaligem Erhöhen der Temperatur auf ca 600°C und anschließendem Abkühlen auf ca 500°C konnte dieses eigenartige Verhalten des Sauerstoffpartialdrucks beobachtet werden. Versuche mit anderen Tabletten ergaben die gleichen Werte.

Daraus kann gefolgert werden, daß wie vermutet (vgl.S.68) die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  zu Beginn der gekoppelten Reduktion (absolut) größer ist, als die bisherigen Messungen ergeben hatten. Bei Temperaturen unter 550°C reagierte das überschüssige  $UO_2$  offensichtlich nicht oder nur sehr wenig mit dem Sauerstoff bzw. Sauerstoffionen, die beim Lösungsvorgang des Urans im  $PtU_x$  frei werden. Bei Temperaturen über 580°C aber setzte die Reaktion



ein und ließ den Sauerstoffpartialdruck absinken. Die Zusammensetzung des Reaktionspartners und Hilfselektrolyten bleibt also nicht konstant.

Deshalb wurde in einem weiteren Versuch  $U_3O_8$  bei 500°C solange reduziert, bis ein Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} \approx 10^{-7}$  atm erreicht war. Dieses so dargestellte Uranoxid wurde in einer Inertgasbox mit sorgfältig getrocknetem Platinpulver verrieben und zur Tablette verpreßt. Messungen mit dieser Tablette ergaben bei Beibehaltung der sonstigen Versuchsbedingungen bei 500°C einen Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} \approx 10^{-6}$  atm; bei Erhöhung der Temperatur über 600°C wurde kein Absinken, sondern ein weiteres Ansteigen des Sauerstoffpartialdruck beobachtet. Bei einer Temperatur von 1000°C wurde ein Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} \approx 10^{-3}$  atm gemessen.

Die zugehörige molare freie Lösungsenthalpie muß bei dieser Kette nach der Gleichung:

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_x} = \Delta_B \bar{G}_{UO_{2+x'}} - y \cdot (2 \Delta_B \bar{G}_{FeO} + 4 FE) \quad (88)$$

berechnet werden. Dabei ergibt sich  $y$  aus der Umrechnung der Zusammensetzung der Verbindung  $UO_{2+x'}$  (bezogen auf 1 Mol U) in  $U_y O_2$  (bezogen auf 1 Mol  $O_2$ ):

$$y = \frac{2}{2+x'}$$

$\Delta_B \bar{G}_{UO_{2+x'}}$  kann aus  $\Delta_B \bar{G}_{UO_{2,0}}$  und dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Sauerstoff in  $UO_{2,0}$  in Abhängigkeit von  $x'$  berechnet werden.

$$\Delta_B \bar{G}_{UO_{2+x'}} = \Delta_B \bar{G}_{UO_{2,0}} + \frac{1}{2} \int_{2,0}^{x'} \Delta_L \bar{G}_{O_2 \rightarrow UO_{2+x'}}(x') dx'$$

Die Berechnung dieses Integrals findet sich bei K.Kiukkola (38).

Es ist also auch möglich, Verbindungen, deren Zusammensetzung bei der Zellreaktion geändert werden, als Hilfselektrolyten einzusetzen. An Hand des Verlaufs des Sauerstoffpartialdrucks muß dann die jeweilige Zusammensetzung des Hilfselektrolyten bestimmt werden.

Voraussetzung für zuverlässige Messungen ist aber, daß sich alle Reaktionspartner in der Meßelektrode im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Bei EMK-Messungen in Einphasengebieten dürfen aber keine Hilfselektrolyten eingesetzt werden, deren Zusammensetzung sich wesentlich ändert, da ja dann auch die Zusammensetzung der untersuchten Verbindung geändert wird.

Aus diesem Grund erlauben die obigen Messungen nur eine bessere Abschätzung der molaren freien Lösungsenthalpie

der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  zu Beginn der gekoppelten Reduktion. Der auf diese Messungen gestützte vermutliche Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks wurde ebenfalls in Abbildung 16 (punktierte Linie) eingezeichnet. Der vermutliche Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie (Abbildung 18) wurde gestrichelt eingezeichnet.

Versuche, die  $(Pt + UO_2)$ -Tablette während der EMK-Messung mit gereinigtem Wasserstoff zu reduzieren, und aus der EMK E und dem Volumen der durchgeflossenen Menge Wasserstoff die jeweils vorliegende Zusammensetzung der Tablette zu berechnen, schlugen fehl. Offensichtlich wurde die Tablette nicht gleichmäßig, sondern bevorzugt in den äußeren Schichten reduziert. Im Platin-Einphasengebiet stieg der Sauerstoffpartialdruck nach dem Abschalten des Wasserstoffstromes stets deutlich wieder an, bevor sich nach etwa 2 - 3 Stunden ein nahezu konstanter Wert einstellte. Auch bei einer Temperatur von  $1000^\circ C$  konnte keine gleichmäßige Reduktion der gesamten Tablette erzielt werden.

Nach etwa 8 - 9 Stunden Reduktionszeit bei  $900^\circ C$  stellte sich eine konstante EMK E ein, die sich auch beim Abschalten des Wasserstoffstromes nicht änderte. Es lag jetzt das  $\delta$ -Pt -  $Pt_5U$  - Zweiphasengebiet vor. Die Meßtemperatur wurde schrittweise um  $50^\circ C$  von  $1050^\circ C$  bis auf  $700^\circ C$  erniedrigt, dann wieder schrittweise um  $50^\circ C$  auf  $1050^\circ C$  erhöht. Unterhalb von  $700^\circ C$  machten sich Störungen von "außen" (Sauerstoffpartialdruck des die Meßzelle umspülenden Gases) immer stärker bemerkbar; deshalb wurde auf Meßwerte unterhalb  $700^\circ C$  verzichtet. Die bei den höheren Temperaturen bestimmten Werte stimmten gut mit den Werten überein, die nach der neuen Meßmethode bestimmt wurden. Nach weiterer Reduktion wurde, nachdem sich wieder eine konstante EMK E eingestellt hatte, die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $Pt_5U$  im Temperaturintervall  $750 - 1050^\circ C$  ermittelt. Auch hier ergab sich

eine gute Übereinstimmung mit den zuvor gemessenen Werten.

5.1.1. Die thermodynamischen Größen der verschiedenen Phasengebiete im System Uran - Platin

I.  $0 < x < 0,042$

Die molaren freien Lösungsenthalpien der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  sind im Bereich  $0,01 < x < 0,035$  in guter Näherung linear von der Zusammensetzung  $x$  abhängig.

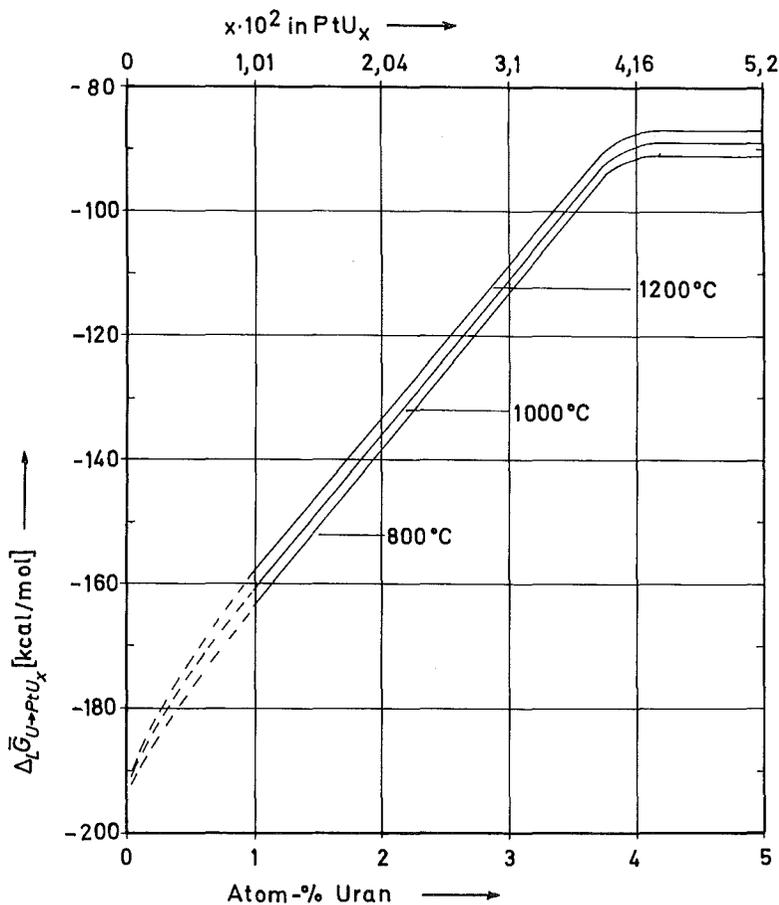


Abbildung 18: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta \bar{G}_{L U \rightarrow PtU_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Für den Bereich  $0 < x < 0,01$  können aus den oben genannten Gründen keine genaueren Angaben gemacht werden. Sicher läßt sich nur sagen, daß das chemische Potential des Urans im  $PtU_x$  und damit auch die molare freie Lösungsenthalpie für  $x \rightarrow 0$  gegen  $-\infty$  geht.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpie konnte mit hinreichender Genauigkeit nur im linearen Bereich bestimmt werden. Hier war die molare freie Lösungsentropie  $\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PtU_x}$  bei konstantem  $x$  nahezu von der Temperatur unabhängig:

Daraus folgt für  $\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PtU_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$ :

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PtU_x}(x) / \text{cal} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = 7,2 \cdot 10^2 x - 37,2 \quad (\pm 3,5)$$

oder

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PtU_x}(x) / \text{J} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = 30,14 \cdot 10^2 x - 155,72 \quad (\pm 14,5)$$

(1073 - 1473 K;  $0,01 < x < 0,035$ ) .

Mit

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_x}(x, T) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 33,7 \cdot 10^2 x - 230,9 -$$
$$10^{-3} T / \text{K} \cdot (7,2 \cdot 10^2 x - 37,2) \quad (\pm 4)$$

oder

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_x}(x, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 141,07 \cdot 10^2 x - 966,55 -$$
$$10^{-3} T / \text{K} \cdot (30,14 \cdot 10^2 x - 155,72) \quad (\pm 16,5)$$

(1073 - 1473 K;  $0,01 < x < 0,035$ )

folgt

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow PtU_x}(x) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 33,7 \cdot 10^2 x - 230,9 \quad (\pm 7,5)$$

oder

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow PtU_x}(x) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 141,07 \cdot 10^2 x - 966,55 \quad (\pm 31,4)$$

II.  $0,042 < x < 0,2$

Da hier das  $\delta$ -Pt - Pt<sub>5</sub>U - Zweiphasengebiet vorliegt, ist die molare freie Lösungsenthalpie nicht von der Zusammensetzung  $x$ , sondern nur von der Reaktionstemperatur abhängig.

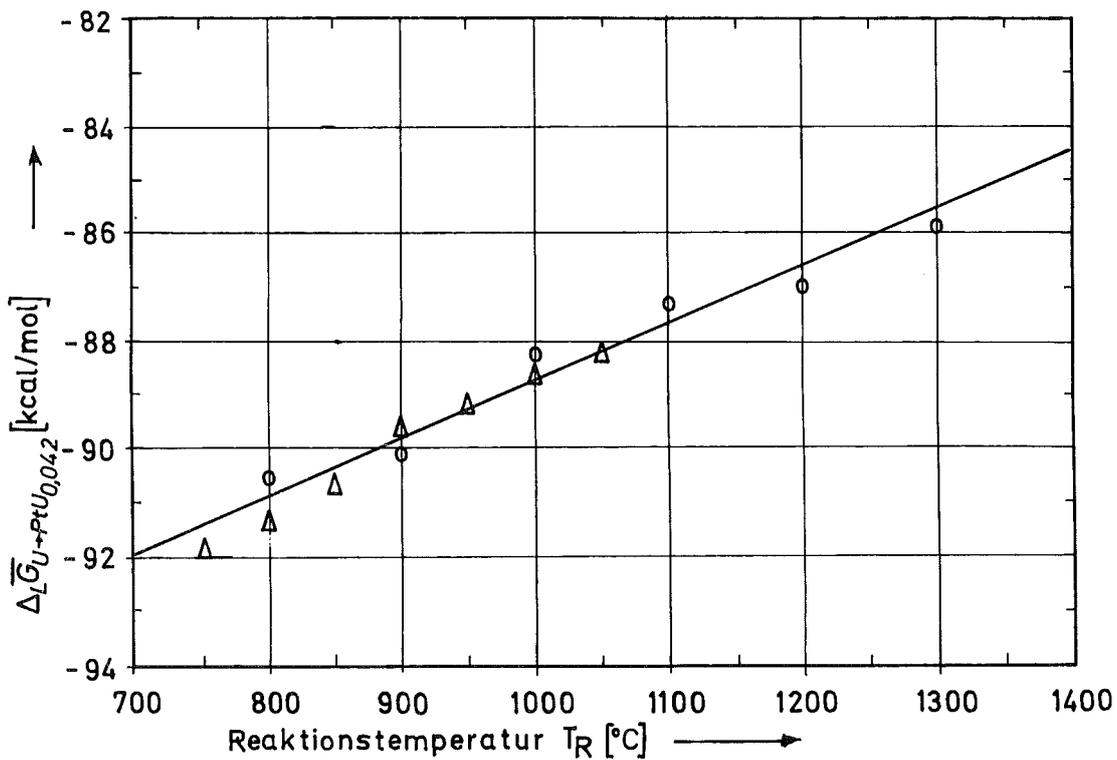


Abbildung 19: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_{L\bar{G}}^{U \rightarrow PtU_{0,042}}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  
(○) neue Meßmethode, (Δ) Kontrollmessung

Für die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in PtU<sub>0,042</sub> ergibt sich:

$$\Delta_{L\bar{G}U \rightarrow PtU_{0,042}}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 102,78 + 11,0\cdot 10^{-3} T/\text{K} (\pm 1)$$

oder

$$\Delta_{L\bar{G}U \rightarrow PtU_{0,042}}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 430,25 + 46,05\cdot 10^{-3} T/\text{K} (\pm 4)$$

(973 - 1673 K).

Daraus folgt:  $\Delta_{L\bar{S}U \rightarrow PtU_{0,042}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 11,0 (\pm 1,5)$

oder

$$\Delta_{L\bar{S}U \rightarrow PtU_{0,042}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 46,05 (\pm 6,5)$$

(973 - 1673 K)

und

$$\Delta_{L\bar{H}U \rightarrow PtU_{0,042}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 102,78 (\pm 5)$$

oder

$$\Delta_{L\bar{H}U \rightarrow PtU_{0,042}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 430,25 (\pm 21)$$

(973 - 1673 K) .

Aus den molaren freien Lösungsenthalpien läßt sich die molare freie Bildungsenthalpie von  $Pt_5U$  bestimmen:

$$\Delta_{B\bar{G}Pt_5U} = 5 \int_0^{0,042} L_{PtU_x}^G(x) dx + \frac{19}{24} \Delta_{L\bar{G}U \rightarrow PtU_{0,042}} .$$

Das Integral konnte nur näherungsweise bestimmt werden. Für die molare freie Bildungsenthalpie von  $Pt_5U$  ergibt sich:

$$\Delta_{B\bar{G}Pt_5U}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 117,15 + 13,2\cdot 10^{-3} T/\text{K} (\pm 3)$$

$$\Delta_{B\bar{G}Pt_5U}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 490,39 + 55,25\cdot 10^{-3} T/\text{K} (\pm 12,5)$$

(973 - 1673 K) .

Daraus folgt:  $\Delta_{B\bar{S}_{Pt_5U}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 13,2 (\pm 2,5)$

$$\Delta_{B\bar{S}_{Pt_5U}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 55,25 (\pm 10,5)$$

(973 - 1673 K)

und

$$\Delta_{B\bar{H}_{Pt_5U}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 117,15 (\pm 5)$$

$$\Delta_{B\bar{H}_{Pt_5U}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 490,39 (\pm 20,5)$$

(973 - 1673 K).

III.  $0,2 < x < 0,33$

Da hier das  $Pt_5U - Pt_3U$  - Zweiphasengebiet vorliegt, ist die molare freie Lösungsenthalpie wieder nur von der Reaktionstemperatur abhängig.

Für die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_{0,2}$  ergibt sich:

$$\Delta_{L\bar{G}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 91,18 + 11,2\cdot 10^{-3} T/K (\pm 1)$$

$$\Delta_{L\bar{G}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 381,7 + 46,9\cdot 10^{-3} T/K (\pm 4)$$

(973 - 1673 K) .

Daraus folgt:  $\Delta_{L\bar{S}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 11,2 (\pm 1,5)$

$$\Delta_{L\bar{S}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 46,9 (\pm 6,5)$$

(973 - 1673 K)

und

$$\Delta_{L\bar{H}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 91,18 (\pm 5)$$

$$\Delta_{L\bar{H}_{U\rightarrow PtU_{0,2}}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 381,7 (\pm 21)$$

(973 - 1673 K) .

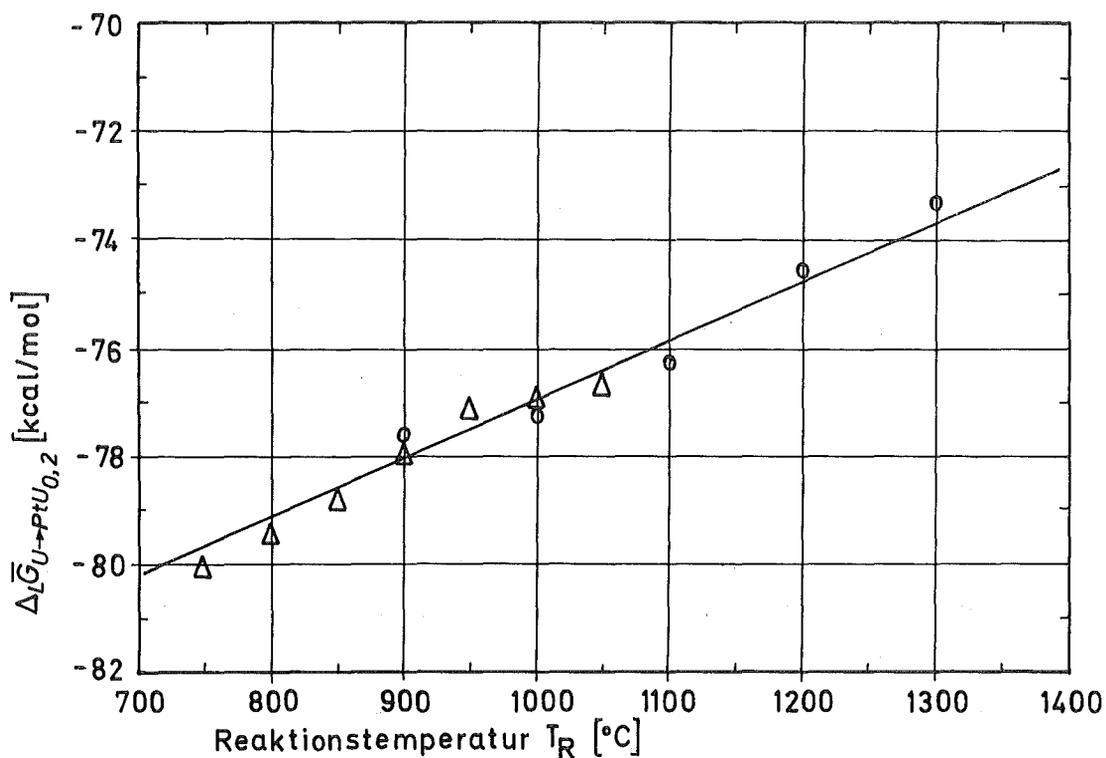


Abbildung 20: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_{0,2}}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  
 (○) neue Meßmethode, (Δ) Kontrollmessung

Die molare freie Bildungsenthalpie von  $Pt_3U$  läßt sich aus der Gleichung

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_3U} = \frac{3}{5} \Delta_B \bar{G}_{Pt_5U} + \frac{2}{5} \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_{0,2}} \quad \text{berechnen.}$$

Es ergibt sich:

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_3U}(T)/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -106,18 + 12,1 \cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 3)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_3U}(T)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -444,47 + 50,65 \cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 12,5)$$

(973 - 1673 K)

Daraus folgt:  $\Delta_{\text{B}}\bar{S}_{\text{Pt}_3\text{U}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 12,1 (\pm 2,5)$

$$\Delta_{\text{B}}\bar{S}_{\text{Pt}_3\text{U}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 50,65 (\pm 10,5)$$

(973 - 1673 K)

und

$$\Delta_{\text{B}}\bar{H}_{\text{Pt}_3\text{U}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 106,18 (\pm 5)$$

$$\Delta_{\text{B}}\bar{H}_{\text{Pt}_3\text{U}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 444,47 (\pm 20,5)$$

(973 - 1673 K) .

IV.  $0,33 < x < 0,5$

Hier liegt das  $\text{Pt}_3\text{U} - \text{Pt}_2\text{U}$  - Zweiphasengebiet vor; die molare freie Lösungsenthalpie ist wieder nur von der Reaktionstemperatur abhängig.

Unter den oben gemachten Vorbehalten ergibt sich für die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PtU}_{0,33}$ :

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{PtU}_{0,33}}(\text{T})/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 60,66 + 5,7\cdot 10^{-3} \text{T/K} (\pm ?)$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{PtU}_{0,33}}(\text{T})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 253,92 + 21,8\cdot 10^{-3} \text{T/K} (\pm ?)$$

(1473 - 1673 K) .

Daraus folgt:  $\Delta_{\text{L}}\bar{S}_{\text{U}\rightarrow\text{PtU}_{0,33}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 5,7 (\pm ?)$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{S}_{\text{U}\rightarrow\text{PtU}_{0,33}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 21,8 (\pm ?)$$

(1473 - 1673 K)

und

$$\Delta_{\text{L}}\bar{H}_{\text{U}\rightarrow\text{PtU}_{0,33}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 60,66 (\pm ?)$$

$$\Delta_{L\bar{H}}^{\bar{H}}_{U \rightarrow PtU_{0,33}} / J \cdot mol^{-1} = - 253,92 \quad (\pm ?)$$

$$(1473 - 1673 \text{ K}) .$$

Die molare freie Bildungsenthalpie von  $Pt_2U$  läßt sich aus der Gleichung

$$\Delta_{B\bar{G}}^{Pt_2U} = \frac{2}{3} \Delta_{B\bar{G}}^{Pt_3U} + \frac{1}{3} \Delta_{L\bar{G}}^{U \rightarrow PtU_{0,33}} \quad \text{berechnen.}$$

Es ergibt sich:

$$\Delta_{B\bar{G}}^{Pt_2U}(T) / kcal \cdot mol^{-1} = - 91,38 + 10,9 \cdot 10^{-3} T / K \quad (\pm ?)$$

$$\Delta_{B\bar{G}}^{Pt_2U}(T) / kJ \cdot mol^{-1} = - 382,5 + 45,6 \cdot 10^{-3} T / K \quad (\pm ?)$$

$$(1473 - 1673 \text{ K}) .$$

Daraus folgt:  $\Delta_{B\bar{S}}^{Pt_2U} / cal \cdot (grd \cdot mol)^{-1} = - 10,9 \quad (\pm ?)$

$$\Delta_{B\bar{S}}^{Pt_2U} / J \cdot (grd \cdot mol)^{-1} = - 45,6 \quad (\pm ?)$$

$$(1473 - 1673 \text{ K})$$

und  $\Delta_{B\bar{H}}^{Pt_2U} / kcal \cdot mol^{-1} = - 91,38 \quad (\pm ?)$

$$\Delta_{B\bar{H}}^{Pt_2U} / kJ \cdot mol^{-1} = - 382,5 \quad (\pm ?)$$

$$(1473 - 1673 \text{ K}) .$$

Der Verlauf der molaren freien Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen  $Pt_5U$ ,  $Pt_3U$  und  $Pt_2U$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 21 dargestellt.

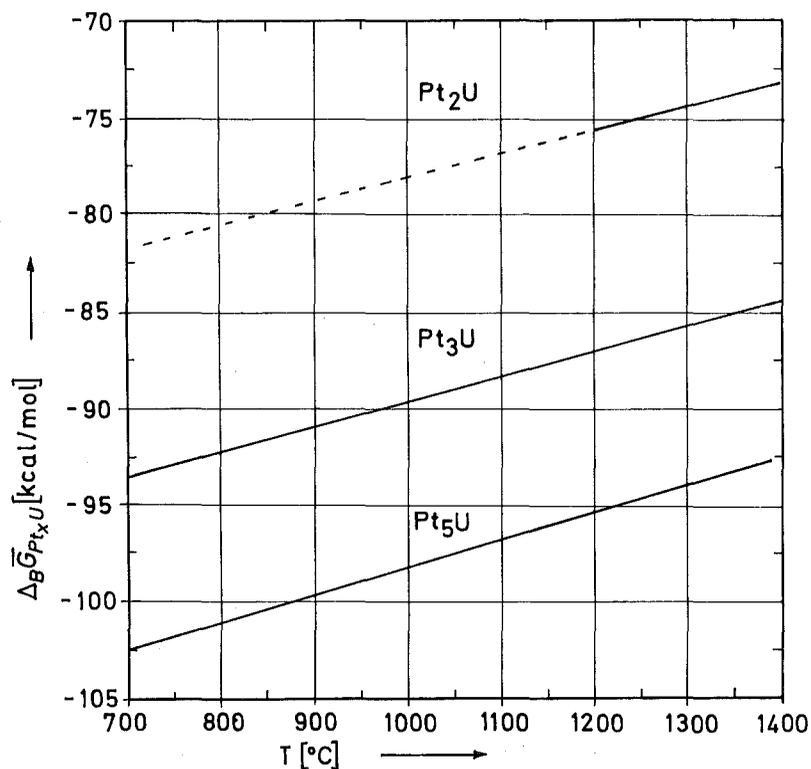


Abbildung 21: Verlauf der molaren freien Bildungsenthalpien  $\Delta_B \bar{G}_{Pt_x U}$  ( $x=5,3,2$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

5.2. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PdU_x$  ( $x > 0$ )

Aus Versuchen zur Darstellung von Palladium-Uran-Phasen durch gekoppelte Reduktion ist bekannt, daß die intermetallischen Phasen  $Pd_5U$  und  $Pd_4U$ , nicht aber  $Pd_3U$  auf diesem Wege darstellbar sind.

Mit Hilfe der neuen Meßmethode wurde der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks während der gekoppelten Reduktion bei verschiedenen Reaktionstemperaturen bestimmt. Neben der

Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie sollten die Messungen noch dazu dienen, den durch die gekoppelte Reduktion erfaßbaren Teil des in Abbildung 22 angegebenen Phasendiagramms zu überprüfen.

Zu diesem Zweck wurden Messungen bei 700°C, 800°C ..... 1200°C durchgeführt.

Die Versuchsdurchführung entsprach weitgehend der bei den Messungen zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_x$ ; allerdings wurden die Messungen zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PdU_x$  durch zahlreiche Schwierigkeiten erschwert bzw. unmöglich gemacht.

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen trat im Verlauf der gekoppelten Reduktion eine weitgehende Entmischung der einzelnen Reaktionspartner ein: nach einer ca 10-stündigen Reaktionszeit bei Reaktionstemperaturen von 700 - 1000°C war das Reaktionsgemisch von einer metallisch glänzenden, duktilen Schicht umgeben, die ein Zerkleinern des Reaktionskuchens sehr erschwerte. Diese Schicht behinderte mehr oder weniger stark den Zutritt des Wasserstoffs zum Innern des Reaktionskuchens bzw. den Austritt des Sauerstoffs oder des bei der Reduktion gebildeten Wassers. Auch durch einen grossen Überschuß  $UO_2$  war eine Entmischung nicht zu verhindern; zwar bildete sich dann keine zusammenhängende Schicht aus, die den ganzen Reaktionskuchen umgab, aber im Innern des Reaktionskuchens erfolgte stets eine Trennung in Oxid und zum Teil recht große "Metallkörner" ( $PdU_x$ ), auch wenn das Ausgangsgemisch ( $Pd + UO_2$ ) sorgfältig homogenisiert worden war.

Proben, bei denen eine derartige Entmischung stattgefunden hatte, konnten selbst bei Reaktionstemperaturen von 1200°C nicht mehr quantitativ reduziert werden.

Nickel und Molybdän schieden als Tiegelmaterialien aus, da beide Metalle so stark mit dem eingesetzten Palladium reagierten, daß nach einer ca 3-tägigen Reaktionszeit der Me-

talltiegel nahezu vollständig zerstört war. So wurden bei diesen Messungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingesetzt; um einen direkten Kontakt des Reaktionsgemisches mit dem Tiegelmaterial zu verhindern, wurde der Boden mit einer ca 2 mm dicken Schicht  $\text{UO}_2$  bedeckt. Aber auch dann waren die Seitenwände des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels bei Reaktionstemperaturen über  $1100^\circ\text{C}$  mit einer metallisch glänzenden Schicht überzogen, obwohl zumindest zu Beginn der Reduktion kein direkter Kontakt der Tiegelwand mit dem Reaktionsgemisch gegeben war.

Das Reaktionsgemisch selber sinterte stets während der Reduktion stark zusammen, auch wenn es, um eine möglichst große Oberfläche zu erreichen, als dünne Schicht in einem großen Tiegel eingesetzt wurde.

Bei Reaktionstemperaturen über  $1250^\circ\text{C}$  deutete das Aussehen des Reaktionskuchens darauf hin, daß das Reaktionsgemisch zumindest teilweise geschmolzen sein mußte. Deshalb wurde die Reaktionstemperatur bei den Messungen nicht über  $1200^\circ\text{C}$  erhöht.

Bei einer Reaktionstemperatur von  $700^\circ\text{C}$  waren keine zuverlässigen Messungen möglich, ob aus thermodynamischen oder kinetischen Gründen konnte nicht sicher entschieden werden. Bei einer Reaktionstemperatur von  $800^\circ\text{C}$  waren zuverlässige Messungen nur zu Beginn der gekoppelten Reduktion möglich; allerdings konnte sicher ein schmales Zweiphasengebiet mit den Grenzzusammensetzungen  $\text{PdU}_{0,15}$  und  $\text{PdU}_{0,18}$  erkannt werden. Dies belegt in Übereinstimmung mit dem angegebenen Phasendiagramm die Existenz einer intermetallischen Phase mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Pd}_{11}\text{U}_2$  bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$ .

Bei Reaktionstemperaturen von 900, 1000, 1100 und  $1200^\circ\text{C}$  konnten dagegen keine Zweiphasengebiete mehr nachgewiesen werden.

Eine einwandfreie Messung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PdU}_x$  ( $0 < x < 0,2$ ) war erst bei einer Reaktionstemperatur von  $1100^\circ\text{C}$  möglich. Der Be-

reich ( $0,2 < x < 0,25$ ) wurde erst bei einer Reaktionstemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  zugänglich.

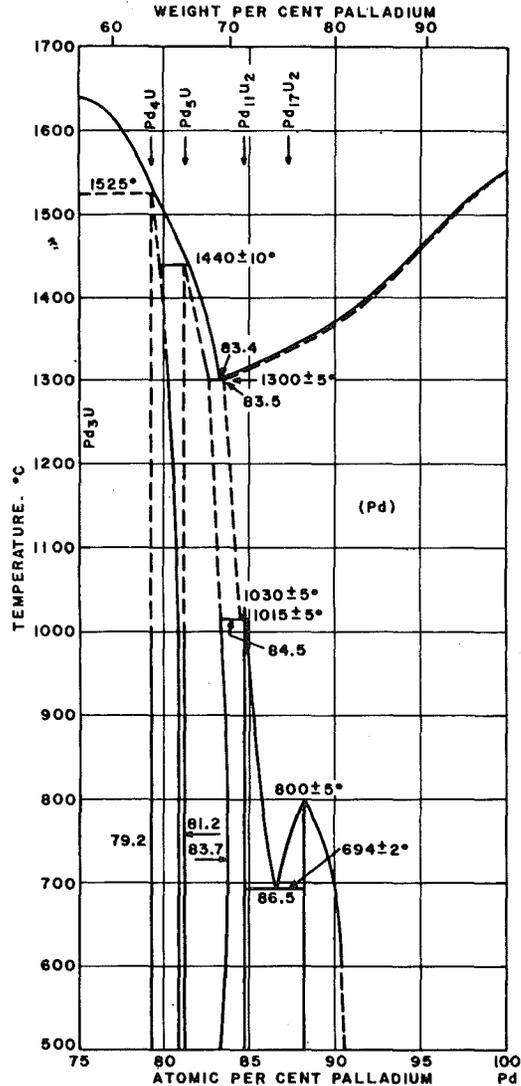


Abbildung 22: Das System Palladium-Uran (nach 42)

Aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PdU}_x$  bei einer Reaktionstemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  konnte nicht auf die Existenz der intermetallischen Phasen  $\text{Pd}_4\text{U}$  und  $\text{Pd}_5\text{U}$  geschlossen werden.

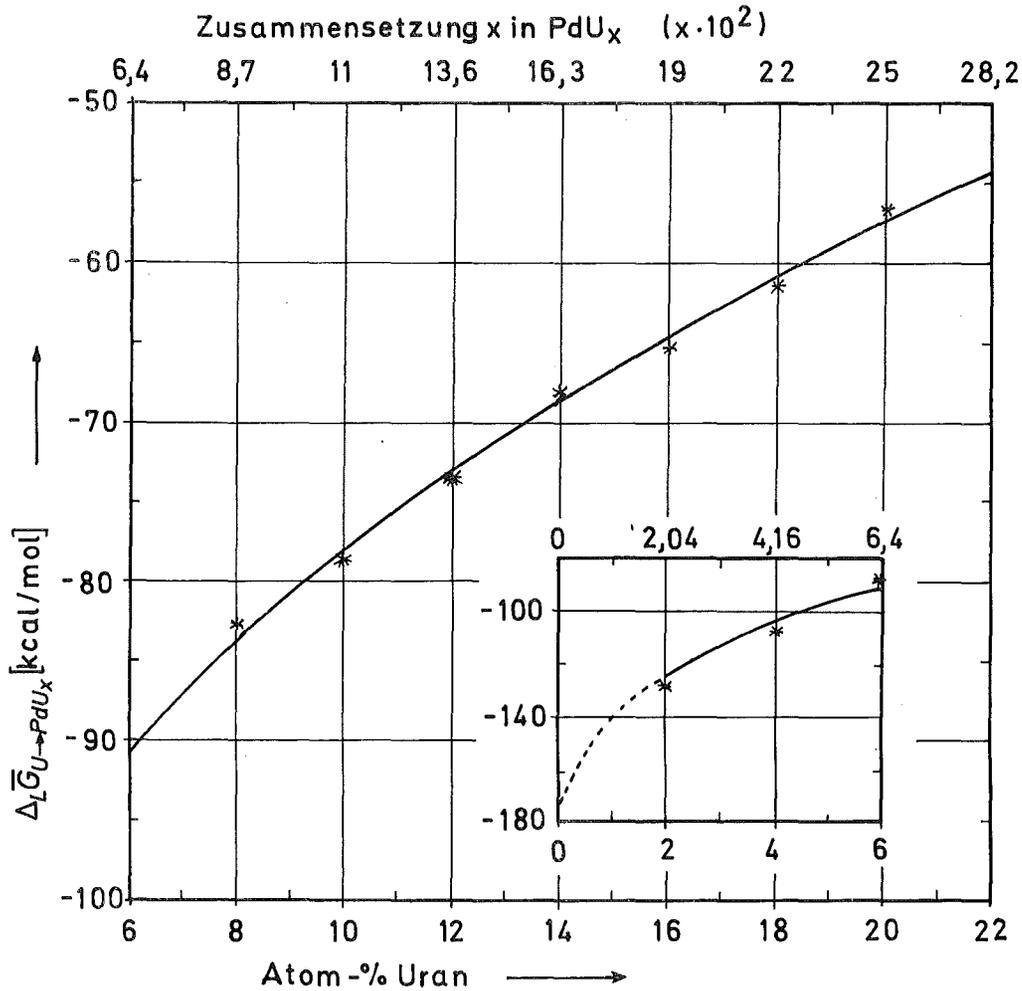


Abbildung 23: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_{L} \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Reaktionstemperatur 1200°C)

Während der gekoppelten Reduktion stellte sich in keinem Bereich eine konstante EMK E ein, d.h. es liegt in dem Bereich, der durch die EMK-Messung erfaßt werden konnte, kein Zweiphasengebiet (bei 1200°C) oder nur eines mit sehr kleiner Breite vor.

In dem Bereich  $x < 0,02$  ergaben sich die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung der molaren freien Lösungs-

enthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x}$  ( $x < 0,02$ ). Auch hier konnte der Verlauf nur näherungsweise  $x$  bestimmt werden.

Der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie im Bereich  $0,2 < x < 0,28$  zeigt, daß eine Darstellung der intermetallischen Phase  $Pd_3U$  durch gekoppelte Reduktion bei  $1200^\circ C$  unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen nicht möglich ist.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpie konnte ebenfalls nur näherungsweise bestimmt werden, da Messungen unter  $1100^\circ C$  nicht im gesamten Bereich  $0 < x < 0,25$  möglich waren.

Messungen der molaren freien Lösungsenthalpie mit Hilfe von galvanischen Festkörperketten, bei denen das  $(Pd + UO_2)$ -Gemisch als Tablette eingesetzt wurde, erbrachten auch keine weitere Klärung. Da sich zwischen Tablette und Wasserstoff kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellte, konnte die jeweils vorliegende Zusammensetzung der Tablette nicht ermittelt werden. Auch bei diesen Messungen stellte sich aber zu keinem Zeitpunkt eine konstante EMK  $E$  ein.

### 5.2.1. Die thermodynamischen Größen im System Uran -Palladium

Der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PdU_x$  bei  $1200^\circ C$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  wird in guter Näherung beschrieben durch die Gleichung:

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x}(x) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -137,61 + 1102,27 x - 6888 x^2 + 16300 x^3 \quad (\pm 3,5)$$

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x}(x) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -576,03 + 4614,1 x - 28833 x^2 + 68231,8 x^3 \quad (\pm 15)$$

$$(0,02 < x < 0,28; 1473 \text{ K})$$

Wegen der vielen störenden Einflüsse konnte die molare Lösungsentropie nur im Bereich  $0,15 < x < 0,2$  ermittelt werden:

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PdU_x} / \text{cal} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = - 22 - 13 x \quad (\pm 3,5)$$

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow PdU_x} / \text{J} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = - 92,1 - 54,4 x \quad (\pm 14,5)$$

$$(1273 - 1473 \text{ K}) .$$

Die molaren freien Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen  $Pd_{11}U_2$ ,  $Pd_5U$  und  $Pd_4U$  mußten nach Gleichung (81) berechnet werden:

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_{11}U_2} = 11 \int_0^{0,18} \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x} dx$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_5U} = 5 \int_0^{0,2} \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x} dx$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_4U} = 4 \int_0^{0,25} \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PdU_x} dx .$$

Die Berechnung ergab:

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_{11}U_2} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = - 189 \quad (\pm 4)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_{11}U_2} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - 791 \quad (\pm 17) \quad (1073 \text{ K})$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_5U} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = - 88,5 \quad (\pm 3)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_5U} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - 370,5 \quad (\pm 12,5) \quad (1473 \text{ K})$$

$$\Delta_B \bar{G}_{Pd_4U} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = - 83,5 \quad (\pm 3) \quad (1473 \text{ K})$$

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Pd}_4\text{U}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - 349,5 \quad (\pm 12,5) \quad (1473 \text{ K})$$

5.3. Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpien der Auflösung von Uran in  $\text{RhU}_x$  bzw.  $\text{IrU}_x$  ( $x > 0$ )

Durch gekoppelte Reduktion konnten bisher nur die beiden intermetallischen Phasen  $\text{Rh}_3\text{U}$  bzw.  $\text{Ir}_3\text{U}$  dargestellt werden. Rhodium- bzw. iridiumreichere Phasen sind unbekannt (siehe Abbildung 24 und 25).

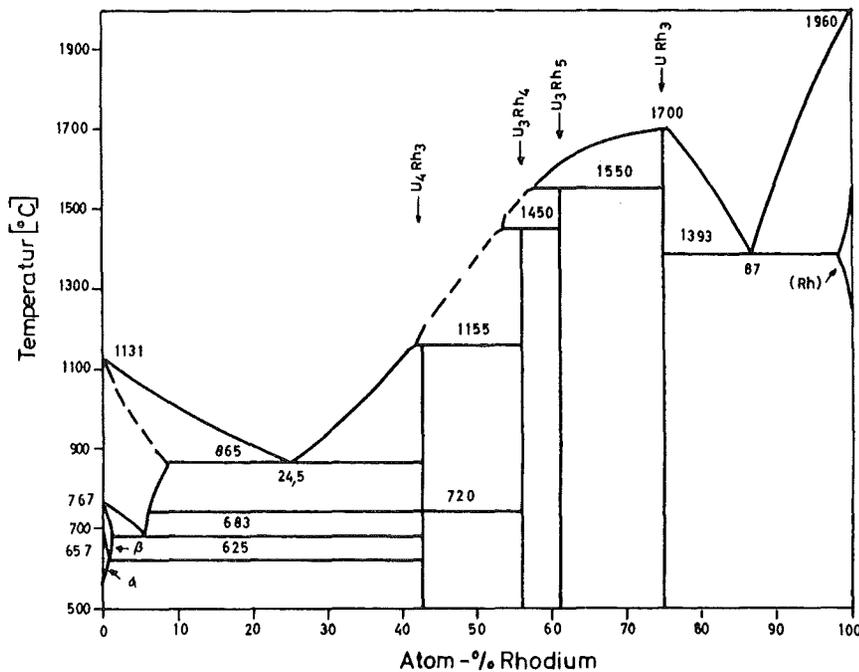


Abbildung 24: Das System Rhodium - Uran (nach 43)

Messungen wurden bei 900°C, 1000°C ....1500°C durchgeführt. Unter 900°C waren keine zuverlässigen Messungen möglich. Bei allen Messungen wurde ein Überschuß an  $\text{UO}_2$  eingesetzt,

um während der gekoppelten Reduktion auftretende kinetische Hemmungen möglichs klein zu halten.

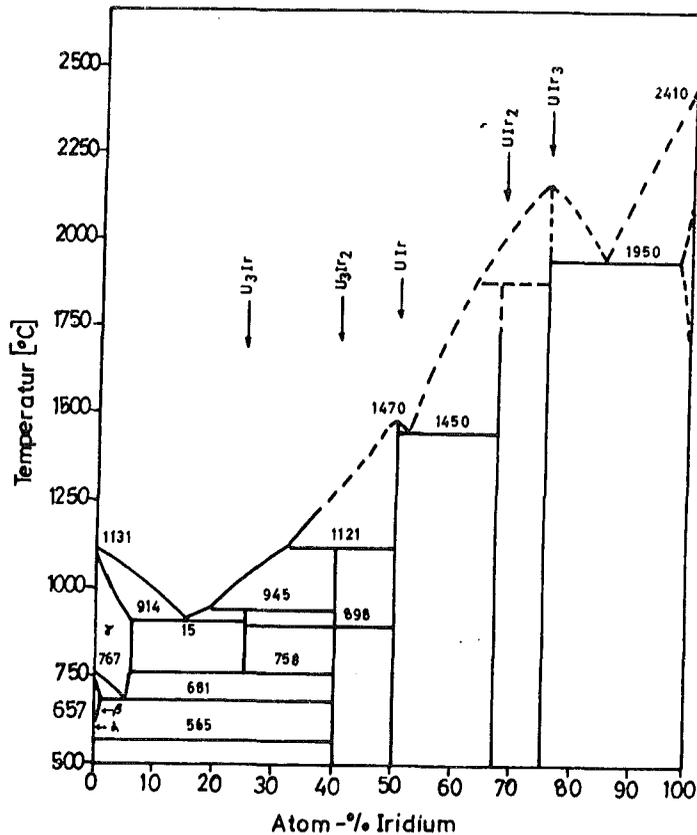


Abbildung 25: Das System Iridium - Uran (nach 44)

Messungen nach der neuen Meßmethode und Kontrollmessungen mit einer galvanischen Festkörperkette, bei der das (Rh + UO<sub>2</sub>)- bzw. (Ir + UO<sub>2</sub>)-Gemisch als Tablette eingesetzt wurde, ergaben übereinstimmend, daß die Uranlöslichkeit von Rhodium (bei 1000°C) ca 1 Atom-%, die von Iridium weniger als 0,8 Atom-% (bei 1000°C) beträgt. Mit steigender Temperatur nimmt die Uranlöslichkeit von Iridium praktisch nicht zu, die von Rhodium steigt auf ca 2,5 Atom-% (bei 1450°C) an.

Auch bei RhU<sub>x</sub> bzw. IrU<sub>x</sub> stieg die molare freie Lösungs-

thalpie bei  $x \rightarrow 0$  (absolut) so stark an, daß sich die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU}$  ( $x < 0,02$ ) ergaben. Hinzu kam noch, daß lange Einstellzeiten (ca 5 Stunden) bzw. kleine Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs ( $1/3$  l/h) erforderlich waren, da trotz eines Überschusses an  $UO_2$  die Legierungsbildung kinetisch stark gehemmt war. Auch die weiteren Messungen bewiesen, daß die Reaktionsträgheit von Rhodium bzw. Iridium - um oxidfreie Phasen  $Rh_3U$  bzw.  $Ir_3U$  zu erhalten, muß die Reaktionstemperatur bei der gekoppelten Reduktion auf über  $1500^\circ C$  gesteigert werden - in erster Linie in der Kinetik und nicht in der Thermodynamik der Legierungsbildung begründet ist.

Im weiteren Verlauf der gekoppelten Reduktion stellte sich in beiden Fällen eine konstante EMK  $E$  ein, d.h. an das schmale  $RhU_x$ - bzw.  $IrU_x$ -Einphasengebiet schließt sich ein Zweiphasengebiet an. Die untere Grenze des Zweiphasengebietes konnte nur näherungsweise bestimmt werden, da bei der gekoppelten Reduktion der Sauerstoffpartialdruck schon abfiel, bevor die Reduktion des  $(RhU_x + UO_2)$ - bzw.  $(IrU_x + UO_2)$ -Gemisches zu  $RhU_{0,33}$  bzw.  $IrU_{0,33}$  abgeschlossen war. Röntgenographische Untersuchungen (1,43,44) haben aber ergeben, daß sowohl  $RhU_{0,33}$  als auch  $IrU_{0,33}$  keine nennenswerte Phasenbreite im Temperaturintervall  $900 - 1500^\circ C$  besitzen, d.h. der Abfall des Sauerstoffpartialdrucks gegen Ende der gekoppelten Reduktion ist kinetischen Hemmungen zuzuschreiben.

Nachdem die Reduktion des  $(RhU_x + UO_2)$ - bzw.  $(IrU_x + UO_2)$ -Gemisches zu  $RhU_{0,33}$  bzw.  $IrU_{0,33}$  abgeschlossen war, fiel der Sauerstoffpartialdruck stets auf den Endwert ab; die Darstellung einer uranreicheren Rhodium- bzw. Iridiumphase durch gekoppelte Reduktion ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich. Auch eine Steigerung der Reaktionstemperatur über  $1500^\circ C$  bringt keine Änderung, da mit steigender Reaktionstemperatur auch der Sauerstoffpartialdruck des Wasserstoffs ansteigt (vgl. Abbildung 11).

5.3.1. Die thermodynamischen Größen in den Systemen  
Rhodium - Uran und Iridium - Uran

Die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{RhU}_x$  bzw.  $\text{IrU}_x$  konnte im Rhodium bzw. Iridium-Einphasengebiet nur näherungsweise bestimmt werden:

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(x)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 152 + 76\cdot 10^6 x^3 \quad (\pm 10)$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(x)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 636 + 318\cdot 10^6 x^3 \quad (\pm 41)$$

$$(0,005 < x < 0,01; 1173 \text{ K})$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(x)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 166 + 11,7\cdot 10^5 x^2 - 46\cdot 10^6 x^3 \quad (\pm 10)$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(x)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 695 + 49\cdot 10^5 x^2 - 192,5\cdot 10^6 x^3 \quad (\pm 41)$$

$$(0,005 < x < 0,02; 1673 \text{ K})$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{IrU}_{0,004}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 137 \quad (\pm 10)$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{IrU}_{0,004}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 573 \quad (\pm 41)$$

$$(1373 - 1673 \text{ K}) \quad .$$

Im anschließenden Zweiphasengebiet ist die molare freie Lösungsenthalpie nur noch von der Reaktionstemperatur abhängig.

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 99,46 + 20\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 3)$$

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U}\rightarrow\text{RhU}_x}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 416 + 83,7\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 12,5)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow RhU_x} / \text{cal} \cdot (\text{grad} \cdot \text{mol})^{-1} = -20 \quad (\pm 2)$$

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow RhU_x} / \text{J} \cdot (\text{grad} \cdot \text{mol})^{-1} = -83,7 \quad (\pm 8,5)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow RhU_x} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -99,46 \quad (\pm 5)$$

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow RhU_x} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -416 \quad (\pm 20)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

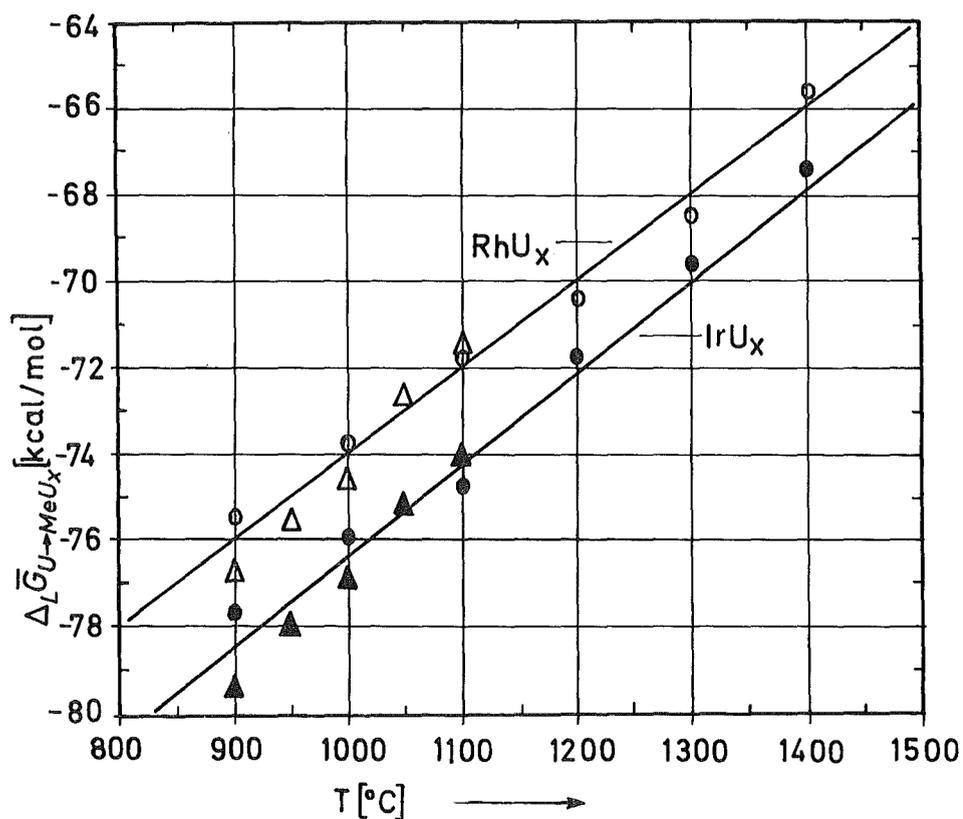


Abbildung 26: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpien  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow RhU_x}$  und  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow IrU_x}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ( $0,02 < x < 0,33$ )  
 (○) neue Meßmethode, (△) Kontrollmessung

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow IrU_x}(T) / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -103,03 + 21 \cdot 10^{-3} T / \text{K} \quad (\pm 3)$$

$$\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow IrU_x}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -431,3 + 87,9 \cdot 10^{-3} T / \text{K} \quad (\pm 12,5)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow IrU_x} / \text{cal} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = -21 \quad (\pm 2)$$

$$\Delta_L \bar{S}_{U \rightarrow IrU_x} / \text{J} \cdot (\text{grd} \cdot \text{mol})^{-1} = -87,9 \quad (\pm 8,5)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow IrU_x} / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -103,03 \quad (\pm 5)$$

$$\Delta_L \bar{H}_{U \rightarrow IrU_x} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -431,3 \quad (\pm 21)$$

$$(0,02 < x < 0,33; 1073 - 1773 \text{ K})$$

Die molaren freien Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen  $\text{Rh}_3\text{U}$  und  $\text{Ir}_3\text{U}$  können mit Hilfe der Gleichungen

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Rh}_3\text{U}} = (1 - 3x) \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{RhU}_{0,02}} + 3 \int_0^x \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{RhU}_x}(x) dx$$

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Ir}_3\text{U}} = (1 - 3x) \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{IrU}_{0,02}} + 3 \int_0^x \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{IrU}_x}(x) dx$$

berechnet werden. Da in beiden Fällen die Einphasengebiete sehr schmal sind, liefern die Integrale nur einen kleinen Beitrag zur molaren freien Bildungsenthalpie. In diesem speziellen Fall gilt:

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Rh}_3\text{U}} \approx \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{RhU}_{0,02}} \quad ,$$

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Ir}_3\text{U}} \approx \Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow \text{IrU}_{0,02}} \quad .$$

Bei Berücksichtigung des Integrals ergibt sich (die Berechnung des Integrals erfolgte näherungsweise):

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Rh}_3\text{U}}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 101,5 + 19\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 3,5)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Rh}_3\text{U}}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 424,9 + 79,5\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 14,5)$$

(1073 - 1773 K),

$$\Delta_B \bar{S}_{\text{Rh}_3\text{U}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 19 \quad (\pm 2)$$

$$\Delta_B \bar{S}_{\text{Rh}_3\text{U}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 79,5 \quad (\pm 8,5)$$

(1073 - 1773 K) ,

$$\Delta_B \bar{H}_{\text{Rh}_3\text{U}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 101,5 \quad (\pm 5)$$

$$\Delta_B \bar{H}_{\text{Rh}_3\text{U}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 424,9 \quad (\pm 21)$$

(1073 - 1773 K) ;

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Ir}_3\text{U}}(T)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 104 + 21\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 3,5)$$

$$\Delta_B \bar{G}_{\text{Ir}_3\text{U}}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 435 + 87,9\cdot 10^{-3} T/\text{K} \quad (\pm 14,5)$$

(1073 - 1773 K) ,

$$\Delta_B \bar{S}_{\text{Ir}_3\text{U}}/\text{cal}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 21 \quad (\pm 2)$$

$$\Delta_B \bar{S}_{\text{Ir}_3\text{U}}/\text{J}\cdot(\text{grd}\cdot\text{mol})^{-1} = - 87,9 \quad (\pm 8,5)$$

(1073 - 1773 K) ,

$$\Delta_B \bar{H}_{\text{Ir}_3\text{U}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = - 104 \quad (\pm 5)$$

$$\Delta_B \bar{H}_{\text{Ir}_3\text{U}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = - 435 \quad (\pm 21)$$

(1073 - 1773 K) .

Bei der Fehlerabschätzung wurden folgende vier Faktoren berücksichtigt:

1. Genauigkeit der elektrochemischen Meßmethode
2. Genauigkeit der Tabellenwerte für die molare freie Bildungsenthalpie von FeO
3. Genauigkeit der Tabellenwerte für die molare freie Bildungsenthalpie von  $UO_2$
4. Genauigkeit bei der Berechnung der Integrale

Der bei den Messungen gemachte Fehler wurde anhand der entsprechenden Diagramme abgeschätzt. Die molare freie Bildungsenthalpie von FeO ist sehr genau mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmt worden; dagegen ist nicht bekannt, als wie zuverlässig die Bestimmung der molaren freien Bildungsenthalpie von  $UO_2$  angesehen werden kann. Deshalb konnte nur eine grobe Fehlerabschätzung vorgenommen werden.

5.4. Untersuchungen zum Einsatz von Fluoridketten zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie

Zur Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PtU}_x$  wurde auch folgende Festkörperkette zweiter Art eingesetzt:



Bei dieser Kette wurde  $\text{CaF}_2$  als Festelektrolyt für Fluorionen eingesetzt; als Hilfelektrolyt diente  $\text{UF}_3$ . Der experimentelle Aufbau ist aus Abbildung 27 ersichtlich.

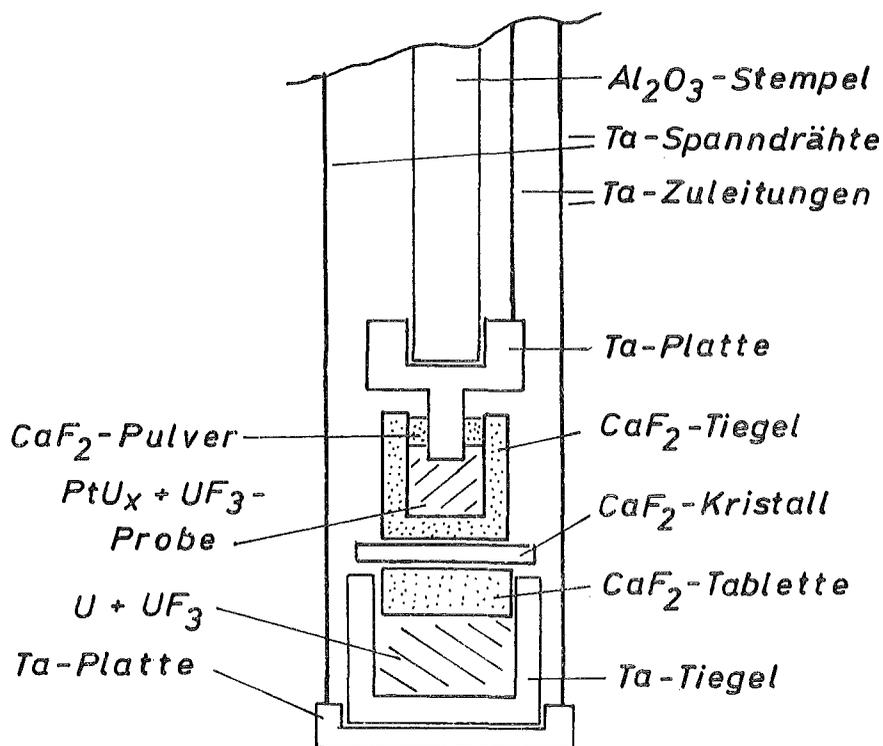


Abbildung 27: Experimenteller Aufbau der Fluoridkette

Fein verteiltes Uranpulver und  $\text{UF}_3$  wurden in einer Inertgasbox etwa im Verhältnis 1:1 miteinander verrieben und in

einen Tiegel aus Tantal gepreßt, der oben mit einer  $\text{CaF}_2$ -Tablette abgedeckt wurde. Das Uranpulver wurde durch thermische Zersetzung von  $\text{UH}_3$  bei  $500^\circ\text{C}$  dargestellt;  $\text{UF}_3$  wurde durch Reduktion von  $\text{UF}_4$  mit gereinigtem Wasserstoff bei ca  $1000^\circ\text{C}$  in einem Nickelrohr dargestellt.

$\text{PtU}_x$  und  $\text{UF}_3$  wurden ebenfalls etwa im Verhältnis 1:1 miteinander verrieben und in einen  $\text{CaF}_2$ -Tiegel eingefüllt. Die Zelle wurde in der Box montiert und in ein Sinterkorundrohr eingesetzt, welches beiderseitig abgeschlossen wurde, um zu verhindern, daß die Zelle beim Einsetzen in den Ofen mit Sauerstoff in Berührung kommt. Um das ca 1 m lange Sinterkorundrohr ein- bzw. ausschleusen zu können, mußte eine zusätzliche ca 1,10 m lange Schleuse an der Box angebracht werden.

Vor dem Aufheizen wurde das Rohr für ca drei Stunden evakuiert (ca  $10^{-3}$  Torr), um die in den Tiegeln befindlichen Gasreste zu entfernen; dann wurde das Rohr mit gereinigtem Helium gespült und langsam auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt.

Es stellte sich sehr rasch eine konstante EMK E ein, die aber deutlich unter dem zu erwartenden Wert lag. Nach etwa zwei Tagen fiel die EMK E langsam ab.

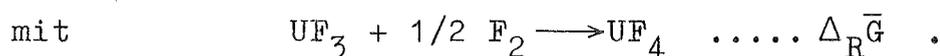
Untersuchungen ergaben, daß es zu einer teilweisen Oxidation des Urans gekommen war; dies erklärt den Abfall der EMK E nach einer Meßzeit von zwei Tagen, es erklärt aber nicht, weshalb stets zu (absolut) kleine molare freie Lösungsenthalpien gemessen wurden.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß  $\text{UF}_3$  bei diesen Messungen nicht als Hilfselektrolyt eingesetzt werden darf. So reagiert Platin mit  $\text{UF}_3$  bei einer Reaktionstemperatur von  $800^\circ\text{C}$  zu  $\text{PtU}_x$  und  $\text{UF}_4$ . Dies konnte durch die Goniometeraufnahme einer  $(\text{Pt} + \text{UF}_3)$ -Probe, die fünf Tage bei  $800^\circ\text{C}$  im Heliumstrom getempert worden war, bewiesen werden.

Ein weiterer Beweis dafür, daß Platin und  $\text{UF}_3$  nicht nebeneinander existenzfähig sind (bei  $800^\circ\text{C}$ ), ist in der Tatsache zu sehen, daß  $\text{Pt}_5\text{U}$  durch gekoppelte Reduktion eines  $(\text{Pt} + \text{UF}_4)$ -Gemisches dargestellt werden kann.

Die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in Platin ist (absolut) so groß, daß der Fluorpartialdruck des  $UF_3$  so erhöht wird, daß der Existenzbereich des  $UF_3$  verlassen wird; es bildet sich  $UF_4$ . Es muß also gelten:

$$|\Delta_{B,UF_3} \bar{G}| \leq 3|\Delta_{R} \bar{G}| + |\Delta_{L,U \rightarrow PtU_x} \bar{G}| \quad (89)$$



Eine Berechnung mit dem in der Literatur (14) angegebenen Wert für die molare freie Bildungsenthalpie von  $UF_3$  ergibt sich, daß die obige Ungleichung erfüllt ist, wenn die molare freie Lösungsenthalpie (absolut) größer ist als etwa 60 kcal/mol (bezogen auf 1 Mol Uran; 973 - 1173 K).

Da  $\Delta_{L,U \rightarrow PtU_x} \bar{G}$  ( $0 < x < 0,2$ ) erwiesenermaßen (absolut) größer ist als 60 kcal/mol, folgt daraus, daß  $UF_3$  bei diesen Bestimmungen nicht als Hilfselektrolyt eingesetzt werden darf. Die Messungen ergaben auch stets Werte von (absolut) etwa 60 kcal/mol unabhängig davon, ob  $PtU_x$ ,  $PdU_x$ ,  $IrU_x$  oder  $RhU_x$  eingesetzt wurde, d.h. es wurde nicht das  $(UF_3 + PtU_x)$ -Gleichgewicht, sondern das  $(UF_3 + UF_4)$ -Gleichgewicht gemessen.

Bei der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in uranreichen intermetallischen Verbindungen könnte  $UF_3$  als Hilfselektrolyt einsetzbar sein, ebenso bei der Bestimmung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in intermetallischen Phasen wie  $RuU_x$ ,  $OsU_x$ ,  $NiU_x$ ,  $CoU_x$  usw., d.h. bei intermetallischen Phasen, die nicht durch gekoppelte Reduktion darstellbar sind. Die bisherigen Untersuchungen reichen noch nicht aus, um hier eindeutige Aussagen machen zu können. Beobachtungen, daß sich  $UF_3$  bei ca 1150°C in Uran und  $UF_4$  zersetzt, zeigen aber, daß auch dann dem Einsatz von  $UF_3$  als Hilfselektrolyt enge Grenzen gesetzt sind.

Bevor diese Fragen nicht eindeutig geklärt sind, sind Messungen zur Bestimmung der molaren freien Bildungsenthalpie von Uran-Edelmetall-Verbindungen mit Hilfe von Fluoridketten mit  $\text{UF}_3$  als Hilfselektrolyt sinnlos (45,46).

Allerdings dürfte der Einsatz von Fluoriden anstelle von Oxiden entscheidende Vorteile bei gekoppelten Reduktionen bringen; zwar ist die molare freie Bildungsenthalpie der Fluoride (absolut) größer als die der entsprechenden Oxide, aber durch die (absolut) große molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{HF}$  wird dieser Nachteil mehr als wettgemacht.

Dies soll an folgendem Beispiel belegt werden:

Die gekoppelte Reduktion eines  $(\text{Pt}_3\text{U} + \text{UO}_2)$ -Gemisches zu  $\text{Pt}_2\text{U}$  gelingt nicht bei  $1000^\circ\text{C}$ . Für diese Reaktion läßt sich folgende Energiebilanz aufstellen:

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U} \rightarrow \text{PtU}_{0,33}} = \Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{UO}_2} - 2\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta G_{\text{O}_2}^*; \quad (90)$$

dabei ist  $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}^*$  der durch den niedrigen Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck des eingesetzten Wasserstoffs erzielte Energiegewinn.

Unter der Annahme, daß bei  $1000^\circ\text{C}$   $\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U} \rightarrow \text{PtU}_{0,33}} \approx -54$  kcal/mol beträgt, ergibt sich:

$$\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}^* \approx -68 \text{ kcal/mol} \quad (\text{bezogen auf 1 Mol } \text{O}_2).$$

Dies entspricht einem Sauerstoffpartialdruck des Wasserstoffs (1 atm) von ca  $10^{-26}$  atm und einem Wasserdampfpartialdruck von ca  $10^{-6}$  atm.

Beim Einsatz von  $\text{UF}_4$  anstelle von  $\text{UO}_2$  ergibt sich:

$$\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{U} \rightarrow \text{PtU}_{0,33}} = \Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{UF}_4} - 4\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{HF}}^\circ - \Delta\bar{G}_{\text{F}_2}^*; \quad (91)$$

dabei ist  $\Delta\bar{G}_{\text{F}_2}^*$  der durch den niedrigen Fluor- und Fluorwasserstoffpartialdruck des eingesetzten Wasserstoffs erzielte Energiegewinn. In diesem Fall ergibt sich:

$$\Delta\bar{G}_{\text{F}_2}^* \approx -44 \text{ kcal/mol} \quad (\text{bezogen auf 1 Mol } \text{F}_2).$$

Dies entspricht einem Fluorpartialdruck von ca  $5 \cdot 10^{-31}$  atm und einem Fluorwasserstoffpartialdruck von ca  $10^{-4}$  atm. Zwar müssen bei einem Umsatz von 1 Mol Uran 4 Mole HF anstelle von nur 2 Molen  $H_2O$  aus dem Reaktionsraum abtransportiert werden, dennoch müßte nach dieser Energiebilanz die gekoppelte Reduktion beim Einsatz von  $UF_4$  auch bei einer Reaktionstemperatur von  $1000^\circ C$  zur Darstellung der intermetallischen Phase  $Pt_2U$  führen. Mit Hilfe einer Fluoridkette für Gasmessungen müßte es möglich sein, den Fluor- bzw. Fluorwasserstoffpartialdruck des Wasserstoffs zu messen, und daraus dann die molare freie Lösungsenthalpie zu bestimmen.

#### 5.5. Näherungsweise Bestimmung weiterer molarer freier Lösungsenthalpien

Die Untersuchungen zur Festlegung der Grenzen des Einsatzes von gekoppelten Reduktionen zur Darstellung intermetallischer Phasen ermöglichen eine gute Abschätzung der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung eines "unedlen" Metalls  $Me^I$  in  $Me^{II}Me_x^I$  ( $Me^{II} = Pt, Pd, Ir, Rh$ ), wenn die entsprechende intermetallische Phase durch gekoppelte Reduktion darstellbar ist.

Um einen nennenswerten Umsatz bei einer gekoppelten Reduktion zu erzielen, muß der Wasserdampfpartialdruck des Wasserstoffs, wenn er das Reaktionsrohr verläßt, ca  $5 \cdot 10^{-4}$  atm betragen; das entspricht je nach Reaktionstemperatur einem Energiegewinn von  $|\Delta \bar{G}'_{O_2}| = 120 - 130$  kcal/mol (bezogen auf 1 Mol  $O_2$ ). Dabei gilt:<sup>2</sup>

$$|\Delta \bar{G}'_{O_2}| = 2 |\Delta_B \bar{G}^\circ_{H_2O}| + |\Delta \bar{G}^*_{O_2}| .$$

Wenn die molare freie Bildungsenthalpie des eingesetzten Oxids bekannt ist, kann die molare freie Lösungsenthalpie abgeschätzt werden:

$$|\Delta_{\text{L}} \bar{G}_{\text{Me}^{\text{I}} \rightarrow \text{Me}^{\text{II}} \text{Me}_x^{\text{I}}}| \geq \frac{z}{2 \cdot y} \left[ \frac{2}{z} |\Delta_{\text{B}} \bar{G}_{\text{Me}_y \text{O}_z}| - |\Delta \bar{G}'_{\text{O}_2}| \right]. \quad (92)$$

Es wurde nahezu für alle intermetallischen Phasen, die von B.Erdmann (1) durch gekoppelte Reduktion dargestellt worden sind, die entsprechende molare freie Lösungsenthalpie bestimmt. Der angegebene Wert (absolut) der molaren freien Lösungsenthalpie stellt etwa die untere Grenze dar, die im Verlauf der gekoppelten Reduktion nicht wesentlich unterschritten werden kann.

Liegen im untersuchten Teil des Phasendiagramms eines Systems breite Einphasengebiete vor (vgl. System Palladium-Uran), wird die molare freie Lösungsenthalpie in einem weiten Bereich der Zusammensetzung  $x$  (in  $\text{Me}^{\text{II}} \text{Me}_x^{\text{I}}$ ) (absolut) über dem angegebenen Wert liegen; weiter ist zu berücksichtigen, ob die gekoppelte Reduktion stufenweise (vgl. System Platin-Uran) abläuft oder nicht.

Unter Berücksichtigung des entsprechenden Phasendiagramms (falls bekannt) wurde versucht, auch den Wert für die molare freie Bildungsenthalpie der entsprechenden intermetallischen Phase abzuschätzen.

Tabelle: Übersicht der durch gekoppelte Reduktion dargestellten Edelmetall (Pt,Pd,Ir,Rh) - Legierungsphasen mit den zugehörigen abgeschätzten thermodynamischen Daten

Verbindung	Temperatur (± 50) [°C]	molare freie	
		Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{Me^I \rightarrow Me^{II} Me_x^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]	Bildungsenthalpie $\Delta_B \bar{G}_{Me_y^{II} Me^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]
Pt <sub>7</sub> Li	1000	- 20 ; - 84	- (25-30) ; - (105-126)
Pt <sub>3</sub> Mg	1150	- 45 ; - 188	- (50-55) ; - (209-230)
Pd <sub>3</sub> Mg	1250	- 40 ; - 167	- (45-55) ; - (188-230)
Pt <sub>3</sub> Al	1200	- 50 ; - 209	- (65-75) ; - (272-314)
Pt <sub>2</sub> Si	1100	- 30 ; - 126	- (40-50) ; - (167-209)
Pd <sub>2</sub> Si	1100	- 30 ; - 126	- (40-45) ; - (167-188)
Pt <sub>5</sub> Ca	1200	- 50 ; - 209	- (65-75) ; - (272-314)
Pt <sub>2</sub> Ca	1200	- 50 ; - 209	- (55-65) ; - (230-272)
Pt <sub>3</sub> Sc	1200	- 58 ; - 243	- (60-70) ; - (251-293)
Pd <sub>3</sub> Sc	1250	- 55 ; - 230	- (60-65) ; - (251-272)
Rh <sub>3</sub> Sc	1550	- 40 ; - 167	- (40-45) ; - (167-188)
Pt <sub>3</sub> Ti	1200	- 40 ; - 167	- (45-55) ; - (188-230)
Pd <sub>3</sub> Ti	1200	- 40 ; - 167	- (40-50) ; - (167-209)
Ir <sub>3</sub> Ti	1550	- 30 ; - 126	- (30-35) ; - (126-147)
Rh <sub>3</sub> Ti	1550	- 30 ; - 126	- (30-35) ; - (126-147)
Pt <sub>3</sub> V	1000	- 20 ; - 84	- (30-40) ; - (126-167)
Pd <sub>3</sub> V	1000	- 20 ; - 84	- (25-35) ; - (105-147)
Ir <sub>3</sub> V	1500	- 5 ; - 21	- (10-15) ; - (41-63)
Rh <sub>3</sub> V	1500	- 5 ; - 21	- (10-15) ; - (41-63)
Pt <sub>3</sub> Cr	1000	- 5 ; - 21	- (15-25) ; - (63-105)
Ir <sub>3</sub> Cr	1500	- 0 ; - 0	- (0-10) ; - (0-42)
Rh <sub>3</sub> Cr	1500	- 0 ; - 0	- (0-10) ; - (0-42)
Pt <sub>3</sub> Mn	950	- 10 ; - 42	- (15-25) ; - (63-105)
Pd <sub>3</sub> Mn	1050	- 10 ; - 42	- (15-25) ; - (63-105)

Tabelle: Fortsetzung

Verbin- dung	Tempe- ratur ( $\pm 50$ ) [°C]	molare freie	molare freie
		Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{Me^I \rightarrow Me^{II} Me_x^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]	Bildungsenthalpie $\Delta_B \bar{G}_{Me_y^{II} Me^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]
Pt <sub>5</sub> Y	1200	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>3</sub> Y	1350	- 50 ; - 209	- (65-75) ; - (272-314)
Pd <sub>3</sub> Y	1300	- 50 ; - 209	- (60-70) ; - (251-293)
Pt <sub>3</sub> Zr	1200	- 75 ; - 314	- (85-95) ; - (356-398)
Pd <sub>3</sub> Zr	1300	- 70 ; - 293	- (75-85) ; - (314-356)
Ir <sub>3</sub> Zr	1550	- 55 ; - 230	- (55-65) ; - (230-272)
Rh <sub>3</sub> Zr	1550	- 55 ; - 230	- (55-65) ; - (230-272)
Pt <sub>5</sub> Ba	1200	- 35 ; - 147	- (45-55) ; - (188-230)
Pt <sub>2</sub> Ba	1200	- 35 ; - 147	- (40-50) ; - (167-209)
Pd <sub>5</sub> Ba	1250	- 30 ; - 126	- (40-50) ; - (167-209)
Pt <sub>5</sub> La	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>2</sub> La	1400	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Ce	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>2</sub> Ce	1400	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Pr	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)
Pt <sub>2</sub> Pr	1400	- 65 ; - 272	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Nd	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)
Pt <sub>2</sub> Nd	1400	- 65 ; - 272	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Sm	1300	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>2</sub> Sm	1400	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Eu	1300	- 55 ; - 230	- (60-70) ; - (251-293)
Pt <sub>2</sub> Eu	1400	- 45 ; - 188	- (50-60) ; - (209-251)
Pt <sub>5</sub> Gd	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>2</sub> Gd	1400	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Tb	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>3</sub> Tb	1300	- 65 ; - 272	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>5</sub> Dy	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)
Pt <sub>3</sub> Dy	1250	- 70 ; - 293	- (75-85) ; - (314-356)
Pt <sub>5</sub> Ho	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)

Tabelle: Fortsetzung

Verbin- dung	Tempe- ratur ( $\pm 50$ ) [°C]	molare freie	
		Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{Me^I \rightarrow Me^{II} Me_x^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]	Bildungsenthalpie $\Delta_B \bar{G}_{Me_y^{II} Me^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]
Pt <sub>3</sub> Ho	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>5</sub> Er	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)
Pt <sub>3</sub> Er	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>5</sub> Tm	1200	- 80 ; - 335	- (85-95) ; - (356-398)
Pt <sub>3</sub> Tm	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>3</sub> Yb	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pt <sub>3</sub> Lu	1200	- 75 ; - 314	- (80-90) ; - (335-377)
Pd <sub>3</sub> La	1350	- 65 ; - 272	- (70-75) ; - (293-314)
Pd <sub>3</sub> Ce	1350	- 65 ; - 272	- (70-75) ; - (293-314)
Pd <sub>3</sub> Pr	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Nd	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Sm	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Eu	1350	- 50 ; - 209	- (55-60) ; - (230-251)
Pd <sub>3</sub> Gd	1350	- 65 ; - 272	- (70-75) ; - (293-314)
Pd <sub>3</sub> Tb	1350	- 65 ; - 272	- (70-75) ; - (293-314)
Pd <sub>3</sub> Dy	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Ho	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Er	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Tm	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pd <sub>3</sub> Yb	1350	- 65 ; - 272	- (70-75) ; - (293-314)
Pd <sub>3</sub> Lu	1350	- 70 ; - 293	- (75-80) ; - (314-335)
Pt <sub>3</sub> Hf	1200	- 75 ; - 314	- (85-95) ; - (356-398)
Pd <sub>3</sub> Hf	1300	- 70 ; - 293	- (75-85) ; - (314-356)
Ir <sub>3</sub> Hf	1550	- 55 ; - 230	- (55-65) ; - (230-272)
Rh <sub>3</sub> Hf	1550	- 55 ; - 230	- (55-65) ; - (230-272)
Pt <sub>5</sub> Th	1200	- 100 ; - 419	- (100-115) ; - (419-481)
Pd <sub>4</sub> Th	1400	- 85 ; - 356	- (90-95) ; - (377-398)
Pt <sub>5</sub> Np	1250	- 65 ; - 272	- (70-80) ; - (293-335)

Tabelle: Fortsetzung

Verbin- dung	Tempe- ratur ( $\pm 50$ ) [°C]	molare freie	molare freie
		Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{Me^I \rightarrow Me^{II} Me_x^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]	Bildungsenthalpie $\Delta_B \bar{G}_{Me_y^{II} Me^I}$ [kcal/mol] ; [kJ/mol]
Pt <sub>3</sub> Np	1300	- 60 ; - 251	- (65-75) ; - (272-314)
Pd <sub>3</sub> Np	1350	- 55 ; - 230	- (60-65) ; - (251-272)
Ir <sub>2</sub> Np	1550	- 40 ; - 167	- (40-45) ; - (167-188)
Rh <sub>3</sub> Np	1550	- 40 ; - 167	- (40-45) ; - (167-188)
Pt <sub>5</sub> Pu	1200	- 60 ; - 251	- (75-90) ; - (314-377)
Pt <sub>3</sub> Pu	1200	- 60 ; - 251	- (70-80) ; - (293-335)
Pt <sub>2</sub> Pu	1400	- 50 ; - 209	- (60-70) ; - (251-293)
Pd <sub>3</sub> Pu	1300	- 55 ; - 230	- (60-70) ; - (251-293)
Ir <sub>2</sub> Pu	1550	- 40 ; - 167	- (40-45) ; - (167-188)
Rh <sub>3</sub> Pu	1550	- 40 ; - 167	- (45-55) ; - (188-230)
Rh <sub>2</sub> Pu	1550	- 40 ; - 167	- (45-50) ; - (188-209)
Pt <sub>5</sub> Am	1200	- 50 ; - 209	- (60-70) ; - (251-293)
Pt <sub>2</sub> Am	1400	- 40 ; - 167	- (45-55) ; - (188-230)
Pd <sub>3</sub> Am	1300	- 45 ; - 188	- (50-55) ; - (209-230)
Ir <sub>2</sub> Am	1550	- 35 ; - 147	- (35-45) ; - (147-188)
Rh <sub>3</sub> Am	1550	- 35 ; - 147	- (40-50) ; - (167-209)
Rh <sub>2</sub> Am	1550	- 35 ; - 147	- (40-45) ; - (167-188)

Die Werte der molaren freien Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x und der Reaktionstemperatur können für die oben aufgeführten Verbindungen mit Hilfe der neuen Meßmethode ermittelt werden.

Aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von x und T kann die Existenz der im Verlauf der gekoppelten Reduktion gebildeten intermetallischen Phasen nachgewiesen und ihre (ungefähre) Zusammensetzung

ermittelt werden; weiter kann bei intermetallischen Phasen, die zu Beginn der gekoppelten Reduktion gebildet werden, die Phasenbreite bestimmt werden. Nach Gleichung (81) kann dann der genaue Wert der molaren freien Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase berechnet werden.

Voraussetzung für zuverlässige Messungen ist aber, daß die eingesetzten Oxide die Forderungen, die an einen Hilfselektrolyten zu stellen sind (vgl. S.53 und 62), erfüllen. Es müssen also die thermodynamischen Daten der Systeme  $\text{Me}^{\text{I}} - \text{O}_2$  möglichst genau und vollständig bekannt sein.

Dies gilt natürlich auch für den Einsatz von Fluoriden bzw. Fluoridketten (vgl. S.98 - 99). Hier ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten, da die thermodynamischen Daten der Fluoride nicht so vollständig bekannt sind wie die der entsprechenden Oxide. Außerdem ist zu beachten, daß die Anzahl der möglichen Verbindungen  $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}_x$  größer ist als die der entsprechenden Verbindungen  $\text{Me}^{\text{I}}\text{O}_x$  und demzufolge auch die Existenzbereiche (d.h. der Fluor- bzw. Sauerstoffpartialdruckbereich, innerhalb dessen die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}_x$  bzw.  $\text{Me}^{\text{I}}\text{O}_x$  konstant bleibt bzw. die Verbindung überhaupt stabil ist (vgl.  $\text{UF}_3$ )) kleiner werden.

Phasen mit Osmium und Ruthen sind bis jetzt von keinem Lanthanid oder Actinid durch gekoppelte Reduktion erhalten worden. Die edelmetallreichsten Phasen, die durch Zusammenschmelzen erhalten wurden, haben die Zusammensetzung 2:1 (Ausnahme:  $\text{Ru}_3\text{U}$ ). Aus der Tatsache kann gefolgert werden, daß die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung eines Lanthanids bzw. Actinids in  $\text{OsLn}_x$  bzw.  $\text{OsAc}_x$  und  $\text{RuLn}_x$  bzw.  $\text{RuAc}_x$  (absolut) etwa 10 - 15 kcal/mol oder 42 - 63 kJ/mol (bezogen auf 1 Mol Ln bzw. Ac) kleiner ist als die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Ln bzw. Ac in  $\text{IrLn}_x$  bzw.  $\text{IrAc}_x$  und  $\text{RhLn}_x$  bzw.  $\text{RhAc}_x$  bei der entsprechenden Temperatur.

Um die thermodynamischen Daten auch von experimentell schwierig zu handhabenden Systemen (vgl. System Palladium-Uran) ermitteln zu können, muß die neue Meßmethode weiter-

entwickelt werden. Ein weiteres Ziel einer solchen Weiterentwicklung muß es sein, den Meßbereich zu noch kleineren Sauerstoffpartialdrücken hin zu erweitern.

Dabei sind folgende Forderungen zu erfüllen:

1. Glas und Keramik dürfen beim Aufbau der Gasreinigungsanlage und der Meßapparatur nicht eingesetzt werden, d.h. die Sinterkorundrohre müssen durch Metallrohre ersetzt werden.
2. Die Verbindungselemente müssen Ultravakuumansprüchen genügen, d.h. es dürfen nur Metalldichtungen eingesetzt werden.
3. Der Wasserstoff muß das Reaktionsgemisch durchströmen (vgl. Abbildung 28).
4. Reaktionsgemisch und Meßzelle müssen sich in einem Rohr befinden, wobei aber die Reaktions- und die Meßtemperatur unabhängig voneinander regelbar sein müssen.

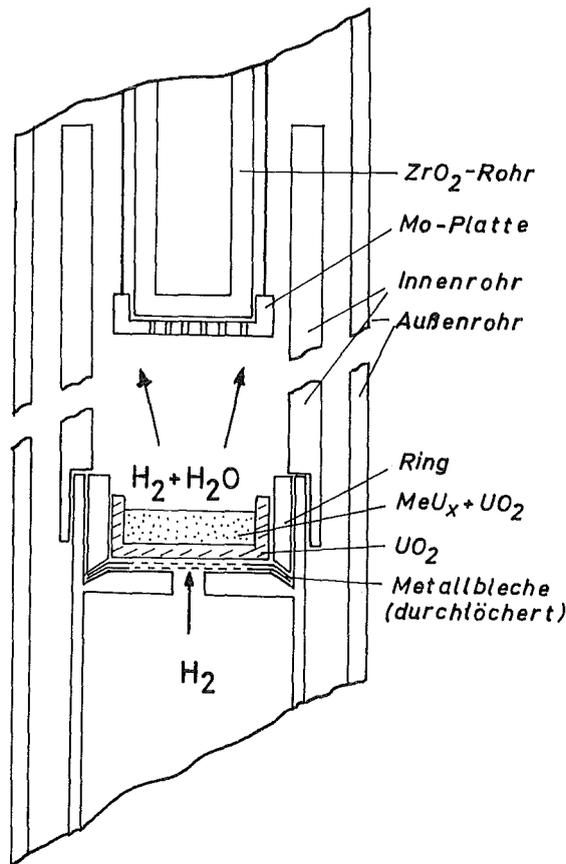


Abbildung 28: Geplante Weiterentwicklung der neuen Meßmethode

## 5.6. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die gekoppelte Reduktion eines Edelmetall - Metalloxid - Gemisches stufenweise abläuft. Die Größe, mit deren Hilfe die Thermodynamik von gekoppelten Reduktionen beschrieben werden kann (und muß), ist die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung eines Metalls  $\text{Me}^{\text{I}}$  in  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}_x^{\text{I}}$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Rh}$ ) und nicht die molare freie Bildungsenthalpie der Verbindung  $\text{Me}_y^{\text{II}}\text{Me}^{\text{I}}$ . Nur der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  und der Temperatur  $T$  gibt Aufschluß darüber, wie weit die gekoppelte Reduktion unter bestimmten Bedingungen abläuft.

Ein Beispiel möge das verdeutlichen:

Die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{Rh}_3\text{U}$  bei  $1400^\circ\text{C}$  beträgt  $-67,5$  kcal/mol, die von  $\text{Pt}_2\text{U}$  bei  $1400$  C ist sicher nicht (absolut) kleiner als  $-70$  kcal/mol.

Daraus könnte der Schluß gezogen werden, daß  $\text{Pt}_2\text{U}$  mindestens ebenso gut durch gekoppelte Reduktion dargestellt werden kann wie  $\text{Rh}_3\text{U}$ ; Versuche aber haben eindeutig ergeben, daß im Gegensatz zu  $\text{Rh}_3\text{U}$   $\text{Pt}_2\text{U}$  praktisch nicht durch gekoppelte Reduktion darstellbar ist.

Aus der Engel - Brewer - Theorie der Metalle folgt, daß Legierungen der Edelmetalle mit anderen Übergangsmetallen (z.B. Lanthaniden bzw. Actiniden) eine ungewöhnlich (absolut) große molare freie Bildungsenthalpie besitzen müssen (47). Dies wird durch die vorliegenden Messungen und Berechnungen hervorragend bestätigt.

Die ermittelten Werte beweisen, daß die molare freie Lösungsenthalpie und damit auch die molare freie Bildungsenthalpie umso (absolut) größer sein muß, je (absolut) größer die molare freie Bildungsenthalpie des eingesetzten Oxids ist.

Dabei scheint das Maximum der Stabilität bei den entsprechenden Platinlegierungen zu liegen. Für die Legierungen  $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Me}^{\text{I}}$

( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ti, V, Cr, Mn}$ ) können eindeutige Aussagen erst nach genauen Messungen gemacht werden.

Für die molaren freien Lösungsenthalpien der Auflösung von  $\text{Me}^{\text{I}}$  in  $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}_x^{\text{I}}$  ( $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ln, Ac}$ ) gilt:

$$|\Delta_{\text{L}} \bar{G}_{\text{Me}^{\text{I}}} \rightarrow \text{PtMe}_x^{\text{I}}| > |\Delta_{\text{L}} \bar{G}_{\text{Me}^{\text{I}}} \rightarrow \text{PdMe}_x^{\text{I}}| > |\Delta_{\text{L}} \bar{G}_{\text{Me}^{\text{I}}} \rightarrow \text{IrMe}_x^{\text{I}}| \geq |\Delta_{\text{L}} \bar{G}_{\text{Me}^{\text{I}}} \rightarrow \text{RhMe}_x^{\text{I}}|.$$

Ein Vergleich der Zusammensetzung der intermetallischen Phase mit der entsprechenden molaren freien Lösungsenthalpie ergibt, daß umso edelmetallreichere Phasen gebildet werden, je (absolut) größer die entsprechende molare freie Lösungsenthalpie ist (vgl.  $\text{Pt}_5\text{U, Pd}_5\text{U}$  mit  $\text{Rh}_3\text{U, Ir}_3\text{U}$  oder  $\text{Pt}_5\text{Ln}$  mit  $\text{Pd}_3\text{Ln}$  (außer  $\text{Yb, Lu}$ )).

Neben der Bedeutung dieser (absolut) großen molaren freien Lösungsenthalpien bzw. molaren freien Bildungsenthalpien für die Theorie der Metalle und intermetallischer Verbindungen seien zwei weitere Bereiche genannt, für die diese Tatsache von hoher Bedeutung ist:

#### 1. EMK - Messungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Platin als Zuleitungsmaterial bei der Bestimmung der molaren freien Bildungsenthalpie von Oxiden ungeeignet ist. Durch ein zwischen Platinzuleitung und Elektrode (Oxid) angebrachtes Plättchen aus einem Metall, welches weder mit der Zuleitung noch mit der Elektrode in nennenswertem Umfang reagiert, kann diese unerwünschte gekoppelte Reduktion vermieden werden. Als Metall hat sich bei den vorliegenden Untersuchungen Molybdän bewährt.

#### 2. Verhalten der Platinmetalle (Spaltprodukte) im Brennelement eines Brutreaktors

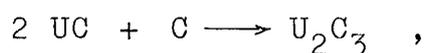
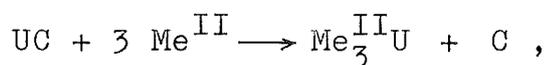
Als aussichtsreicher Brennstoff für schnelle Brutreaktoren gilt das Uran - Plutonium - Mischkarbid. In der Mischphase wird vor allem Plutonium gespalten, während der Brutprozess im Natururan stattfindet. Durch die Plutoniumspaltung entstehen Platinmetalle in erheblichen Mengen als Spaltpro-

dukte. Nach einem Abbrand von 10% sind etwa 4% der vorhandenen metallischen Atome Platinmetalle.

Bei der Untersuchung eines Spaltprodukteinschlusses in einer bestrahlten (U,Pu)O<sub>2</sub> - Probe gelang es, neben einer Mo,Tc,Ru,Rh und Pd enthaltenden Phase eine Verbindung zu identifizieren, die Spaltstoff mit 25,4 Gew.% U, 13,5 Gew.% Pu sowie 38,4 Gew.% Pd, 11,9 Gew.% Rh sowie 2,5 Gew.% Ru enthielt (48). Konzentration und Gitterparameter der aus dem Spaltprodukteinschluß herauspräparierten Phasen legen nahe, daß es sich um die kubisch flächenzentrierten Ordnungsphasen URu<sub>3</sub>,URh<sub>3</sub>,UPd<sub>4</sub>,PuRh<sub>3</sub>,PuPd<sub>3</sub> handelt.

Das Auftreten der genannten Phasen ist zu erwarten, wenn im Brennelement bei 2000 K ein  $\Delta G'_0 \approx -125$  kcal/mol (vgl. S. 101-102) angenommen werden darf<sup>2</sup>(49).

Im Karbid können bei allen Phasen folgende Reaktionen ablaufen:



da  $\Delta_B \bar{G}_{UC}(1500 \text{ K})/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -25,7$

und  $\Delta_B \bar{G}_{U_2C_3}(1500 \text{ K})/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = -52$

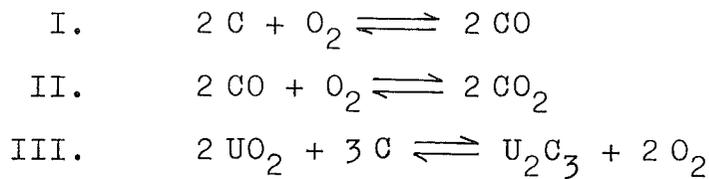
beträgt. Als Folge dieser Reaktionen tritt eine Aufkarburierung des Brennstoffes ein.

Weiter können z.B. beim Ruthenium ternäre Phasen URu<sub>3</sub>C<sub>x</sub> und U<sub>2</sub>RuC<sub>2</sub> (45) auftreten.

Obwohl die bisherigen Messungen der molaren freien Bildungsenthalpien dieser ternären Phasen (45) aus schon genannten (S. 98-99) und noch zu nennenden Gründen als nicht zuverlässig angenommen werden müssen, darf doch davon ausgegangen werden, daß durch die Anwesenheit des Kohlenstoffs die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in RuU<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (absolut) größer wird (verglichen mit  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow RuU_x}$ ), wobei wohl die (absolut) obere Grenze des durch den Einbau

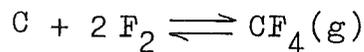
von Kohlenstoff Erreichbaren durch die entsprechende molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  verglichen mit  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow RuU_x}$  festgelegt ist.

Bei der Bestimmung thermodynamischer Daten dieser ternären Phasen mit Hilfe von EMK-Messungen ist zu beachten, daß wegen der Anwesenheit von Kohlenstoff im Elektrodengemisch ( $UO_2 + URu_xC_y + C$ ) folgende zusätzliche Reaktionen ablaufen:



Dabei sind nur die Reaktionen I und II bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts von Bedeutung. Es muß gewährleistet sein, daß sich ein dem Sauerstoffpartialdruck entsprechendes  $CO/CO_2$ -Verhältnis einstellen kann.

Bei Fluoridketten kann eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts durch die Reaktion



verhindert werden, wenn sich nicht der dem Fluorpartialdruck entsprechende  $CF_4$ -Partialdruck aufbauen kann.

Erst wenn der Einfluß dieser Reaktionen auf die EMK-Messungen bekannt ist, sind zuverlässige Aussagen möglich.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Platinmetalle (insbesondere Platin) wegen ihrer Reaktivität in Bezug auf Elemente von der linken Seite des Periodensystems (insbesondere Lanthaniden und Actiniden) nicht weiter als Edelmetalle bezeichnet werden sollten.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

6.1. An Hand der Helmholtzschen und Nernstschen Betrachtungsweise wird ein Überblick über die Theorie galvanischer Festkörperketten erster Art gegeben.

Dabei wird auch die Ionen- und Elektronenleitung in Mischoxiden ( $ZrO_2 (+CaO)$ ,  $ThO_2 (+Y_2O_3)$ ) und  $CaF_2$  behandelt.

Es wird bewiesen, daß bei den Mischoxiden  $ZrO_2 (+CaO)$  und  $ThO_2 (+Y_2O_3)$  bis zu Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-30}$  atm ( $800^\circ C$ ) keine merkliche Elektronenleitung auftritt.

Andere mögliche Fehlerquellen bei EMK-Messungen werden ausführlich diskutiert.

6.2. Es wird der Potentialverlauf im Einphasen- und Zweiphasengebiet behandelt und gezeigt, daß die molare freie Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$  der Auflösung von B in  $AB_x$  die eigentliche Größe ist, die bei EMK-Messungen bestimmt wird; dagegen ist die molare freie Bildungsenthalpie  $\Delta_B \bar{G}_{AB_x}$  nur eine abgeleitete Größe, die aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x berechnet werden kann.

Diese Aussage behält ihre Gültigkeit unabhängig davon, ob beim Lösungsvorgang von B in  $AB_x$  eine neue Phase gebildet wird oder nicht.

6.3. An Hand der Helmholtzschen und Nernstschen Betrachtungsweise wird ein Überblick über die Theorie galvanischer Festkörperketten zweiter Art gegeben.

Dabei wird erstmals ausführlich dargelegt, welche Bedingungen an eine Verbindung zu stellen sind, wenn sie als Hilfselektrolyt in einer galvanischen Kette zweiter Art eingesetzt werden soll.

Es wird nachgewiesen, daß  $UO_2$  im Temperaturintervall  $800 - 1500^\circ C$  und Sauerstoffpartialdruckbereich

$10^{-30} - 10^{-15}$  atm als Hilfselektrolyt eingesetzt werden darf.

Es wird erstmals gezeigt, daß  $UF_3$  als Hilfselektrolyt für Bestimmungen der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $Me^{II}U_x$  ( $Me^{II} = Pt, Pd, Ir, Rh$ ) ungeeignet ist.

6.4. Es wurde eine neue Meßmethode entwickelt, die es gestattet, während der gekoppelten Reduktion kontinuierlich den Sauerstoffpartialdruck zu messen.

Es wird gezeigt, wie aus dem Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit vom Volumen des durch das Reaktionsrohr geströmten Wasserstoffs die Zusammensetzung der Probe berechnet werden kann.

Die Zuverlässigkeit der neuen Meßmethode wurde in Kontrollversuchen nachgewiesen.

6.5. Mit Hilfe der neuen Meßmethode wurden erstmals thermodynamische Größen im System Uran - Platin bestimmt.

Es wurden die molaren freien Lösungsenthalpien der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  ( $0,01 < x < 0,042$ ),  $PtU_{0,042}$ ,  $PtU_{0,2}$  ( $800 - 1200^\circ C$ ) und  $PtU_{0,33}$  ( $1200 - 1400^\circ C$ ) bestimmt.

Dabei konnte mit Hilfe der neuen Meßmethode in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Park und Fickle (41) ein  $PtU_x$ -Einphasengebiet ( $0 < x < 0,042$ ) nachgewiesen werden, dessen Breite im Temperaturbereich  $800 - 1200^\circ C$  temperaturunabhängig ist.

Die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $PtU_x$  steigt für  $x < 0,01$  so (absolut) stark an, daß der Stabilitätsbereich von  $UO_2$  verlassen wird.

Deshalb wurden Kontrollmessungen mit  $U_3O_8$  als Hilfselektrolyt durchgeführt, die es gestatteten,  $\Delta_L \bar{G}_{U \rightarrow PtU_x}$  für  $x < 0,01$  besser abzuschätzen.

Es wurden die molaren freien Bildungsenthalpien von  $Pt_5U$ ,  $Pt_3U$  und  $Pt_2U$  berechnet.

- 6.6. Mit Hilfe der neuen Meßmethode wurden erstmals thermodynamische Größen im System Uran - Palladium bestimmt. Es wurde der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{PdU}_x$  ( $0,02 < x < 0,28$ ) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  bestimmt. Dabei konnte bei  $800^\circ\text{C}$  ein schmales Zweiphasengebiet mit der formalen Zusammensetzung  $\text{PdU}_x$  ( $0,15 < x < 0,18$ ) nachgewiesen werden. Bei  $1200^\circ\text{C}$  konnte kein Zweiphasengebiet mehr nachgewiesen werden. Es wurden die molaren freien Bildungsenthalpien von  $\text{Pd}_{11}\text{U}_2$  ( $800^\circ\text{C}$ ),  $\text{Pd}_5\text{U}$  und  $\text{Pd}_4\text{U}$  ( $1200^\circ\text{C}$ ) berechnet.
- 6.7. Mit Hilfe der neuen Meßmethode wurden erstmals thermodynamische Größen im System Uran - Rhodium und Uran - Iridium bestimmt. Es wurde der Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie der Auflösung von Uran in  $\text{RhU}_x$  bzw.  $\text{IrU}_x$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$  und der Temperatur bestimmt. Es wurden die molaren freien Bildungsenthalpien von  $\text{Rh}_3\text{U}$  und  $\text{Ir}_3\text{U}$  ( $800 - 1500^\circ\text{C}$ ) berechnet. Dabei konnten ein sehr schmales  $\text{IrU}_x$ -Einphasengebiet ( $0 < x < 0,007$  bei  $1000^\circ\text{C}$ ) und ein schmales  $\text{RhU}_x$ -Einphasengebiet ( $0 < x < 0,01$  bei  $1000^\circ\text{C}$  und  $0 < x < 0,02$  bei  $1450^\circ\text{C}$ ) nachgewiesen werden.
- 6.8. Es wurden die Grenzen des Einsatzes von gekoppelten Reduktionen zur Darstellung intermetallischer Phasen bestimmt. Damit wurde es möglich, die molaren freien Bildungsenthalpien nahezu aller durch gekoppelte Reduktion darstellbarer intermetallischer Phasen abzuschätzen.
- 6.9. Messungen und Berechnungen bestätigen in hervorragender Weise die "Engel-Brewer-Theorie der Metalle und intermetallischer Verbindungen!"

6.10. Platin ist als Zuleitungsmaterial bei EMK - Messungen nur beim Einhalten bestimmter Vorsichtsmaßregeln einsetzbar.

6.11. In hochabgebrannten Brennstäben ist auf Grund der (absolut) großen molaren freien Bildungsenthalpien das Auftreten der Phasen  $Ru_3U$ ,  $Rh_3U$ ,  $Pd_4U$  und  $Ir_3U$  zu erwarten.

Als Folge davon ist bei Einsatz von Uran - Plutonium - Mischkarbid mit einer Aufkarburierung des Brennstoffes zu rechnen.



- (14) J.J. Egan, R.J. Heus    Z. phys. Chem. 49, 38 (1966)
- (15) R.J. Bones, T.L. Markin,    Proc. Br. Ceram. Soc. 8,  
V.J. Wheeler                    51 (1967)
- (16) C. Wagner                    Z. Phys. Chem.(B) 21, 42 (1933)
- (17) Proc. 17th Conference IUPAC, 82, Stockholm (1953)
- (18) P. van Rysselberghe    Electrochim. Acta 9, 1343 (1964)
- (19) P. van Rysselberghe,    (CITCE Commission on Electro-  
R. Defay, N. Ibl,                chemical Nomenclature and  
E. Lange, E. Levart,            Definitions): Electrochim. Acta  
G. Milazzo, G. Valensi 12, 748 (1967)
- (20) T. Baak                      J. chem. Phys. 29, 1195 (1958)
- (21) H.H. Möbius                Z. Chem. 2, 100 (1962)
- (22) H. Schmalzried            Z. Elektrochem. 38, 87 (1963)
- (23) W.A. Fischer, D. Janke    Z. Phys. Chem. 69, 11 (1970)
- (24) H. Schmalzried            Z. Elektrochem. 66, 572 (1962)
- (25) M.F. Lasker, R.A. Rapp    Z. Phys. Chem. N.F. 49, 198 (1966)
- (26) B.C.H. Steele,              Trans. Met. Soc. Aime 233,  
C.B. Alcock                      1359 (1965)
- (27) G.B. Barbi                 Trans. Faraday Soc. 62(6),  
1589 (1966)
- (28) C. Wagner                 J. Electrochem. Soc. 115, 933  
(1968)
- (29) E. Mollwo                 Nachr. Gesellsch. Wissensch.  
Göttingen, Math.Physik.Kl.N.F.,  
6, 79 (1934)
- (30) B.D. Lichter,              J. Electrochem. Soc. 112, 506  
M.A. Bredig                      (1965)

- (31) R.A. Swalin "Thermodynamics of Solids",  
John Wiley & Sons, Inc., New York,  
London 1964
- (32) O. Kubaschewski, "Metallurgical Thermochemistry"  
E.L. Evans, C.B. Alcock Pergamon Press, Oxford (1967)
- (33) F. Gronvold J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 357  
(1957)
- (34) H. Hoekstra, St. Siegel J. Inorg. Nucl. Chem. 32,  
F.X. Gallagher 3237 (1970)
- (35) W. Biltz, H. Müller Z. anorg. allg. Chem. 163, 257  
(1927)
- (36) L.E.J. Roberts, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 221  
A.J. Walter (1961)
- (37) S. Aronson, J. Belle J. Chem. Phys. 29, 151 (1958)
- (38) K. Kiukkola Acta Chem. Scand. 16, 327 (1962)
- (39) T.L. Markin, U.K.A.E.A. Report AERE-R 4042  
R.J. Bones (1962)
- (40) C. Keller in "Comprehensive Inorganic  
Chemistry" (A.F. Trotman -  
Dickenson (ed.)), Pergamon  
Press, London (1972)
- (41) J.J. Park, USAEC Report NBS-5946 (1958)  
D.P. Fickle
- (42) G.P. Pells J. Inst. Metals 92, 416 (1963/64)
- (43) J.J. Park J. Res. NBS 72A(1), 11 (1968)
- (44) J.J. Park, J. Res. NBS 72A (1), 19 (1968)  
L.R. Mullen

- (45) H. Holleck, H. Kleykamp J. Nucl. Mat. 35, 158 (1970)
- (46) H. Holleck, H. Kleykamp J. Nucl. Mat. 45, 47 (1972/73)
- (47) L. Brewer, P.R. Wengert Metallurgical Transactions,  
4, 83 (1973)
- (48) J.I. Bramman, R.M. Sharpe, J. Nuc. Mat. 25, 201 (1968)  
D. Thom, G. Yates
- (49) M.H. Rand, Thermod. Nucl. Mat., Proc.  
T.L. Markin Symp. (Wien 1967) 397

8. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

$e'$	Überschußelektron
$ e '$	Defektelektron
$[e]$	Überschußelektronenkonzentration
$[ e ']$	Defektelektronenkonzentration
$E$	Elektromotorische Kraft (EMK)
$F$	Faradaykonstante
$\Delta_R \bar{G}$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R \bar{G}$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_B \bar{G}_{A_y B_x}$	molare freie Bildungsenthalpie der Verbindung $A_y B_x$ (bezogen auf 1 Mol $A_y B_x$ )
$\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$	molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung $AB_x$ (bezogen auf 1 Mol des Stoffes B)
$\Delta_R \bar{H}$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_B \bar{H}_{A_y B_x}$	molare Bildungsenthalpie der Verbindung $A_y B_x$ (bezogen auf 1 Mol $A_y B_x$ )
$\Delta_L \bar{H}_{B \rightarrow AB_x}$	molare Lösungsenthalpie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung $AB_x$ (bezogen auf 1 Mol des Stoffes B)
$i$	Laufzahl
$k_1, k_2$	Konstanten
$l$	Längenkoordinate
$Me$	Metall
$n$	Anzahl der Mole
$O''$	Sauerstoffatom auf Zwischengitterplatz
$ O ''$	Sauerstoffleerstelle
$[ O '']$	Sauerstoffleerstellenkonzentration
$O O $	Sauerstoffatom auf Gitterplatz
$p$	Druck
$P_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck
$P_{H_2O}$	Wasserdampfpartialdruck
$R$	universelle Gaskonstante
$\Delta_R \bar{S}$	molare Reaktionsentropie

$\Delta_B \bar{S}_{A_y B_x}$	molare Bildungsentropie der Verbindung $A_y B_x$ (bezogen auf 1 Mol $A_y B_x$ )
$\Delta_L \bar{S}_{B \rightarrow AB_x}$	molare Lösungsentropie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung $AB_x$
t	Überföhrungszahl
T	absolute Temperatur
$T_M$	absolute Meßtemperatur
$T_R$	absolute Reaktionstemperatur
$u_{e'}$	Beweglichkeit der Überschußelektronen
$u_{ e }$	Beweglichkeit der Defektelektronen
V	Volumen
$\bar{V}$	molares Volumen
z	Anzahl der Mole Elektronen
x	Zuwachs der chemischen Zusammensetzung x
$\eta$	elektrochemisches Potential
$\mu$	chemisches Potential
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente i
$\sigma_e$	elektronische Teilleitfähigkeit
$\sigma_{e'}$	Teilleitfähigkeit der Überschußelektronen
$\sigma_{ e }$	Teilleitfähigkeit der Defektelektronen
	Galvani - Potential