

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

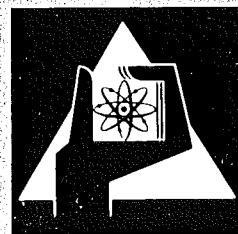
Februar 1975

KFK 2107

Institut für Radiochemie

Untersuchungen zur Stabilität von
Erdalkali-/Lanthaniden-Edelmetalllegierungen

M. Mangelmann



GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.

KARLSRUHE

Als Manuscript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2107 +)

Institut für Radiochemie

UNTERSUCHUNGEN ZUR STABILITÄT VON ERDALKALI-/LANTHANIDEN-
EDELMETALLEGIERUNGEN

von

Dipl.-Ing. Manfred Mangelmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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

ZUSAMMENFASSUNG

Mit einer speziell entwickelten Apparatur wurde die thermische Stabilität der Erdalkali-/Lanthaniden-Edelmetalllegierungen Pt_3Mg , Pt_2Ca , Pt_2Ba , Pt_2Sm , Pt_2Eu , Pt_2Gd , Pt_3Dy und Pt_3Yb im Temperaturbereich von $800-2000^{\circ}C$ untersucht. Dabei zeigte sich, daß unter entsprechenden Reaktionsbedingungen das unedle Metall aus der Legierungsphase abdestilliert werden kann.

Durch Vergleich der Destillationsdampfdrücke, der Kondensatverteilungen und der Reinheiten der kondensierten Metalle in Abhängigkeit von der Destillations-temperatur konnten sinnvolle Temperaturbereiche für die Metalldestillation bestimmt werden.

Es wird ferner gezeigt, daß die Gewinnung von Erdalkali-/Lanthaniden- und Actinidenmetallen (B) aus Edelmetall (A)-Legierungsphasen AB_{x+z} durch Vakuumhochtemperatur-destillation an Hand von Kreisprozessen mit der Kreislaufsubstanz AB_x vorgenommen werden kann.

Mit der Knudseneffusionsmethode wurden für die genannten Verbindungen folgende thermodynamische Daten ermittelt :

- Gleichgewichtsdampfdrücke der unedlen Metalle,
- Schmelzbereiche der Legierungen,
- molare freie Lösungsenthalpien $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ der Auflösung des Stoffes B in der Verbindung AB_x ,
- molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ für die Reinmetalle Ca, Ba, Sm und Eu bei Temperaturen über $1800^{\circ}C$.

INVESTIGATIONS ON THERMIC STABILITY OF BINARY ALLOYS OF
NOBLE METALS WITH ALKALINE EARTH METALS OR LANTHANIDES

ABSTRACT

With a special developed apparatus the thermic stability of the binary alloys of noble metals with alkaline earth metals or lanthanides Pt_3Mg , Pt_2Ca , Pt_2Ba , Pt_2Sm , Pt_2Eu , Pt_2Gd , Pt_3Dy and Pt_3Yb was explored in the temperature range of $800-2000^{\circ}C$. On that occasion it was shown that under suitable reaction conditions the ignoble metal of the binary alloy can be distilled off.

One could determine reasonable temperature ranges for the distillation of metals by comparing the distilling vapour pressures, the distributions of condensates and the purity of the condensed metals in dependence of temperature.

In addition it is shown that the winning of alkaline earth, lanthanide and actinide metals (B) of noble metal binary alloys AB_{x+z} by low-pressure distillation at high temperature by means of cycles with the cycle substance AB_x can be realized.

The following thermodynamic datas for the listed binary alloys were determined with the Knudsen effusion method:

- equilibrium vapour pressures of the ignoble metals,
- range of melting points of the binary alloys,
- molar free solution-enthalpy $\Delta_{L \rightarrow AB} \bar{G}_B$ of the dissolution of the material B in the binary alloy AB_x ,
- molar free evaporation-enthalpy $\Delta_v \bar{G}$ for the pure metals Ca, Ba, Sm and Eu at temperatures above $1800^{\circ}C$.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

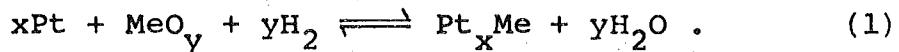
	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Darstellung der Lanthaniden- und Actinidenmetalle	3
1.3. Programm der Untersuchungen	4
1.3.1. Auswahl der untersuchten Legierungen	5
2. APPARATUR ZUR VAKUUMHOCHTEMPERATURDESTILLATION	9
2.1. Die Erwärmung des Probenmaterials	9
2.2. Destillationsapparatur	11
3. MEßMETHODE DER THERMODYNAMISCHEN DATEN	22
3.1. Bestimmung der Gleichgewichtsdampf- drücke	22
3.2. Die verwendeten Effusionszellen	24
3.3. Thermodynamische Größen der Legierungen	24
4. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE	28
4.1. Vorbereitungen und Destillationen	28
4.2. Emissionsspektrometrische Prüfung der Kondensatzzusammensetzung	30
4.3. Fehlerabschätzung	32
4.3.1. Anwendung und Korrektur der Effusionsgleichung	32
4.3.2. Meßfehler	36
4.3.3. Relative Fehler der Versuchs- ergebnisse	37
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	39
5.1. Schmelzpunkte der Legierungen	39
5.2. Verdampfungs geschwindigkeiten und Destillationsdampfdrücke der Ea-/Ln- Reinmetalle	40

	Seite
5.3. Destillationsdampfdrücke und Trennfaktoren der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen	47
5.4. Gleichgewichtsdampfdrücke der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen	50
5.5. Molare freie Lösungsenthalpien $\Delta_L \overline{G}_B \rightarrow AB_x$	57
5.6. Molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \overline{G}$ der Ea-/Ln-Reinmetalle	64
5.7. Vakuumhochtemperaturdestillation der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen	67
5.7.1. Minderungsgrad und Destillationsdauer	67
5.7.2. Destillationstemperaturen	70
5.7.2.1. Kondensatverteilung und Abdampfverluste	70
5.7.2.2. Platinverunreinigung der kondensierten Phase	72
5.7.2.3. Sinnvolle Temperaturen für die Metalldestillation	74
5.7.3. Destillations-Reduktionszyklen zur Darstellung unedler Metalle	75
6. ZUSAMMENFASSUNG	79
7. LITERATURVERZEICHNIS	80
8. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	89

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

B. Erdmann und C. Keller gelang es (1-3), durch gekoppelte Reduktion von Metalloxid-/Edelmetallmischungen mit extrem gereinigtem Wasserstoff ($p_{O_2} \leq 10^{-26}$ Torr; $p_{H_2O} \leq 10^{-4}$ Torr) zu intermetallischen Verbindungen von Elementen der 8. Nebengruppe mit dem unedlen Metall zu kommen. Das im Wasserstoffstrom nicht zum Metall reduzierbare Oxid wird dabei in Gegenwart des Edelmetalls, unter Bildung der Legierungsphase, reduziert, da die Legierungsbildung genügend Energie zur Reduktion liefert. Diese Reaktionen lassen sich am Beispiel des Platins durch die allgemeine Gleichung (1) formulieren:



Untersuchungen der erhaltenen Systeme führten zu überraschenden Ergebnissen: Bei der Darstellung intermetallischer Phasen von Erdalkali-, Lanthaniden- und Actiniden-metallen (= B) aus deren Oxiden mit Edelmetallpulver (= A) wurde bei niedrigst möglicher Reaktionstemperatur stets die gewünschte Phase der Zusammensetzung A_2B , A_3B , A_5B und A_7B , ohne merkliche Änderung des vorgegebenen A:B-Verhältnisses, erhalten. Bei höheren Reaktionstemperaturen stellte sich jedoch, insbesondere bei den B-reichereren Phasen, ein kleineres Verhältnis A:B als das vorgegebene ein, was den Schluß zuläßt, daß ein Teil der leichter flüchtigen Komponente B abgedampft ist.

Daraus resultiert die Möglichkeit eines prinzipiell einfachen Verfahrens zur Darstellung unedler Metalle:

- Tempern eines feinstgepulverten Gemisches aus Metall-oxid und Edelmetall im gereinigten H_2 -Strom unterhalb $1400^{\circ}C$ zur Darstellung intermetallischer Phasen,

- Destillation dieser Phasen im Hochvakuum (10^{-6} Torr), wobei die leichter flüchtige Komponente verdampft und durch Kondensation an gewünschter Stelle isoliert werden kann,
- Rückführen der an Unedelmetall abgereicherten Legierungsphase zur neuerlichen Umsetzung mit Metallocid.

Damit wirkt die abgereicherte Legierungsphase nur als "Katalysator" der Reduktion des Metallocids durch Wasserstoff. (Eine direkte Reduktion der Metallocide durch Wasserstoff ist wegen ihrer niedrigen Sauerstoffpartialdrücke bzw. ihrer hohen freien Bildungsenthalpien (4) nicht möglich).

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des sich daraus ergebenden Kreisprozesses für den "Katalysator", unter besonderem Aspekt der Maximierung der Ausbeute an unedlem Metall in Hinblick auf die Darstellung der Actinidenmetalle, die zu einem späteren Zeitpunkt im Rahmen der festkörperchemischen Untersuchungen am hiesigen Institut geplant ist. Wie später noch begründet wird, beschränkt sich die Untersuchung der Stabilität der $\text{Ea}^{+/-}$ /Ln-Edelmetalllegierungen auf die Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium und Barium, auf die Lanthaniden Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium und Ytterbium sowie auf Platin, stellvertretend für die Elemente der 8. Nebengruppe.

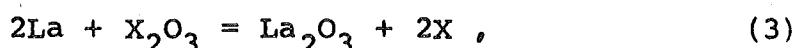
Die Untersuchung der destillativen Trennung der Lanthaniden-Edelmetalllegierungen erlaubt eine Vorausschau auf die entsprechenden Actiniden-Edelmetalllegierungen, sofern ihre Legierungs- und Metalleigenschaften vergleichbar sind (5-7).

⁺ Die Erdalkalimetalle werden weiterhin mit Ea abgekürzt.

1.2. Darstellung der Lanthaniden- und Actinidenmetalle

Die Darstellung der Lanthanidenmetalle in sehr reiner Form ist aus verschiedenen Gründen schwierig. Die Metalle haben sehr unterschiedliche Schmelzpunkte (von 800°C bis 1500°C) und sind im geschmolzenen Zustand sehr reaktiv. Ihre Darstellung wird nach folgenden Methoden vorgenommen:

- Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze,
- Metallothermische Reduktion ihrer Halogenide mit einem Erdalkalimetall, z.B.



für X = Sm, Eu, Yb, und anschließende destillative Reinigung der Ln-Metalle unter Hochvakuum (8-10).

Die Metallothermie wird auch zur Gewinnung von Actinidenmetallen (11-15) angewendet. Die Durchführung erfolgt in mehreren Schritten:

Die Lanthanid- oder Actinidhalogenide bzw. -oxide von schwer flüchtigen Ln bzw. An (z.B. La, Th) werden mit Ca, Ba oder Li reduziert. Das überschüssige Reduktionsmittel wird abgedampft. Nicht flüchtige Verunreinigungen bleiben im Metall zurück. Oxide leichtflüchtiger Ln bzw. An werden durch schwerflüchtiges Reduktionsmittel reduziert. Die Abtrennung des gebildeten Lanthanid- oder Actinidmetalls aus dem Reaktionsgemisch in großer Reinheit ist erst möglich, wenn dieses wesentlich flüchtiger ist als die Reduktionsmittel. Geeignete Reduktionsmittel mit geringem Dampfdruck sind La oder Th (16-18). Die aus der Dampfphase abgeschiedenen Metalle können zur weiteren Reinigung wiederholt sublimiert oder destilliert werden.

Die Vakuumhochtemperaturdestillation der oben aufgeführten Erdalkali-, Lanthanidenmetalle aus ihren Platinlegierungen

ist eine Ergänzung der bekannten Darstellungsmethoden der unedlen Metalle. Insbesondere bei der Forderung nach geringsten Sauerstoffverunreinigungen des unedlen Metalls ist dieses Verfahren den oben genannten überlegen, da die bei der metallothermischen Reduktion entstandenen Oxide (z.B. La_2O_3) (19,20) leichtflüchtige Oxide (z.B. LaO) bilden können. Dagegen können die zur Vakuumhochtemperaturdestillation benötigten Legierungen sehr sauerstoffrein dargestellt werden (1).

1.3. Programm der Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wird die Trennmöglichkeit der oben genannten Legierungen durch Ermittlung der Verdampfungsgeschwindigkeiten, Dampfdrücke und Trennfaktoren mit einer speziellen Metalldestillationsapparatur untersucht. Im Hinblick auf die Darstellung der Actinidenmetalle in reinster Form und ihre weitere Verwendung, wurde ein besonderes Augenmerk auf die Kondensation des flüchtigeren unedlen Metalls an eine eng begrenzte Fläche gerichtet.

Mit Hilfe von Reinheitsuntersuchungen der kondensierten Phase und unter thermodynamischen Gesichtspunkten sollten sinnvolle Destillationstemperaturen und -zeiten ermittelt werden.

Die Ermittlung der Gleichgewichtsdampfdrücke p_L über den Legierungen mit einer modifizierten Knudsenzelle erlaubt die Berechnung der molaren freien Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ der Auflösung eines Mols des unedlen Metalls B (Ea-/Ln-Metalle) in der Legierungsphase AB_x ($A = \text{Edelmetall}$). Weiterhin kann die molare freie Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{G}$ der unedlen Metalle über bekannte Werte hinaus extrapoliert werden.

1.3.1. Auswahl der untersuchten Legierungen

Sowohl die Elemente der 2. Hauptgruppe als auch die Lanthanide sind in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten untereinander sehr ähnlich. Deshalb genügt es, stellvertretende Legierungen für die intermetallischen $\text{Eu}-\text{Ln}-\text{Pt}$ -Phasen zu untersuchen. Für die Untersuchung der Stabilität der Legierungen gegenüber thermischer Zersetzung wurde die Auswahl getroffen nach den schon bekannten

- Dampfdrücken der unedlen Elemente (21-24), die in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt sind, und den
- molaren freien Lösungsenthalpien $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$, wie sie für bestimmte Temperaturen von Schmidt (25) abgeschätzt wurden.

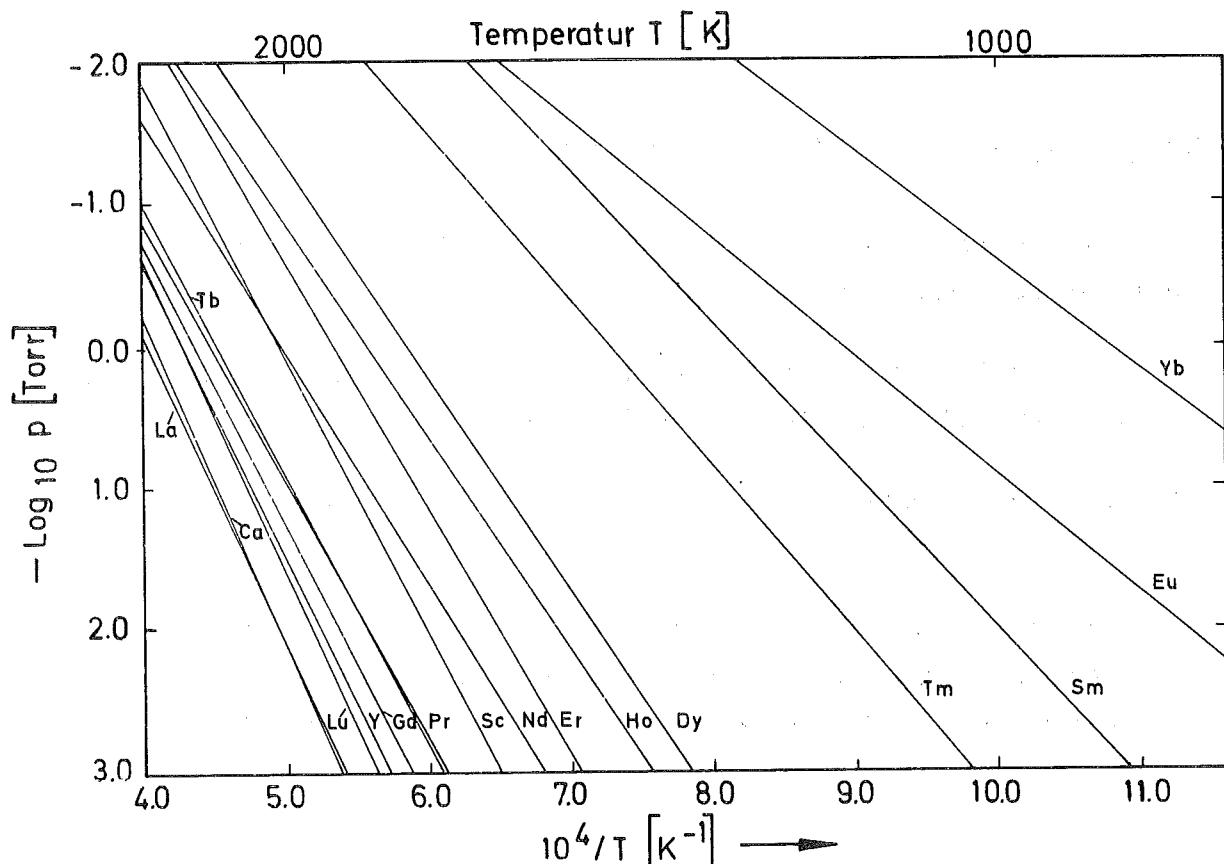


Abbildung 1: Dampfdrücke der Lanthaniden

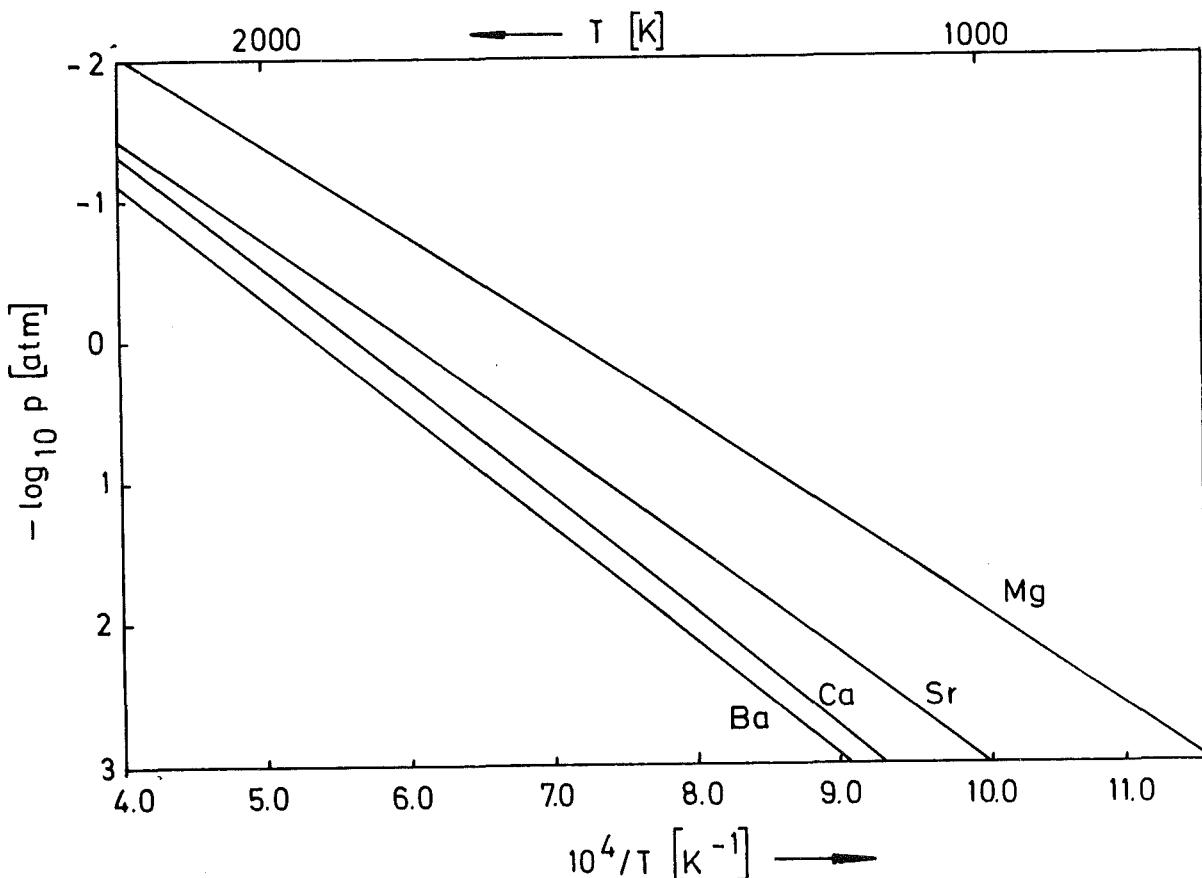


Abbildung 2: Dampfdrücke der Erdalkalimetalle

Aus folgenden Gründen entschied ich mich für die Untersuchung der Platinlegierung:

- 1) Platin hat eine Verdampfungsgeschwindigkeit (Abb. 16), die zwischen Palladium und Iridium liegt.
- 2) Ir-Ln-Legierungen sind im nennenswerten Maße nicht durch gekoppelte Reduktion herstellbar.
- 3) Legierungen mit Palladium sind durch gekoppelte Reduktion nur schwer herstellbar, weil Palladium zu Reaktionen mit dem eingesetzten Tiegelmaterial neigt.

Tabelle 1: Abgeschätzte molare freie Lösungsenthalpien

Verbindungs paar $\frac{1}{x}AB_x - \frac{1}{x+z}AB_{x+z}$	Temp. ± 50 ($^{\circ}\text{C}$)	molare freie Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x$ (kcal/Mol)
<u>Pt₇Mg - Pt₃Mg</u>	1150	-45
Pt ₅ Ca - Pt ₂ Ca	1200	-50
δ Pt - Pt ₅ Ca	1200	-50
Pt ₅ Ba - Pt ₂ Ba	1200	-35
δ Pt - Pt ₅ Ba	1200	-35
Pt ₅ Sm - Pt ₂ Sm	1400	-60
δ Pt - Pt ₅ Sm	1300	-75
Pt ₅ Eu - Pt ₂ Eu	1400	-45
δ Pt - Pt ₅ Eu	1300	-55
Pt ₅ Gd - Pt ₂ Gd	1400	-60
δ Pt - Pt ₅ Gd	1200	-75
Pt ₅ Tb - Pt ₃ Tb	1300	-65
δ Pt - Pt ₅ Tb	1200	-75
Pt ₅ Dy - Pt ₃ Dy	1250	-70
δ Pt - Pt ₅ Dy	1200	-80
Pt ₅ Ho - Pt ₃ Ho	1200	-75
δ Pt - Pt ₅ Ho	1200	-80
Pt ₅ Er - Pt ₃ Er	1200	-75
δ Pt - Pt ₅ Er	1200	-80
Pt ₅ Tm - Pt ₃ Tm	1200	-75
δ Pt - Pt ₅ Tm	1200	-80
δ Pt - Pt ₃ Yb	1200	-75
δ Pt - Pt ₃ Lu	1200	-75

Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigen, daß

- die platinreicheren Pt₅-Ea-/Ln-Legierungen stabiler sind und sich weniger zur thermischen Trennung eignen als die entsprechenden platinärmeren Legierungsphasen,
- die unterstrichenen Verbindungen die zu untersuchenden Legierungsphasen vertreten können, was die molaren freien Lösungsenthalpien als auch die Dampfdrücke der reinen unedlen Metalle angeht.

2. APPARATUR ZUR VAKUUMHOCHTEMPERATURDESTILLATION

2.1. Die Erwärmung des Probenmaterials

Ausgang zur Apparatekonzeption ist die Wahl der Art der Energiezuführung zum Probenmaterial. Diskutabile Möglichkeiten der Energiezuführung sind die Aufheizung mittels elektrischem Widerstand, mittels Hochfrequenzspule und mittels Elektronenstrahl.

Die jeweiligen prinzipiellen Versuchsaufbauten sind in den Abbildungen 3 bis 5 skizziert.

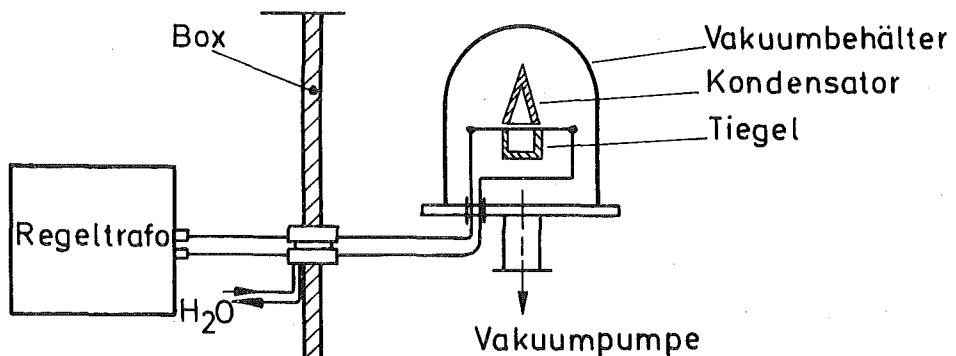


Abbildung 3: Verdampfer mit Widerstandsheizung

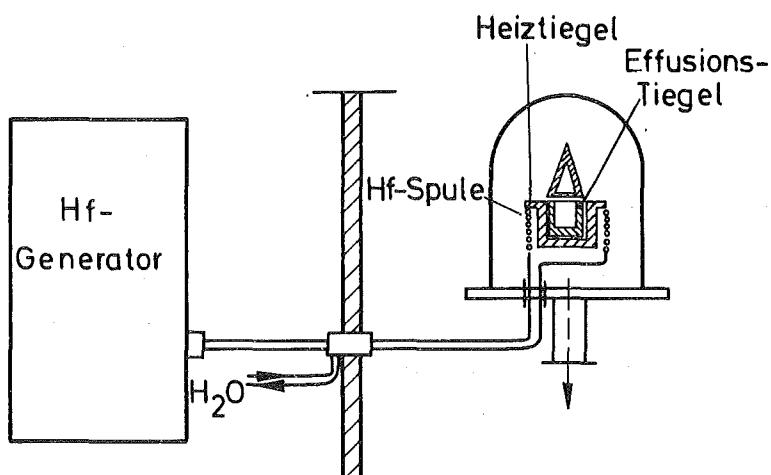


Abbildung 4: Verdampfer mit Hochfrequenzheizung

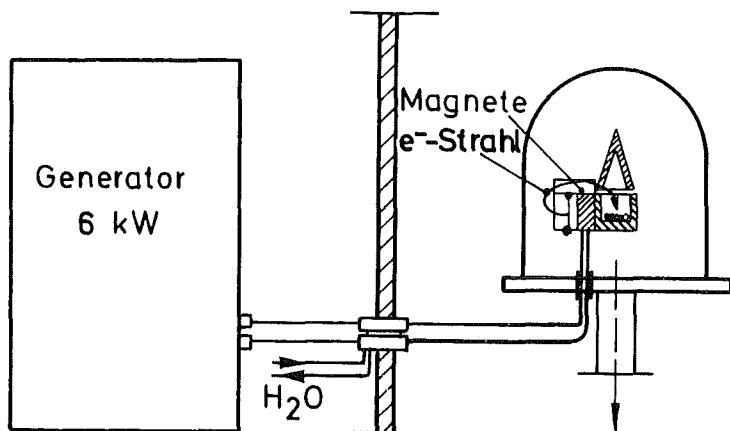


Abbildung 5: Verdampfer mit Elektronenstrahlkanone

Die vorteilhafte einfache Bauweise der Anlage mit Widerstandserhitzen (26) wird kompensiert durch die Nachteile der relativ hohen Wärmeverluste und der Schwierigkeiten der Temperaturregelung infolge der hohen Ströme.

Diese Schwierigkeiten treten bei der Hochfrequenzheizung nicht in solcher Größenordnung auf. Die Temperaturregelung erfolgt manuell oder elektronisch am Generator. Die Wärmeverluste sind ebenfalls geringer.

Abgesehen vom finanziellen Mehraufwand, bietet die Proben erhitzung mit Elektronenstrahlen (27-31) wesentliche Vorteile gegenüber den beiden anderen Methoden, erfordert aber einen größeren Platzbedarf und wird darum, im Hinblick auf die später geplante Destillation von Transuran elementen-Edelmetalllegierungen, zurückgestellt.

Aus den genannten Gründen wurde die induktive Erwärmung vorgezogen. Verwendet wurde ein Hochfrequenz-Röhrengenerator, Type HGR 1/4, der Firma Elektro-Maschinen KG Schultze u. Co. in Hirschhorn, der eine Hf-Dauerleistung von 4 kW bei einer Arbeitsfrequenz von 1200 kHz erbringt.

2.2. Destillationsapparatur

In Abbildung 6 ist die Anlage zur Vakuumhochtemperaturdestillation aufgezeichnet. Die wichtigsten Teile sind:

- 1 - Regeleinrichtung zur wechselseitigen Kombination der Gasballastpumpe (für Vorvakuum) und der Öl-Diffusionspumpe (für Hochvakuum) mit der Metallglocke.
- 2 - Kugelkühlfalle (Standzeit mit einer Gesamtfüllung von 1 l Stickstoff ca. 18 Stunden).
- 3 - Edelstahlglocke, 300 mm Ø, mit Sichtfenster.
- 4 - Hochvakuumdichte Thermoelementdurchführung.
- 5,6 - Meßstellen für das Vor- und Hochvakuum.
- 7 - Flutventil für Edelgasspülung.
- 8 - Vakuummeßgerät Combitron (Fa. Leybold Heraeus/Köln), zur Messung des gesamten Druckbereichs von $760 \cdot 10^{-6}$ Torr.
- 9 - Meßgerät für das Photoelektronische SEV-Spektralpyrometer.
- 10 - Hochfrequenzdurchführung.
- 11 - Hochfrequenzschwingkreis.
- 12 - Regeleinrichtung des Hf-Röhrengenerators mit PID-Temperaturregler.

Abbildung 7 zeigt den inneren Aufbau der Hochvakuumapparatur für die Metalldestillation. Nachfolgend werden die Einzelheiten beschrieben:

Teil 1 - Edelstahlglocke (Ø 300 mm, Höhe 450 mm)

Die Entscheidung für ein Hochvakuumssystem, welches den

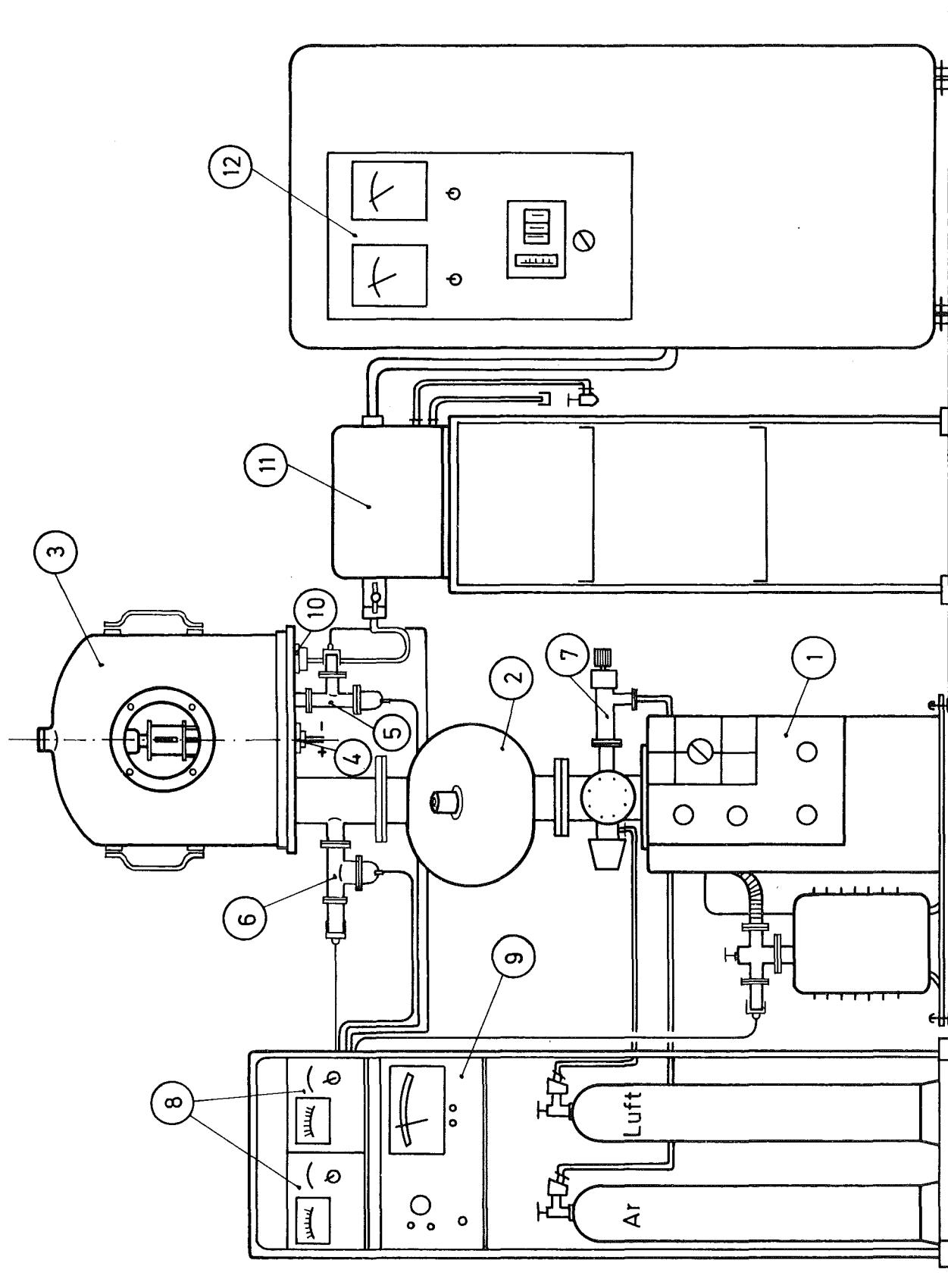


Abbildung 6: Anlage zur Vakuumhochtemperaturdestillation

Destillator (Teile 3,4,12,14) und die Induktionsspule mit Hochfrequenzdurchführung 2 in Form einer Glocke einschließt, hatte folgende Gründe:

1. Bei Erwärmung des Tiegels auf hohe Temperaturen kann es im Vakuumsystem hin und wieder zu Gasausbrüchen kommen, die z.B. von den Dichtungen oder vom Probenmaterial (Siedeverzug) herrühren. Das Vakuumreservoir unter der Glocke fängt diese Druckstöße auf und erlaubt so Messungen bei gleichbleibendem Druck.
2. Ein weiterer Vorteil der Anordnung ergibt sich, wenn man Dampfdrücke nach der Druckkompensationsmethode bestimmen will:

Der Druck über der Probenoberfläche wird mit einem Inertgas eingestellt. Solange dieser Druck größer ist als der Dampfdruck über der Probe, findet ein Transport der verdampften Materie zur Effusionsöffnung hinaus nur durch Diffusion statt. Die dadurch erzielte Verdampfungsrate ist vernachlässigbar klein. Nun kann der Dampfdruck der Probe relativ zum Inertgasdruck vergrößert werden durch Steigerung der Tiegeltemperatur oder/und Reduzierung des Inertgasdruckes, bis beide Drücke gleich sind. Von diesem Punkt an setzt eine gut erkennbare Steigerung der Verdampfungsrate durch die Effusionsöffnung ein, und der gesuchte Dampfdruck ist mit dem eingestellten Inertgasdruck bestimmt.

Die Druckkompensationsmethode ist verschiedentlich angewendet worden (32-36), wobei unterschiedliche Erkennungsmethoden des Druckgleichgewichts zwischen Inertgas und Probenmaterial beschrieben werden. Ein Kernproblem ist stets die feindosierbare Einstellung des Inertgasdruckes. Diese Einstellung wird durch ein größeres Vakuumreservoir erleichtert.

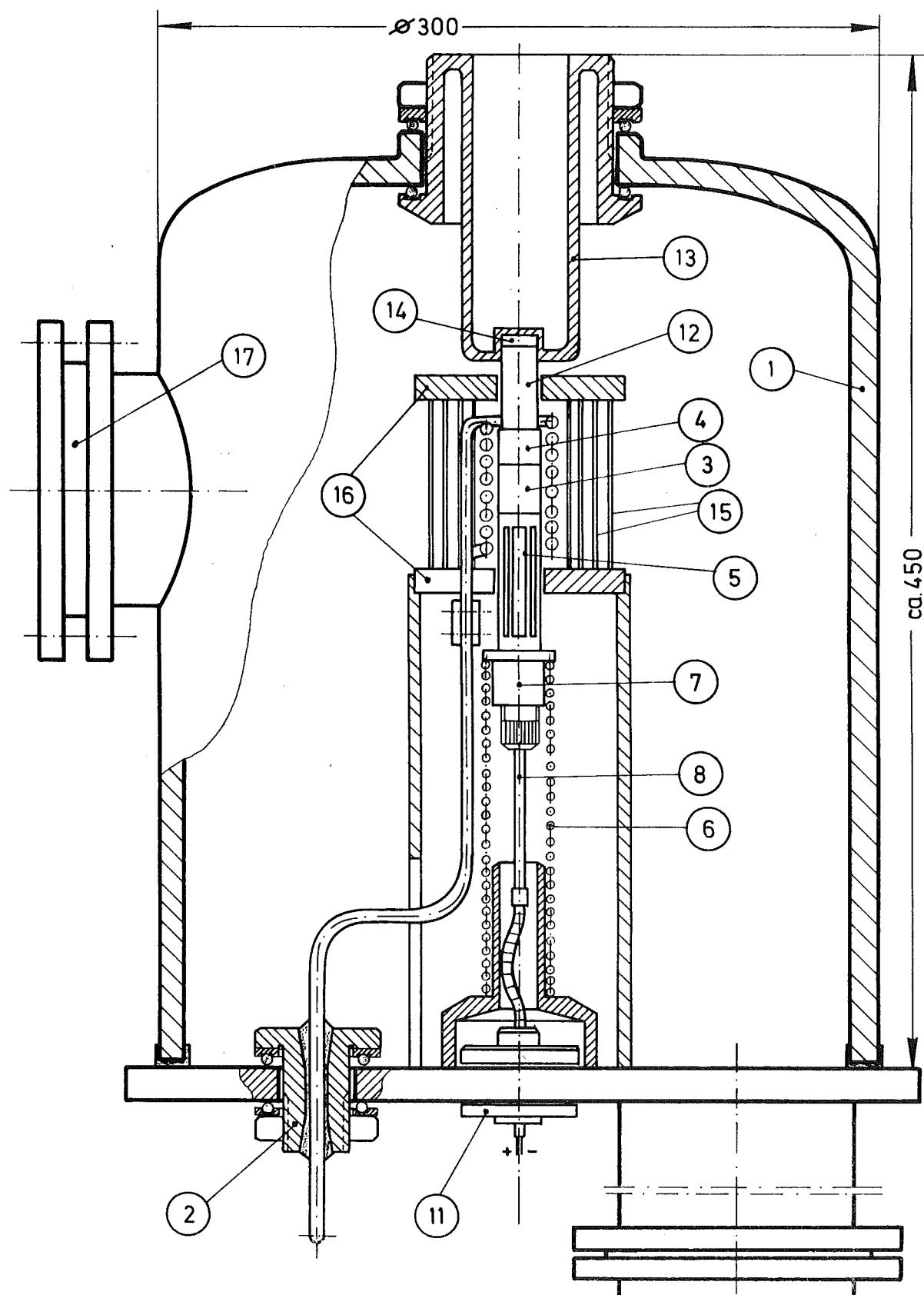


Abbildung 7: Destillationsapparatur

3. Die Dimensionierung der Induktionsspule (37) ist u.a. von der Dauerleistung des Hochfrequenzgenerators abhängig. Um Temperaturen von 2000°C mit dem genannten Generator zu erreichen, ist es notwendig, den Durchmesser der wassergekühlten Cu-Spule klein zu halten, was im Glockensystem geschehen kann.

Teile 3,4,12,14 - Destillator

Folgende gegenläufige Forderungen waren bei der Konzeption des Destillators zu berücksichtigen:

1. Maximierung der Ausbeute.
2. Konzentrierung des Metallkondensats auf kleinster Fläche.

Eine Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit wird mit einer größeren Effusionsöffnung im Düsenaufsatz 4 erreicht; jedoch muß dann auf die Einstellung eines Gleichgewichtspartialdruckes der leichter flüchtigen Komponente verzichtet werden. Die Ausströmöffnung darf aber wegen der Kondensatkonzentrierung auf eine möglichst kleine Fläche an der Kondensatorplatte 14 nicht zu groß sein. Mit der schachtförmigen Öffnungsausführung sorgt ein maximal möglicher Druckgradient in Richtung der Kondensatorplatte für weitere ungehinderte Verdampfung des unedlen Metalls.

Verdampfertiegel 3 und Düsenaufsatz 4 sind in der nachfolgenden Abbildung 8 noch als Einzelteile dargestellt. Tiegel und Düsenaufsatz sind über eine radialsymmetrische Trennfläche aufeinander eingeschliffen worden. Zusammengepreßt werden sie mit Hilfe der Spiralfeder 6, die aus Edelstahldraht hergestellt wurde. Die Spiralfeder verhindert gleichzeitig ein Verkanten der ineinander gesteckten Teile des Destillators. Der Hohlraum im Tiegel wurde als Kegel mit dem Verhältnis 1:4,8 ausgedreht. Teil 3 hat einen zylindrischen Hohlraum zur Probenaufnahme. Teil 4 wurde mit einer zylindrischen Düse ausgeführt.

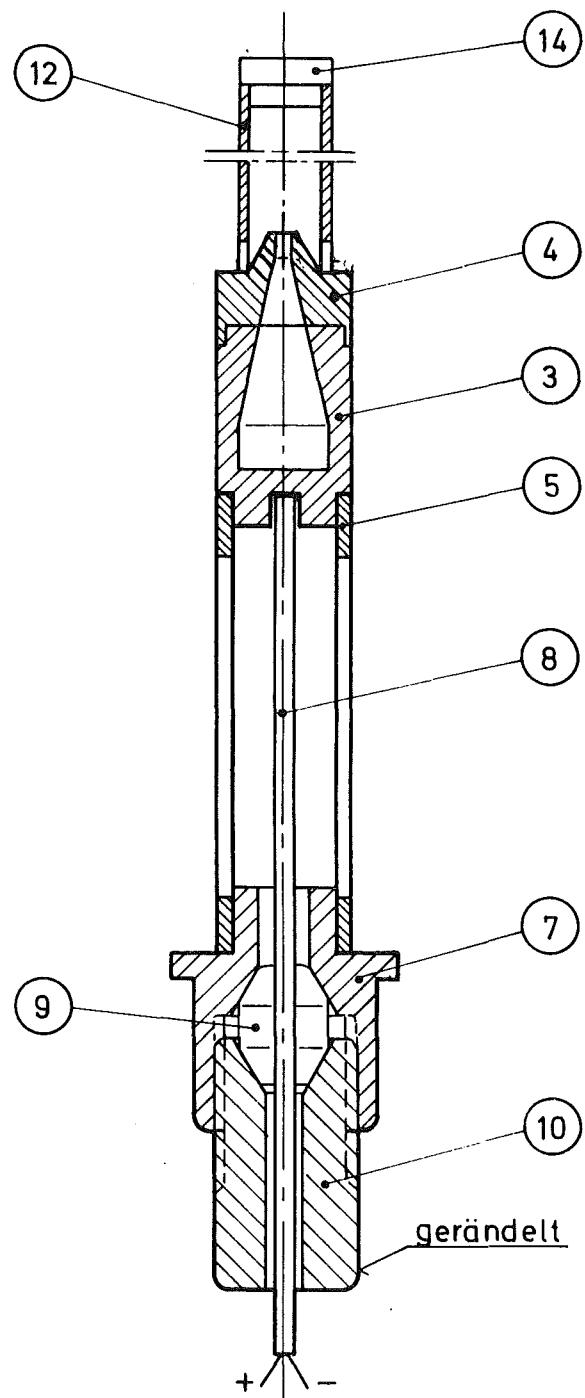


Abbildung 8: Destillator mit Thermoelementbefestigung

Unter folgenden Aspekten wurde der Werkstoff des Destillators ausgewählt:

Bei Verwendung von Reinoxidkeramiken muß der Kontakt mit anderen hoherhitzten Werkstoffen, z.B. des Supports oder des Kondensators mit dem Tiegel, in Betracht gezogen werden. Die maximalen Arbeitstemperaturen liegen bei 1800°C - 1900°C (24,38,39) für den Kontakt von Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , BeO und ThO_2 mit Ta, Mo und W. Weiter muß berücksichtigt werden, daß keramische Werkstoffe wie Y_2O_3 bei hoher Temperatur Sauerstoff an Metallschmelzen abgeben (14) und deshalb vor dem Gebrauch in reduzierender Atmosphäre erhitzt oder mit Ta (W) bedampft werden müssen. Außerdem können Oxidkeramiken (z.B. Al_2O_3) flüchtige Oxide (AlO , Al_2O_2 , AlO_2) (40) bilden. Darum wurde von der Verwendung von Reinoxidkeramiken abgesehen.

Bei Hochtemperaturarbeiten finden Tiegelmaterialien wie Tantal, Wolfram oder Molybdän häufig Verwendung. Diese Metalle haben einen wesentlich geringeren Dampfdruck als die Erdalkalimetalle, Lanthanide oder Actinide (24,40). Die gegenseitige Löslichkeit von Ta, W und Mo in den unedlen Metallen ist gering, wobei sich Ta in den leichteren Lanthaniden weniger als in den schweren Lanthaniden löst. W ist hinsichtlich der Löslichkeit resistend, bereitet aber Schwierigkeiten bei der Verarbeitung. Mo wurde mit unterschiedlichem Erfolg als Werkstoff in Metalldestillationsapparaturen eingesetzt (41).

Alle Teile des Destillators wurden aus Tantal gefertigt (Fa. DEW-Stuttgart). Die garantierten Analysenwerte sind:

Ta	99,93	Gew.-%
Fe	max. 100	ppm
Ti	" 50	ppm
Mo	" 300	ppm
W	" 300	ppm
K	" 1	ppm

Na max.	2 ppm
C "	30 ppm
O ₂ "	50 ppm
H ₂ "	10 ppm

+ 200 ppm Destillationsrückstände

Bis zu den Schmelztemperaturen der untersuchten Legierungen, die alle über 1630°C liegen, konnte keine Reaktion des Tiegeleinsatzes mit dem Tiegelmaterial festgestellt werden. Auch bei höheren Temperaturen ließen feingeschliffene Tiegelquerschnitte keinen eindeutigen Schluß auf eine solche Reaktion zu. Die Untersuchungen wurden gemacht, weil von Spedding et al. (42) gefunden wurde, daß z.B. Scandium bei 1425°C mit Tantal zu reagieren beginnt und sich bereits bei 1475°C vollständig in einem Tantaltiegel löst.

Teile 5,7 - Tiegelsupport, Temperaturmessung und -regelung

Der Effusionstiegel 3 wurde auf einem zylindrischen Support aus Tantal gestützt, der rundum mit Längsschlitten ausgeführt war. Damit wurde

- das Thermoelement vor der Magnetfeldinduktion abgeschirmt,
- die Ableitung der Wärme vom Tiegelboden verringert.

Der Support 5 steht konzentrisch auf der Klemmhülse 7 für das Thermoelement 8.

Die in Abbildung 8 dargestellte Thermoelementhalterung hat sich gut bewährt:

Das Mantelthermoelement 8 wird durch die zweiteilige Klemmlinse 9 achsialsymmetrisch geführt. Die beiden Teile der Klemmlinse werden durch das Hereinschrauben des Gewindegelenks 10 radial zusammengepreßt und klemmen so das Thermoelement fest.

Klemmhülse und -linse sind aus rostfreiem Edelstahl (V2A), der Gewindegelenk aus Messing.

Temperaturen werden mit Mantelthermoelementen (Mantelwerkstoff: Platin + 10 % Rhodium, Fa. Degussa/Hanau) gemessen. Mit der Durchführung 11 (Abb. 7) wird die isolierte Leitung des Thermoelements durch den Boden der Vakuumglocke geführt und mit dem PID-Regler (Fa. IEA/Bruchsal) im Hochfrequenzgenerator 12 (Abb. 6) verbunden. Dieser PID-Temperaturregler gestattet es, die eingesetzten Temperaturwerte mit einer Ungenauigkeit von maximal $\pm 2\%$ konstant zu halten.

Die Temperaturmessung im Bereich über 1800°C wurde pyrometrisch durchgeführt mit dem photoelektronischen SEV-Spektralpyrometer TM3 (Fa. Maurer/Neuffen).

Der Glühfleck für das Pyrometer braucht unter optimalen Bedingungen nur $0,2 \times 2 = 0,4 \text{ mm}^2$ groß zu sein, so daß Messungen von etwa 300 mm Entfernung durch den Abstand der Windungen der Induktionsspule gemacht werden konnten.

Teile 12,13 - Kondensator und Kühlmittelbehälter

Der zylindrische Kondensator 12 wurde ebenfalls aus Tantal hergestellt. Eine Reaktion des Tantals mit dem Ln-Dampf wurde nicht festgestellt, so daß also von daher keine Beeinträchtigung der Meßergebnisse befürchtet werden muß.

Am unteren Ende des Kondensators ragt der Düsenaufsatz 4 3 mm in den Kondensatorinnenraum, um Abdampfverluste zu vermeiden. Dafür muß in Kauf genommen werden, daß infolge des Druckverlustes durch den Spalt zwischen Kondensator und Düsenaufsatz, der Druck über der Probenoberfläche größer als 10^{-6} Torr wird, wie er im Außenraum vorherrscht.

Für den Abstand der Düsenoberkante vom Kondensatordeckel mußte ebenfalls ein Kompromiß geschlossen werden:

Kleiner Abstand → gute Kondensatkonzentrierung an der Kondensatorplatte 14, aber zu große Wärmeableitung vom Verdampfertiegel.

Großer Abstand → Kondensatverteilung im Innenraum des Kondensators und Abdampfverluste durch den Spalt zwischen Kondensator und Düsenaufsatz aber gleichmäßige Temperatur des Verdampfertiegels.

Mit einem Abstand von 40 mm beträgt die Temperatur an der Kondensatorplatte ϑ_K , bei Verwendung von Wasser als Kühlmittel im Kühlmittelbehälter 13, in Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur ϑ_T :

$$\vartheta_K = \left(\frac{5}{7} \vartheta_T - 428 \right) \pm 50^\circ\text{C} . \quad (4)$$

Bei Destillationstemperaturen über ca. 1500°C reichte die Wasserkühlung nicht mehr aus, um die Abdampfverluste durch den erwähnten Spalt klein zu halten. Zur Verbesserung der Kondensatorplattentemperatur wurde ein Gemisch aus Äthanol und Trockeneis benutzt. Die dadurch erreichte Temperatur betrug

$$\vartheta_K = (0,65 \vartheta_T - 450) \pm 50^\circ\text{C} , \quad (5)$$

und genügte, um die Abdampfverluste herabzusetzen.

In Abbildung 9 sind die Temperaturen über der Destillatorachse bei einer Tiegeltemperatur von 2000°C aufgetragen.

Teile 15,16 - Tiegelabschirmung

Damit die Destillationsversuche in einem isothermen Effusionstiegel (43) durchgeführt werden konnten, mußte der Destillator abgeschirmt werden. Vier zylindrisch gebogene Tantalbleche 15, die von zwei Oxidkeramikplatten 16 zusammengehalten wurden, erfüllten diese Aufgabe, denn Temperaturgradienten in achsialer Richtung des Verdampfertiegels konnten nicht festgestellt werden.

Die Tantalblechzyylinder haben bei den verschiedenen Durchmessern eine Höhe von 75 mm. Sie sind in Richtung der Induktionsspulenzuführung und des Sichtfensters 17 mit einem Längsschlitz von (6×60) mm versehen, um die spektrometrische Temperaturmessung zu ermöglichen.

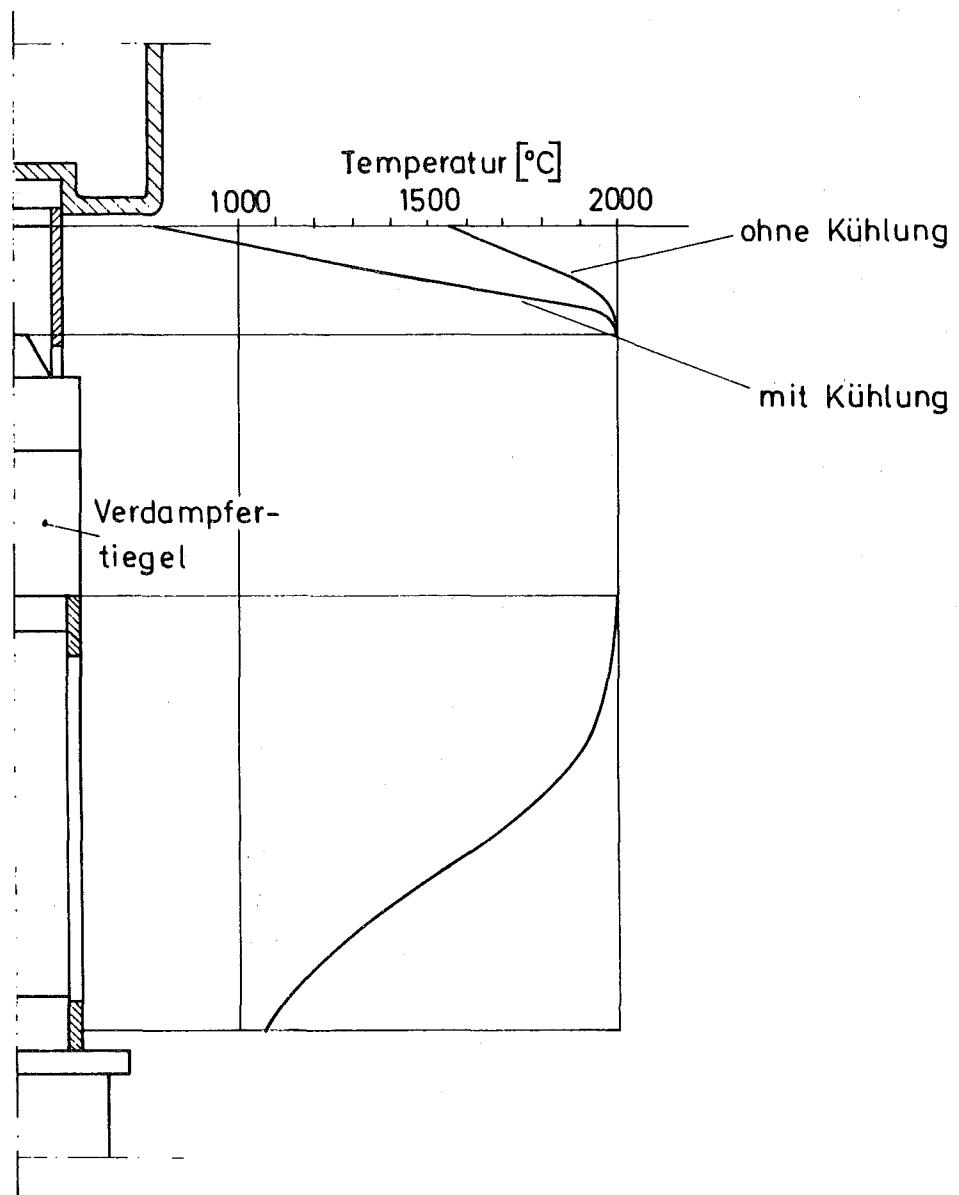


Abbildung 9: Temperaturverlauf über der Destillator-
achse bei 2000°C Tiegeltemperatur

3. MEßMETHODE DER THERMODYNAMISCHEN DATEN

3.1. Bestimmung der Gleichgewichtsdampfdrücke

Die Dampfdrücke der unedlen Metalle über den Platinlegierungen sind so klein, daß von den verschiedenen Arten der Dampfdruckmessung (44-48) nur die Knudsenmethode zur Bestimmung der Gleichgewichtsdampfdrücke in Frage kommt.

Die Knudsenmessung (24, 43, 49-53) wird im Hochvakuum durchgeführt. Das Probenmaterial ist in einem Behälter aus verdampfungsresistentem Material eingeschlossen, der in seiner Wandung eine definierte, kleine Öffnung besitzt. Wenn der Behälter erwärmt wird, stellt sich ein der Temperatur entsprechender Dampfdruck der flüchtigen Komponente über der Probe ein. Sind die Öffnungsabmessung so klein, daß der Dampfstrom von der Probenoberfläche größer ist als der Effusionsstrom nach außen, so befindet sich der Dampf im Zelleninnern im Gleichgewicht mit der festen Phase. Demzufolge ist der Effusionsstrom durch die Öffnung nur noch abhängig vom Gleichgewichtsdampfdruck der Probe, der Temperatur, der Masse der Verdampfungskomponente und den Dimensionen der Effusionsöffnung.

Abbildung 10 zeigt schematisch eine Knudsenzelle mit den Abmessungen für die nachfolgende Berechnung. Für die Verdampfung aus einer isothermen Zelle gilt nach Erreichen des stationären Zustandes, im Fall der Molekularströmung, die Knudsen-Effusionsgleichung (45) :

$$p = \frac{1}{A_o} \cdot \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} . \quad (6)$$

Gleichung (6) gibt den Zusammenhang wieder zwischen dem Gleichgewichtsdampfdruck p über der kondensierten Phase bei der Temperatur T , der Molmasse M des Dampfes, der

universellen Gaskonstanten R, der Verdampfungsrate $\frac{dm}{dt}$ und der Effusionsöffnungsfläche A_0 . Aus der Verdampfungsrate, die durch die Öffnungsfläche strömt, bestimmt man die Verdampfungsgeschwindigkeit nach Gleichung (7) :

$$w = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A_0} . \quad (7)$$

Mit der über einem bestimmten Zeitraum t gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeit errechnet sich aus Gleichung (8) der Gleichgewichtsdruck nach

$$p = 17,1 \cdot w \cdot (T/M)^{1/2} \text{ Torr}, \quad (8)$$

oder $p = 1/44,33 \cdot w \cdot (T/M)^{1/2} \text{ atm} . \quad (9)$

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird aus Gleichung (10) errechnet:

$$w = \frac{m}{A_0 \cdot t} \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} . \quad (10)$$

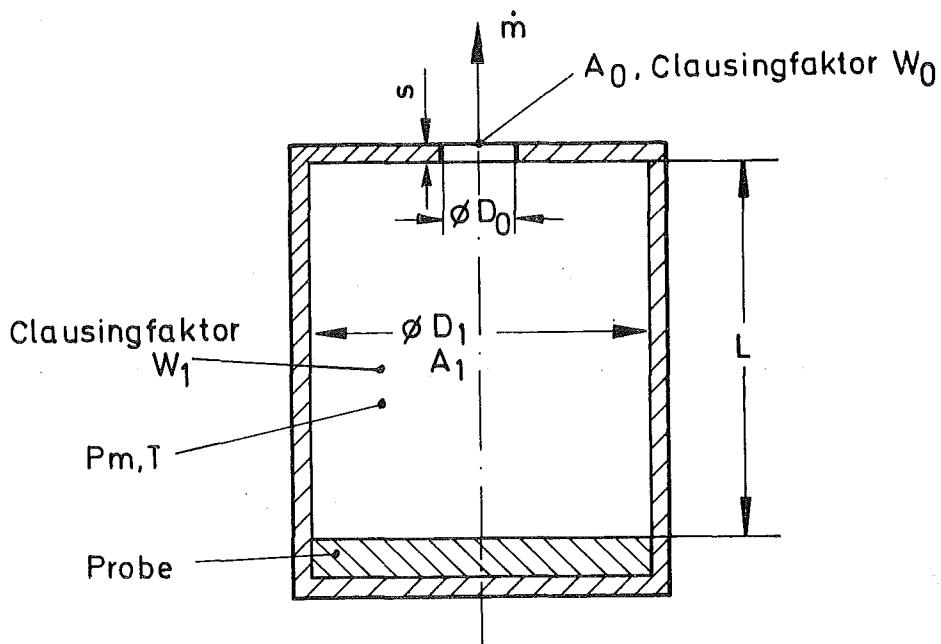


Abbildung 10: Knudsen-Zelle mit koaxialer, zylindrischer Öffnung

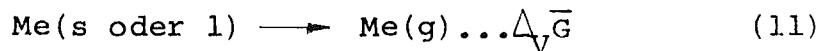
3.2. Die verwendeten Effusionszellen

Verschiedene geometrische Formen der Effusionszellen wurden erprobt. Die brauchbaren Konstruktionen sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Verhältnisse von den Öffnungs durchmessern D_o und Öffnungswandstärken s zu den mittleren freien Weglängen der Metalle wurden so gewählt, daß sich eine Korrektur der Effusionsrate nach Whitman (54,55) erübrigte.

Die Ausströmöffnungen müssen so klein sein, daß sich ein Gleichgewichtsdampfdruck im Zelleninnern einstellen kann und nicht die Diffusion in der Probenoberfläche ausschlaggebend wird. Gebräuchliche Durchmesser der Effusionsöffnungen liegen zwischen 0,6 und 1,5 mm (42,56,57). Die hier verwendeten Zellen hatten Effusionsdurchmesser von 0,76 bis 1,42 mm. Besonderen Wert bei der Formgebung der in Abbildung 11 gezeichneten Zellen a) und b) wurde auf die Ausführung der Wandstärke an der Effusionsöffnung gelegt. Wenn diese nämlich sehr klein ist, kann eine Korrektur der Verdampfungs raten, wie sie für die kegeligen Öffnungen in c) und d) nach (45) sowie für die zylindrische Öffnung in e) nach (22) vorgenommen werden muß, unterbleiben.

3.3. Thermodynamische Größen der Legierungen

Die molare freie Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie für die Reaktion



wird beschrieben durch die Gleichungen (12) und (13):

$$\Delta_v \bar{G} = \Delta_v \bar{H} - T \cdot \Delta_v \bar{S} \quad , \quad (12)$$

$$\Delta_v \bar{G} = - R \cdot T \cdot \ln(p_{Me}/p_o) \quad . \quad (13)$$

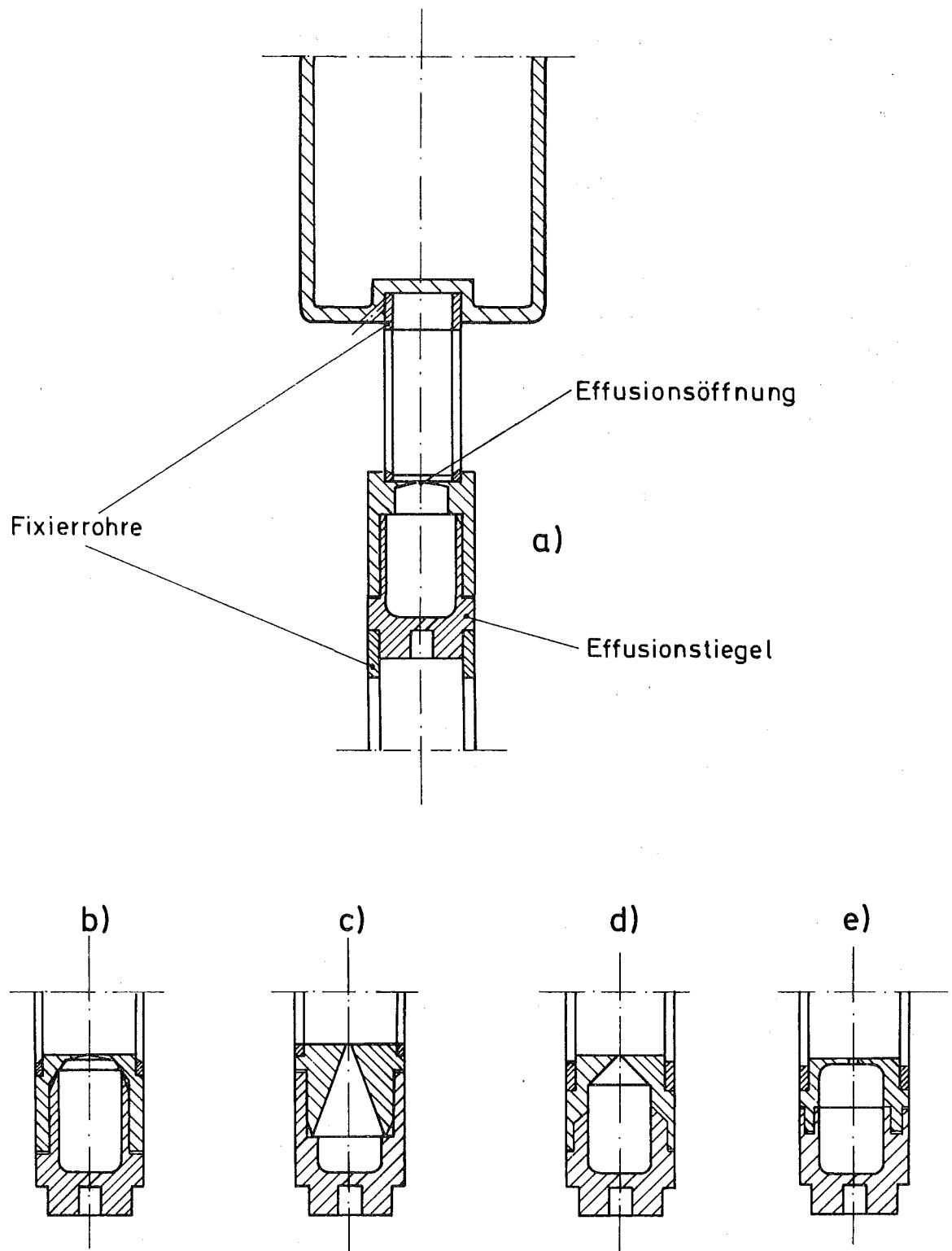


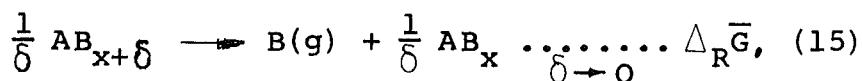
Abbildung 11: Anordnung der Knudsenzelle und brauchbare Zellenkonzeptionen

p_{Me} ist der Gleichgewichtsdampfdruck über dem Metall Me bezogen auf $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Aus den Gleichungen (12) und (13) wird:

$$\ln \left(\frac{p_{Me}}{p_0} \right) = - \left(\frac{\Delta_{V\bar{H}}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{V\bar{S}}}{R} . \quad (14)$$

wenn $\Delta_{V\bar{H}}$ und $\Delta_{V\bar{S}}$ im gesuchten Temperaturintervall konstant sind, ergibt sich bei der Auftragung von $\ln \left(\frac{p_{Me}}{p_0} \right)$ über $1/T$ eine Gerade. Die Verdampfung eines Metalls B aus einer Edelmetall-Legierungsphase $AB_{x+\delta}$ ($\delta \leq z$) wird beschrieben durch die Gleichungen (15) und (16):



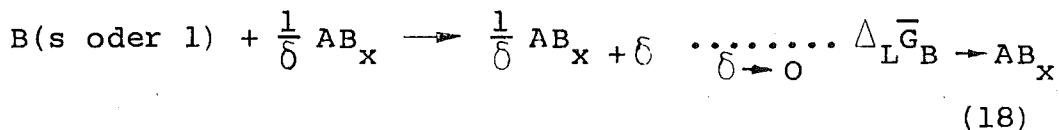
$$\Delta_R \bar{G} = - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_L}{p_0} \right) . \quad (16)$$

(p_L ist der Gleichgewichtsdampfdruck über der Legierung), d.h. die Zusammensetzung der Phase AB_x soll während des Verdampfens als konstant angesehen werden.

Analog zu Gleichung (14) gilt jetzt:

$$\ln \left(\frac{p_L}{p_0} \right) = - \left(\frac{\Delta_R \bar{H}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R \bar{S}}{R} . \quad (17)$$

Die molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R \bar{G}$ setzt sich zusammen aus der molaren freien Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$, die die Auflösung eines Mols des Metalls B in der Platinlegierungsphase AB_x nach Gleichung (18) erfaßt,



und der molaren freien Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (11), die die Überführung von einem Mol des Metalls B aus der festen bzw. flüssigen Phase in die gasförmige Phase angibt:

$$\Delta_R \bar{G} = - \Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x} + \Delta_V \bar{G} . \quad (19)$$

Da die Verdampfung eines Metalls B aus einer Edelmetalllegierungsphase $AB_{x+\delta}$ ($\delta \leq z$) die Umkehrung der Lösungsreaktion darstellt (von der Verdampfungsreaktion soll abgesehen werden, d.h. bei gleichem Aggregatzustand von B) muß das Vorzeichen von $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ umgekehrt werden (vgl. Gleichungen (15) und (18)).

Die gesuchte molare freie Lösungsenthalpie wird aus den Gleichungen (19) und (16) berechnet:

$$\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_L}{p_O} \right) + \Delta_V \bar{G} . \quad (20)$$

Analog zu Gleichung (19) ergibt sich für die molare Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{H}_{B \rightarrow AB_x}$ und für die molare Lösungsentropie $\Delta_L \bar{S}_{B \rightarrow AB_x}$:

$$\Delta_L \bar{H}_{B \rightarrow AB_x} = - \Delta_R \bar{H} + \Delta_V \bar{H} , \quad (21)$$

$$\Delta_L \bar{S}_{B \rightarrow AB_x} = \Delta_R \bar{S} + \Delta_V \bar{S} . \quad (22)$$

$\Delta_R \bar{H}$ und $\Delta_R \bar{S}$ erhält man aus Gleichung (17). Die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{H}$ und die molare Verdampfungsentropie $\Delta_V \bar{S}$ für die reinen Komponenten B (Ea/Ln) entnimmt bzw. interpoliert man aus (21).

4. DURCHEFÜHRUNG DER VERSUCHE

4.1. Vorbereitungen und Destillationen

Man mißt die Güte der Vakuumdichtheit einer Apparatur durch den Druckanstieg Δp in der Apparatur mit dem Volumen V , nach dem Abschalten der Pumpe, innerhalb einer Zeitspanne Δt . Die Leckrate Q ist definiert als:

$$Q = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \text{ (Torr.l.s}^{-1}\text{)} . \quad (23)$$

Bei den durchgeführten Versuchen wurde die Leckrate während des Druckanstiegs von 10^{-4} auf 10^{-3} Torr gemessen. Sie lag zwischen $8 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-5}$ (Torr.l.s $^{-1}$) für ein Behältervolumen von ca. 23,4 l. Diese Werte lassen eine gute Vakuumdichtheit erkennen.

Vor dem Einfüllen des Probenmaterials in den Tantaltiegel ist es unbedingt notwendig, die Zellen bei höheren Temperaturen zu entgasen (12, 22, 58). Bei Entgasungstemperaturen bis zu 1500°C über einige Stunden entfernt man die an der Oberfläche adsorbierten Gase. Über 1500°C wird Tantal grobkörnig, infolge eines übermäßigen Kornwachstums. Entgast man darum bei Temperaturen über 1500°C , kann auch der im Tantal gelöste Sauerstoff noch beseitigt werden, der sonst mit dem Probematerial reagieren könnte. Aus den genannten Gründen wurden darum sowohl der Destillator als auch die Knudsenzellen vor den Versuchen eine Stunde lang bei 2000°C entgast. Tantal hat bei 2000°C einen Dampfdruck von ca. $4 \cdot 10^{-11}$ atm (21) und kann darum im Temperaturbereich der durchgeführten Versuche nicht zu einem Meßfehler beitragen.

Die durch gekoppelte Reduktion hergestellten Legierungen wurden im Mörser zerkleinert und dann in Pulverform eingesetzt.

Aus den in Vorversuchen bestimmten Verdampfungsgeschwindig-

keiten und der Molmasse der flüchtigen Komponente wurden die einzusetzenden Probenmassen errechnet. Damit der Dampfdruck zur Berechnung thermodynamischer Größen in Gleichung (16) eingesetzt werden kann, muß die Masse der Probe so gewählt werden, daß sie während des ganzen Versuches in erster Näherung als konstant angenommen werden kann. Ebenso darf sich die Zusammensetzung der Probe nur unwesentlich ändern. Darum wurde für die leichter trennbaren Legierungen eine größere Masse von ca. 250 mg eingesetzt, während für die schwerer trennbaren Legierungen eine Einsatzmasse von 150 mg genügte. Diese Angaben gelten für ca. einstündige Versuchsdauern.

Nach dem Einfüllen der Probenmengen wurden die Effusionszellen je nach Probenmaterial zwischen 600 und 1200°C 30 min lang im Hochvakuum (10^{-6} Torr) geglüht, um die adsorbierten Gase zu entfernen.

Die Destillationstemperaturen lagen zwischen 800 und 1950°C , die Temperaturen der Knudsenmessungen zwischen 900 und 2000°C .

Die Verdampfungsdauer richtet sich nach der Trennbarkeit der Legierungen und wird in Kapitel 5.7.1. beschrieben.

Im Anschluß an die Versuche sollte der Druck von 10^{-6} Torr im Vakuumsystem aufrechterhalten werden, bis Temperaturen um 400°C erreicht waren, um dann durch Fluten der Apparatur den Tiegel bis auf Raumtemperatur abzukühlen. Nach Versuchen bei Temperaturen um 1800°C dauerte es ca. 1 Stunde, bis geflutet werden konnte. Um diese Abkühlzeit zu verkürzen, wurde die Apparatur sofort nach Destillationsende mit gereinigtem Argon gespült. Die Entscheidung für Argon ergab sich aus dem Vergleich der spezifischen Wärmen c_p (cal/g) (59) und der mittleren freien Weglängen λ (cm) von Edelgasen bei einem Druck von 10^{-3} Torr:

	He	Ne	Ar
c_p (cal/g)	1,24	0,246	0,124
λ (cm)	14,1	10,0	5,06

Argon hat zwar nur eine kleine spezifische Wärmekapazität, ist aber auf Grund der mittleren freien Weglänge, die ähnlich wie die der Luft ist, erheblich schneller abzupumpen als Helium und Neon.

Mit Hilfe der Argonspülung konnte die Abkühlzeit etwa um 65 % verringert werden.

4.2. Emissionsspektrometrische Prüfung der Kondensatz zusammensetzung

Das Massenspektrometer wäre zweifellos das geeignetste Gerät zur Analyse des an der Scheibe 14 (Abb. 7, 8) kondensierten Metalldampfes. Es ist aber auch heute noch ein sehr kostspieliges Instrument. Für viele Elemente eignen sich zur Analyse auch emissionsspektroskopische Methoden. Die Analysenergebnisse sind gegenüber denen der Massenspektrometrie häufig ungenauer, aber das Verfahren ist billiger und schneller (60).

In der Emissions-Spektralanalyse verwendet man auch heute noch am häufigsten als Lichtquellen elektrische Bogen- und Funkenanregung. Als nachteilig erweisen sich bei diesen Anregungsmethoden die nur schwer erfaßbaren physikalischen Vorgänge, z.B. lokale Aufschmelzungen der Probenoberflächen. Diese Nachteile verhindert eine von Grimm (61) entwickelte Glimmentladungslampe. Die verwendete Glimmlampe ist in Abbildung 12 skizziert.

Wird die als Kathode dienende scheibenförmige Probe so nahe an die ringförmig ausgebildete Anode herangeführt, daß die Anode in den Kathodendunkelraum ragt (behinderte

Entladung), so konzentriert sich die gesamte Entladung auf die im Anodenring liegende Probenfläche, und über der frei liegenden Probenfläche bildet sich ein lokales, intensiv leuchtendes Kathodenglimmlicht aus.

In einer Edelgasatmosphäre von 1 bis 20 Torr wird so durch Kathodenzerstörung die Probenoberfläche atomar abgebaut und im Kathodenglimmlicht zur Lichtemission angeregt. Der atomare Abbau der Probenoberfläche eignet sich sehr gut für die Analyse der dünnen Metallschicht, die auf der Tantalscheibe 14 kondensiert ist, weil dadurch das Matrixmaterial nicht zur Geltung kommt.

Die Genauigkeit für die Messungen betrug $\pm 0,3 \%$.

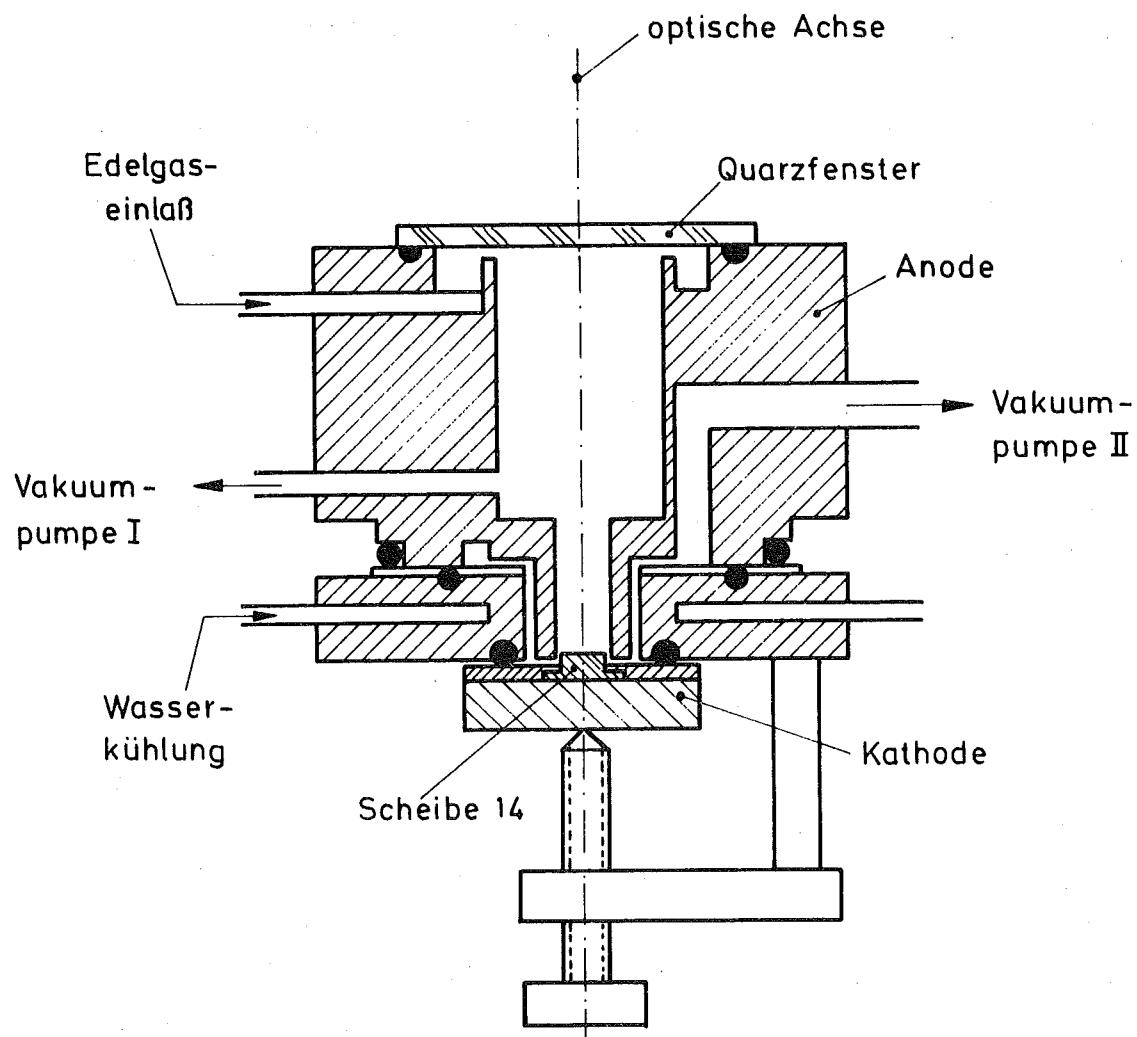


Abbildung 12: Glimmlampe (61,62) mit Probenhalterung für die bedampfte Tantalscheibe 14 (Abb. 7, 8)

4.3. Fehlerabschätzung

4.3.1. Anwendung und Korrektur der Effusionsgleichung

Knudsen fand (48), daß die Effusionsgleichung (6) den durch Experimenten gefundenen Werten sehr gut entspricht, sofern die mittlere freie Weglänge λ der Metallatome ca. 10 mal größer ist als der Öffnungsdurchmesser D_o :

$$\frac{\lambda}{D_o} \geq 10 . \quad (24)$$

Dieses Verhältnis wird auch die Knudsen-Zahl genannt. Wird die Knudsen-Zahl kleiner als 10, so nimmt bei gegebenem Druckunterschied die Verdampfungsrate zu, so daß aus Gleichung (6) Drücke berechnet werden, die größer sind als die gesuchten Gleichgewichtsdampfdrücke.

Für eine isotherme Effusion mit einer Knudsen-Zahl kleiner oder gleich 1 gibt K.D. Carlson (45) die hydrodynamische Gleichung (25) an:

$$p = \frac{1}{A_o} \cdot \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{e \cdot R \cdot T}{M}} . \quad (25)$$

Die mittlere freie Weglänge λ muß im Einzelfall nach Gleichung (26) berechnet werden

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot 4 \pi r^2 \cdot 2^{1/2}} . \quad (26)$$

wobei n die Teilchendichte und r der Radius der Teilchen ist. Da die Radien der Metallatome nicht sehr unterschiedlich sind, kann die mittlere freie Weglänge für alle untersuchten Metalle in erster Näherung als gleich groß angenommen werden. Die Teilchendichte n kann nach der idealen Gasgleichung berechnet werden, weil Metalle bei höheren Temperaturen im idealen Gaszustand vorliegen. Mit der idealen Gasgleichung wird aus Gleichung (26):

$$\lambda = K \cdot \frac{T}{P} . \quad (27)$$

Darin ist

$$K = \frac{R}{4\pi r^2 \cdot 2^{1/2}} , \quad (28)$$

$$K = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ (mm} \cdot \text{atm} \cdot \text{grd}) .$$

In Abbildung 13 wurden die mittleren freien Weglängen λ in Abhängigkeit von Metalldampfdruck für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

Bei Knudsen-Zahlen ≥ 10 herrscht Molekularströmung, bei Knudsen-Zahlen ≤ 1 Laminarströmung. Aus Abbildung 13 erkennt man, daß

- die Effusionsgleichung (6) für die Knudsenversuche (Effusionsöffnungsdurchmesser: 0,76-1,42 mm) bis zu 10^{-4} atm und für die Destillationsversuche (Effusionsöffnungsdurchmesser: 1,2-3 mm) bis zu $8 \cdot 10^{-5}$ atm Gültigkeit besitzt,
- die hydrodynamische Gleichung (25) bei den höchsten Versuchstemperaturen erst oberhalb eines Metalldampfdruckes von $5 \cdot 10^{-4}$ atm ($D_O = 0,76$ mm), bzw. $2,5 \cdot 10^{-4}$ atm ($D_O = 1,42$ mm) angewendet werden darf.

Diese Werte entsprechen Literaturangaben (63,64), wonach die Knudsen-Effusionsmethode auf die Messung von Drücken kleiner 10^{-2} Torr bis 10^{-1} Torr beschränkt ist. Entsprechend wurden die nachfolgenden Ergebnisse berechnet. Für das Übergangsgebiet zwischen Molekular- und Laminarströmung wurden die Werte gemittelt.

Der Metalldampf von der Probenoberfläche kann die Effusionszelle nicht ohne Überwindung von Strömungswiderständen verlassen. Aus diesem Grunde muß der Dampfdruck p , der nach der Effusions- bzw. Hydrodynamischen Gleichung errechnet wurde,

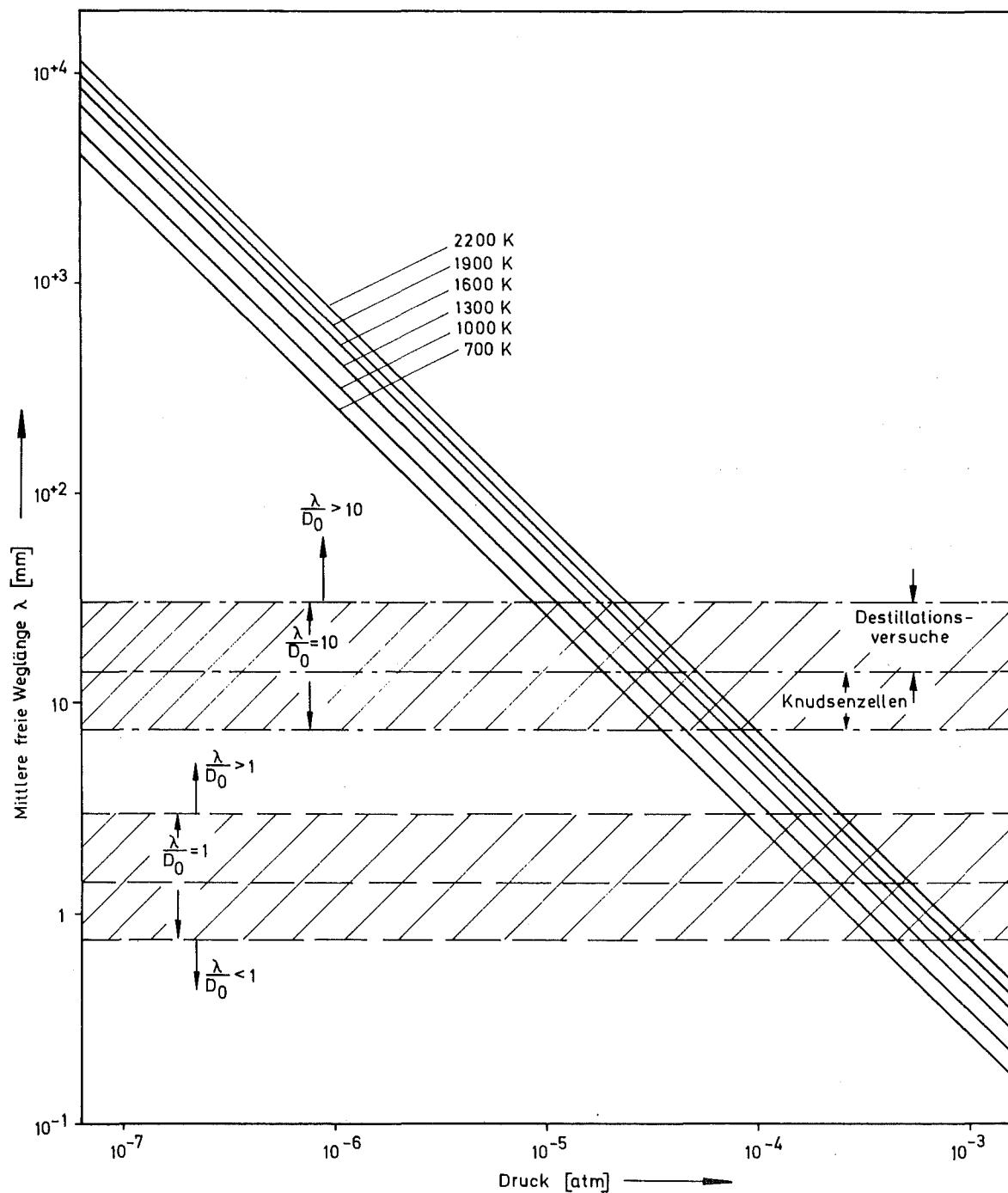


Abbildung 13: Abhängigkeit der mittleren freien Weglängen λ der unedlen Metalle vom Druck p , bei verschiedenen Temperaturen T

korrigiert werden (45, 65)

- mit dem Clusingfaktor w_1 , der den Widerstand durch die Zellenwände (vergl. Abb. 10) berücksichtigt, und
- mit dem Clusingfaktor w_o , der den Widerstand durch die Abmessungen der Effusionsöffnung erfaßt.

Gleichung (29) gibt den Zusammenhang zwischen dem indirekt gemessenen Dampfdruck p , der nach Gleichung (6) errechnet wird, und dem Gleichgewichtsdampfdruck p_G an:

$$p \left[1 + f \left(\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{w_1} - 2 \right) \right] = \frac{\alpha_L}{\alpha_c} \cdot p_G , \quad (29)$$

wobei $f = w_o \cdot \frac{A_o}{A_1}$, (30)

$$\alpha_L = \frac{N'}{N_G} , \quad (31)$$

$$\alpha_c = \frac{N''}{N} . \quad (32)$$

N_G -Atome verlassen die Probenoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht, während N' -Atome insgesamt von der Probenoberfläche verdampfen. Beim Aufprall von N -Atomen auf die Probenoberfläche kondensieren N'' -Atome. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $\alpha_L/\alpha_c = 1$. Bei den vorliegenden Knudsenmessungen durfte davon ausgegangen werden, daß α_c nicht wesentlich kleiner als 1 war.

Der Clusingfaktor w_o ist tabelliert (66) für Werte des Quotienten $2s/D_o$ mit der Öffnungschanahöhe s und dem Durchmesser D_o . Für die verwendeten Knudsen- und Destillationszellen betrug der Quotient $2s/D_o$ zwischen 0,133 bzw. 0,2. Für diese Werte wird $w_o = 0,9092$ bzw. 0,9381. Der Clusingfaktor w_1 ist für das Verhältnis der inneren Zellenhöhe L zum Innendurchmesser $D_1/2$ angegeben (45). Alle Knudsenzellen wurden so konzipiert, daß das Verhältnis $2L/D_1$ ungefähr 2 betrug. w_1 wird für diesen Wert näherungs-

weise 0,5.

Für die Knudsenzellen nimmt A_o/A_1 Werte zwischen $6,78 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,016 \cdot 10^{-2}$ an. Damit ergeben sich aus Gleichung (29) die Gleichgewichtsdampfdrücke für $D_1 = 0,76$ mm: $p_G = 1,0063 \cdot p$, und für $D_1 = 1,42$ mm: $p_G = 1,0186 \cdot p$.

Für den konischen Effusionstiegel (Abb. 8) wurde die bei Margrave (45) angegebene Korrektur für konische Öffnungen durchgeführt.

4.3.2. Meßfehler

Die in den Gleichungen (9) und (10) enthaltenen Größen sind mit folgenden Meßfehlern behaftet:

F_m - berücksichtigt die Fehler bei der Bestimmung der verdampften Masse durch Wägung der Destillatorteile auf einer Mettler-Waage (Genauigkeit = $2 \cdot 10^{-6}$ g).
Es wird angenommen, daß insgesamt der Wägefehler unter 1 % bleibt.

F_{A_o} - für die photomikroskopischen Messungen der Effusionsfläche beträgt der Fehler $\pm 0,03\%$ (mit dem kleinsten Durchmesser $D_o = 0,76221 \pm 0,00011$ mm).

F_T - Meßfehler für Temperaturen bis zu ca. 2000 K betragen $F_T = \pm 0,75\%$, entsprechend den PtRh-E118-Thermoelementwerten von $T \pm 15$ K, und für Temperaturen über 2000 K betragen die $F_T = \pm 1,5\%$, entsprechend den Werten des Spektralpyrometers von $T \pm 30$ K.

Weitere Einflüsse sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht gesondert berücksichtigt werden. Es wird angenommen, daß ihre Summe unter $\pm 3\%$ liegen wird. Darum werden die Versuchsergebnisse mit einem zusätzlichen Fehler $F_Z = \pm 3\%$ beaufschlagt.

4.3.3. Relative Fehler der Versuchsergebnisse

Unter der Annahme einer linearen Fehlerfortpflanzung ergeben sich folgende Gesamtfehler für die Versuchsergebnisse:

- 1) Schmelztemperaturen ϑ_m der Legierungen:

$$F_{\vartheta_m} = F_T , \quad (33)$$

$$F_{\vartheta_m} \leq \pm 0,75 (\pm 1,5) \% .$$

- 2) Verdampfungsgeschwindigkeiten w :

$$F_w = \pm (F_m + F_{A_O} + F_Z) = \pm (1 + 0,03 + 3) \% , \quad (34)$$

$$F_w \leq \pm 4,1 \% .$$

- 3) Dampfdrücke p_{Me} , p_{Me}^{dest} , p_L^{dest} , p_L :

$$F_p = \pm (F_m + F_{A_O} + F_T^{1/2} + F_Z) , \quad (35)$$

- a) für Drücke bei Verdampfungstemperaturen unter 2000 K ergibt sich

$$F_p = \pm (1 + 0,03 + 0,75^{1/2} + 3) \% ,$$

$$F_p \leq \pm 4,9 \% .$$

- b) für Drücke bei Verdampfungstemperaturen über 2000 K ergibt sich

$$F'_p = \pm (1 + 0,03 + 1,5^{1/2} + 3) \% ,$$

$$F'_p \leq \pm 5,3 \% .$$

- 4) Trennfaktoren α :

$$F_\alpha = 2 \cdot F_p (F'_p) , \quad (36)$$

$$F_\alpha \leq \pm 9,8 (\pm 10,6) \% .$$

5) Molare freie Lösungsenthalpien $\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x$:

$$F_{\Delta_L \bar{G}} = \pm (F_T + F_P), \text{ bzw. } \pm (F'_T + F'_P) \% , \quad (37)$$

$$F_{\Delta_L \bar{G}} \leq \pm 5,7 (\pm 6,8) \% .$$

6) Molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$:

$$F_{\Delta_V \bar{G}} = F_{\Delta_L \bar{G}} , \quad (38)$$

$$F_{\Delta_V \bar{G}} \leq \pm 5,7 (\pm 6,8) \% .$$

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1. Schmelzpunkte der Legierungen

Von den untersuchten Legierungen ist die Lage der Schmelzpunkte in Abbildung 14 dargestellt:

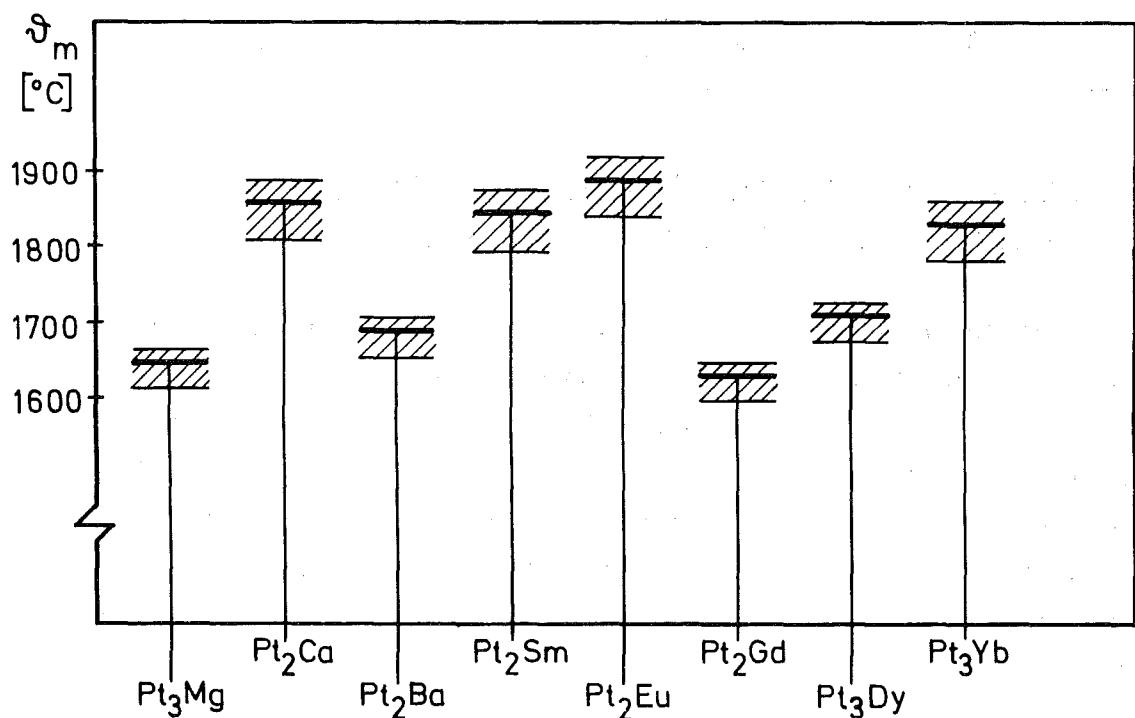


Abbildung 14: Schmelztemperaturen T_m (°C) der Ea-/Ln-Pt-Legierungen

50 bis 150 mg der Legierungen wurden in Tantaltiegeln auf zunächst 1400°C erwärmt, der Zustand untersucht und dann in gleicher Weise sukzessive bei $T = (1400 + n \cdot 20)$ °C jeweils 5 Minuten lang geglüht, bis an der erkalteten Probe deutlich sichtbar war, daß der Schmelzpunkt überschritten wurde. Die Fehlergrenzen werden darum nach oben nur durch den Temperaturmeßfehler, nach unten durch die Schrittweite von 20°C zusätzlich zum Temperaturmeßfehler, gebildet. So ergaben sich Schmelztemperaturen von $T_m = 35^{+15}_{-50}$ °C:

Tabelle 2: Schmelzpunkte der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen

	Pt ₃	Mg	Pt ₂	Ca	Pt ₂	Ba	Pt ₂	Sm
ϑ_m (°C)	1650	+15 -35	1860	+30 -50	1690	+15 -35	1845	+30 -50
	Pt ₂	Eu	Pt ₂	Gd	Pt ₃	Dy	Pt ₃	Yb
ϑ_m (°C)	1890	+30 -50	1630	+15 -35	1710	+15 -35	1830	+30 -50

5.2. Verdampfungsgeschwindigkeiten und Destillationsdampfdrücke der Ea-/Ln-Reinmetalle

Mit der Meßanordnung (Abb. 7) und dem Destillator (Abb. 8) wurden die Verdampfungsgeschwindigkeiten W der oben genannten Reinmetalle in Abhängigkeit von der Temperatur T ermittelt und daraus die Destillationsdampfdrücke p_{Me}^{dest} errechnet. Die Reproduzierbarkeit dieser, wie auch der in den nächsten Kapiteln folgenden Daten, wurde durch Wiederholungsmessungen sichergestellt. Die eingeklammerten Werte in der nachfolgenden Tabelle 3 wurden extrapoliert.

Tabelle 3: Verdampfungsgeschwindigkeiten W und Destillationsdampfdrücke p_{Me}^{dest} der unedlen Metalle Mg, Ca, Ba, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb

Mg - M = 24,312 (59) :

Temperatur T (K)	Verdampfungsgeschwindigkeit W ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Destillationsdampfdruck p_{Me}^{dest} (atm)	Destillationsdampfdruck p_{Me}^{dest} (Pa)
800	$10,82 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	14,19
860	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	53,7
920	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	167,19
1000	$5,433 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	795,4
1100	$2,11 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	3242,4
1200	$6,15 \cdot 10^{-2}$	$9,75 \cdot 10^{-2}$	9879,19
1300	$(2,346 \cdot 10^{-1})$	$(2,83 \cdot 10^{-1})$	(28674,98)
1400	(3,972)	$(6,8 \cdot 10^{-1})$	(68901,02)

Tabelle 3: Fortsetzung

Ca - M = 40,08:

Temperatur T (K)	Verdampfungsge- schwindigkeit W(g·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (atm)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (Pa)
800	6,6 ·10 ⁻⁶	6,65·10 ⁻⁷	0,0674
860	3,56 ·10 ⁻⁵	3,72·10 ⁻⁷	0,377
920	1,573·10 ⁻⁴	1,7 ·10 ⁻⁵	1,723
1000	8,032·10 ⁻⁴	9,05·10 ⁻⁵	9,17
1100	5,694·10 ⁻³	6,73·10 ⁻⁴	68,2
1200	2,07 ·10 ⁻²	2,55·10 ⁻³	258,39
1300	5,316·10 ⁻²	6,83·10 ⁻³	692,084
1400	1,57 ·10 ⁻¹	2,1 ·10 ⁻²	2127,9
1500	(3,478·10 ⁻¹)	(5,25·10 ⁻²)	(5319,8)
1600	(7,86 ·10 ⁻¹)	(1,12·10 ⁻¹)	(11349)

Ba - M = 137,34:

Temperatur T (K)	Verdampfungsge- schwindigkeit W(g·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (atm)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (Pa)
800	7,953·10 ⁻⁶	4,33·10 ⁻⁷	0,049
860	4,64 ·10 ⁻⁵	2,26·10 ⁻⁶	0,266
920	1,79 ·10 ⁻⁴	1,05·10 ⁻⁵	1,064
1000	1,1 ·10 ⁻³	6,73·10 ⁻⁵	6,82
1100	5,56 ·10 ⁻³	3,55·10 ⁻⁴	35,97
1200	1,845·10 ⁻²	1,23·10 ⁻³	124,64
1300	5,91 ·10 ⁻²	4,1 ·10 ⁻³	415,45
1400	(2,22 ·10 ⁻¹)	(1,6 ·10 ⁻²)	(1621,3)
1500	(4,426·10 ⁻¹)	(3,3 ·10 ⁻²)	(3343,9)
1600	(8,96 ·10 ⁻¹)	(6,9 ·10 ⁻²)	(6991,8)

Tabelle 3: Fortsetzung

Sm - M = 150,35:

Temperatur T (K)	Verdampfungsge- schwindigkeit w ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Destillationsdampfdruck (atm)	dest p_{Me}	(Pa)
800	$2,98 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-8}$	0,00157	
860	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,0132	
930	$2,442 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	0,1388	
1000	$1,392 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,821	
1100	$1,172 \cdot 10^{-3}$	$7,15 \cdot 10^{-5}$	7,245	
1200	$5,87 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	37,9	
1300	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	137,81	
1400	$9,44 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	658,65	
1500	$(2,33 \cdot 10^{-1})$	$(1,66 \cdot 10^{-2})$	(1682,1)	
1600	$(5,164 \cdot 10^{-1})$	$(3,8 \cdot 10^{-2})$	(3850,54)	

Eu - M = 151,96:

Temperatur T (K)	Verdampfungsge- schwindigkeit w ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Destillationsdampfdruck (atm)	dest p_{Me}	(Pa)
800	$8,984 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	0,0462	
860	$4,92 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,268	
930	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	1,702	
1000	$1,573 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	9,221	
1100	$1,137 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	69,92	
1200	$4,733 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	304	
1300	$1,622 \cdot 10^{-1}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	1084,32	
1400	$(4,732 \cdot 10^{-1})$	$(3,24 \cdot 10^{-2})$	(3283,1)	
1500	(1,4533)	$(1,03 \cdot 10^{-1})$	(10 640)	
1600	(2,8279)	$(2,07 \cdot 10^{-1})$	(21 383)	

Tabelle 3: Fortsetzung

Gd - M = 157,25:

Temperatur T(K)	Verdampfungsge- schwindigkeit W(g·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (atm)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (Pa)
1400	(1,59 · 10 ⁻⁸)	(1,07 · 10 ⁻⁹)	(0,00011)
1500	1,191 · 10 ⁻⁷	8,3 · 10 ⁻⁹	0,00086
1600	7,296 · 10 ⁻⁷	5,25 · 10 ⁻⁸	0,00532
1700	3,06 · 10 ⁻⁶	2,27 · 10 ⁻⁷	0,023
1800	9,237 · 10 ⁻⁶	7,05 · 10 ⁻⁷	0,0714
1900	2,831 · 10 ⁻⁵	2,22 · 10 ⁻⁶	0,225
2000	6,34 · 10 ⁻⁵	5,1 · 10 ⁻⁶	0,517
2100	1,536 · 10 ⁻⁴	1,266 · 10 ⁻⁵	1,283
2200	3,81 · 10 ⁻⁴	3,214 · 10 ⁻⁵	3,257

Dy - M = 162,50:

Temperatur T(K)	Verdampfungsge- schwindigkeit W(g·cm ⁻² ·s ⁻¹)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (atm)	Destillationsdampfdruck dest p _{Me} (Pa)
1040	(1,822 · 10 ⁻⁸)	(1,04 · 10 ⁻⁹)	(0,0001)
1100	1,07 · 10 ⁻⁷	6,28 · 10 ⁻⁹	0,00064
1200	1,484 · 10 ⁻⁶	9,1 · 10 ⁻⁸	0,0092
1300	1,294 · 10 ⁻⁵	8,254 · 10 ⁻⁷	0,0836
1400	7,672 · 10 ⁻⁵	5,08 · 10 ⁻⁶	0,515
1500	3,225 · 10 ⁻⁴	2,21 · 10 ⁻⁵	2,24
1600	1,49 · 10 ⁻³	1,06 · 10 ⁻⁴	10,74
1700	2,782 · 10 ⁻³	2,03 · 10 ⁻⁴	20,57
1800	6,987 · 10 ⁻³	5,246 · 10 ⁻⁴	53,158
1900	1,454 · 10 ⁻²	1,122 · 10 ⁻³	113,69
2000	3,07 · 10 ⁻²	2,43 · 10 ⁻³	246,23
2100	5,69 · 10 ⁻²	4,615 · 10 ⁻³	467,64
2200	9,45 · 10 ⁻²	7,844 · 10 ⁻³	794,83

Tabelle 3: Fortsetzung

Yb - M = 173,04:

Temperatur T (K)	Verdampfungsge- schwindigkeit $W(g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$	Destillationsdampfdruck dest p_{Me} (atm)	Destillationsdampfdruck dest (Pa)
800	$8,576 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	4,215
860	$4,116 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	20,98
930	$1,616 \cdot 10^{-2}$	$8,45 \cdot 10^{-4}$	85,62
1000	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3,144 \cdot 10^{-3}$	318,28
1100	$2,432 \cdot 10^{-1}$	$1,383 \cdot 10^{-2}$	1401,39
1200	$8,67 \cdot 10^{-1}$	$5,15 \cdot 10^{-2}$	5218,5
1300	(2,353)	($1,455 \cdot 10^{-1}$)	(14743,5)
1400	(5,9379)	($3,81 \cdot 10^{-1}$)	(38606,7)
1500	(11,717)	($7,782 \cdot 10^{-1}$)	(78855)

In Abbildung 15 wurden die Destillationsdampfdrücke über dem Kehrwert der Destillationstemperatur aufgetragen. Die Lage der Schmelzpunkte ist jeweils durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. Weiter wurden die entsprechenden Gleichgewichtsdampfdrücke von Hultgren (21) zum Vergleich in das gleiche Schaubild eingetragen.

Die Destillationsdampfdrücke wurden unter der Annahme errechnet, daß die modifizierte Knudsengleichung (29, 6) noch gilt. Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen gasförmiger und fester Phase kann nicht herrschen, weil die Effusionsöffnung zu groß ist.

Die gemessenen Verdampfungsgeschwindigkeiten wurden in Abbildung 16 aufgezeichnet und zum Vergleich die von W. Espe (8) angegebenen Werte dazu aufgetragen.

Die der Literatur entnommenen Dampfdrücke sind Gleichgewichtsdaten, während die gemessenen Drücke Destillationsdampfdrücke sind. Wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit an der Probenoberfläche wesentlich größer wäre als die Ausströmgeschwindigkeit, hätten die beiden Drücke nahezu gleich sein müssen. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das nicht der Fall war.

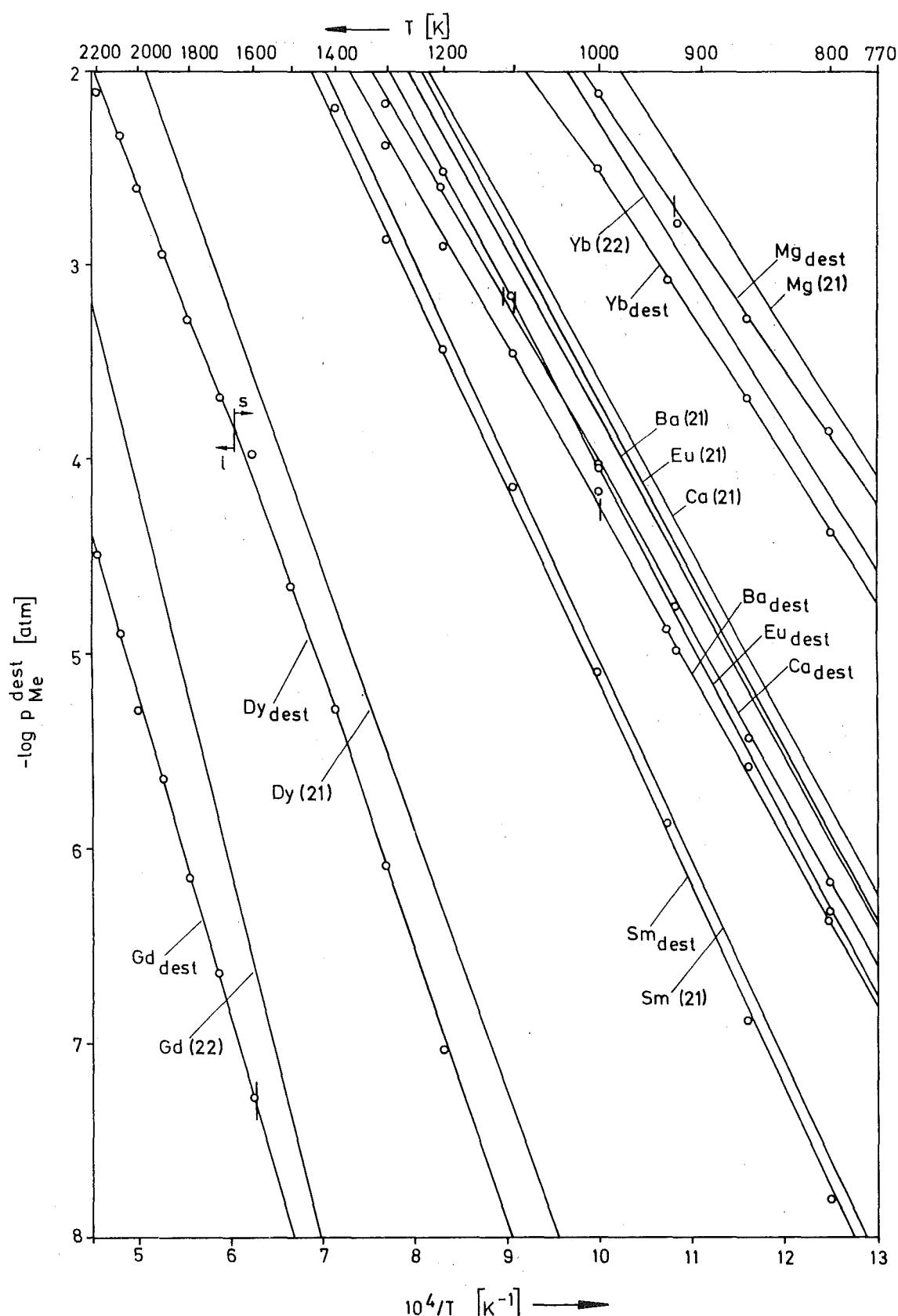


Abbildung 15: Verlauf der Destillationsdampfdrücke p_{Me}^{dest} und der Gleichgewichtsdampfdrücke p_{Me} der unedlen Metalle in Abhängigkeit von der Dest.Temp. T

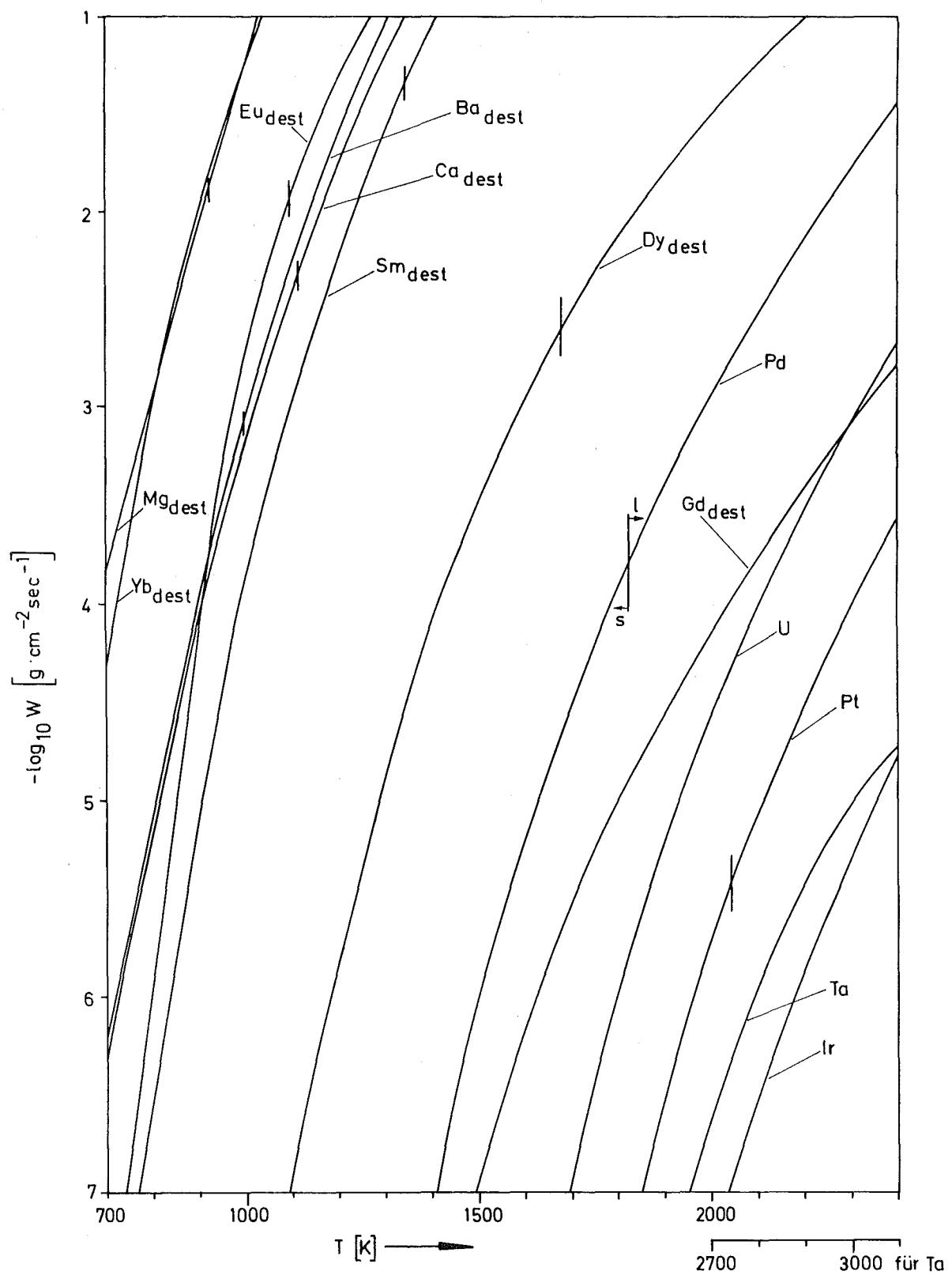


Abbildung 16: Verlauf der Verdampfungsgeschwindigkeiten W von Metallen in Abhängigkeit von der Temperatur T

5.3. Destillationsdampfdrücke und Trennfaktoren der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen

In weiteren Versuchen wurden die Dampfdrücke der leichter flüchtigen Komponenten über den entsprechenden Legierungen bestimmt. Die weiter unten beschriebene merkliche Verunreinigung des Sublimats bei höheren Temperaturen mit Platin wurde in den Werten berücksichtigt.

Der Trennfaktor soll folgendermaßen definiert werden:

$$\alpha = p_L^{\text{dest}} / p_{\text{Me}}^{\text{dest}} \quad . \quad (39)$$

Tabelle 4: Destillationsdampfdrücke p_L^{dest} und Trennfaktoren α der Ea-/Ln-Pt-Legierungen in entsprechenden Zweiphasengebieten

Temperatur T (K)	Destillationsdampfdrücke u. Trennfaktoren			
	Pt ₃ Mg - Pt ₇ Mg (M=609,582)	Pt ₂ Ca - Pt ₅ Ca (M=430,26)	p_L^{dest} (atm)	$\alpha \cdot 10^7$
1000	(1,62 $\cdot 10^{-9}$)	(1,84)	--	--
1100	6,18 $\cdot 10^{-9}$	1,91	(5,2 $\cdot 10^{-10}$)	(7,73)
1200	2,165 $\cdot 10^{-8}$	1,93	(2,3 $\cdot 10^{-9}$)	(9,02)
1300	5,87 $\cdot 10^{-8}$	1,94	1,02 $\cdot 10^{-8}$	14,93
1400	1,18 $\cdot 10^{-7}$	1,98	3,38 $\cdot 10^{-8}$	16,1
1500	2,7 $\cdot 10^{-7}$	2,01	9,24 $\cdot 10^{-8}$	17,6
1600	5,324 $\cdot 10^{-7}$	2,03	2,45 $\cdot 10^{-7}$	(21,87)
1700	8,523 $\cdot 10^{-7}$	(2,06)	4,96 $\cdot 10^{-7}$	(20,66)
1800	1,543 $\cdot 10^{-6}$	(2,14)	9,8 $\cdot 10^{-7}$	(19,87)
1870	^s 2,06 $\cdot 10^{-6}$	--	1,48 $\cdot 10^{-6}$	--
1940	^s 1 2,644 $\cdot 10^{-6}$	--	2,33 $\cdot 10^{-6}$	--
2000	3,38 $\cdot 10^{-6}$	--	3,62 $\cdot 10^{-6}$	--
2100	4,62 $\cdot 10^{-6}$	--	^s 5,45 $\cdot 10^{-6}$	--
2200	6,23 $\cdot 10^{-6}$	--	^s 1 8,1 $\cdot 10^{-6}$	--

$$\bar{\alpha}_{\text{Mg}} = 2,02 \cdot 10^{-7}$$

$$\bar{\alpha}_{\text{Ca}} = 1,54 \cdot 10^{-6}$$

⁺) Der Trennfaktor stellt ein relatives Maß für die Stabilität der entsprechenden Legierungsphase AB_{x+z} dar.

Tabelle 4: Fortsetzung

Temperatur T (K)	Destillationsdampfdrücke u. Trennfaktoren			
	Pt ₂ Ba - Pt ₅ Ba (M=527,52)	Pt ₂ Sm - Pt ₅ Sm (M=540,53)	p _L ^{dest} (atm)	α · 10 ⁶
1200	(2,23 · 10 ⁻⁹)	1,81	--	--
1300	1,14 · 10 ⁻⁸	2,78	(5,8 · 10 ⁻⁹)	4,27
1400	4,4 · 10 ⁻⁸	(2,75)	2,83 · 10 ⁻⁸	4,35
1500	1,27 · 10 ⁻⁷	(3,85)	1,35 · 10 ⁻⁷	(6,05)
1600	4,244 · 10 ⁻⁷	(6,1)	2,3 · 10 ⁻⁷	(8,13)
1700	8,55 · 10 ⁻⁷	--	1,82 · 10 ⁻⁶	--
1800	2,04 · 10 ⁻⁶	--	4,84 · 10 ⁻⁶	--
1870	2,83 · 10 ⁻⁶	--	8,9 · 10 ⁻⁶	--
1940	^s 5,1 · 10 ⁻⁶	--	1,77 · 10 ⁻⁵	--
2000	^l 6,52 · 10 ⁻⁶	--	2,9 · 10 ⁻⁵	--
2100	1,26 · 10 ⁻⁵	--	^s 6,12 · 10 ⁻⁵	--
2200	1,92 · 10 ⁻⁵	--	^l 9,65 · 10 ⁻⁵	--

$$\bar{\alpha}_{\text{Ba}} = 3,46 \cdot 10^{-6} \quad \bar{\alpha}_{\text{Sm}} = 5,7 \cdot 10^{-6}$$

Temperatur T (K)	Destillationsdampfdrücke u. Trennfaktoren			
	Pt ₂ Eu - Pt ₅ Eu (M=542,14)	Pt ₂ Gd - Pt ₅ Gd (M=547,43)	p _L ^{dest} (atm)	α · 10 ³
1200	(7,2 · 10 ⁻¹⁰)	0,24	--	--
1300	3,43 · 10 ⁻⁸	3,21	--	--
1400	1,582 · 10 ⁻⁷	(4,88)	--	--
1500	8,24 · 10 ⁻⁷	(8,0)	--	--
1600	2,744 · 10 ⁻⁶	(13,26)	--	--
1700	7,83 · 10 ⁻⁶	--	(7,4 · 10 ⁻¹⁰)	1,36
1800	1,91 · 10 ⁻⁵	--	(2,94 · 10 ⁻⁹)	1,71
1870	4 · 10 ⁻⁵	--	^s 6,05 · 10 ⁻⁹	3,06
1940	7,85 · 10 ⁻⁵	--	^l 1,142 · 10 ⁻⁸	3,26
2000	1,1 · 10 ⁻⁴	--	1,56 · 10 ⁻⁸	3,38
2100	^s 2,58 · 10 ⁻⁴	--	2,16 · 10 ⁻⁸	3,71
2200	^l 4,46 · 10 ⁻⁴	--	3,635 · 10 ⁻⁸	4,17

$$\bar{\alpha}_{\text{Eu}} = 3,82 \cdot 10^{-6} \quad \bar{\alpha}_{\text{Gd}} = 3,03 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 4: Fortsetzung

Temperatur T (K)	Destillationsdampfdrücke u. Trennfaktoren					
	Pt ₃ Dy - Pt ₅ Dy (M=747,77)	Pt ₃ Yb - δPt (M=758,31)	p _L ^{dest} (atm)	α · 10 ⁶	p _L ^{dest} (atm)	α · 10 ⁹
1400	--	--			(8,1 · 10 ⁻¹⁰)	(2,13)
1500	--	--			(3,74 · 10 ⁻⁹)	(4,8)
1600	(1,95 · 10 ⁻⁹)	(0,19)			1,47 · 10 ⁻⁸	--
1700	1,21 · 10 ⁻⁸	0,596			4,34 · 10 ⁻⁸	--
1800	6,455 · 10 ⁻⁸	1,23			1,47 · 10 ⁻⁷	--
1870	2,183 · 10 ⁻⁷	2,31			2,42 · 10 ⁻⁷	--
1940	^s 7,72 · 10 ⁻⁷	4,54			4,62 · 10 ⁻⁷	--
2000	^s 1,1 · 10 ⁻⁶	--			6,246 · 10 ⁻⁷	--
2100	2,45 · 10 ⁻⁶	--			^s 1,577 · 10 ⁻⁶	--
2200	4,322 · 10 ⁻⁶	--			^s 2,6 · 10 ⁻⁶	--

$$\bar{\alpha}_{\text{Dy}} = 1,17 \cdot 10^{-6}$$

$$\bar{\alpha}_{\text{Yb}} = 3,47 \cdot 10^{-9}$$

Die über die Temperatur gemittelten Trennfaktoren $\bar{\alpha}_{\text{Me}}$ liegen zwischen $3 \cdot 10^{-9}$ und $1 \cdot 10^{-6}$. $\bar{\alpha}_{\text{Gd}}$ ist zwar größer, Pt₂Gd kann aber infolge des kleinen Dampfdrucks trotzdem nicht ergiebiger getrennt werden. Da die Ausbeute des unedleren Metalls aus seiner Platinphase dem Trennfaktor $\bar{\alpha}_{\text{Me}}$ und dem Dampfdruck proportional ist, wird ersichtlich, daß die quantitative Gewinnung der Erdalkali- und Lanthanidenmetalle aus den Legierungen nicht ertragreich ist.

In Abbildung 17 sind die Destillationsdampfdrücke p_L^{dest} über der reziproken Temperatur aufgetragen. Unterhalb von ca. 1200°C sind die Legierungen, mit Ausnahme von Pt₃Mg, nur noch im Ultrahochvakuumgebiet ($10^{-8} < p < 10^{-6}$ Torr) destillierbar, woraus entsprechende Anforderungen an das Vakuumsystem gestellt werden müssen.

In Abbildung 18 wurde der Logarithmus der auf reines Platin normierten Partialdampfdrücke p_L^{dest} über dem Kehrwert der Destillationstemperatur aufgetragen. Interpoliert man über

die Meßpunkte hinaus bis zu der Geraden $p_L^{\text{dest}}/p_{\text{Pt}} = 1$, so erhält man Anhaltswerte für maximale Destillations-temperaturen, bis zu denen nicht mit einer Platinverunreinigung zu rechnen ist: 1540°C für Pt_2Gd und mindestens 2050°C für die anderen Legierungsphasen.

5.4. Gleichgewichtsdampfdrücke der Fa-/Ln-Pt-Legierungsphasen

Mit den in Abbildung 11 dargestellten Effusionszellen wurden die nachfolgend aufgelisteten Dampfdrücke der unedlen Metalle im Gleichgewicht mit ihren Platinlegierungsphasen indirekt gemessen und nach Kapitel 4.3. korrigiert. Die eingeklammerten Werte wurden extrapoliert.

Nach Versuchen bei Temperaturen über ca. 1700°C und Verdampfungszeiten über ca. 3 Stunden wurden die Effusionszellen aufgetrennt und untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß dünne Massenkriechschichten der Platinphasen, insbesondere bei Pt_2Gd und Pt_3Dy , an der Zelleninnenwand hochgekrochen waren. Entsprechende Beobachtungen wurden auch schon früher (55,67,68) bei der Verdampfung von Substanzen mit sehr niedrigen Partialdrücken gemacht. Wenn diese Massenkriechschichten die Effusionsöffnung erreichen, verringern sie den Effusionsquerschnitt und damit den durchtretenden Metalldampfstrom. Können sie nach entsprechend langen Versuchsdauern durch die Effusionsöffnung austreten, so vergrößern sie durch zusätzliche, ungehinderte Verdampfung die gemessenen Verdampfungsrationen.

Bei den verwendeten Knudsenzellen hatten Massenkriechschichten in keinem Fall die Effusionsöffnung erreicht.

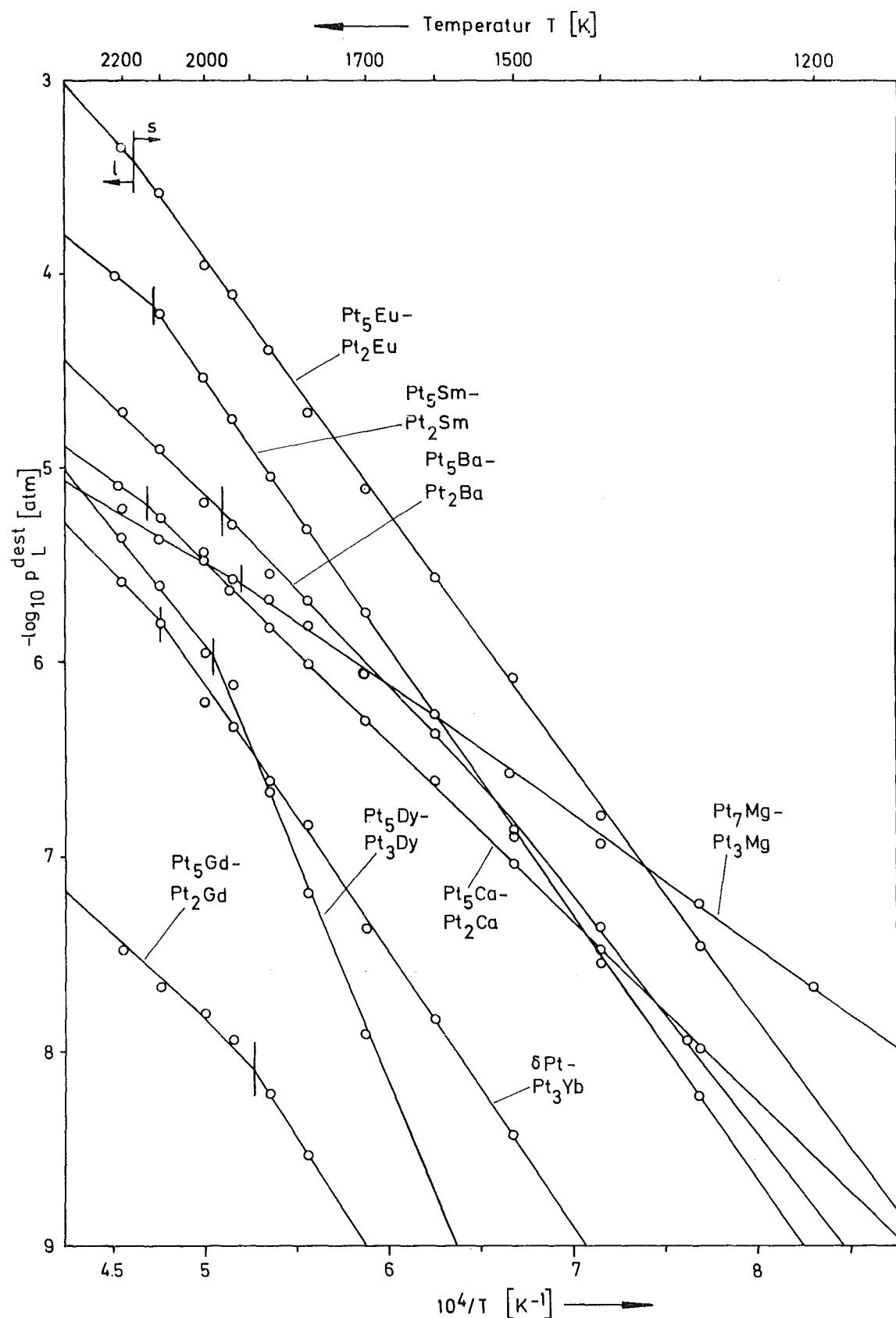


Abbildung 17: Verlauf der Destillationsdampfdrücke P_L^{dest} von Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen in Abhängigkeit von der Temperatur T

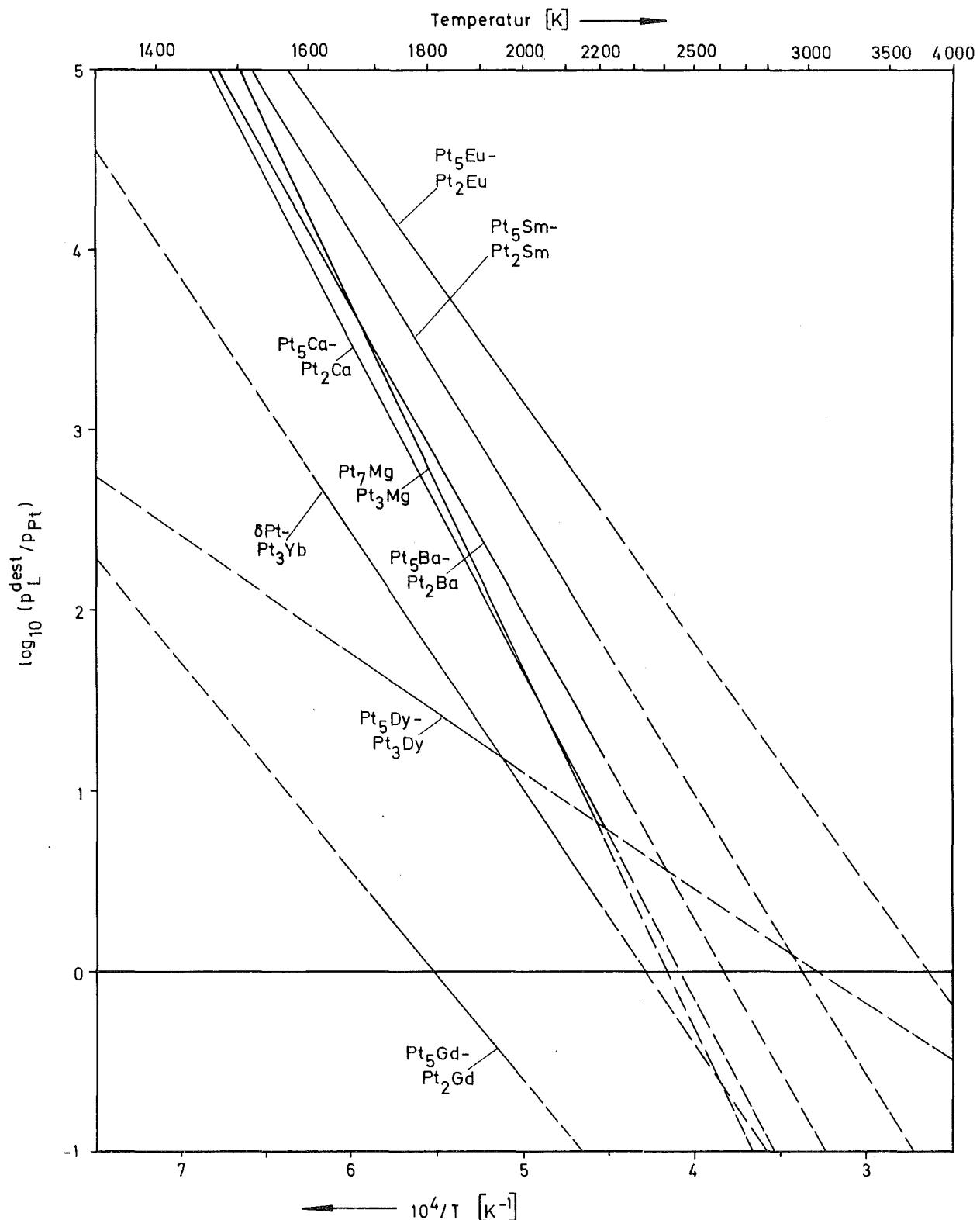


Abbildung 18: Verlauf der auf reines Platin normierten Destillationsdampfdrücke p_L^{dest} von Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen in Abhängigkeit von der Temperatur T

Tabelle 5: Gleichgewichtsdampfdrücke p_L der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen

Temperatur T (K)	Gleichgewichtsdampfdrücke p_L (atm)			
	Pt ₃ Mg	Pt ₂ Ca	Pt ₂ Ba	Pt ₂ Sm
1000	(4,1 · 10 ⁻¹²)	--	--	--
1100	(1,62 · 10 ⁻¹⁰)	--	--	--
1200	3,63 · 10 ⁻⁹	--	--	--
1300	4,7 · 10 ⁻⁸	--	(2,6 · 10 ⁻⁹)	--
1400	4,32 · 10 ⁻⁷	(2,87 · 10 ⁻⁹)	2,53 · 10 ⁻⁸	--
1473	--	--	1,572 · 10 ⁻⁷	--
1500	2,91 · 10 ⁻⁶	2,8 · 10 ⁻⁸	2,06 · 10 ⁻⁷	--
1600	2 · 10 ⁻⁵	2,07 · 10 ⁻⁷	1,583 · 10 ⁻⁶	(1,05 · 10 ⁻⁹)
1700	6,9 · 10 ⁻⁵	1,14 · 10 ⁻⁶	5,1 · 10 ⁻⁶	2,25 · 10 ⁻⁸
1800	2,7 · 10 ⁻⁴	4,88 · 10 ⁻⁶	2,32 · 10 ⁻⁵	2,87 · 10 ⁻⁷
1900	8,52 · 10 ⁻⁴	1,82 · 10 ⁻⁵	8,27 · 10 ⁻⁵	2,9 · 10 ⁻⁶
1940	1,22 · 10 ⁻³	--	1,382 · 10 ⁻⁴	--
2000	2,15 · 10 ⁻³	6,73 · 10 ⁻⁵	2,185 · 10 ⁻⁴	2,33 · 10 ⁻⁵
2100	5,7 · 10 ⁻³	2,72 · 10 ⁻⁴	5,6 · 10 ⁻⁴	1,72 · 10 ⁻⁴
2160	--	3,5 · 10 ⁻⁴	--	3,84 · 10 ⁻⁴
2180	--	3,92 · 10 ⁻⁴	--	5,43 · 10 ⁻⁴
2200	1,11 · 10 ⁻²	4,73 · 10 ⁻⁴	1,03 · 10 ⁻³	8,9 · 10 ⁻⁴
2223	--	4,96 · 10 ⁻⁴	1,13 · 10 ⁻³	1,02 · 10 ⁻³
	Pt ₂ Eu	Pt ₂ Gd	Pt ₃ Dy	Pt ₃ Yb
1450	(9,1 · 10 ⁻¹⁰)	--	--	--
1500	3,78 · 10 ⁻⁹	--	--	--
1600	4,8 · 10 ⁻⁸	--	--	--
1700	6,42 · 10 ⁻⁷	--	--	(1,95 · 10 ⁻⁹)
1800	5,11 · 10 ⁻⁶	--	--	7,83 · 10 ⁻⁹
1900	3,15 · 10 ⁻⁵	(4,2 · 10 ⁻¹⁰)	(1,77 · 10 ⁻⁹)	2,56 · 10 ⁻⁸
1943	--	--	4,33 · 10 ⁻⁹	--
1993	--	--	1,035 · 10 ⁻⁸	--
2000	1,72 · 10 ⁻⁴	(2,02 · 10 ⁻⁹)	1,8 · 10 ⁻⁸	7,78 · 10 ⁻⁸

Tabelle 5: Fortsetzung

Temperatur T (K)	Gleichgewichtsdampfdrücke p_L (atm)			
	Pt ₂ Eu	Pt ₂ Gd	Pt ₃ Dy	Pt ₃ Yb
2100	$8,16 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	$8,85 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
2150	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	--	$2,73 \cdot 10^{-7}$
2180	$2,06 \cdot 10^{-3}$	--	--	--
2200	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-8}$	$4,76 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$
2223	$2,64 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	--	$3,7 \cdot 10^{-7}$

Abbildung 19 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtsdampfdrücke p_L über der reziproken Destillationstemperatur.

Innerhalb bestimmter Temperaturbereiche lassen sich die nachfolgenden Gleichungen für die Gleichgewichtsdampfdrücke angeben. Eine Zäsur ist jeweils gegeben durch die Schmelzpunkte der Legierungen.

Für Mg über Pt₃Mg zwischen 1160 und 1923 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 6,1772 - (1,754 \cdot 10^4 / T), \quad (40)$$

zwischen 1923 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 4,9375 - (15155,26 / T). \quad (41)$$

Für Ca über Pt₂Ca zwischen 1350 und 2133 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 5,94 - (20183,11 / T), \quad (42)$$

zwischen 2133 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 2,0452 - (11875,49 / T). \quad (43)$$

Für Ba über Pt₂Ba zwischen 1260 und 1963 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 5,6231 - (18428,25 / T), \quad (44)$$

zwischen 1963 und 2223 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 3,5573 - (14373 / T). \quad (45)$$

Für Sm über Pt_2Sm zwischen 1600 und 2118 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 13,4618 - (35800,43/T), \quad (46)$$

zwischen 2118 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 6,7653 - (21700,64/T). \quad (47)$$

Für Eu über Pt_2Eu zwischen 1450 und 2163 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 9,95 - (27436,03/T), \quad (48)$$

zwischen 2163 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 4,3288 - (15277,1/T). \quad (49)$$

Für Gd über Pt_2Gd zwischen 1903 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 7,54123 - (32470,7/T). \quad (50)$$

Für Dy über Pt_3Dy zwischen 1880 und 1983 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 9,5983 - (34874,05/T), \quad (51)$$

zwischen 1983 und 2273 K:

$$\log_{10} p_L(T) / \text{atm} = 9,935 - (35541,68/T). \quad (52)$$

Ein Vergleich der Gleichgewichtsdampfdrücke mit den Destillationsdampfdrücken in Kapitel 5.3. zeigt, insbesondere bei den Legierungen Pt_3Mg und Pt_2Ba , daß die Gleichgewichtsdaten gut der Gleichung (17) gehorchen. Somit können konstante molare Reaktionsenthalpien $\Delta_R \bar{H}$ und -entropien $\Delta_R \bar{S}$ angenommen werden. Aus der Geradengleichung (53) für den Gleichgewichtsdampfdruck, die sich aus den Gleichungen (12) und (16) ergibt, können $\Delta_R \bar{H}$ und $\Delta_R \bar{S}$ berechnet werden:

$$\ln p_L = \frac{m}{T} + n, \quad (53)$$

$$m = - \frac{\Delta_R \bar{H}}{R}, \quad (54)$$

$$n = \frac{\Delta_R \bar{S}}{R}. \quad (55)$$

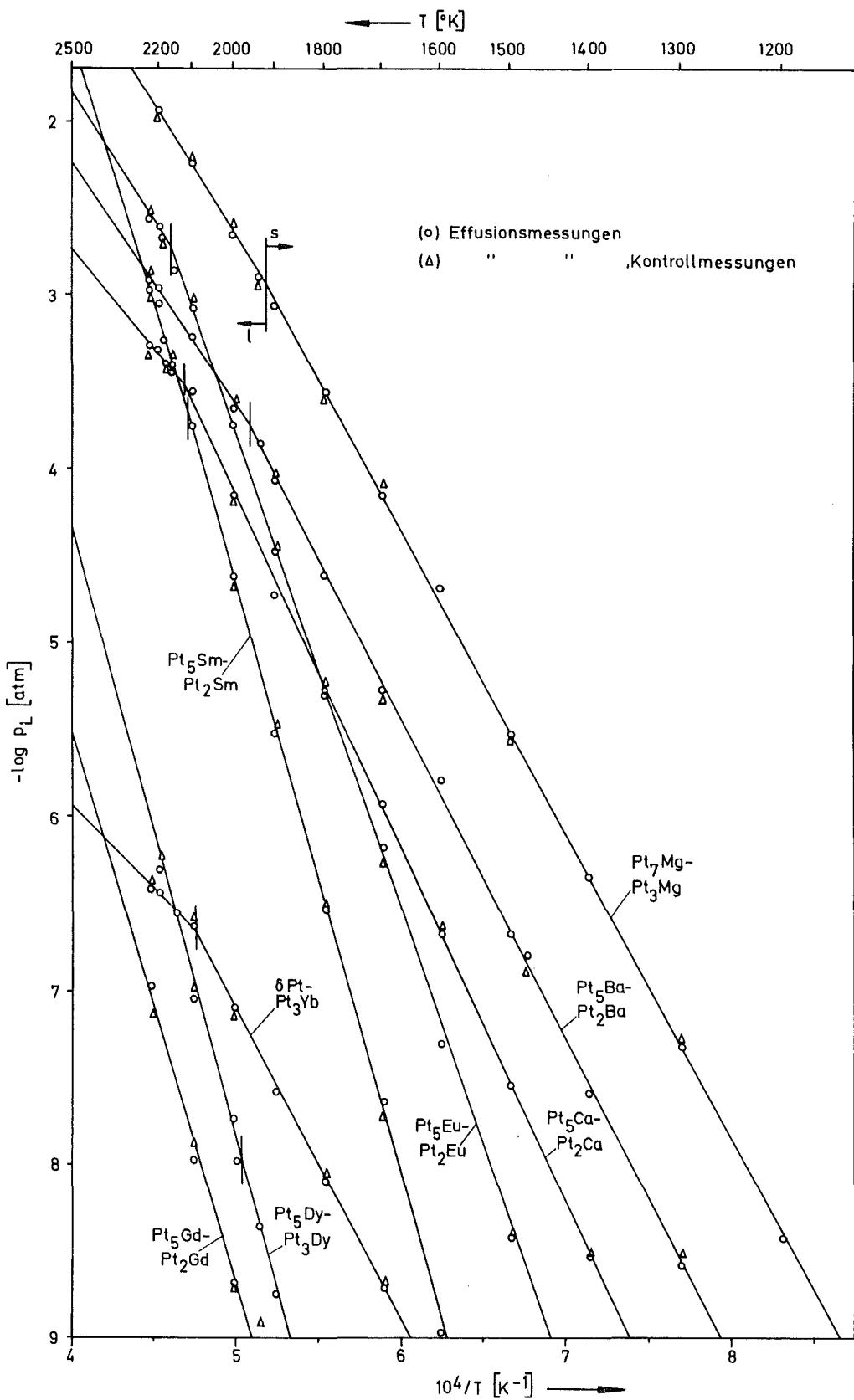


Abbildung 19: Verlauf der Gleichgewichtsdampfdrücke P_L von Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen in Abhängigkeit von der Temperatur T (Δ) Kontrollmessungen

5.5. Molare freie Lösungsenthalpien $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}$

Aus Gleichung (20) wurden die molaren freien Lösungsenthalpien der unedlen Metalle in den entsprechenden Platinphasen berechnet. Die Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 6 aufgelistet und in Abbildung 20 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die molaren freien Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ der reinen unedlen Metalle wurden von Hultgren e.a. (21) übernommen bzw. interpoliert. Die mit ⁺) gekennzeichneten Werte sind größer als Werte bei tieferer Temperatur. Die Ursache wird in Kapitel 5.6. diskutiert; die korrigierten Daten werden unter den gekennzeichneten Werten angegeben.

Tabelle 6: Molare freie Lösungsenthalpien $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}$ und Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen

Temperatur T (K)	molare freie Reaktions- enthalpie $\Delta_R \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Verdampfungs- enthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Lösungs- enthalpie $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}$ (kcal/Mol); (kJ/Mol)
<u>Pt₃Mg</u>			
1000	(52,07)	8,54	- (43,57) ; - (182,419)
1100	(49,25)	6,24	- (43,01) ; - (180,074)
1200	46,31	3,96	- 42,35 ; - 177,31
1300	43,56	1,7	- 41,86 ; - 175,26
1400	40,744	- 0,48	- 41,22 ; - 172,58
1423	40,234	- 0,98	- 41,21 ; - 172,54
1500	37,97	- 2,68	- 40,65 ; - 170,193
1600	34,38	- 4,88	- 39,26 ; - 164,374
1700	32,35	- 7,08	- 39,43 ; - 165,085
1800	29,34	- 9,28	- 38,65 ; - 161,82

Tabelle 6: Fortsetzung

Temperatur T(K)	molare freie Reaktions- enthalpie	molare freie Verdampfungs- enthalpie	molare freie Lösungs- enthalpie
	$\Delta_R \bar{G}$ (kcal/Mol)	$\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)	$\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ (kcal/Mol); (kJ/Mol)
1900	26,67	- 11,48	- 38,15 ; - 159,73
1940	24,71	- 12,33	- 37,04 ; - 155,0
2000	24,39	- 13,6	- 38,0 ; - 159,1
2100	21,55	- 15,8	- 37,35 ; - 156,377
2200	19,65	- 18,0	- 37,65 ; - 157,633

Pt₂Ca

1400	(54,68)	7,46	- (47,22) ; - (197,7)
1473	51,68	5,91	- 45,77 ; - 191,63
1500	51,8	5,34	- 46,46 ; - 194,52
1600	48,9	3,24	- 45,66 ; - 191,17
1700	46,2	1,16	- 45,04 ; - 188,573
1800	43,72	- 0,92	- 44,64 ; - 186,9
1900	41,18	- 3,0	- 44,18 ; - 184,973
2000	38,15	- 5,08	- 43,23 ; - 181,0
2100	34,24	- 7,14	- 41,38 ; - 173,25
2160	34,13	- 8,27	- 42,4 ; - 174,13
2180	33,96	- 8,29	- 42,25 ; - 173,626
2200	33,45	- (9,2) - 8,7	- (42,65) ⁺ ; - 171,324 - 42,15
2223	33,6	- (9,66) - 8,4	- (43,25) ⁺ ; - 169,147 - 42,0

Pt₂Ba

1300	(51,03)	10,75	- (40,28) ; - (168,644)
1400	48,63	8,58	- 40,06 ; - 167,732
1473	45,83	7,01	- 38,82 ; - 162,532
1500	45,86	6,43	- 39,44 ; - 165,127

Tabelle 6: Fortsetzung

Temperatur T(K)	molare freie Reaktions- enthalpie $\Delta_R \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Verdampfungs- enthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Lösungs- enthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ (kcal/Mol); (kJ/Mol)
1600	42,45	4,82	- 37,63 ; - 157,55
1700	41,16	3,22	- 37,94 ; - 158,85
1800	38,15	1,60	- 36,55 ; - 153,027
1900	35,47	- 0,02	- 35,49 ; - 147,92
2000	33,48	- 1,64	- 35,12 ; - 147,04
2100	31,22	- 3,26	- 34,48 ; - 144,36
2200	30,05	- (4,88) - 3,95	- (34,94) ⁺ ; - 146,29 - 34,0
2223	29,96	- (5,25) - 3,92	- (35,21) ⁺ ; - 141,86 - 33,88
<u>Pt₂Sm</u>			
1600	(65,69)	9,47	- (56,22) ; - (235,38)
1673	59,5	8,01	- 51,49 ; - 215,58
1700	59,45	7,47	- 51,9 ; - 217,3
1800	53,85	5,47	- 48,38 ; - 202,56
1900	52,13	7,39	- 44,74 ; - 187,32
2000	42,37	1,47	- 40,9 ; - 171,24
2100	36,15	- 0,45	- 36,6 ; - 153,24
2160	33,74	- 1,602	- 35,34 ; - 147,96
2180	32,55	- 1,95	- 34,5 ; - 144,44
2200	30,7	- 2,37	- 33,06 ; - 138,42
2223	30,41	- (2,81) - 2,33	- (33,22) ⁺ ; - 137,08 32,74
<u>Pt₂Eu</u>			
1500	57,77	5,78	- 52,0 ; - 217,71
1600	53,54	3,59	- 49,95 ; - 209,13
1673	48,6	1,98	- 46,62 ; - 195,2
1700	48,14	1,4	- 46,74 ; - 195,7
1800	43,57	- 0,79	- 44,36 ; - 185,73

Tabelle 6: Fortsetzung

Temperatur T (K)	molare freie Reaktions- enthalpie $\Delta_R \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Verdampfungs- enthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Lösungs- enthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ (kcal/Mol); (kJ/Mol)
1900	39,1	- 2,98	- 42,08 ; - 176,18
2000	34,42	- 5,17	- 39,59 ; - 165,76
2100	29,3	- 7,3	- 36,6 ; - 154,95
2180	26,79	- 9,1	- 35,89 ; - 150,26
2200	25,4	- 9,5	- 34,9 ; - 150,77
2223	26,17	-(10,1) - 8,63	-(36,27) ⁺ ; - 145,7 - 34,8
<u>Pt₂Gd</u>			
1900	(81,47)	(38,77)	- (42,7) ; - (170,91)
2000	(79,52)	(38,52)	- (41,0) ; - (173,42)
2100	76,69	(37,39)	- (39,3) ; - (168,5)
2150	74,57	(36,22)	- (38,35) ; - (165,97)
2200	73,69	(36,09)	- (37,6) ; - (169,06)
2223	71,0	(33,75)	- (37,25) ; - (162,11)
<u>Pt₃Dy</u>			
1900	(76,03)	19,68	- (56,35) ; - (235,93)
1943	74,31	18,76	- 55,55 ; - 232,58
1993	72,77	17,68	- 55,1 ; - 230,7
2000	70,83	17,53	- 53,3 ; - 223,16
2100	67,73	15,6	- 52,13 ; - 218,26
2200	63,61	13,67	- 49,94 ; - 209,09
<u>Pt₃Yb</u>			
1700	(67,71)	(6,85)	- (60,91) ; - (255,02)
1800	66,72	(9,4)	- (57,32) ; - (240,0)
1900	65,96	(11,8)	- (54,16) ; - (226,76)

Tabelle 6: Fortsetzung

Temperatur T (K)	molare freie Reaktions- enthalpie $\Delta_R \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Verdampfungs- enthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)	molare freie Lösungs- enthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ (kcal/Mol); (kJ/Mol)
2000	65,02	(14,3)	- (50,72) ; - (212,35)
2100	63,75	(16,8)	- (46,95) ; - (196,57)
2150	64,53	(18,5)	- (46,03) ; - (194,81)
2200	64,88	(20,0)	- (44,9) ; - (190,83)
2223	65,64	(21,07)	- (44,57) ; - (190,37)

Nachfolgend ein Vergleich der molaren freien Lösungsenthalpien mit den bei einer bestimmten Temperatur von Schmidt (25) abgeschätzten Werten:

Tabelle 7: Vergleich molarer freier Lösungsenthalpien mit in (25) abgeschätzten Werten

Verbindungs- paar $\frac{1}{x}AB_x - \frac{1}{x+z}AB_{x+z}$	Temp. T (K)	molare freie Lösungsenthalpie $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ aus Abbildung 20	aus (25)
Pt ₇ Mg - Pt ₃ Mg	1423	- 41,0 ± 2,3	- 45 ± 5
Pt ₅ Ca - Pt ₂ Ca	1200	- 48,32 ± 2,7	- 50 ± 5
Pt ₅ Ba - Pt ₂ Ba	1200	- 41,31 ± 2,4	- 35 ± 5
Pt ₅ Sm - Pt ₂ Sm	1400	- 63,93 ± 3,6	- 60 ± 5
Pt ₅ Eu - Pt ₂ Eu	1400	- 54,65 ± 3,1	- 45 ± 5
Pt ₅ Gd - Pt ₂ Gd	1400	- 65,07 ± 3,7	- 60 ± 5
Pt ₅ Dy - Pt ₃ Dy	1250	- 72,16 ± 4,1	- 70 ± 5
Pt - Pt ₃ Yb	1200	- 78,6 ± 4,5	- 75 ± 5

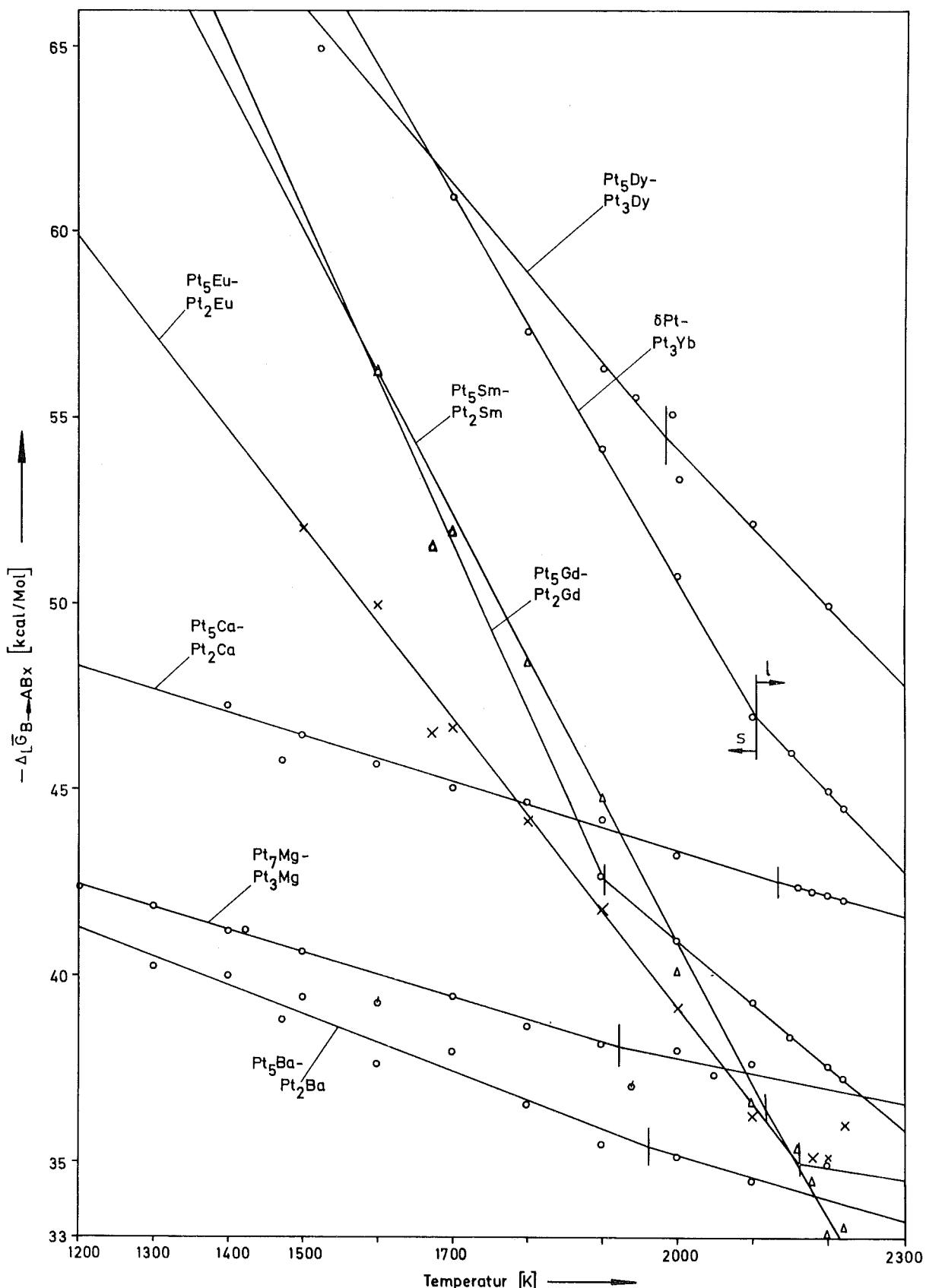


Abbildung 20: Abhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpien
 $\Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_x}$ unedler Metalle in Platinphasen von
der Temperatur T

Die Gleichungen für die molaren freien Lösungsenthalpien der unedlen Metalle in ihren Platinphasen werden auch hier für den flüssigen und festen Zustand getrennt angegeben:

Für Mg in Pt₇Mg zwischen 1200 und 1650 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 49,633 + 5,987 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (56)$$

zwischen 1650 und 2273 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 47,56 + 4,91 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (57)$$

Für Ca in Pt₅Ca zwischen 1200 und 2133 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 55,53 + 6,098 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (58)$$

zwischen 2133 und 2273 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 53,442 + 5,119 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (59)$$

Für Ba in Pt₅Ba zwischen 1200 und 1963 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 50,58 + 7,722 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (60)$$

zwischen 1963 und 2273 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 46,353 + 5,57 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (61)$$

Für Sm in Pt₅Sm zwischen 1200 und 2118 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 117,624 + 38,35 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (62)$$

zwischen 2118 und 2273 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 110,53 + 35 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (63)$$

Für Eu in Pt₅Eu zwischen 1200 und 2163 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 90,767 + 25,782 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (64)$$

zwischen 2163 und 2273 K:

$$\Delta_L \bar{G}_B \rightarrow AB_x (T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 43,77 + 4,054 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (65)$$

Für Gd in Pt₅Gd zwischen 1200 und 1903 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 128,076 + 44,96 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (66)$$

zwischen 1903 und 2273 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 74,96 + 17 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (67)$$

Für Dy in Pt₅Dy zwischen 1200 und 1983 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 102,31 + 24,13 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (68)$$

zwischen 1983 und 2273 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 95,674 + 20,783 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (69)$$

Für Yb in Pt₃Yb zwischen 1200 und 2103 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 120,221 + 34,832 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (70)$$

zwischen 2103 und 2273 K:

$$\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}(T) / \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} = - 90,75 + 20,82 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (71)$$

Entsprechend der Beziehung $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G} = \Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{H} - T \cdot \Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{S}$ können aus den obigen Gleichungen die $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{H}$ - und $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{S}$ -Werte entnommen werden.

5.6. Molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_v \bar{G}$ der Ea-/Ln-Reinmetalle

Für die Legierungen Pt₂Ca, Pt₂Ba, Pt₂Sm und Pt₂Eu haben die mit ⁺) gekennzeichneten molaren freien Lösungsenthalpien $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}$ einen größeren Wert als die bei tieferer Temperatur errechneten. Aus thermodynamischen Überlegungen müßten sich bei höheren Temperaturen aber kleinere Werte ergeben. Es wird angenommen, daß die molaren freien Verdampfungsenthalpien $\Delta_v \bar{G}$ der unedlen Metalle für Temperaturen über ca. 1900 K nicht linear aus den von Hultgren e.a. (21) zu

tieferen Temperaturen angegebenen Werten extrapoliert werden dürfen.

Korrigierte Werte für $\Delta_V \bar{G}$ lassen sich aus Gleichung (72) errechnen:

$$\Delta_V \bar{G} = \Delta_L \bar{G}_{B \rightarrow AB_X} - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_L}{p_O}\right) . \quad (72)$$

Für Temperaturen über ca. 1900 K wurden die molaren freien Lösungsenthalpien in Abbildung 20 linear aus den vorher errechneten Werten extrapoliert. Diese Werte wurden mit den entsprechenden Gleichgewichtsdampfdrücken p_L (Abb. 19) in Gleichung (72) eingesetzt.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf der molaren freien Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, deren korrigierte Werte in Tabelle 8 aufgelistet sind. Eine sicherere Korrektur wird erst nach mehreren Meßpunkten zu höheren Temperaturen möglich sein.

Tabelle 8: Korrigierte molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ für die Reinmetalle Ca, Ba, Sm und Eu

Temperatur T (K)	molare freie Verdampfungsenthalpie $\Delta_V \bar{G}$ (kcal/Mol)			
	Ca	Ba	Sm	Eu
1900	- 2,85	0	--	--
2000	- 4,55	- 1,5	--	- 5,1
2100	- 8,1	- 2,9	- 0,42	- 6,9
2200	- 8,7	- 4,1	- 2,05	- 8,31
2300	--	- 5,15	- 3,25	- 9,35

Über 1900 K sind die Dampfdrücke der unedlen Metalle größer als 1 atm (vergl. Abb. 1, 2). Bei höheren Drücken als 1 atm ist sicher der Bereich verlassen, in dem sich die Metalle wie ideale Gase verhalten. Daraus lässt sich der kurvenförmige Verlauf der molaren freien Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ für

Verdampfungstemperaturen über ca. 1900 K in Abbildung 21 erklären.

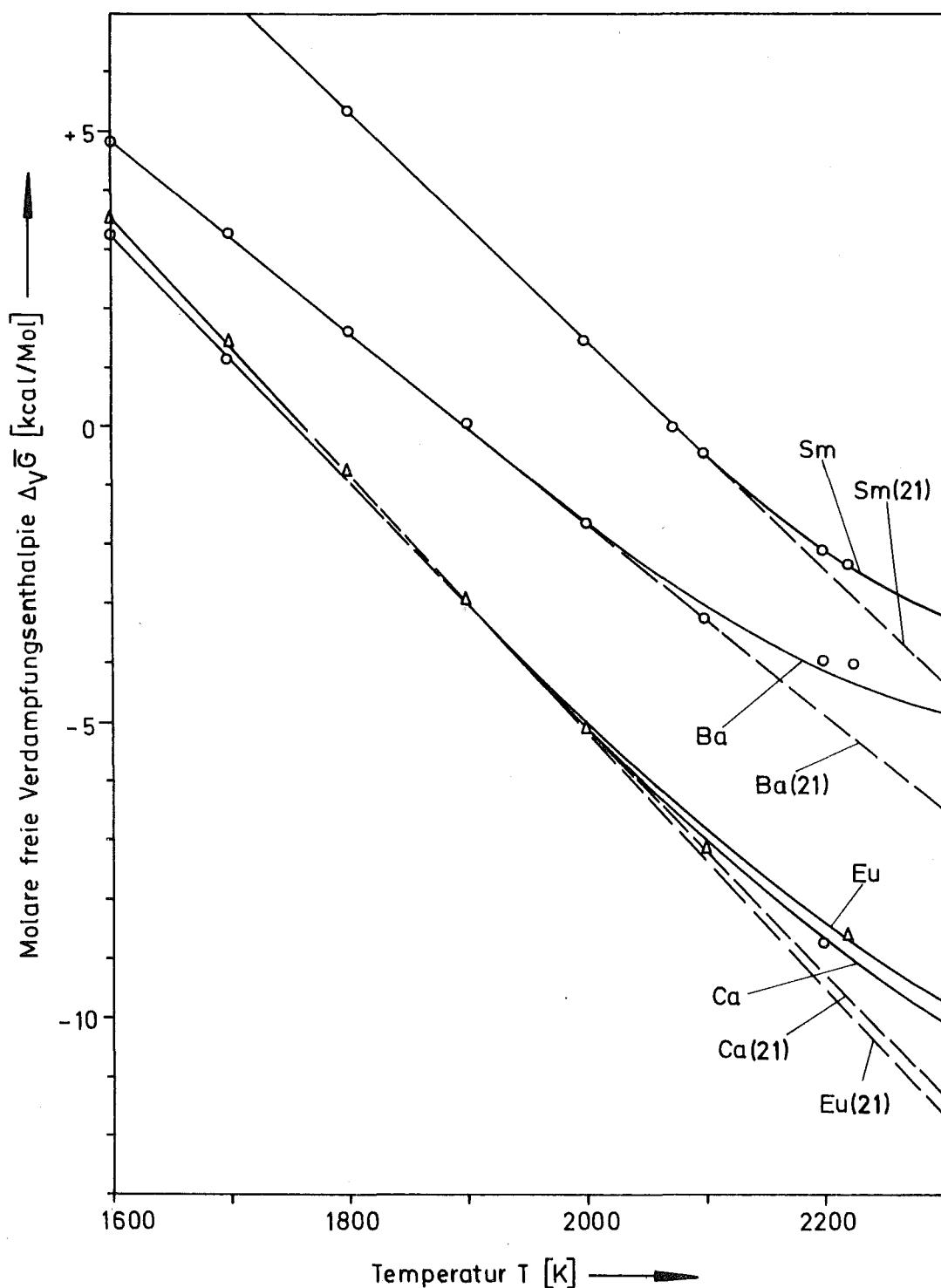


Abbildung 21: Molare freie Verdampfungsenthalpien $\Delta_V \bar{G}$ unedler Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur

5.7. Vakuumhochtemperaturdestillation der Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen

5.7.1. Minderungsgrad und Destillationsdauer

Die Minderung von unedlem Metall in den Ea-/Ln-Pt-Legierungsphasen durch Destillation findet in mehreren Stufen statt. Dabei werden die nächst platinreicheren Legierungsphasen durchlaufen. Abbildung 22 zeigt qualitativ die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdrucks von der Phasenzusammensetzung.

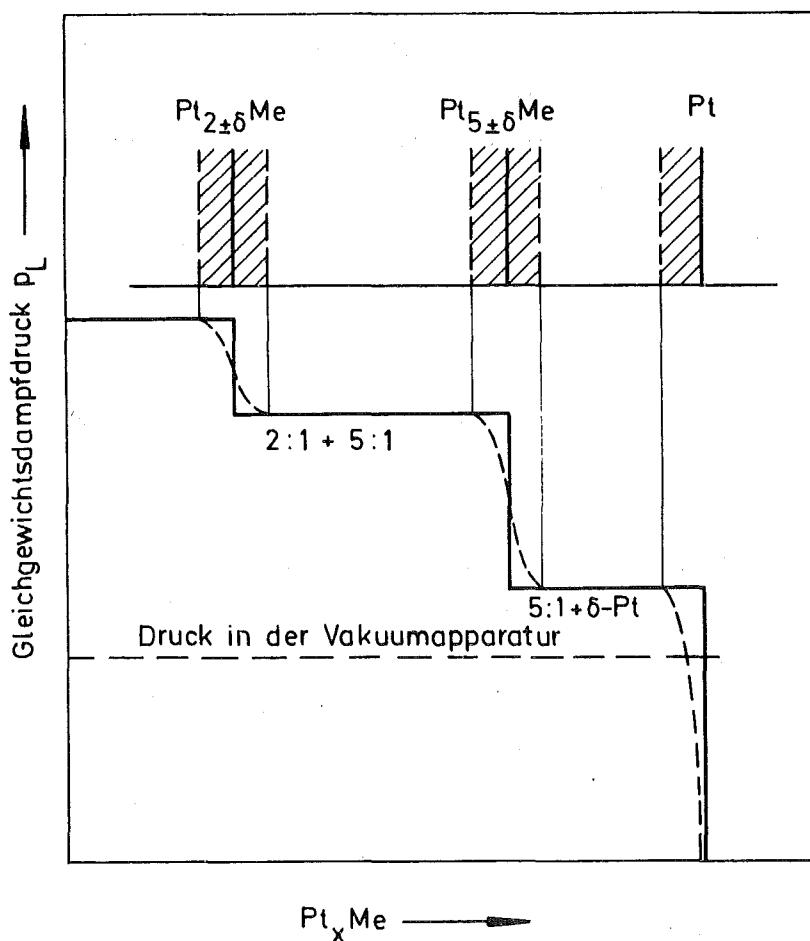


Abbildung 22: Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdrucks p_L von der Phasenzusammensetzung $Pt_x Me$

Je nachdem ob die Legierungsphasen eine Phasenbreite aufweisen oder nicht, ergibt sich eine etwas andere Abhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes von der Zusammensetzung

der Probe. Solange ein Zweiphasengebiet vorliegt, ist p_L unabhängig von der Zusammensetzung x in diesem Zweiphasengebiet. Im Einphasengebiet mit sehr kleiner Breite erfolgt eine sprunghafte Änderung des Gleichgewichtsdampfdruckes, bei großer Phasenbreite eine weniger sprunghafte Änderung. Bei Pt_3Yb sind keine solchen Stufen zu erwarten, weil es neben der δ -Pt-Phase nur die Pt_3Yb -Phase gibt.

In der Regel wurde von einer 2:1- bzw. 3:1-Phase ausgangen. Praktisch befindet man sich aber von vornherein im Zweiphasengebiet [2:1, (bzw. 3:1) + 5:1, (bzw. 7:1, δ -Pt)]. Der Dampfdruck ändert sich nicht, bis die reine 5:1 (bzw. 7:1, δ -Pt)-Phase vorliegt; vorausgesetzt die Verdampfungsgeschwindigkeit wird nicht durch die Kinetik bestimmt (Abreicherung). Wird die Destillation über die 5:1-Phase hinaus fortgesetzt, so erfolgt ein mehr oder weniger großer Druckabfall, d.h. die Verdampfungsrate dm/dt nimmt ab, die Steigung der Kurven in Abbildung 23 verringert sich.

In Abbildung 23 ist der Minderungsgrad der unedlen Metalle in den Pt-Legierungsphasen in Abhängigkeit von der Effusionsdauer aufgetragen. Die Messungen wurden bei Versuchstemperaturen von $1600^{\circ}C$ durchgeführt.

Solange der Gleichgewichtsdampfdruck über der Phasenzusammensetzung konstant bleibt, ist die Minderung linear von der Effusionsdauer abhängig. In Abbildung 23 wurden die Geradenstücke mit den entsprechenden Zweiphasengebieten benannt. Für die fließenden Übergänge zwischen den Geradenstücken gibt es zwei Erklärungen:

1. Eine Phasenbreite ist vorhanden;
2. Die Kinetik beim Verdampfen hat einen größeren Einfluß.

Wahrscheinlich wird nicht die Phasenbreite, sondern die Kinetik der Grund sein, wie das Beispiel Pt_3Yb zeigt. Bei der Destillation von Pt_3Yb bewegt man sich stets im Zweiphasengebiet $Pt_3Yb - \delta$ -Pt und dennoch wurde keine lineare

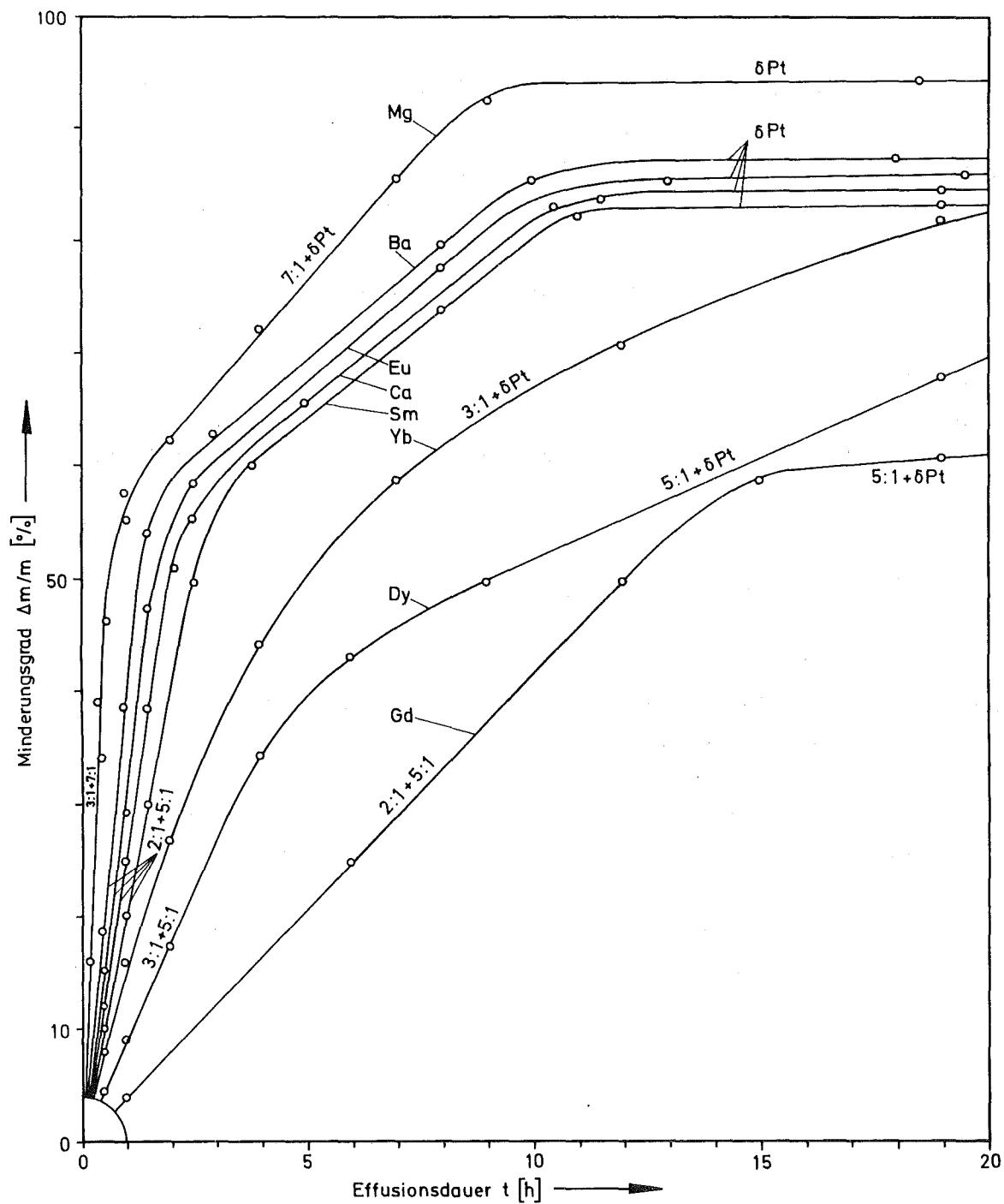


Abbildung 23: Verlauf des Minderungsgrades $\Delta m/m$ unedler Metalle in Platinphasen in Abhängigkeit von der Effusionsdauer t

Minderungsabhängigkeit festgestellt.

Sinnvolle Metalldestillationen werden bis zur 5:1-Phase bzw. 7:1-Phase durchgeführt. Darüber hinaus wird die Steigung der Geraden in Abbildung 23 deutlich kleiner, womit eine entsprechend geringere Ausbeute pro Zeiteinheit verbunden ist.

Je nachdem wie breit das Platineinphasengebiet ist, sinkt der Gleichgewichtsdampfdruck unter den erreichbaren Druck von 10^{-6} Torr in der Apparatur und eine weitere Gewinnung des unedlen Metalls ist nicht möglich. Eine hundertprozentige Ausbeute ist also nie zu erwarten.

5.7.2. Destillationstemperaturen

Hinsichtlich der Ausbeutemaximierung sollte man bei möglichst hohen Temperaturen destillieren. Allerdings waren zwei gegenläufige Tendenzen zu beobachten:

1. Bei höheren Temperaturen nimmt die Verunreinigung des abdestillierten unedlen Metalls mit Platin merklich zu.
2. Die Abdampfverluste, die nicht in den Teilen 12 und 14 (Abb. 8) kondensiert werden konnten, steigen ebenfalls.
3. Die Kondensatkonzentrierung am Zielort (Teil 14) dagegen nimmt ab.

Im Folgenden werden die Untersuchungen der obigen Zusammenhänge beschrieben und die Konsequenzen für sinnvolle Destillationstemperaturen gezogen.

5.7.2.1. Kondensatverteilung und Abdampfverluste

In Abbildung 24 sind die Kondensatverteilungen stellvertretender Legierungen auf den Destillatorteilen 4, 12 und 14

(Abb. 7, 8), sowie ihre Verdampfungsverluste, in Abhängigkeit von der Destillationstemperatur aufgetragen. Als stellvertretende Legierungen wurden die Pt_2Eu - und Pt_3Mg -Phasen mit geringer Stabilität (Abb. 17) und die Pt_2Gd -Phase mit hoher Stabilität gewählt.

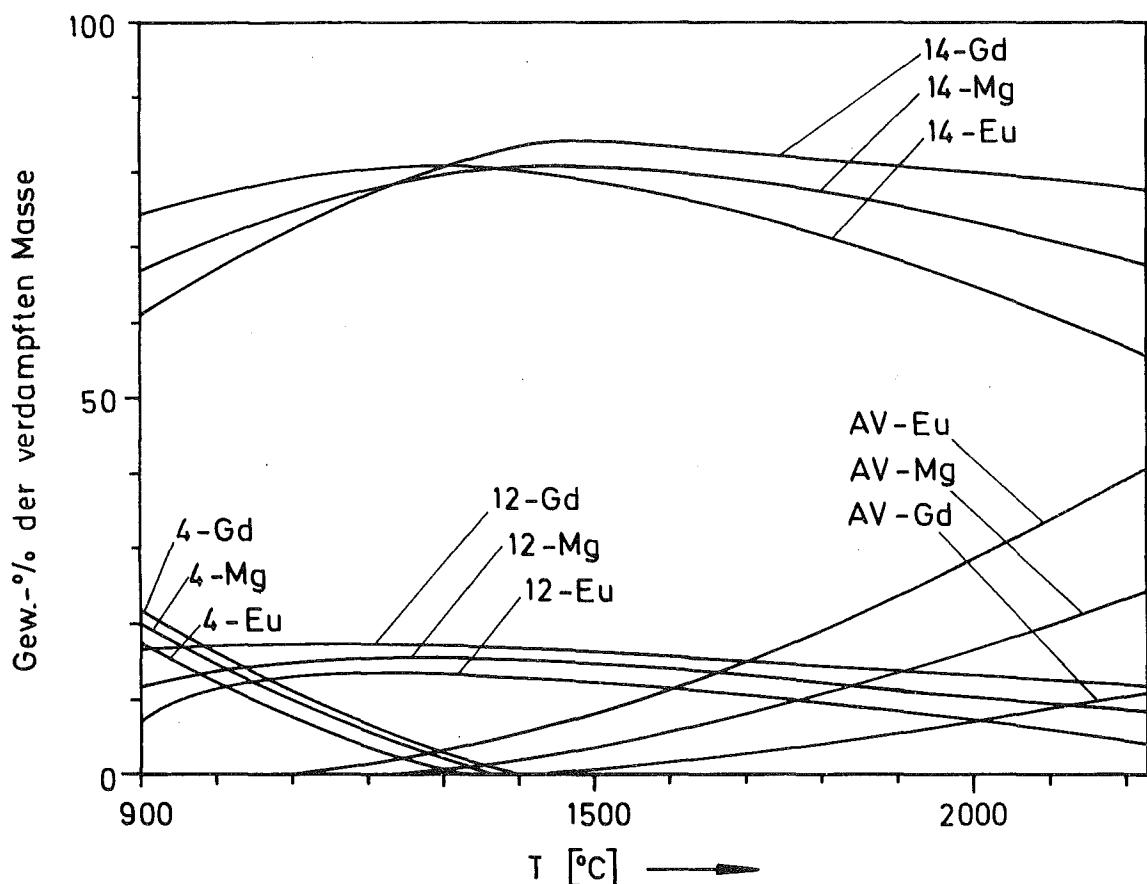


Abbildung 24: Gewichtsverteilung des kondensierten Eu, Mg und Gd auf den Destillatorteilen 4, 12, 14 in Abhängigkeit von der Destillations-temperatur

Düsenaufsatz 4

Das schwerer flüchtige Gd aus Pt_2Gd bleibt wenig mehr (< 4 %) haften als das leichter flüchtige Eu aus Pt_2Eu . Bei Destillationstemperaturen über $1300^{\circ}C$ werden die Rückstände im Düsenaufsatz 4 kleiner als ca. 3 %.

Kondensatorrohr 12

Der kondensierte Massenanteil an unedlen Metallen wird nie größer als 13-17 %.

Abdampfverluste

Die Abdampfverluste nehmen erst über 1300°C merklich zu. Erwartungsgemäß liegen sie beim Eu erheblich höher als beim Gd.

Kondensatorplatte 14

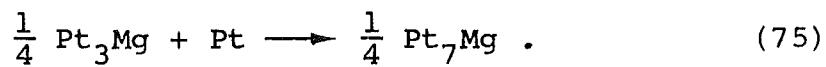
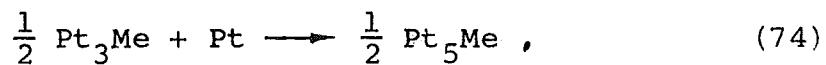
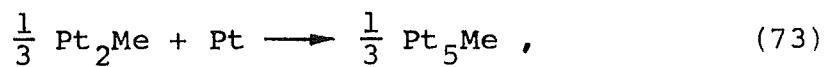
Die Kondensatverteilung an der Kondensatorplatte 14 zeigt eine Temperaturabhängigkeit mit Maxima,

- für Eu bei 1270°C ,
- für Gd bei 1490°C .

Die maximale Bedampfung der Kondensatorplatte mit Eu liegt bei 81 % und mit Gd bei 84 %.

5.7.2.2. Platinverunreinigung der kondensierten Phase

Die Zusammensetzung des Kondensats an der Scheibe 14 wurde nach der in Kapitel 4.3. beschriebenen Methode gemessen. Abbildung 25 (s.S. 74) zeigt, wie die Verunreinigung des unedlen Metalls mit Platin von der Destillationstemperatur abhängt. Wenn die Pt_2Me (Pt_3Me) -Phasen unter Verdampfung des unedlen Metalls zersetzt werden, löst sich der Platin- teil unter Energiegewinn in der noch vorhandenen Pt_2Me (Pt_3Me) -Phase und bildet die Pt_5Me (Pt_7Me) -Phasen nach den Gleichungen (73-75) :



Die dabei freiwerdende Lösungsenthalpie berechnet sich nach den Gleichungen (76-78) :

$$\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_2Me} = \frac{1}{3} (\Delta_{B\bar{G}}_{Pt_5Me} - \Delta_{B\bar{G}}_{Pt_2Me}) , \quad (76)$$

$$\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_3Me} = \frac{1}{2} (\Delta_{B\bar{G}}_{Pt_5Me} - \Delta_{B\bar{G}}_{Pt_3Me}) , \quad (77)$$

$$\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_3Mg} = \frac{1}{4} (\Delta_{B\bar{G}}_{Pt_7Mg} - \Delta_{B\bar{G}}_{Pt_3Mg}) . \quad (78)$$

Aus den Abschätzungen von Schmidt (25) werden die Werte für die molaren freien Lösungsenthalpien entnommen:

$$\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_2Me} = \text{ca. } -10 \text{ kcal/Mol} ,$$

$$\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_3Me} = \text{ca. } -3,5 \text{ kcal/Mol} .$$

Die molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R\bar{G}$ wird wie in den Gleichungen (19) und (20) berechnet:

$$\Delta_R\bar{G} = - (\Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_xMe} + \Delta_V\bar{G}) = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_L}{p_O} \right) .$$

Daraus kann der Dampfdruck des reinen Platins über der Legierung nach Gleichung (79) berechnet werden:

$$\ln \frac{p_L}{p_O} = - \frac{1}{R \cdot T} (\Delta_V\bar{G} + \Delta_{L\bar{G}}_{Pt \rightarrow Pt_xMe}) . \quad (79)$$

Danach beträgt der Partialdampfdruck des Platins $4,7 \cdot 10^{-9}$ atm bis $1,7 \cdot 10^{-8}$ atm bei einer Temperatur von 1700°C . Der Dampfdruck des reinen Platins beträgt $7,5 \cdot 10^{-8}$ atm bei 1700°C . Aus einem mittleren Partialdruck von $1,1 \cdot 10^{-8}$ atm errechnet sich eine mittlere Verdampfungsgeschwindigkeit von $w_{Pt} = 1,5 \cdot 10^{-7}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Die mittlere Verdampfungs geschwindigkeit für die unedlen Metalle aus den Platinlegierungen beträgt $w_{Me} = 8,89 \cdot 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Darum sollte der mittlere Gewichtsanteil Platin im kondensierten Metall nicht größer als $1,687 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% sein. Die gefundenen Anteile liegen aber teilweise erheblich höher.

Außerdem wird bei Verwendung von 2:1- bzw. 3:1-Phasen zur Metalldestillation die Verunreinigung des Dampfes mit Platin geringer sein als bei Verwendung von 5:1- und 7:1-Phasen, da $\Delta_{L,Pt} \rightarrow Pt_x Me$ für $x \rightarrow \infty$ gegen Null geht.

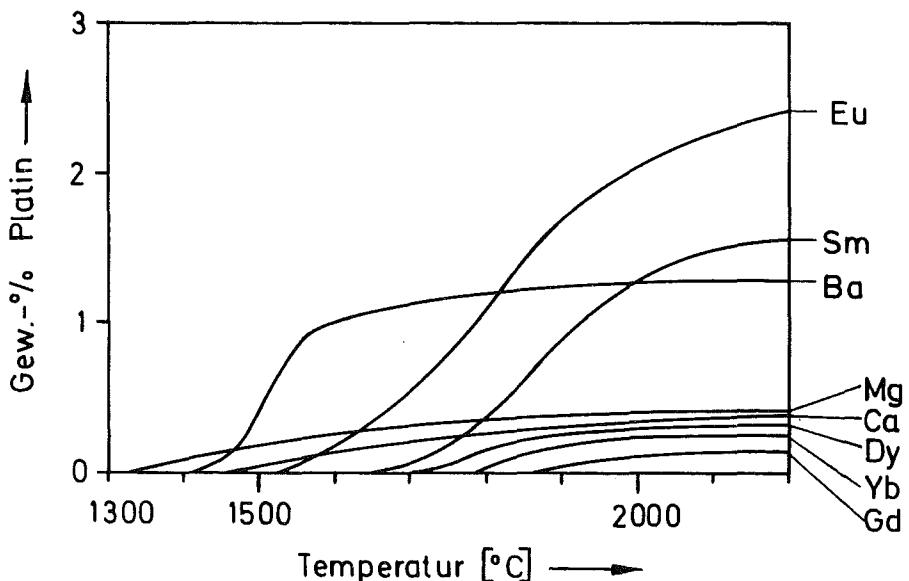


Abbildung 25: Gewichtsanteile Platin im kondensierten Metall, abhängig von der Destillations-temperatur

5.7.2.3. Sinnvolle Temperaturen für die Metalldestillation

Die Maxima der Kurven in Abbildung 24, die die Kondensatkonzentrierung an der Scheibe 14 angeben, liegen zwischen 1270 und 1490°C. Der Prozentsatz des Metalldampfstromes, der sich an der Kondensatorscheibe 14 niederschlägt, beträgt maximal 81 bis 84 %.

Bei Destillationstemperaturen

- um 1270°C bleiben die Rückstände am Düsenaufsatz 4 und die Abdampfverluste unter 4%; die Platinverunreinigung fällt noch nicht ins Gewicht;

- um 1490°C gibt es keinen Rückstand mehr im Düsenaufsatz; die Abdampfverluste sind kleiner als 12 % und die Platinverunreinigung wird nicht größer als 0,4 %.

Daraus ergeben sich folgende Richtwerte für den Temperaturbereich der Metalldestillation:

1. Für sehr stabile Legierungen kann um 1500°C destilliert werden, wenn die Abdampfverluste und die Platinverunreinigung keine wesentliche Rolle spielen.
2. Für thermisch leicht zersetzbare Legierungen destilliert man besser bei Temperaturen um 1250°C . Der Rückstand im Düsenaufsatz 4 und die Platinverunreinigungen werden klein.

Diese Richtwerte gelten für den Fall, daß auf die Kondensatkonzentrierung auf eine eng begrenzte Fläche größten Wert gelegt wird. Höhere Temperaturen können aber zur Verkürzung der Destillationsdauer sinnvoller sein.

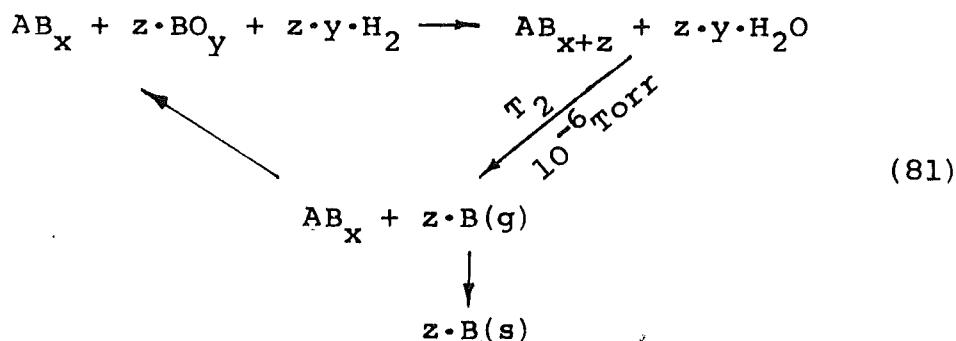
5.7.3. Destillations-Reduktionszyklen zur Darstellung unedler Metalle

Die oben beschriebenen Untersuchungsergebnisse der Verdampfungsvorgänge unedler Metalle aus den Platinlegierungen zeigen, daß nicht reines Platin als Kreislaufsubstanz fungiert, sondern platinreiche Phasen des unedlen Metalls. Am nachfolgenden Kreislauf für die oben gewählten Legierungen wird das dargestellt.

Eine einleitende Reaktion produziert die zu destillierende Legierung nach Gleichung (80) :



die dann dem Destillations-Reduktionszyklus nach Gleichung (81) zur Gewinnung des unedlen Metalls unterworfen wird:



A = Pt

B = Mg, Ca, Ba, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb.

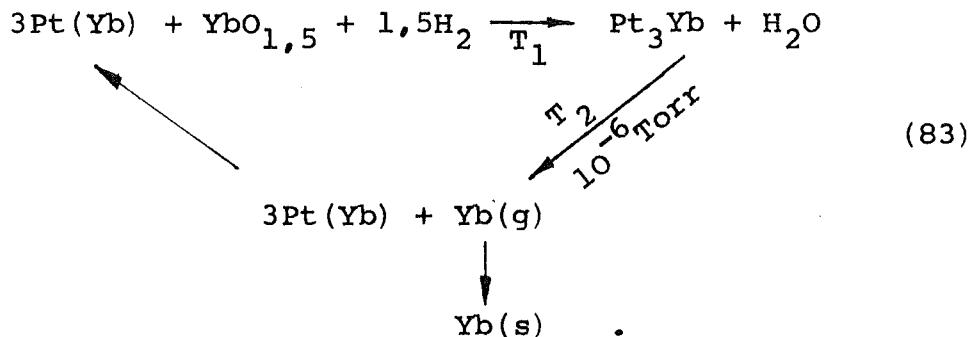
Die Koeffizienten werden in einzelnen:

	x	y	z
für Ca, Ba	$\frac{1}{5}$	1	$\frac{3}{10}$
für Mg	$\frac{1}{7}$	1	$\frac{4}{21}$
für Sm, Eu, Gd	$\frac{1}{5}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{10}$
für Dy	$\frac{1}{5}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{15}$

Eine Ausnahme bildet die Legierung Pt₃Yb, deren Darstellung nach Gleichung (82) verläuft:



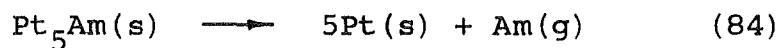
Der Destillations-Reduktionszyklus für Pt₃Yb ist in Gleichung (83) angegeben:



Die Kreislaufsubstanz ist Platin, in dem einige Mol-% Ytterbium gelöst sind. Bisher ist noch keine platinreichere Yb-Phase als Pt_3Yb bekannt. Über die Breite des Pt-Einphasengebietes liegen noch keine Untersuchungen vor.

Röntgenographische Kontrollen der Kreislaufsubstanz AB_x , die mit Hilfe eines Goniometers durchgeführt wurden, bestätigten, daß die Reduktion nicht bis zum reinen Platin führte.

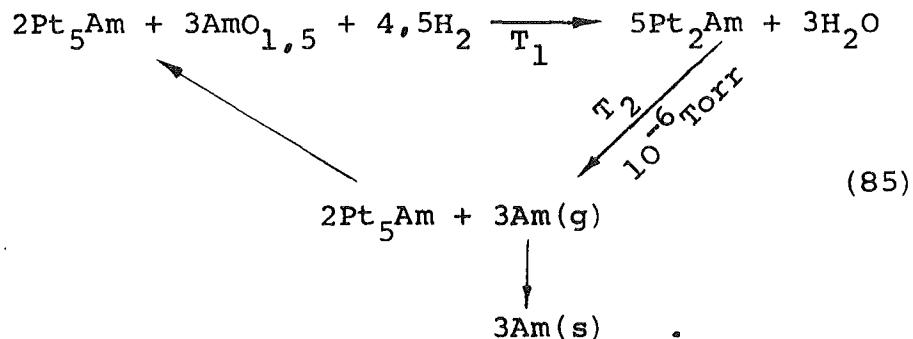
Aus diesen Gründen beschreibt die von Spirlet und Müller (70-72) angegebene Gleichung (84)



nicht den Ablauf der Reaktion. Vielmehr wird auch hier die Destillation nur bis zu einem platinreichen Mischkristall führen. Im Einzelfall sind Destillations-Reduktionszyklen zur Darstellung von Actinidenmetallen zu erwarten, die aus Gleichung (81) durch Einsetzen von $B = An$ hervorgehen. Es wird dann:

	x	y	z
für Np, Pu	$\frac{1}{5}$	2	$\frac{2}{15}$
für Am, Cm	$\frac{1}{5}$	1,5	$\frac{3}{10}$

Damit wird aus Gleichung (81) speziell der Zyklus zur Americiumreinstdarstellung:



Die genannten Zyklen beschreiben die Destillation nur
bis zu den 5:1- bzw. 7:1-Phasen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

- 6.1. Die thermische Trennbarkeit von Ea-/Ln-Edelmetalllegierungen wurde mit einer speziell entwickelten Hochvakuumapparatur für die Metalldestillation untersucht. Die Hochvakuumapparatur wird ausführlich beschrieben.
- 6.2. Für die Untersuchung der Ea-/Ln-Edelmetalllegierungen werden stellvertretend die Phasen Pt_3Mg , Pt_2Ca , Pt_2Ba , Pt_2Sm , Pt_2Eu , Pt_2Gd , Pt_3Dy und Pt_3Yb gewählt. Mit Hilfe des Metalldestillators wurden für diese Phasen erstmals folgende Größen ermittelt:
 - a) Die Destillationsdampfdrücke p_L^{dest} der leichter flüchtigen Komponenten über den Legierungsphasen.
 - b) Die Trennfaktoren α , welche das Verhältnis von p_L^{dest} zu $p_{\text{Me}}^{\text{dest}}$ angeben.Weiterhin wurden in Abhängigkeit von den Destillationstemperaturen
 - die Kondensatverteilung auf den Destillatorteilen,
 - die Abdampfverluste und
 - die Reinheit der kondensierten Komponente in bezug auf das schwerer flüchtige Platin emissionsspektrometrisch gemessen.Ein Vergleich der Destillationsdampfdrücke, der Kondensatverteilung und der Reinheit der kondensierten Phase erlaubte die Bestimmung sinnvoller Temperaturbereiche für die Metalldestillation.
- 6.3. Die Knudsen-Gleichung für isotherme Effusion gilt für Knudsen-Zahlen $\lambda/D_o \geq 10$ (D_o = Effusionsöffnungs durchmesser). Durch die Errechnung der mittleren freien Weglängen λ der unedlen Metalle in Abhängigkeit vom Dampfdruck, wird in Übereinstimmung mit (63, 64) nach-

gewiesen, daß die Bedingung $\lambda/D_0 \geq 10$ bei den Gleichgewichtsmessungen ($D_0 = 0,76-1,42$ mm) unterhalb von $7,6 \cdot 10^{-2}$ Torr, und bei den Destillationsmessungen ($D_0 = 1,2-3$ mm) unterhalb $4,2 \cdot 10^{-2}$ Torr erfüllt ist. Für Drücke über $3,8 \cdot 10^{-1}$ Torr wird die hydrodynamische Gleichung (25) angewendet. Weiterhin wird die Knudsengleichung mit Clausingfaktoren, die die Strömungswiderstände der Zelle und der Effusionsöffnung berücksichtigen, korrigiert.

6.4. Mit der Knudsen-Effusionsmethode wurden erstmals thermodynamische Daten der Legierungen ermittelt:

1. Im Druckbereich $> 10^{-6}$ Torr, nach unten begrenzt durch die Vakumanlage, wurden die Gleichgewichtsdampfdrücke p_L über den Legierungen aus dem Gewichtsverlust der Effusionszellen errechnet.
Die Verunreinigung der kondensierten Phase mit Platin, in Abhängigkeit von der Destillationstemperatur, wird ausführlich diskutiert.
2. Die Gleichgewichtsdampfdrücke wurden logarithmisch in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen. Als Schaubild ergab sich eine Gerade, was auf konstante molare Reaktionsenthalpien $\Delta_R \bar{H}$ und -entropien $\Delta_R \bar{S}$ hinwies.
3. Die Schmelzpunkte der Legierungen wurden näherungsweise bestimmt und der Verlauf der Gleichgewichtsdampfdrücke über die Schmelzpunkte hinaus bis zu 2273 K ermittelt.
4. Mit den Gleichgewichtsdampfdrücken und den molaren freien Verdampfungsenthalpien $\Delta_v \bar{G}$ der reinen, unedlen Metalle konnten die molaren freien Lösungsenthalpien $\Delta_{L \rightarrow AB_x} \bar{G}_B$ der leichter flüchtigen Metalle

in den nächst platinreicher Phasen berechnet werden.

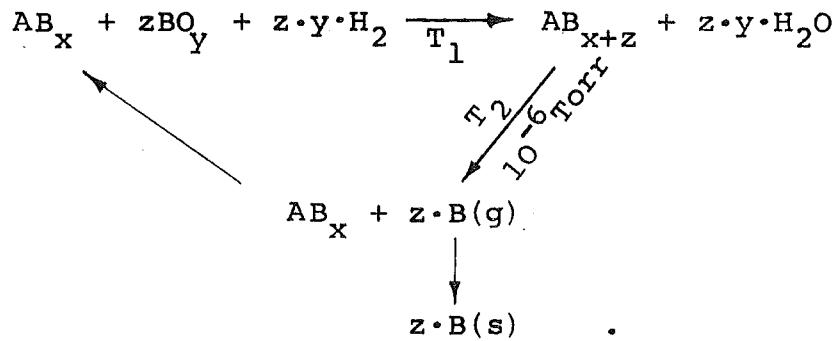
5. Die molare freie Verdampfungsenthalpie $\Delta_v \bar{G}$ ist

für	Ca	Ba	Sm	Eu
bis	1800 K	1895 K	2100 K	1764 K

von Hultgren (21) angegeben.

Für höhere Temperaturen bis hinauf zu 2300 K, wurde die molare freie Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur errechnet, unter der Annahme, daß $\Delta_L \bar{H}_B \rightarrow AB_x$ und $\Delta_L \bar{S}_B \rightarrow AB_x$ konstant bleiben.

6.5. Es wird gezeigt, wie die Gewinnung unedler Metalle durch Vakuumhochtemperaturdestillation aus Edelmetalllegierungen an Hand von Kreisprozessen vorgenommen werden kann. Der Kreisprozeß kann, wie nachfolgend, allgemein formuliert werden:



A = Pt

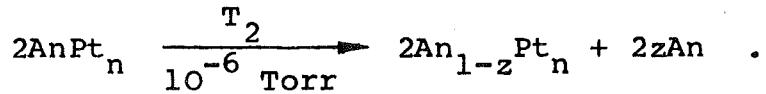
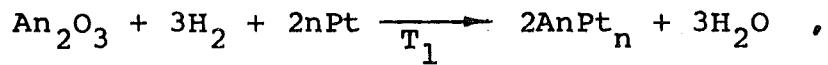
B = Mg, Ca, Ba, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb

T₁ = 1150-1400°C

T₂ = 1200-2000°C

Frühere Arbeiten (3,14,70,71) setzten $x = 0$. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt aber, daß bestens gelten kann $x \rightarrow 0$. Für praktische Verhältnisse gilt aber stets $x > 0$.

Die relativ hohen Dampfdrücke einiger Actiniden ermöglichen zu ihrer Darstellung ein entsprechendes Verfahren:



7. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) B. Erdmann Dissertation B. Erdmann,
Universität Karlsruhe (1971),
siehe auch Kernforschungs-
zentrum Karlsruhe, Bericht
KFK-1444 (1971)
- (2) B. Erdmann, C. Keller J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 675 (1971)
- (3) B. Erdmann, C. Keller J. Solid State Chem. 7, 40 (1972)
- (4) G. Kemmler Diplomarbeit G. Kemmler,
Universität Karlsruhe (1973)
- (5) M.V. Nevitt Argonne, Illinois 60439, CONF-
7107, 12-3
- (6) L.J. Nugent,
J.L. Barnett,
L.R. Morss J.Chem. Thermodynamics 5, 665
(1973)
- (7) V.N. Dobretsov,
V.A. Arkhipov,
V.A. Ustinov J. Soviet Radiochemistry 14,
913 (1972)
- (8) W. Espe "Werkstoffkunde der Hochvakuum-
technik" Bd. 1, VEB-Berlin (1959)
- (9) C.J. Kevane,
T. Moellner "Proceedings of the Tenth Rare
Earth Research Conference",
Carefree, Arizona, CONF-730402-
-Pl(-P2)
- (10) O. Winkler,
R. Bakish "Vacuum Metallurgy" Elsevier
Publishing Company, Amsterdam-
London-New York (1971)
- (11) D.B. McWhan,
B.B. Cunningham,
J.C. Wallmann J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1025 (1962)

- (12) C.E. Habermann,
A.H. Daane J. Less-Common Metals 5, 134
(1963)
- (13) Stephen, C. Carniglia, J. American Chem.Soc. 77,
B.B. Cunningham 1502 (1955)
- (14) W. Müller Chem.-Zeitung 10, 531 (1973)
- (15) W.Z. Wade, T. Wolf J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 2577 (1967)
- (16) D.B. McWhan,
J.C. Wallmann,
B.B. Cunningham J.Inorg.Nucl.Chem. 15, 185 (1960)
- (17) W. Müller e.a. Persönliche Mitteilung
- (18) F.H. Spedding,
J.J. Hanak, A.H. Daane Trans. AIME 212, 379 (1958)
- (19) K.L. Komarek,
M. Silver "Thermodynamics of Nuclear
Materials", IAEA, Vienna
(STI/PUB/58), 750 (1962)
- (20) R.J. Ackermann,
R.J. Thorn IAEA, Vienna 39 (1962)
- (21) R. Hultgren,
R.L. Orr,
P.D. Anderson,
K.K. Kelley "Selected Values of Thermodynamic
Properties of Metals and Alloys",
John Wiley and Sons, Inc.,
New York-London (1963)
- (22) C.E. Habermann,
A.H. Daane J.Chem.Phys. 41, 2818 (1964)
- (23) R.E. Honig RCA-Review 18, 195 (1957)
- (24) J.E. Campbell,
E.M. Sherwood "High-Temperature Materials and
Technology", John Wiley and Sons,
Inc., New York, London, Sydney
(1967)

- (25) N. Schmidt Dissertation N. Schmidt,
Universität Karlsruhe (1974)
- (26) E. Kaldis J. Crystal Growth 9, 281 (1971)
- (27) W. Reichelt,
P. Müller Vakuum-Technik, 11. Jhrg.,
Heft 8, 235 (1962)
- (28) P. Müller Vakuum-Technik, 12. Jhrg.,
Heft 1, 12 (1962)
- (29) W. Dietrich,
H. Stephan,
H. Gerstner ETZ-B, Bd. 15, Heft 20, 560
(1963)
- (30) W. Reichelt Persönliche Mitteilung
- (31) W. Dietrich,
H. Gruber,
H. Stephan GIT Fachzeitschrift f.d.Lab.,
7. Jhrg., Heft 8, 397 (1963)
- (32) O. Ruff,
B. Bergdahl Z.anorg.allgem.Chem., 106, 76
(1919)
- (33) W. Fischer,
O. Rahlf, B. Benze Z.anorg.allgem.Chem., 2051 (1932)
- (34) J.H. Cox,
L.M. Pidgeon Can.J.Chem., 41, 671 (1963)
- (35) C. Wagner Z.phys.Chem., 192, 85 (1943)
- (36) K. Motzfeld Acta Chem.Scand., 18, 1795 (1964)
- (37) W. Brunst "Die induktive Wärmebehandlung",
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-
Heidelberg (1957)
- (38) W. Espe "Werkstoffkunde der Hochvakuum-
technik" Bd. II, VEB-Berlin
(1960)

- (39) Heraeus/Hanau Persönliche Mitteilung
- (40) Barin, Knacke "Thermochemical Properties of inorganic Subst.", Springer-Verlag (1973)
- (41) A.H. Daane,
C.E. Habermann,
D.H. Dennison "Rare Earth Research", Gordon and Breach Science Publ., New York, S. 175 (1962)
- (42) F.H. Spedding,
A.H. Daane,
G. Wakefield,
D.H. Dennison Trans.Met.Soc. Aime 218, 610 (1960)
- (43) W.R. Savage,
D.E. Hudson,
F.H. Spedding J.Chem.Phys. 30, 221 (1959)
- (44) J.M. Blocher Symp. Chairman, Pap.Vac.Metall., Oct. 6, 7, (1954)
- (45) J.L. Margrave "The Characterization of high-temperature vapors", J. Wiley and Sons, Inc. New York, London (1967)
- (46) K. Motzfeldt J.Phys.Chem. 59, 139 (1955)
- (47) J. Bockris,
J.L. White,
J.D. Mackenzie "Physicochemical Measurements at High Temperatures" Butterworths Scient.Publ., 225 (1959)
- (48) W.D. Kingery "Property Measurements at High Temperatures", John Wiley and Sons, Inc. New York, London (1959)
- (49) M. Knudsen Ann.d.Phys. 28, 75 (1909)
- (50) M. Knudsen Ann.d.Phys. 29, 179 (1909)
- (51) M. Knudsen Ann.d.Phys. 47, 697 (1915)

- (52) D.D. Jackson,
G.W. Barton,
O.H. Krikorian,
R.S. Newbury J.Phys.Chem. 68, 1516 (1964)
- (53) A. Pattoret,
J. Drowart, S. Smoes Bulletin de la Societe Franc. d.
Ceramique, Paris 77, 1967,
S. 75-90
- (54) C.J. Whitman J.Chem.Phys. 20, 161 (1952)
- (55) W.L. Winterbottom,
J.P. Hirth J.Chem.Phys. 37, 784 (1962)
- (56) J.F. Nachman,
C.E. Lundin,
A.S. Yamamoto "Rare Earth Research", Gordon
and Breach Science Publ.,
New York, S. 163 (1962)
- (57) J.F. Butler,
C.L. McCabe,
H.W. Paxton Trans.Met.Soc. Aime 221, 479
(1961)
- (58) G. Busch,
E. Kaldis,
J. Muheim,
R. Bischof J. Less-Common Metals 24, 453
(1971)
- (59) R.C. Weast "Handbook of Chemistry and Physics",
The Chemical Rubber Co. (1968)
- (60) E. Mainka,
H.G. Müller Persönliche Mitteilungen
- (61) W. Grimm Spectrochimica Acta 23b, 443 (1968)
- (62) S.E. Alfy, K. Laqua,
H. Massmann Z.Anal.Chem. 263, 1 (1973)
- (63) F.H. Spedding,
R.J. Barton,
A.H. Daane J.Chem.Soc. 79 (1957)

- (64) J.F. Smith,
R.L. Smythe *Acta Met.* 7 (1959)

(65) N. Nesmejanow e.a. "Praktischer Leitfaden der
Radiochemie", VEB-Leipzig (1962)

(66) W.C. De Marcus U.S. Atom.En.Com., Rept. K-1302
(1957)

(67) G. De Maria,
R.P. Burns,
J. Drowart,
M.G. Inghram *J.Chem.Phys.* 32, 1373 (1960)

(68) H.A. Eick,
R.N.R. Mulford *J.Chem.Phys.* 41, 1475 (1964)

(69) U. Berndt,
B. Erdmann,
C. Keller *Angew.Chem.* Nr. 11, 537 (1972)

(70) J.C. Spirlet,
W. Müller *J. Less-Com.Met.* 31, 35 (1973)

(71) W. Müller, J. Reul, *Atomwirtschaft*, 415, Aug. 1972
J.C. Spirlet

(72) K. Buijs, W. Müller, Persönliche Mitteilung
J. Reul

8. LISTE DER VERWENDETE SYMBOLE

p	- Gleichgewichtsdampfdruck
$p_{\text{Me}}^{\text{dest}}$	- Destillationsdampfdruck des reinen Metalls
p_L^{dest}	- Destillationsdampfdruck der Legierung
p_{Me}^L	- Gleichgewichtsdampfdruck des reinen Metalls
p_L^L	- Gleichgewichtsdampfdruck der Legierung
Me	- Metall
R	- universelle Gaskonstante
T	- absolute Temperatur
M	- Molmasse
A_o	- Effusionsquerschnitt
D_o	- Effusionsdurchmesser
A_1	- Tiegelinnenquerschnitt
D_1	- Tiegelinnendurchmesser
m	- Masse
t	- Zeit
w	- Verdampfungsgeschwindigkeit
Δ_{V^G}	- molare freie Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie (bezogen auf 1 Mol des Metalles Me), aus (21)
Δ_{V^H}	- molare Verdampfungsenthalpie
Δ_{V^S}	- molare Verdampfungsentropie
Δ_{R^G}	- molare freie Reaktionsenthalpie
Δ_{R^H}	- molare Reaktionsenthalpie
Δ_{R^S}	- molare Reaktionsentropie
$\Delta_{L^G B \rightarrow AB_x}$	- molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung AB_x (bezogen auf 1 Mol des Stoffes B)
$\Delta_{L^H B \rightarrow AB_x}$	- molare Lösungsenthalpie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung AB_x (bezogen auf 1 Mol des Stoffes B)
$\Delta_{L^S B \rightarrow AB_x}$	- molare Lösungsentropie der Auflösung eines Stoffes B in der Verbindung AB_x
λ	- mittlere freie Weglänge
α	- Trennfaktor

- $\bar{\alpha}$ - mittlerer Trennfaktor
- F_m - Meßfehler bei der Massebestimmung
- F_A^O - Meßfehler bei der Flächenmessung
- F_T - Meßfehler bei der Temperaturmessung
- F_Z - zusätzlicher Meßfehler
- ϑ_m - Schmelztemperatur