

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

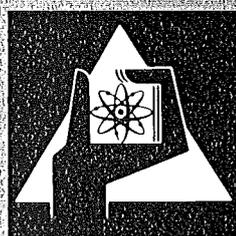
Dezember 1977

KFK 2452

Institut für Radiochemie

**Untersuchungen zur Stabilität von Lanthaniden-
Platin Verbindungen**

G. Kemmler



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE.

KFK 2452.

Institut für Radiochemie

Untersuchungen zur Stabilität von
Lanthaniden - Platin Verbindungen +)

Gerhard Kemmler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe
+)
von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation.

Abstract

Stability of Lanthanide - Platinum Compounds

The thermodynamic stability (free energy of formation, ΔG_f^T) of 30 intermetallic compounds between the lanthanides and platinum was determined, employing an electrochemical technique. These compounds were prepared by "coupled reduction with hydrogen", whereby the partial pressure of water in the reaction tube was determined continuously with a galvanic gas-solid cell.

To improve this determination, a new symmetric gas-solid cell was developed, based on a zero-compensation method. The range for the partial pressure of water was thereby extended to $P_{H_2O} \geq 0,3$ Pa (first cell: $P_{H_2O} \geq 3$ Pa).

Four new intermetallic compounds, $Pt_7 Nd_2$, $Pt_7 Sm_2$, $Pt_7 Eu_2$ and $Pt_7 Gd_2$ were found by this technique and characterized by x-ray diffraction.

Compared with previously reported free energies of formation of other intermetallic compounds, it was found that the Pt-Ln phases were the most stable (e.g. $Pt_5 Er$ with $\Delta G_f^{1073} = -396$ KJ/mol). Only $Pt_5 U$ with $\Delta G_f^{1073} = -429$ KJ/mol is known to be more stable.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer elektrochemischen Meßmethode wird die thermodynamische Stabilität (freie Bildungsenthalpie ΔG_f^T) von insgesamt 30 intermetallischen Verbindungen zwischen den Lanthaniden und Platin bestimmt. Dazu werden diese Verbindungen durch "gekoppelte Reduktion mit Wasserstoff" hergestellt, und der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum mit einer galvanischen Gas - Festkörperkette kontinuierlich bestimmt.

Da der Meßbereich dieser Meßkette zur Erfassung der Daten bei einigen Reaktionen nicht ausreicht, wird eine neue, symmetrische Gas - Festkörperkette entwickelt, die nach dem Nullabgleichverfahren arbeitet. Der Meßbereich für den H_2O - Partialdruck wird dadurch von bisher ≥ 3 Pa auf $\geq 0,3$ Pa erweitert.

Bei diesen Messungen werden vier bisher nicht bekannte intermetallisch Phasen, $Pt_7 Nd_2$, $Pt_7 Sm_2$, $Pt_7 Eu_2$ und $Pt_7 Gd_2$ gefunden und mit der Röntgenbeugungsmethode nachgewiesen.

Es stellt sich heraus, daß die untersuchten Pt-Ln-Phasen mit freien Bildungsenthalpien bis etwa - 400 KJ/mol (bei $Pt_5 Er$: $\Delta G_f^{1073} = -396$ KJ/mol) die stabilsten intermetallischen Verbindungen sind, über die bisher berichtet wurde. Eine Ausnahme bildet $Pt_5 U$ mit $\Delta G_f^{1073} = -429$ KJ/mol.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1 Die gekoppelte Reduktion	1
1.2 Das angewandte Meßprinzip	1
1.3 Aufgabenstellung	3
2. REAKTIONSDURCHFÜHRUNG UND ELEKTROCHEMISCHE MEßMETHODE	4
2.1 Reaktionsbedingungen	4
2.2 Anwendungsbereich der gekoppelten Reduktion	6
2.3 Die galvanische Gas-Festkörpermeßkette	8
2.4 Zusammenhang der gemessenen EMK mit thermo- dynamischen Größen der gekoppelten Reduktion	10
3. AUFBAU UND EICHUNG DER MEßANORDNUNG	13
3.1 Reinheit des verwendeten Wasserstoffs	13
3.2 Der Reaktionsraum	16
3.3 Reproduzierbarkeit der Reaktionsbedingungen	20
3.4 Aufbau der Meßzelle	21
3.5 Eichung der Meßzelle	23
3.6 Meßgrenze mit Fe/FeO an der Vergleichs- elektrode	28
3.7 Bau einer neuen, symmetrischen Meßzelle mit zwei Platin/Gas-Elektroden	29
3.8 Einsatz der Gas/Gas-Meßzelle für Eich- messungen nach dem Nullverfahren	30
3.9 Erweiterung des Meßbereichs mit der neuen Meßzelle	31

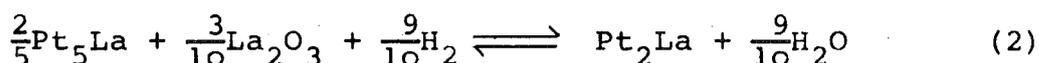
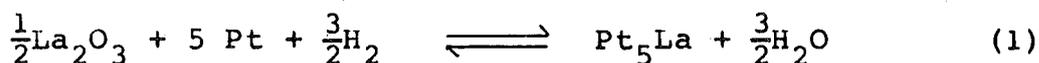
	Seite
4. MESSUNGEN UND AUSWERTUNG	34
4.1 Typischer Reaktionsverlauf an den Beispielen Platin-Terbiumpulver und Platin-Lanthanpulver	34
4.2 Erweiterung des Meßbereichs zur Erfassung der Reaktionen zu Pt ₂ Ln	38
4.3 Zusammenstellung der Reaktionsverläufe	39
4.3.1 Pt-La ₂ O ₃ , Pt-Ce ₂ O ₃ , Pt-Pr ₂ O ₃	39
4.3.2 Pt-Nd ₂ O ₃ , Pt-Sm ₂ O ₃ , Pt-Gd ₂ O ₃	42
4.3.3 Pt-Eu ₂ O ₃	44
4.3.4 Pt-Tb ₂ O ₃ , Pt-Dy ₂ O ₃ , Pt-Ho ₂ O ₃ , Pt-Er ₂ O ₃ , Pt-Tm ₂ O ₃	46
4.3.5 Pt-Yb ₂ O ₃ , Pt-Lu ₂ O ₃	46
4.3.6 Reaktionsverläufe bei Pt-HfO ₂ , Pt-ThO ₂ , Pt-UO ₂ , Ir-UO ₂ , Ir-HfO ₂ , Ir-Yb ₂ O ₃	49
4.4 Zusammenstellung der Meßdaten (EMK-Werte)	53
4.4.1 Pt ₅ Ln-Verbindungen	53
4.4.2 Pt ₇ Ln ₂ ⁻ , Pt ₃ Ln- und Pt ₂ Ln-Verbindungen	56
4.4.3 Vergleich der EMK-Werte bei 1373 K	59
4.5 Bestimmung der Bildungsenthalpien aus den Meßdaten	61
4.5.1 Im Zweiphasengebiet	64
4.5.2 Im Einphasengebiet	64
5. ZUSAMMENSTELLUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION	67
5.1 Die freien Bildungsenthalpien und ihre Temperaturabhängigkeit	67

	Seite
5.2 Vergleich der freien Bildungsenthalpien (ΔG_f -Werte) bei 1373 K	79
5.2.1 ΔG_f -Werte der Oxide	79
5.2.2 ΔG_f -Werte der intermetallischen Verbindungen	80
5.3 Diskussion der Ergebnisse	81
6. ZUSAMMENFASSUNG	84
7. LITERATUR	86
8. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	88

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1 Die gekoppelte Reduktion

Die intermetallischen Verbindungen, deren freie Bildungsenthalpie bestimmt werden soll, lassen sich entsprechend folgenden Reaktionen herstellen:



Diese Methode, ein Metalloxid unter gleichzeitiger Legierungsbildung mit einem anderen (edleren) Metall zu reduzieren, nennt man "gekoppelte Reduktion". Daß die freie Bildungsenthalpie der gebildeten intermetallischen Phase einen unerwartet hohen Betrag besitzen dürfte, war zu vermuten, als es in den letzten Jahren gelang, gekoppelte Reduktionen mit so unedlen Metallen wie Al, Ba, Ca, den Lanthaniden und den Actiniden durchzuführen.

Diese gekoppelte Reduktion ist allerdings nur mit einigen Pt-Metallen als Edelmetall-Komponente und bei sehr niedrigem Wasserdampfpartialdruck in der Wasserstoffatmosphäre möglich. Den erforderlichen niedrigen Wasserdampfpartialdruck im Reaktionswasserstoff erreichten Autoren wie W. Bronger (1), B. Erdmann (2) und N. Schmidt (3) dadurch, daß sie den Wasserstoff durch eine flüssige Na-K-Legierung leiteten. Unter diesen Bedingungen gelang es, eine ganze Reihe bis dahin unbekannter intermetallischer Phasen herzustellen und zu identifizieren (siehe auch (4)).

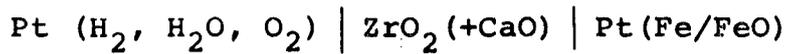
1.2 Das angewandte Meßprinzip

Eine Methode, die freie Bildungsenthalpie intermetallischer Phasen experimentell zu bestimmen, besteht darin, die gekoppelte Reduktion durchzuführen und dabei den H_2O -Partialdruck in der Reaktionsatmosphäre zu bestimmen. Da die thermodynamischen

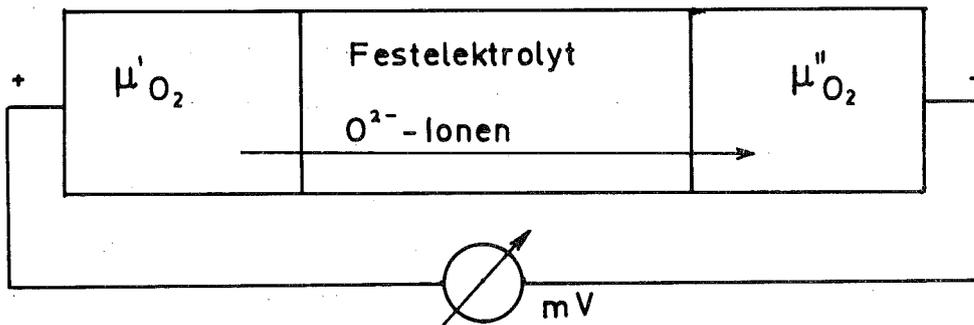
Daten der eingesetzten Oxide gut bekannt sind, läßt sich aus dem H_2/H_2O -Verhältnis die freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Phase berechnen.

Die Messung des Wasserdampfpartialdrucks soll während der Reaktion, die zum Teil über mehrere Stufen führt, kontinuierlich erfolgen, der Meßbereich muß sich über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken und das zur Messung benötigte Gasvolumen (H_2) soll nicht zu hohe Werte annehmen.

Diese Bedingungen werden von einer galvanischen Gas-Festkörpermeßkette mit dem folgenden schematischen Aufbau erfüllt:



Die Platinkontakte stellen Gaselektroden mit einem dem Sauerstoffpartialdruck entsprechenden Sauerstoffpotential dar, das mit CaO dotierte ZrO_2 einen Sauerstoffionenleiter. Ist das Sauerstoffpotential an den beiden Elektroden verschieden, so wandern Sauerstoffionen durch den Festkörperelektrolyten und es entsteht ein elektrisches Potential:



Die dabei gemessene EMK ist der Sauerstoffpotentialdifferenz proportional. Ist der Sauerstoffpartialdruck an der einen Elektrode bekannt, und wird die andere mit dem Gas aus der Reaktionszone umspült, so ist die EMK ein Maß für die freie Bildungsenthalpie der bei der gekoppelten Reduktion entstehenden intermetallischen Phase.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Versuchsanordnung aufzubauen, die es gestattet, gekoppelte Reduktionen durchzuführen, und die thermodynamischen Daten der dabei entstehenden intermetallischen Phasen zu bestimmen.

Damit sollten alle Verbindungen zwischen Platin und den Lanthaniden untersucht werden, soweit sie mit der gekoppelten Reduktion darstellbar sind.

2. REAKTIONSDURCHFÜHRUNG UND ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODE

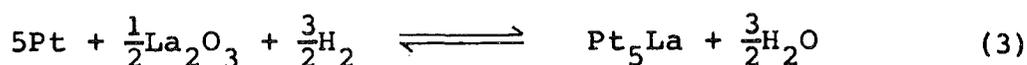
=====

2.1 Reaktionsbedingungen

Die am häufigsten beschriebene Methode, Verbindungen zwischen den Lanthaniden und Platin oder anderen Platinmetallen zu erhalten, besteht darin, daß man die beiden metallischen Komponenten im Hochvakuum oder unter Schutzgas zusammenschmilzt. Dabei erhält man stark inhomogene Phasen, die häufig mit der Röntgenbeugungsmethode schwer identifizierbar sind. Ferner wird die eingesetzte Zusammensetzung häufig verändert, da die Lanthaniden beim Schmelzpunkt des Platins bereits einen Dampfdruck von etwa 100 Pa haben ($1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$). Um gut kristallisierte einheitliche Proben zu erhalten, muß man die Schmelzproben anschließend pulverisieren und längere Zeit unterhalb der Schmelztemperatur tempern. Dabei läßt es sich wegen der starken Affinität der Lanthaniden zu Sauerstoff und Stickstoff nicht immer vermeiden, daß zumindest ein Teil der unedlen Komponenten oxidiert wird. Geordnete Phasen mit definierter Stöchiometrie sind daher relativ schwierig zu erhalten.

Bei der gekoppelten Reduktion geht man von einem möglichst homogenen Gemisch aus Platinmohr und Lanthanidenoxid aus. Dieses wird z. B. in einem Al_2O_3 -Tiegel in reiner Wasserstoffatmosphäre auf 1100 K bis 1800 K erhitzt. Wird der bei der Reaktion entstehende Wasserdampf durch Spülen mit reinem Wasserstoff laufend entfernt, so hat die Probe nach 1-100 h durchgereagert und man erhält ein gesintertes, sprödes Produkt, das sich im Mörser zu einem feinkristallinen Metallpulver zerreiben läßt.

Die Reaktionszeit hängt erwartungsgemäß sehr stark von der Temperatur ab. Sie beträgt z. B. für die Reaktion



bei 1100 K etwa 20 h, bei 1300 K nur 1 h (Probemenge 0,5 g, H_2 -Strömung 1 l/h).

Ferner hängt die Reaktionszeit indirekt von der freien Reaktionsenthalpie ab, die sich aus der freien Bildungsenthalpie des Lanthanidenoxids, des gebildeten H_2O und der entstehenden Legierung zusammensetzt. In allen hier untersuchten Fällen war die freie Reaktionsenthalpie mit 90-200 kJ positiv, so daß die Reaktion durch Verschieben des H_2/H_2O -Verhältnisses erzwungen werden mußte. Es mußte ein Wasserdampfpartialdruck von 500 Pa bis herab zu 3 Pa im Reaktionsraum herrschen.

Liegt der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck im Bereich von einigen 10^2 Pa, so braucht man bei einer Probemenge von 0,5 g ($Pt + Ln_2O_3$) nur wenige Liter Wasserstoff, um das entstehende Wasser abzuführen.

Liegt er im ungünstigsten Fall bei 3 Pa, so benötigt man immerhin ca. 250 l. Das bedeutet bei einer Spülgeschwindigkeit von 2 l/h eine Versuchsdauer von 125 h.

Man könnte nun diese Versuchsdauer durch höhere Strömungsgeschwindigkeit verkürzen, aber die Erfahrung hat gezeigt, daß dann in vielen Fällen bei den gegebenen Verhältnissen ein Gleichgewicht zwischen Probe und Reaktionsatmosphäre nicht mehr gesichert ist. Ferner bereitet die Reinigung von Wasserstoff bei zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten einige Probleme.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei thermodynamisch günstigen Verhältnissen (Beispiel: Bildung von Pt_5La aus $Pt + La_2O_3$) wegen der Fest-Fest-Diffusion die Temperatur für die Reaktionszeit entscheidend ist, bei thermodynamisch ungünstigen Verhältnissen (Beispiel: Bildung von Pt_2La aus $Pt_5La + La_2O_3$) jedoch die erforderliche Menge an Spülwasserstoff.

Die erforderlichen Temperaturen lagen zwischen 1100 K und 1800 K. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch das Reaktionsrohr lag bei einer Probemenge von 1 g zwischen 1 und 5 l pro Stunde. Als Tiegelmateriale wurde bis 1500 K Al_2O_3 verwendet. Bei höheren Temperaturen setzt eine Reaktion zwischen Pt und Al_2O_3 zu Pt_5Al ein, so daß andere Tiegelmateriale notwendig wurden. In Frage kommen Wolfram, Molybdän, Iridium und Thoriumdioxid. Viele anderen Materialien scheiden wegen Wasserstoffversprödung oder wegen Legierungsbildung mit Pt aus.

Molybdän, das bis 1800 K gegen Legierungsbildung beständig war, wurde aus Preis- und Handhabungsgründen der Vorzug gegeben.

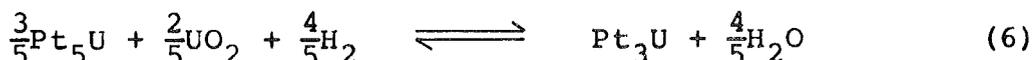
2.2 Anwendungsbereich der gekoppelten Reduktion

Der Anwendungsbereich der gekoppelten Reduktion zur Herstellung von Verbindungen zwischen den Lanthaniden und Platin ist durch die anwendbare Temperatur und durch den erreichbaren Umsatz begrenzt. In der Einführung wurde schon erwähnt, daß man stets unterhalb der Schmelztemperatur einer der auftretenden Komponenten bleiben muß. Die am niedrigsten schmelzende Komponente ist in diesem Fall ein Eutektikum zwischen Platin und der gebildeten metallischen Verbindung, da die Lanthaniden im Verlauf der Reaktion nicht elementar auftreten. Glücklicherweise liegen die Schmelzpunkte aller der in dieser Arbeit hergestellten platinreichen Lanthaniden-Platin Verbindungen oberhalb der zur Reaktion notwendigen Temperatur bzw. oberhalb der mit dem Siliziumcarbidrohrfen erreichbaren Temperatur von ca. 1800 K. Will man z. B. die in dieser Arbeit nicht gelungene Reaktion



durch Erhöhung der Temperatur erzwingen, und überschreitet dabei den Schmelzpunkt von Pt_3Yb , so entmischt sich die Probe irreversibel. Am Beispiel Uran-Platin, das in der vorangegangenen Diplomarbeit (4) ausführlich untersucht wurde, konnte gezeigt werden, daß auch in Fällen, wo die gekoppelte Reduktion normalerweise glatt abläuft, eine einmal stattgefundenene Entmischung im Laufe der weiteren Reaktion nicht mehr rückgängig gemacht werden kann:

Ein Gemisch aus 3 Teilen Platin und einem Teil Uranoxid reagiert bei 1600 K in reiner H_2 -Atmosphäre innerhalb weniger Stunden nach den Gleichungen



und man erhält ein sinterartiges gut kristallisiertes Produkt, wie Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen.

Überschreitet man jedoch am Anfang der Reaktion eine Temperatur von ca. 1620 K, so erhält man eine flüssige, platinreiche Uran-Platin-Legierung, die sich vom noch vorhandenen UO_2 trennt. Diese beiden Phasen reagieren auch bei sehr langer Versuchsdauer (2 Wochen) nicht mehr in nennenswertem Umfang miteinander. Röntgenbeugungsaufnahmen des Produkts zeigen außer den deutlichen UO_2 -Linien keine identifizierbaren Reflexe.

Eine weitere Begrenzung für die Temperatur ist durch das Tiegelmaterial gegeben. Metalltiegel sind durch Legierungsbildung gefährdet, Oxidtiegel (z.B. Al_2O_3 -Tiegel) reagieren ebenfalls mit dem eingesetzten Platin im Sinn einer gekoppelten Reduktion. Für die Materialien, die zur Verfügung standen, ergaben sich folgende Grenzen:

Al_2O_3	1600 K	VA-Stahl	1500 K
ThO_2	1800 K	Nickel	1500 K
		Molybdän	1700 K
		Iridium	1700 K

Außer ThO_2 kommt für Versuche oberhalb von 1800 K (die aber in dieser Arbeit nicht überschritten wurden) nur noch das Oxid des betreffenden Lanthanides in Frage, aus dem man Tabletten als Unterlagen pressen kann.

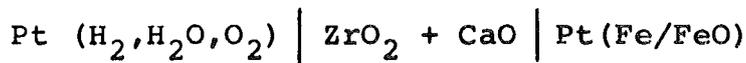
Eine weitere Begrenzung für die Anwendung der gekoppelten Reduktion ist durch den für die Reaktion notwendigen Wasserdampfpartialdruck gegeben. Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, wird in ungünstigen Fällen (z.B. besonders stabiles Oxid oder wenig stabile intermetallische Verbindung) die Reaktion durch sehr niedrigen Wasserdampfpartialdruck im Reduktionswasserstoff erzwungen. Es ist aber, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, wenig sinnvoll, dabei einen Wasserdampfpartialdruck von etwa 10^{-1} Pa unterschreiten zu wollen. Es gibt zwar verschiedene Methoden, einen derart reinen Wasserstoff im Labor herzustellen, aber man braucht zu große Mengen Wasserstoff, um den bei der Reaktion entstehenden Wasserdampf abzutransportieren (bei einer Probemenge von 0,1 g und einem Wasserdampfpartial-

druck von 0,1 Pa mindestens 1500 l), das heißt, man erhält mit vertretbarem Aufwand keinen brauchbaren Umsatz.

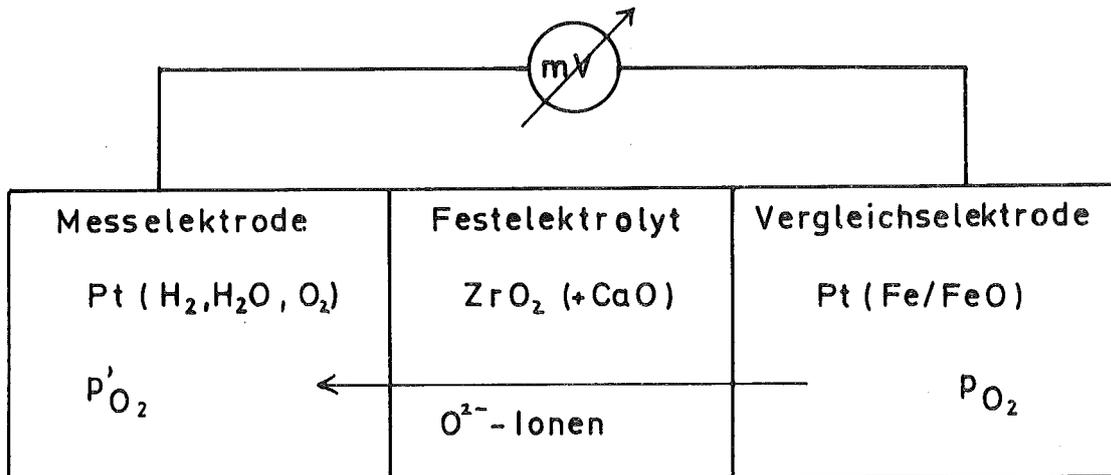
In Richtung auf tiefere Temperaturen hin ist die gekoppelte Reduktion durch die Kinetik der Fest-Fest-Diffusion begrenzt. Auch in Fällen mit günstigen thermodynamischen Verhältnissen, ist der Umsatz unterhalb von 1050 K zu gering für die hier durchgeführten Messungen.

2.3 Die galvanische Gas-Festkörpermeßkette

Zur Messung von Wasserdampfpartialdrücken von 10^4 Pa bis etwa 3 Pa in Wasserstoff ist eine galvanische Gas-Festkörpermeßkette mit folgendem Aufbau geeignet:



Der eine Platinkontakt ist dabei eine Gaselektrode mit einem Sauerstoffpotential, das dem Partialdruck in dem zu messenden Gasgemisch entspricht, das mit CaO dotierte ZrO_2 ist oberhalb von ca. 900 K ein O^{2-} -Ionenleiter, der zweite Platinkontakt hat ein O_2 -Potential, das dem Sauerstoffpartialdruck des Fe/FeO-Gemisches entspricht, der konstant und genau bekannt ist. Ist der Sauerstoffpartialdruck in dem zu messenden Gas geringer als über dem Fe/FeO-Gemisch (bei Meßtemperatur von 1073 K $3 \cdot 10^{-14}$ Pa), so wandern O^{2-} -Ionen von rechts nach links und es entsteht ein elektrisches Potential, das der Differenz der O_2 -Potentiale entspricht.



Die EMK E dieser galvanischen Kette ist nach C. Wagner (5) gegeben durch:

$$E = \frac{n}{zF} \cdot \int_{\mu_{O_2}}^{\mu'_{O_2}} t_{ion} \cdot d\mu_{O_2} \quad (7)$$

Dabei ist n die Anzahl der bei der Zellreaktion umgesetzten Mole O_2 , z die Zahl der dabei fließenden Mole Elektronen, F die Faradaykonstante, μ_{O_2} und μ'_{O_2} das chemische Potential des Sauerstoffs an den Elektroden und t_{ion} die Ionenüberführungszahl des Elektrolyten. t_{ion} ist dabei:

$$t_{ion} = \frac{\delta_{ion}}{\delta_{ion} + \delta_{el}} \quad (8)$$

δ_{ion} ist hier die ionische, δ_{el} die elektronische Teilleitfähigkeit des Festelektrolyten.

Bei der hier angewandten Meßtemperatur von 1073 K ist die elektronische Teilleitfähigkeit nach N. Schmidt (3) vernachlässigbar klein, so daß $t_{ion} = 1$ wird. Die EMK wird damit:

$$E = - \frac{n}{2 \cdot F} \cdot (\mu_{O_2} - \mu'_{O_2}). \quad (9)$$

Mit Anwendung der Nernst'schen Gleichung auf die Einzelpotentiale

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \cdot \ln p_{O_2} / p_{O_2}^{\circ} \quad (10)$$

bekommt man folgenden Zusammenhang zwischen EMK und Sauerstoffpartialdruck an den Elektroden:

$$E = - \frac{n}{z F} \cdot R \cdot T \cdot \ln p_{O_2} / p'_{O_2} \quad (11)$$

Für den Sauerstoffpartialdruck in dem zu messenden Gas gilt danach:

$$\ln p'_{O_2} = - \frac{4FE}{RT} + \ln p_{O_2} \quad (12)$$

2.4 Zusammenhang der gemessenen EMK mit thermodynamischen Größen der gekoppelten Reduktion

Die Darstellung von intermetallischen Verbindungen zwischen Platin und den Lanthaniden durch gekoppelte Reduktion verläuft allgemein nach der Gleichung (normiert auf 1 Mol O₂)



mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_r .

Befinden sich bei dieser Reaktion die Reaktionspartner im Gleichgewicht, so gilt die Beziehung

$$\frac{(a_{Pt_x Ln})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{H_2O})^2}{(a_{Pt})^{\frac{4x}{3}} \cdot (a_{LnO_{1,5}})^{\frac{4}{3}} \cdot (a_{H_2})^2} = \exp. - \frac{\Delta G_r}{R \cdot T} \quad (14)$$

wobei a die Aktivität der Stoffe ist.

Setzt man für die Aktivitäten der Gase die Partialdrücke ein, so ergibt sich, da die Aktivität der Feststoffe, die als reine Phasen vorliegen, gleich eins ist:

$$p_{H_2O}^2 / p_{H_2}^2 = \exp. - \frac{\Delta G_r}{R \cdot T} \quad (15)$$

Soll die vollständige Umsetzung erzwungen werden, muß das gebildete Wasser laufend aus dem Reaktionsraum entfernt werden. Dies geschieht, indem man die gekoppelte Reduktion im Wasserstoffstrom durchführt, dessen Verunreinigung mit Wasserdampf bei der jeweiligen Reaktionstemperatur geringer ist, als es dem Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck des Systems gemäß Gleichung (15) entspricht. In dieser Arbeit wurde stets ein Wasserstoff mit einem Wasserdampfpartialdruck unter 0,3 Pa entsprechend einem Sauerstoffpartialdruck unter $8 \cdot 10^{-25}$ Pa verwendet, was gleichzeitig etwa die Meßgrenze der zur Wasserdampfpartialdruckmessung eingesetzten galvanischen Festkörperkette war. Einem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von 0,3 Pa entspricht bei einer Reaktion nach Gleichung (13) eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G_r = + 225$ kJ/mol. Reaktionen mit wesentlich höherem (positiven) ΔG_r sind nach den Überlegungen in 2.2 nicht mit nennenswertem Umsatz durchzuführen. Zwischen Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck besteht mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_r \text{H}_2\text{O}$ für die Reaktion



folgender Zusammenhang

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(p_{\text{H}_2})^2} \cdot \exp. \frac{\Delta G_r \text{H}_2\text{O}}{RT} \quad (16)$$

Somit kann nach Gleichung (12) aus der EMK der Meßzelle der Sauerstoffpartialdruck im Reaktionsraum bestimmt werden, nach Gleichung (16) der dazu gehörige Wasserdampfpartialdruck und damit nach Gleichung (15) die freie Reaktionsenthalpie ΔG_r der Reaktion nach Gleichung (13). Da die freien Bildungsenthalpien des eingesetzten Oxides und des Wassers sowie deren Temperaturabhängigkeit bekannt sind, läßt sich zusammen mit der freien

Reaktionsenthalpie die freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Verbindung errechnen (siehe auch Kapitel 4 dieser Arbeit). Führt man die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen durch, so erhält man auch deren Temperaturabhängigkeit, begrenzt allerdings auf einen Bereich von maximal 1050 K - 1700 K, wie schon in 2.2 ausgeführt.

3. AUFBAU UND EICHUNG DER MEßANORDNUNG

=====

3.1 Reinheit des verwendeten Wasserstoffs

In 2.2 wurde ausgeführt, daß der zur Reduktion verwendete Wasserstoff möglichst rein sein soll, es aber nicht sinnvoll ist, zu versuchen, den Wasserdampfpartialdruck wesentlich unter 0,1 Pa zu drücken. Der Aufwand, der nötig wäre, um einen geringeren Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum zu realisieren, wäre unverhältnismäßig hoch.

Es wurde also zunächst untersucht, welche Wasserstoffreinigungsmethoden den geforderten Wert erreichen.

- a) "3-Ring Wasserstoff" aus der Druckflasche. Dieser Wasserstoff hat nach Angaben des Herstellers einen $H_2O + O_2$ -Gehalt von ≤ 4 Pa, was dem geforderten Wert sehr nahe kommt. Messungen ergaben eine Streuung der Werte von 15 Pa bis herab zu 3 Pa, je nach Druckflasche.
- b) Trocknen des Wasserstoffs mit Blaugel. Wurde bei 200° im Vakuum getrocknetes Blaugel verwendet, so ergaben sich H_2O -Partialdrücke unter 3 Pa. Da diese Methode eventuell enthaltenen Sauerstoff nicht erfaßt, muß der Wasserstoff vorher mit auf 700 K erhitztem Platin oder Platinasbest in Kontakt gebracht werden. Dabei reagiert eventuell enthaltener Sauerstoff zu Wasser und dieses wird durch das Blaugel zurückgehalten.
- c) Ausfrieren des enthaltenen Wasserdampfes bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs. Dazu wurde ebenfalls eventuell enthaltener Sauerstoff zunächst über Platin mit dem Wasserstoff ins Gleichgewicht gebracht. Dann wurde das Gas durch ein zur Spirale gewickeltes 1 m langes Edelstahlrohr (Innendurchmesser 2 mm) geleitet, das in flüssigen Stickstoff getaucht war.
Es ergab sich stets sofort ein Wert unter 0,3 Pa (Meßgrenze). Absichtlich beigemischte Verunreinigungen bis zu 1000 Pa O_2 wurden einwandfrei zurückgehalten.

- d) Reinigung mit einer Palladium-Diffusionszelle. Bei dieser Methode läßt man Wasserstoff bei etwa 600 K durch eine Pd-Membran diffundieren, wobei Verunreinigungen zurückgehalten werden. Versuche mit einer Pd-Diffusionsapparatur der Firma Matthey Bishop, Inc., Malvern, Pa, USA, ergaben wie bei c) stets Werte, die an der Meßgrenze (0,3 Pa) lagen.
- e) Durchleiten durch eine flüssige Na-K-Legierung. Versuche mit einer Apparatur, bei der das Gas durch Waschflaschen mit einer flüssigen Na-K-Legierung geleitet wurde, ergab ebenfalls Werte an der Meßgrenze.

Die für diese Messungen verwendete Meßzelle hat eine untere Meßgrenze von etwa 0,3 Pa gegenüber der in Kapitel 2 beschriebenen Meßzelle mit einer Meßgrenze von 3 Pa. Sie wird unter 3.7 näher beschrieben. Dem H_2O -Partialdruck von 0,3 Pa entspricht bei Meßtemperatur (1073 K) ein Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von $8 \cdot 10^{-25}$ Pa.

Da die drei letztgenannten Methoden ähnlich gute Ergebnisse brachten, wurde die einfachste, nämlich c), ausgewählt und angewendet. Die ganze Reinigungsanlage wurde aus einem nahtlosen Edelstahlrohr mit 2 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke gefertigt. In den ersten Abschnitt des Rohres wurde ein 20 cm langes Bündel aus feinen Pt-Drähten eingezogen. Dieser Teil wurde durch einen elektrischen Ofen geführt, der auf eine Temperatur von 700 K - 750 K gehalten wurde. Der darauffolgende Abschnitt von 1 m wurde zur Spirale gewickelt und in flüssigen Stickstoff getaucht. An beiden Enden des Rohres wurde ein Edelstahl-Vakuumflansch mit Hartlot angelötet. Ein Flansch wurde an die Druckgasflasche angeschlossen, der andere an das Reaktionsrohr:

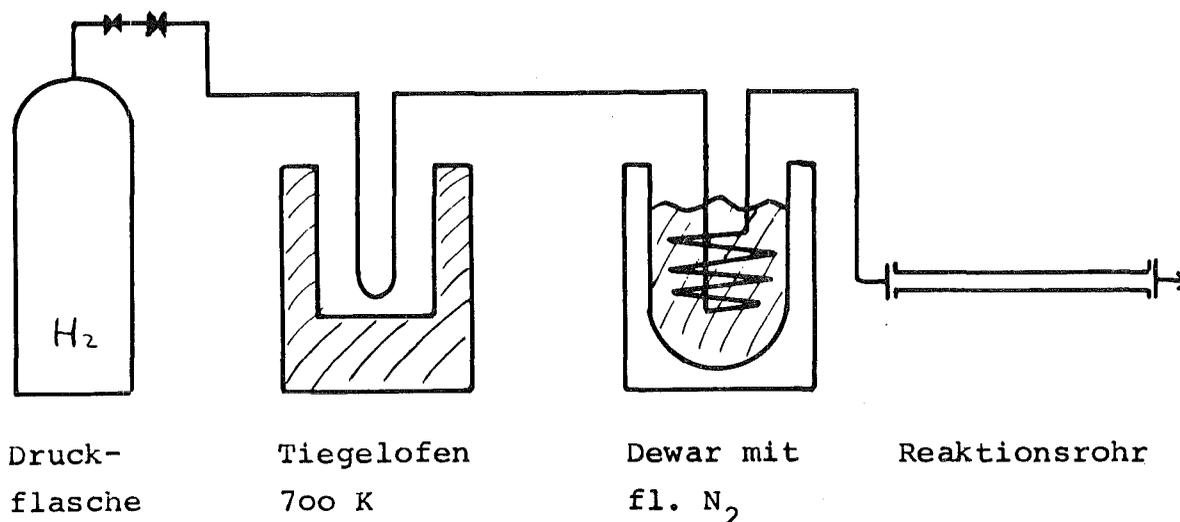


Abb. 2: Wasserstoffreinigungsvorrichtung

Beim Arbeiten mit dieser Apparatur stellte sich heraus, daß gute und reproduzierbare Werte nur erhalten werden konnten, wenn man vorher die Gasleitung von der Kühlfalle bis zum Reaktionsraum auf mindestens 400 K erhitzt und damit an der inneren Oberfläche adsorbiertes Wasser entfernt. Dazu wird die ganze Leitung isoliert aufgehängt und mit Hilfe eines Trafos ein Strom von 20-40 A von Flansch zu Flansch geschickt. Die Leitung erreicht dadurch eine Temperatur von 400-700 K und wird durch Spülen mit H₂ innerhalb weniger Minuten von adsorbiertem Wasser gereinigt. Diese leichte Ausheizbarkeit und die hohe Zuverlässigkeit durch das Fehlen jeglicher Verbindungselemente, Hähne usw., waren die entscheidenden Vorteile dieser Apparatur. Sie wurde nach aufwendigen Versuchen mit angeblich besseren Reinigungsmethoden (insbesondere der Na-K-Methode) nach einem Vorschlag von Herrn U. Berndt des hiesigen Institutes entwickelt und mit Erfolg eingesetzt. Messungen ergaben, daß der Wasserdampfpartialdruck von 0,3 Pa bereits bei einer Kühlbadtemperatur von 190 K unterschritten wird. Bei Kühlung mit flüssigem N₂ von 80 K ist der (mit der verwendeten

Gasmeßzelle nicht meßbare) Wert sicher noch wesentlich besser. Der Wert von $p(\text{H}_2\text{O}) = 0,3 \text{ Pa}$ wird bei einem Gasdurchsatz von $0,1 - 10 \text{ l H}_2/\text{h}$ nicht überschritten.

Er wird auch erreicht, wenn nur 10 cm der 1 m langen Kühlschleife in den flüssigen Stickstoff eintauchen.

3.2 Der Reaktionsraum

Die hohen Reaktionstemperaturen bis 1800 K und die Forderung nach hoher Gasdichtigkeit stellten große Ansprüche an die verwendeten Materialien. Die bei ersten Versuchen für den Reaktionsraum verwendeten Sinterkorundrohre mit angeklebten Glasschliffen erwiesen sich als unzulänglich bezüglich ihrer Gasdichte. Nach mehr oder weniger langer Zeit bilden sich Haarrisse, durch die Sauerstoff in den Reaktionsraum eindringt und die Meßergebnisse verfälscht.

Dazu haben Messungen ergeben, daß der Sauerstoffpartialdruck des Materials selbst ab 1500 K einen Wert erreicht, der die Messungen stört. Der damit im Gleichgewicht stehende Wasserdampfpartialdruck liegt bei etwa 15 Pa und steigt bei höheren Temperaturen stark an. Dadurch würden über die Hälfte der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen unmöglich. Der Wasserdampfpartialdruck über reinem Al_2O_3 sollte zwar laut Literatur bei 1500 K nur 10^{-3} Pa betragen, der über SiO_2 , das als Hauptverunreinigung in dem Sintermaterial enthalten ist, nur 1 Pa , doch ist ein geringer Gehalt an Natriumoxid und Kaliumoxid nicht auszuschließen (je nach Charge verschieden). Der Wasserdampfpartialdruck in einer Wasserstoffatmosphäre über Natriumoxid beträgt bereits bei 1300 K laut Literaturangaben 10^3 Pa , so daß die hohen Werte in den Sinterkorundrohren wohl daraus zu erklären sind. Dieses Material wurde also aufgegeben, da auch eine Doppelrohranordnung mit einem Argon-Wasserstoffgemisch zwischen den beiden Rohren keine wesentliche Verbesserung brachte.

Eine entscheidende Verbesserung war von Metallrohren zu erwarten. Für die engere Wahl unter den metallischen Materialien waren folgende Gesichtspunkte entscheidend: Der Schmelzpunkt soll über 1600-1700 K liegen, das Metall soll beständig gegen Wasserstoffversprödung sein, und es sollte möglich sein, Vakuumflansche aus Edelstahl anzuschweißen oder mit Hartlot anzulöten. Unter den zur Verfügung stehenden Materialien kamen nur Edelstahl (Fp: je nach Sorte 1700-1800 K), Nickel (Fp: 1720 K) und Molybdän (Fp: 2900 K) in Frage. Tantal und Platin schieden wegen Wasserstoffversprödung aus, Wolfram war in Rohren geeigneter Abmessung nicht lieferbar. Bei Versuchen mit diesen Materialien zeigte sich, daß Nickel und Edelstahl bis zu Temperaturen von 1650 K am besten geeignet waren. Anschlußflansche können leicht angeschweißt werden, gegen Temperaturschwankungen und mechanische Spannungen sind sie vollkommen unempfindlich und die Wasserstoffverluste durch die Rohrwand sind bei einer Wandstärke von 2 mm und einem Innendruck von 1,05 bar unbedeutend (≤ 1 l/h bei 1600 K).

Molybdän mit Beimengen von wenigen Prozenten an Fremdmetallen, die die Hochtemperaturduktilität auch beim Abkühlen erhalten, sollen ("Molybdän HT" der Metallwerke Plansee), bewährten sich nach anfänglichen Schwierigkeiten mit den Schweißnähten ebenfalls sehr gut. Sie zeigen bis zu der mit den Siliziumcarbid-Rohröfen erreichbaren Temperatur von 1800 K keine nachteiligen Eigenschaften.

Alle genannten Metalle sind jedoch bei diesen Temperaturen nicht oxidationsbeständig. Deswegen wurde das Reaktionsrohr mit einem Sinterkorundrohr umgeben und der Zwischenraum mit "Schweißargon" (95 % Ar 5 % H₂) gespült. Als Dichtung zwischen Metallrohr und Sinterkorundrohr wurde eine Teflonmanschette verwendet, die beim Aufheizen ein Verschieben der Rohre gegeneinander zuließ. Das Reaktionsrohr hatte einen Innendurchmesser von 20 mm, die Länge betrug 80 cm. Damit ergab sich folgende Anordnung:

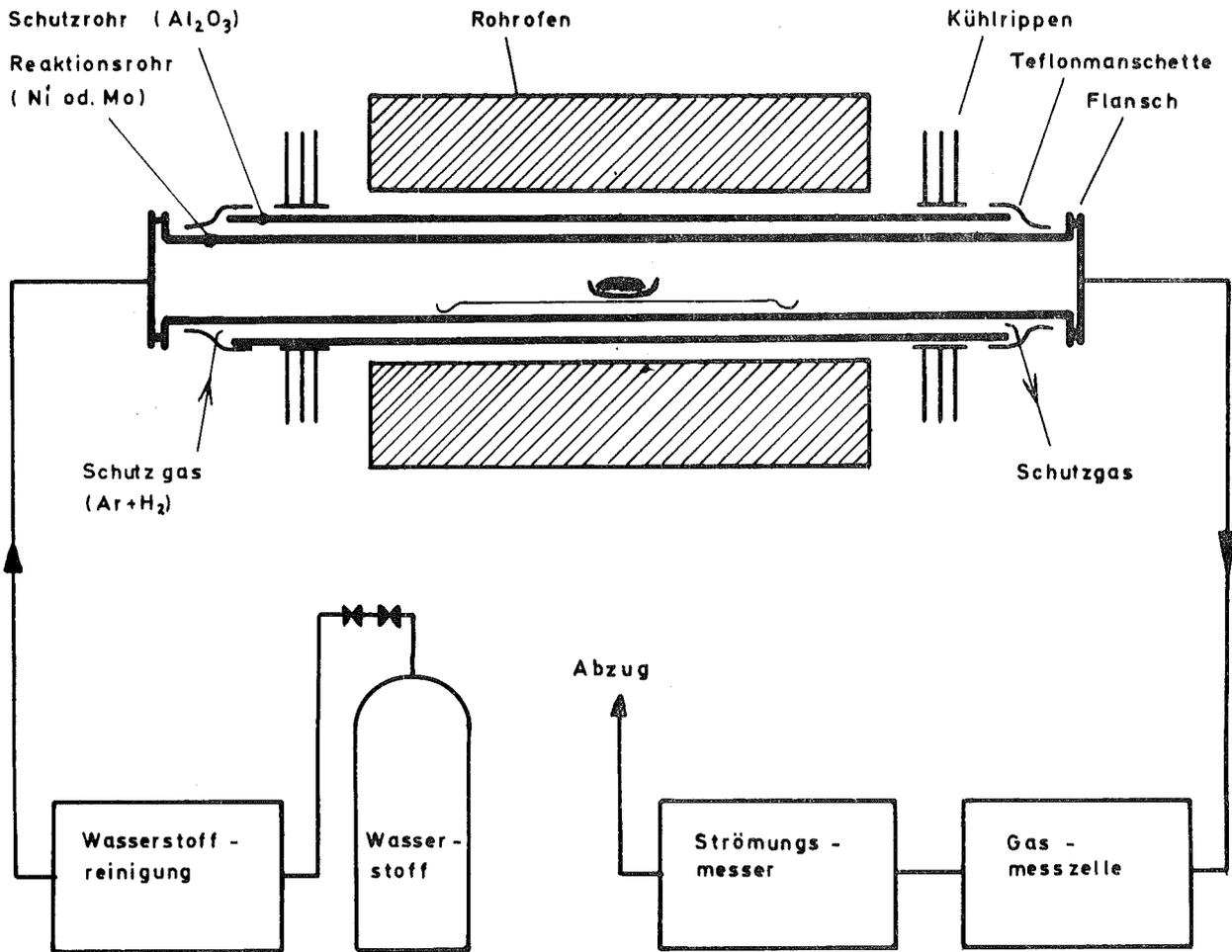


Abb. 3: Reaktionsrohr (Metall) mit Schutzrohr aus Aluminiumoxid und elektronischem Reaktionsofen. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

Die Zone, deren Temperatur nicht mehr als 20 Grad von der eingestellten Temperatur abwich, war etwa 4 cm lang. Zu den beiden Rohrenden hin fiel die Temperatur steil ab. Beim Austritt der Rohre aus dem Ofen lag sie bei ca. 500-600 K. Die am Schutzrohr angebrachten Kühlrippen aus Aluminiumblech waren so dimensioniert, daß die Temperatur an den Flanschen noch etwa 370 K betrug, wobei für das Dichtmaterial der Flansche von

der Herstellerfirma bis zu 450 K zugelassen waren. Die Rohrenden wesentlich weiter herunterzukühlen erwies sich als störend, da das die Messungen zum Teil sehr ungünstig beeinflusste. Bei relativ hohem Wasserdampfpartialdruck (1000 Pa) wurden erhebliche Mengen Wasser an den kalten Enden adsorbiert. Änderte sich während der Reaktion dann der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck über der Probe zu niedrigeren Werten (Ende der Reaktion oder Temperaturerniedrigung), so wurde das Wasser langsam wieder abgegeben. Dieser Effekt spielte allerdings nur dann eine Rolle, wenn der neu einzustellende Wasserdampfpartialdruck im Bereich von 0,3 - 3 Pa lag, was aber bei einem großen Teil der Messungen der Fall war. Um die Auswirkungen dieser "Speicherwirkung" genauer zu bestimmen, wurden folgende Versuche bei leerem Reaktionsrohr gemacht: Der mit 1 l/h (normale Versuchsbedingung) durch das Rohr strömende Wasserstoff wurde über Eiswasser mit ca. 600 Pa Wasserdampf beladen. Nachdem sich der zugehörige Meßwert eingestellt hatte (ca. 1 min) wurde auf Wasserstoff umgeschaltet, dessen Wasserdampf kleiner als 0,3 Pa (Meßgrenze) war. Waren die Reaktionsrohrenden auf 293 K gekühlt (was bei früheren Versuchen angestrebt wurde, um das Dichtungsmaterial zu schonen), so dauerte es bei gleichbleibender Strömung mehr als eine Stunde, bis der Meßwert 3 Pa unterschritten hatte und nach einigen Stunden mehr, bis der neue Wert von 0,3 Pa erreicht war. Waren die Rohrenden jedoch etwa 370 K warm, so wurden 3 Pa nach weniger als 10 min unterschritten. Die Einstellung des Endwertes erfolgte innerhalb einer Stunde. Noch kürzere Einstellzeiten wurden in Versuchen mit kleinerem Reaktionsrohrvolumen und geänderter Meßzelle erreicht. Diese Einstellzeiten waren jedoch für die in dieser Arbeit gemachten Messungen kurz genug, da die Reaktionszeit der einzelnen Stufen bei einer Probemenge von 0,5-1 g im Bereich von 1-100 h lag. Will man mit kleineren Probemengen arbeiten, muß die Apparatur entsprechend geändert werden. Im Zusammenhang mit der Wasserstoffdurchlässigkeit von Nickel und Molybdän - die aber, wie schon erwähnt, bei dem geringen

Überdruck im Reaktionsraum kein störendes Ausmaß annahm, muß auch die Frage gestellt werden, ob Nickel und Molybdän genügend undurchlässig für Sauerstoff sind. Aus der Hochvakuumtechnik ist nämlich bekannt, daß Silber und andere Metalle bei höheren Temperaturen erhebliche Mengen Sauerstoff "durchlassen". Das Schutzgas im Raum zwischen den beiden Rohren konnte nämlich leicht einen Wasserdampfpartialdruck bis zu 10 mbar und mehr erreichen.

Versuche dazu, bei denen der Wasserdampfpartialdruck im Schutzgas zwischen ≤ 10 Pa und $\leq 0,1$ bar variiert wurde, zeigten keinen meßbaren Einfluß auf den Wasserdampfpartialdruck im Innenrohr.

3.3 Reproduzierbarkeit der Reaktionsbedingungen

Der Einfluß folgender Größen wurde untersucht:

- Temperatur: Die Temperatur des Reaktionsrohres wurde durch einen thermoelementgesteuerten Thyristorregler auf ± 1 K genau konstant gehalten. Da das Thermoelement aber nicht in die Probe selbst reichte, sondern unter ihr an der Außenwand des Reaktionsrohres angebracht war, konnte Temperatur der Probe je nach Standort des Schiffchens davon etwas abweichen.

Eichmessungen, die wegen der Wasserstoffempfindlichkeit des Pt-PtRh-Thermoelements in Heliumatmosphäre durchgeführt wurden, ergaben, daß die Temperatur der Probe auf ± 10 K genau eingehalten wurde. In dieser Fehlergrenze ist auch berücksichtigt, daß die Probe bis zu 5 mm vom gewünschten Standort entfernt sein könnte. Diese Unsicherheit bei der Temperaturmessung ist bei den Fehlergrenzen der Ergebnisse berücksichtigt.

- Wasserstoffdurchsatz durchs Reaktionsrohr: Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Reaktionsrohr und Meßzelle konnte mit Hilfe eines zweistufigen Druckreduzierventils und eines Nadelventils sehr konstant gehalten werden. Der Durchsatz wurde mit einem Seifenblasenströmungsmesser, wie er in der Gaschromatographie üblich ist, bestimmt.

Er betrug bei den meisten Messungen $1 \pm 0,05$ l/h.

- Druck: Da die EMK E nach Gleichung (11) vom Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks abhängt, sollten kleine Druckschwankungen die Meßwerte nicht nennenswert beeinflussen. Dies wurde durch Kontrollmessungen bis zu 1,5 bar auch bestätigt. In der Apparatur herrschte stets Atmosphärendruck, vermehrt um den hydrostatischen Druck von 200 mm Paraffinöl im Blasenähler am Ausgang der Meßzelle.
- Zusammensetzung der Probe: Der Platinmohr und das Lanthanidenoxid wurden auf 0,1 mg genau eingewogen (von insgesamt 300-2000 mg). Dabei wurde der von der Herstellerfirma angegebene Wassergehalt des Pt-Mohrs berücksichtigt. Der Wassergehalt des Lanthanidenoxids wurde durch Glühen bei 1100 K auf einen unbedeutenden Wert gedrückt. Die chemische Reinheit der Oxide betrug 99,9 %.
Einen deutlichen Einfluß auf den Verlauf der gekoppelten Reduktion hat der Zustand der Probe. Bei kleinen Probenmengen (0,2 g Gemisch) und intensiver Vermischung im Achatmörser sind die $E=f(t,T)$ -Plateaus der einzelnen Reaktionsstufen waagrechter und die Übergänge schärfer. Die Abweichungen bleiben jedoch auch bei schlechter gemischten Proben innerhalb der später angegebenen Fehlergrenzen.

3.4 Aufbau der Meßzelle

Der Festkörperelektrolyt aus Zirkondioxid hat die Form eines einseitig durch einen Boden abgeschlossenen Rohres. In diesem Rohr befindet sich die eine Elektrode aus Platin und das Fe/FeO-Gemisch zur Erzeugung des Bezugssauerstoffpartialdruckes. Außerhalb, auf der anderen Seite des Rohrbodens, befindet sich die andere Platinelektrode, die von dem zu messenden Gas umspült wird. Sie wird durch isoliert aufgehängte Spanndrähte aus Molybdän (wasserstoffest) an das Zirkondioxid gepreßt. Direkt neben den beiden Elektroden sitzt das Pt-PtRh-Thermoelement mit dem die Meßtemperatur (meist 1073 K) bestimmt wird.

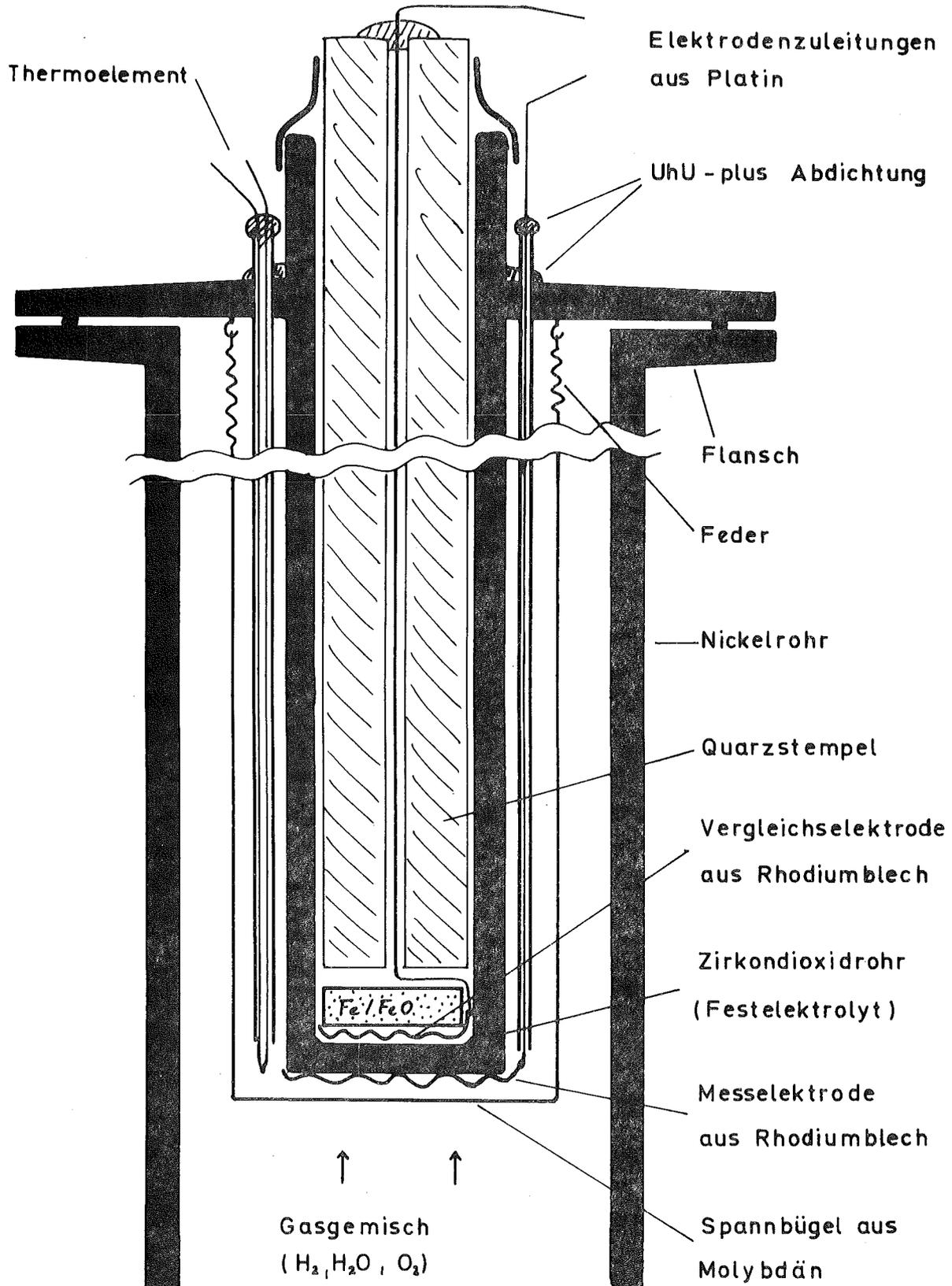


Abb. 4 : Aufbau der Messzelle zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken in Gasen.

Das Ganze liegt isoliert in einem Nickelrohr, durch das das zu messende Gasgemisch (H_2 , H_2O , O_2) strömt (Abb. 5). Die Zuleitung zu den Elektroden und zum Thermoelement sind durch Sinterkorundröhrchen isoliert. Die Durchführungen durch den Vakuumflansch am Ende sind mit Uhu-plus abgedichtet.

Die Heizung und Regelung der Meßtemperatur erfolgt in der gleichen Art wie beim Reaktionsrohr. Da die günstigste Meßtemperatur bei 1000 K - 1100 K liegt, muß das Nickelrohr ebenfalls gegen Oxidation geschützt werden. Dies erfolgt durch ein Sinterkorundhüllrohr, der Zwischenraum wird mit Schutzgas gespült.

Bei einer zweiten Meßzelle wurden die Elektroden aus Rhodiumblech statt aus Platin gefertigt, da Platin bei hohen Temperaturen in Wasserstoffatmosphäre mit der Zeit brüchig wird.

3.5 Eichung der Meßzelle

Mehrere Ursachen für Meßfehler sind denkbar:

- Die elektronische Teilleitfähigkeit des Elektrolyten könnte zu einem Potentialabbau führen.
- Der Innenwiderstand der Meßzelle könnte in der gleichen Größenordnung liegen wie der Eingangswiderstand des Meßverstärkers, oder sogar höher sein.
- Eine Thermospannung zwischen Zellenkomponenten könnte die EMK verfälschen.
- Kinetische Hemmungen an den Elektroden könnten eine zu kleine EMK (Betrag) bewirken.
- Durch Diffusion von Sauerstoff (oder H_2O) von der sauerstoffreicheren auf die andere Seite könnte die Potentialdifferenz geringer werden.
- Das Fe/FeO-Gemisch hat nicht den angenommenen Sauerstoffpartialdruck.

Eine eingehende Untersuchung dieser Einflüsse ergab folgendes:

Der Innenwiderstand der Meßzelle liegt bei Meßtemperatur zwischen 10^4 und 10^5 Ohm und damit weit unter dem Eingangswiderstand des verwendeten Meßverstärkers (10^{10} Ohm). Auch der Widerstand zwischen den Meßleitungen (Kriechströme) kann sicher über 10^7 Ohm gehalten werden, so daß von dieser Seite her keine Störung zu befürchten ist. Erst unterhalb von 900 K steigt der Innenwiderstand der Zelle über 10^7 Ohm, sie ist bei diesen Temperaturen daher nicht mehr sinnvoll einzusetzen.

Die Überlagerung der EMK durch eine Thermospannung kann durch temperatursymmetrische Anordnung der Zellenkomponenten vermieden werden.

Eine starke Beeinflussung der Messungen erfolgte jedoch durch Diffusion von Sauerstoff (oder Wasser) durch den Elektrolyten. Damit ist nicht die funktionsbedingte Wanderung von O^{2-} -Ionen durch den Elektrolyten gemeint. Bei dem genannten Meßverstärkerwiderstand ($>10^7$ Ohm) ist der Zellenstrom so gering ($<10^{-7}$ A), daß die dadurch bedingte Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks an der Meßelektrode in dem genannten Meßbereich (0,3-20 Pa) noch keinen Einfluß hat. Die hier beobachtete Diffusion von Sauerstoff (oder Wasserdampf) durch Poren im Elektrolytmaterial ist wesentlich stärker, nämlich $3 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ Pa \cdot l \cdot sec $^{-1}$ je nach Qualität des Zirkondioxidrohres, gegenüber einem Sauerstofftransport von $<10^{-7}$ Pa \cdot l \cdot sec $^{-1}$ durch den Zellenstrom. Diese Undichtigkeit wirkte sich allerdings erst bei einem Wasserdampfpartialdruck unterhalb von ca. 20 Pa in dem zu messenden Gas störend aus. Orientierende Versuche ergaben jedoch, daß der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei einem Teil der zu untersuchenden Reaktionen im Bereich zwischen 1 und 20 Pa liegt.

Daher wurden folgende Eichmessungen durchgeführt:

- Abhängigkeit der gemessenen EMK (und des daraus berechneten H_2O -Partialdrucks) von dem tatsächlich vorliegenden H_2O -Partialdruck.
- Abhängigkeit der EMK von der Zelltemperatur bei verschiedenen vorgegebenen H_2O -Partialdrücken.

Das Ergebnis zeigt Abbildungen 5 und 6: Der angezeigte H_2O -Partialdruck folgt nur im Bereich zwischen 2400 Pa und 20 Pa dem H_2O -Partialdruck des zu messenden Gases. Bei kleineren Werten wird Messung immer stärker verfälscht, Werte unter 3 Pa werden nicht erreicht. Die Ursache dafür ist ein Sauerstofftransport durch Lecks im Zirkondioxidrohr von der Fe/FeO-Seite in das zu messende Gas. Diese Erklärung wird durch drei Beobachtungen unterstützt. Erstens: Die EMK ist strömungsabhängig, d. h. die durch den annähernd konstanten Sauerstofftransport bewirkte Verunreinigung wirkt sich bei größerem Wasserdampfdurchsatz weniger aus. Zweitens: Das Fe/FeO-Gemisch wird bei niedrigerem Wasserdampfpartialdruck des zu messenden Gases nach 2-10 Wochen vollständig reduziert. Drittens: Lecktests ergaben, daß die verwendeten Zirkondioxidrohre Leckraten zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ hatten, was die beobachteten Störungen erklärt.

Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der EMK von der Zelltemperatur bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken im Wasserstoff. Bei relativ hohen Partialdrücken steigt die EMK mit der Temperatur annähernd linear an. Das stimmt mit der Theorie überein, denn der Sauerstoffpartialdruck über einem Fe/FeO-Gemisch ist stärker temperaturabhängig als der in einem H_2/H_2O -Gemisch.

Bei geringeren H_2O -Partialdrücken im Wasserstoff ist der Verlauf jedoch im oberen Temperaturbereich nicht mehr linear. Bei ca. 0,3 Pa schließlich fällt die EMK sogar bei steigender Temperatur. Das liegt daran, daß die oben erwähnte Diffusion von Sauerstoff (oder Wasserdampf) von der Fe/FeO-Seite auf die Seite der Meßelektrode bei Temperaturerhöhung stark zunimmt. Diese Erklärung wird wieder dadurch unterstützt, daß der Effekt stark strömungsabhängig ist. Bei stärkerer Strömung des zu messenden Gases wird der angezeigte Wert wesentlich besser. Bei einer Strömung von 20 l/h (gegenüber normal 1 l/h) wird die Steigung der $E = f(T)$ -Geraden für den kleinsten vorgegebenen H_2O -Partialdruck sogar ebenfalls positiv, wie bei den anderen $E = f(T)$ -Geraden. Allerdings liegen die daraus errechneten H_2O -Partialdrücke immer noch fast eine Größenordnung unter dem H_2O -Partialdruck des in die Zelle strömenden Gases.

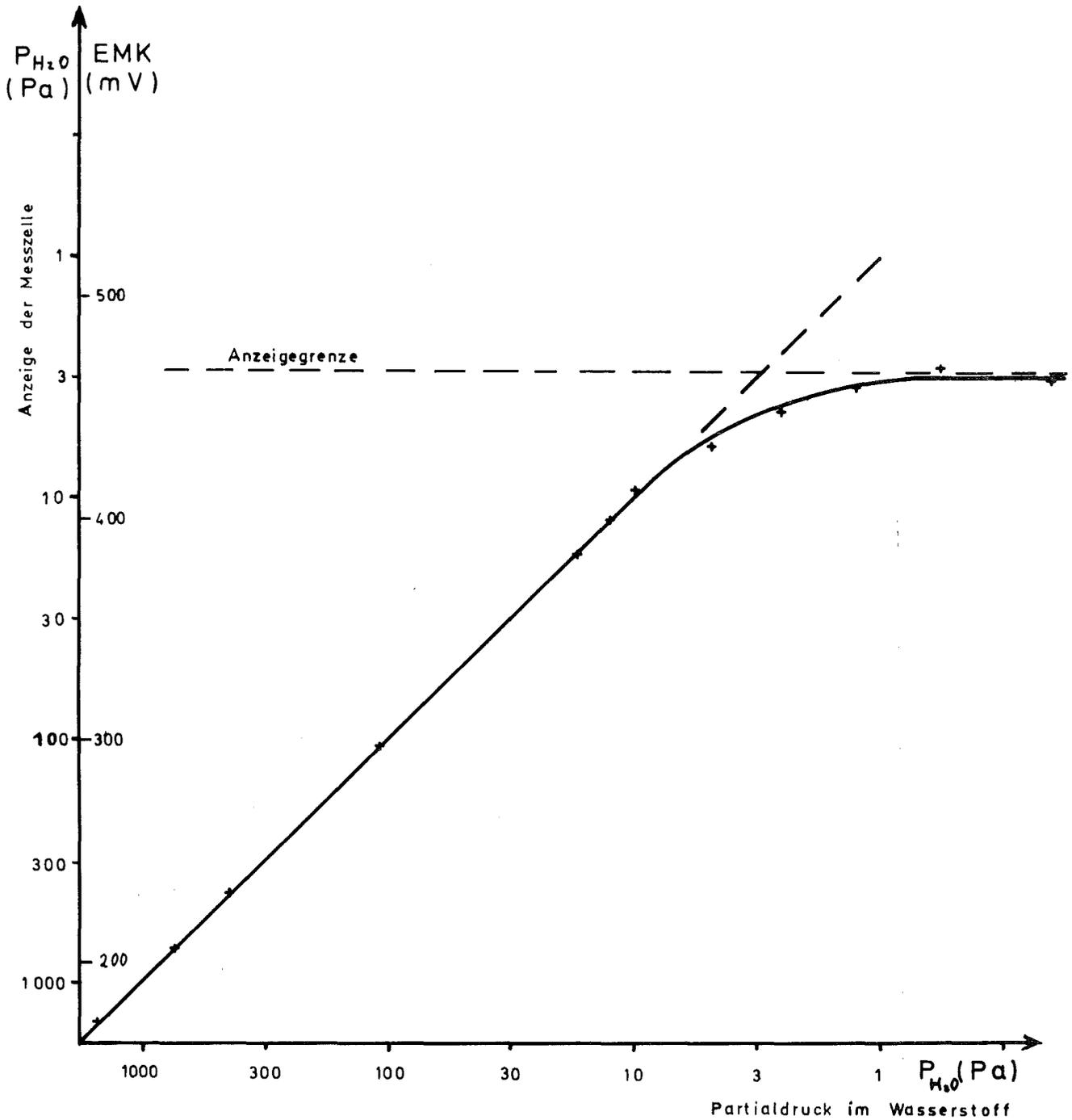


Abbildung 5: Eichkurve der Meßzelle mit Fe/FeO an der Vergleichselektrode

Abszisse: H₂O-Partialdruck des in die Zelle strömenden Wasserstoffs (in Pa)

Ordinate: EMK der Zelle und daraus berechnete H₂O-Partialdruck (in Pa)

Die Anzeigegrenze ist bedingt durch den H₂O-Partialdruck, den die Meßzelle selbst verursacht.

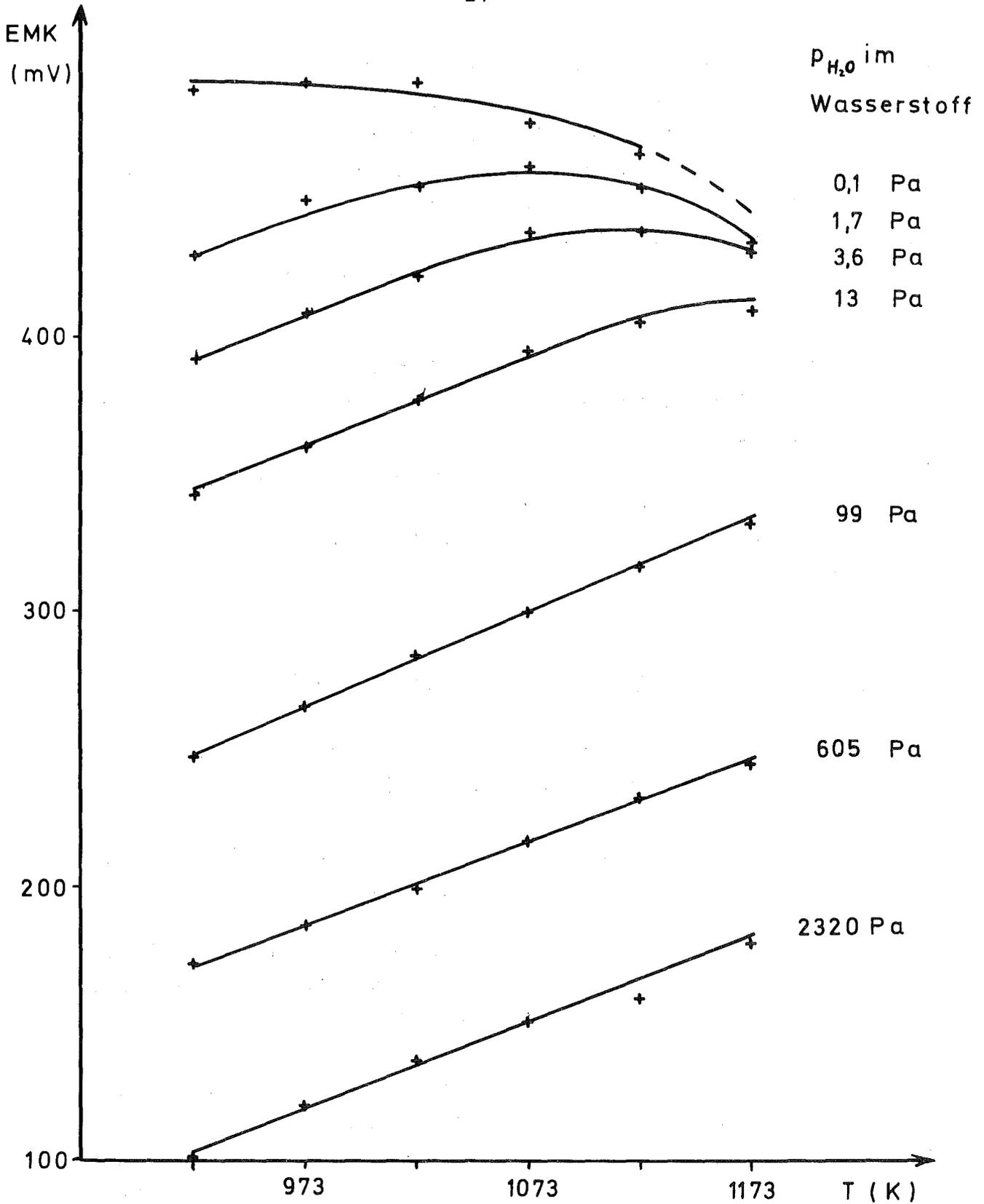


Abbildung 6: Abhängigkeit der EMK von der Temperatur der Meßzelle mit Fe/FeO an der Vergleichselektrode.

Bei niedrigem H_2O -Partialdruck und hoher Temperatur wirken sich die Lecks im Festelektrolyten stärker verfälschend aus.

Was ebenfalls für diese Erklärung der Fehlanzeige der Meßzelle spricht, ist die Beobachtung, daß der angezeigte H_2O -Partialdruck stetig zunimmt, wenn die Gasströmung abgestellt wird. Dies spricht für einen konstanten Strom von Wasserdampf in das Gas an der Meßelektrode. Setzt die Gasströmung wieder ein, so wird das verunreinigte Gas nach kurzer Zeit (~ 30 min) abtransportiert, und der (nur noch wenig falsche) alte Meßwert stellt sich wieder ein.

Der Vergleich mehrerer Zirkondioxidrohre ergab, daß die Rohre mit den höchsten Leckraten beim Vakuumtest auch diesen Meßfehler am stärksten aufweisen.

Abschließend kann man sagen, daß dieser Effekt für die Grenze des Meßbereiches zu kleinen H_2O -Partialdrücken hin entscheidend war. Die anderen denkbaren Fehlerquellen scheinen keinen meßbaren Einfluß zu haben.

3.6 Meßgrenze mit Fe/FeO an der Vergleichselektrode

Aufgrund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Eichmessungen ergibt sich für den Meßbereich der Zelle:

P_{H_2O} :	2400 Pa - 20 Pa	mit einem Meßfehler kleiner als 5 %
	20 Pa - 3 Pa	bei Verwendung der Eichkurve mit einem Meßfehler kleiner als 30 %.

Dies gilt für eine Zellentemperatur von 1073 K und eine Gasströmung von 1 l/h, den normalen Versuchsbedingungen.

Zu hohen H_2O -Partialdrücken hin ist der Meßbereich durch den Taupunkt von Wasserdampf begrenzt. Einer Temperatur von 293 K (20° C) entspricht ein H_2O -Partialdruck von 2300 Pa. Will man höhere H_2O -Partialdrücke messen, muß man die Gasleitung zwischen Reaktionsraum und Meßzelle heizen. Dies war aber für die Messungen in dieser Arbeit nicht notwendig.

Die untere Meßgrenze erwies sich allerdings als problematisch, da bei einem Teil der untersuchten gekoppelten Reduktionen ein H_2O -Partialdruck von wenigen Pascal herrschte. Da die Zirkondioxidrohre ihre Dichtigkeit mit der Zeit ändern (meist in ungünstige Richtung), mußten laufend Eichmessungen durchgeführt werden. Außerdem war nach einiger Zeit das Fe/FeO-Gemisch durchreduziert, was die Meßzelle unbrauchbar machte.

3.7 Entwicklung einer neuen, symmetrischen Meßzelle mit zwei Platin/Gas-Elektroden

Im vorigen Abschnitt wurde ausgeführt, daß der Meßbereich der Gas-Meßzelle mit Fe/FeO als Vergleichselektrode nicht ausreicht, um den Verlauf der gekoppelten Reduktion bei allen Lanthaniden vollständig zu erfassen. Um den Bereich, in dem der Wasserdampfpartialdruck ausreichend genau gemessen werden kann zu erweitern, wurde eine neue Meßzellenkonzeption entwickelt. Die beste Möglichkeit, die unerwünschte Sauerstoff- (bzw. Wasserdampf-) Diffusion zu verringern, schien zu sein, den Unterschied zwischen dem Sauerstoffpartialdruck an Vergleichselektrode und Meßelektrode zu verringern. Dieser beträgt über Fe/FeO bei $1073\text{ K } 10^{-19}\text{ Pa}$ und an der Meßelektrode bei einem H_2O -Partialdruck von 1 Pa nur $5 \cdot 10^{-29}\text{ Pa}$.

Eine Möglichkeit, diese Differenz zu verringern, wäre, ein anderes Metall/Metalloxidgemisch zu verwenden, das einen wesentlich geringeren Sauerstoffpartialdruck hat. Ein thermodynamisch stabiles System, bei dem der Sauerstoffpartialdruck genügend unabhängig von der Zusammensetzung ist und im gewünschten Bereich liegt ($10^{-22} - 10^{-29}\text{ Pa}$), ist in der Literatur aber nicht beschrieben.

Eine bessere Möglichkeit ist, den Sauerstoffpartialdruck an der Vergleichselektrode ebenfalls durch ein H_2/H_2O -Gemisch von genau bekannter Zusammensetzung einzustellen.

Diese Methode hat den entscheidenden Vorteil, daß man nach der Nullabgleichmethode arbeiten kann. Das heißt, man verändert den H_2O -Partialdruck des Vergleichswasserstoffs so lange, bis

die Differenz zum H_2O -Partialdruck des Messwasserstoffs Null wird. Damit wird das chemische und elektrische Potential an der Gas-Festkörperpermeßkette Null, und alle denkbaren Fehler, die durch die Asymmetrie der Zelle, durch kinetische Hemmungen, Überspannungen an den Elektroden usw. auftreten könnten, werden vermieden.

Aufgrund dieser Überlegungen wurde eine neue Meßzelle (Gas-Gas-Meßzelle) entwickelt, die sich von der in Abbildung 4 gezeigten im Wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß sich an der Vergleichselektrode kein Fe/FeO-Gemisch befindet, sondern eine Wasserstoffatmosphäre mit genau bekanntem H_2O -Partialdruck.

3.8 Einsatz der Gas-Gas-Meßzelle für Eichmessungen nach dem Nullverfahren

Die Brauchbarkeit dieser Methode hängt davon ab, wie genau der H_2O -Partialdruck des Vergleichswasserstoffs eingestellt werden kann. In dieser Arbeit wurde dazu die Tatsache ausgenützt, daß Wasserdampf über Eis bei gegebener Temperatur einen genau bekannten und konstanten (d. h. von der Eismenge unabhängigen) Partialdruck aufweist.

Um diesen Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck über Eis einzustellen, wurde der Vergleichswasserstoff zunächst bei 273 K mit Wasserdampf gesättigt und dann durch eine Kühlfalle geleitet, bei deren Temperatur Eis den gewünschten Wasserdampfpartialdruck hat.

Überschüssiges Wasser friert aus und der Wasserstoff verläßt die Kühlfalle mit konstantem und genau bekanntem Partialdruck. Zweifel, ob der so erhaltene H_2O -Partialdruck auch dem Gleichgewichtswert über Eis der betreffenden Temperatur entspricht, wurden durch umfangreiche Versuche beseitigt.

Dazu wurde der so "eingestellte" Wasserstoff mit Wasserstoff, der über Silicagel (Blaugel) getrocknet wurde, verglichen. Messungen mit der alten Meßzelle hatten ergeben, daß der H_2O -Partialdruck über (im Vakuum bei 150° getrocknetem) Blaugel im Bereich von wenigen Pascal liegt und über längere Zeit konstant

bleibt. Dabei muß allerdings der Wasserstoff schon vorher weitgehend getrocknet werden, damit das Blaugel nicht zu schnell mit Wasser geladen wird.

Bei dieser Vergleichsmessung stellte sich nach Ausheizen der Zuleitungen relativ schnell eine konstante EMK ein, deren Betrag entsprechend dem geringen Unterschied im H_2O -Partialdruck der beiden Gase klein war (unter 50 mV).

Nun wurde untersucht, wie der über Eis eingestellte H_2O -Partialdruck des Vergleichswasserstoffs von den Ausfrierbedingungen abhängig war. Dabei zeigte sich:

- Der H_2O -Partialdruck war von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs über einen weiten Bereich (0,05-10 l/h) unabhängig.
- Er war von der Länge der Kühlwendel aus Edelstahlkapillarrohr (Innendurchmesser 0,5 mm) weitgehend unabhängig. Normalerweise tauchte die Kühlwendel auf eine Länge von ca. 1 m in das Kühlbad. Auch wenn nur 5 % davon eintauchten, blieb die EMK konstant.

Dazu muß erwähnt werden, daß die Meßzelle auf H_2O -Partialdruckänderungen sehr empfindlich anspricht. Eine Änderung von 0,2 K der Kühlbadtemperatur wird deutlich angezeigt. Eine Temperaturänderung der Rohrleitung von der Kühlfalle zur Meßzelle von Zimmertemperatur auf 350 K (ca. 80° C) veränderte die angezeigte H_2O -Partialdruckdifferenz um bis zu 2 Zehnerpotenzen - allerdings nur für kurze Zeit, bis sich die Beladung der inneren Rohroberfläche mit Wasser auf den neuen Wert eingestellt hatte. Wegen dieser Meßempfindlichkeit wurden die Leitungen, durch die Meß- und Vergleichswasserstoff strömte, vor allen Messungen im Bereich unter 20 Pa H_2O -Partialdruck ausgeheizt, und damit von innen anhaftendem Wasser befreit.

3.9 Erweiterung des Meßbereichs mit der neuen Meßzelle

Die oben genannte Methode ist daher gut geeignet, den H_2O -Partialdruck im Vergleichswasserstoff genau einzustellen: im Bereich

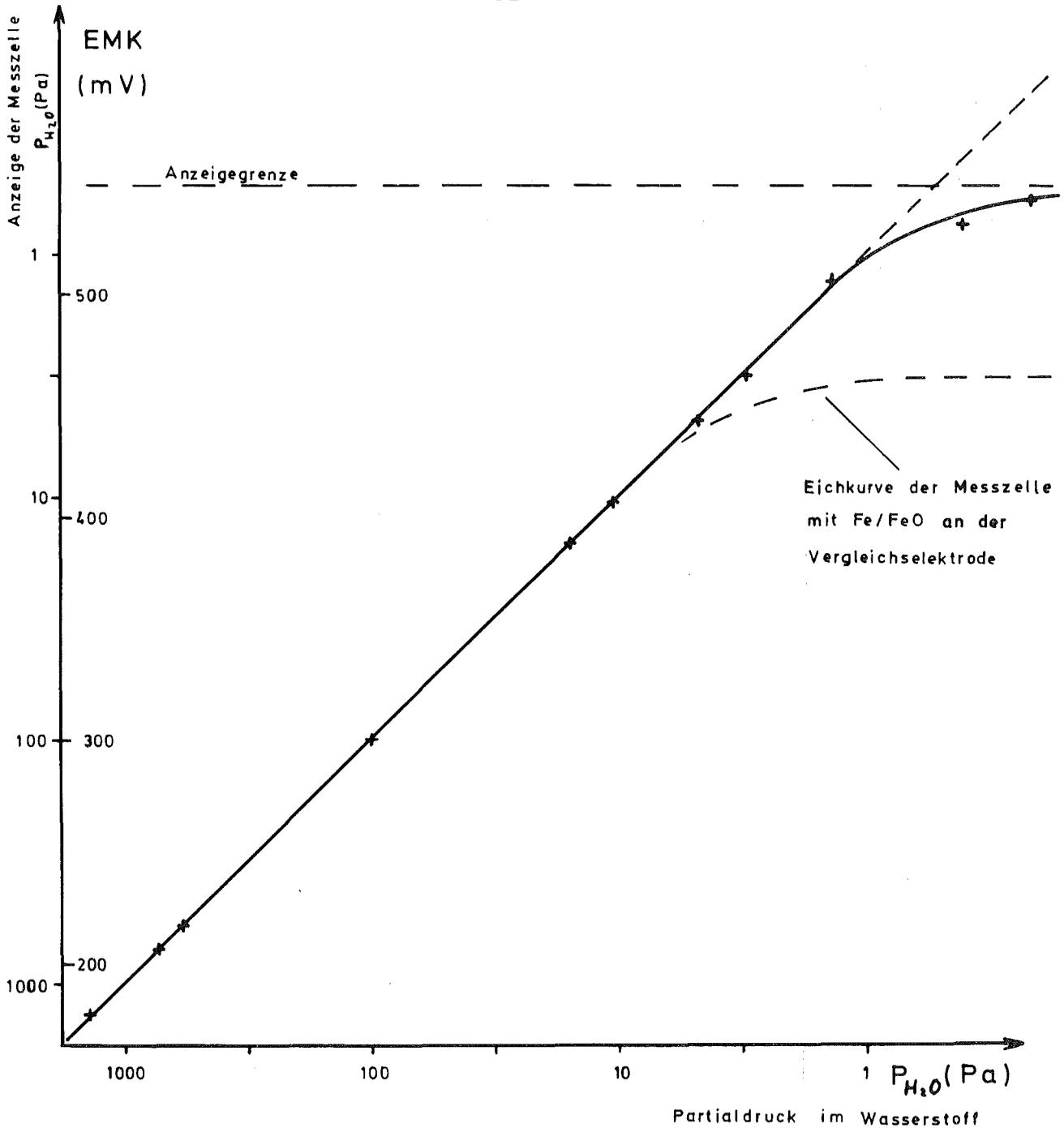


Abbildung 7: Eichkurve der Meßzelle mit H₂/H₂O an der Vergleichselektrode

Abszisse: H₂O-Partialdruck des in die Zelle strömenden Wasserstoffs (in Pa)

Ordinate: EMK der Zelle und der daraus berechnete H₂O-Partialdruck (in Pa)

Die Anzeigegrenze ist bedingt durch den Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck der Zellkomponenten und dem von mit H₂O beladenen Bauteiloberflächen.

bis 1 Pa mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \%$, im Bereich von 1 Pa - ca. 0,3 Pa mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \%$ - $\pm 20 \%$.

Bei einem Wasserdampfpartialdruck unter ca. 0,3 Pa hängt der angezeigte Wert nicht mehr von der Kühlbadtemperatur allein ab, sondern von anderen Einflüssen. Entscheidend ist dabei sicher die Verunreinigung durch an der inneren Oberfläche der Leitungen und Flansche adsorbiertes Wasser.

Würde das ganze Leitungssystem vor jeder Messung auf 570-670 K ($\sim 300-400^\circ\text{C}$) ausgeheizt und mit reinem Wasserstoff gespült, und dann auch während der Messung auf über 370 K gehalten, wäre eine weitere Ausdehnung des Meßbereiches möglich.

Dies ist aber für die Messungen in dieser Arbeit nicht notwendig, da, wie schon erwähnt, bei so kleinen H_2O -Partialdrücken der Umsatz bei der gekoppelten Reduktion zu gering wird und die Reaktionszeiten dementsprechend zu groß (>1000 h bei Mengen zwischen 0,1-1 g).

Abbildung 7 zeigt die Abhängigkeit des von der Meßzelle angezeigten H_2O -Partialdrucks von dem H_2O -Partialdruck des Wasserstoffs, der in die Zelle strömte. Eine Abweichung vom Sollwert zeigt sich erst unterhalb von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ Pa gegenüber einem Partialdruck von ca. 20 Pa bei der alten Meßzelle.

Damit sind auch die H_2O -Partialdrücke bei den gekoppelten Reduktionen, die zu den Pt_2Ln -Verbindungen führen, mit der angegebenen Genauigkeit meßbar.

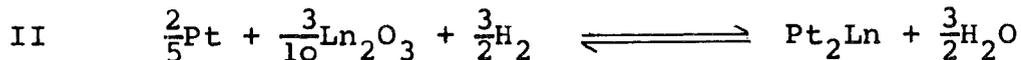
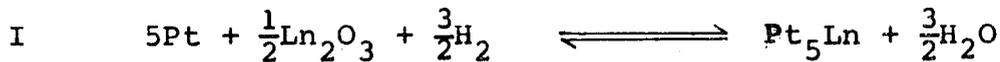
4. MESSUNGEN UND AUSWERTUNG

=====

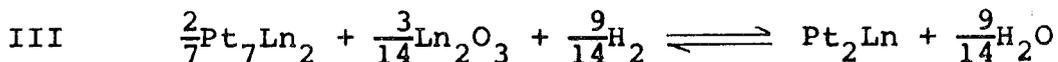
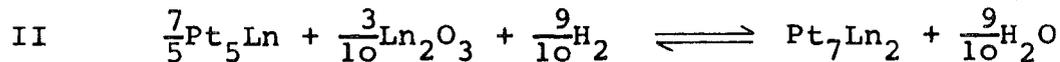
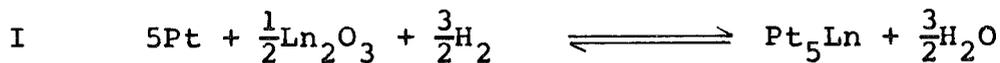
4.1 Typischer Reaktionsverlauf an den Beispielen Platin-Terbiumpulver und Platin-Lanthanpulver

Die gekoppelte Reduktion der Platin-Lanthanidenoxidgemische verläuft stufenweise, wobei zu jedem Reaktionsschritt ein bestimmter Wasserdampfpartialdruck gehört. Der damit im Gleichgewicht stehende Sauerstoffpartialdruck kann mit Hilfe der EMK-Messung bestimmt werden. Der Verlauf der EMK ist damit ein Maß für den Verlauf der (positiven) freien Reaktionsenthalpie, abhängig von der umgesetzten Stoffmenge. Eine stufenartige Änderung des EMK-Verlaufs zeigt das Ende eines Reaktionsschrittes an. Dieser stufenartige Reaktionsverlauf bestätigt auch präparative Erfahrungen, die bei der vorausgegangenen Diplomarbeit (4) gemacht wurden. Die einzelnen Reaktionsschritte können folgendermaßen formuliert werden (Ln - Lanthanid):

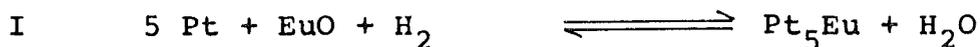
Bei La, Ce, Pr:

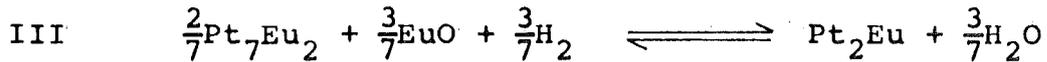
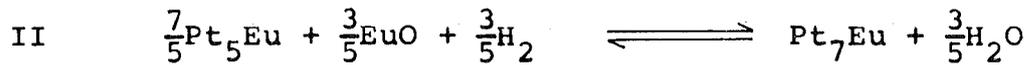


Bei Nd, Sm, Gd

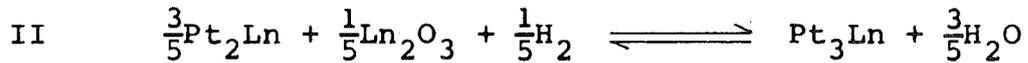
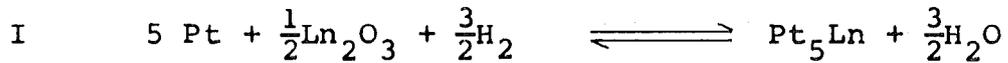


Bei Eu

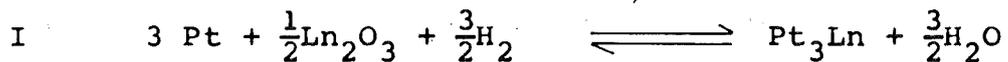




Bei Tb, Dy, Ho, Er, Tm



Bei Yb und Ln in einem Schritt die Bildung von Pt₃Ln



An zwei für die Lanthaniden typischen Beispielen soll der Reaktionsverlauf näher erläutert werden:

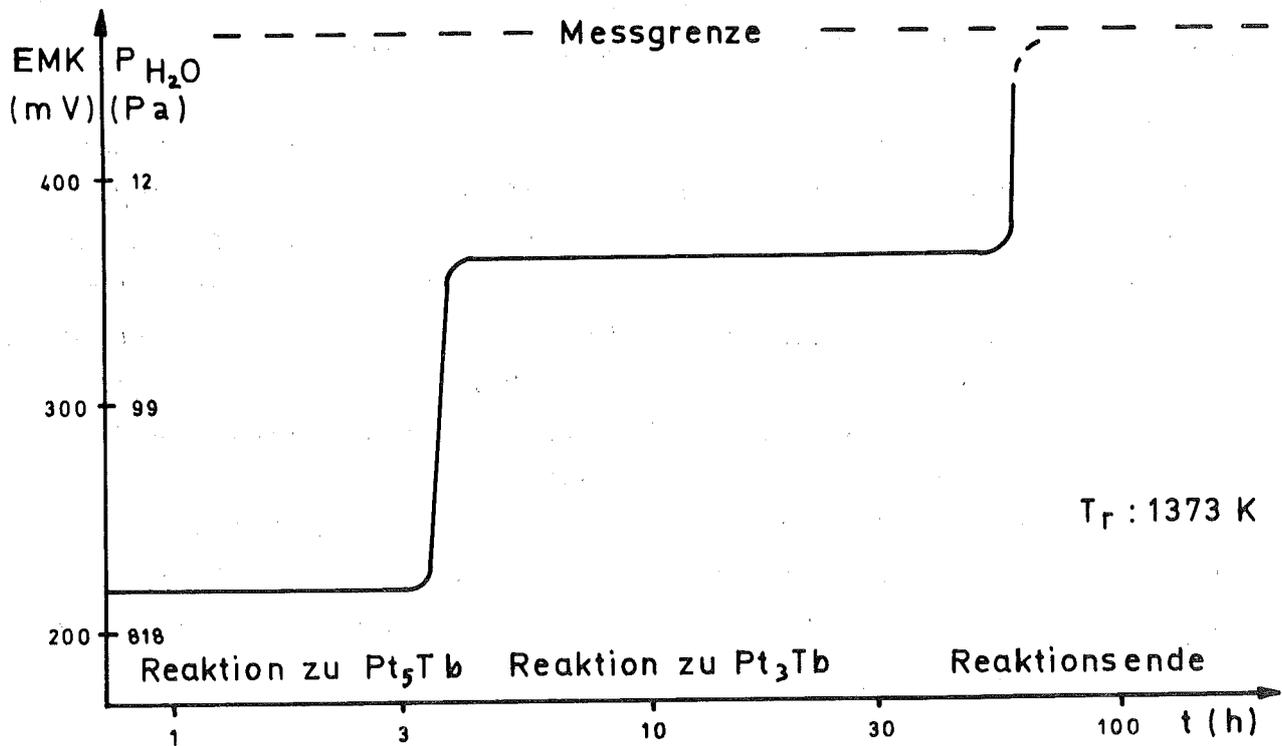


Abbildung 8: Reaktionsverlauf bei Pt- Tb_2O_3 .
 Einwaage: 3,50 mMol Pt + 1,75 mMol_{1,5}.
 H_2 -Durchsatz: 1 l/h.

Bei der gekoppelten Reduktion eines Gemisches aus Platin und Terbiumoxid im Molverhältnis 2:1 ergaben die EMK-Messungen einen Verlauf, wie ihn Abbildung 8 wiedergibt. In der Reaktionsatmosphäre (H_2, H_2O, O_2) herrschte während des ersten Reaktionsschrittes, der Bildung von Pt_5Tb , konstant ein H_2O -Partialdruck von 630 Pa. Nebeneinander lagen vor: $Pt, Pt_5Tb, Tb_2O_3, H_2, H_2O$ und O_2 . Die festen Phasen, die ineinander unlöslich sind, wurden nach dem Abkühlen mit der Röntgenbeugungsmethode identifiziert (Gitterkonstanten s. (2)), der Partialdruck von H_2O über die EMK-Messung bestimmt.

Ein starker Anstieg der EMK nach 3,7 h zeigt das Ende des ersten Reaktionsschrittes an. Das entspricht genau der Zeit, die aus dem gemessenen H_2O -Partialdruck und dem H_2 -Durchsatz von 1 l/h (bei 298 K und 1,033 bar) errechnet werden kann, wenn man die eingewogene Menge von 3,50 mmol Pt mit der stöchiometrischen Menge Tb_2O_3 zu Pt_5Tb umsetzt. (Dies ist auch ein direkter Beweis für die Richtigkeit der H_2O -Partialdruckmessung.)

Nach relativ kurzer Zeit (≤ 15 min) stellt sich dann ein neuer H_2O -Partialdruck (28 Pa) ein: der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck für die Reaktion zu Pt_3Tb . Die Reaktionszeit für diesen Schritt ist mit 57 h wesentlich größer, da jetzt pro Liter H_2 weniger H_2O aus dem Reaktionsraum abtransportiert wird. Bei diesem Reaktionsschritt liegen nebeneinander vor: $Pt_5Tb, Pt_3Tb, Tb_2O_3, H_2, H_2O$ und O_2 . Die festen Phasen wurden wieder mit der Röntgenbeugungsmethode identifiziert.

Ein schneller Abfall des H_2O -Partialdruckes (Anstieg der EMK) auf ≤ 3 Pa (Meßgrenze) zeigt nach 57 h das Ende der Bildung von Pt_3Tb an. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß tatsächlich nur noch Pt_3Tb neben Tb_2O_3 vorliegt.

Theoretisch müßte sich jetzt die Reaktion zur nächsten (terbiumreicheren) intermetallischen Verbindung Pt_2Tb anschließen, doch ist der zugehörige H_2O -Partialdruck so gering, daß er außerhalb der Meßgrenze liegt. Ferner ist der Umsatz so niedrig, daß extrem lange Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müßten.

Als zweites Beispiel der Verlauf der gekoppelten Reduktion bei Pt-La₂O₃. Hier verläuft die Reaktion zu Pt₅La in einem "Einphasengebiet", das heißt hier, es liegt nur eine metallische Phase neben dem noch nicht umgesetzten Oxid vor. Das bedeutet, daß bei Reaktionstemperatur Lanthan in Platin bis zu einer Zusammensetzung von 5:1 löslich ist. Jetzt ist die Zusammensetzung der metallischen Komponente vom Umsatz abhängig, und damit auch die freie Lösungsenthalpie von weiterem Lanthan in dieser Phase. Der H₂O-Partialdruck im Reaktionsraum nimmt als Folge davon mit steigendem Umsatz kontinuierlich ab. Die Reaktionszeit ist relativ lang, da der Umsatz gegen Ende sehr klein wird. Nachdem die der 5:1-Verbindung entsprechende Menge Oxid reduziert ist (Kontrolle: Einwaagen mit verschiedenen Zusammensetzungen, Röntgenbeugungsaufnahmen), bleibt der H₂O-Partialdruck konstant bei 2,5 Pa, bis nach ca. 1400 h die Reaktion zu Pt₂La beendet ist.

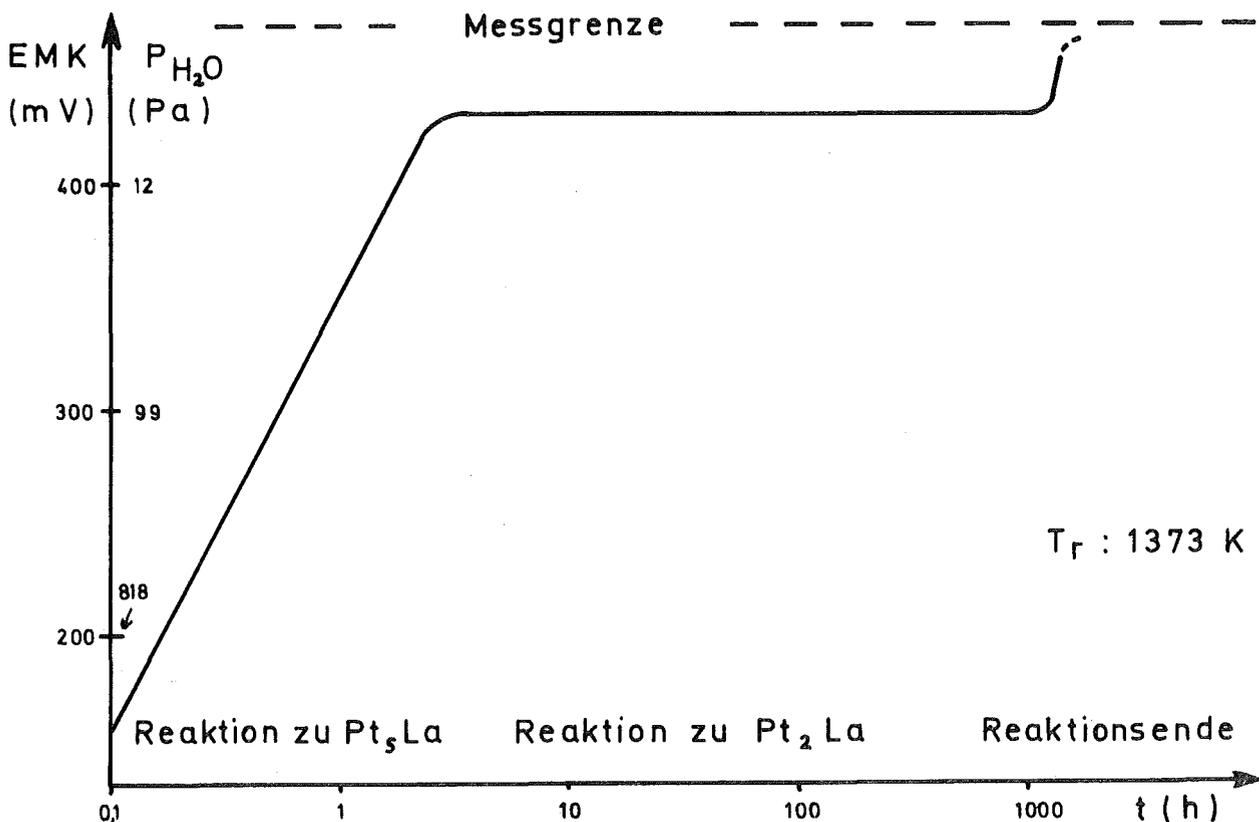


Abbildung 9: Reaktionsverlauf bei Pt-La₂O₃.
Einwaage: 3,50 mMol Pt + 1,75 mMol LaO_{1,5}.
H₂-Durchsatz: 1 l/h.

Während dieses Reaktionsschrittes liegen also wie beim Terbium zwei ineinander unlösliche metallische Phasen, nämlich Pt_5La und Pt_2La , nebeneinander vor, das heißt, die EMK (bzw. die freie Reaktionsenthalpie) ist vom Umsatz unabhängig. Zur Reaktionszeit ist zu sagen, daß die Reaktion nicht bei der genannten Temperatur bis zum Ende durchgeführt worden ist, sondern bei 1673 K. Hier ist der H_2O -Partialdruck wesentlich höher und damit die Reaktionszeit kürzer; die Zeit für 1373 K wurde daraus extrapoliert.

4.2 Erweiterung des Meßbereiches zur Erfassung der Reaktionen zu Pt_2Ln

Bei Orientierungsmessungen ergab sich, daß der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei den Reaktionen zu Pt_2La , Pt_2Ce und Pt_2Pr im Bereich von wenigen Pascal lag, das heißt, die EMK der Meßzelle lag im Bereich von 380-440 mV.

Bei EMK-Messungen bei verschiedenen Temperaturen (1373 K - 1673 K) fiel auf, daß die Verbindungslinie der einzelnen Meßpunkte keine Gerade ergab, sondern daß die EMK-Werte für die jeweils tiefsten Temperaturen deutlich zu niedrig lagen. Da die EMK aber nach Gleichung (12) und (15) ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie ist, sollten die Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden liegen, falls nicht eine der festen Reaktionskomponenten im gemessenen Temperaturbereich eine Phasenumwandlung hat. Dies war aber hier nicht der Fall, sondern die Abweichung kam dadurch zustande, daß die Meßwerte zu dicht an der Grenze des Meßbereichs der Zelle lagen. Eichmessungen, die auf diese Beobachtungen hin durchgeführt wurden, ergaben (s. auch 3.5), daß in diesem Bereich der Eigenwasserdampfpartialdruck der Zelle (bzw. der Eigensauerstoffpartialdruck der Zelle) bereits im gleichen Bereich wie der Wasserdampfpartialdruck über den Reaktionspartnern lag. Fehler bis über 30 mV im EMK-Wert (bzw. über 100 % im H_2O -Partialdruck) waren die Folge.

Die EMK-Messungen über 380 mV wurden deshalb mit der neuen Meßzelle überprüft, die an der Vergleichselektrode nicht ein Fe/FeO-Gemisch zur Erzeugung des Vergleichssauerstoffpartialdrucks hatte, sondern Wasserstoff, dessen Wasserdampfpartialdruck in der gleichen Größenordnung lag wie der des zu messenden Wasserstoffs.

Der Wasserdampfpartialdruck, der damit mit hinreichend kleinem Fehler noch gemessen werden konnte, lag bei 1 Pa gegenüber 18 Pa mit der alten Meßzelle (genauere Angaben s. 3.6-3.9). Damit wurde der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei den Reaktionen zu Pt_2Ln im Temperaturbereich von 1373 K - 1673 K bestimmt.

4.3 Zusammenstellung der Reaktionsverläufe

Für die Diagramme auf den folgenden Seiten gelten sinngemäß die Erläuterungen zum Reaktionsverlauf von $\text{Pt-Tb}_2\text{O}_3$ und $\text{Pt-La}_2\text{O}_3$ im Abschnitt 4.1.

4.3.1 Reaktionsverlauf bei $\text{Pt-La}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Ce}_2\text{O}_3$ und $\text{Pt-Pr}_2\text{O}_3$

Bei Praseodymoxid und Ceroxid mußte vor Beginn der eigentlichen gekoppelten Reduktion das Metall in die dreiwertige Stufe überführt werden. Hierzu wurde das Gemisch aus Platinmohr und $\text{Ln}_2\text{O}_{3+x}$ im Reaktionsrohr zunächst auf eine Temperatur unterhalb des Beginns der gekoppelten Reduktion gebracht und abgewartet, bis die Reduktion zum dreiwertigen Oxid abgeschlossen war. Dies konnte mit Hilfe Gasmesszelle genau verfolgt werden. Beim Praseodymoxid war dies bei ca. 900 K nach kurzer Zeit der Fall. Beim Ceroxid jedoch lag sowohl die Temperatur wie auch der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei der Reduktion des CeO_2 zum Ce_2O_3 im gleichen Bereich wie die gekoppelte Reduktion zu Pt_5Ce . Deshalb mußte das Ceroxid vorher separat vollständig zum Ce_2O_3 reduziert werden und dann unter Luftabschluß (Heptan) mit dem Platinmohr gemischt werden. Trotz dieser Maßnahmen streuten die EMK-Messungen ziemlich stark (+ 20 mV),

was wohl hauptsächlich an einem nicht exakt fixierten Oxidationsgrad des Cers im pyrophoren Ceroxid lag. Eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit würde jedoch auch keine Vorteile bieten, da die Literaturangaben über die freie Bildungsenthalpie des Ce_2O_3 sehr stark streuen, so daß die später zu errechnenden Bildungsenthalpien der intermetallischen Verbindungen von daher schon mit größerem Fehler behaftet sind.

Die Reaktion zu Pt_5Ln erfolgt bei der angegebenen Temperatur (1373 K) innerhalb von ca. 3 h (Abb. 10). Die EMK steigt mit dem Umsatz kontinuierlich an, da das gebildete Pt_5Ln bei Reaktionstemperatur im noch nicht umgesetzten Platin löslich ist (s. a. 4.1). Es liegt ein "Einphasengebiet" (bezüglich der Metallphasen) vor, in dem die freie Lösungsenthalpie des Lanthanids im bereits gebildeten $\text{Pt}_5\text{Ln}_{1-x}$ von x abhängt. Die daran anschließende Reaktion zu Pt_2Ln verläuft in einem "Zweiphasengebiet", das heißt, neben noch nicht umgesetztem Lanthanidenoxid liegen zwei Metallphasen nebeneinander vor, Pt_5Ln und bereits gebildetes Pt_2Ln , die in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ineinander löslich sind. Die freie Reaktionsenthalpie und damit die EMK sind unabhängig vom Umsatz. Bei der Messung war das allerdings nur für einen Umsatz zwischen 5 % und 95 % und innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen erfüllt. Bessere Erfüllung der theoretischen Voraussetzungen wurden erreicht (bessere Zweiphasenplateaus, schärferer EMK-Anstieg am Ende eines Reaktionsschrittes), wenn mit kleinerer Probemenge und kleinerem Wasserstoffdurchsatz gearbeitet wurde.

Die Reaktionen zu Pt_2Ln wurden hier nicht bei der angegebenen Temperatur von 1373 K bis zum Ende (nach 1440 h) durchgeführt, sondern bei höheren Temperaturen. Die Zeit für die zum Vergleich aller Reaktionen einheitlich gewählte Temperatur wurde hier extrapoliert.

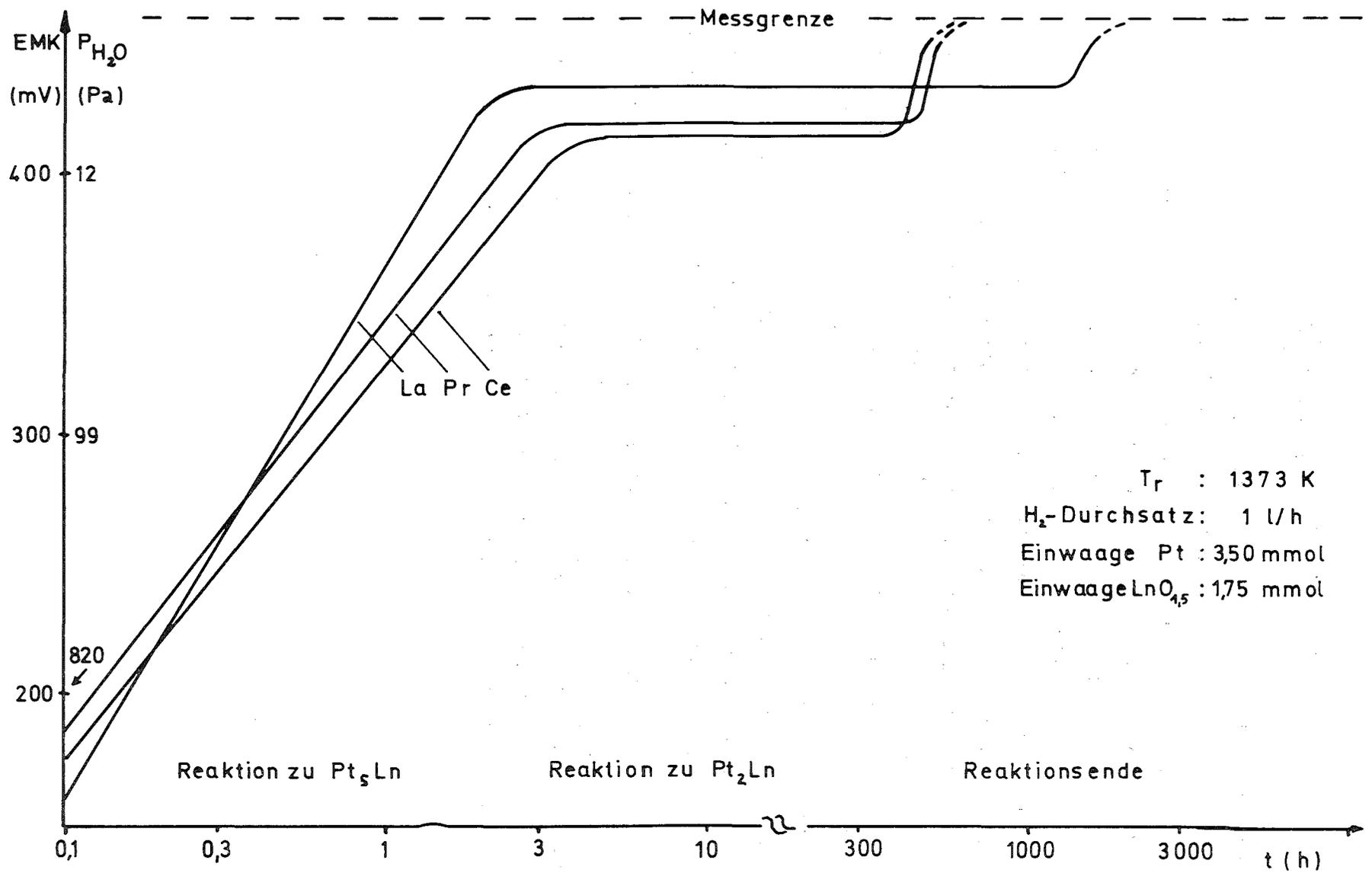


Abb.10 : Verlauf der gekoppelten Reduktion bei $Pt-La_2O_3$, $Pt-Ce_2O_3$, $Pt-Pr_2O_3$.

4.3.2 Reaktionsverlauf bei Pt-Nd₂O₃, Pt-Sm₂O₃ und Pt-Gd₂O₃

Bei diesen Systemen wurde ein Reaktionsverlauf mit 2 Abschnitten erwartet, da bisher bei präparativen Versuchen nur die Pt₅Ln- und die Pt₂Ln-Phasen erhalten wurden (1.2). Die EMK verläuft aber, wie Abbildung 11 zeigt, eindeutig über 3 Plateaus. Die Phasen, die am Ende des ersten und dritten Plateau entstanden waren, konnten eindeutig als die erwarteten 5:1- und 2:1-Verbindungen identifiziert werden. Bei Proben, bei denen die Reaktion nach der zweiten Stufe abgebrochen wurde, tauchten in den Röntgenbeugungsdiagrammen neue Linien auf. Bei Kontrollversuchen mit unterschiedlichen Einwaageverhältnissen stellte sich heraus, daß diese bisher unbekannt Phasen die Zusammensetzung Pt₇Ln₂ hatten. Eingehendere Versuche zur Reindarstellung und röntgenographische Untersuchungen zu dem Pt₇Ln₂-Typ wurden nicht unternommen, doch waren die Röntgenbeugungslinien der Pt₇Ln₂-Verbindungen von denen der benachbarten Pt₅Ln- und Pt₂Ln-Verbindungen klar zu unterscheiden und untereinander sehr ähnlich.

Ähnlich wie beim Lanthan ist der H₂O-Partialdruck bei der Reaktion zu Pt₂Ln (und Pt_{3,5}Ln) mit ca. 10 Pa wesentlich geringer als bei der Reaktion zu Pt₅Ln, was auf einen großen Unterschied der freien Bildungsenthalpien hinweist, und bei konstantem H₂-Durchsatz sehr verschiedene Reaktionszeiten bedingt (Abb. 11).

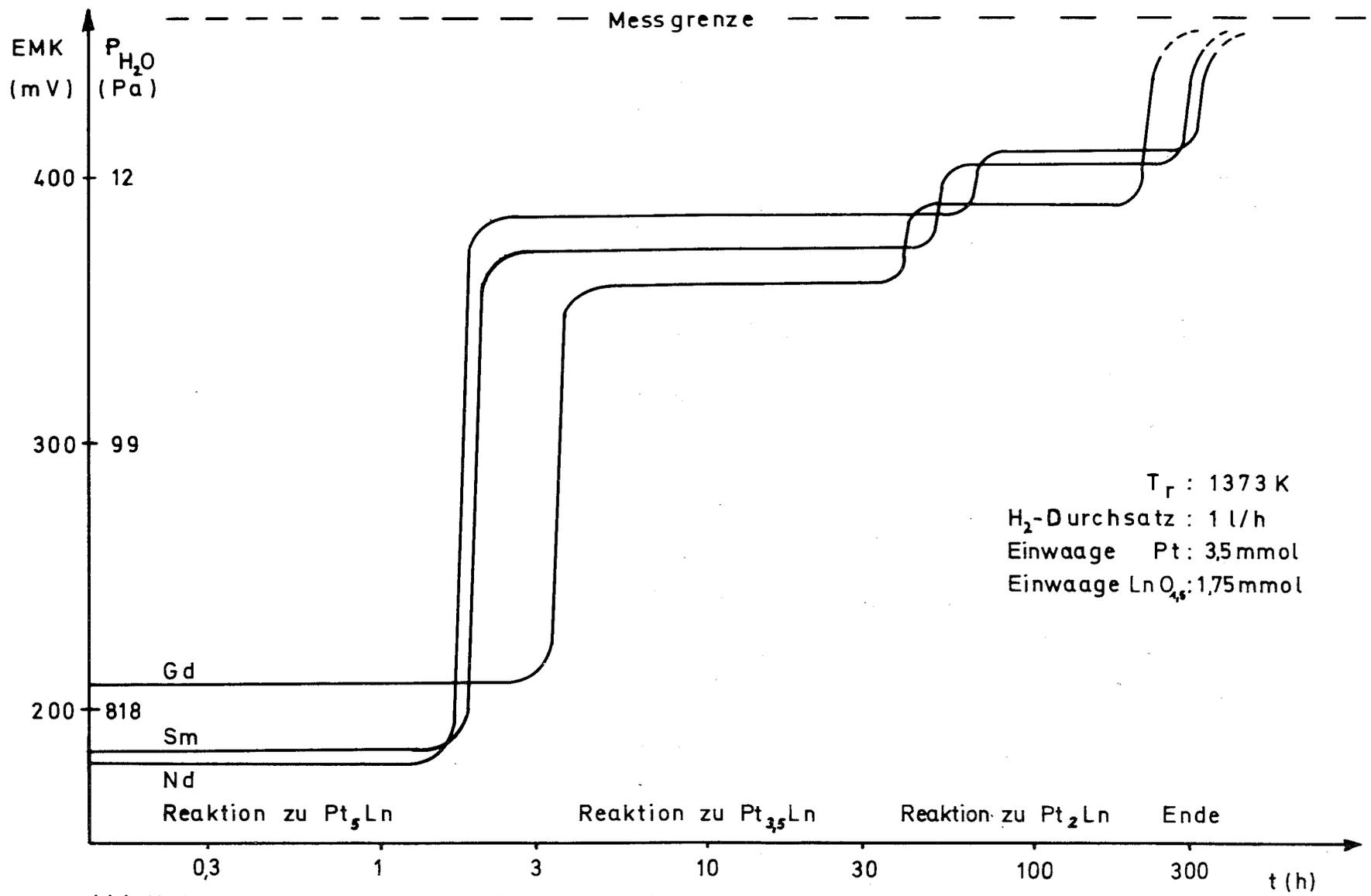


Abb.11: Verlauf der gekoppelten Reduktion bei $Pt-Nd_2O_3$, $Pt-Sm_2O_3$, und $Pt-Gd_2O_3$.

4.3.3 Reaktionsverlauf bei Pt-Eu₂O₃

Hier gilt das in 4.3.2 gesagte entsprechend, außer daß die Bildung von Pt₂Eu in einem "Einphasengebiet" (bezüglich der Zahl der Metallphasen) verläuft. Das bedeutet, daß Europium kontinuierlich in die Phase Pt_{3,5}Eu_{1+x} eingebaut wird, bis die Zusammensetzung Pt₂Eu erreicht ist. Dies gilt jedoch nur für Reaktionstemperatur > 1373 K. Bei auf 298 K abgekühlten Proben zeigten Röntgenbeugungsaufnahmen in diesem Bereich die Linien des Pt_{3,5}Eu und des Pt₂Eu unverschoben nebeneinander. Auch Aufnahmen bei Temperaturen bis 1273 K zeigten unveränderte Verhältnisse.

Untersuchungen von Bedford und Catalano (7) im System Pt-Eu-Eu₂O₃ ergaben ein Einphasengebiet im Bereich Pt_{2,8}Eu bis Pt₂Eu, was die Richtigkeit der Aussage des EMK-Verlaufs unterstützt. Das Ende der Reaktion zu Pt₂Eu konnte mit der EMK-Messung nicht ganz erfaßt werden, jedoch war bei Erreichen der Meßgrenze die Reaktion zu mehr als 95 % abgelaufen (Abb. 12). In den Röntgenbeugungsdiagrammen war kein Eu₂O₃ mehr zu erkennen.

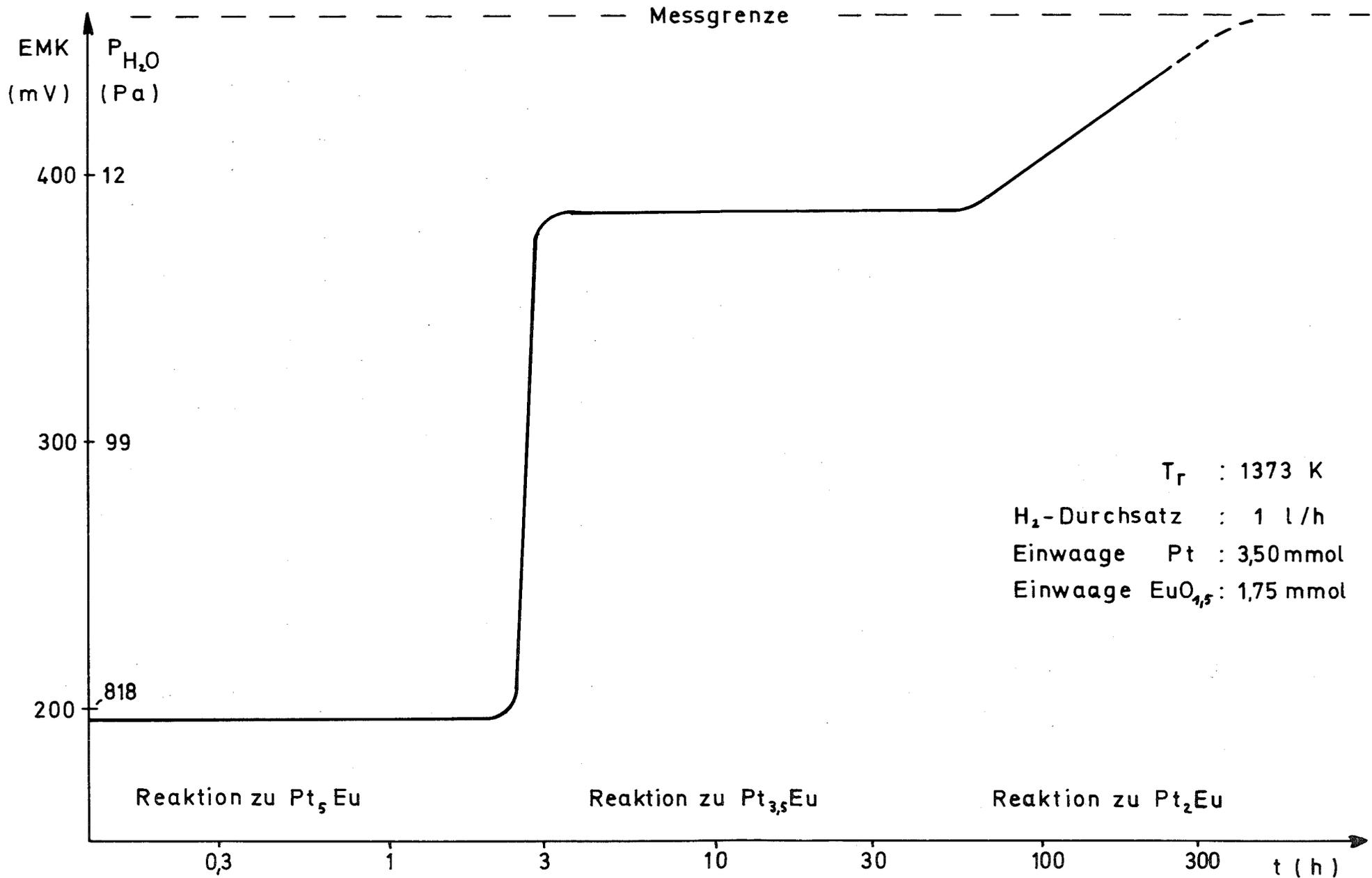


Abb.12 : Verlauf der gekoppelten Reduktion bei Pt- Eu_2O_3 .

4.3.4 Reaktionsverlauf bei Pt-Tb₂O₃, Pt-Dy₂O₃, Pt-Ho₂O₃, Pt-Er₂O₃ und Pt-Tm₂O₃

Bei diesen Lanthaniden verläuft die Reaktion in zwei Schritten. Der erste, bei relativ hohem H₂O-Partialdruck führt zum Pt₅Ln, der zweite bei deutlich niedrigerem H₂O-Partialdruck führt zum Pt₃Ln. Dabei zeigt sich, daß die Differenz der H₂O-Partialdrücke mit steigender Ordnungszahl (kleinerem Ionenradius) immer mehr abnimmt. Das bedeutet entsprechend Abschnitt 2.4, daß auch die Differenz der freien Bildungsenthalpien bei den beiden Reaktionsschritten immer mehr abnimmt. Beim Thulium schließlich ist der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei den beiden Reaktionsschritten fast gleich (Abb. 13).

Anzeichen für den danach noch denkbaren Reaktionsschritt zum Pt₂Ln waren bis zu Reaktionstemperaturen von 1650 K nicht zu erkennen. Die freien Bildungsenthalpien der Pt₂Ln-Phasen sind hier mindestens 30 (beim Tb) bis 55 kJ (beim Tm) weniger negativ als die der Pt₃Ln-Phasen und damit mit dieser Meßmethode nicht mehr erfaßbar.

4.3.5 Reaktionsverlauf bei Pt-Yb₂O₃ und Pt-Lu₂O₃

Übereinstimmend mit präparativen Versuchen, bei denen Pt₃Ln bei diesen beiden Lanthaniden als einzige Verbindung erhalten wurde, verlief die Reaktion in einem Schritt bei gleichbleibendem H₂O-Partialdruck, bis alles Platin zu Pt₃Ln umgesetzt war. Obwohl Lanthanidenoxid im Überschuß vorhanden war, wurde auch bei höheren Temperaturen keine Weiterreaktion zu Pt₂Ln beobachtet. Das bedeutet, daß die freie Bildungsenthalpie dieser Verbindungen um mindestens 65 kJ geringer ist als die der Pt₃Ln-Phasen (Abb. 14)

Auch eine Bildung von Pt₅Ln vor der von Pt₃Ln wurde nicht beobachtet. Daraus kann man schließen, daß bei Ytterbium und Lutetium die 3:1-Phasen stabiler sind als die 5:1-Phasen. Darauf deutet auch der Verlauf der freien Bildungsenthalpien der betreffenden Phasen in der Reihe der Lanthaniden hin. Siehe auch 5.2, Abb. 24.

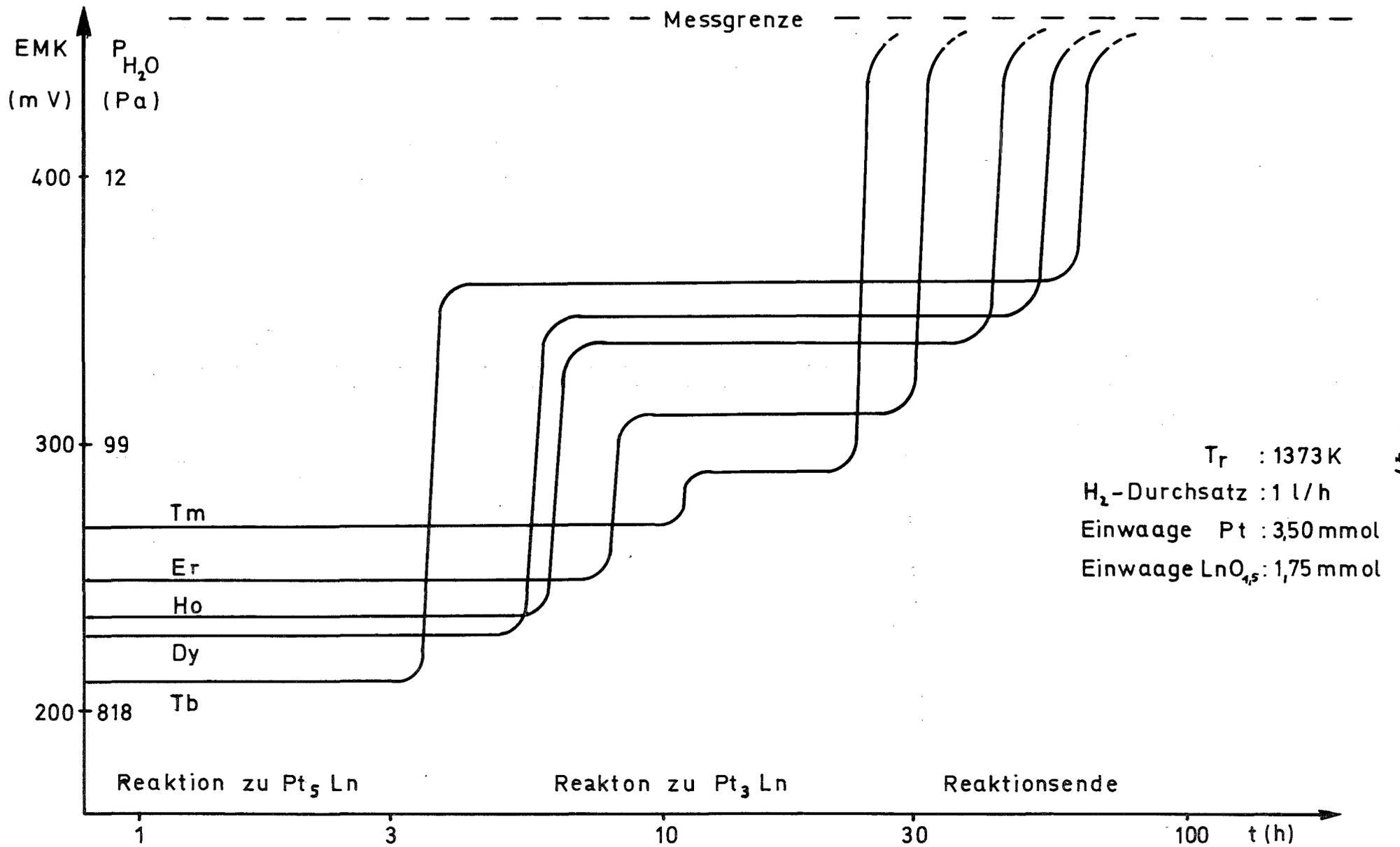


Abb. 13: Verlauf der gekoppelten Reduktion bei Pt- Tb_2O_3 , Pt- Dy_2O_3 , Pt- Ho_2O_3 , Pt- Er_2O_3 u. Pt- Tm_2O_3 .

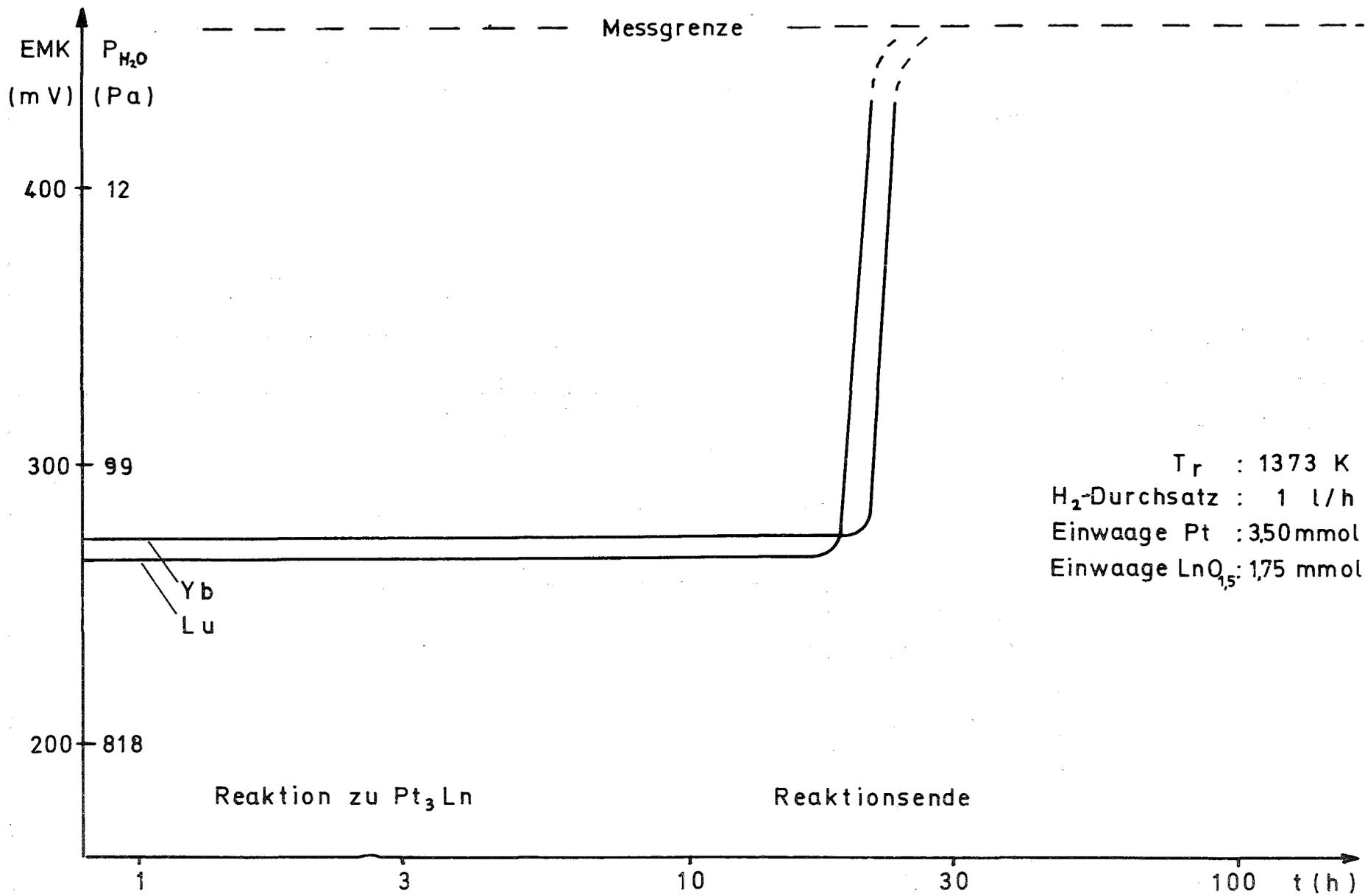


Abb. 14 : Reaktionsverlauf für Pt- Yb_2O_3 und Pt- Lu_2O_3 .

4.3.6 Reaktionsverläufe bei Pt-HfO₂, Pt-ThO₂, Pt-UO₂,
Ir-Yb₂O₃, Ir-HfO₂ und Ir-UO₂

Die Messung dieser Daten gehört nicht zur ursprünglichen Aufgabenstellung dieser Arbeit, wurde aber durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse in einen größeren Rahmen einordnen zu können. Die freien Bildungsenthalpien in den Systemen Pt-U und Ir-U wurden bereits von N. Schmidt mit galvanischen Festkörperketten verschiedener Ausführungen bestimmt (3). Die Messungen wurden in dieser Arbeit (auch zur Überprüfung der eigenen Meßanordnung) wiederholt und ergaben bei Verwendung der gleichen Werte für die Bildungsenthalpie von UO₂ gute Übereinstimmung. Die Abweichungen lagen innerhalb der in dieser Arbeit angegebenen Fehlergrenzen.

Die Daten für die anderen vier Systeme wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal bestimmt. Sie liegen größenordnungsmäßig im gleichen Bereich wie bei der Platin-Lanthanidensystemen.

Bei HfO₂ verläuft die gekoppelte Reduktion mit Platin entsprechend wie bei Yb₂O₃ und Lu₂O₃, was nicht verwundert, da die Ionenradien sehr ähnlich sind und die Struktur der 3:1-Verbindungen gleich sind (Cu₃Au-Typ).

Der Reaktionsverlauf bei Pt-UO₂ ist dem bei den schweren Lanthaniden sehr ähnlich, auch was die Höhe des Gleichgewichtswasserdampfpartialdrucks betrifft. Als Besonderheit ist auf der platinreichen Seite Pt₅U in Pt löslich, was zu einem ansteigenden Verlauf der EMK führt (Abb. 15).

Bei Thoriumoxid ($\Delta G_f^O = -1165$ kJ) ist die gekoppelte Reduktion mit Platin nur bei relativ hohen Temperaturen durchführbar. Im ersten Schritt wird Pt₅Th gebildet, im zweiten, bei dem der H₂O-Partialdruck nahe an der Meßgrenze liegt, Pt₇Th₂ (Abb. 15). Die Zusammensetzung dieser bisher noch nicht bekannten Verbindung wurde durch Versuche mit unterschiedlichen Einwaagen und anschließendem Vergleich der Röntgenbeugungsaufnahmen ermittelt. Die Linienfolge gleicht der bei den Pt₇Ln₂-Verbindungen, was auf gleiche Struktur hinweist.

Eine Weiterreaktion zu Pt_2Th deutete sich an, konnte aber nicht eindeutig verfolgt werden. Auch auf den Röntgenbeugungsdiagrammen zeigten sich bei längeren Reaktionszeiten (bis 400 h) keine neuen Linien, was bei dem geringen Umsatz ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 8 \text{ Pa}$) auch verständlich ist.

Bei Iridium als Edelmetallkomponente gelingt die gekoppelte Reduktion erst bei wesentlich geringeren H_2O -Partialdrücken und höheren Temperaturen (Abb. 15a). Dies bestätigt auch frühere präparative Erfahrungen.

Mit Uran und Hafnium erhält man lediglich die 3:1-Verbindungen, bei den Lanthaniden ist röntgenographisch die Bildung einer Ir_xLn -Verbindung nicht nachweisbar. Die EMK-Messungen bei der höchsten erreichbaren Temperatur (1750 K) zeigen jedoch deutlich eine schwache Reaktion an, deren Ende jedoch nicht erfaßbar war (zu geringer Umsatz). Ein Produkt (vermutlich Ir_2Ln) war jedoch nicht nachweisbar, doch waren die Eigenschaften des Iridiums im Vergleich mit Blindversuchen bei gleicher Temperatur deutlich verändert. Es war härter und im Glanz etwas bläulicher geworden, was übereinstimmend mit den EMK-Messungen auf eine Reaktion mit geringem Umsatz hinweist (möglicherweise eine begrenzte Löslichkeit von Ln in Ir). Präparative Mengen einer Ir_xLn -Verbindung sind mit der gekoppelten Reduktion bei den genannten Bedingungen nicht zu erhalten.

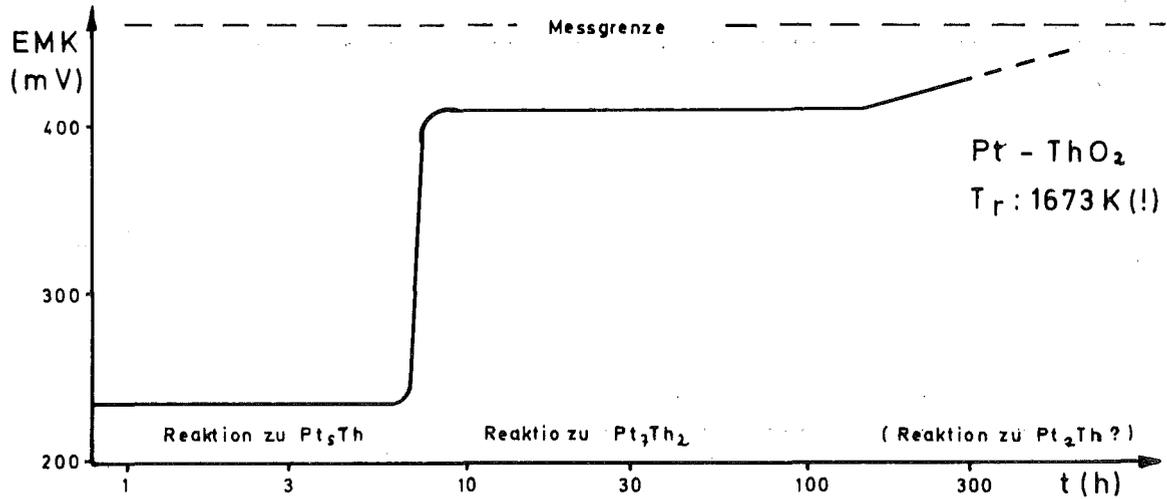
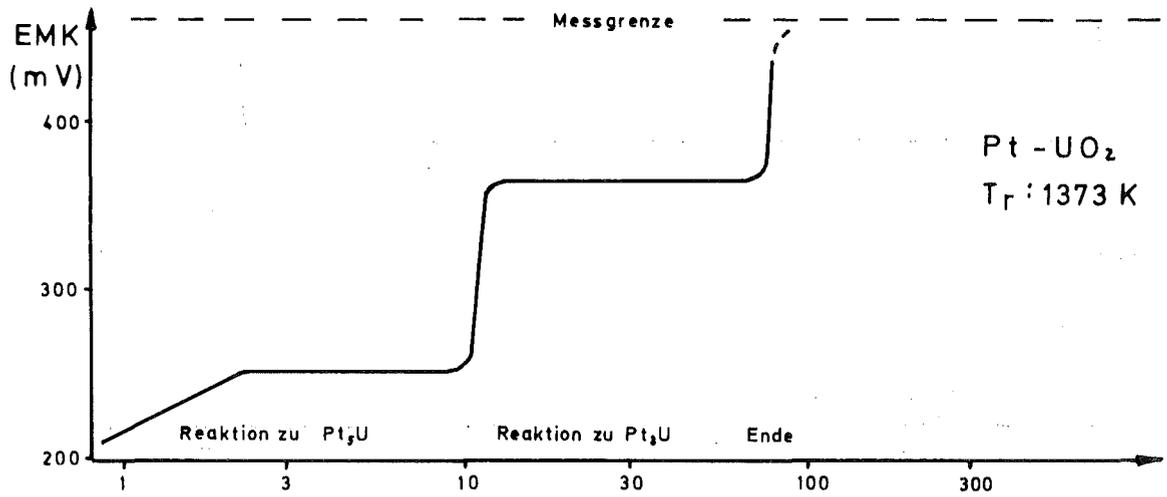
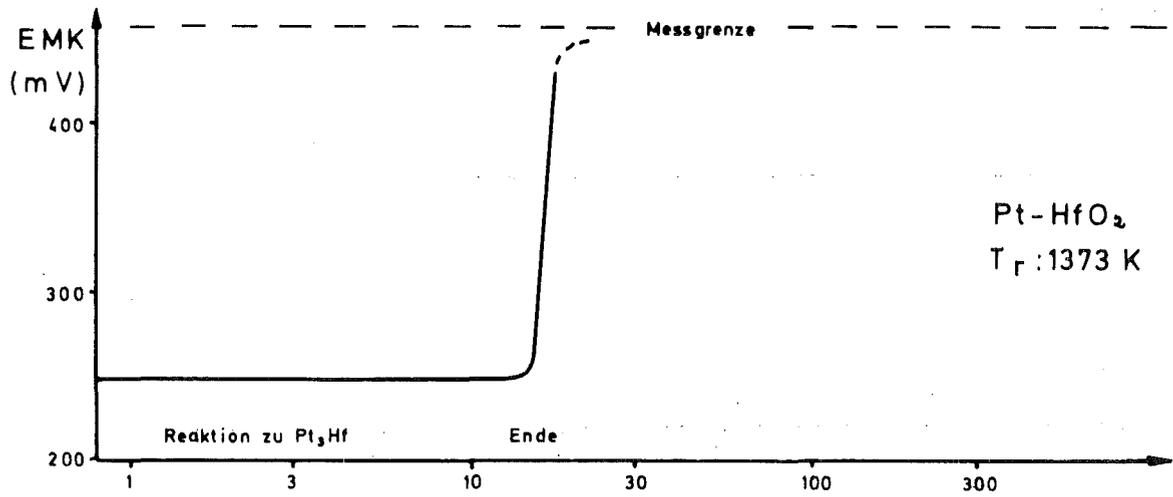


Abb15 : Reaktionsverlauf bei Pt-HfO₂, Pt-UO₂ und Pt-ThO₂.

Einwaage : 3,50 mmol Pt + 1,75 mmol MeO₂ . H₂-Durchsatz : 1 l/h

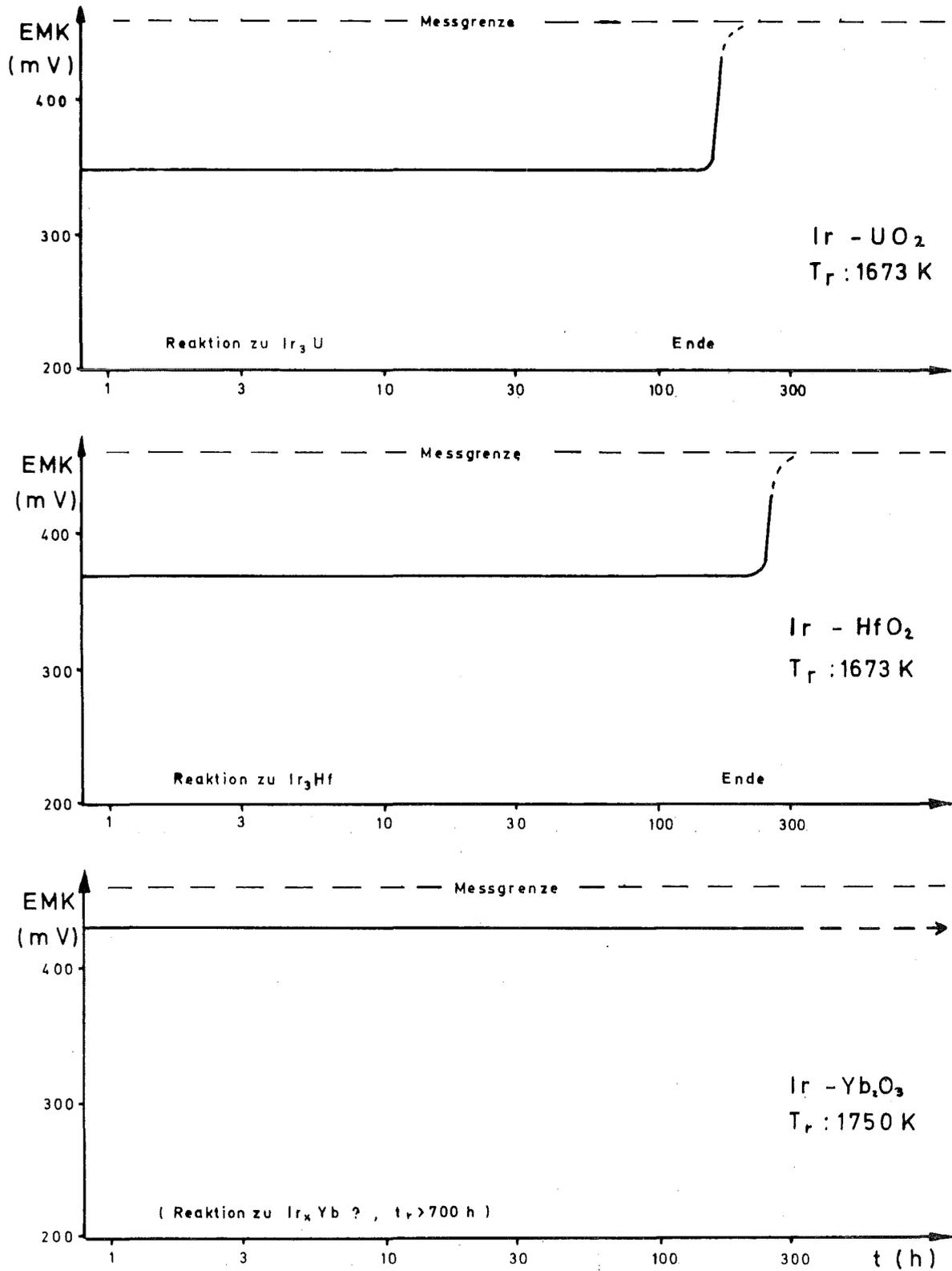


Abb.15a : Reaktionsverlauf bei Ir-UO₂, Ir-HfO₂ und Ir - Yb₂O₃ .
Einwaage: 3,50 mmol Ir + 1,75 mmol MeO_x . H₂-Durchsatz: 1 l/h

4.4 Zusammenstellung der Meßdaten (EMK-Werte)

4.4.1 Pt₅Ln-Verbindungen

Die EMK (bzw. der entsprechende Sauerstoffpartialdruck) bei der Bildung der 5:1-Phasen wurde in einem Temperaturbereich von 1073 K bis 1373 K gemessen. War die Temperatur niedriger als 1073 K, so konnte man zwar deutlich eine Reaktion erkennen, aber der Umsatz war zu klein bzw. die Gleichgewichtseinstellung zu langsam für eine sinnvolle Auswertung. Einige bei 1023 K ermittelten Werte streuten schon zu stark. Auch die Meßwerte einzelner Versuche bei 1073 K streuten schon wesentlich stärker als die bei 1173 K, was sich auch im angegebenen Fehlerintervall ausdrückt. Oberhalb von 1373 K wiederum verlief die Reaktion zu schnell, in einigen Fällen innerhalb von 10 min, so daß sich die Meßanordnung nicht ausreichend schnell auf den Wert einstellen konnte. Zur Erfassung dieser Werte müßte die Meßanordnung grundlegend neu konzipiert werden. Einige Werte konnten wegen apparativer Probleme nicht bzw. nicht ausreichend genau gemessen werden. Sie sind, aus den anderen Werten extrapoliert, mit in die folgenden Tabellen aufgenommen worden, da sie später zur Berechnung der ΔG -Werte benachbarter Phasen herangezogen werden. Die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Werte sind aus 3 bis 5 Einzelmessungen gemittelt. Bei der Berechnung der Fehlergrenzen wurde die Streuung der Meßwerte und die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Reaktions-temperatur (± 10 Grad) berücksichtigt.

Die Bildung von Pt₅La, Pt₅Ce und Pt₅Pr verläuft wie in 4.3.1 aufgeführt in einem Einphasengebiet. In der Tabelle ist in diesem Fall der tiefste Punkt der EMK beim Beginn des Einphasengebietes angegeben.

Tabelle 1: EMK-Werte für die Bildung der 5:1-Phasen in mV

	1073 K	1173 K	1273 K	1373 K	Fehler
La	235	201	178	(158)	\pm 8
Ce	255	220	193	(169)	\pm 10
Pr	251	221	198	177	\pm 4
Nd	263	227	202	180	\pm 3
(Pm)	-	-	-	-	-
Sm	276	236	203	178	\pm 3
Eu	300	255	223	(195)	\pm 12
Gd	295	258	230	202	\pm 3
Tb	310	268	240	213	\pm 3
Dy	335	290	257	230	\pm 3
Ho	340	298	265	234	\pm 3
Er	(358)	315	280	251	\pm 3
T-	(380)	338	300	271	\pm 3
Yb	-	Für diese Elemente existieren keine 5:1- Verbindungen			
Ln	-				

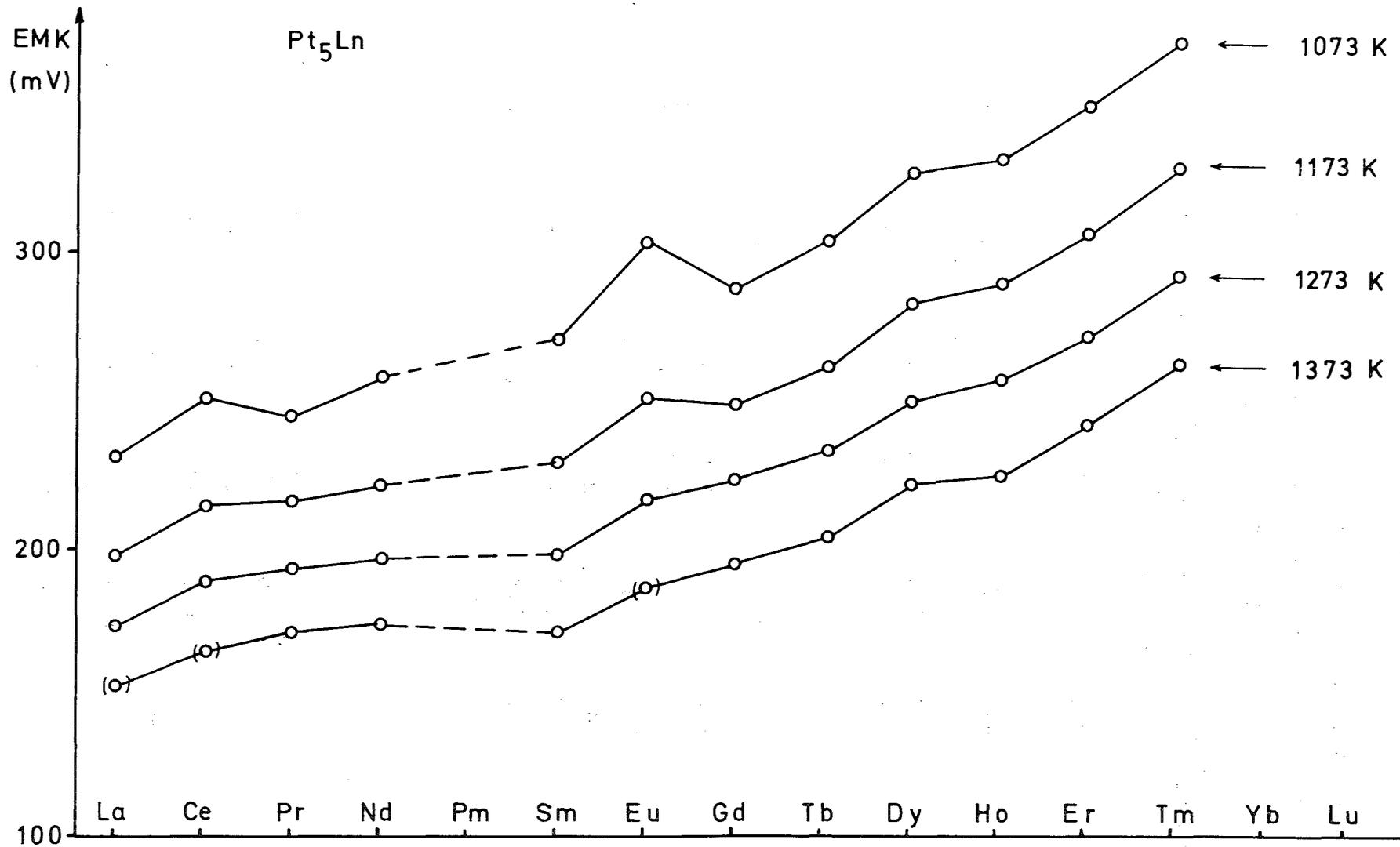


Abb.16 : EMK -Werte der Pt_5Ln -Verbindungen. (o) : extrapoliert.

4.4.2 Pt₇Ln₂-, Pt₃Ln- und Pt₂Ln-Verbindungen

Für die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Werte gilt entsprechend das in 4.5.1 gesagte. Auch diese Werte sind aus 3 bis 5 Einzelmessungen gemittelt.

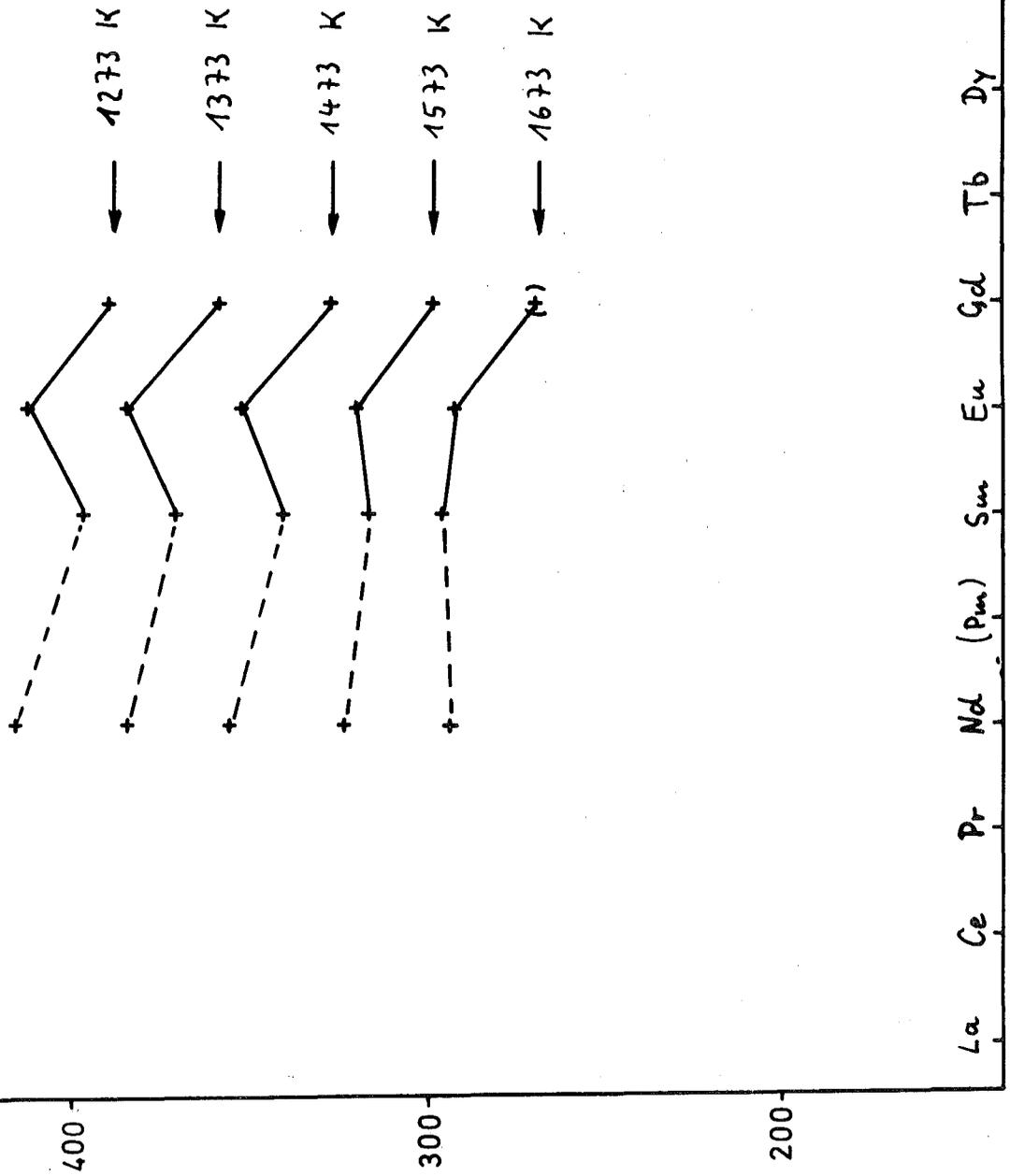
Tabelle 2: EMK-Werte für die Pt₇Ln₂-, Pt₃Ln- und Pt₂Ln-Verbindungen in mV

<u>Pt₇Ln₂</u>	1273 K	1373 K	1473 K	1573 K	1673 K	Fehler
Nd	418	386	358	325	296	<u>±</u> 4
Sm	398	372	342	318	298	<u>±</u> 2
Eu	414	386	354	321	294	<u>±</u> 8
Gd	390	360	328	300	(270)	<u>±</u> 4
<u>Pt₃Ln</u>						
Tb	392	360	327	295	-	<u>±</u> 2
Dy	382	353	325	296	-	<u>±</u> 3
Ho	368	337	310	284	-	<u>±</u> 2
Er	341	312	287	263	-	<u>±</u> 2
Tm	316	388	265	244	-	<u>±</u> 2
Yb	299	270	246	(220)	-	<u>±</u> 2
Ln	298	268	244	(218)	-	<u>±</u> 2
<u>Pt₂Ln</u>						
La	-	433	410	390	365	<u>±</u> 10
Ce	-	416	398	378	362	<u>±</u> 15
Pr	-	418	392	370	343	<u>±</u> 6
Na	-	410	388	370	348	<u>±</u> 5
(Pm)	-	-	-	-	-	-
Sm	-	405	377	352	330	<u>±</u> 3
Eu	-	-	360	330	300	<u>±</u> 8
Gd	-	390	364	340	315	<u>±</u> 3

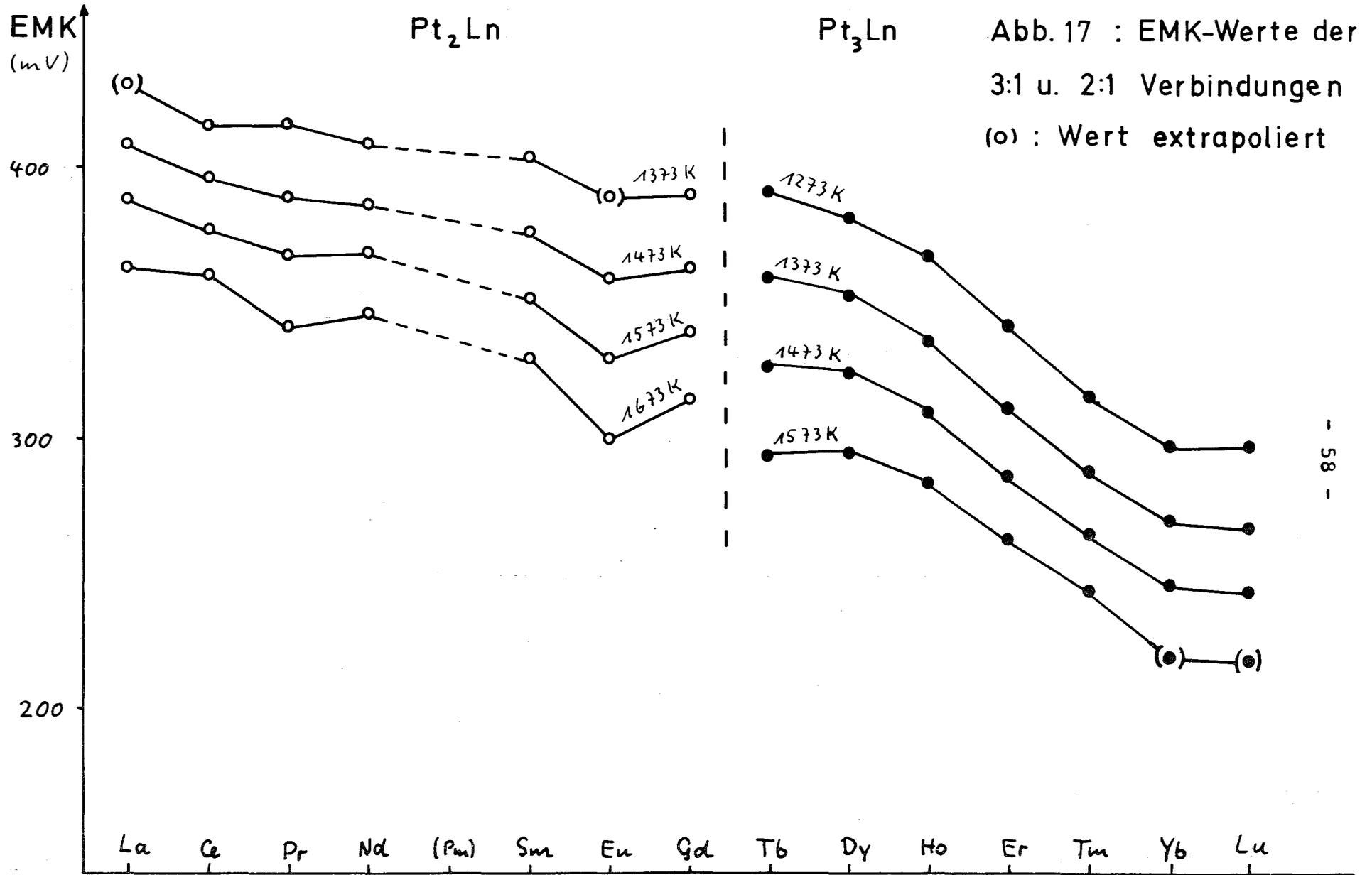
EMK
(mV)

Pt_{3,5}Ln

Abb. 16: EMK - Werte der
3,5:1-Verbindungen



La Ce Pr Nd (Pm) Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu



4.4.3 Vergleich der EMK-Werte bei 1373 K

Die gemessenen EMK-Werte, die ein Maß für die freie Reaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion sind, sollen hier bei 1373 K verglichen werden. Bei der zum Vergleich gewählten Temperatur konnten allerdings nicht alle Messungen durchgeführt werden. In einigen Fällen war der Umsatz zu klein für die Messung, in anderen Fällen war die Reaktionszeit zu kurz, als daß sich ein Gleichgewicht ausreichend gut hätte einstellen können. Deswegen wurden einige Werte für die Vergleichstemperatur extrapoliert. Diese Extrapolation ist bei dem geradlinigen Verlauf der EMK(T)-Kurven sicher nur mit kleinem Fehler behaftet.

Von präparativen Versuchungen her war bekannt, daß die 3:1-Phasen deutlich schwieriger zu erhalten sind als die entsprechenden 5:1-Phasen, und die 2:1-Phasen wesentlich schwieriger als die 3:1-Phasen. Der beobachtete starke Anstieg der EMK innerhalb der Reihe der 5:1-Phasen und der Abfall in der Reihe der 2:1-, 3:1- und 7:2-Phasen wurde jedoch nicht erwartet, sondern es wurde wegen der Ähnlichkeit der Lanthaniden ein annähernd waagrechter Verlauf angenommen. Die Tatsache, daß die Reihe der 3:1-Werte die Verlängerung der Reihe der 5:1-Werte zwischen Tm und Yb schneidet, läßt vermuten, daß der Versuch, Pt_5Yb und Pt_5Ln herzustellen, deswegen fehlschlug, weil die entsprechenden 3:1-Verbindungen thermodynamisch stabiler sind (zumindest im Bereich der Reaktionstemperaturen). Die Berechnung der freien Bildungsenthalpien (siehe Kapitel 5) bestätigten das.

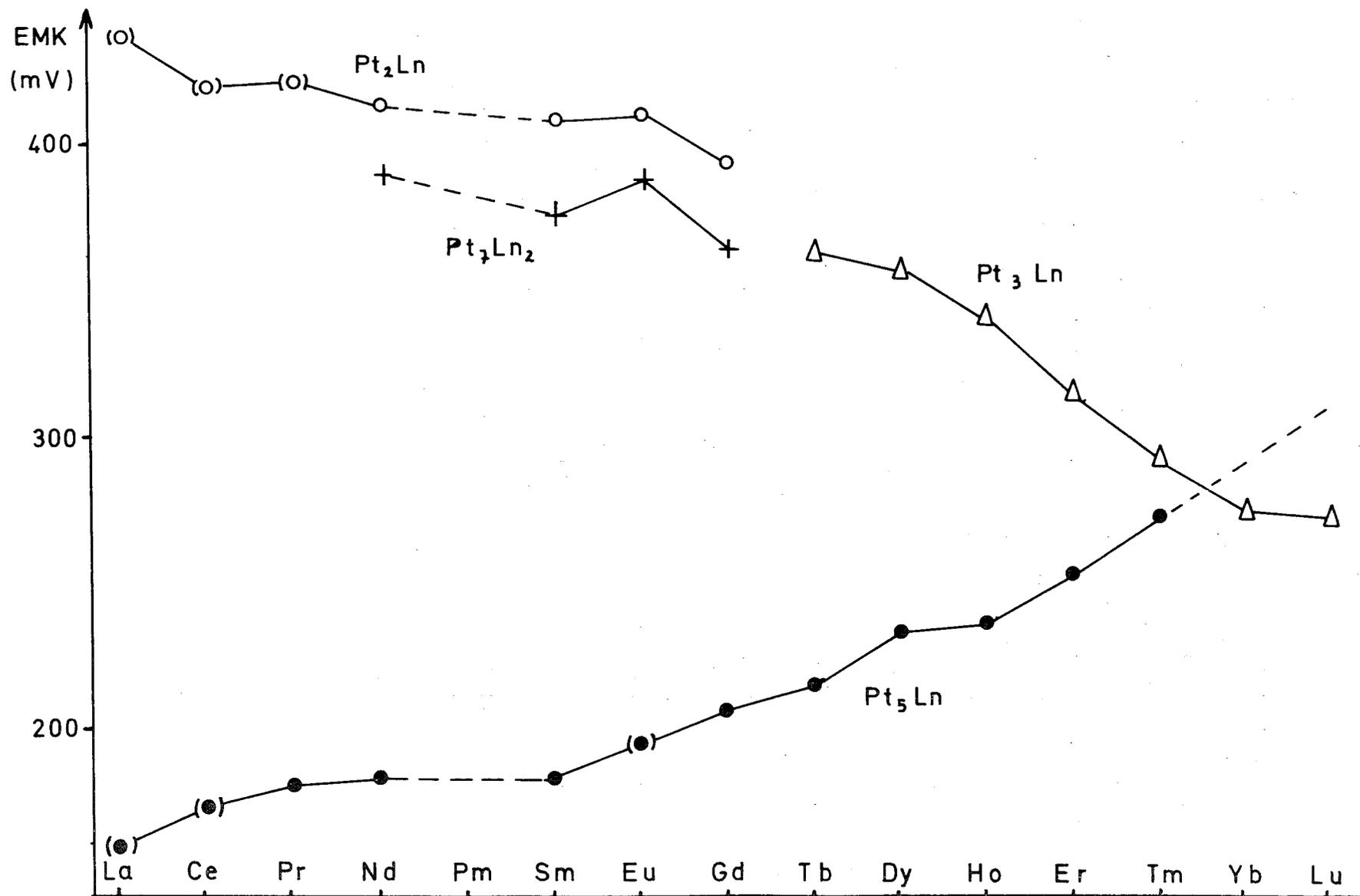
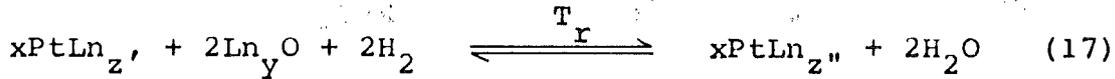


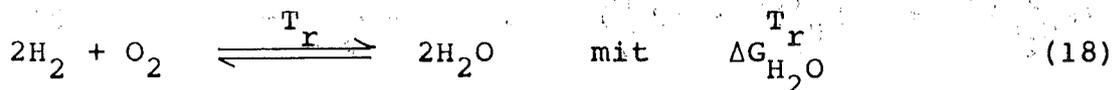
Abb.18 : Vergleich der EMK -Werte bei 1373 K. (O,●) : für diese Temperatur extrapoliert.

4.5 Bestimmung der freien Bildungsenthalpien aus den Meßdaten

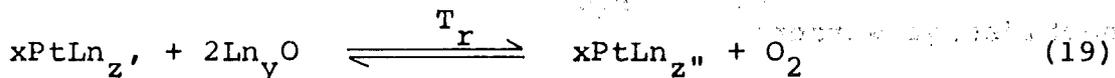
Die gekoppelte Reduktion mit Platin und Lanthanidenoxid hat die allgemeine Form:



Sie kann als zusammengesetztes Gleichgewicht betrachtet werden und deshalb zerlegt werden in:



und



mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_r^{T_r}$.

Die Reaktionsgleichungen wurden auf den Umsatz von 1 Mol O_2 normiert. Damit gilt entsprechend den Überlegungen zu Gleichung 14 und 15 für den Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck bei der Teilreaktion nach Gleichung 19:

$$P_{\text{O}_2}^{T_r} = \exp. - \frac{\Delta G_r^{T_r}}{R \cdot T_r} \quad (21)$$

bzw. für die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G_r^{T_r} = - R \cdot T_r \cdot \ln P_{\text{O}_2}^{T_r} \quad (22)$$

Will man den Sauerstoffpartialdruck (bzw. den damit im Gleichgewicht stehenden Wasserdampfpartialdruck), der über der Probe herrscht, mit dem gemessenen in Beziehung setzen, muß man berücksichtigen, daß Reaktionsraum und Meßraum temperaturmäßig voneinander getrennt wird. Die Meßtemperatur T_m beträgt stets 1073 K (günstigste Temperatur für die Funktion der Meßzelle), die Reaktionstemperatur T_r variiert zwischen 1073 K und 1673 K.

Die Indizes T_r und T_m weisen im Folgenden darauf hin. Für die Gleichung 18 gilt bei Reaktionstemperatur:

$$(P_{H_2O}^{T_r})^2 = (P_{H_2}^{T_r})^2 \cdot P_{O_2}^{T_r} \cdot \exp. - \frac{\Delta G_{rH_2O}^{T_r}}{R \cdot T_r} \quad (23)$$

Bei Erniedrigung der Temperatur von T_r auf T_m stellt sich ein neues Gleichgewicht ein mit

$$(P_{H_2O}^{T_m})^2 = (P_{H_2}^{T_r})^2 \cdot (P_{O_2}^{T_m}) \cdot \exp. - \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_m}}{R \cdot T} \quad (24)$$

Dabei wird Wasser auf Kosten des Sauerstoffs gebildet. Da bei diesen Temperaturen $P_{O_2} \ll P_{H_2O}$ ist, kann die Zunahme des P_{H_2O} vernachlässigt werden:

$$P_{H_2O}^{T_r} \sim P_{H_2O}^{T_m}$$

Da die beiden Wasserstoffpartialdrücke ebenfalls nahezu gleich, nämlich 1,033 bar, sind, ergibt sich aus Gleichung (23) und (24):

$$P_{O_2}^{T_r} = P_{O_2}^{T_m} \cdot \exp. - \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_m}}{R \cdot T_m} \cdot \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_r}}{R \cdot T_r} \quad (25)$$

und

$$\ln P_{O_2}^{T_r} = \ln P_{O_2}^{T_m} - \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_m}}{R \cdot T_m} + \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_r}}{R \cdot T_r} \quad (26)$$

Nach Gleichung 12 kann der Sauerstoffpartialdruck bei T_m bestimmt werden, wenn der Bezugssauerstoffpartialdruck bekannt ist. Über einem Gemisch aus Fe und FeO herrscht für die Meßtemperatur $T_m = 1073$ K ein Sauerstoffpartialdruck von $1,52 \cdot 10^{-19}$ bar. Aus Gleichung 12 folgt damit:

$$\ln P_{O_2}^{T_m} = -43,25 \cdot E(v) - 43,34 \quad (27)$$

Für den Zusammenhang zwischen dem Reaktionssauerstoffpartialdruck und der gemessenen EMK E ergibt sich damit:

$$\ln P_{O_2}^{T_r} = -43,25 \text{ E (V)} - 43,34 - \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_m}}{R \cdot T_m} + \frac{\Delta G_{H_2O}^{T_r}}{R \cdot T_r} \quad (28)$$

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_{H_2O}^{T_r}$, bezogen auf 1 Mol O_2

$$\Delta G_{H_2O}^{T_r} \text{ (kJ)} = -484,4 + 0,102 \cdot T_r \text{ (K)} \quad (29)$$

so erhält man die Gleichung 22

$$\Delta G_r^{T_r} \text{ (kJ)} = 0,360 \cdot \text{E (V)} \cdot T_r \text{ (K)} - 0,092 \cdot T_r \text{ (K)} + 484,4 \quad (30)$$

Dies gilt für eine Meßzellentemperatur von 1073 K und unter Verwendung eines Fe/FeO-Gemisches zur Einstellung des Bezugssauerstoffpartialdrucks. Die so errechneten Werte gelten für die Reaktion



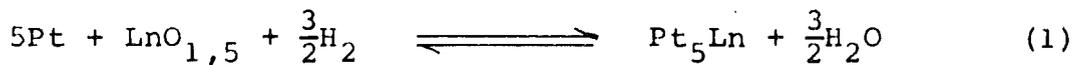
Die gesuchte freie Bildungsenthalpie der intermetallischen Verbindung erhält man durch Addition der freien Bildungsenthalpie des eingesetzten Oxides (bezogen auf 1 Mol O_2 und T_r):

$$x \cdot \Delta G_{f \text{PtLn}_{z''}}^{T_r} = \Delta G_r^{T_r} + 2 \cdot \Delta G_{f \text{Ln}_y \text{O}}^{T_r} \quad (31)$$

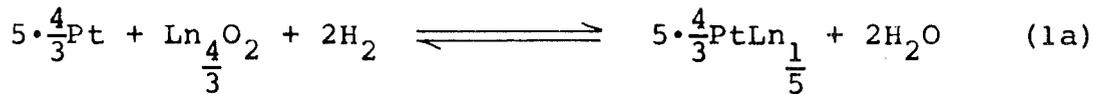
Dies gilt, falls $z' = 0$ ist, das heißt für die erste Stufe einer Reaktion. Geht man in einer darauf folgenden Stufe nicht mehr vom reinen Platin aus, sondern von einer bereits vorhandenen Phase $\text{PtLn}_{z'}$, so muß man dazu noch die freie Bildungsenthalpie dieser Phase addieren:

$$x \cdot \Delta G_{f \text{PtLn}_{z''}}^{T_r} = \Delta G_r^{T_r} + x \cdot \Delta G_{f \text{PtLn}_{z'}}^{T_r} + 2 \cdot \Delta G_{f \text{Ln}_y \text{O}}^{T_r} \quad (32)$$

Für die Reaktion



bzw. auf 1 Mol O_2 normiert (entsprechend Gleichung (19))



wäre dann $x = \frac{4}{3}$, $z' = 0$, $z'' = \frac{1}{5}$, so daß man in diesem Fall nach Gleichung 31 die freie Bildungsenthalpie für $\frac{4}{3}$ Mol Pt_5Ln erhält.

4.5.1 Im Zweiphasengebiet

Bei fast allen hier untersuchten Platin-Lanthaniden-Systemen konnte in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von B. Erdmann (2) keine Löslichkeit benachbarter Phasen ineinander festgestellt werden. Dies ergab sich aus dem Verlauf der EMK-Messungen und parallel dazu aus Röntgenbeugungsaufnahmen der erhaltenen Proben. Das bedeutet, daß im Verlauf der Reaktion die gebildete Intermetallphase neben Platin bzw. neben der benachbarten Intermetallphase vorliegt.

Da auch das noch vorhandene Lanthanidenoxid in keiner der Phasen löslich ist, ist der Sauerstoffpartialdruck nur von der Temperatur abhängig. Die freien Bildungsenthalpien können also nach den Gleichungen 30 und 31 (bzw. 32) berechnet werden.

4.5.2 Im Einphasengebiet

Bildet sich bei der gekoppelten Reduktion nicht eine separate Phase, sondern werden die Lanthanidenatome kontinuierlich in das Platingitter eingebaut, so ist der Sauerstoffpartialdruck über der Probe nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Zusammensetzung der metallischen Phase abhängig. Die Tatsache, daß eine gekoppelte Reaktion in einem Einphasengebiet

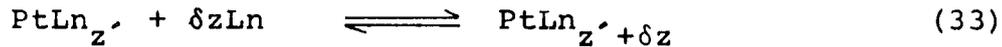
(einphasig heißt hier: es liegt nur eine Metallphase vor; daneben hat man natürlich noch die Lanthanidenoxidphase und die Gasphase) verläuft, kann man außer am Verlauf der EMK (siehe 4.3) auch noch am Verlauf der Gitterdaten erkennen. Dies zeigte N. Schmidt (3) am System Pt-U und S. Möbius (6) am System Pt-Sc. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen traten Einphasengebiete bei Pt-La, Pt-Ce, Pt-Pr zwischen Platin und der 5:1-Verbindung auf und bei Pt-Eu zwischen den 7:2- und den 2:1-Verbindungen.

Um die Einphasigkeit in den genannten Bereichen nachzuprüfen, wurden die Gitterkonstanten von Proben mit Zusammensetzungen zwischen den genannten Grenzen mit der Röntgenbeugungsmethode bestimmt. Es ergab sich, daß in allen Fällen bei 298 K zwei ineinander lösliche Phasen vorliegen. Das heißt in den ersten drei Fällen ein Gemisch zwischen Pt_5Ln und Platin und beim System Pt-Eu ein Gemisch aus Pt_7Eu_2 und Pt_2Eu . Es ist zu vermuten, daß die Einphasigkeit nur bei Reaktionstemperatur (>1173 K) vorliegt. Deswegen wurden mit einer Hochtemperaturkamera Röntgenbeugungsaufnahmen bei Temperaturen zwischen 298 K und 1273 K gemacht. Davon waren allerdings nur die Aufnahmen bis zu 1073 K auswertbar, da oberhalb dieser Temperatur die Intensität der Reflexe durch verdampftes und an den Fenstern kondensiertes Platin in den Bereich des Untergrundes gedrückt wurde. Es ergab sich ebenso wie bei 298 K keine nachweisbare gegenseitige Löslichkeit der Phasen. Daraufhin wurden Proben bei 1473 K in Ampullen gegläht und mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Auch bei diesen Proben konnten nur die reinen Phasen der beiden Komponenten festgestellt werden.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz ist darin zu suchen, daß die genannten festen Lösungen nur bei hoher Temperatur existent sind und beim Abkühlen in die benachbarten Phasen disproportionieren. Die EMK-Messungen sprechen jedenfalls eindeutig für eine Löslichkeit der Phasen bei der hohen Reaktionstemperatur. Dies stimmt für das System Pt-Eu auch mit Beobachtungen von Bedford und Catalano (7) überein.

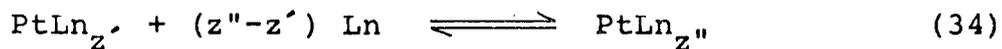
Im Einphasengebiet ist die EMK ein Maß für die freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Ln in $PtLn_x$. Sie entspricht der freien

Reaktionsenthalpie der Reaktion



für $\delta z \rightarrow 0$.

Gesucht ist jedoch nicht diese freie Lösungsenthalpie, sondern die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



da die molare freie Bildungsenthalpie der Phase $\text{PtLn}_{z''}$ bestimmt werden soll. Nach N. Schmidt (3) ergibt sich dafür:

$$\Delta G_{f \text{ PtLn}_{z''}}^T(z) = \int_{z'}^{z''} \Delta G_{l \text{ Ln} \rightarrow \text{PtLn}_{z'}}^T(z) \cdot dz \quad (35)$$

Um die molaren freien Bildungsenthalpien im Einphasenbereich berechnen zu können, ist daher die Abhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpie zu bestimmen.

Für Funktionen mit mathematisch nicht erfaßbarem Verlauf gilt bei hinreichend kleinen Schritten Δz_i die Näherung:

$$\Delta G_{f \text{ PtLn}_{z''}} = \sum_{i=1}^m \Delta G_{l \text{ Ln} \rightarrow \text{PtLn}_{z'}} \cdot (z_i) \cdot \Delta z_i$$

Für die Berechnungen in dieser Arbeit haben sich 10 Schritte als ausreichend erwiesen. Der damit gemachte Fehler liegt innerhalb der durch andere Einflüsse bedingten Fehlergrenzen. Diese werden hauptsächlich durch die Fehlergrenzen der aus Tabellen (8) entnommenen Werte für die freien Bildungsenthalpien der Oxide und durch Meßfehler bei der EMK-Messung bedingt.

5. ZUSAMMENSTELLUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION

=====

5.1 Die freien Bildungsenthalpien und ihre Temperaturabhängigkeit

Im Folgenden sind die freien Bildungsenthalpien (ΔG_f -Werte) der bei der gekoppelten Reduktion gebildeten intermetallischen Verbindungen aufgeführt. Sie wurden nach der unter 4.6 beschriebenen Methode aus den gemessenen EMK-Werten berechnet.

Die Werte beziehen sich auf 1 Mol der erhaltenen Verbindung bei Reaktionstemperatur (T_r) und Normaldruck (1,013 bar).

Bei der Berechnung der in den Tabellen genannten Fehlergrenzen wurden folgende Einflüsse berücksichtigt:

- a) Streuung der gemessenen EMK-Werte bei Versuchen mit gleichen Bedingungen (± 3 bis ± 20 mV)
- b) Unsicherheit bei der Bestimmung der Reaktionstemperatur (± 10 K)
- c) Die Fehlergrenzen der zur Berechnung benötigten ΔG_f -Werte der Lanthanidenoxide (aus Gmelin (8)).

Dabei zeigt sich, daß der Einfluß von a) und c) etwa gleichwertig war, der von b) jedoch unbedeutend.

Bei der Betrachtung der $\Delta G_f(T)$ -Diagramme fällt auf, daß die Werte ziemlich genau auf einer Geraden liegen, obwohl in der zugehörigen Tabelle relativ große Fehlergrenzen angegeben sind. Das kommt daher, daß sich bei der Berechnung nach Gleichung (31) der ΔG_f -Wert der Lanthanidenoxide sehr stark auf den ΔG_f -Wert der intermetallischen Verbindung auswirkt. Die bei den Oxiden angegebenen Fehlerintervalle wirken sich daher ebenfalls stark aus, die Tabellenwerte selbst liegen aber auf einer Geraden.

Die hier in den Tabellen angegebenen Fehlerintervalle könnten um 40-70 Prozent verkleinert werden, wenn die Streuung der Oxidwerte geringer wäre.

Die auffällig großen Fehlerintervalle bei Cer und Europium haben sowohl starke Streuung der EMK-Werte (s. Tab. 2) als auch große Fehlerintervalle der Oxidwerte als Ursache.

Ferner fällt bei den $\Delta G_f(T)$ -Diagrammen auf, daß jeweils der Punkt für die niedrigste Reaktionstemperatur besonders weit ab von der Geraden liegt.

Bei den Werten für die 5:1-Verbindungen liegt dies daran, daß bei der niederen Temperatur (1073 K) die Reaktion noch kinetisch gehemmt war, und dadurch ein zu niedriger H_2O -Partialdruck vorgetäuscht wurde. Das ergibt dann bei der Berechnung die dem Betrag nach zu kleinen ΔG_f -Werte.

Bei den Reaktionen zu den 3,5:1-, 3:1- und 2:1-Verbindungen war die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend und die Gleichgewichtseinstellung war entsprechend vollständig, da hier die niedrigste Temperatur bei 1273 K lag. Die gemessenen EMK-Werte lagen aber nahe an der Meßgrenze, so daß die Meßzelle einen höheren H_2O -Partialdruck anzeigte, als er im Reaktionsrohr vorlag (s. auch 3.5 und 3.6). Die daraus berechneten ΔG_f -Werte liegen fast alle dem Betrag nach zu hoch.

Tabelle 3: Die molaren freien Bildungsenthalpien (ΔG_f) der untersuchten intermetallischen Verbindungen in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Fehlerintervalle ebenfalls in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$\Delta G_f \text{ Pt}_5 \text{ Ln}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	1073 K	1173 K	1273 K	1373 K	Fehler
$\text{Pt}_5 \text{ La}$	-384	-380	-376	-370	± 3
$\text{Pt}_5 \text{ Ce}$	-375	-370	-365	-361	± 11
$\text{Pt}_5 \text{ Pr}$	-390	-385	-378	-373	± 5
$\text{Pt}_5 \text{ Nd}$	-380	-376	-371	-366	± 2
$\text{Pt}_5 \text{ (Pm)}$	-	-	-	-	
$\text{Pt}_5 \text{ Sm}$	-380	-377	-374	-370	± 2
$\text{Pt}_5 \text{ Eu}$	-276	-274	-269	-	± 7
$\text{Pt}_5 \text{ Gd}$	-382	-378	-373	-	± 3
$\text{Pt}_5 \text{ Tb}$	-394	-391	-386	-382	± 5
$\text{Pt}_5 \text{ Dy}$	-385	-382	-377	-372	± 4
$\text{Pt}_5 \text{ Ho}$	-394	-390	-385	-	± 4
$\text{Pt}_5 \text{ Er}$	-396	-391	-387	-382	± 2
$\text{Pt}_5 \text{ Tm}$	-383	-378	-374	-369	± 4

$\Delta G_f \text{ Pt}_{3,5} \text{ Ln}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	1273 K	1373 K	1473 K	1573 K	1673 K	Fehler
$\text{Pt}_{3,5} \text{ Nd}$	-(349)	-343	-338	-333	-	± 3
$\text{Pt}_{3,5} \text{ Sm}$	-354	-349	-345	-341	-337	± 2
$\text{Pt}_{3,5} \text{ Eu}$	-250	-244	-239	-234	-229	± 7
$\text{Pt}_{3,5} \text{ Gd}$	-356	-351	-347	-342	-338	± 3

$\Delta G_f \text{ Pt}_3 \text{ Ln}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	1273 K	1373 K	1473 K	1573 K	Fehler
$\text{Pt}_3 \text{ Tb}$	-366	-360	-352	-	± 5
$\text{Pt}_3 \text{ Dy}$	-359	-354	-348	-344	± 4
$\text{Pt}_3 \text{ Ho}$	-371	-366	-360	-355	± 4
$\text{Pt}_3 \text{ Er}$	-378	-373	-368	-363	± 2
$\text{Pt}_3 \text{ Tm}$	-372	-367	-361	-356	± 4
$\text{Pt}_3 \text{ Yb}$	-342	-337	-331	-	± 2
$\text{Pt}_3 \text{ Lu}$	-373	-368	-362	-357	± 2

$\Delta G_f \text{ Pt}_2\text{Ln}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	1373 K	1473 K	1573 K	1673 K	Fehler
Pt ₂ La	-313	-307	-303	-297	± 6
Pt ₂ Ce	-309	-302	-296	-290	± 14
Pt ₂ Pr	-320	-314	-309	-303	± 6
Pt ₂ Nd	-317	-309	-302	-295	± 3
Pt ₂ Sm	-322	-316	-310	-305	± 3
Pt ₂ Eu	-223	-216	-211	-206	± 12
Pt ₂ Gd	-330	-324	-318	-	± 3

Tabelle 4: Die $\Delta G_f(T)$ -Funktionen der Pt_5Ln -Verbindungen

Verbindung	Funktion	Fehler (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_f (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Pt ₅ La	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -437 + 0,048\cdot T/K$	± 3	-437	-48
Pt ₅ Ce	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -426 + 0,048\cdot T/K$	± 11	-426	-48
Pt ₅ Pr	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -444 + 0,052\cdot T/K$	± 5	-444	-52
Pt ₅ Nd	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -435 + 0,050\cdot T/K$	± 2	-435	-50
Pt ₅ Sm	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -414 + 0,031\cdot T/K$	± 2	-414	-31
Pt ₅ Eu	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -333 + 0,050\cdot T/K$	± 7	-333	-50
Pt ₅ Gd	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -438 + 0,051\cdot T/K$	± 3	-438	-51
Pt ₅ Tb	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -442 + 0,044\cdot T/K$	± 5	-442	-44
Pt ₅ Dy	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -438 + 0,048\cdot T/K$	± 4	-438	-48
Pt ₅ Ho	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -445 + 0,047\cdot T/K$	± 4	-445	-47
Pt ₅ Er	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -444 + 0,045\cdot T/K$	± 2	-444	-45
Pt ₅ Tm	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -433 + 0,046\cdot T/K$	± 4	-433	-46

Gültigkeitsbereich: 1073 K - 1373 K

Tabelle 5: Die $\Delta G_f(T)$ -Funktionen der $Pt_{3,5}Ln$ -Verbindungen

Verbindung	Funktion	Fehler (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_f (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Pt _{3,5} Nd	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -416 + 0,053\cdot T/K$	± 3	-416	-53
Pt _{3,5} Sm	$G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -407 + 0,042\cdot T/K$	± 2	-407	-42
Pt _{3,5} Eu	$G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -316 + 0,052\cdot T/K$	± 7	-316	-52
Pt _{3,5} Gd	$G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -413 + 0,045\cdot T/K$	± 3	-413	-45

Gültigkeitsbereich: 1273 K -1673 K

Tabelle 6: Die $\Delta G_f(T)$ -Funktionen der Pt_3Ln -Verbindungen

Verbindung	Funktion	Fehler (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_f (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Pt ₃ Tb	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -425 + 0,046\cdot T/K$	± 5	-425	-46
Pt ₃ D _y	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -424 + 0,051\cdot T/K$	± 4	-424	-51
Pt ₃ Ho	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -442 + 0,056\cdot T/K$	± 4	-442	-56
Pt ₃ Er	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -442 + 0,050\cdot T/K$	± 2	-442	-50
Pt ₃ Tm	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -443 + 0,056\cdot T/K$	± 4	-443	-56
Pt ₃ Yb	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -414 + 0,057\cdot T/K$	± 2	-414	-57
Pt ₃ Ln	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -444 + 0,056\cdot T/K$	± 2	-444	-56

Gültigkeitsbereich: 1273 K - 1573 K

Tabelle 7: Die $\Delta G_f(T)$ -Funktionen der Pt_2Ln -Verbindungen

Verbindung	Funktion	Fehler (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_f (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Pt ₂ La	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -384 + 0,052\cdot T/K$	± 3	-384	-52
Pt ₂ Ce	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -394 + 0,062\cdot T/K$	± 11	-394	-62
Pt ₂ Pr	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -396 + 0,055\cdot T/K$	± 5	-396	-55
Pt ₂ Nd	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -416 + 0,072\cdot T/K$	± 3	-416	-72
Pt ₂ Sm	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -399 + 0,056\cdot T/K$	± 3	-399	-56
Pt ₂ Eu	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -296 + 0,053\cdot T/K$	± 7	-296	-53
Pt ₂ Gd	$\Delta G_f(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -412 + 0,060\cdot T/K$	± 3	-412	-60

Gültigkeitsbereich: 1373 K - 1673 K

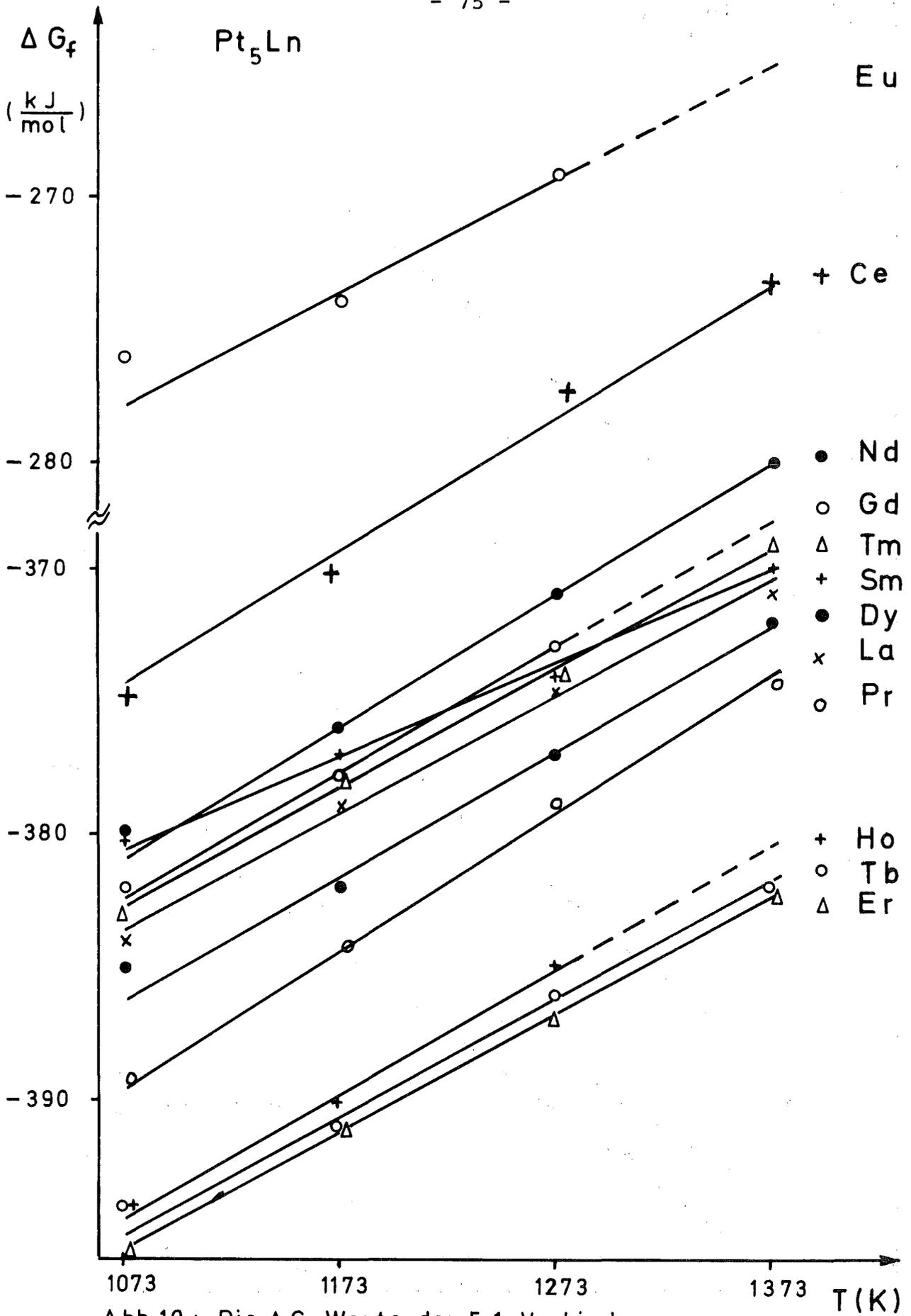


Abb.19: Die ΔG_f -Werte der 5:1-Verbindungen

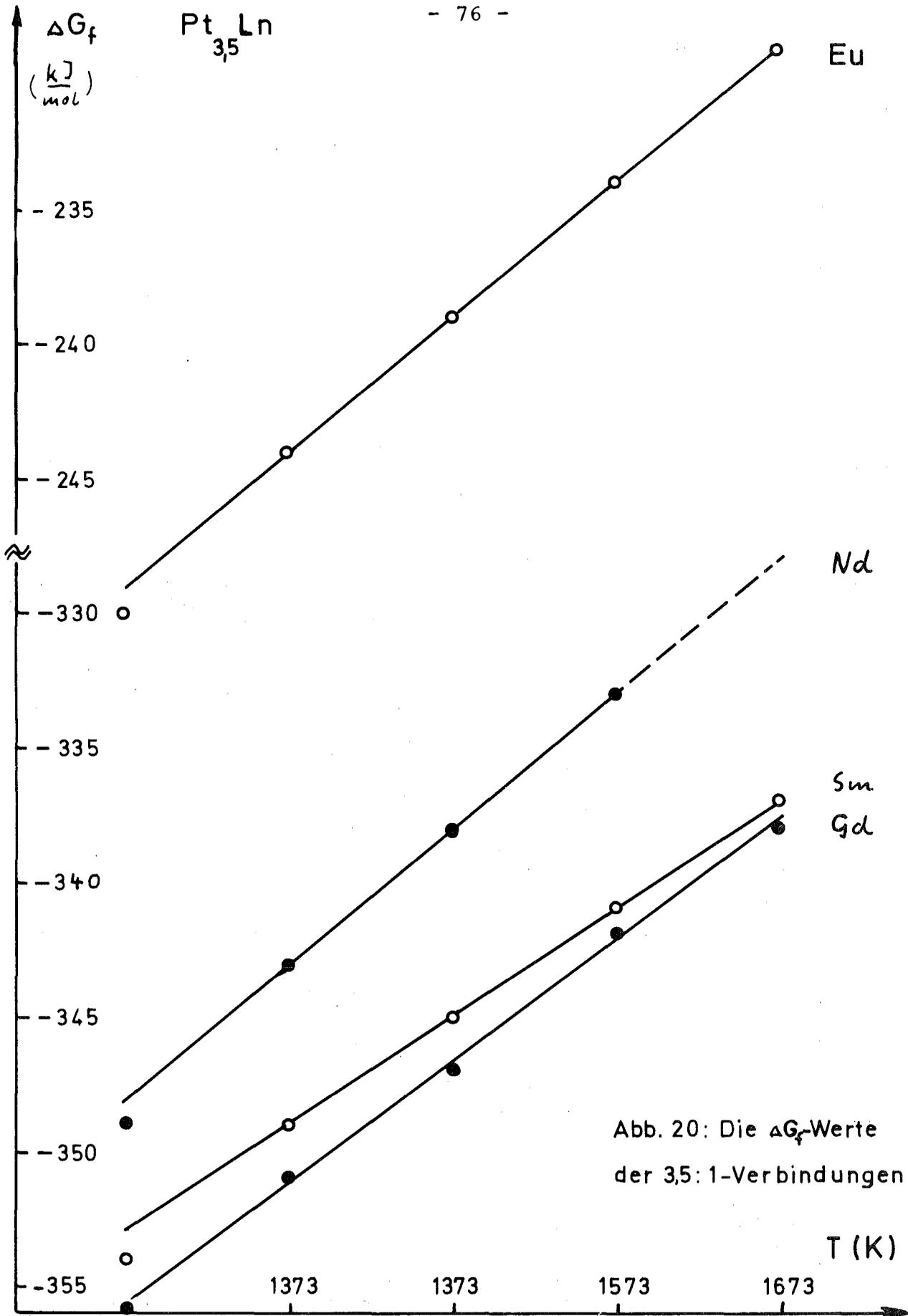


Abb. 20: Die ΔG_f -Werte der 3,5:1-Verbindungen

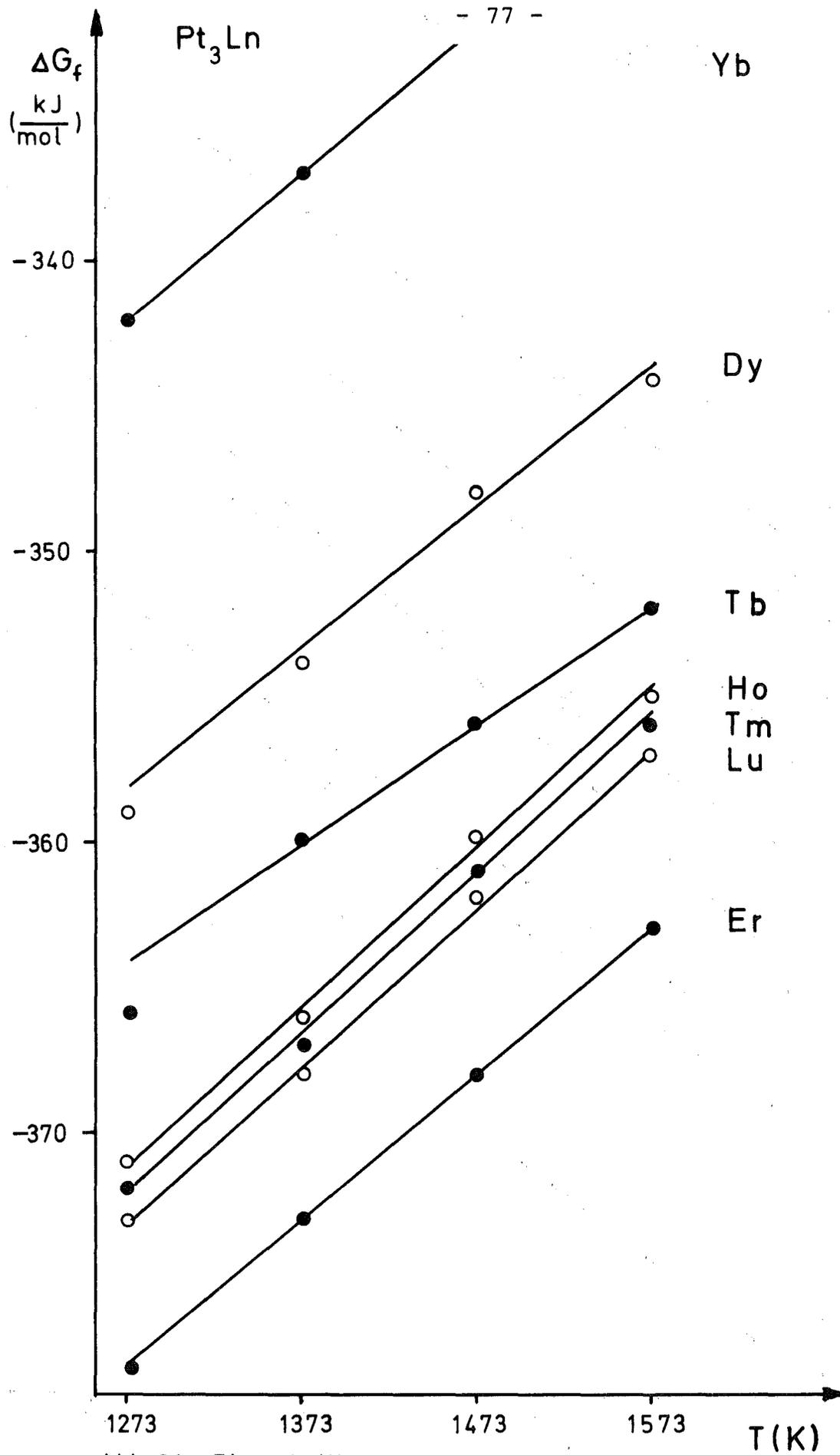


Abb. 21: Die ΔG_f -Werte der 3:1-Verbindungen

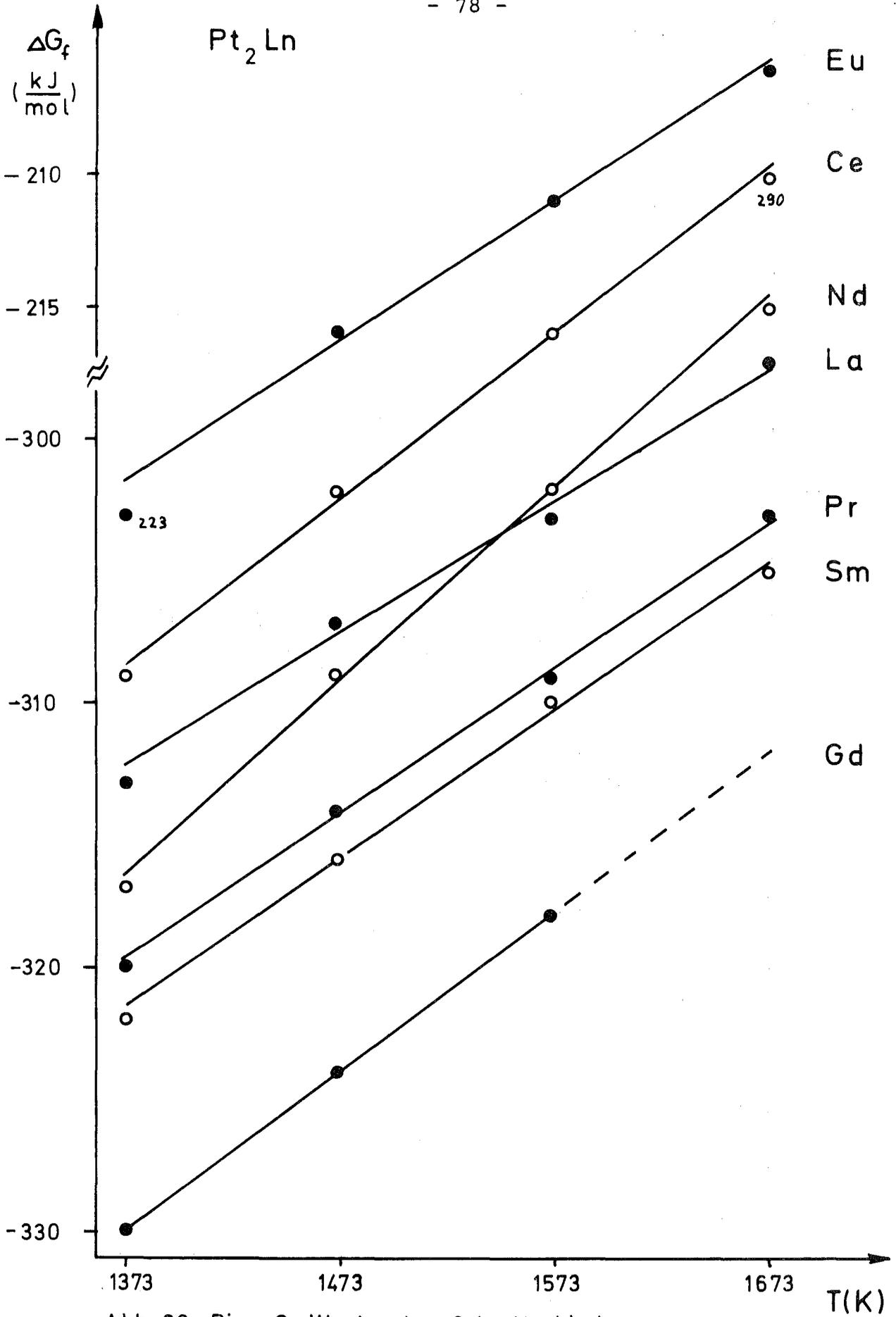


Abb. 22: Die ΔG_f -Werte der 2:1 - Verbindungen

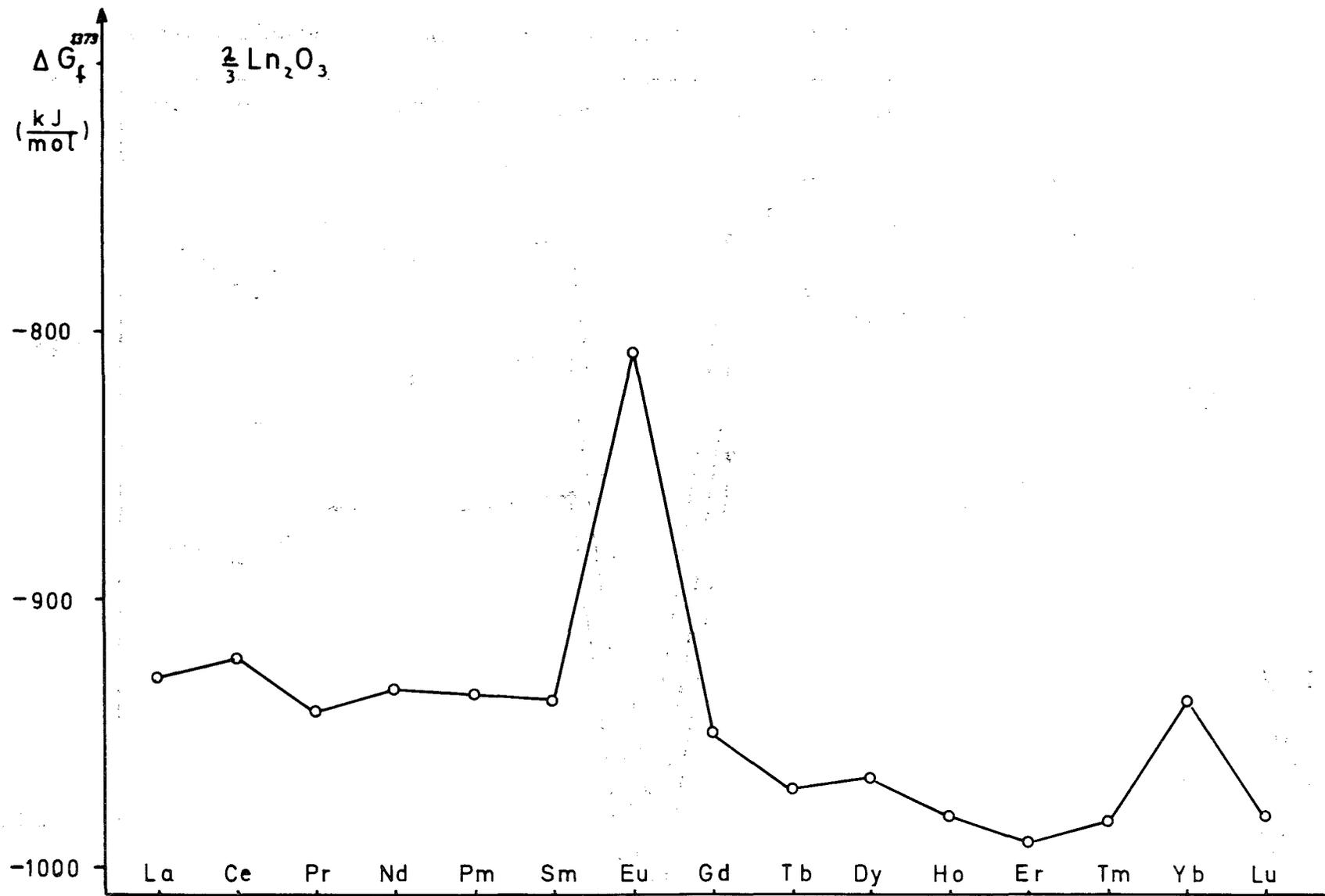


Abb. 23: Die ΔG_f -Werte der Oxide bezogen auf 1 Mol O_2 ($\frac{2}{3}\text{Ln}_2\text{O}_3$) bei 1373 K .

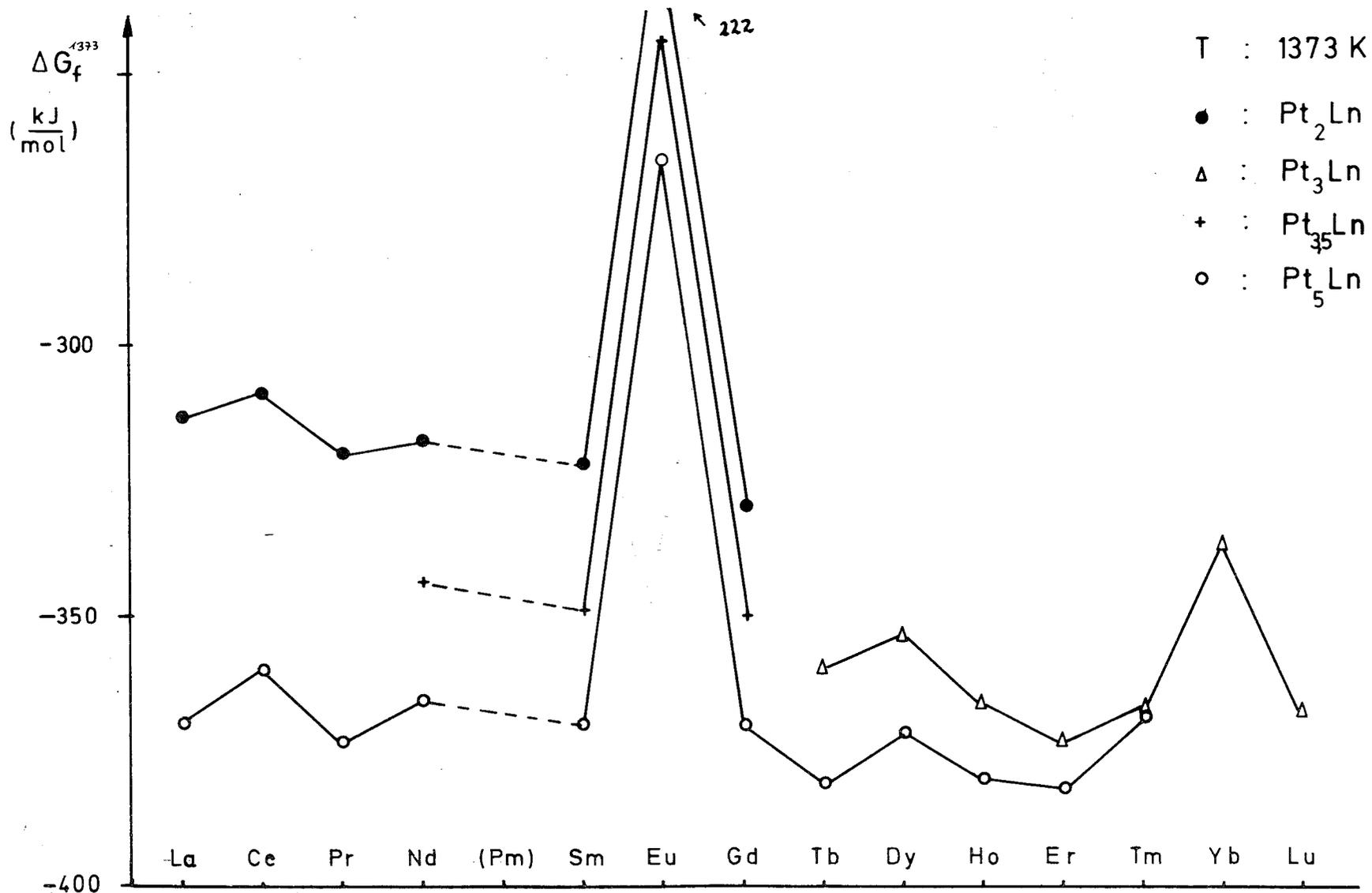


Abb.24: Vergleich der ΔG_f -Werte aller untersuchten Pt-Ln Verbindungen bei 1373 K.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Eignung der Meßmethode:

Von der thermodynamischen Seite her ist es gestattet, von dem Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei der gekoppelten Reduktion auf die freie Bildungsenthalpie der entstehenden intermetallischen Verbindungen zu schließen. Es muß aber gezeigt werden, daß der H_2O -Partialdruck im Reaktionsrohr auch dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht und nicht durch kinetische Hemmungen der Festkörper-Gas- und Festkörper-Festkörperreaktion verfälscht wird. Dieser Effekt konnte jedoch durch Messungen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen ausgeschlossen werden. Lediglich die Meßpunkte bei den niedrigsten Reaktions-temperaturen liegen deutlich außerhalb der Fehlergrenzen und sind durch kinetische Hemmungen verfälscht.

Eichung der Meßzelle:

Es war von vornherein nicht ohne weiteres sicher, ob mit der galvanischen Gas-Festkörperkette H_2O -Partialdrücke in Wasserstoff bis herab zu einigen Pa noch ausreichend genau bestimmt werden können. Eichmessungen ergaben jedoch, daß mit der Meßzelle mit Fe/FeO an der Vergleichselektrode H_2O -Partialdrücke bis herab zu 3 Pa ausreichend genau erfaßt werden können. Die Meßzelle mit vorgegebenem H_2/H_2O -Gemisch an der Vergleichselektrode, die nach dem Nullabgleichverfahren arbeitet, zeigt auch noch $P(O_2)$ -Werte bis 0,3 Pa ausreichend genau an. (Ein Fehler von 5 mV entspricht nur einem Fehler von 1,8 kJ beim ΔG_f -Wert der intermetallischen Verbindung.)

Verlauf der EMK während der Reaktion:

Die Versuche zeigen, daß der Verlauf der gekoppelten Reduktion über mehrere Schritte hinweg mit Hilfe der gemessenen EMK verfolgt werden kann. Als bei einigen Lanthaniden unerwartete Reaktionsstufen angezeigt wurden, führte dies zur Entdeckung bisher noch unbekannter Verbindungen (Pt_7Nd_2 , Pt_7Sm_2 , Pt_7Eu_2 und Pt_7Gd_2). Da aus dem Verlauf der EMK auch auf Löslichkeiten

der Phasen ineinander geschlossen werden kann, eignet sich diese Meßmethode auch Herstellung von Phasendiagrammen im Temperaturbereich oberhalb von 1200 K.

Stabilität der untersuchten intermetallischen Verbindungen:
Die freien Bildungsenthalpien der untersuchten Verbindungen überraschen durch ihre Höhe (dem Betrag nach). Bis vor wenigen Jahren war für ähnliche intermetallische Verbindungen nur etwa halb so hohe Werte angegeben worden (9,10,11,12,13,14). Nach den Überlegungen in 2.2 und 2.4 müssen aber so hohe freie Bildungsenthalpien vorliegen, wie sie in dieser Arbeit gefunden wurden. Der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck wäre sonst um Größenordnungen kleiner, und die Reaktionszeiten unter den genannten Bedingungen entsprechend größer. Die für die erhaltenen Daten angegebenen Fehlergrenzen könnten in den meisten Fällen etwa auf die Hälfte gesenkt werden, wenn die ΔG_f -Werte der eingesetzten Oxide genauer bekannt wären.

Verlauf der freien Bildungsenthalpien in der Reihe der Lanthaniden:
Es entspricht den Erwartungen aufgrund von präparativen Erfahrungen, daß die Bildungsenthalpien der Pt_2Ln - und Pt_3Ln -Verbindungen deutlich geringer (Betrag) sind, als die der Pt_5Ln -Verbindungen. Überraschend ist, daß diese Differenz vom Lanthan zum Thulium hin abnimmt. Beim Ytterbium und Lutetium ist die Pt_3Ln -Verbindung sogar stabiler als die (hypothetische) Pt_5Ln -Verbindung (vgl. Abb. 18 und 24). Diese Abnahme der Stabilität der Pt_5Ln -Verbindungen und Zunahme der Stabilität bei den Pt_3Ln -Verbindungen hängt wohl hauptsächlich mit dem abnehmenden Ionenradius bei den Lanthaniden zusammen. Das würde bedeuten, daß die Pt_3Ln -Struktur (Tb bis Tm: Cu_3Au -Typ) durch die abnehmende Größe des Lanthanidenatoms begünstigt wird bzw. daß die Struktur der Pt_5Ln -Verbindungen (Tb bis Tm: Pt_5Tb -Typ, orthorhombisch; vgl. auch Bronger (1)) durch die Abnahme etwas benachteiligt wird. Das Erste ist leicht einzusehen: Im Pt_3Ln -Gitter (Cu_3Au -Typ) nimmt das Lanthanidenatom die Eckplätze des kubisch-flächenzentrierten Gitters ein. Da es aber größer ist als die Platinatome (Atomradien: Pt: 0,139 nm, Tb: 0,181 nm,

$r_m: 0,176 \text{ nm}$) ist die Raumerfüllung im Gitter nicht sehr gut. Eine Abnahme des Lanthanidenradius verbessert die Raumerfüllung. Die Struktur der orthorhombischen Pt_5Ln -Phasen von Pt_5Tb -Typ sind bisher nicht genau bekannt (2), doch ist offensichtlich hier keine stabilisierende Wirkung der Lanthanidenkontraktion vorhanden.

Bei Betrachtung der Abbildung 23 und 24 fällt ferner auf, daß in der Reihe der Lanthaniden der Verlauf der Bildungsenthalpien bei den intermetallischen Verbindungen dem bei den Lanthanidenoxiden sehr ähnlich ist. Bei beiden scheint der abnehmende Metall- bzw. Ionenradius einen starken Einfluß zu haben. Dennoch ist erstaunlich, daß der Verlauf so ähnlich ist, obwohl Bindung und Struktur im Oxid gänzlich verschieden sind von der im Metall. Das anomale Verhalten der ΔG -Werte für Pt_xEu und Pt_xYb ist damit zu erklären, daß die nominelle Wertigkeit dieser Elemente in den untersuchten Phasen verschieden ist von derjenigen der anderen Ln-Elemente, vermutlich liegen Eu als Eu(II) und Yb als Yb(II) vor. Dies geht z. B. auch aus Verdampfungsuntersuchungen an den Pt-Eu(Yb)-Phasen hervor (15), in denen die Verdampfung der Eu(Yb)-Metalle aus den Pt_xLn -Phasen derjenigen von Erdalkalien an $Pt_xCa(Sr,Ba)$ -Phasen entspricht.

Als Ergebnis dieser Arbeit ist auch zu bemerken, daß die Lanthaniden nicht nur die stabilsten Oxide aller Elemente bilden (zusammen mit Beryllium, Calcium und Thorium), sondern auch die stabilsten intermetallischen Verbindungen (außer Pt_5U), die bisher bekannt sind.

6. ZUSAMMENFASSUNG

=====

1. Die thermodynamischen Zusammenhänge bei der gekoppelten Reduktion von Platin-Metalloxidgemischen mit Wasserstoff werden beschrieben.
2. Es wird eine Möglichkeit aufgezeigt, die thermodynamischen Größen der dabei entstehenden intermetallischen Verbindungen für den Temperaturbereich von 1073 K bis 1773 K über die Messung des Gleichgewichtswasserdampfpartialdrucks zu bestimmen.
3. Aufbau und Funktion einer galvanischen Gas-Festkörpermeßkette, mit der sehr geringe Wasserdampfpartialdrücke in strömendem Wasserstoff gemessen werden können, wird beschrieben.
4. Eine neue galvanische Gas-Festkörpermeßkette wurde entwickelt, die nach dem Nullabgleichverfahren betrieben werden kann. Damit wird der Meßbereich für die Bestimmung des Wasserdampfpartialdruckes in Wasserstoff zu kleinen Werten hin erweitert, und zwar von 3 Pa auf 0,3 Pa. Das entspricht bei Meßtemperatur (1073 K) einem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von $1,1 \cdot 10^{-22}$ Pa bzw. $8 \cdot 10^{-25}$ Pa.
5. Eine Versuchsanordnung wurde entwickelt und getestet, die es gestattet, den Verlauf des Gleichgewichtswasserdampfpartialdrucks bei gekoppelten Reduktionen kontinuierlich zu verfolgen.
6. Unter Verwendung dieser Versuchsanordnung wird der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck bei den gekoppelten Reduktionen zwischen Lanthanidenoxid und Platin bei Temperaturen zwischen 1073 K und 1673 K bestimmt.

7. Aus diesen Werten werden die freien Bildungsenthalpien und ihre Temperaturabhängigkeit von insgesamt 30 Platin-Lanthanidenverbindungen errechnet. Mit diesen Werten ist eindeutig zu erklären, warum z. B. keine Pt_5Ln -Phasen für $Ln=Yb$ und Lu existieren. Die Werte für $Ln=Eu, Yb$ lassen vermuten, daß diese Elemente in den untersuchten Phasen eine andere nominelle Wertigkeit aufweisen als der Rest der Ln -Elemente.

8. Der aus den EMK-Messungen abgeleitete Verlauf der gekoppelten Reduktion in den Systemen $Pt-Nd, Sm, Eu, Gd$ ist nur unter Annahme einer bisher nicht beschriebenen Pt_7Ln_2 -Phase zu erklären, die mit Röntgenbeugungsaufnahmen nachgewiesen wurde.

9. Es stellt sich heraus, daß die $Ln-Pt$ -Phasen die stabilsten intermetallischen Verbindungen (außer Pt_5U) sind, die bisher bekannt sind. Die Abhängigkeit der Stabilität von Atomradius und Gitterstruktur wird diskutiert.

7. LITERATURANGABEN

=====

- 1) W. Bronger, W. Klemm Z. Anorg. allg. Chemie 319,
58 (1962)
- 2) B. Erdmann Dissertation B.Erdmann,
Universität Karlsruhe (1971),
KFK-Bericht 1444
- 3) N. Schmidt Dissertation N. Schmidt,
Universität Karlsruhe (1974),
KFK-Bericht 1987
- 4) G. Kemmler Diplomarbeit G. Kemmler,
Universität Karlsruhe, 1973
- 5) C.Wagner Advances in Elektrochemistry
Vol. 4, Interscience N.Y., 1965
- 6) S. Möbius Diplomarbeit S. Möbius,
Universität Stuttgart, 1976
- 7) B. Bedford, E. Catalano J. Solid State Chemistry,
3, 112 (1971)
- 8) Gmelin Handbuch der Anorg.
Chemie, 8. Auflage, Seltenerd-
elemente, Teil C1 (1974)
- 9) H. Holleck, H. Kleykamp J. Nucl. Mat. 35, 158 f. (1970)
- 10) W.H. Skelton, N.J. Magnani, Metallurgical Transactions,
J.F. Smith Vol. 2, 473, Feb. 1971
- 11) R.P. Elliot "Constitution of Binary Alloys"
(Sec. Suppl.), McGraw-Hill,
N.Y. 1965
- 12) F. A. Shunk "Constitution of Binary Alloys"
(Sec. Suppl.), McGraw-Hill,
N.Y. 1969

- 13) J. Barin, O. Knacke "Thermochemical properties of inorganic substances"
Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- 14) W.H. Skelton, J.N. Magnani, Metallurgical Transactions
J.F. Smith Vol. 1, 1833, Juli 1970
- 15) M. Mangelmann Dissertation M. Mangelmann,
Universität Karlsruhe, 1974
KFK-Bericht 2107

8. LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

=====

- Ln - Lanthanid
- μ_{O_2} - Chem. Potential des Sauerstoffs
- P_{O_2} - Sauerstoffpartialdruck
- E - Elektromotorische Kraft (EMK)
- n - Zahl der Mole
- z - Zahl der Mole Elektronen
- F - Faradaykonstante
- R - Allgemeine Gaskonstante
- t_{ion} - Ionenüberföhrungszahl
- a_i - Aktivität der Komponente i
- ΔG_r^T - Freie Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T und Normaldruck
- T - Absolute Temperatur (K)
- T_r - Absolute Temperatur des Reaktionsraumes
- T_m - Absolute Temperatur der Meßzelle
- ΔG_{fi}^{Tr} - Freie Bildungsenthalpie der Komponente i bei Reaktionstemperatur und Normaldruck (f = formation)
- ΔH_f - Bildungsenthalpie
- ΔS_f - Bildungsentropie
- $\Delta G_f(T)$ - Funktion der freien Bildungsenthalpie von der Temperatur T. Der Temperatur-Gültigkeitsbereich der thermodynamischen Daten ist jeweils angegeben.
- P_i - Partialdruck der Komponente i, angegeben in Pa
($1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 10^{-5} \text{ bar} \sim 0,987 \text{ atm}$)