

KfK 2634  
Mai 1978

# **Thermodynamische Untersuchungen an Actiniden- Edelmetall-Intermetallphasen**

S. Möbius  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

---

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK - 2634

Thermodynamische Untersuchungen  
an Actiniden-Edelmetall-Intermetallphasen<sup>+</sup>)

S. Möbius

Kernforschungszentrum Karlsruhe G.m.b.H, Karlsruhe

<sup>+</sup>) von der Fakultät für Chemie der Universität  
Karlsruhe genehmigte Dissertation



## Zusammenfassung

Die "gekoppelte Reduktion" von Oxiden mit extrem reinem Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen wird thermodynamisch diskutiert und eine Methode zur kontinuierlichen Messung der jeweiligen Sauerstoffpartialdrücke über galvanische Festkörperketten beschrieben. Unter Benutzung einer verfeinerten Versuchsanordnung wird es erstmals ermöglicht, derartige Messungen mit geringen Substanzmengen (von bis zu 10 mg) im Handschuhkasten durchzuführen.

Die thermodynamischen Werte und Funktionen der Systeme Edelmetall (Pt, Pd, Rh, Ir)-Scandium, -Thorium und -Americium wurden mit dieser Anordnung erstmals ermittelt.

Weiterhin wurden detaillierte röntgenographische Untersuchungen über Phasenzusammensetzungen, Temperaturverhalten und radiologische Strukturveränderungen am Pt-reichen Ende des Systems Am-Pt ( $Pt_5Am$ ,  $Pt_2Am$ ) durchgeführt.

Es werden Theorien erläutert, die Voraussagen für Struktur und Eigenschaften von Metallen und Legierungsphasen erlauben. Ein abschließender Vergleich von Actiniden-Edelmetall-Reaktionen mit den theoretischen Voraussagen der Engel-Brewer-Theorie zeigt größtenteils gute Übereinstimmung.

## Thermodynamical Investigations on Actinide-Noble Metal-Alloy-Phases

### Abstract

The thermodynamics of the "Coupled Reduction" of oxides with highly purified hydrogen in the presence of noble metals is discussed. By using high-temperature galvanic cells with solid electrolytes ( $ZrO_2 + CaO$ ) the oxygen partial pressure of the reaction could be measured continuously.

A refined experimental arrangement enables measurements with small amounts of high active actinide alloys up to 10 mg in a glove box.

Thermodynamic values and functions for the systems noble metal (Pt, Pd, Rh, Ir)-scandium, -thorium and -americium have been measured for the first time. Phase compositions, thermal behaviour and structural changes caused by radioactive decay in  $Pt_5Am$ ,  $Pt_2Am$  are established by using X-ray diffraction techniques.

A survey is given on theories that permit predictions on structure and properties of metals and alloy phases. A final comparison of actinide-noble metal-reactions with the predictions of the Engel-Brewer-theory shows in most cases good conformity.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1. Die Herstellung von Intermetallphasen durch gekoppelte Reduktion	1
1.2. Aufgabenstellung	3
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1. Bildung und Stabilität der intermetallischen Legierungsphasen	4
2.1.1. Engel-Brewer-Theorie	5
2.1.1.1. Allgemeine Aussagen	5
2.1.1.2. Spezifische Aussagen für Actiniden-Edelmetall-Systeme	10
2.1.2. "Cellular"-Modell	14
2.2. Möglichkeiten der elektrochemischen Untersuchungen zur Legierungsbildung	18
2.2.1. Thermodynamische Grundlagen	18
2.2.2. Elektrochemische Grundlagen	20
2.2.3. Der Festelektrolyt	22
2.2.4. Thermodynamische Berechnungen für Ein- und Zweiphasengebiete	23
3. EXPERIMENTELLER TEIL	28
3.1. Versuchsaufbau	28
3.1.1. Wasserstoffreinigung	29
3.1.2. Reaktionszelle	30
3.1.3. Meßzelle	32
3.1.4. Verfeinerung des Anwendungsbereichs	34
3.1.5. Eichung	38
4. ERGEBNISSE	41
4.1. Thermodynamische Untersuchungen	41

	Seite
4.1.1. Die Systeme Edelmetall-Scandium	41
4.1.1.1. Das System Platin-Scandium	42
4.1.1.2. Die Systeme Palladium-, Rhodium- und Iridium-Scandium	49
4.1.2. Die Systeme Edelmetall-Thorium	50
4.1.2.1. Das System Platin-Thorium	51
4.1.2.2. Die Systeme Palladium (Rhodium, Iridium)-Thorium	55
4.1.3. Die Systeme Edelmetall-Americium	56
4.1.3.1. Das System Platin-Americium	57
4.1.3.2. Die Systeme Palladium-, Rhodium- und Iridium-Americium	61
5. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN	64
5.1. Bestimmung von Phasengrenzen	64
5.2. Thermische Ausdehnungskoeffizienten für $Pt_3Sc$ und $Pt_5Th$	67
5.3. Eigenstrahlungseffekte in den $^{241}Am$ -Phasen	68
5.3.1. Grundlagen	68
5.3.2. Experimentelle Ergebnisse für $Pt_2Am$ und $Pt_5Am$	70
6. DISKUSSION	73
7. ZUSAMMENFASSUNG	77
8. LITERATUR	79
9. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	87

## 1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

### 1.1. Die Herstellung von Intermetallphasen durch gekoppelte Reduktion

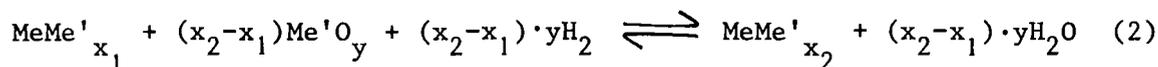
Die direkte Darstellung von intermetallischen Legierungsphasen aus den Elementen ist in der Actiniden- und Lanthanidenreihe präparativ häufig sehr aufwendig bzw. nur begrenzt einsetzbar. Die Schwierigkeiten liegen u.a. in der Reindarstellung der unedlen Komponenten, in deren großer Reaktionsfähigkeit (pyrophorer Charakter) und im relativ hohen Dampfdruck vieler Metalle (z.B. Americium). In Verbindung mit der Radioaktivität der Actinidenelemente werden daher kostspielige und komplizierte Versuchsapparaturen erforderlich (1-3). Da die unedlen Metallatome zudem häufig nur statistisch in das Edelmetallgitter eingebaut werden (4,5), können geordnete Phasen erst durch langes Tempern bei mittleren Temperaturen erhalten werden.

Auch die Reaktionen der Edelmetalle mit Carbiden, Nitriden, Sulfiden und Boriden erwiesen sich als ungeeignet (6-13). Neben der Schwierigkeit der sauerstofffreien Darstellung von Carbiden und Nitriden besonders der Transuranelemente führen die Reaktionen oft zu störenden Nebenprodukten (z.B.  $U_2MeC_2$  bei  $Me = Pt, Rh, Ir, Os, Ru$ ).

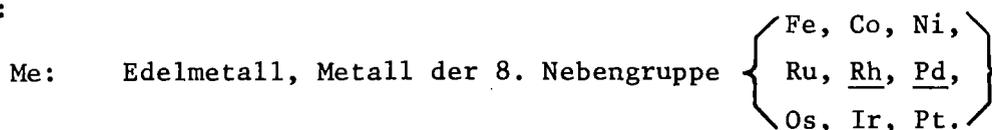
Bewährt hat sich dagegen die Reaktion der Edelmetalle mit den Oxiden der unedleren Komponente unter Wasserstoff nach folgender Gleichung:



oder allgemein:



wobei:



Me': unedles Metall.

Die Reduktion des Metalloxids mit Wasserstoff wird danach durch die gleichzeitige Legierungsbildung mit dem Edelmetall erleichtert. Über eine solche "gekoppelte Reduktion" wurden von Erdmann, Kemmler und Keller (14,15) bzw. Bronger und Klemm (16,17) eine Anzahl von edelmetallreichen Legierungsphasen präparativ dargestellt.

Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Intermetallverbindungen der Aktinidenelemente zeigt Tabelle 1 (18-40).

Tabelle 1: Zusammenstellung der Actiniden-Edelmetall (Pt, Pd, Rh und Ir)-Verbindungen

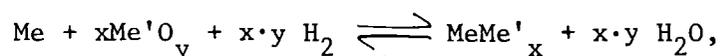
	Pt	Pd	Rh	Ir
Ac				
Th	Pt <sub>3</sub> Th <sub>7</sub> Pt <sub>3</sub> Th PtTh Pt <sub>4</sub> Th Pt <sub>4</sub> Th <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub> Th <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Th <sub>3</sub> Pt <sub>7</sub> Th <sub>2</sub> <sup>+</sup> Pt <sub>2</sub> Th	PdTh <sub>2</sub> Pd <sub>4</sub> Th <sup>+</sup> PdTh Pd <sub>4</sub> Th <sub>3</sub> Pd <sub>5</sub> Th <sub>3</sub> Pd <sub>3</sub> Th	Rh <sub>3</sub> Th <sub>7</sub> Rh <sub>3</sub> Th <sup>+</sup> RhTh Rh <sub>5</sub> Th Rh <sub>4</sub> Th <sub>3</sub> Rh <sub>5</sub> Th <sub>3</sub> $\alpha^-$ -Rh <sub>2</sub> Th $\beta^-$ -Rh <sub>2</sub> Th	Ir <sub>3</sub> Th <sub>7</sub> IrTh Ir <sub>2</sub> Th Ir <sub>3</sub> Th Ir <sub>5</sub> Th
Pa	Pt <sub>3</sub> Pa <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Pa <sup>+</sup>		Rh <sub>3</sub> Pa <sup>+</sup>	Ir <sub>3</sub> Pa <sup>+</sup>
U	PtU Pt <sub>2</sub> U Pt <sub>3</sub> U <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> U <sup>+</sup>	PdU Pd <sub>11</sub> U <sub>2</sub> Pd <sub>6</sub> U <sub>5</sub> Pd <sub>17</sub> U <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> U Pd <sub>4</sub> U <sup>+</sup> Pd <sub>5</sub> U <sup>+</sup>	Rh <sub>3</sub> U <sub>4</sub> Rh <sub>4</sub> U <sub>3</sub> Rh <sub>5</sub> U <sub>3</sub> Rh <sub>3</sub> U <sup>+</sup>	IrU <sub>3</sub> Ir <sub>2</sub> U <sub>3</sub> IrU Ir <sub>2</sub> U Ir <sub>3</sub> U <sup>+</sup>
Np	Pt <sub>3</sub> Np <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Np <sup>+</sup>	Pd <sub>3</sub> Np <sup>+</sup>	Rh <sub>3</sub> Np <sup>+</sup>	Ir <sub>2</sub> Np <sup>+</sup>
Pu	Pt <sub>3</sub> Pu <sub>5</sub> PtPu Pt <sub>2</sub> Pu <sup>+</sup> Pt <sub>3</sub> Pu <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Pu <sup>+</sup>	Pd <sub>4</sub> Pu <sub>5</sub> PdPu Pd <sub>4</sub> Pu <sub>3</sub> Pd <sub>3</sub> Pu <sup>+</sup>	RhPu <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> Pu <sup>+</sup> Rh <sub>3</sub> Pu <sub>5</sub> Rh <sub>3</sub> Pu <sup>+</sup> Rh <sub>4</sub> Pu <sub>5</sub> RhPu Rh <sub>4</sub> Pu <sub>3</sub>	Ir <sub>3</sub> Pu <sub>5</sub> Ir <sub>4</sub> Pu <sub>5</sub> Ir <sub>2</sub> Pu <sup>+</sup>
Am	Pt <sub>2</sub> Am <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Am <sup>+</sup>	Pd <sub>3</sub> Am <sup>+</sup>	Rh <sub>3</sub> Am <sup>+</sup> Rh <sub>2</sub> Am <sup>+</sup>	Ir <sub>2</sub> Am <sup>+</sup>
Cm	Pt <sub>2</sub> Cm <sup>+</sup> Pt <sub>5</sub> Cm <sup>+</sup>	Pd <sub>3</sub> Cm <sup>+</sup>	Rh <sub>3</sub> Cm <sup>+</sup>	Ir <sub>2</sub> Cm <sup>+</sup>

+) erstmals dargestellt durch gekoppelte Reduktion (14,15)

Die Bestimmung thermodynamischer Daten dieser Intermetallphasen nach der klassischen Lösungskalorimetrie ist wegen der Unlöslichkeit der Edelmetalle nicht möglich. Die Bestimmung des Sauerstoffpotentials der Reaktion (1) erlaubt jedoch eine Ermittlung der thermodynamischen Werte dieser Reaktion und damit auch der gebildeten Phase  $\text{MeMe}'_x$  (falls die Daten für die anderen Reaktionspartner bekannt sind). Da die Sauerstoffpartialdrücke jedoch sehr klein sind ( $p_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  Pascal), ist eine aufwendige Apparatur notwendig. Beim schrittweisen Abpumpen, Ausfrieren und Messen könnte zwar mit höheren Sauerstoffpartialdrücken gearbeitet werden, hätte jedoch den Nachteil einer diskontinuierlichen

### 1.2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, eine Versuchsapparatur zu entwickeln, die es gestattet, über eine kontinuierliche Messung des Sauerstoffpartialdrucks thermodynamische Größen von Legierungsphasen zu erhalten, die über die gekoppelte Reduktion



zugänglich sind. Diese Apparatur sollte an dem System Scandium-Edelmetall bzw. Thorium-Edelmetall getestet werden.

Die hierbei erhaltenen Erkenntnisse sollten dann benutzt werden, um die Versuchsapparatur so zu verkleinern, daß sich entsprechende Daten auch für die hochradioaktiven Transurane ermitteln lassen. In der vorliegenden Arbeit sollten dazu die Systeme Americium ( $^{241}\text{Am}$ )-Edelmetall bearbeitet werden.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Bildung und Stabilität der intermetallischen Legierungsphasen

Obwohl sämtliche Metalleigenschaften von der Schrödinger-Gleichung ableitbar sein sollten, wird dies in voraussehbarer Zeit wegen der Vielzahl von Atomen und Elektronen in Kristallen alleine nicht möglich sein. Es ist daher weiterhin nötig, auf vereinfachte Hilfsmodelle für die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Metalle zurückzugreifen. So werden Elektronentheorie und Bändermodell als halbempirische Modelle benützt um elektrische Eigenschaften von Metallen zu erklären (41). Zur Voraussage über Struktur und Stabilität von metallischen Systemen aus mehreren Komponenten sind sie jedoch ungeeignet. Hume-Rothery (42) machte folgende Faktoren für das Bindungsverhalten verantwortlich:

Elektronenkonzentration  
Elektronegativität  
Oktettregel  
geometrische Packungsprinzipien.

Unter verschiedener Wichtung der einzelnen Faktoren konnten für verschiedene Legierungsklassen Regeln zur Erklärung und Voraussagen von Eigenschaften aufgestellt werden (Pauling, Lave, Hume-Rothery).

Besondere Aufmerksamkeit galt in letzter Zeit den außergewöhnlich stabilen Legierungsphasen mit den Edelmetallen. Werden unedle Metalle mit den Elementen der 8. Nebengruppe legiert, so resultieren daraus Verbindungen außergewöhnlicher Stabilität, wie sie sonst nur bei salzartigen Verbindungen bekannt sind. Schätzungen von Wengert und Spanoudis (43), Untersuchungen von Holleck und Kleykamp (13) sowie neuere Arbeiten von Keller et al. (14,15,44) ergaben Bildungsenthalpien, die teilweise  $-400 \text{ kJ/mol}$  unterschreiten. So ist es beispielsweise möglich,  $\text{ZrC}$ , das stabilste bekannte Carbide, mit Platin, Iridium oder Osmium unter Legierungsbildung zu zersetzen (10). Von Ficalone wird in (45) von einer Explosion berichtet, die bei der Reaktion größerer Mengen Hafnium und Platin zum stabilen  $\text{Pt}_3\text{Hf}$  ( $\Delta_{\text{B}} \bar{H}_{\text{Pt}_3\text{Hf}} = -565 \text{ kJ/mol}$  (45)) auftrat. Die Ursache dieser außergewöhnlichen Stabilität muß in der elektronischen Struktur der Metalle gesucht werden. Durch eine Erweiterung des Valence-Bond-Modells und der Vorstellungen von Hume-Rothery (42) über das Bindungsverhalten in Metallen ist es Engel und Brewer (10,46-55) gelungen, Struktur und Stabilität von Metallen und einer

großen Anzahl von Legierungsphasen qualitativ und bedingt auch quantitativ zu erklären. Von einem neueren Versuch, das Legierungsverhalten über ein Kristallzellen-Modell zu beschreiben, wurde kürzlich von Miedema et al. berichtet (56,57).

### 2.1.1. Engel-Brewer-Theorie

#### 2.1.1.1. Allgemeine Aussagen

Die große Vielfalt der Strukturen, Eigenschaften und Zusammensetzung von Stoffen ist die Folge unterschiedlicher Wechselwirkung zwischen Atomkernen und Hüllelektronen.

Im Valence-Bond-Modell (Heitler, London, Slater, Pauling) wird die Individualität der beiden Atome und ihrer Orbitale im Molekül beibehalten. Es postuliert sowohl für die bindenden als auch nichtbindenden Elektronen lokalisierte, paarweise besetzte Orbitale. Diese Näherung, von Engel (46-48) modifiziert, ist der zur Zeit geläufigste Weg, Struktur und chemisches Verhalten von Metallen und Legierungsphasen zu interpretieren.

Die vereinfachte Anwendung der Valence-Bond-Methode soll an einigen Beispielen kurz erläutert werden:

Schwefelatome mit der Elektronenkonfiguration  $s^2 p^4$  in der Valenzschale stabilisieren sich durch Bildung von Ringen oder kettenförmigen Molekülen. Die Elektronen der beiden halbgefüllten p-Orbitale (Pauli-Prinzip!) treten in Wechselwirkung mit beiden Kernen und bilden dabei zwei gemeinsame Elektronenpaare aus.

Phosphor ( $s^2 p^3$ ) mit drei halbgefüllten p-Orbitalen benötigt zur Stabilisierung drei Elektronenpaarbindungen pro Atom und bildet daher ein tetraedrisches  $P_4$ -Molekül im gasförmigen und weißen Phosphor bzw. eine gefaltete graphitähnliche Struktur im schwarzen Phosphor. Das gemeinsame Merkmal dieser beiden Beispiele ist die Verknüpfung der Molekülstruktur mit der Elektronenstruktur. Die Anzahl der Bindungen pro Atom ist durch die Anzahl der ungepaarten Elektronen pro Atom begrenzt.

Metalle haben im Gegensatz zu Nichtmetallen zu wenig Elektronen, um ihre s- und p-Orbitale durch Ausbildung von lokalisierten Elektronenpaaren voll ausnützen zu können. Natrium mit einem 3s Valenzelektron kann nur

eine Elektronpaarbindung eingehen, doch erstreckt sich diese über die 8 nächsten und weiter entferntere Nachbarn der innenzentrierten kubischen Struktur.

Magnesium im Grundzustand ( $3s^2$  in der Valenzschale) ist nicht in der Lage, ein Gitter auszubilden. Doch wird die Anregungsenergie von 264 kJ/g-Atom des Zustandes  $3s3p$  durch die Bindungsenergie von 410 kJ/g-Atom überkompensiert, so daß über die beiden resultierenden, sich über die 12 nächsten Nachbarn erstreckenden Bindungselektronen, eine hexagonale Struktur möglich ist.

Aluminium als Metall der dritten Hauptgruppe bildet im angeregten Elektronenzustand  $3s3p^2$  eine kubisch dichteste Kugelpackung. Bei der Untersuchung von Legierungsphasen zwischen Hauptgruppenmetallen, deren Bindung auf s- und p-Elektronen beschränkt ist, stellte Hume-Rothery fest, daß Verbindungen mit der gleichen durchschnittlichen Anzahl von Valenzelektronen pro Atom gleiche Kristallgitter besetzen (42):

<1,5	s,p-Elektronen/Atom:	kubisch innenzentriert	(I)
1,7-2,1	s,p-Elektronen/Atom:	hexagonal dichteste Kugelpackung	(II)
2,5-3	s,p-Elektronen/Atom:	kubisch flächenzentriert	(III)

Befriedigende Ergebnisse für die Übergangsmetalle mit s, p und d-Elektronen in der Valenzschale wurden erstmals durch Engel erzielt. Er machte die willkürlich erscheinende Annahme, daß d-Valenzelektronen zwar an der Bindung im Kristall teilnehmen und damit die thermodynamische Stabilität beeinflussen, der Kristallgittertyp jedoch allein durch den s, p-Anteil an der Bindung bestimmt wird:

Für Metalle der 2. und 3. langen Periode wurden u.a. folgende Strukturen gefunden (Tabelle 2, s.S. 7).

3. - 6. Nebengruppe:	Struktur	I
7., 8/ <sub>1</sub> . Nebengruppe:	Struktur	II
8/ <sub>2</sub> . -1. Nebengruppe:	Struktur	III

Um dieses Verhalten mit Hilfe des Postulates von Engel erklären zu können, ist es notwendig die Energieniveaus von Grund- und angeregten Zuständen zu studieren.

Für die meisten Übergangsmetalle besitzt der Grundzustand die Konfiguration  $d^{n-2}s^2$ , wobei n die Gesamtzahl der Valenzelektronen darstellt. Da hierbei jedoch die beiden Elektronen des vollbesetzten s-Orbitals für die Bindung

Tabelle 2: Kristallstruktur der Metalle

- I kubisch innenzentriert
- II hexagonal dichteste Kugelpackung
- III kubisch flächenzentriert
- IV andere Strukturen

H																	He																												
Li I	Be II	B IV											C IV	N	O	F	Ne																												
Na I	Mg II	Al III											Si IV	P	S	Cl	Ar																												
K I	Ca I III	Sc I II	Ti I II	V I	Cr I	Mn I III IV	Fe I III	Co III II	Ni III	Cu III	Zn II	Ga IV	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb I	Sr I II III	Y I II	Zr I II	Nb I	Mo I	Tc II	Ru II	Rh III	Pd III	Ag III	Cd II	In III	Sn IV	Sb	Te	I	Xe																												
Cs I	Ba I	La I III II	Hf I II	Ta I	W I	Re II	Os II	Ir III	Pt III	Au III	Hg	Tl I II	Pb III	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac III	<table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>Ce I III II</td> <td>Pr I II</td> <td>Nd I II</td> <td>Pm</td> <td>Sm I II</td> <td>Eu I</td> <td>Gd I II</td> <td>Tb I II</td> <td>Dy I II</td> <td>Ho I II</td> <td>Er I II</td> <td>Tm I II</td> <td>Yb I III</td> <td>Lu I II</td> </tr> <tr> <td>Th I III</td> <td>Pa I IV</td> <td>U I IV</td> <td>Np I IV</td> <td>Pu I III IV</td> <td>Am III II</td> <td>Cm III II</td> <td>Bk III II</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>Ne</td> <td>Lr</td> </tr> </table>															Ce I III II	Pr I II	Nd I II	Pm	Sm I II	Eu I	Gd I II	Tb I II	Dy I II	Ho I II	Er I II	Tm I II	Yb I III	Lu I II	Th I III	Pa I IV	U I IV	Np I IV	Pu I III IV	Am III II	Cm III II	Bk III II	Cf	Es	Fm	Md	Ne	Lr
Ce I III II	Pr I II	Nd I II	Pm	Sm I II	Eu I	Gd I II	Tb I II	Dy I II	Ho I II	Er I II	Tm I II	Yb I III	Lu I II																																
Th I III	Pa I IV	U I IV	Np I IV	Pu I III IV	Am III II	Cm III II	Bk III II	Cf	Es	Fm	Md	Ne	Lr																																

nicht verfügbar sind, liegen die angeregten Zustände  $d^{n-1}s$ ,  $d^{n-2}ps$  oder  $d^{n-3}p^2s$  wegen der größeren Anzahl an Valenzelektronen und der daraus resultierenden höheren Bindungsenergie im kondensierten Zustand energetisch günstiger.

Ein Vergleich der aus spektroskopischen Daten (58,59) gewonnenen Anregungsenergien mit der Bindungsenergie von s und p-Elektronen macht deutlich, daß für die Elemente bis zur 6. Nebengruppe die  $d^{n-1}s$ -Konfiguration im Kristall energetisch am tiefsten liegt und nach Engel

daher die kubisch innenzentrierte Struktur I in Übereinstimmung mit den Beobachtungen begünstigt ist. Elemente der 6. Nebengruppe haben in der Konfiguration  $d^5$  eine halbgefüllte d-Valenzschale. Jedes weitere zusätzliche Elektron würde eine Verminderung der Zahl der Bindungselektronen bewirken. Es ist daher einzusehen, daß ab der 7. Nebengruppe eine weitere Anregung zu  $d^{n-2}ps$  bzw.  $d^{n-3}p^2s$  wegen der zusätzlich verfügbaren Elektronen zur Bindungsbildung einen günstigeren Energiezustand im Kristall besitzt (Abb. 1) und daher Struktur II und III bevorzugt gebildet werden.

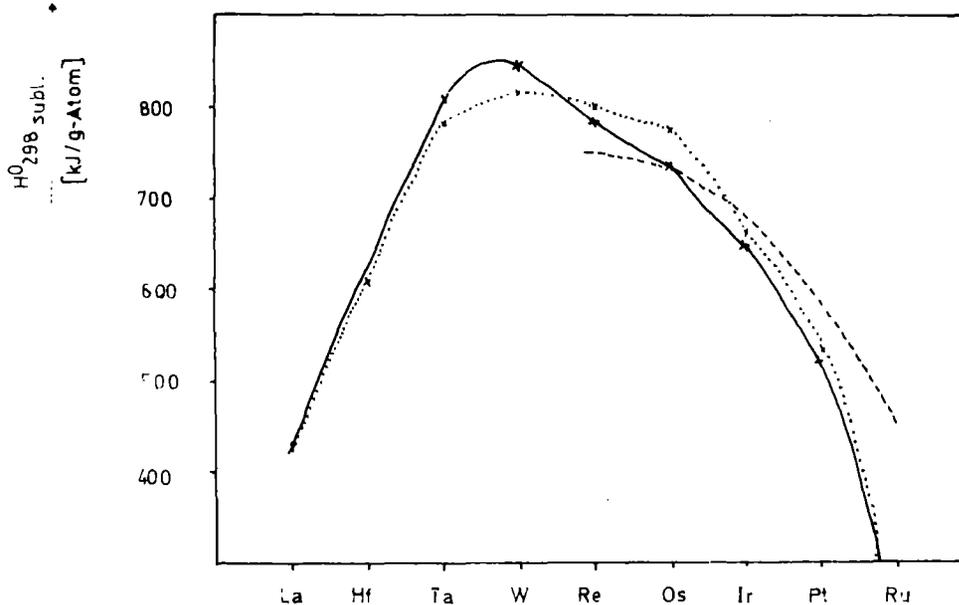


Abbildung 1: Sublimationsenergien der Nebengruppenelemente der 3. langen Periode für verschiedene Strukturen (nach (60))

- Struktur I
- ..... Struktur II
- Struktur III (erwartete Werte)

Verantwortlich für das abweichende Verhalten der erste langen Periode ist nach Brewer das schwächere Bindungsverhalten der 3d-Elektronen. Daher werden nicht alle Valenzelektronen zur Bindungsbildung eingesetzt, was bei den Eisenmetallen den starken Magnetismus verursacht. Bei den Lanthaniden und Actiniden wird eine weitere innere Schale aufgefüllt, die durch s-, p- und d-Elektronen weitgehend abgeschirmt ist und sich mit zunehmender Kernladung noch weiter zusammenzieht (Lanthaniden-, Actiniden-Kontraktion). Die f-Elektronen tragen daher weder zur Kristallstruktur noch wesentlich zur Stabilität der Bindung bei.

Von entscheidender Bedeutung für Struktur und Verhalten ist dagegen die Verteilung der Elektronen auf die einzelnen Valenzorbitale. Aus deren Bindungsenergie und der aus den verfügbaren spektroskopischen Daten bestimmten Anregungsenergie berechnet sich die energiegünstigste Verteilung für die Valenzelektronen (59) nach Anregungsenergie im Kristallgitter nach Tabelle 3.

Tabelle 3: Verteilung der Valenzelektronen der Actinidenelemente im gasförmigen und kondensierten Zustand (nach 54)

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Grundzustand	$f^0 d^2 s^2$	$f^2 d^1 s^2$	$f^3 d^1 s^2$	$f^5 d^0 s^2$	$f^6 d^0 s^2$	$f^7 d^0 s^2$	$f^7 d^1 s^2$
kond.Zustand	$f^0 d^3 s^1$	$f^1 d^3 s^1$	$f^2 d^3 s^1$	$f^3 d^3 s^1$	$f^5 d^2 s^1$	$f^6 d^2 s^1$	$f^7 d^2 s^1$

Actiniden- und analog Lanthanidenelemente sollten sich danach bei der Legierungsbildung wegen den 3 bzw. 4 Bindungselektronen des  $d^2 s^1$ - und  $d^3 s^1$ -Zustands wie Metalle der 3. und 4. Nebengruppe verhalten. Als stabilste Struktur wäre die kubisch innenzentrierte Packung zu erwarten. Das teilweise ebenfalls auftretende hexagonale Gitter deutet auf einen p-Anteil im Bindungszustand hin.

Mit der Annahme Engels, daß d-Elektronen keinen strukturentscheidenden Einfluß haben, wurde es möglich über 90 % aller Metallstrukturen elektronisch aufzuklären und deren thermodynamische Stabilität zu berechnen. Brewer erneuerte die Aussagen auf intermetallische Verbindungen und Mehrkomponentensysteme.

Bei Mitberücksichtigung der unterschiedlichen Atomgröße und der Differenz des inneren Druckes (Definition s.S. 11) der Komponenten neben dem Ladungsübergang aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen sind Voraussagen über Strukturverhalten, Reaktionsenergien, Löslichkeitsverhalten sowie Druck- und Temperaturabhängigkeit beliebiger Phasenzusammensetzung möglich.

Im Hinblick auf die hier vorliegende experimentelle Arbeit sollen die folgenden Aussagen auf Legierungssysteme zwischen Actiniden und Edelmetalle beschränkt werden.

### 2.1.1.2. Spezifische Aussagen für Actiniden-Edelmetall-Systeme

Wegen der Verfügbarkeit aller Valenzelektronen zur Kristallbindung ( $d^5 s^1$ ) ist Wolfram ( $H_{298}^0$  Subl. = 850 kJ/g-Atom) das stabilste Metall der 3. Übergangsreihe (Abb. 1). Entsprechendes wäre zu erwarten für eine intermetallische Verbindung zwischen Metallen A der 3., 4. und 5. Nebengruppe mit leeren d-Orbitalen und Metallen B der 8. Nebengruppe mit gepaarten Elektronen, die für eine Bindung im reinen Metall nicht verfügbar sind. Eine Kombination solcher Metalle führt zu einem Elektronenaustausch vom Metall mit Elektronenüberschuß zu den niedriggelegenen freien Orbitalen des Metalls mit Elektronenunterschuß, wodurch eine bessere Ausnützung der Elektronen und Orbitale zur Bindung möglich wird. Als Beispiel möge die Reaktion zwischen Zirkonium- und Iridiumatomen dienen.

Nach Engel hat die hexagonal dichteste Kugelpackung von Zirkonium die Konfiguration  $d^2 sp$ , die kubisch flächenzentrierte von Iridium  $d^6 sp^2$  mit nur 7 verfügbaren Elektronen zur Bindungsbildung (Abb. 2). Bei der Reaktion zu  $Ir_3Zr$ , gibt Iridium jeweils ein Elektron ab, so daß beide Metalle in der Verbindung zusammen sechs Bindungselektronen mehr als in der Ausgangsverbindung besitzen.

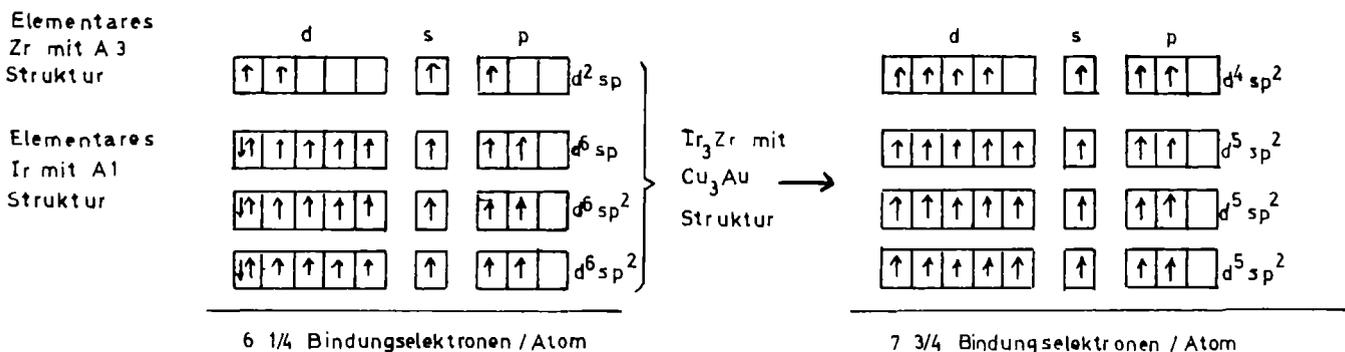


Abbildung 2: Elektronenpaarbindung in Ir<sub>3</sub>Zr (nach Parthé (61))

Dies erklärt die außergewöhnliche Stabilität auch der eingangs erwähnten Beispiele dieser Verbindungsklasse. Bei gegebenem Element A zur Verbindungsbildung AB<sub>5</sub>, AB<sub>3</sub> oder AB<sub>2</sub> sollte die Stabilität der Legierungen ab der 7. Nebengruppe wegen der zunehmen-

den Zahl der nichtbindenden d-Elektronen zunehmen und nach einem Maximum für die Platinmetalle wieder abnehmen, da die gepaarten d-Elektronen mit wachsender Kernladung zunehmend stabiler werden und sich nicht mehr austauschen lassen. Außer von der Elektronenkonfiguration ist die Stabilität der Legierungsphasen von Faktoren wie Atomgröße und innerer Druck der Partner abhängig.

Der innere Druck eines Metalls als Maß für die inneratomaren Anziehungskräfte ist definiert als

$$\Delta E_v / V_m ,$$

wobei  $\Delta E_v$  die Verdampfungswärme und  $V_m$  das molare Volumen der flüssigen oder festen Phase darstellt. Die freie Mischungsenthalpie ("free energy of mixing of two metals") nimmt proportional der Differenz  $((\Delta E_{v_1} / V_{m_1})^{1/2} - (\Delta E_{v_2} / V_{m_2})^{1/2})^2$  zu.

Tabelle 4: Atomradius ( $\times 10^{-10}$  m), oberer Wert (62)) und innerer Druck ( $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) der Metalle

H																	He																												
Lj 1.6 55	Be 1.1 126	B 0.9 173											C	N	O	F	Ne																												
Na 1.9 33	Mg 1.6 50	Al 1.4 87											Si	P	S	Cl	Ar																												
K 2.4 22	Ca 2.0 40	Sc 1.6 73	Ti 1.5 103	V 1.4 122	Cr 1.3 114	Mn 1.3 98	Fe 1.3 119	Co 1.3 123	Ni 1.2 124	Cu 1.3 107	Zn 1.4 58	Ga 1.4 74	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb 2.5 19	Sr 2.2 34	Y 1.8 67	Zr 1.6 102	Nb 1.5 127	Mo 1.4 130	Tc 1.4 135	Ru 1.3 140	Rh 1.3 126	Pd 1.4 103	Ag 1.4 81	Cd 1.5 45	In 1.6 59	Sn 1.6 67	Sb	Te	I	Xe																												
Cs 2.7 16	Ba 2.3 33	La 1.9 67	Hf 1.6 104	Ta 1.5 131	W 1.4 145	Re 1.4 145	Os 1.3 144	Ir 1.4 134	Pt 1.4 122	Au 1.4 92	Hg 1.6 32	Tl 1.7 50	Pb 1.7 51	Bi 1.8 46	Po	At	Rn																												
Fr 2.8	Ra 2.4 29	Ac 2.0 63	<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce 1.8 66</td> <td>Pr 1.8 64</td> <td>Nd 1.8 61</td> <td>Pm</td> <td>Sm 1.8 50</td> <td>Eu 2.0 39</td> <td>Gd 1.8 51</td> <td>Tb 1.8 61</td> <td>Dy 1.8 61</td> <td>Ho 1.8 63</td> <td>Er 1.8 62</td> <td>Tm 1.7 57</td> <td>Yb 1.9 40</td> <td>Lu 1.7 66</td> </tr> <tr> <td>Th 1.8 75</td> <td>Pa 1.6 86</td> <td>U 1.5 97</td> <td>Np 1.5 90</td> <td>Pu 1.6 82</td> <td>Am 1.8 56</td> <td>Cm 1.8 68</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>															Ce 1.8 66	Pr 1.8 64	Nd 1.8 61	Pm	Sm 1.8 50	Eu 2.0 39	Gd 1.8 51	Tb 1.8 61	Dy 1.8 61	Ho 1.8 63	Er 1.8 62	Tm 1.7 57	Yb 1.9 40	Lu 1.7 66	Th 1.8 75	Pa 1.6 86	U 1.5 97	Np 1.5 90	Pu 1.6 82	Am 1.8 56	Cm 1.8 68	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce 1.8 66	Pr 1.8 64	Nd 1.8 61	Pm	Sm 1.8 50	Eu 2.0 39	Gd 1.8 51	Tb 1.8 61	Dy 1.8 61	Ho 1.8 63	Er 1.8 62	Tm 1.7 57	Yb 1.9 40	Lu 1.7 66																																
Th 1.8 75	Pa 1.6 86	U 1.5 97	Np 1.5 90	Pu 1.6 82	Am 1.8 56	Cm 1.8 68	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Unterschiede im inneren Druck sowie in den Atomradien der Legierungspartner mit Struktur I, II oder III erhöhen generell die freie Enthalpie (51,63,64). Lösungen von Metallen mit stark unterschiedlichen Werten sollten daher bei sonst ähnlichen elektronischen Zuständen sehr hohe freie Mischungsenthalpien und daher eine geringe gegenseitige Löslichkeit besitzen. Laves-Phasen dagegen erreichen eine dichtere Packung mit Koordinationszahlen über 12, wenn Atome unterschiedlicher Größe kombiniert werden und führen daher zu einer Energieerniedrigung. Aufgrund der beschriebenen elektronischen Vorstellungen ist bei Platinmetallen in Legierungen mit Elementen abnehmender Nebengruppenzahl mit einem Anstieg der Stabilität zu rechnen. Das Maximum sollte dabei in der 4. Nebengruppe bei annähernd gleichem inneren Druck erreicht werden (Tab. 4).

Entsprechendes wäre zu erwarten, wenn Actiniden mit s-, p- und d-Valenzelektronenkonfigurationen, die denen der 3. und 4. Nebengruppe entsprechen, mit den Übergangsmetallen Ruthen bis Palladium und Iridium bis Platin mit überschüssigen 4d- und 5d-Elektronen in Verbindung treten. Bei Vergleich von Anregungsenergien und Anzahl der leeren d-Orbitale von Metall A mit den überschüssigen Elektronen von Metall B sollten die stabilsten intermetallischen Verbindungen von Thorium bis Neptunium mit Rhodium und Iridium gebildet werden, während das Maximum für Plutonium bis Curium sowie den Lanthaniden bei Palladium und Platin liegen sollte (65). Aufgrund von Radius und mittlerem inneren Druck lassen sich für Thorium folgende Aussagen machen:

Die gegenseitige Löslichkeit zwischen Thorium und den übrigen Metallen mit kleinen bzw. sehr großen inneren Drücken (1. Hauptgruppe, 2. Hauptgruppe von Ca - Ra, 4. und 5. Nebengruppe) sowie stark unterschiedlichen Atomradien (3. Nebengruppe, Sc und Ge) ist sehr gering. Wegen der zu erwartenden großen Stabilität der intermetallischen Phasen mit Rhodium, Palladium, Iridium und Platin sollte ebenfalls keine wesentliche gegenseitige Löslichkeit möglich sein. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der übrigen Actiniden ist unter Berücksichtigung der abnehmenden Atomgröße auf ein ähnliches Lösungsverhalten zu schließen - mit Ausnahme von Uran (hoher innerer Druck).

Mit Hilfe der Engel-Brewer-Theorie soll abschließend die Auswirkung von

Legierungszugaben auf das Strukturgleichgewicht kubisch innenzentriert-, hexagonal der Actinidenmetalle untersucht werden. Dazu soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die d-Überlappungsanteile, verglichen mit den weitreichenden s- und p-Bindungen gering sind und die d-Bindung hauptsächlich auf die nächsten Nachbarn beschränkt ist. Wenn nun im Lösungsmittel ein Atom ersetzt wird, muß die freie Enthalpie dann zunehmen, wenn das gelöste Atom weniger verfügbare d-Elektronen in der nächsten Umgebung findet, als es in der reinen Komponente besaß. Die kubisch innenzentrierte Phase ( $d^3s$ ) von Thorium bis Neptunium hat drei d-Elektronen pro Atom zur Bindung zur Verfügung, die kubisch flächenzentrierte Phase dieser Metalle nach Engel dagegen nur 1 bis 1,5 - d-Elektronen. Demnach sollten Übergangsmetalle mit mehr als 2 d-Bindungselektronen die Struktur I gegenüber der Struktur III bei Thorium und den nachfolgenden Elementen bis Neptunium begünstigen. Dies betrifft alle Übergangsmetalle der 4. bis 10. Nebengruppe. Alle anderen Metalle, ausschließlich der 1. und 3. Nebengruppe, die selbst keinen entscheidenden Einfluß besitzen, sind nicht in der Lage die d-Elektronen zur Bindung voll auszunützen. Struktur III mit der geringen Anzahl von d-Elektronen ist davon weniger betroffen und sollte dadurch gegenüber Struktur I bevorzugt werden. Plutonium und die nachfolgenden Actiniden mit einer kleineren Anzahl von d-Elektronen vergrößern entsprechend die Gruppe der Übergangsmetalle, welche Struktur I begünstigen.

Praktische Beobachtungen sind noch sehr unvollständig, doch scheinen erste Experimente (65) den groben Verlauf der bisherigen Voraussagen zu bestätigen.

Trotz der Vielzahl der plausiblen Erklärungen auf dem Gebiet der Metalle und Legierungen, die durch Aussagen über Temperaturstabilität der einzelnen Strukturen und Verhalten bei Einwirkung von äußerem Druck vervollständigt werden können, soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Engel-Brewer-Theorie nicht unumstritten ist (53,57,66). Unstimmigkeiten bei den Eisenmetallen und vor allem das Auftreten der kubisch-flächenzentrierten Struktur ( $p^2s$ -Zustand!) für Calcium und Strontium mit nur 2 Valenzelektronen, um zwei häufig zitierte Beispiele zu nennen, lassen sich bisher noch nicht sinnvoll erklären.

### 2.1.2. "Cellular"-Modell

1973 berichteten Miedema, de Boer und de Chatel (56,57) über ein Modell, dessen Grundlagen nachfolgend kurz zusammengefaßt werden sollen.

Fundamentale Annahme der Theorie ist, daß die Kristallzellen der beiden Atomarten in einer binären Legierung grundsätzlich denjenigen im reinen Metall ähneln. Die Auswirkungen bei der Legierungsbildung sind dann die Folge der veränderten Bindungsverhältnisse, wenn ein Atom vom reinen Metall in den Zustand der Legierung überführt wird. Die Energieeffekte dieses Vorgangs lassen sich durch 2 Terme beschreiben:

Der erste Term beruht auf der Differenz der Elektronegativitäten  $\Delta\phi$  zwischen den beiden Atomarten und begünstigt die Legierungsbildung.

Der zweite Term beschreibt die unterschiedliche Elektronendichte  $\Delta n_{ws}$  an der Phasengrenze der verschiedenen Wigner-Seitz-Kristallzellen. Diese muß bei der Legierungsbildung ausgeglichen werden und führt daher zu einem positiven Energieeffekt (Abb. 3). Von der Elektronegativität und vom Elektronendichteunterschied wird in erster Näherung eine quadratische Abhängigkeit erwartet.

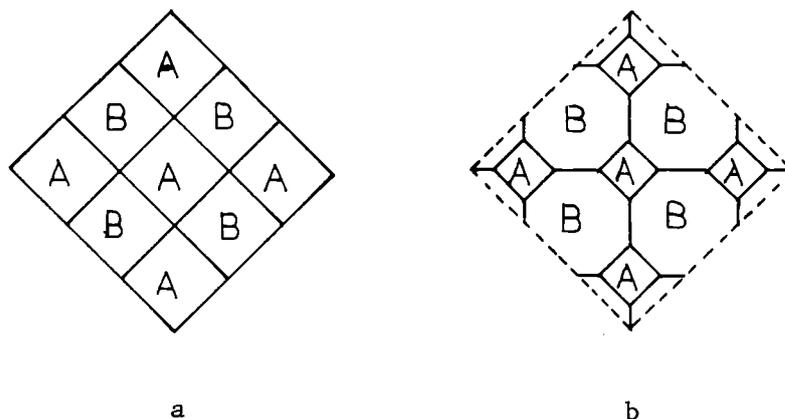


Abbildung 3: Modell des Ladungsausgleichs in Legierungen. Die beiden Metalle besitzen vor dem Elektronenübergang das gleiche Volumen (Abb. 3a). Nach dem Ladungsausgleich wird die Kristallzelle A kleiner während sich Zelle B durch die Ladungsaufnahme aufwertet. Das Gesamtvolumen bleibt konstant (Abb. 3b).

Unter Berücksichtigung der experimentell verfügbaren Daten über Mischungswärmen flüssiger Metalle fanden Miedema et al., daß die Bildungswärme

einer binären Legierung annähernd durch folgende Gleichung

$$H/c (1-c) = - P e (\Delta\phi)^2 + Q (\Delta n_{ws})^2 \quad (3)$$

beschrieben werden kann.

Es bedeuten

- P, Q      Konstanten
- c          Konzentration eines Metallpartners in Atom-%
- e          Elementarladung
- $\phi$         Elektronenaustrittsarbeit ("work function") des reinen Metalls  
als Maß für das chemische Potential der Elektronen
- $n_{ws}$       Elektronendichte an der Phasengrenze der Wigner-Seitz-Zelle.

Über eine Näherung, die auf der Beziehung zwischen der Elektronendichte und der Kompressibilität der Metalle beruht, lassen sich die Werte für  $n_{ws}$  abschätzen.

Tabelle 5: Werte für die Elektronegativität und der Elektronendichte an der Phasengrenze der Wigner-Seitz-Zelle  $n_{ws}$  (Einheit: Elektronen  $\cdot r_o^{-3}$ ,  $r_o = 0,529 \cdot 10^{-10}$  m = Bohr'scher Radius) für die Übergangsmetalle (56)

Element	$\phi$ (Volt)	$n_{ws}$ ( $e1 \cdot r_o^{-3}$ )
Rh	5,4	5,7
Pd	5,75	4,5
Ir	5,55	6,5
Pt	5,55	5,6
Sc	3,0	1,7
Hf	3,3	2,9
La	2,8	1,0
Th	3,05	1,7
U	4,2	4,1
Pu	3,35	2,2

Durch Trennung der beiden Energieeffekte konnten quantitative Voraus-  
sagen für den Ladungsübergang in Legierungen erzielt werden.

Zur Bestätigung von Gleichung (3) wurden aus Mangel an experimentellen Ergebnissen für eine Reihe von Übergangsmetall-Legierungen folgende Annahmen gemacht:

Existieren in einem binären Phasendiagramm (67,68) intermetallische Verbindungen, Überstrukturen oder Phasen mit stabiler Struktur, die sich von der des reinen Metalls unterscheiden, wird die Bildungsenthalpie  $\Delta H$  als negativ angenommen.

Ist dagegen in einem binären System ohne Verbindungsbildung die gegenseitige Löslichkeit kleiner als 10 %, so sollte  $\Delta H$  positiv sein. In Abbildung 4 sind die erwarteten Vorzeichen der jeweiligen Bildungsenthalpien der Metallphasen, verglichen mit den berechneten Werten aus Gleichung (3) aufgetragen. Für Systeme ohne Verbindungsbildung, aber mit größerer gegenseitiger Löslichkeit (>10 %) werden Werte für  $\Delta H$  nahe Null erwartet (Abb. 5.).

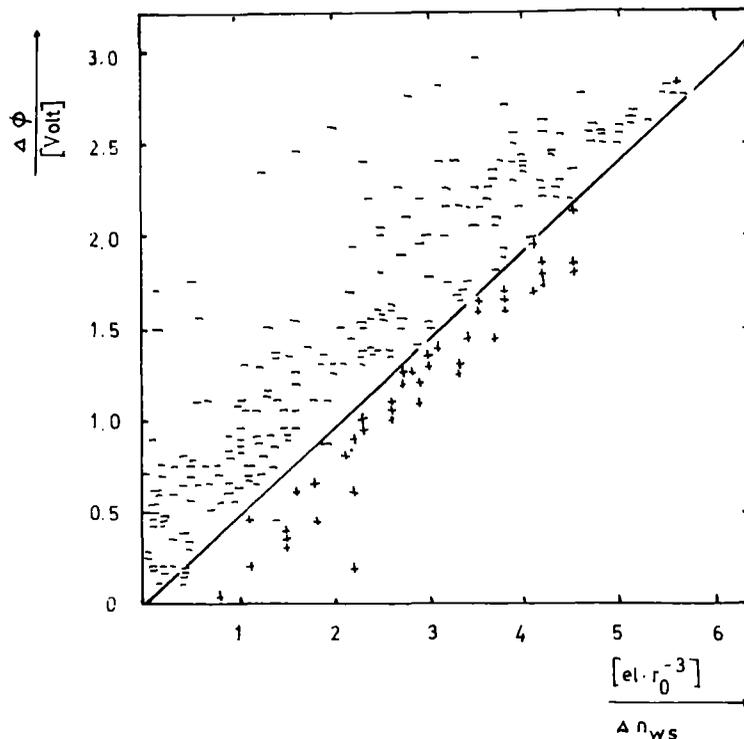


Abbildung 4: Vorzeichen der erwarteten Bildungsenthalpien von binären Übergangsmetallsystemen als Funktion der Differenz von Elektronegativität  $\Delta\phi$  und Elektronendichte  $\Delta n_{ws}$  (57)

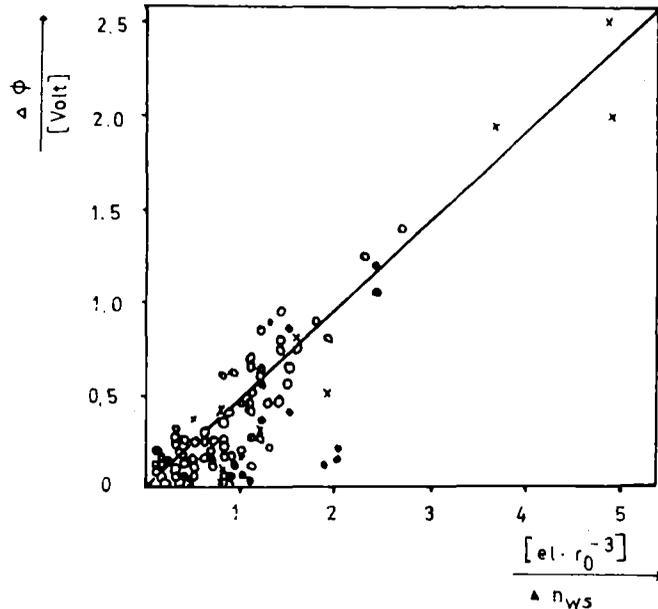


Abbildung 5: Werte für  $\Delta\phi$  und  $\Delta n_{ws}$  für binäre Übergangsmetallsysteme ohne intermetallische Verbindungen, aber einer Löslichkeit von mindestens 10 % (57)

- o Werte für  $\Delta H$  um Null
- geringfügig positiver Wert
- x keine Information aus Phasendiagrammen

Aus den Ergebnissen stellte Miedema folgende Regeln für das metallurgische Verhalten der Übergangsmetalle auf:

- a) Für  $\Delta\phi > 0,48 n_{ws}$ : gute Legierungsbildung  
(Intermetallische Verbindungen oder Löslichkeit größer als 10 %; 240 Fälle, 1 Ausnahme; 0,4 % Fehlerquote)
- b) Für  $\Delta\phi < 0,48 n_{ws}$ : keine Legierungsbildung im Phasendiagramm  
(105 Fälle, 4 Ausnahmen; 4 % Fehlerquote).

Differenzen zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten erklärt Miedema über einen Korrekturfaktor für den effektiven Unterschied der chemischen Potentiale für Elektronen. Bemerkenswert ist, daß Faktoren wie Größenunterschiede zwischen den Legierungspartnern oder innerer Druck, die nach der Engel-Brewer-Theorie zu einer unsymmetrischen Abhängigkeit der Bildungswärme führen, im "Cellular"-Modell unberücksichtigt bleiben.

## 2.2. Möglichkeiten der elektrochemischen Untersuchungen zur Legierungs- bildung

### 2.2.1. Thermodynamische Grundlagen

Die Darstellung von Legierungsphasen durch gekoppelte Reduktion läßt sich durch Gleichung (1) beschreiben:



Für diese chemische Reaktion stellt sich nach einiger Zeit, sofern keine kinetische Hemmung besteht, ein dynamisches Gleichgewicht ein. Dessen Lage ist abhängig von der Bildungsenthalpie und -entropie des Oxids (bekannt), der Bildungsenthalpie und -entropie der Legierung  $\text{MeMe}'_x$  (unbekannt), der Bildungsenthalpie und -entropie des Wassers (bekannt) und der Reaktionstemperatur (meßbar). Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich schreiben:

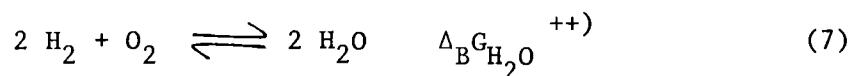
$$\frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{x \cdot y} \cdot a_{\text{MeMe}'_x}}{a_{\text{Me}} \cdot (a_{\text{Me}'\text{O}_y})^x \cdot (a_{\text{H}_2})^{x \cdot y}} = K_1 \quad (4)$$

Berücksichtigt man, daß die Aktivitäten  $a$  der reinen Festkörper den Wert  $a_{\text{fest}} = 1$  besitzen, so läßt sich Gleichung 4 vereinfachen:

$$\frac{(a_{\text{H}_2\text{O}})^{x \cdot y}}{(a_{\text{H}_2})^{x \cdot y}} = K_1 \quad \text{oder} \quad (5)$$

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{R}}G}{x \cdot y \cdot R \cdot T}\right) \quad (6)$$

Diesem Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , der von der freien Reaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion abhängt, entspricht nach Gleichung (7)



+) für Standardbedingungen  $p_{\text{O}} = 1 \text{ atm } (0,98 \cdot 10^5 \text{ Pa})$  und  $T_{\text{O}} = 298 \text{ K}$

++) bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2}$

$$\frac{(p_{H_2O})^2}{p_{O_2} \cdot (p_{H_2})^2} = \exp\left(-\frac{\Delta_{B,H_2O}^G}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

Mit (6) ergibt sich

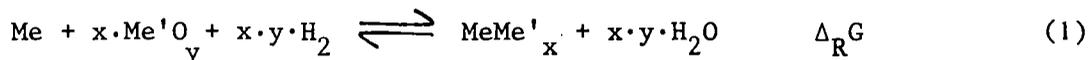
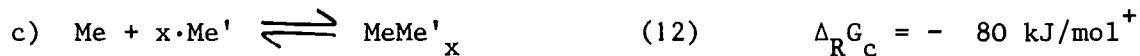
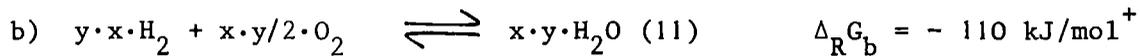
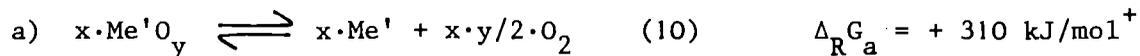
$$p_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta_{B,H_2O}^G}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot \Delta_R^G}{x \cdot y \cdot R \cdot T}\right) \quad (9)$$

Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die gekoppelte Reduktion ergeben sich folgende Forderungen:

Wird die Reaktion in einem abgeschlossenen Raum ausgeführt, so reagiert das Gemisch nur bis zu dem durch die freie Reaktionsenthalpie bei der entsprechenden Temperatur gegebenen Gleichgewicht. Soll die Reaktion vollständig verlaufen, so muß dem Gleichgewicht laufend ein Partner entzogen werden. Dies wird erreicht, indem der gebildete Wasserdampf durch einen Wasserstoffstrom dem Reaktionssystem fortlaufend entzogen wird. Der Wasserstoff dient dem System einmal als Reduktionsmittel, erfüllt aber gleichzeitig die Funktion als Trägergas.

Der Wasserdampfpartialdruck, der dem Gleichgewicht (4) entspricht, ist sehr klein, wie folgendes Rechenbeispiel zeigt:

Gleichung (1) läßt sich als Summe von Teilreaktionen schreiben:



$$\Delta_R^G = \Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_c = + 120 \text{ kJ/mol}$$

Bei  $y = 2$  und  $x = 1/3$  wird mit (6) und (9)

$$p_{H_2O} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$$

oder

$$p_{O_2} = 6 \cdot 10^{-20} \text{ Pa} .$$

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der intensiven Reinigung des verwendeten Wasserstoffs von Sauerstoff und Wasserresten.

### 2.2.2. Elektrochemische Grundlagen

Aus Gleichung (9) geht hervor, daß sich die freie Reaktionsenthalpie bei Kenntnis des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks berechnen läßt. Die Messung dieses Partialdrucks ist über galvanische Festkörperketten möglich.

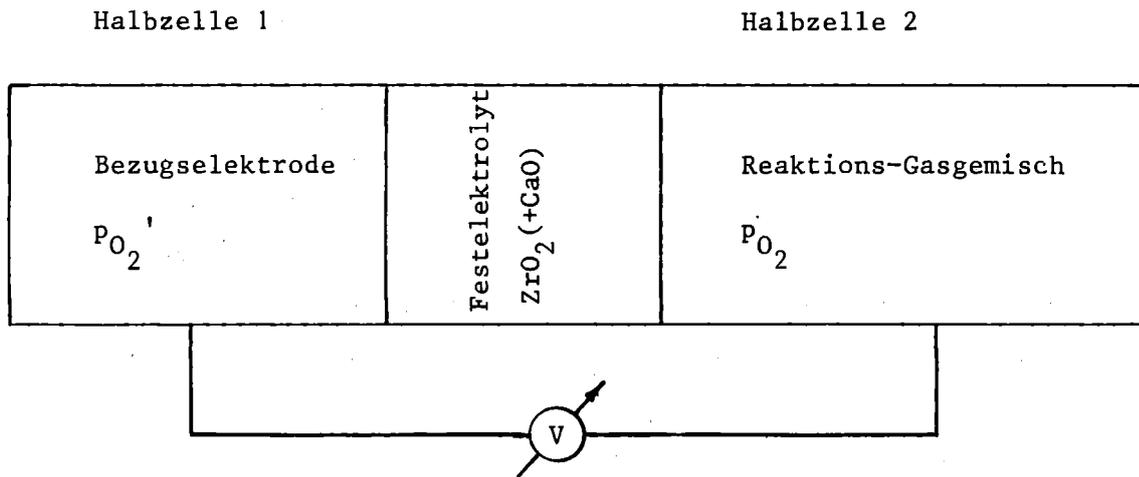


Abbildung 6: Prinzip der Messung des Sauerstoffpartialdrucks

Nach Wagner (69) läßt sich die EMK einer galvanischen Festkörperkette allgemein nach Gleichung (13) berechnen:

$$E = \frac{n}{z \cdot F} \cdot \int_{\mu_{O_2}}^{\mu'_{O_2}} t_{ion} \cdot d\mu_{O_2} \quad (13)$$

- $t_{ion}$  = Ionenüberführungszahl des Elektrolyten
- $\mu_{O_2}$  = chemisches Potential des Sauerstoffs
- $n$  = Anzahl der bei der Zellreaktion umgesetzten Mole  $O_2$
- $z$  = Anzahl der Mole Elektronen, die bei der Zellreaktion durch die Zelle fließen
- $F$  = Faradaykonstante

Für den Fall, daß die elektronische Teilleitfähigkeit des Festkörperelektrolyten vernachlässigbar ist und die Überführung allein durch ionische Leitung erfolgt, wird

$$t_{\text{ion}} = 1$$

und 
$$E = - \frac{n}{z \cdot F} (\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}')$$
 (14)

Mit der Anwendung der Nernst'schen Gleichung auf die Einzelpotentiale

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \cdot \ln(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^{\circ})$$
 (15)

wird 
$$E = - \frac{n}{z \cdot F} \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}')$$
 (16)

bzw. beim Durchgang von 1 Mol Sauerstoff

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}' \cdot \exp\left(-\frac{4 FE}{RT}\right)$$
 (17)

Aus Gleichung (17) kann der unbekannte Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  aus dem Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}'$  der Referenzelektrode und der gemessenen EMK berechnet werden.

Mit Gleichung (9) gilt schließlich:

$$p_{\text{O}_2}' \cdot \exp\left(-\frac{4 FE}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{2\Delta_R G}{xyRT}\right)$$
 (18)

$$\Delta_R G = -2 x \cdot y \cdot FE + x \cdot \frac{y}{2} \cdot \Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}} - x \cdot \frac{y}{2} RT \cdot \ln p_{\text{O}_2}'$$
 (19)

Über die Messung der Temperaturabhängigkeit der EMK lassen sich über die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  und Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  bestimmen:

$$\Delta_R S = 4 F \cdot \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$$
 (20)

$$\Delta_R H = -4 FE + 4 FT \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p$$
 (21)

### 2.2.3. Der Festelektrolyt

Bestimmte Festkörper sind in der Lage, den elektrischen Strom ähnlich wie in flüssigen Elektrolytlösungen durch Transport von Ionen zu leiten. Die atomistische Deutung solcher fester Ionenleiter geht zurück auf Joffé (70), Frenkel (71), sowie Schottky und Wagner (72). Sie beruht darauf, daß im Feststoff natürliche oder künstlich erzeugte fehlgeordnete Teilchen vorhanden sind. Sowohl Zwischengitterteilchen (Überschuß- oder n-Leitung) als auch Leerstellen (Defekt- oder p-Leitung) können im Gitter wandern.

Zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken eignet sich als Festelektrolyt Zirkondioxid, welches mit Calciumoxid dotiert ist. Hier hat man sich den Leitungsmechanismus so vorzustellen, daß durch die Dotierung mit dem zweiwertigen Calcium Sauerstoffleerstellen im Anionenteilgitter des Zirkondioxids entstehen. Nach H.H. Möbius (73) wird die größere Beweglichkeit gerade der großen Anionen so erklärt, daß die Kationen des Fluoritgitters in einem Würfel von acht Anionen sehr dicht eingeschlossen sind, während jedes Anion tetraedrisch von vier kleineren Kationen umgeben ist (Abb. 7).

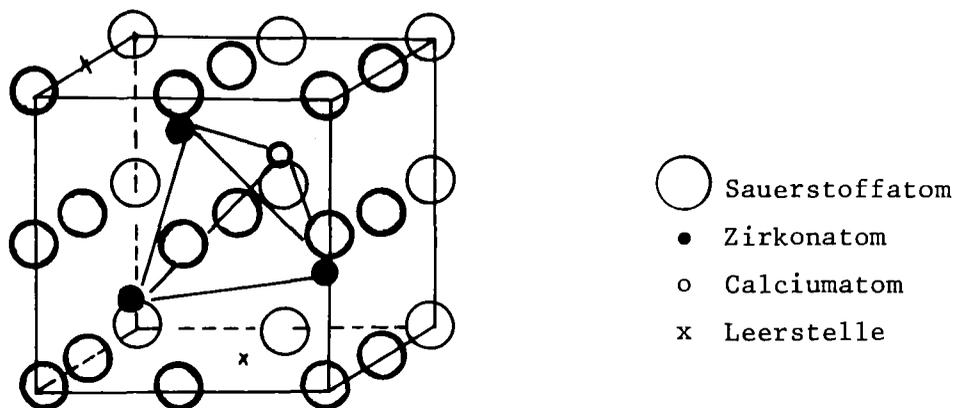


Abbildung 7: Fluoritgitter des dotierten  $ZrO_2$

Bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken auf beiden Seiten des Festelektrolyten wandern nun Sauerstoffionen durch die relativ großen Lücken der Tetraederfläche der Kationen in benachbarte Lücken des Anionenteilgitters, wodurch eine Sauerstoffdefektleitung resultiert.

Praktisch interessante Werte für die Ionenleitung erhält man bei Meßtemperaturen oberhalb 800 K. Die Leitfähigkeit nimmt dann Werte an, die denen flüssiger Elektrolyte entsprechen (Abb. 8).

Nach Messungen von Steele und Alcock (74), Schmalzried (75,76) und Fischer und Janke (77) soll die störende Elektronenleitfähigkeit für  $ZrO_2(+CaO)$  bei einer Meßtemperatur von 1073 K bei Sauerstoffpartialdrücken von  $p_{O_2} < 10^{-20}$  Pa merklich werden. Schmidt (44) wies dagegen nach, daß derartige galvanische Festkörperketten bei sachgemäßem Einsatz auch im Sauerstoffpartialdruckbereich von  $10^{-26}$  Pa  $< p_{O_2} < 10^{-20}$  Pa zuverlässige Messungen gestatten.

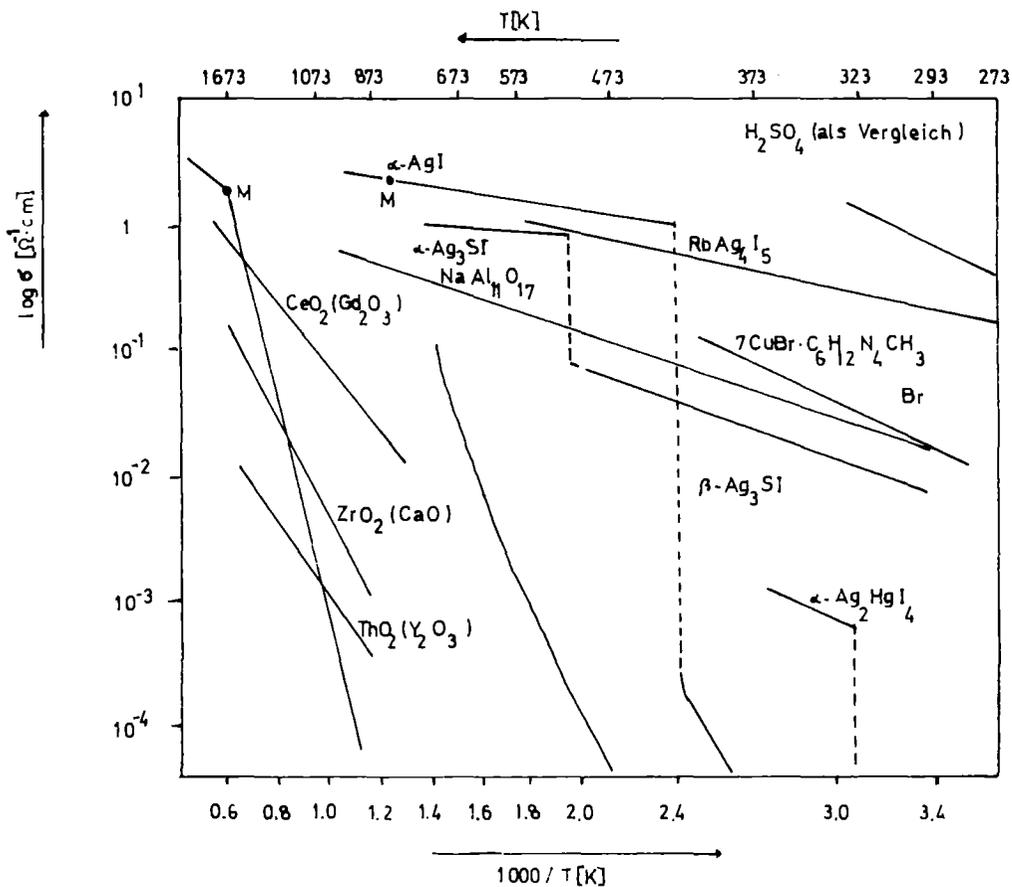


Abbildung 8: Leitfähigkeit einiger Festelektrolyte als Funktion der Temperatur (78)

#### 2.2.4. Thermodynamische Berechnungen für Ein- und Zweiphasengebiete

Aus thermodynamischen und elektrochemischen Überlegungen gilt für den zu bestimmenden Sauerstoffpartialdruck

$$p_{O_2} = \exp \frac{\Delta_{B H_2 O}^G}{RT} \cdot \exp \left( - \frac{2\Delta_R^G}{x \cdot y \cdot RT} \right) \quad (9)$$

und

$$p_{O_2} = p_{O_2}' \cdot \exp \left( - \frac{4 FE}{RT} \right). \quad (17)$$

Dabei ist zu beachten, daß in der experimentellen Anordnung Reaktions- und Meßraum voneinander getrennt werden. Der Sauerstoffpartialdruck aus Gleichung (17) bezieht sich daher auf die Meßtemperatur  $T_m$  und muß auf die Reaktionstemperatur  $T_r$  umgerechnet werden.

Für das Verhältnis zweier Partialdrücke gilt allgemein:

$$\frac{r_{p_{O_2}}}{m_{p_{O_2}}} = \frac{\exp \frac{r_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_r}}{\exp \frac{m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_r}} \quad (22)$$

logarithmiert und aufgelöst wird

$$\ln r_{p_{O_2}} = \ln m_{p_{O_2}} + \frac{r_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_r} - \frac{m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_m}. \quad (23)$$

Mit Gleichung (17)

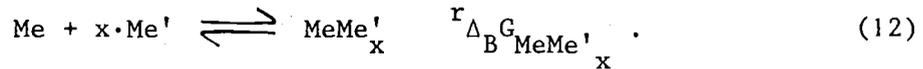
$$\ln r_{p_{O_2}} = \ln m_{p_{O_2}}' - \frac{4 FE}{R \cdot T_m} - \frac{m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_m} + \frac{r_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_r} \quad (24)$$

Die freie Reaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion erhält man mit Gleichung (9) zu:

$$\frac{\cancel{r_{\Delta_{B H_2 O}^G}}}{R \cdot T_r} - \frac{2 r_{\Delta_R^G}}{x \cdot y \cdot R \cdot T_r} = \ln m_{p_{O_2}}' - \frac{4 FE}{R \cdot T_m} - \frac{m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{R \cdot T_m} + \frac{\cancel{m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}}{R \cdot T_r} \quad (25)$$

$$r_{\Delta_R^G} = \frac{2 \cdot x \cdot y \cdot FE \cdot T_r}{T_m} + \frac{x \cdot y \cdot T_r \cdot m_{\Delta_{B H_2 O}^G}}{2 \cdot T_m} - \frac{x \cdot y \cdot R \cdot T_r}{2} \ln m_{p_{O_2}}' \quad (26)$$

Von praktischem Interesse sind jedoch die freien Bildungsenthalpien der Legierungsphasen  $\text{MeMe}'_x$  nach Reaktion (12):



Man erhält sie aus Gleichung (26), indem man die freien Bildungsenthalpien der Teilreaktionen (10) und (11) abzieht:

$$r_{\Delta_B G_{\text{MeMe}'_x}} = r_{\Delta_R G} + \frac{x \cdot y}{2} \cdot r_{\Delta_B G_{\text{Oxid}}}^+ - \frac{x \cdot y}{2} \cdot r_{\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}}^+ \quad (27)$$

$$r_{\Delta_B G_{\text{MeMe}'_x}} = \frac{x \cdot y}{2} \cdot (A) \quad (28)$$

wobei

$$(A) = \frac{4 \text{ FE} \cdot T_r}{T_m} + \frac{T_r \cdot {}^m \Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}}{T_m} - RT_r \cdot \ln m_{\text{O}_2}' + r_{\Delta_B G_{\text{Oxid}}} - r_{\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (29)$$

Analog gilt nach Reaktionsgleichung (2) für die freie Bildungsenthalpie von  $\text{MeMe}'_{x_2}$  aus  $(x_2 - x_1) \text{Me}'$  und  $\text{MeMe}'_{x_1}$ :

$$r_{\Delta_B G_{\text{MeMe}'_{x_2}}} = \frac{(x_2 - x_1) \cdot y}{2} \cdot (A) \quad (30)$$

Das chemische Potential ist bei konstantem Druck und Volumen eine Funktion von Temperatur und Zusammensetzung

$$\mu_{\text{O}_2} = f(T, x) \quad (31)$$

Erfolgt die Legierungsbildung über ein Zweiphasengebiet, so verändert sich nur das Verhältnis der beiden Phasen, die Zusammensetzung  $x$  bleibt konstant. Dementsprechend nimmt bei bestimmter Temperatur das chemische Potential und der Sauerstoffpartialdruck bzw. die EMK ebenfalls einen konstanten Wert an (Abb. 9).

---

+ bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

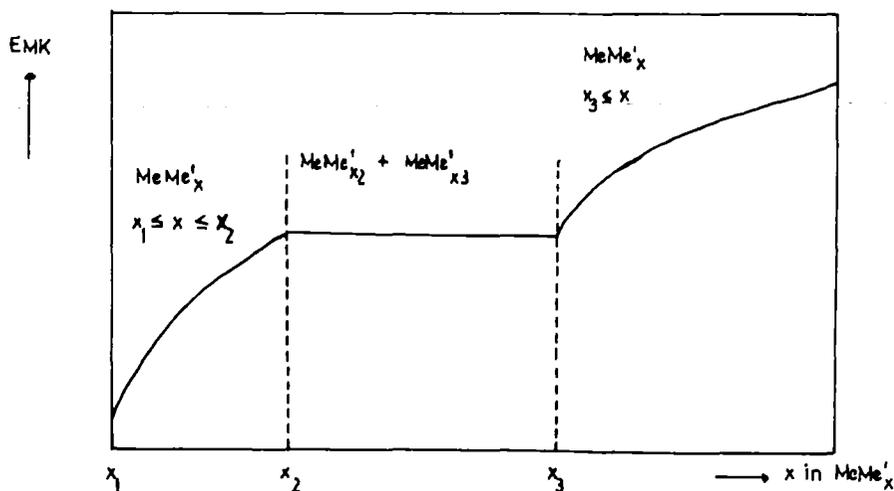
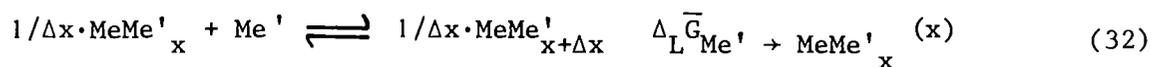


Abbildung 9: Verlauf der EMK in Ein- und Zweiphasengebieten

Für einphasigen Reaktionsablauf ändert sich der Sauerstoffpartialdruck kontinuierlich mit der Zusammensetzung. Wird in Gleichung (28) die EMK für eine beliebige Zusammensetzung  $x$  eingesetzt, so erhält man die molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von  $x$  Me' in einer unendlich großen Menge  $\text{MeMe}'_x$ .

Durch Integration zwischen  $x_1$  und  $x_2$  errechnet sich daraus die freie Bildungsenthalpie.



wobei  $\Delta x \rightarrow 0$

$$\Delta_L \bar{G}_{\text{Me}' \rightarrow \text{MeMe}'_x}(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta_B G_{\text{MeMe}'_{x+\Delta x}} \cdot (x+\Delta x) - \Delta_B G_{\text{MeMe}'_x}(x)}{\Delta x} \quad (33)$$

In differentieller Schreibweise

$$\Delta_L \bar{G}_{\text{Me}' \rightarrow \text{MeMe}'_x}(x) = \frac{d\Delta_B G_{\text{MeMe}'_x}(x)}{dx} \quad (34)$$

oder

$$\Delta_B G_{\text{MeMe}'_x}(x) = \int_{x_1}^{x_2} \Delta_L \bar{G}_{\text{Me}' \rightarrow \text{MeMe}'_x}(x) \cdot dx \quad (35)$$

Um die freien Bildungsenthalpien von Einphasensystemen berechnen zu können, ist daher die Abhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung zu bestimmen. Für komplizierte Funktionen gilt mit hinreichender Genauigkeit bei entsprechend kleinen Schritten  $\Delta x_i$ :

$$\Delta_{B \text{ MeMe}'_x} G(x) = \sum_{i=1}^m \Delta_{L \text{ Me}' \rightarrow \text{MeMe}'_x} \bar{G}(x_i) \cdot \Delta x_i \quad (36)$$

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1. Versuchsaufbau

Aus experimentellen Gründen wurde beim Aufbau der Apparatur zur gekoppelten Reduktion Reaktions- und Meßraum getrennt (Abb. 10).

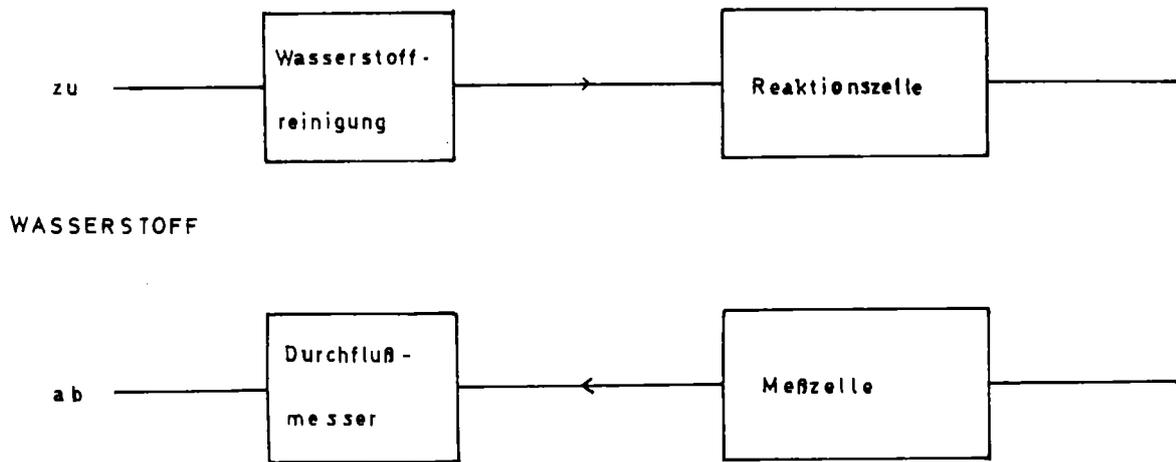


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung

Dadurch wird es möglich, die Meßtemperatur konstant zu halten, während die Reaktionstemperatur beliebig verändert werden kann. Neben der Funktion als Reduktionsmittel dient der durchströmende Wasserstoff ( $p_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Pa}$ ) gleichzeitig als Trägergas zur Übermittlung des Sauerstoffpartialdrucks zwischen Reaktions- und Meßort. Die gesamte Apparatur wurde für Messungen mit dem stark radioaktiven Americiumisotop  $^{241}\text{Am}$  ( $t_{1/2} = 433 \text{ a}$ , spez. Aktivität =  $9,1 \cdot 10^7 \text{ Zerfälle} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) in einem Handschuhkasten mit Bleiabschirmung eingebaut.

### 3.1.1. Wasserstoffreinigung

Um den zur Reaktion nötigen extrem sauerstoffarmen Wasserstoff zu gewinnen, wurde der "Drei-Ring"-Wasserstoff aus der Stahlflasche durch mehrere Reinigungsfallen geleitet, die zu etwa 2/3 mit einer Natrium-Kalium-Legierung der Zusammensetzung K:Na = 2,5:1 gefüllt waren. Die Mischung ist bei Raumtemperatur flüssig (79) und soll den Wasserstoff bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-25}$  reinigen (44). Aus Sicherheitsgründen war je ein Leergefäß vor- und nachgeschaltet (Abbildung 10a).

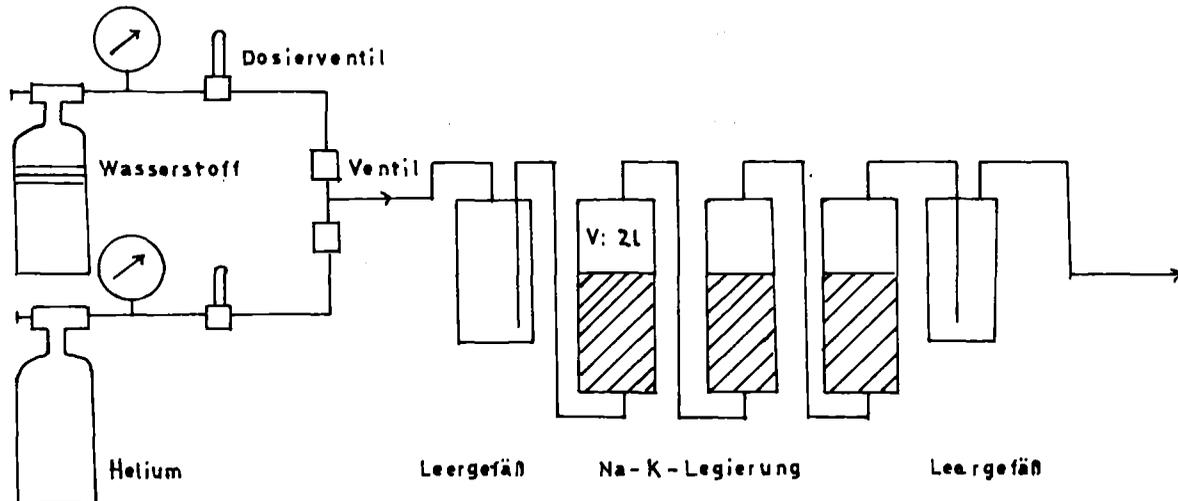


Abbildung 10a: Aufbau der Wasserstoffreinigung

Befriedigende Ergebnisse ( $p_{O_2} < 10^{-24}$  Pa) bei einfacherer Handhabung können ebenfalls durch Reaktion des Restsauerstoffgehalts zu Wasserdampf bei erhöhter Temperatur und anschließendem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff erzielt werden (15).

### 3.1.2. Reaktionszelle

Um die Verunreinigung des Reaktionswasserstoffs durch Sauerstoff innerhalb der Apparatur möglichst niedrig zu halten, wurde auf jegliches oxidisches Material verzichtet. Verbindungsflansche, Ventile und Zuleitungen bestanden aus VA-Stahl. Als Reaktionsrohr und Proben-schiffchen wurde Nickel ( $F_p = 1728 \text{ K (80)}$ ) verwendet, welches Temperaturen bis maximal  $1700 \text{ K}$  zuließ. Molybdänrohre ( $F_p = 2883 \text{ K (80)}$ ) erwiesen sich wegen der erhöhten Sprödigkeit des Materials für eine mechanische Bearbeitung als ungeeignet. Zum Schutz vor Oxidation wurde das Nickelrohr von einem Sinterkorundrohr umgeben. Die Abdichtung gelang über Teflonmanschetten, die gleichzeitig die unterschiedliche Temperaturexpansion von Metall- und Keramikrohr auffingen. Zwischen den beiden Rohren wurde eine leicht reduzierende Edelgasatmosphäre aufrecht erhalten ( $95\% \text{ Ar} + 5\% \text{ H}_2 = \text{Schweißargon}$ ). Der Rohrofen enthielt als Heizelement ein Siliciumrohr mit direktem Stromdurchgang. Über einen Thyristorregler konnte die Ofentemperatur im Bereich einer  $2 \text{ cm}$  breiten zentralen Zone auf  $\pm 5 \text{ K}$  konstant gehalten werden. Um eine gekoppelte Reduktion zwischen dem Platin des PtRh-Pt-Thermoelements und dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Führungsrohr im Wasserstoffstrom zu vermeiden, wurde die Temperatur zwischen Schutzrohr und Silicium-Heizrohr gemessen und über Eichmessungen der Zusammenhang mit der tatsächlichen Reaktionstemperatur bestimmt.

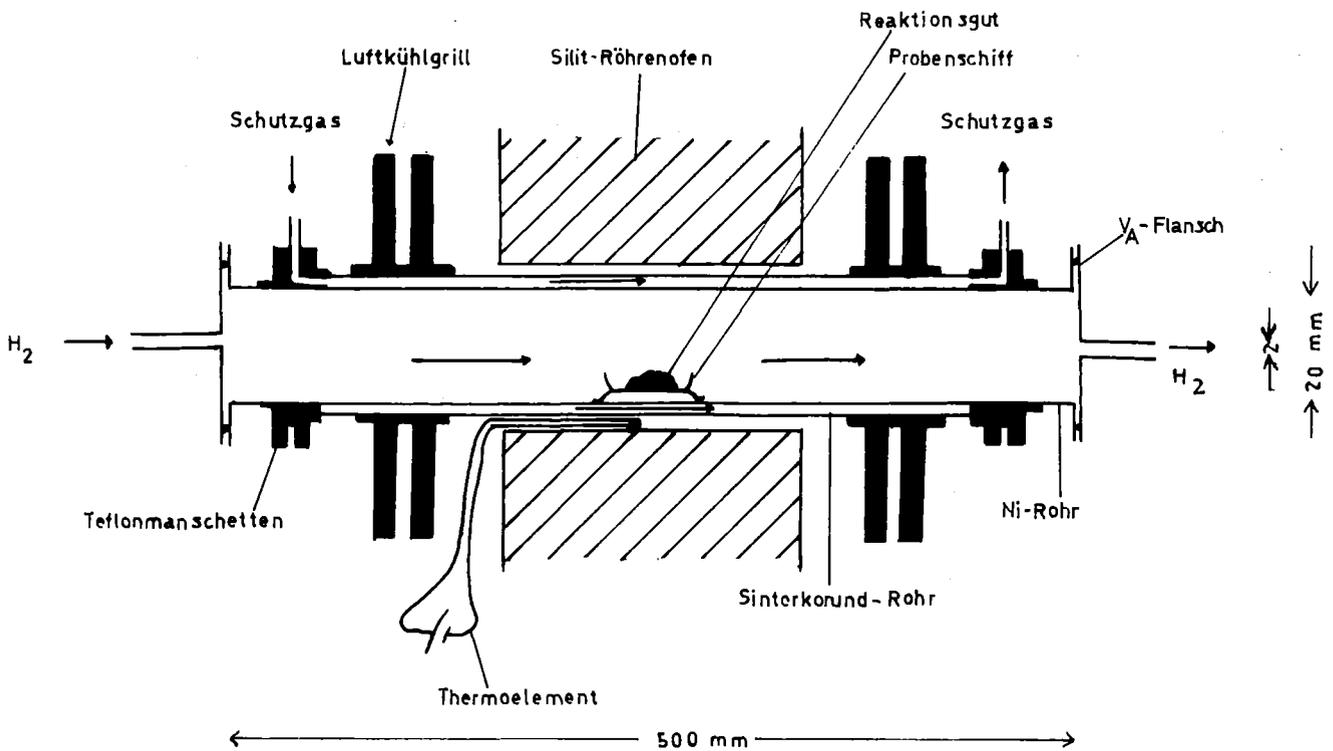


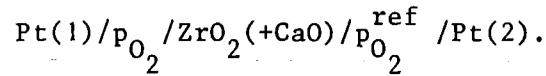
Abbildung 11: Schematischer Aufbau der Reaktionszelle

Die bei der Beladung des Reaktionsrohres eingeschleppten Verunreinigungen an Wasser und Sauerstoff konnten durch mehrstündiges Spülen (2-5 h) mit Wasserstoff bei höherer Strömungsgeschwindigkeit (2-3 l H<sub>2</sub>/h) entfernt werden. Die erreichte Konstanz des Sauerstoffpartialdrucks blieb auch nach kurzfristigem Abschalten des Wasserstoffstroms bei höheren Temperaturen erhalten, so daß Undichtigkeiten durch Lecks und Verbindungsteile ausgeschlossen werden konnten.

Für Untersuchungen im Anfangsbereich der gekoppelten Reduktion wurde der Reaktionsraum beim Aufheizen auf Reaktionstemperatur unter Edelgasatmosphäre (Argon, Neon) gehalten.

3.1.3. Meßzelle

Folgende galvanische Festkörperkette diente als Meßzelle:



Gemessen wurde  $p_{\text{O}_2}$  gegen einen konstanten Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode  $p_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ , die in Anordnung A (Abb. 12) aus einer Mischung von Fe und  $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$  (Wüstit) bestand. Dabei stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



wobei  $u = 0,947$  für die Wüstitphase.

Nach dem Massenwirkungsgesetz wird

$$\frac{(a_{\text{Fe}_u\text{O}})^2}{(a_{\text{Fe}})^{2u} \cdot p_{\text{O}_2}} = \exp \left( - \frac{\Delta_{\text{B Fe}_u\text{O}}^{\text{G}}}{R \cdot T_m} \right) \quad (38)$$

wird mit  $a_{\text{Feststoff}} = 1$

$$p_{\text{O}_2} = \exp. \frac{\Delta_{\text{B Fe}_u\text{O}}^{\text{G}}}{R \cdot T_m} \quad (39)$$

Solange Metall und Oxid vorhanden sind, bildet sich in der Bezugsselektrode bei beliebigem Verhältnis ein konstanter, durch die thermodynamischen Werte bestimmter Sauerstoffpartialdruck aus. Der Festelektrolyt in Form eines 25 cm langen, einseitig geschlossenen und mit Calciumoxid (5 bzw. 15 Mol-%) dotierten Zirkondioxidrohres war etwa 5 mm hoch mit dem Fe/FeO-Gemisch gefüllt. Die Platin-Zuleitungen waren am Ende zu einer Spirale aufgerollt. Sie wurden von innen mittels Quarzstempel, von außen durch eine mit Bohrungen versehene Nickelplatte über Spanndrähte (Mo) und Federn an den Festelektrolyt gepreßt. Die Meßtemperatur von 1073 K ermöglichte im Gegensatz zur Meßzelle eine direkte Temperaturmessung.

---

+  
bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

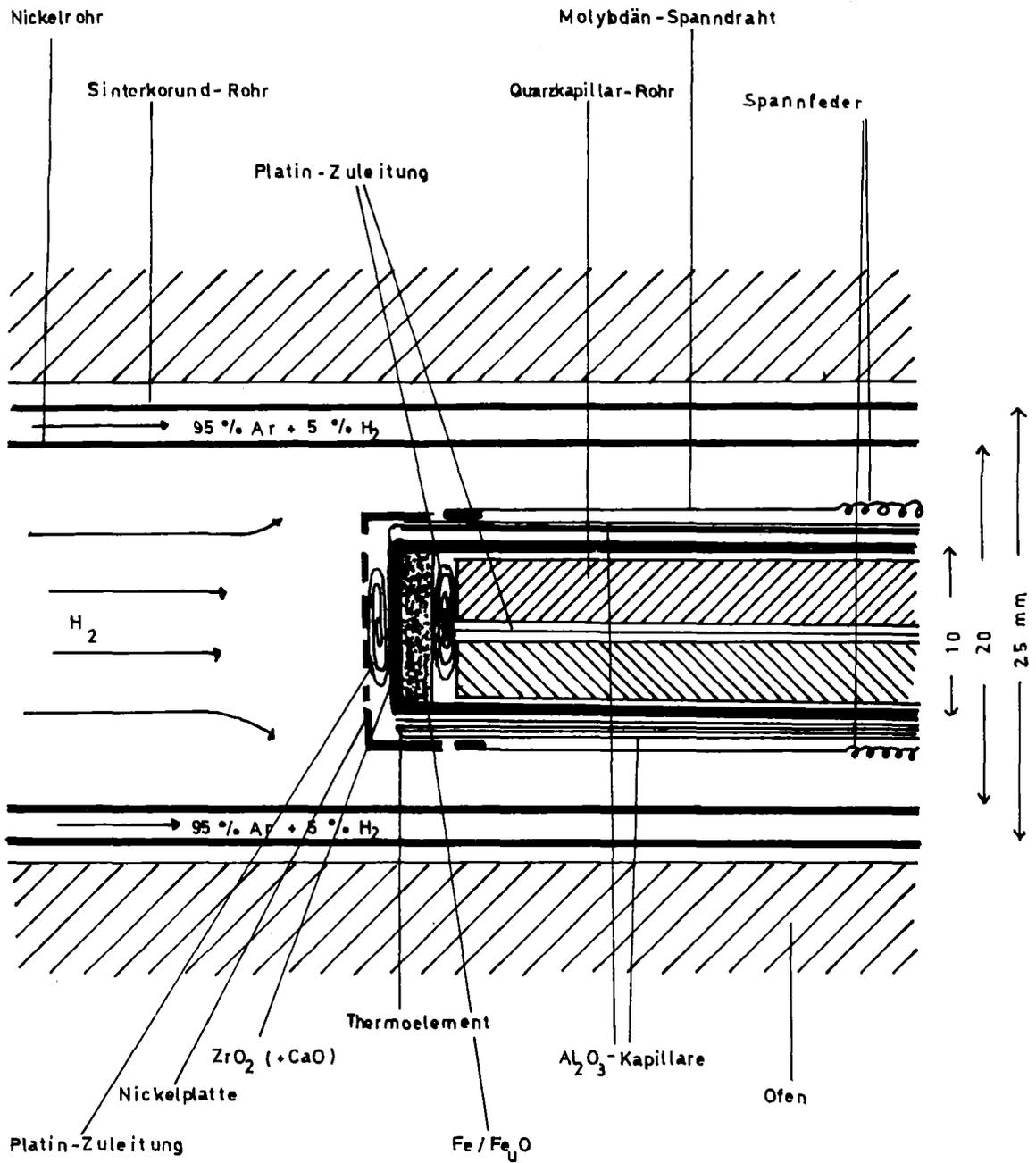


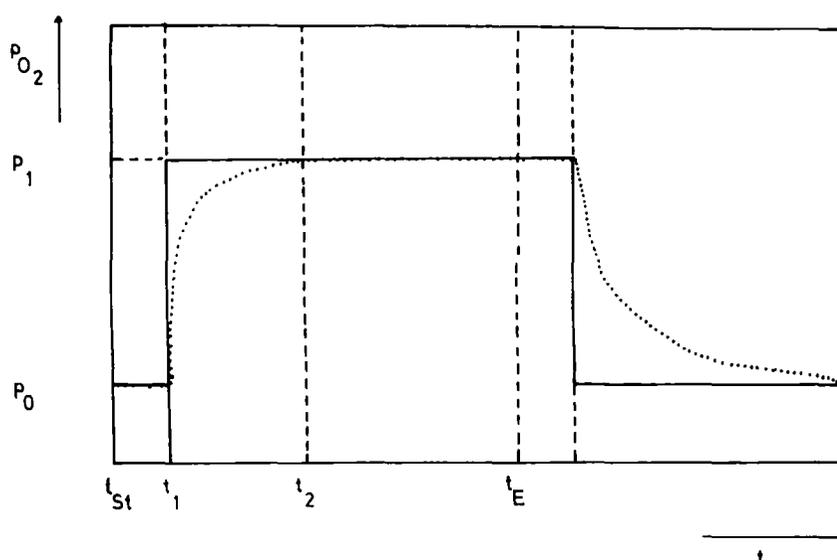
Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Meßzelle nach Anordnung A

Als begrenzter Faktor für die Meßanordnung erwies sich die Dichtigkeit des Zirkonoxidrohrs. Obwohl auch im Meßraum im Wesentlichen auf oxidisches Material verzichtet wurde, konnte ein Wert von  $p_{O_2} = 2,8 \cdot 10^{-23}$  Pa im Gleichgewicht mit Wasser bei einer Temperatur von 1073 K nicht unterschritten werden. Da der Sauerstoffpartialdruck, der aus der Verdampfung von  $ZrO_2$  resultiert, bei 1073 K nur den Wert  $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-28}$  Pa besitzt, muß die Ursache in der Diffusion von Sauerstoff aus dem  $Fe/Fe_uO$ -Elektrolytraum zu suchen sein, welcher mit  $p_{O_2} = 1,5 \cdot 10^{-14}$  Pa bei 1073 K wesentlich größer ist als der zu messende Partialdruck. Undichtigkeiten am Festelektrolyten verkürzen andererseits auch die Lebensdauer der Meßzelle, da das vorhandene Eisenoxid von diffundierendem Reaktionswasserstoff in kurzer Zeit reduziert wird. Die gesamte Anordnung war analog zur Reaktionszelle nach außen durch ein Nickelrohr und Schutzatmosphäre dicht abgeschlossen.

#### 3.1.4. Verfeinerung des Anwendungsbereichs

Untersuchungen zur Thermodynamik der gekoppelten Reduktion wurden in bisherigen Arbeiten mit Substanzmengen von jeweils 1-2 Gramm vorgenommen. Die Meßgrenze für eine Durchflußgeschwindigkeit von 1 Liter Wasserstoff pro Stunde lag bei etwa 500 Milligramm. Sie ist begrenzt durch Rückvermischung des Wasserstoffs durch Diffusion und Turbulenzen innerhalb des toten Raumes zwischen Reaktions- und Meßort. Wird die Stoffmenge und damit die Reaktionszeit bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit weiter vermindert, so ist eine Einstellung des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks am Meßort, der demjenigen am Reaktionsort entspricht, nicht mehr möglich.

Bei der Handhabung von Transplutoniumelementen nimmt die Strahlenbelastung stark zu. Die spezifische Aktivität erreicht für das Nuklid  $^{241}\text{Am}$  mit einer Halbwertszeit von 433 Jahren bereits einen Wert von  $9 \cdot 10^7$  Zerfällen/ $\text{sec}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$  und liegt im Vergleich zu  $^{239}\text{Pu}$  um den Faktor 56 höher. Sowohl um die Strahlenbelastung für den Experimentator in erträglichem Maß zu halten als auch aus finanziellen Gründen (Preis für 1 Gramm  $^{241}\text{Am}$ : 600 US\$, Stand Sommer 1977) mußte die pro Reaktion eingesetzte Oxidmenge auf unter 50 Milligramm reduziert werden. Eine erhebliche Verbesserung der Meßgenauigkeit wurde dadurch notwendig.



$t_{St}$	= Reaktionsstart	$p_0$	= Sauerstoffpartialdruck ohne Probe
$t_E$	= Reaktionsende	$p_1$	= Sauerstoffpartialdruck im Zweiphasengebiet
$t_E - t_{St}$	= Reaktionsdauer	—	idealer Verlauf
$t_1 - t_{St}$	= Totzeit der Apparatur	.....	gemessener Verlauf
$t_2 - t_1$	= Regenerationszeit der Apparatur		

Abbildung 13: Idealer und gemessener Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks bei der gekoppelten Reduktion in einem Zweiphasengebiet in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (schematisch)

Hierzu besteht die Möglichkeit, entweder den Reaktionsumsatz durch Verringerung des Wasserstoffstroms zu verkleinern und dadurch die gesamte Reaktionszeit  $t_E - t_{St}$  (Abb. 13) zu verlängern oder die aus der Rückvermischung resultierende Regenerationszeit der Apparatur  $t_2 - t_1$  zu vermindern. Dies gelang erfolgreich durch geringeren Durchmesser bei besonderer Formgebung von Reaktions- und Meßrohr (Abb. 14).

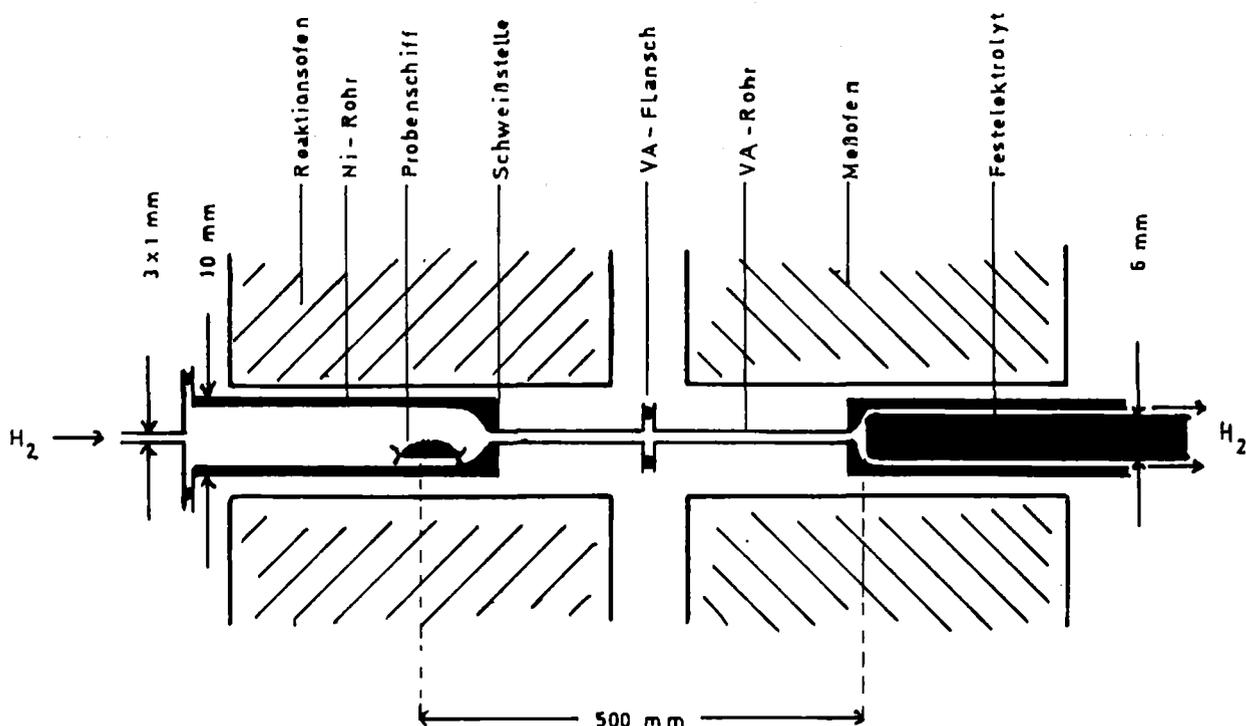


Abbildung 14: Form von Reaktions- und Meßrohr in Anordnung A

Der tote Raum betrug in der veränderten Anordnung nur noch ca.  $10 \text{ cm}^3$ , was einem Zehntel des früheren Wertes entspricht. Für die Metallrohrübergänge wurde ein geeignetes Strömungsprofil gewählt. Messungen mit 10 Milligramm Oxid im 1:2-Gemisch mit Platin bei einer Durchflußgeschwindigkeit von  $0,2 \text{ l}(\text{H}_2)/\text{h}$  waren mit ausreichender Genauigkeit möglich (s.a. Abb. 16, Tab. 5). Neben dem wesentlich geringeren Stoffeinsatz erwies sich auch die kürzere Reaktionsdauer als vorteilhaft.

In einer zweiten Anordnung B mit veränderter Meßzelle (Abb. 15) wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Das Meßgas wird hier durch ein dünnes VA-Rohr innerhalb der  $\text{ZrO}_2$ -Hülse zur Elektrode geleitet. Der Kontakt zwischen Platinelektroden und Festelektrolyt erfolgt hier beidseitig über Nickelplättchen, welche mit zahlreichen Bohrungen versehen waren, um den Zutritt des Gases zum Festelektrolyten sicherzustellen und die mittels Spann- bzw. Druckfedern an die Platinelektroden gepreßt wurden.

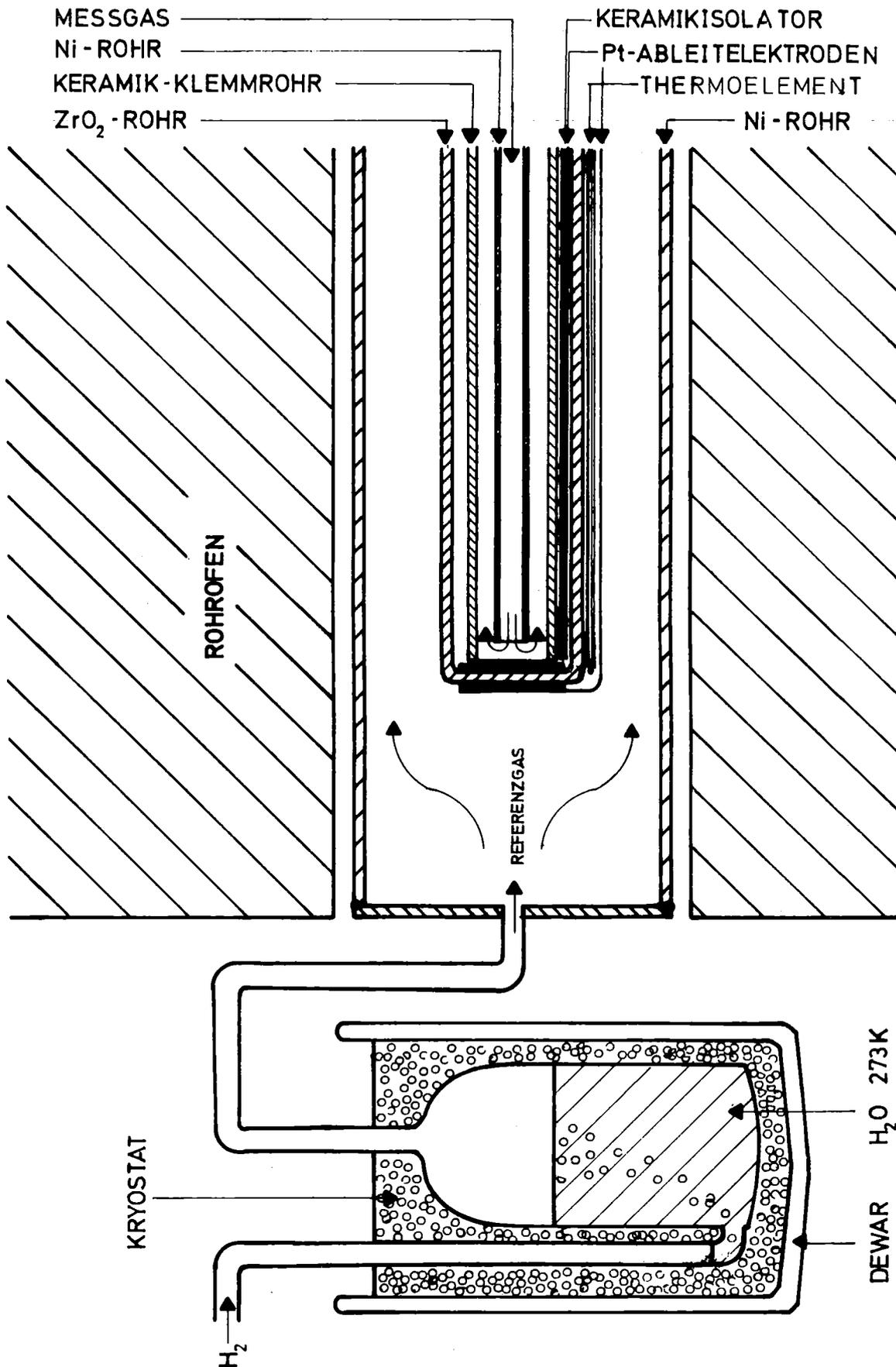


Abbildung 15: Prinzip der Differentialgas-Meßzelle nach Anordnung B

Der Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode resultiert durch einen bei 273,13 K (Eisschmelze) mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffstrom. Nachteile durch einen zusätzlich notwendigen Gaskreislauf werden durch die Vorteile einer unbegrenzten Lebensdauer der Meßzelle kompensiert.

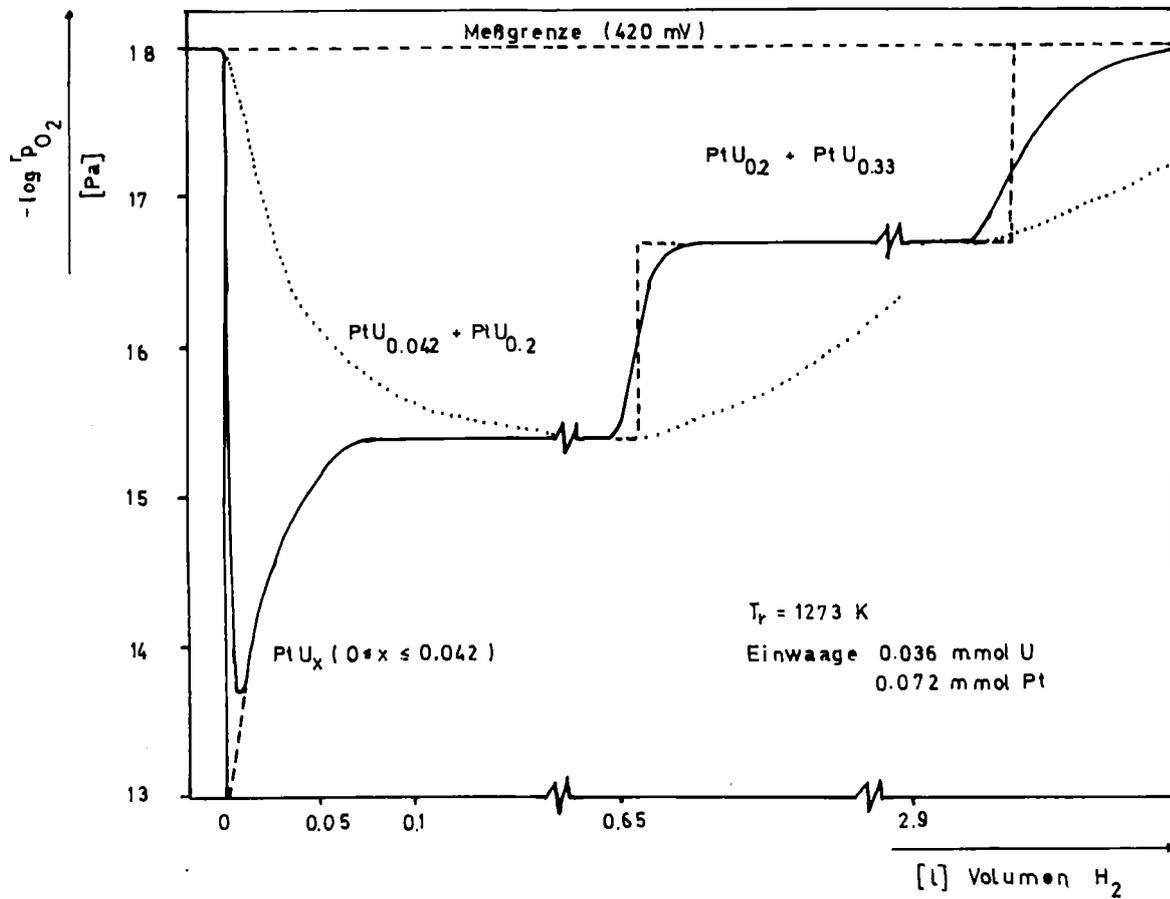
### 3.1.5. Eichung

Die Eichung der Meßzellen wurde anhand von Systemen vorgenommen, deren Phasendiagramme und thermodynamischen Werte bekannt sind (Abb. 16, Tab. 5). Die Abweichungen zu den Literaturwerten als auch zu den Ergebnissen untereinander waren - in gemessenen EMK-Einheiten - ausnahmslos kleiner als 12 mV. Dies entspricht nach Gleichung(28) für ein binäres Oxid bei den erreichbaren Temperaturen für die edelmetallärmsten Phasen einer maximalen Abweichung von

$$r_{\Delta_B G} = \pm 7 \text{ kJ/mol.}$$

Eine zusätzliche Überprüfung erfolgte mit Wasserstoff vorgegebenem Wassergehalts. Dazu wurde das mit Wasserdampf gesättigte Gas durch Kühlfallen bestimmter Temperatur geleitet, wobei der überschüssige Wassergehalt ausfriert. Vergleiche mit den tabellierten Werten (80) des Dampfdrucks über Wasser bzw. Eis ergaben für den untersuchten Bereich  $6,2 \text{ Pa} \leq p_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2,2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  ( $2,3 \cdot 10^{-17} \text{ Pa} \leq p_{\text{O}_2} \leq 1,9 \cdot 10^{-22} \text{ Pa}$ ) Übereinstimmung mit den Messungen (Abb. 17).

Für Messungen kleinerer Sauerstoffpartialdrücke als der oben beschriebenen besteht die Möglichkeit des diskontinuierlichen Verfahrens. Der bei der Reaktion gebildete Wasserdampf wird ausgefroren und jeweils nach bestimmten Reaktionsintervallen in einem gegebenen Volumen verdampft und mittels beschriebener Meßapparatur bestimmt. Messungen von Kemmler (15) zeigen jedoch, daß in diesem Konzentrationsbereich die Wasser- bzw. Sauerstoffabgabe und -durchlässigkeit der verwendeten Materialien eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle spielt und daher ein wesentlich höherer Material- und Arbeitsaufwand notwendig wäre.



**Abbildung 16:** Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks bei der gekoppelten Reduktion im System Pt-U bei Einsatz von 10 mg  $U_3O_8$   
..... Verlauf mit herkömmlicher Meßmethode  
—— Verlauf mit verfeinerter Anordnung A  
----- theoretischer Verlauf

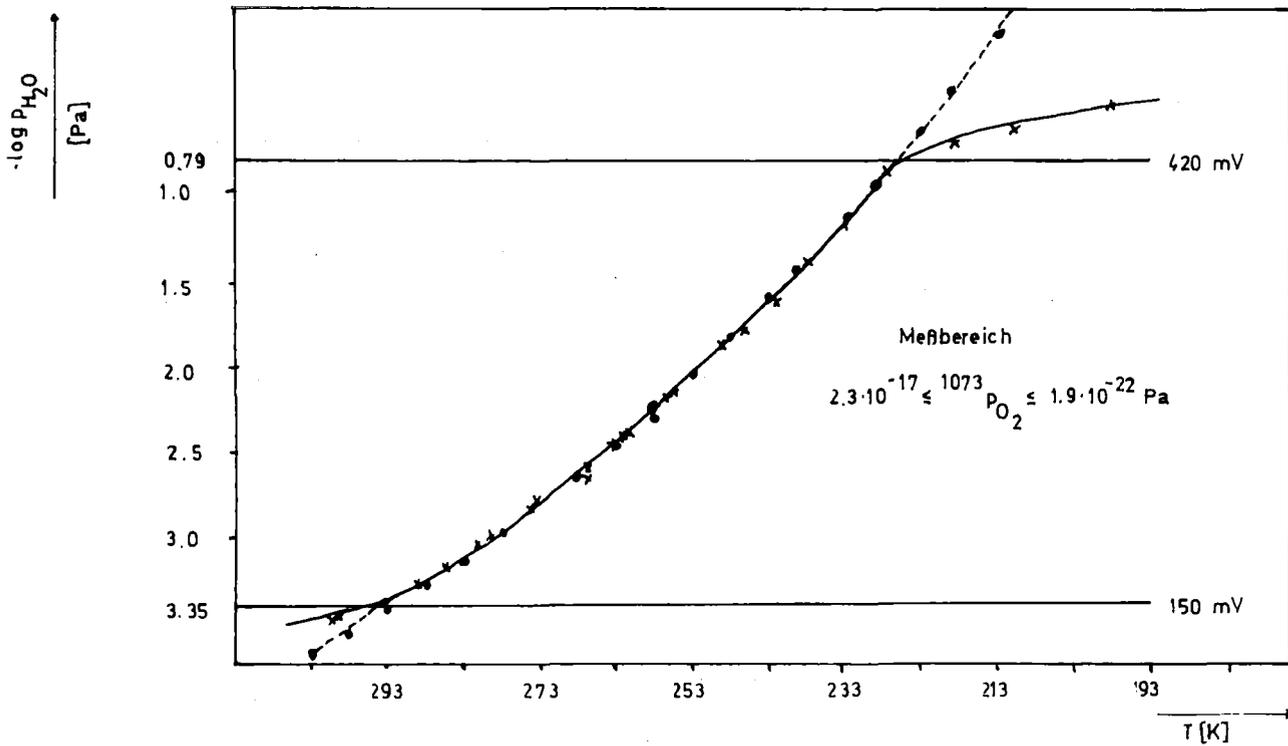


Abbildung 17: Vergleich von gemessenem (x) und tabelliertem (●) Sauerstoffpartialdruck über Wasser bzw. Eis

Tabelle 5: Vergleich der molaren freien Bildungsenthalpie verschiedener Legierungsphasen bei 1500 K nach Schmidt (44) und Hellwig (81) (Einwaage ca. 1000 mg) mit den über Anordnung A gemessenen Werten (Einwaage 20 mg)

Verbindung	$^{1500}\Delta_B \bar{G}$ gemessen (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$^{1500}\Delta_B \bar{G}$ Lit. (44,81) (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Pt <sub>5</sub> U	-400,7	-407,5
Pt <sub>3</sub> U	-363,3	-368,5
Pt <sub>2</sub> U	-309,8	-314,1
Pt <sub>5</sub> Y	-379,2	-376,5
Pt <sub>3</sub> Y	-358,7	-356,4

#### 4. ERGEBNISSE

##### 4.1. Thermodynamische Untersuchungen

##### 4.1.1. Die Systeme Edelmetall-Scandium

Sämtliche Messungen mit Scandium wurden mit der beschriebenen Anordnung A gegen  $\text{Fe}/\text{Fe}_u\text{O}$  als Bezugselektrode mit Substanzmengen von 5 bis 500 Milligramm durchgeführt. Sie dienten hauptsächlich dem Studium von Versuchsbedingungen und möglichen Meßverbesserungen für den Einbau in einen Handschuhkasten.

Scandium wurde als Sesquioxid  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  der Firma Rasmus nach vorherigem Glühen an Luft bei 1273 K in 99,9 % Reinheit eingesetzt. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über Reinheit der verwendeten Edelmetalle der Firma Heraeus.

Tabelle 6: Reinheit der verwendeten Edelmetalle

	Reinheit %	Verunreinigungen	Form
Pt	99,38	H <sub>2</sub> O, übrige Platin- metalle jeweils <250 ppm	Pt-Mohr
Pd	98,30		Pd-Mohr
Rh	99,92		Rh-Mohr
Ir	99,14		Ir-Mohr

Für die thermodynamischen Berechnungen wurden folgende Werte zugrunde gelegt:

$$\begin{aligned}
 F/C \cdot \text{val}^{-1} &= 96487 \\
 R/J(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} &= 8,314 \\
 T_m &= 1073 \text{ K} \\
 m_{\text{P}_{\text{O}_2}}^{\text{ref}} = m_{\text{P}_{\text{O}_2}}(\text{Fe}/\text{Fe}_u\text{O}) &= 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ Pa} \quad + \\
 r_{\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -484,017 + 0,1017 T_r/\text{K} \quad + \\
 m_{\Delta_B G_{\text{H}_2\text{O}}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -374,833 \quad +
 \end{aligned}$$

+ Tabellenwerte aus (82-85) jeweils bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

$${}^{1473}\Delta_B G_{\text{Sc}_2\text{O}_3} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -983,260 +$$

Eine Zusammenstellung der bisher durch gekoppelte Reduktion dargestellten edelmetallreichen Scandium-Legierungen ist in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Zusammenstellung der durch gekoppelte Reduktion dargestellten Edelmetall-Scandium-Legierungen (nach 14)

Verbindung	Reduktionstemperatur (K)	Struktur	Gitterkonstante $\times 10^{-10}$ (m)
Pt <sub>3</sub> Sc	1473	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au-Typ)	3,953 (14)
			3,954 (87)
			3,958 (88)
Pd <sub>3</sub> Sc	1523	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au-Typ)	3,969 (14)
			3,981 (88)
			3,958 (89)
Rh <sub>3</sub> Sc	1823	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au-Typ)	3,909 (14)
			3,900 (88)

#### 4.1.1.1. Das System Platin-Scandium

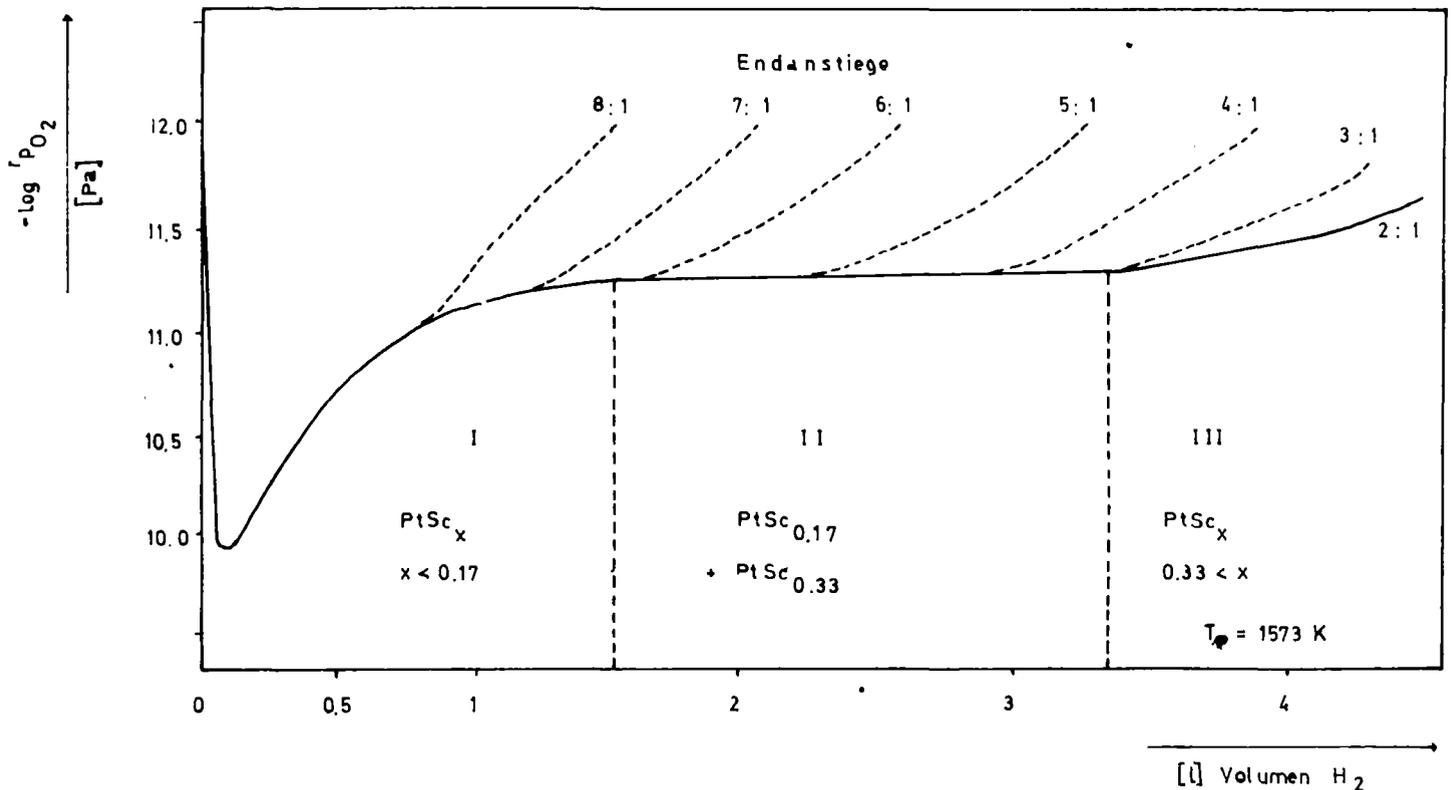
Die gekoppelte Reduktion der in einer Achatschale fein verriebenen, homogenen Mischung aus Platin und Scandiumoxid führt zu dem in Abbildung 18 skizzierten Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks. Er zeigt drei wesentliche Reaktionsabschnitte:

- I: Einphasengebiet Pt Sc<sub>x</sub> für  $0,02 < x < 0,17$
- II: Zweiphasengebiet Pt Sc<sub>x</sub> für  $0,17 \leq x \leq 0,33$
- III: Einphasengebiet Pt Sc<sub>x</sub> für  $x > 0,33$  und Endanstieg auf Leerwert<sup>++</sup>

Nach Aufheizen der Probe auf die Reaktionstemperatur zeigt sich der Beginn der gekoppelten Reduktion durch einen starken Anstieg des Sauer-

<sup>+</sup> Tabellenwerte aus (82-85) jeweils bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

<sup>++</sup> Sauerstoffpartialdruck ohne Reaktionsgut



**Abbildung 18:** Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit vom Volumen des durchgeströmten Wasserstoffs bei verschiedenen Ansätzen (Reaktionstemperatur 1573 K, Einwaage jeweils 100 mg Pt)

stoffpartialdrucks (Reaktionsabschnitt I). Er nimmt schließlich nach kontinuierlicher Abnahme einen über längere Zeit konstanten Wert an (Reaktionsabschnitt II). Ein allmählicher Abfall des Sauerstoffpartialdrucks auf den Ausgangswert deutet ein weiteres Einphasengebiet an. Die röntgenographische Auswertung von Probenentnahmen bei Abbruch des einphasigen Reaktionsabschnitts I zeigt eine allmähliche Zunahme der Gitterkonstante von Platin (Abb.19). Scandiumatome werden kontinuierlich in die Oktaederlücken des kubischen Platingitters eingebaut und bewirken dessen Aufweitung. Aus dem Kurvenverlauf ist weiter ersichtlich, daß mit Fortgang der Reaktion der Einbau zunehmend langsamer erfolgt.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Mischphasen im Endpunkt des Einphasengebietes fanden folgende Untersuchungsmethoden Anwendung:

- a) Bestimmung aus dem Reaktionsumsatz
- b) Bestimmung aus kristallographischen Daten

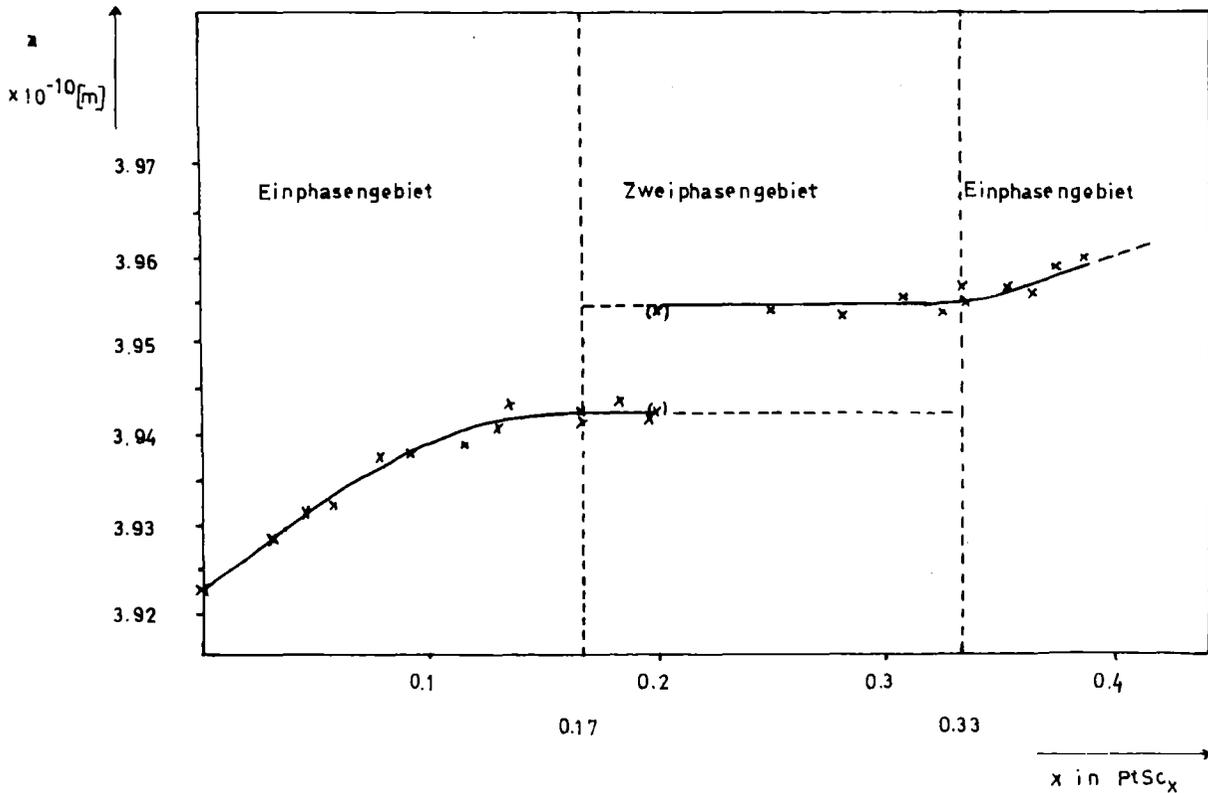


Abbildung 19: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung PtSc<sub>x</sub> im System Platin-Scandium

- c) Bestimmung durch Variation des Ansatzes
  - d) Bestimmung durch Gewichtsabnahme
  - e) Bestimmung durch chemische Sauerstoffanalyse
- a) Da der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck im Vergleich zum Wasserstoffpartialdruck sehr niedrig ist, berechnet sich die Zahl der gebildeten Mole Sauerstoff über die allgemeine Gasgleichung:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta V = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot R \cdot T \quad (40)$$

oder

$$n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta V}{2RT}, \quad (41)$$

wobei für  $\Delta V$  das zur Verfügung stehende Volumen, also das Volumen des durchgeführten Wasserstoffs, eingesetzt wird.

Mit

$$R = 8,3 \cdot 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{l}}{\text{K}}$$

und

$$T = 300 \text{ K}$$

wird

$$n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta V}{4,99 \cdot 10^6} \text{ (Pa}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}\text{)} \quad (42)$$

Da der Wasserdampfpartialdruck im Einphasengebiet nicht bekannt ist, muß über das gesamte durchgeflossene Volumen integriert werden:

$$n_{\text{O}_2} = k \cdot \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{H}_2\text{O}}(V) \cdot dV \quad (43)$$

oder näherungsweise

$$n_{\text{O}_2} = \sum_{i=1}^m k \cdot \bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}(V_i) \cdot \Delta V_i \quad (44)$$

wobei

$$\Delta V_i = V_i - V_{i-1}$$

und  $\bar{p}_{\text{H}_2\text{O}}$  = mittlerer Wasserdampfpartialdruck im Intervall  $\Delta V_i$ .

- b) Es wurden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung zur Reaktion gebracht und die Gitterkonstanten ausgemessen. Unter der Voraussetzung, daß die Phasenbreite bei Zimmertemperatur der bei Reaktionstemperatur entspricht, zeigt beim Auftragen der Gitterkonstante gegen die Zusammensetzung ein Knick der Kurve das Ende des Einphasengebietes an (Abb. 19).
- c) Die Reaktion von Ansätzen mit unterschiedlichem Oxidgehalt zeigt den in Abbildung 18 skizzierten Verlauf für das System Platin-Scandium. Bei einem Verhältnis Pt:Sc = 6:1 beginnt der Endanstieg direkt nach dem Einphasengebiet, während das 5:1-Gemisch bereits ein kurzes Zweiphasengebiet anzeigt.
- d) Da im Verlauf der Reaktion das Oxid reduziert wird und der Wasserstoffstrom den gebildeten Wasserdampf laufend abtransportiert, nimmt das Gewicht der Probe kontinuierlich ab. Bei einer Einwaage von 200 Milligramm (bei Scandium- und Thoriumlegierungen) einer Pt:Sc = 3:1-Mischung konnte nach vollendeter Reaktion eine Gleichgewichtsabnahme von 7,13 Milligramm festgestellt werden. Dies entspricht einem Oxidverbrauch von 98,5 %.

e) Konnte durch obige Methoden kein übereinstimmendes Ergebnis erzielt werden, so wurde eine zusätzliche analytische Sauerstoffbestimmung durchgeführt. Dazu wurde eine Heißextraktion der festen Substanzen in einem Metallbad (Nickel) durchgeführt und der Sauerstoffgehalt anschließend als CO bestimmt.

Für die Untersuchungen in den Edelmetall-Thorium-Systemen danke ich Frau Dr. Mainka von der analytischen Abteilung des Instituts für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe.

Die Abhängigkeit der molaren freien Lösungsenthalpie von der nach den Methoden a-d bestimmten Zusammensetzung von  $\text{PtSc}_x$  hat den in Abbildung 20 skizzierten Verlauf.

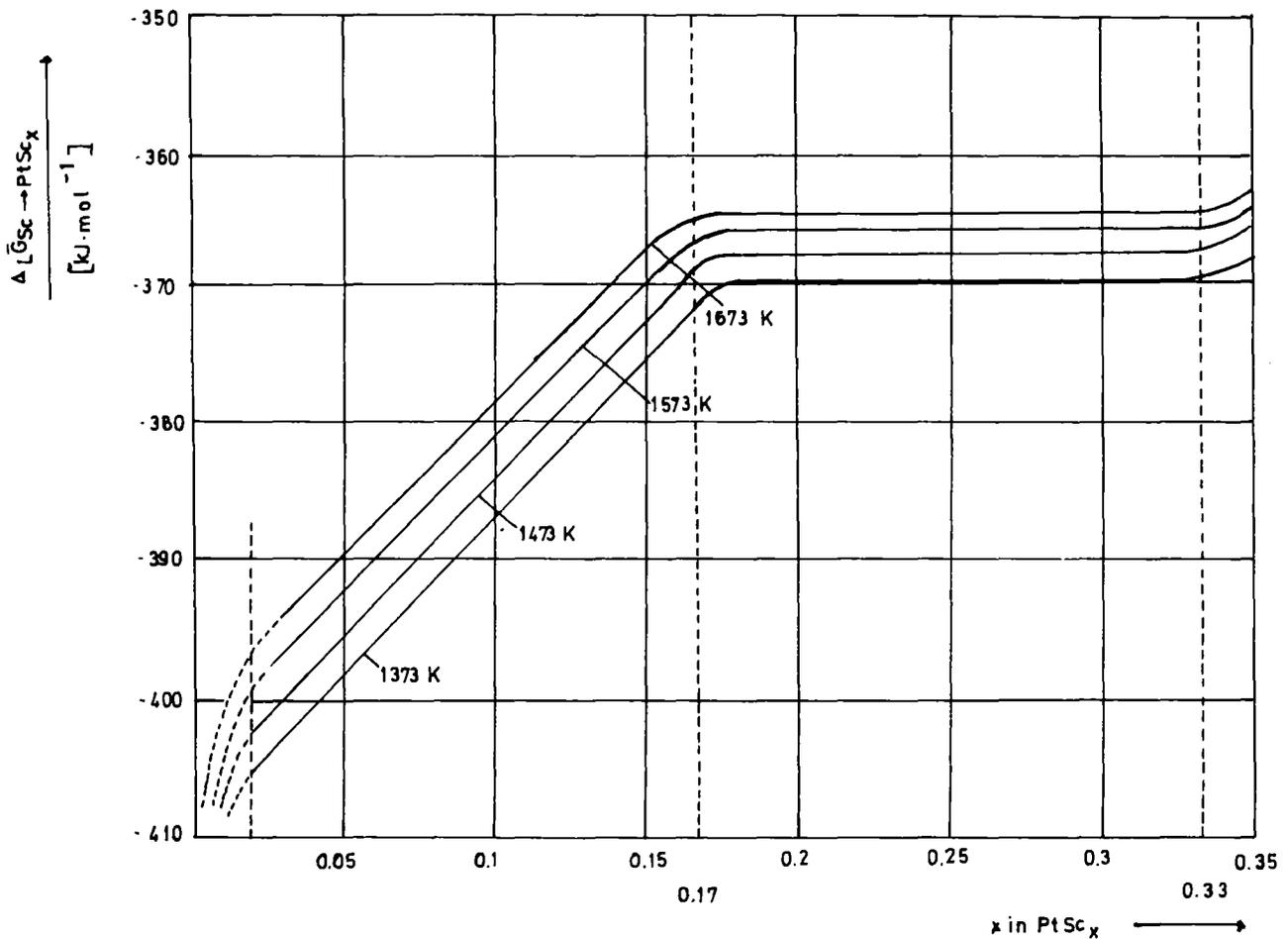


Abbildung 20: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$

Für den Bereich  $0,02 \leq x \leq 0,16$  verläuft die Lösungsenthalpie annähernd linear. Die Grenzzusammensetzung  $\text{PtSc}_{0,17}$  entspricht der größtmöglichen Löslichkeit von Scandium in Platin. Für den Anfangsbereich zwischen  $0 \leq x < 0,02$ , der der Aufheizzeit der Probe auf die Reaktionstemperatur entspricht, lassen sich aus experimentellen Messungen keine Daten angeben. Theoretisch sollte das chemische Potential von Scandium in  $\text{PtSc}_x$  und damit auch die molare freie Lösungsenthalpie für  $x \rightarrow 0$  gegen  $-\infty$  streben.

Nach konstantem, von der Zusammensetzung unabhängigem Wert für das Zweiphasengebiet zwischen  $0,17 \leq x \leq 0,33$  deutet ein schwächerer Anstieg ein Einphasengebiet für  $\text{PtSc}_x$  mit  $x > 0,33$  an.

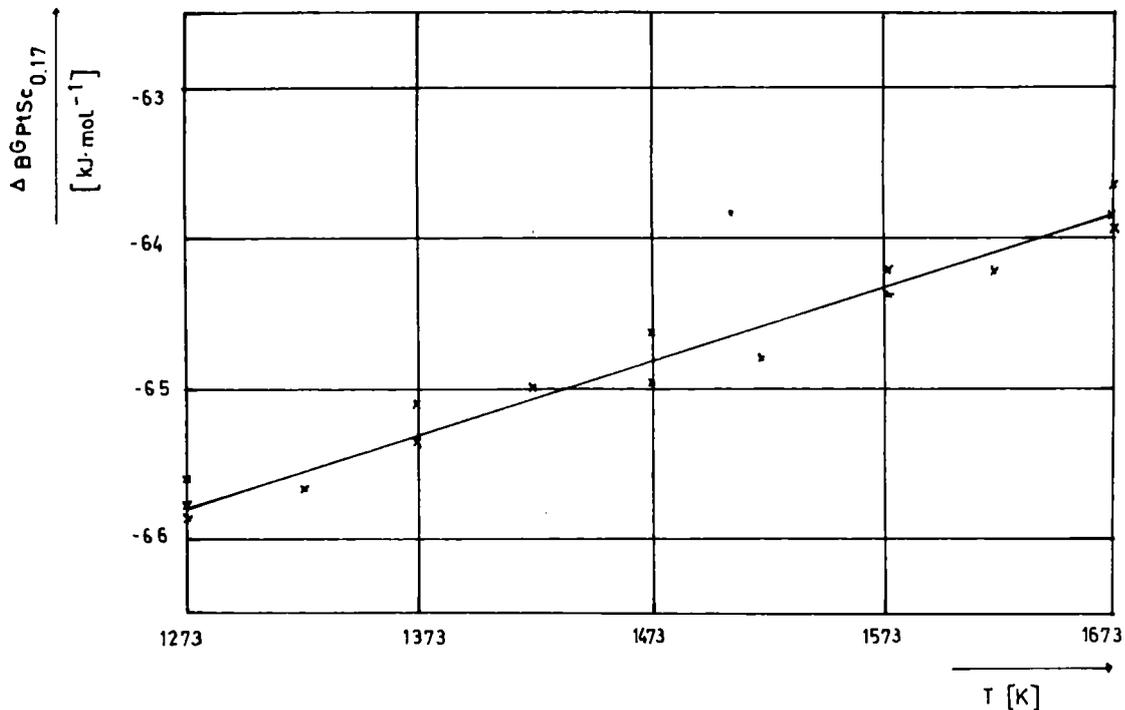


Abbildung 21: Verlauf der freien Bildungsenthalpie von  $\Delta_B G_{\text{PtSc}_{0,17}}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Aus der Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie folgt aus Abbildung 21 für die molare freie Lösungsentropie<sup>+) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für den Bereich 1273–1673 K und  $0,02 \leq x \leq 0,17$</sup>

<sup>+) Es ist zu beachten, daß sich die molare freie Lösungsenthalpie (-entropie) auf die Auflösung von 1 Mol Scandium in einer unendlich großen Menge  $\text{PtSc}_x$ , die molare freie Bildungsenthalpie (-entropie) dagegen auf die Bildung von einem Mol  $\text{Pt}_{1/x}\text{Sc}$  bezieht.</sup>

$$\Delta_L \bar{S}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_x}(x) / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = 20,0x - 31,3 \quad (\pm 8)$$

Mit

$$\Delta_L \bar{G}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_x}(x, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 253,5x - 453,1 - 10^{-3} T / \text{K} \cdot (20,0x - 31,3) \quad (\pm 5)$$

folgt

$$\Delta_L \bar{H}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_x}(x) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 253,5x - 453,1 \quad (\pm 19)$$

Für das Zweiphasengebiet mit  $\text{PtSc}_{0,17}$  und  $\text{PtSc}_{0,33}$  berechnet sich aus Abbildung 21 für den gleichen Temperaturbereich und  $0,17 \leq x \leq 0,33$

$$\Delta_L \bar{S}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_{0,17}} / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -18,0 \quad (\pm 8)$$

Mit

$$\Delta_L \bar{G}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_{0,17}}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -394,5 + 18 \cdot 10^{-3} T / \text{K} \quad (\pm 5)$$

wird

$$\Delta_L \bar{H}_{\text{Sc} \rightarrow \text{PtSc}_{0,17}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -394,5 \quad (\pm 19)$$

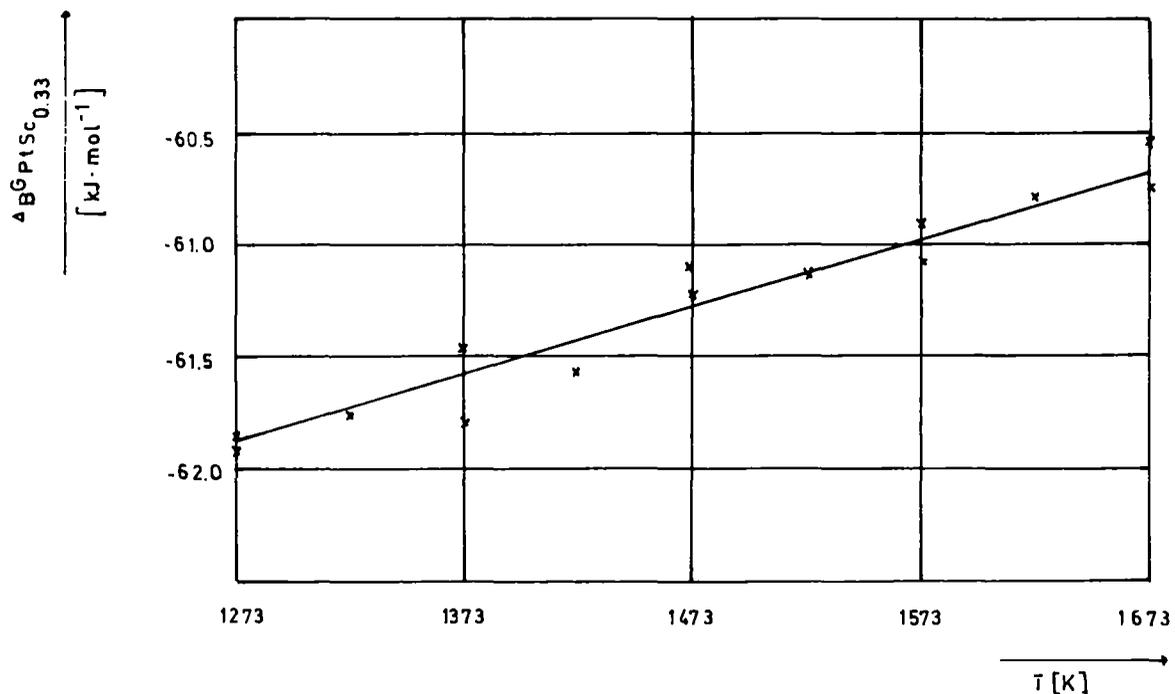


Abbildung 22: Verlauf der freien Bildungsenthalpie von  $\text{PtSc}_{0,33}$  aus Sc und  $\text{PtSc}_{0,17}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Damit bestimmt sich die molare freie Bildungsenthalpie von  $\text{Pt}_3\text{Sc}$  aus den Elementen zu

$$\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{Pt}_3\text{Sc}} = 3 \int_0^{0,17} \Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{Sc}\rightarrow\text{PtSc}_x}(x) dx + 0,5 \Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{Sc}\rightarrow\text{PtSc}_{0,17}}$$

$$\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{Pt}_3\text{Sc}}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -413,7 + 23,8 \cdot 10^{-3} \cdot T/\text{K} \quad (\pm 5)$$

Daraus folgt für

$$\Delta_{\text{B}}\bar{S}_{\text{Pt}_3\text{Sc}}/\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1} = -23,8 \quad (\pm 8)$$

und

$$\Delta_{\text{B}}\bar{H}_{\text{Pt}_3\text{Sc}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -413,7 \quad (\pm 19)$$

für den Temperaturbereich von 1273-1673 K.

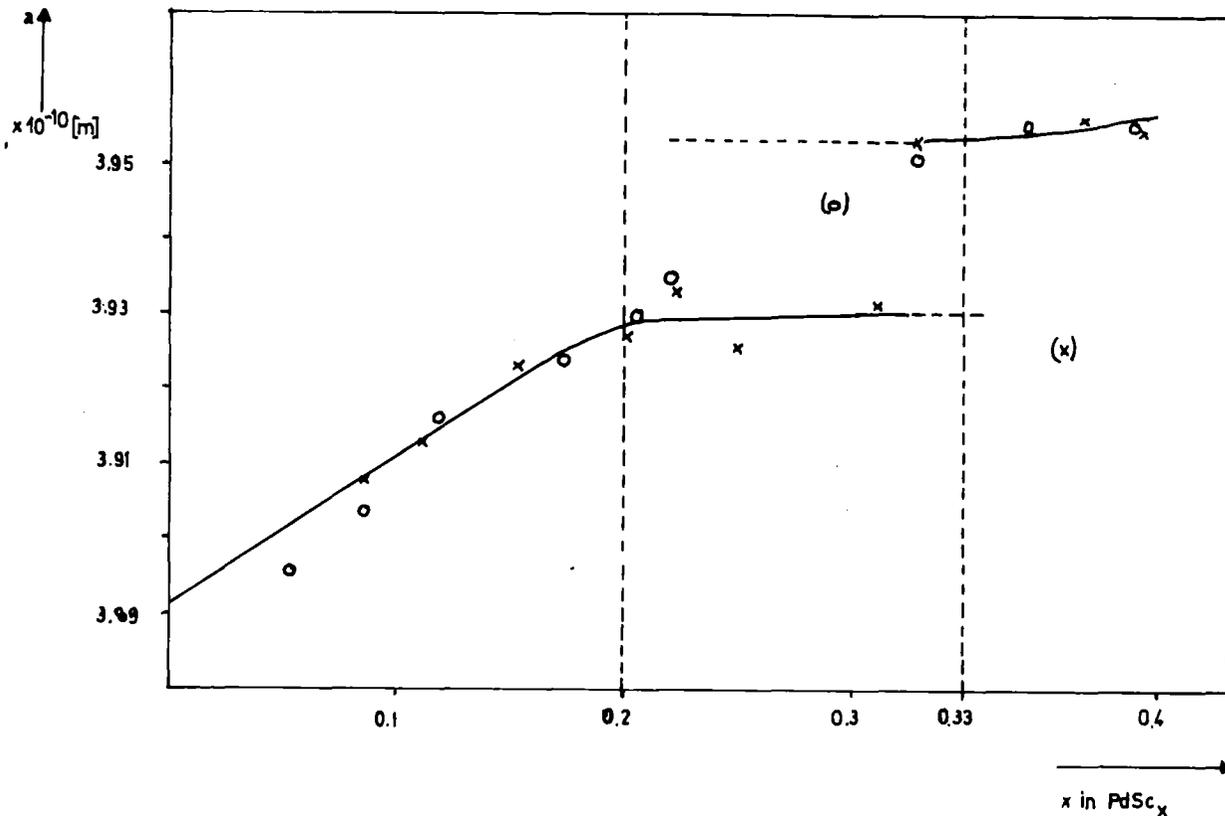
#### 4.1.1.2. Die Systeme Palladium-, Rhodium- und Iridium-Scandium

Die Legierungsbildung erfolgt in diesen Systemen erheblich schwieriger. Während mit Rhodium und Iridium bis 1673 K nur unwesentliche Umsätze stattfinden, wurde der Reaktionsbeginn für die gekoppelte Reduktion von Palladium-Scandium bei etwa 1500 K beobachtet. Nach einem Einphasengebiet, welches in Übereinstimmung mit Messungen von Normen und Harris (84) für die Zusammensetzung  $\text{PdSc}_x$   $x < 0,2$  existiert (Abb. 23), folgt analog der Reaktion mit Platin ein Gebiet ohne Phasenbreite, in welchem  $\text{PdSc}_{0,2}$  und  $\text{PdSc}_{0,33}$  ohne gegenseitige Löslichkeit nebeneinander vorliegen.

$$^{1573}\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{Sc}\rightarrow\text{PdSc}_x}(x)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 460x - 392 \quad (0,02 \leq x < 0,2) \quad (\pm ?)$$

$$^{1573}\Delta_{\text{L}}\bar{G}_{\text{Sc}\rightarrow\text{PdSc}_{0,2}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -301 \quad (\pm ?)$$

$$^{1573}\Delta_{\text{B}}\bar{G}_{\text{Pd}_3\text{Sc}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -327 \quad (\pm ?)$$



x gemessene Werte  
o Werte von Normen und Harris (84)

Abbildung 23: Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Zusammensetzung PdSc<sub>x</sub>

Die erschwerte Legierungsbildung bei den erreichbaren Temperaturen ließ für die Palladium-Scandium-Phasen die Bestimmung weiterer thermodynamischen Angaben nicht zu.

#### 4.1.2. Die Systeme Edelmetall-Thorium

Die Reaktionen mit Thorium in Form von geglühtem 99,9 %igem ThO<sub>2</sub> wurden mit Substanzmengen von durchschnittlich 300 Milligramm pro Versuch durchgeführt. Wegen der  $\alpha$ -Aktivität der Isotope <sup>232</sup>Th und <sup>228</sup>Th (spezifische Aktivität ca. 6 Zerfälle sec<sup>-1</sup> · mg<sup>-1</sup>) und der damit verbundenen Kontaminationsgefahr wurde mit Schutzhandschuhen und soweit möglich unter dem Abzug gearbeitet. Als Bezugselektroden wurden sowohl Fe/Fe<sub>u</sub>O nach Anordnung A, als

auch die Referenzgaselektrode nach Anordnung B verwendet. Bei den Berechnungen lagen folgende Werte zugrunde:

$$\begin{aligned}\Delta_B \bar{H}_{\text{ThO}_2} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -1227,6 \\ \Delta_B \bar{S}_{\text{ThO}_2} / \text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} &= -193,3\end{aligned}\quad (82)$$

Wasserdampfpartialdruck über Eis bei 273,13 K

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,1 \cdot 10^2 \text{ Pa} . \quad (80)$$

#### 4.1.2.1. Das System Platin-Thorium

Nach Thomson (86) sind die edelmetallreichen Legierungsphasen  $\text{Pt}_4\text{Th}_3$ ,  $\text{Pt}_5\text{Th}_3$ ,  $\text{Pt}_3\text{Th}$ ,  $\text{Pt}_4\text{Th}$  und  $\text{Pt}_5\text{Th}$  bekannt. Sie konnten bisher bis auf  $\text{Pt}_5\text{Th}_3$  (hexagonal) und  $\text{Pt}_5\text{Th}$  (orthorhombisch) nur metallographisch identifiziert werden. Durch gekoppelte Reduktion wurde lediglich die Phase  $\text{Pt}_5\text{Th}$  durch Erdmann (14) bei 1473 K sowie eine neue Phase  $\text{Pt}_7\text{Th}_2$  durch Kemmler (15) oberhalb 1800 K dargestellt werden.

Der Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks im Wasserstoff, bedingt durch die gekoppelten Reduktionen, setzte im System Platin-Thorium bei einer Reaktionstemperatur von etwa 1300 K erkennbar ein. Die Reaktionen von Gemischen aus  $\text{ThO}_2$  und Pt im Wasserstoffstrom im Verhältnis  $\text{Pt}:\text{Th} = x:1$  zeigen für  $x < 4$  im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 1323 K bis 1673 K einen ähnlichen Verlauf, wie in Abbildung 25 skizziert.

Zwei wesentliche Reaktionsabschnitte sind erkennbar:

I: Zweiphasengebiet  $\text{PtTh}_x$  für  $0,03 \leq x \leq 0,2$

II: Einphasengebiet für  $\text{PtTh}_x$   $x > 0,2$  und Endanstieg.

Für Mischungsverhältnisse  $\text{Pt}:\text{Th} = x:1$  im Bereich zwischen  $4 < x < 5$  verändert sich bei konstanter Temperatur die Steigung der Kurve, während für  $x > 5$  die Länge des Zweiphasengebietes abnimmt. In dem in Abbildung 17 definierten Meßbereich bis  $^{1073}p_{\text{O}_2} \geq 1,9 \cdot 10^{-22} \text{ Pa}$  konnte bei Reaktionstemperaturen bis 1673 K kein weiteres Zweiphasengebiet beobachtet werden. Entgegen Messungen von Kemmler (15) für höhere Temperaturen läßt der Reaktionsverlauf auf ein weiteres Einphasengebiet für  $x < 5$  schließen.

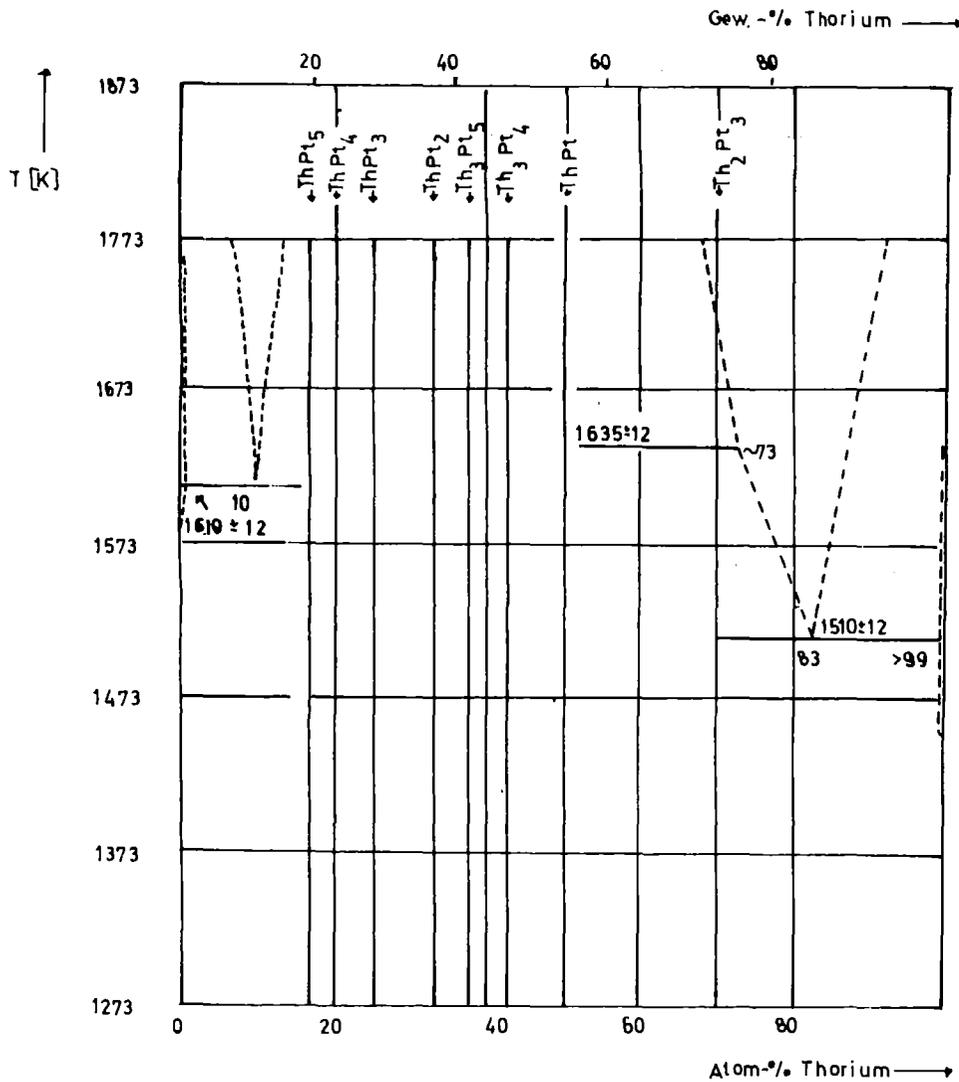


Abbildung 24: Phasendiagramm des Systems Platin-Thorium (nach 85)

Der erhöhte Sauerstoffpartialdruck im Bereich  $PtTh_x, x < 0,03$  deutet auf eine geringfügige Löslichkeit für Thorium in Platin. Vergleiche mit den Untersuchungen aus Reaktionsumsatz, Gewichtsabnahme und chemischer Analyse des Restsauerstoffgehalts (Tab. 8) bestimmen das Zweiphasengebiet zu  $\delta$ -Platin und  $PtTh_{0,2}$ . Über die Temperaturabhängigkeit (Abb. 26) berechnen sich die thermodynamischen Werte für  $Pt_5Th$  zu

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_5Th} / kJ \cdot mol^{-1} = -560,5 + 67,5 \cdot 10^{-3} T / K \quad (\pm 8)$$

sowie 
$$\bar{S}_{Pt_5Th} / J \cdot (K \cdot mol)^{-1} = -67,5 \quad (\pm 11)$$

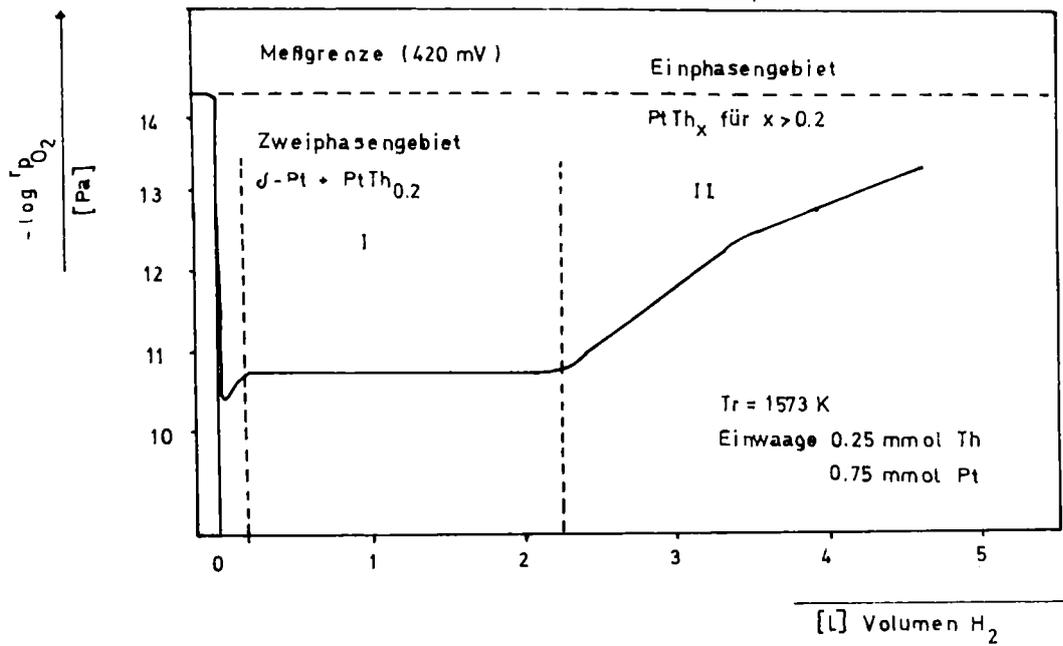


Abbildung 25: Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit vom Volumen des durchgeströmten Wasserstoffs einer Mischung aus Platin und Thorium im Verhältnis 4:1 (Reaktionstemperatur 1573 K)

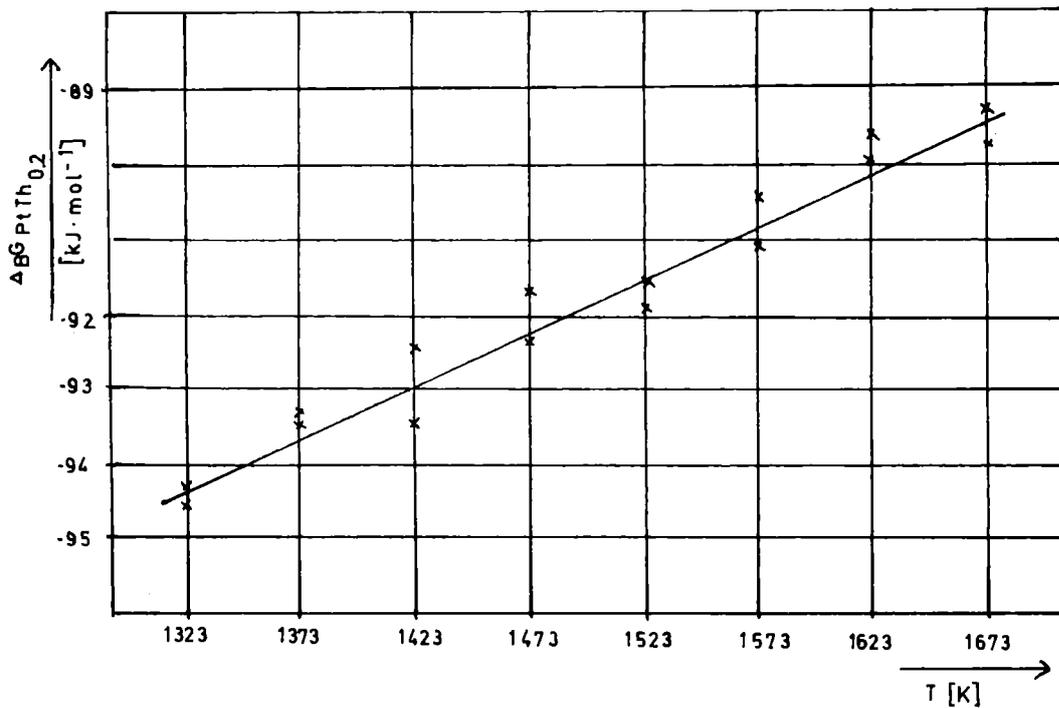


Abbildung 26: Verlauf der freien Bildungsenthalpie von  $\Delta_B G_{\text{PtTh}_{0.2}}$  aus Th und  $\text{PtTh}_{0.03}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

und

$$\Delta_B \bar{H}_{Pt_5Th} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -560,5 \quad (\pm 25)$$

für den Temperaturbereich 1323-1673 K.

Tabelle 8: Sauerstoffanalyse verschiedener Thorium-Legierungsphasen

Zusammensetzung	Reaktionsabbruch nach	O-Gehalt (Gew.-%)	Legierung
Pt:Th = 3,5:1	Einphasengebiet	3,0	PtTh <sub>0,03</sub>
Pt:Th = 3,5:1	Zweiphasengebiet	1,0	PtTh <sub>0,2</sub>
Pt:Th = 3,5:1	Reaktionsende	0,67	PtTh <sub>0,23</sub>
Pd:Th = 3 :1	Einphasengebiet	3,1	PdTh <sub>0,15</sub>
Pd:Th = 3 :1	Zweiphasengebiet	1,6	PdTh <sub>0,24</sub>
Pd:Th = 3 :1	Reaktionsende	1,3	PdTh <sub>0,26</sub>

Röntgenographische Auswertungen der Versuche mit Reaktionsgemischen von Pt:Th = x:1 für x < 5, die nach Abfallen des Sauerstoffpartialdrucks auf

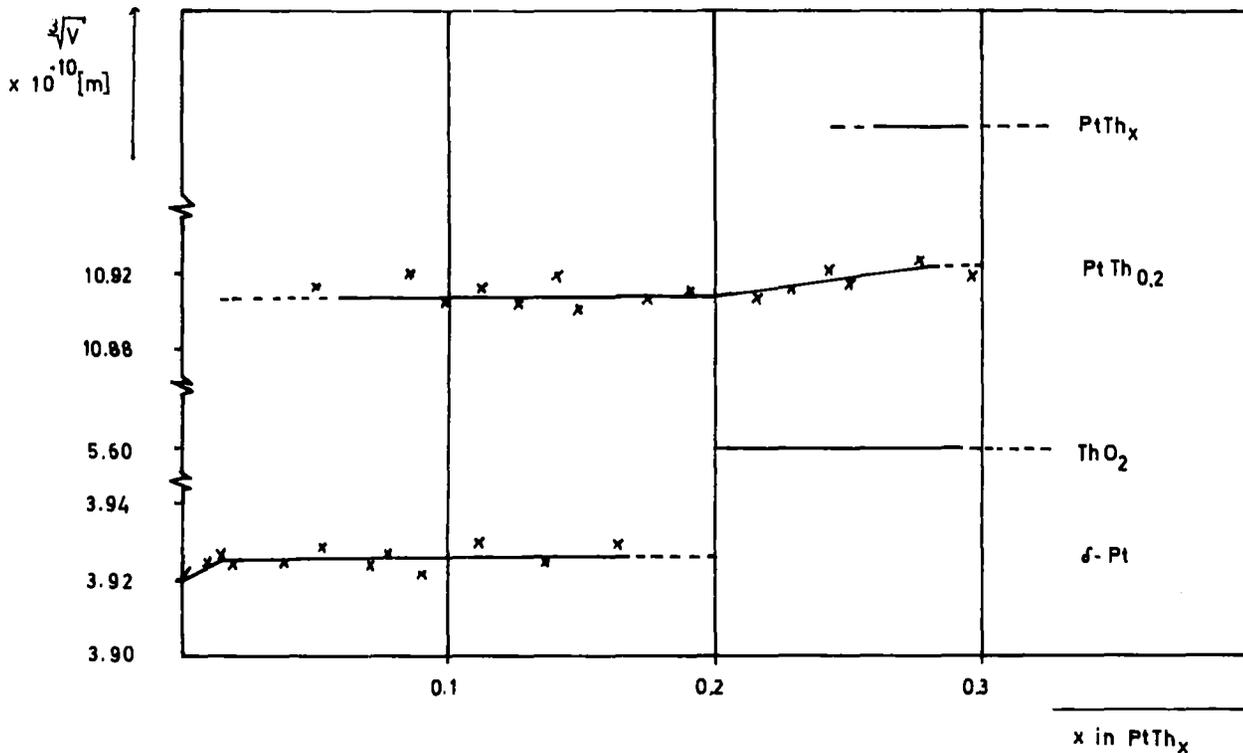


Abbildung 27: Gitterkonstanten bzw. Existenzbereiche im System Platin-Thorium

den Leerwert abgebrochen wurden, zeigten eine etwas aufgeweitete orthorhombische Struktur neben überschüssigem Oxid. Langzeitversuche mit Substanzmengen von jeweils nur 50 Milligramm und Reaktionszeiten von über 10 Tagen bei 1673 K führten zu weiteren schwachen Linien im Röntgendiagramm, die auf eine thoriumreichere Legierung hindeuten (Abb. 27, s.a. 34).

#### 4.1.2.2. Die Systeme Palladium (Rhodium, Iridium)-Thorium

Die gekoppelten Reduktionen verlaufen analog den Scandium-Legierungen schwieriger. Während mit Rhodium und Iridium bis 1673 K kein wesentlicher Umsatz festgestellt wurde, führte die Reaktion mit Palladium ab 1373 K zu einem der Abbildung 18 ähnlichen Verlauf. Die Zusammensetzung im Endpunkt des zweiphasigen Bereichs wurde zu  $\text{PdTh}_{0,25}$  bestimmt. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 1440 K verläuft die Reaktion zwischen den nicht genauer bestimmten Zusammensetzungen  $\text{PdTh}_{x1}$  und  $\text{PdTh}_{x2}$  in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm nach Thomson (Abb. 28) über den flüssigen Zustand.

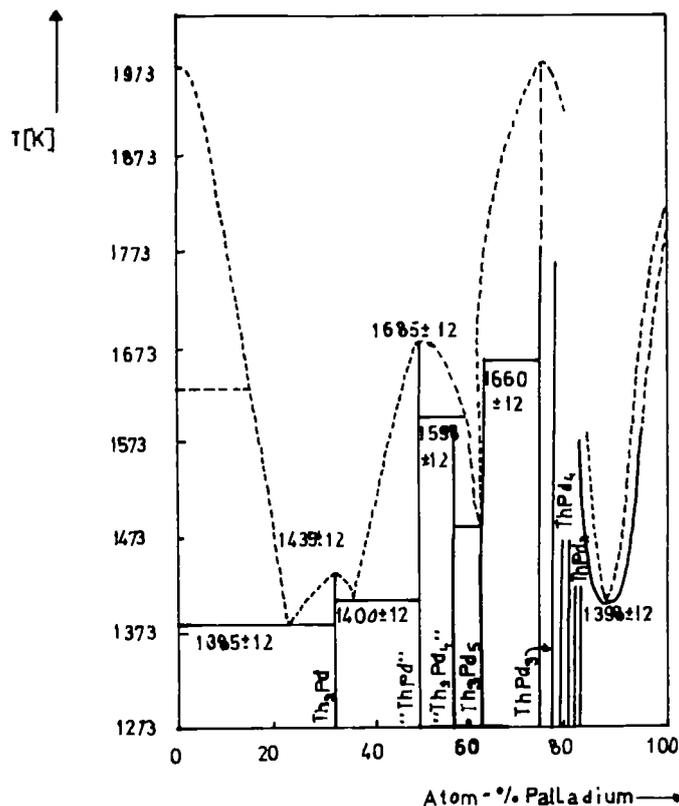


Abbildung 28: Phasendiagramm des Systems Palladium-Thorium (85)

Aus der molaren freien Lösungsenthalpie berechnet sich die molare freie Bildungsenthalpie von Pd<sub>4</sub>Th zu

$${}^{1423}\Delta_B \bar{G}_{\text{Pd}_4\text{Th}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -450 \quad (\underline{+} \ ?)$$

Da die Probenscheffchen aus Metall (Ni, Mo, Ta) sich in der flüssigen Palladiumlegierungsphase auflösen, blieben die thermodynamischen Messungen auf den Temperaturbereich  $T < 1430$  K beschränkt. Untersuchungen in Keramikriegeln führten kurz nach Durchschreiten der flüssigen Phase beim Erkalten zu einem duktilen metallischen Schmelzkuchen, der im weiteren Verlauf der Reaktion allmählich wieder spröde wurde.

#### 4.1.3. Die Systeme Edelmetall-Americium

Wegen der hohen spezifischen Radioaktivität des zur Verfügung stehenden Americiumisotops  ${}^{241}\text{Am}$  wurde die Apparatur in einen Handschuhkasten (0,95 m x 0,95 m x 0,95 m) aus VA-Stahl eingebaut. Die Reaktionen wurden bei Unterdruck und Bleiabschirmung mit Substanzmengen von jeweils 10-20 Milligramm  ${}^{241}\text{AmO}_2$  in 95,5 %iger Isotopeneinheit der Firma "Union Carbide Corporation" (Oak Ridge National Laboratory) durchgeführt. Schwierigkeiten ergaben sich weiterhin aus der Unbeständigkeit von  $\text{AmO}_2$  in reduzierender Atmosphäre bei höheren Temperaturen. Die Reduktion mit Wasserstoff führt je nach Reaktionstemperatur zu zwei verschiedenen Produkten, die beide an Luft unbeständig sind. Während bis 700 K das rotbraune C- $\text{Am}_2\text{O}_3$  entsteht, wird bei höheren Temperaturen das hexagonale A- $\text{Am}_2\text{O}_3$  gebildet (87-90). Über den Sauerstoffpartialdruck konnte eine meßbare Reduktion von  $\text{AmO}_2$  oberhalb 650 K festgestellt werden. Röntgenographische Probenauswertungen zeigten bei 800 K bereits eine vollständige Reaktion zu  $\text{Am}_2\text{O}_3$ , so daß für die Berechnung der thermodynamischen Daten der Legierungsphasen die Werte für das Sesquioxid zugrunde gelegt wurden. Da in der Literatur bisher noch keine experimentellen Meßwerte für dessen Bildungsenthalpie vorliegen, mußte auf abgeschätzte bzw. berechnete Werte zurückgegriffen werden (91,92):

$$\Delta H_{\text{Am}_2\text{O}_3}^+ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1167,2$$

$$\Delta S_{\text{Am}_2\text{O}_3}^+ / \text{J}(\text{k} \cdot \text{mol})^{-1} = -165,8$$

nach Hamer (91)

---

+ bezogen auf 1 Mol Sauerstoff

Eine Zusammenfassung der bisher dargestellten Edelmetall-Americium-Legierungen gibt Tabelle 9.

Tabelle 9: Bisher dargestellte Edelmetall-Americium-Legierungen (14)

Verbindung	Reduktionstemp. (+ 50) (K)	Struktur	Gitterkonst. $\times 10^{-10}$ (m)		
			a	b	c
Pt <sub>5</sub> Am	1473	orthorhombisch (Pt <sub>5</sub> Sm)	5,319	9,090	26,42
Pt <sub>2</sub> Am	1673	kubisch (Cu <sub>2</sub> Mg)	7,615		
Pt <sub>3</sub> Am	1673	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	4,138		
	1573		4,158		
Rh <sub>3</sub> Am	1823	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	4,098		
Rh <sub>2</sub> Am	1823	kubisch (Cu <sub>2</sub> Mg)	7,548		
Ir <sub>2</sub> Am	1823	kubisch (Cu <sub>2</sub> Mg)	7,550		

#### 4.1.3.1. Das System Platin-Americium

Nach vollständiger Reduktion von AmO<sub>2</sub> zu AmO<sub>1,5</sub> bei 800 K zeigt ein erneuter Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks bereits ab 980 K den Beginn der Legierungsbildung an.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 1023–1673 K konnten nur einphasige Gebiete gefunden werden. Dies entspricht einer sehr großen Löslichkeit für Americium in Platin bis über die Zusammensetzung PtAm<sub>0,5</sub> hinaus (Abb. 29).

Analytische Untersuchungen bestimmten die Zusammensetzung im Endpunkt bei einer Reaktionstemperatur von 1673 K zu PtAm<sub>0,55</sub>. Bei Temperaturen unterhalb 1473 K liegt dagegen der maximale Anteil von Americium in Platin bei  $x < 0,5$  für PtAm<sub>x</sub>. Der Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks zeigt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung PtAm<sub>x</sub> (Abb. 30) in den Bereichen um  $x = 0,15$  und  $x = 0,1$  leichte Abweichungen vom linearen Verlauf. Für höhere Temperaturen  $T > 1573$  K werden wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeiten die Reaktionszeiten bei den zur Verfügung stehenden Mengen sehr kurz, so daß die Angaben zunehmend ungenauer werden.

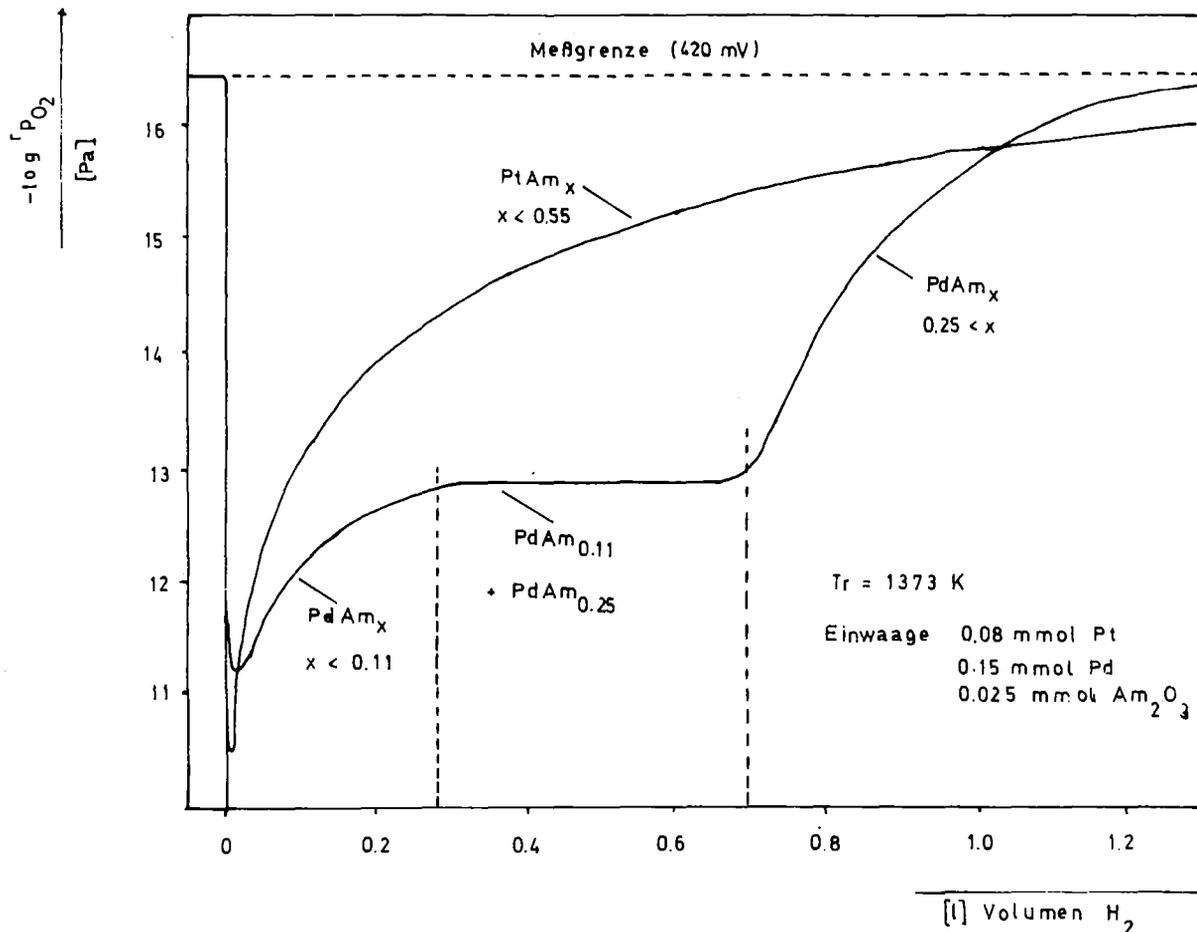


Abbildung 29: Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks in den Systemen Platin- und Palladium-Americium in Abhängigkeit vom Volumen des durchgeströmten Wasserstoffs

Über röntgenographische Untersuchungen (Abb. 31) konnte im Widerspruch zu den thermodynamischen Messungen nur eine geringfügige Aufweitung des Platingitters bis PtAm<sub>x</sub>  $x < 0,02$  gefunden werden. Sowohl für  $0,02 < x < 0,2$  ( $\delta$ -Platin neben PtAm<sub>0,2</sub>) als auch für  $0,2 < x < 0,5$  (PtAm<sub>0,2</sub> neben PtAm<sub>0,5</sub>) konnten nur zweiphasige Bereiche nachgewiesen werden.

Dies spricht für eine vollständige Entmischung der Phasen bei tieferen Temperaturen. Ein Abschrecken der Proben war wegen experimentellen Schwierigkeiten im Handschuhkasten nur begrenzt möglich, ließ aber ebenfalls keine gegenseitige Löslichkeit erkennen.

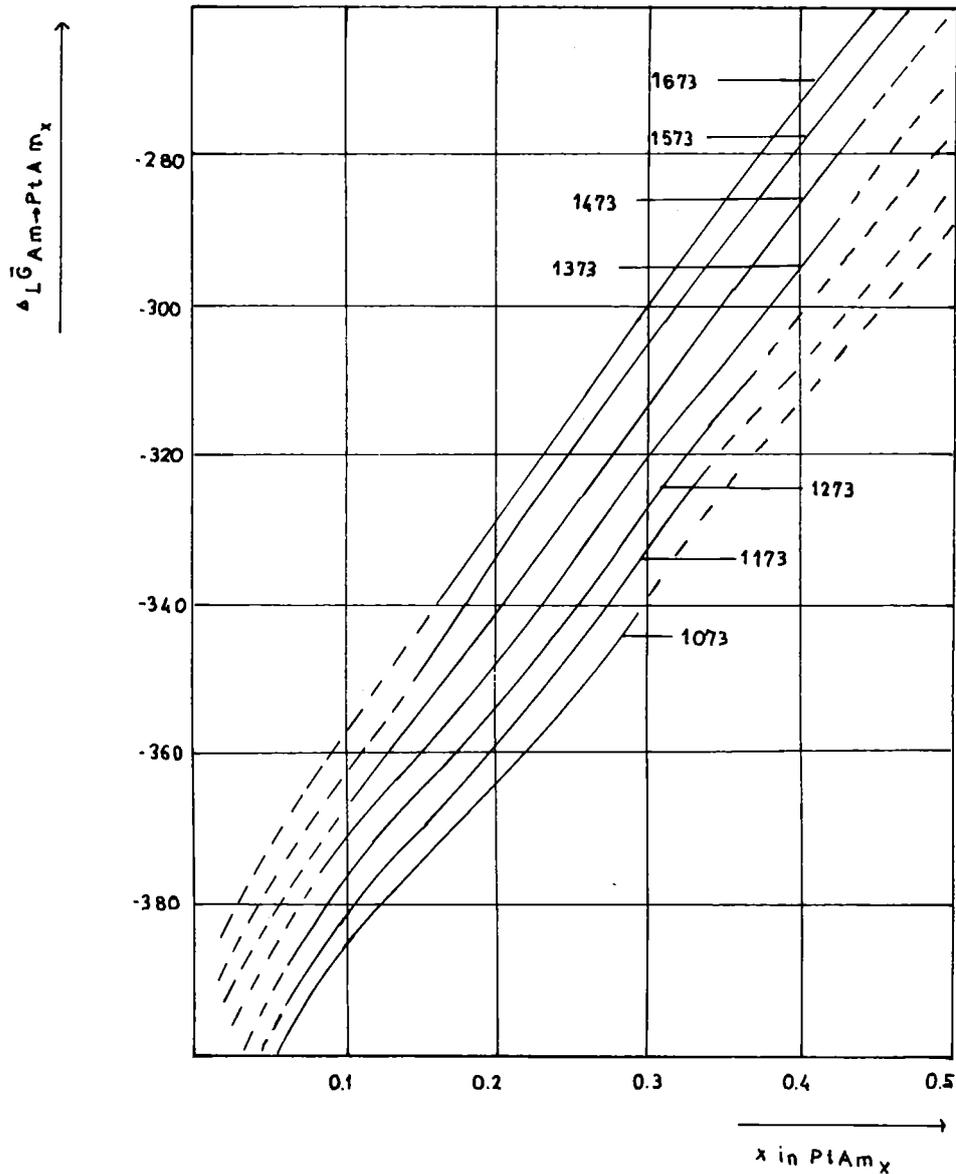


Abbildung 30: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{Am \rightarrow PtAm_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$

Aus der Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie berechnet sich die molare freie Lösungsentropie für die Näherung der linearen Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu

$$\Delta_L \bar{S}_{Am \rightarrow PtAm_x}(x) / J \cdot (K \cdot mol)^{-1} = -67x - 42 \quad (+ 8)$$

Mit

$$\Delta_L \bar{H}_{Am \rightarrow PtAm_x}(x) / kJ \cdot mol^{-1} = 175x - 456,5 \quad (+ 18)$$

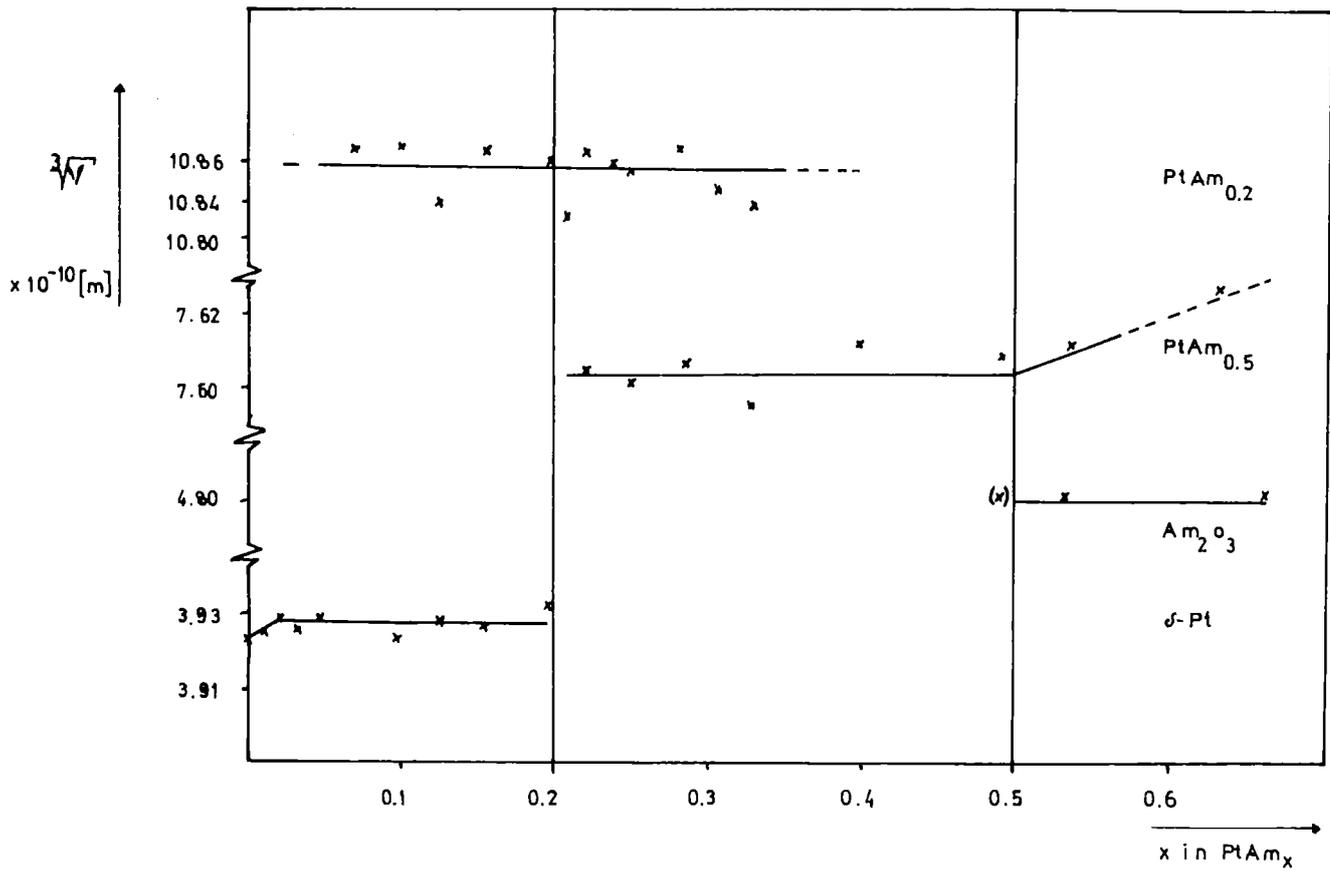


Abbildung 31: Gitterkonstanten bzw. Existenzbereiche im System Platin-Americium (bei 300 K)

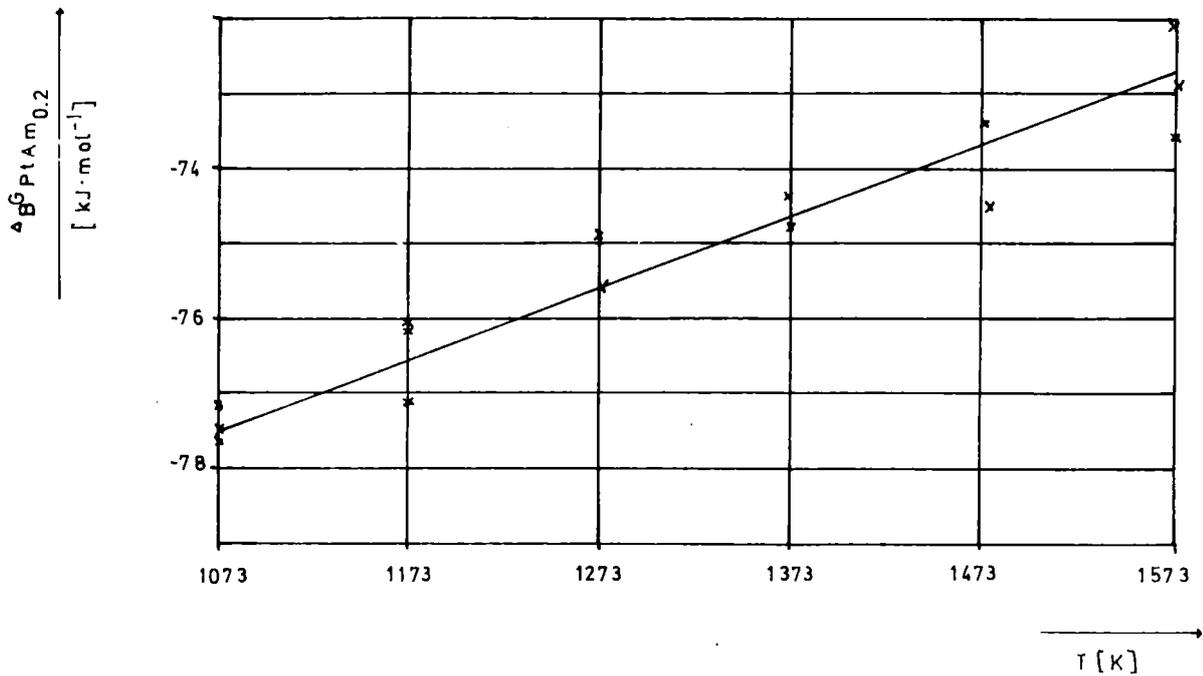


Abbildung 32: Verlauf der freien Bildungsenthalpie von  $\Delta_B G_{PtAm_{0,2}}$  in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

folgt

$$\Delta_L \bar{G}_{Am \rightarrow PtAm_x}(x, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 175x - 456,5 + 10^{-3} T / \text{K} (67x + 42) \quad (\pm 11)$$

für  $0,02 < x \leq 0,2$  im Temperaturbereich 1073 - 1673

und für  $0,2 < x \leq 0,5$  im Temperaturbereich 1473 - 1673.

Damit bestimmen sich die molaren freien Bildungsenthalpien von  $Pt_5Am$ ,  $Pt_2Am$  aus den Elementen durch Integration über die Zusammensetzung zu

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_5Am}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -439 + 48 \cdot 10^{-3} T / \text{K}$$

bzw.

$$\Delta_B \bar{G}_{Pt_2Am}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -413 + 58,5 \cdot 10^{-3} T / \text{K}$$

} jeweils ( $\pm 11$ )

Daraus folgt für

$$\Delta_B \bar{S}_{Pt_5Am} / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -48$$

bzw.

$$\Delta_B \bar{S}_{Pt_2Am} / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -58,5$$

} jeweils ( $\pm 8$ )

und

$$\Delta_B \bar{H}_{Pt_5Am} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -439$$

bzw.

$$\Delta_B \bar{H}_{Pt_2Am} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -413$$

} jeweils ( $\pm 18$ )

für die zuvor definierten Temperaturbereiche.

#### 4.1.3.2. Die Systeme Palladium-, Rhodium- und Iridium-Americium

Die Affinität der Legierungsbildung von Americium mit den platinähnlichen Metallen unterscheidet sich nicht wesentlich von Scandium und Thorium.

Die Reaktion von Iridium mit  $Am_2O_3$  als Ausgangsprodukt führt oberhalb 1573 K zur partiellen Bildung von  $Ir_2Am$ , wie aus dem Auftreten von schwachen  $Ir_2Am$ -Linien ( $a_{Ir_2Am} = 7,553 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ) im Röntgendiagramm der erhaltenen Probe neben Iridiummetall und  $Am_2O_3$  nachgewiesen wurde. Mit Rhodium wird

erst ab 1623 K die Bildung eines einphasigen Reaktionsprodukts beobachtet, allerdings führt hier die Reaktion nur zum Einbau von Am in das Rh-Gitter, wie aus der Gitteraufweitung von Rhodium ( $a = 3,812 \cdot 10^{-10}$  m,  $a_{Rh} = 3,8012 \cdot 10^{-10}$  m (93)) zu schließen war.

Palladium reagiert mit Americiumoxid in einer gekoppelten Reduktion oberhalb 1100 K in einer Weise, die in dem in Abbildung 29 skizzierten Verlauf dem System Platin - Scandium sehr ähnlich ist. Einem einphasigen Bereich bis  $PdAm_{0,11}$ , der etwa einer 10 %-igen Löslichkeit von Americium in Palladium entspricht, schließt sich ein zweiphasiger Bereich bis  $PdAm_{0,25}$  an, ohne erkennbare Phasenbreite des  $PdAm_{0,25}$ . Bei Reaktionstemperaturen oberhalb etwa 1450 K verläuft die Reaktion über die flüssige Phase und konnte daher nicht weiter untersucht werden.

Aus dem Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Abb. 33) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen berechnet sich die molare freie Bildungsenthalpie der  $Pd_4Am$ -Legierungsphase

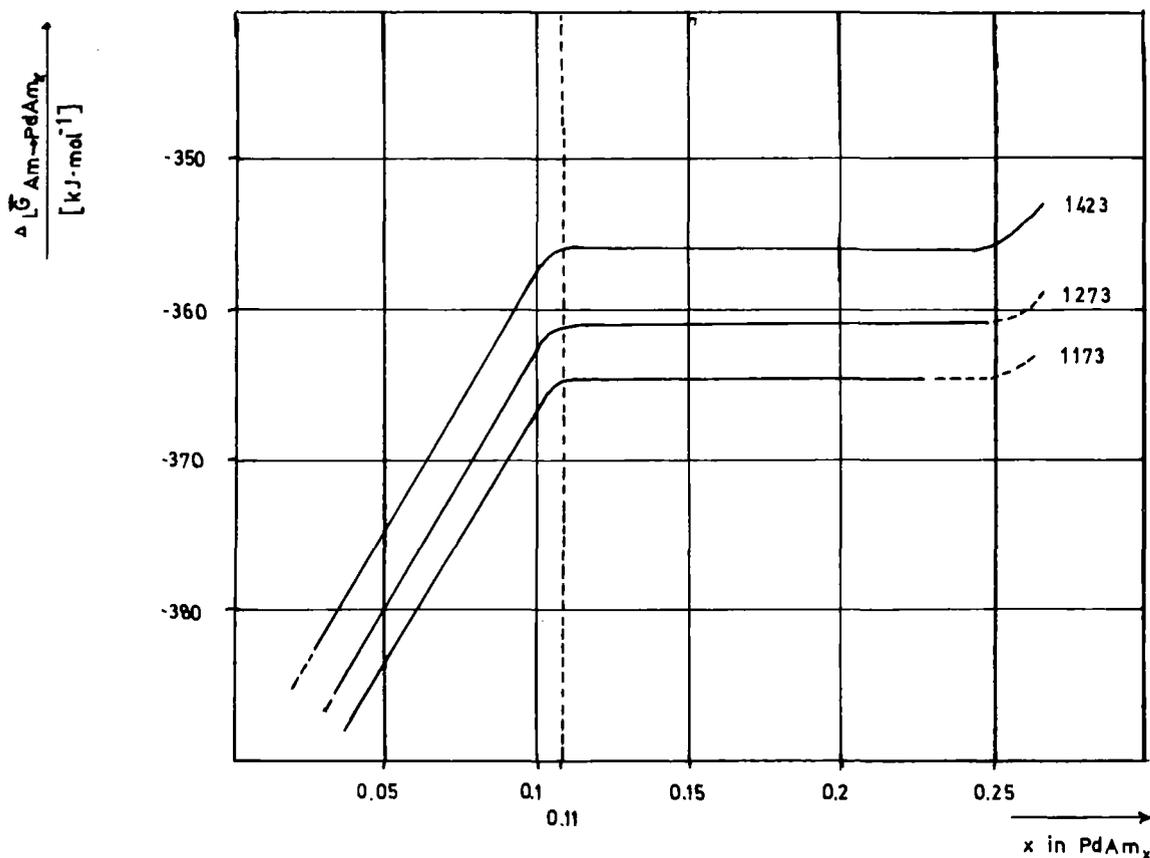


Abbildung 33: Verlauf der molaren freien Lösungsenthalpie  $\Delta_L \bar{G}_{Am \rightarrow PdAm_x}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x

zu

$$\Delta_{\text{B Pd}_4\text{Am}} \bar{G}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -415,6 + 37 \cdot 10^{-3} T \quad (\underline{+} \ 15)$$

Daraus folgt für

$$\Delta_{\text{B Pd}_4\text{Am}} \bar{S} / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -37 \quad (\underline{+} \ 9)$$

und

$$\Delta_{\text{B Pd}_4\text{Am}} \bar{H} / (\text{kJ} \cdot \text{mol})^{-1} = -415,6 \quad (\underline{+} \ 26)$$

für den Temperaturbereich 1173-1423 K.

## 5. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

### 5.1. Bestimmung von Phasengrenzen

Eine Übersicht über die Struktur der in dieser Arbeit dargestellten intermetallischen Verbindungen gibt Tabelle 10.

Tabelle 10: Struktureigenschaften der dargestellten intermetallischen Verbindungen

Verbindung	Struktur	Gitterkonstanten			$V_{\text{Mol}}$ $\times 10^{-30} \text{ (m}^3\text{)}$
		a	b	c	
Pt <sub>3</sub> Sc	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	3,9565			61,9
Pd <sub>3</sub> Sc	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	3,952			61,7
Pt <sub>5</sub> Th	orthorhomb. (Pt <sub>5</sub> Sm)	5,337	9,133	26,63	1298
Pd <sub>4</sub> Th	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	4,112			69,5
Pt <sub>5</sub> Am	orthorhomb. (Pt <sub>5</sub> Sm)	5,349	9,105	26,46	1289
Pt <sub>2</sub> Am	kubisch (Cu <sub>2</sub> Mg)	7,611			441
Pd <sub>3</sub> Am	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	4,142			71,1
Ir <sub>2</sub> Am	kubisch (Cu <sub>3</sub> Au)	7,553			431

Die Auswertung der Goniometerdiagramme zur Aufklärung der Phasenverhältnisse (Fortranprogramm B 106 (94)) ergab folgendes Lösungsverhalten: Bei den Scandium-Legierungen existieren in Übereinstimmung mit den Sauerstoffpartialdruckmessungen eine größere Löslichkeit sowohl in Platin (16,7 %) als auch Palladium (20 %).

Die kontinuierliche Aufweitung des Gitters durch eingelagerte Scandiumatome erstreckt sich bis zu den jeweiligen Grenzzusammensetzungen des einphasigen Bereichs. Im weiteren Verlauf verändert sich die Gitterkonstante nur noch geringfügig, während die Intensität der Röntgenreflexe zugunsten von Pt<sub>3</sub>Sc abnimmt. Für das System Platin-Thorium konnte nur für den Anfangsbereich  $\text{PtTh}_x$   $x < 0,025$  eine geringfügige, im wesentlichen ebenfalls temperaturunabhängige Löslichkeit festgestellt werden. Bei Probenzusammensetzungen Pt:Th = x:1 für  $x < 5$  lassen sich nach beendeter

Reaktion im Röntgendiagramm Linien von  $\text{ThO}_2$  erkennen, die auf unvollständige Reaktion schließen lassen. Für extrem lange Reaktionszeiten bei der maximal erreichbaren Temperatur von 1673 K erscheinen neben der orthorhombischen  $\text{Pt}_5\text{Sm}$ -Struktur zunehmend schwächere, nicht näher identifizierte Linien einer Phase  $\text{PtTh}_x$   $x > 0,2$  auf (Abb. 34). Kemmler (15) ordnete sie einer  $\text{Pt}_7\text{Th}_2$ -Legierungsphase zu.

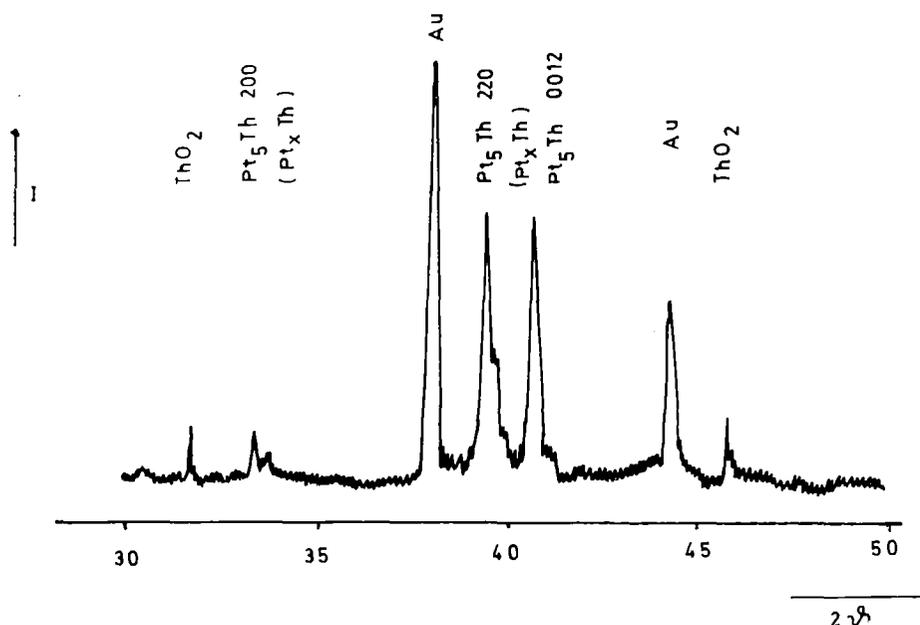


Abbildung 34: Goniometeraufnahme einer Probenzusammensetzung  $\text{Pt}:\text{Th} = 3,5:1$  nach längerer Reaktionszeit

Größere Abweichungen der Phasenverhältnisse bei Reaktionstemperatur von denen bei Raumtemperatur treten im System Platin-Americium auf. Entgegen den elektrochemischen Messungen wurden über röntgenographische Bestimmungen nach einer geringen Löslichkeit bis 2 % im gesamten Bereich  $\text{PtAm}_x$  für  $x \leq 0,5$  nur zweiphasige Gebiete ohne erkennbare gegenseitige Löslichkeit gefunden (Abb. 35, 36).

Nach einem geringfügigen Einbau von Americium verschiebt sich mit steigendem Am-Anteil die Platinstruktur ohne weitere Aufweitung allmählich zugunsten der orthorhombischen  $\text{Pt}_5\text{Am}$ -Phase (Abb. 35). Im weiteren Verlauf liegen für die Zusammensetzung  $\text{PtAm}_x$  im gesamten Bereich zwischen  $0,2 \leq x \leq 0,5$  die Legierungsphasen  $\text{Pt}_5\text{Am}$  und  $\text{Pt}_2\text{Am}$  nebeneinander vor (Abb. 36). Dies läßt sich nur durch eine Entmischung der Phasen bei tieferen Temperaturen deuten. Hochtemperaturaufnahmen der  $\text{AmPt}_x$ -Phasen, die eine Aufklärung

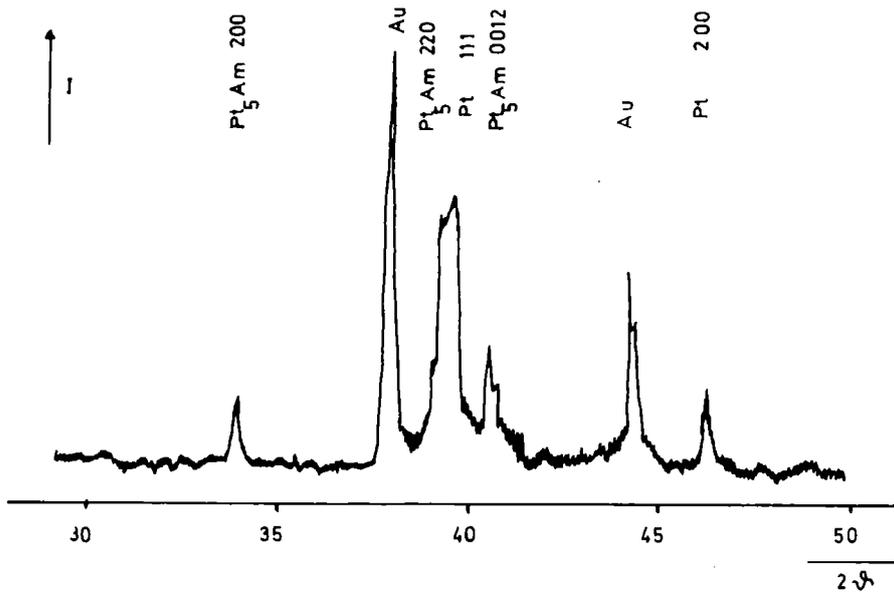


Abbildung 35: Goniometerdiagramm von Pt:Am = 7:1

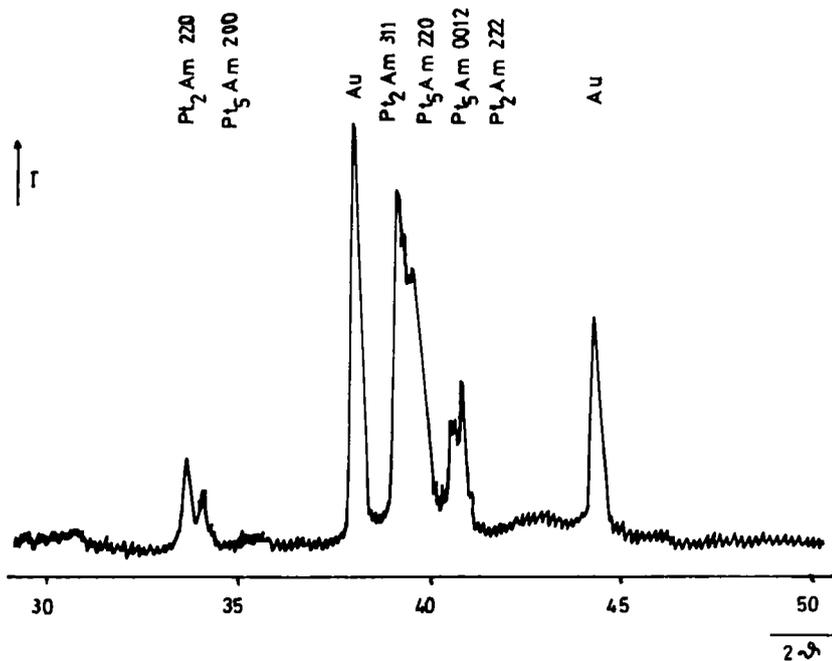


Abbildung 36: Goniometerdiagramm von Pt:Am = 3,5:1

dieser Diskrepanz eventuell ermöglicht hätten, waren wegen der hohen spezifischen Aktivität des  $^{241}\text{Am}$  und der damit verbundenen Kontaminationsgefahr aus Sicherheitsgründen nicht möglich.

Tabelle 11 enthält die aus den Goniometeraufnahmen ermittelten bzw. nach (94,95) berechneten  $\sin^2\psi$ -Werte für die Verbindungen  $\text{Pt}_5\text{Am}$  und  $\text{Pt}_2\text{Am}$ .

Tabelle 11: Indizierung von  $Pt_5Am$  ( $Pt_5Sm$ -Typ) und  $Pt_2Am$  ( $Cu_2Mg$ -Typ)  
( $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung, Au als Eichsubstanz)

<u><math>Pt_5Am</math></u>				<u><math>Pt_2Am</math></u>			
h k l	$\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$	h k l	$\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{gef.}$	$\sin^2\vartheta_{ber.}$
2 0 0	16,78	0,08335	0,08310	2 2 0	16,63	0,08195	0,08208
2 2 0	19,57	0,11220	0,11177	3 1 0	19,63	0,11280	0,11286
0 0 1 2	20,46	0,12224	0,12224	2 2 2	20,54	0,12305	0,12312
1 5 3	27,08	0,20731	0,20763	4 2 2	29,75	0,24631	0,24623
3 3 0	30,11	0,25166	0,25148	5 1 1	31,76	0,27713	0,27701
1 6 2	32,11	0,28254	0,28223	4 4 0	34,97	0,32850	0,32831
4 0 1	35,24	0,33293	0,33323	6 2 0	39,83	0,41026	0,41039
4 2 0	36,93	0,36109	0,36105	5 3 3	41,62	0,44114	0,44117

$a = 5,34853 \quad (+ 0,00460) \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$b = 9,10497 \quad (+ 0,00783) \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$c = 26,45914 \quad (+ 0,02274) \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$  orthorhombisch

$a = 7,61067 \quad (+ 0,00090) \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$  kubisch

Sämtliche Goniometerdiagramme wurden mit dem Röntgengerät "Kristalloflex IV" (Fa. Siemens und Halske) unter Verwendung von  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen (Eichsubstanz: Goldschwamm 99,999 %,  $a = 4,0785 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  (93)).

Um Eigenstrahlungseffekte bei den Americiumverbindungen gering zu halten, wurden diese maximal 24 Stunden nach ihrer Herstellung röntgenographisch untersucht (jeweils 20 mg Substanz, in einem organischen Zweikomponentenkleber als Trägersubstanz fixiert).

### 5.2. Thermische Ausdehnungskoeffizienten für $Pt_3Sc$ und $Pt_5Th$

Mit Hilfe eines speziellen Aufsatzes am Röntgengerät "Kristalloflex IV" war es möglich, Goniometerdiagramme bis 1300 K aufzunehmen. Die Probe wurde dazu auf einem Metallstreifen (Nickel) unter Schutzgasatmosphäre (Wasserstoff) erhitzt. Außer einer Gitteraufweitung durch die vergrößerten Temperaturschwingungen der Atome im Kristallverband wurden für die intermetallischen Verbindungen  $Pt_3Sc$  und  $Pt_5Th$  keine strukturellen Veränderungen beobachtet (Abb. 37).

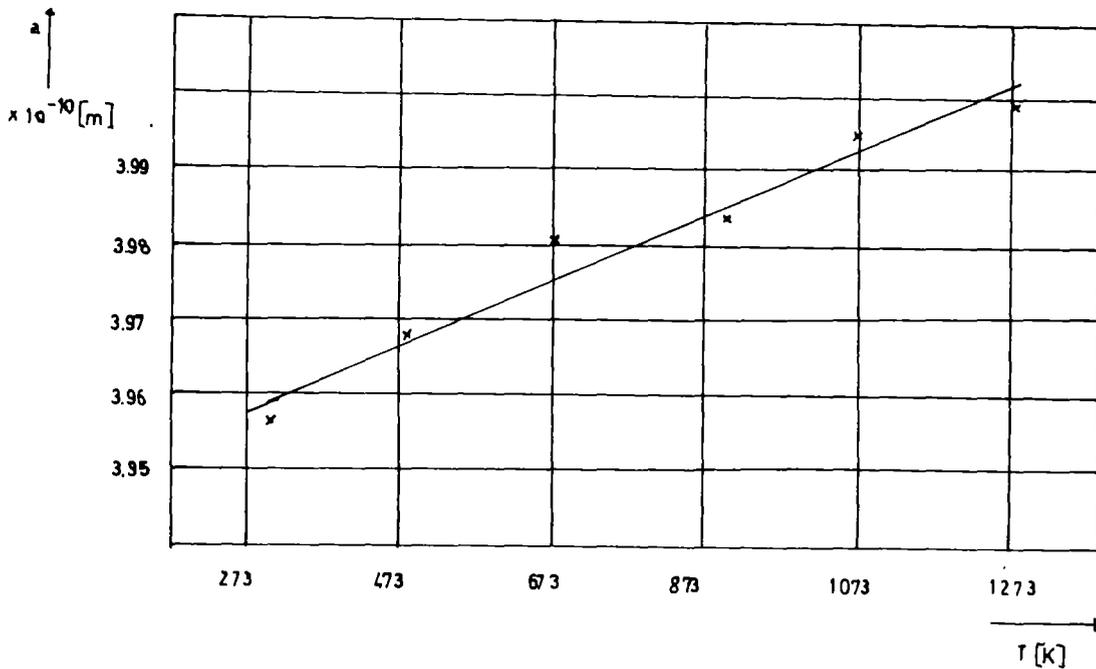


Abbildung 37: Gitterkonstante von Pt<sub>3</sub>Sc in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus der Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden folgende thermische Ausdehnungskoeffizienten bestimmt:

$$\begin{aligned}
 \text{Pt}_3\text{Sc: } \alpha_a / \text{m} \cdot \text{K}^{-1} &= 3,8 \cdot 10^{-15} \quad (293-1273 \text{ K}) && (+ 0,9 \cdot 10^{-15}) \\
 \text{Pt}_5\text{Th: } \alpha_a / \text{m} \cdot \text{K}^{-1} &= 2,4 \cdot 10^{-15} \quad (293- 473 \text{ K}) && (+ ?) \\
 \alpha_b / \text{m} \cdot \text{K}^{-1} &= 3,9 \cdot 10^{-14} && \\
 \alpha_c / \text{m} \cdot \text{K}^{-1} &= 8,1 \cdot 10^{-14} \quad (293- 793 \text{ K}) && (+ ?)
 \end{aligned}$$

### 5.3. Eigenstrahlungseffekte in den <sup>241</sup>Am-Phasen

#### 5.3.1. Grundlagen

Bei Bestrahlung eines Festkörpers mit schweren Teilchen (Neutronen, Protonen,  $\alpha$ -Kernen usw.) wird eine zeitliche Veränderung der Gitterstruktur beobachtet. Die Stöße der Projektile mit den Targetkernen des Festkörpers bewirken eine Ausbildung von Fehlstellen, während die herausgeschlagenen Atome auf Zwischengitterplätze eingelagert werden (Frenkel-Defekte). Eine solche Versetzung von Gitterbausteinen ist mit einer Aufweitung der Elementarzelle verbunden.

Ein ähnlicher Effekt tritt bei Kristallen auf, welche selbst aus aktiven Nukliden aufgebaut sind. Der Zerfall einzelner Gitterbausteine führt zu einer inneren Bestrahlung. Besonders stark wird dieser Effekt an  $\alpha$ -aktiven und spontanspaltenden Nukliden beobachtet (z.B.  $^{241}\text{Am}$ ). Neben den  $\alpha$ -Teilchen sind hier besonders die Rückstoßatome und Spaltprodukte an der Gitterversetzung beteiligt. Wurde dem herausgeschlagenen Gitteratom durch den Primärstoß eine hohe Energie übertragen, so kann auch dieses weitere Versetzungen bewirken. Die Versetzungsenergie beträgt nach Seitz und Koehler (96) im Mittel 25 eV, was etwa dem 4-fachen Wert der Gitterenergie entspricht. Die Einlagerung der aus der Normallage herausgeschlagenen Atome erfolgt bevorzugt in der Achsenrichtung des Kristallgitters, welche die niedrigste Atombelegung aufweist. Dies erklärt die ungleichmäßige Veränderung der Kristallzelle bei unterschiedlichen Gitterparametern.

Mit zunehmender innerer Bestrahlung durch die Radionuklide bildet sich schließlich der als metamikt bezeichnete Zustand von salzartigen Verbindungen. So konnten für  $^{253}\text{Es}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ -Strahler mit 20 Tagen Halbwertszeit) bei röntgenographischen Untersuchungen bei Zimmertemperatur keine Reflexe beobachtet werden. Erst bei erhöhten Temperaturen konnten (wegen der gleichzeitigen Ausheilung der Strahlendefekte) die Reflexe des kristallinen  $\text{Es}_2\text{O}_3$  vom hexagonalen C-Typ beobachtet werden (97,98). Vollständige Strukturumwandlungen wurden für kubisches Curiumsesequioxid festgestellt, welches vermutlich als Folge von Eigenstrahlungsschäden allmählich den hexagonalen A-Typ bildet (99).

Durchquert ein Rückstoßatom oder  $\alpha$ -Teilchen ein Gebiet, in dem bereits eine Strahlenschädigung stattgefunden hat, so wird nach Adam und Rogers (100) keine weitere Gitterversetzung verursacht. Daraus folgt, daß die Anzahl der durch Versetzung betroffenen Atome proportional der Anzahl der Restkerne ist. Die Gitterveränderung strebt daher einem Grenzwert zu. Der Anteil der versetzten Atome Y ist gegeben durch

$$Y = 1 - \exp(-k_1 \cdot t) .$$

Die relative Veränderung der Gitterkonstante  $\Delta a/a$ , die als proportional zu Y angenommen wird, errechnet sich dann zu

$$\Delta a/a = k_2 (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (45)$$

wobei  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten darstellen.

Für lange Lagerzeiten  $t$  wird der Term  $\exp(-k_1 \cdot t)$  sehr klein, so daß als Grenzwert (Sättigungswert)  $\Delta a/a = k_2$  wird.

### 5.3.2. Experimentelle Ergebnisse für $Pt_2Am$ und $Pt_5Am$

Aus experimentell bestimmten Werten der Gitteraufweitung in Abhängigkeit von der Lagerzeit läßt sich die Konstante  $k_2$  für große  $t$  extrapolieren. Für die intermetallische Verbindung  $Pt_2^{241}Am$  wurden aus Abbildung 38 folgende Werte bestimmt:

$$k_1 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ (1/Tage)}$$

$$k_2 = 2,7 \cdot 10^{-2}$$

Daraus folgt für die Gitteraufweitung in Abhängigkeit von der Lagerzeit  $t$  in Tagen:

$$\Delta a/a = 5,6 \cdot 10^{-3} (1 - \exp(-2,7 \cdot 10^{-2} \cdot t)) \text{ für } Pt_2^{241}Am$$

Die starke Abnahme der Intensität und Linienschärfe, verursacht durch die schnellere Zerstörung des vermutlich strahlenempfindlicheren orthorhombischen  $Pt_5Am$ -Gitters im Vergleich zum kubischen  $Pt_2Am$  ließ weder die Bestimmung der Veränderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $b$ , noch die des Sättigungswertes der relativen Gitteraufweitung  $\Delta c/c$  zu. Nach 70 Tagen Lagerzeit waren auf den Röntgenaufnahmen überhaupt keine Reflexe mehr erkennbar.

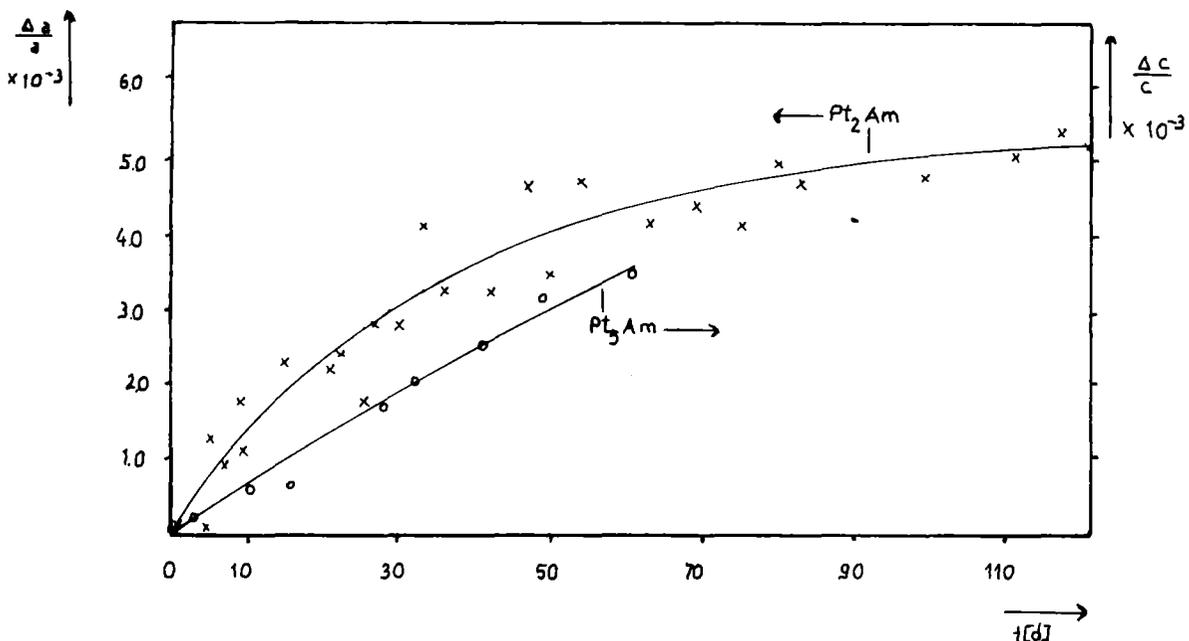


Abbildung 38: Gitteraufweitung von Americium ( $^{241}Am$ )-Platin-Verbindungen als Funktion der Lagerzeit

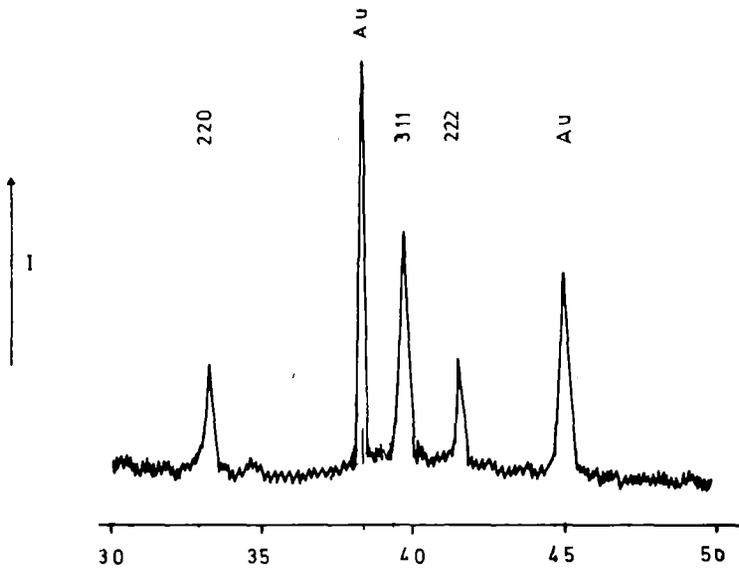


Abbildung 39:

Goniometeraufnahme  
von  $\text{Pt}_2^{241}\text{Am}$  nach  
Herstellung des  
Präparates (10 h)

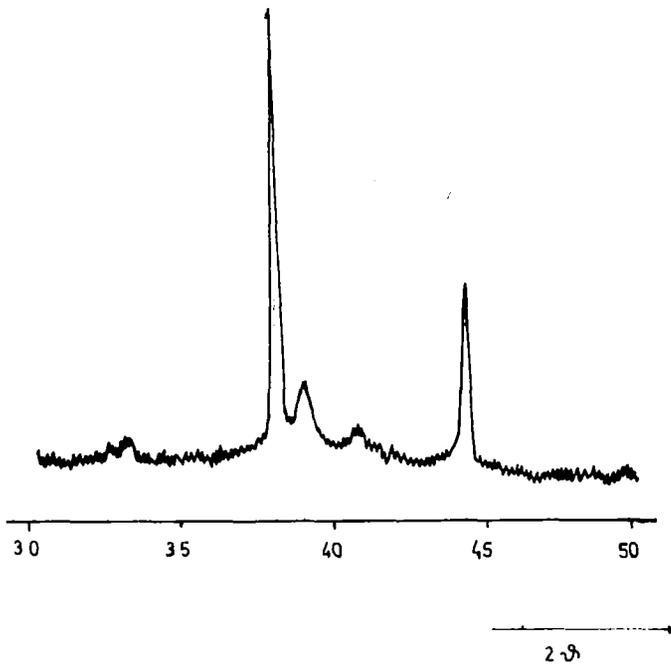


Abbildung 40:

Goniometeraufnahme  
von  $\text{Pt}_2^{241}\text{Am}$  nach  
6 Monaten Lagerzeit

Für eine bestimmte Probe  $\text{Pt}_m\text{Am}$ , die zur Zeit  $t = 0$   $N$  Americiumatome mit der Zerfallskonstante  $\lambda$  ( $\lambda_{\text{Am-241}} = 5,1 \cdot 10^{-11} / \text{sec}$ ) enthält, ist die Anzahl der  $\alpha$ -Zerfälle zwischen den Zeiten  $t$  und  $t + \Delta t$  gegeben durch  $\lambda \cdot \Delta t \cdot N \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$ , die Zahl der versetzten Atome durch

$$(1+m) \cdot \Delta t \cdot N \cdot dY/dt = (1+m) \cdot \Delta t \cdot N \cdot k_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad (46)$$

Die Zahl  $Z_t$  der versetzten Atome pro  $\alpha$ -Zerfall zur Zeit  $t$  berechnet sich dann zu

$$Z_t = (1+m) \cdot \Delta t \cdot k_1 \cdot N \cdot \exp(-k_1 \cdot t) / \Delta t \cdot \lambda \cdot N \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad (47)$$

$$Z_t = (1+m) \cdot k_1 \cdot \exp (t \cdot (\lambda - k_1)) / \lambda \quad (48)$$

bzw. zum Zeitpunkt  $t = 0$

$$Z_0 = (1+m) \cdot k_1 / \lambda \quad (49)$$

Für  $Pt_2^{241}Am$  wird

$$\begin{aligned} Z_0 &= \frac{3,5,6 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-11} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24} \\ &= 3818 \end{aligned}$$

Nach Rand, Fox und Street (101) stellt der nach Gleichung (49) berechnete Wert die Zahl der Atome dar, die als Folge eines  $\alpha$ -Zerfalls an der Versetzung beteiligt sind. Dies steht in Anbetracht des komplizierten Prozesses in guter Übereinstimmung sowohl mit den Werten von Harley und Fairbrain (102) (4500 Versetzungen pro  $\alpha$ -Zerfall) als auch mit D'Eye und Roberts (103), die unter Annahme elastischer Stöße 1500 Frenkel-Fehlstellen pro  $\alpha$ -Zerfall berechneten. Verglichen damit sind die Strahlenschäden durch  $\beta^-$ - oder  $\gamma$ -Zerfall vernachlässigbar, besonders da hier beim Zerfall das Rückstoßatom nur einen geringen Impuls erhält.

6. DISKUSSION

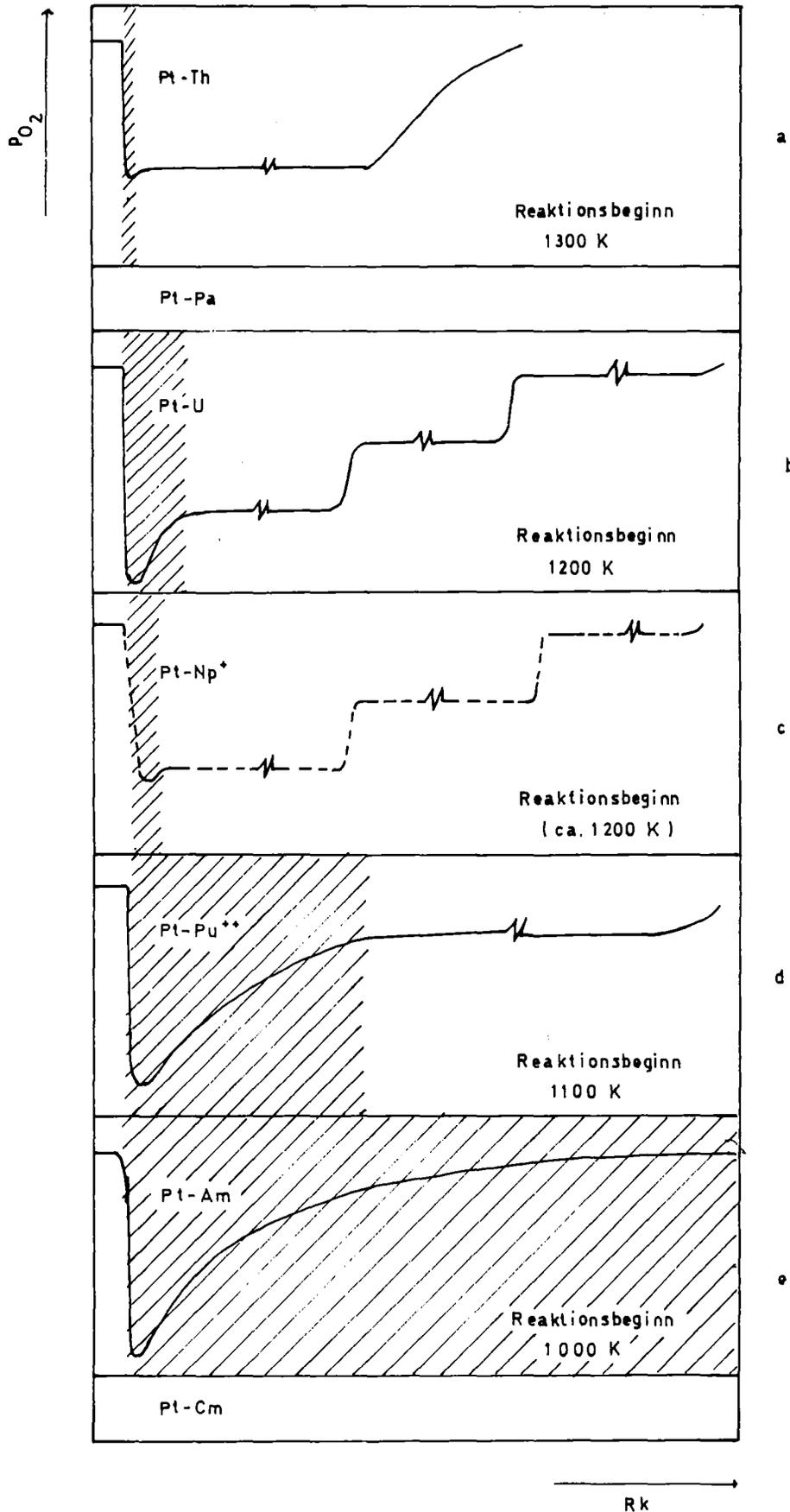


Abbildung 41a-e:

Vergleichende Übersicht des Reaktionsverlaufs einiger Platin-Actiniden-Systeme

(schraffiert = einphasige Bereiche)

+ erwarteter Verlauf  
++ geschätzter Verlauf

Abbildung 41a-e ermöglicht einen Vergleich des Verlaufs der gekoppelten Reduktion an einigen Platin-Actiniden-Systemen. Untersuchungen über die Neptuniumlegierungen sind in Bearbeitung (81). Protactinium und Curium können aus Gründen der geringen Verfügbarkeit größerer Substanzmengen derzeit nicht untersucht werden. Für die Transcuriumelemente ist wegen der extrem starken radioaktiven Strahlung eine Untersuchung im Milligramm-Bereich auszuschließen. Thorium, Uran und wegen der gleichen Anzahl von vier Valenzelektronen (Tab. 3) voraussichtlich auch Neptunium zeigen mit Platin untereinander ähnliche, überwiegend zweiphasige Bereiche ohne größere Löslichkeit. Das anfängliche Einphasengebiet von  $PtU_x$  für  $0,01 \leq x \leq 0,042$  (44) ist auf den hohen inneren Druck von Uran zurückzuführen.

Plutonium, Americium und Curium haben nach Engel-Brewer nur noch drei Valenzelektronen im Gitterzustand ( $f^{n-3}d^2s$ ). Der untereinander ähnliche Reaktionsverlauf mit verhältnismäßig großen Löslichkeiten ist daher aus der gemeinsamen Elektronenstruktur bei ähnlichen übrigen Eigenschaften (innerer Druck, Atomgröße) zu erklären und sollte auch für Curium erwartet werden.

Die Leichtigkeit der Reaktion, die im Falle des Platin-Americium-Systems bereits bei 1000 K einsetzt, ist auf die Sesquioxide als Ausgangsverbindungen zurückzuführen. Das Verhältnis von 1,5 Sauerstoffatomen auf 1 Metallatom wirkt sich begünstigend auf die Reaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion aus (Gleichung 10-12).

Die große Stabilität des Dioxids von Thorium ( $\Delta_B \bar{H}_{ThO_2} = -1227,6 \text{ kJ/mol}$  (82)) ist verantwortlich dafür, daß bei den erreichbaren Temperaturen bis 1673 K die Reaktion nach der Bildung des Pt-reichen  $Pt_5Th$  zu keiner weiteren Phase führt.

Die Werte für die molaren freien Bildungsenthalpien  $\Delta_B \bar{G}$  (Tab. 12) liegen bei Temperaturen bis 1673 K ausnahmslos oberhalb  $|300 \text{ kJ/mol}^{-1}|$ . Die Angaben für die Americiumlegierungen sind nur als Anhaltspunkte zu werten, da die für das Oxid eingesetzten Daten voneinander stark abweichen ( $\Delta_B \bar{H}_{Am_2O_3} = -1167 \text{ bis } -1208 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_B \bar{S}_{Am_2O_3} = -166 \text{ bis } -241 \text{ J(K}\cdot\text{mol)}^{-1}$  (91,92,104)). Experimentelle Messungen dieser Werte liegen leider noch nicht vor. Da die Angaben für die übrigen Oxide teilweise ebenfalls beträchtlich schwanken ( $ThO_2$ ), blieben bei den in dieser Arbeit gemachten Fehlerangaben die Oxidwerte unberücksichtigt.

Tabelle 12: Vergleich der molaren freien Bildungsenthalpien und -entropien einiger Platin-Actiniden-Verbindungen

Verbindung	$^{1500}\Delta_B\bar{G}$ (kJ/mol)	$\Delta_B\bar{S}$ (J/K·mol)
Pt <sub>5</sub> Th	-459,3	-67,5
Pt <sub>5</sub> U (79)	-407,9	-55,3
Pt <sub>3</sub> U (79)	-368,5	-50,7
Pt <sub>2</sub> U (79)	-314,1	-45,6
Pt <sub>5</sub> Np Pt <sub>3</sub> Np	ca. -420 <sup>+</sup> ca. -380 <sup>+</sup>	
Pt <sub>3</sub> Pu	ca. -370 <sup>++</sup>	
Pt <sub>5</sub> Am Pt <sub>2</sub> Am	-367 -325	-48 -58,5

Aus den experimentell erhaltenen Werten lässt sich generell die über das Valence-Bond-Modell von Engel und Brewer vorausgesagte Stabilität der Actiniden-Edelmetall-Legierungen bestätigen. Die große Stabilität der Legierungsphasen äußert sich in den hohen Schmelzpunkten ( $F_p$  Pt<sub>2</sub>Am > 1700 K,  $F_p$  Am = 1459 K (106)), ihrer Beständigkeit an Luft bis 600 K, dem inertem Verhalten gegenüber Säuren und Laugen sowie in der mechanischen Festigkeit. Wenigstens im Hinblick auf die Reaktivität mit den Metallen mit Elektronenmangel können die Platinmetalle nicht mehr als "Edelmetalle" klassifiziert werden.

Ein aus der "Leichtigkeit" des reaktiven Verhaltens bei der gekoppelten Reaktion abgeleiteter Stabilitätsvergleich von Legierungen der hier untersuchten Edelmetalle führt zur Reihenfolge

Platin > Palladium >> Iridium, Rhodium,

<sup>+</sup> erwarteter Wert

<sup>++</sup> abgeschätzter Wert

unabhängig von der Elektronenstruktur des Partners. Dies steht im Widerspruch zu den von Engel und Brewer gemachten Aussagen.

Neben dem qualitativen und quantitativen Verständnis der außergewöhnlichen Edelmetall-Legierungsphasen liegt die praktische Relevanz der Arbeit auf dem Sektor des Verhaltens von Spaltprodukten (Pd,Rh) in Kernbrennelementen von Reaktoren während des Betriebs sowie bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Brennelementen. Die bei der Kernspaltung entstehenden Spaltprodukte bestehen zu einem gewissen Anteil aus Edelmetallen (Tab. 13), der bei der künftigen Verwendung von schwereren Spaltstoffen (Pu) wesentlich zunehmen wird.

Tabelle 13: Relative Spaltausbeute der Edelmetalle für die Spaltung von  $^{235}\text{U}$  (105) mit thermischen Neutronen

Element	rel. Spaltausbeute in %
Ru	11,1
Rh	3,7
Pd	1,4
Ir } Pt }	< 0,1

Diese liegen bei der Bildung als Element vor und setzen sich anschließend teilweise zu Legierungen mit den Actinidenelementen um. So konnte bei der Wiederaufarbeitung von Schneller-Brüter-Brennstoffen (Rh,Ru,Pd)<sub>3</sub>U sowie Pd<sub>3</sub>Pu als unlöslicher Rückstand bei der salpetersauren Auflösung des abgebrannten Brennstoffs nachgewiesen werden.

Strukturelle und thermodynamische Untersuchungen solcher Legierungen könnten daher für das Verständnis der im Brennelement ablaufenden chemischen Reaktionen von Interesse sein.

Brewer (10) schlägt eine weitere Anwendungsmöglichkeit bei der Lanthaniden- und Actinidentrennung vor. Trägerfolien aus Edelmetallen könnten Elemente unterschiedlicher Legierungsbildungsenthalpien unter geeigneten Reaktionsbedingungen successive extrahieren und voneinander trennen. Die Zersetzung könnte dann durch Vakuumdestillation oder einer Reoxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 800 K erfolgen (107).

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

- 7.1 Es werden Theorien erläutert, die Voraussagen von Struktur und Eigenschaften von Metallen und Legierungsphasen erlauben.
- 7.2 Es wird die Theorie der gekoppelten Reduktion thermodynamisch diskutiert und eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, solche Reaktionen durchzuführen.
- 7.3 Die theoretischen Grundlagen von galvanischen Festkörperketten zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken werden beschrieben und der praktische Aufbau erläutert.
- 7.4 Durch Verfeinerung der Versuchsapparatur wurde es ermöglicht, Messungen mit Milligrammengen Substanz durchzuführen. Für Messungen an hochaktiven Americiumlegierungen wurde die Apparatur in einen Handschuhkasten (0,95 m x 0,95 m x 0,95 m) eingebaut.
- 7.5 Die Berechnungen thermodynamischer Daten von Intermetallphasen in Ein- und Zweiphasengebieten, sowie Möglichkeiten zur Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen werden angegeben.
- 7.6 Die thermodynamischen Größen in den Systemen Edelmetall-Scandium, -Thorium und -Americium wurden erstmals ermittelt. Die Werte und Funktionen sind in der nachfolgenden Tabelle 14 zusammengefaßt.
- 7.7 Röntgenographische Untersuchungen zu Phasenzusammensetzungen, Temperaturverhalten und radiologische Strukturveränderungen wurden durchgeführt.
- 7.8 Es wird ein abschließender Vergleich von Actiniden-Edelmetall-Reaktionen gegeben und mit den theoretischen Voraussagen der Engle-Brewer-Theorie verglichen.

Tabelle 14: Thermodynamische Werte und Funktionen der in dieser Arbeit untersuchten Systeme<sup>+</sup>

System	Zusammensetzung x in MeMe' <sub>x</sub>	$\Delta_B \bar{H}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_B \bar{S}$ (J·(K·mol) <sup>-1</sup> )	$\Delta_L \bar{G}_{Me' \rightarrow MeMe'_x(x,F)} / (\Delta_B \bar{G})$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) →	Temperaturbereich (K)
PtSc <sub>x</sub> Pt <sub>3</sub> Sc	0,02 ≤ x ≤ 0,17	-413,7	-23,8	253,5x-453,1-10 <sup>-3</sup> T/K(20x-31,3)	1273-1673
PdSc <sub>x</sub> Pd <sub>3</sub> Sc	0,02 ≤ x ≤ 0,2			460x-392 (-327)	1573 1573
Pt <sub>5</sub> Th Pd <sub>4</sub> Th		-560,5	-67,5	(-450)	1323-1673
PtAm <sub>x</sub> Pt <sub>5</sub> Am Pt <sub>2</sub> Am Pd <sub>5</sub> Am	0,02 ≤ x ≤ 0,5	-439 -413 -415,6	-48 -58,5 -37	175x-456,5+10 <sup>-3</sup> T/K (67x-42)	1473-1673 (1073) 1073-1673 1473-1673 1173-1423

<sup>+</sup> Fehlergrenzen siehe Abschnitt "ERGEBNISSE" (4.1.1. ff.)

8. LITERATUR

- 1) A. Brown, J.H. Westbrook in: J.H. Westbrook (ed.),  
"Intermetallic Compounds", p. 303,  
J. Wiley, New York (1967)
- 2) G. Brauer in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch  
der Präparativen Anorganischen  
Chemie", Bd. 2, S. 1533, Verlag  
F. Enke, Stuttgart (1962)
- 3) R. Huch, W. Klemm Z. anorg. allg. Chem. 329, 123 (1964)
- 4) G.E.R. Schulze in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel,  
E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder,  
E. Thilo (Hrsg.) "Ordnungsvorgänge in  
Legierungen", S. 10, Akademie-Verlag,  
Berlin (1962)
- 5) H.G. Rassmann in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel,  
E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder,  
E. Thilo (Hrsg.) "Ordnungsvorgänge in  
Legierungen", S. 37, Akademie-Verlag,  
Berlin (1962)
- 6) H. Holleck Kernforschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK-1011 (1969)
- 7) E.D. Eastman, L. Brewer, J. Am. Ceram. Soc. 34, 128 (1951)  
L.A. Bromley, P.W. Gilles,  
N.L. Lofgren
- 8) E. Raub, G. Falkenburg Z. Metallkde. 55, 190 (1964)
- 9) N.H. Krikorian, T.C. Wallace, J. Nucl. Mat. 21, 326 (1967)  
M.C. Krupta, C.L. Radosevich
- 10) L. Brewer Acta Met. 15, 553 (1967)
- 11) H. Holleck J. Nucl. Mat. 28, 339 (1968)

- 12) N.H. Krikorian J. Less - Common Metals 23, 271 (1971)
- 13) H. Holleck, H. Kleykamp J. Nucl. Mat. 35, 158 (1970)
- 14) B. Erdmann Dissertation Universität (T.H.)  
Karlsruhe (1971), siehe auch Kern-  
forschungszentrum Karlsruhe,  
Bericht KFK-1444 (1971)
- 15) G. Kemmler Dissertation Universität (T.H.)  
Karlsruhe (1977)
- 16) W. Bronger, W. Klemm Z. anorg. allg. Chem. 319, 58 (1962)
- 17) H. Schulz, K. Ritapal, Z. anorg. allg. Chem. 357, 299 (1968)  
W. Bronger, W. Klemm
- 18) J.R. Thomson J. Less - Common Metals 6, 3 (1964)
- 19) J.R. Thomson Nature 189, 217 (1961)
- 20) J.R. Thomson Acta Cryst. 15, 1308 (1962)
- 21) J.R. Thomson Acta Cryst. 16, 320 (1963)
- 22) V.J. Kutaitsev, N.T. Chebotarev, At. En. 23, 511 (1967)  
M.A. Andrianov, V.N. Konev, I.G. Sov. At. En. (English translation)  
Lebedev, V.I. Bagrova, P.N. 23, 1279 (1967)  
Petrov, E.S. Smotritskaya
- 23) V.J. Kutaitsev, N.T. Chebotarev, in: A.E. Kay, M.B. Waldron (eds.)  
I.G. Lebedev, M.A. Andrianov, "Plutonium 1965", p. 420, Chapman  
V.N. Konev, T.S. Menshikova an Hall, London (1967)
- 24) A.E. Dwight, J.W. Downey, Acta Cryst. 14, 75' (1961)  
R.A. Conner
- 25) J.J. Park J. Res. NBS 72A (1), 11 (1968)
- 26) J.R. Thomson J. Less - Common Metals 5, 437 (1963)
- 27) J.R. Thomson Nature 194, 465 (1962)

- 28) R. Ferro, G. Rambaldi                    Acta Cryst. 8, 494 (1955)
- 29) J.J. Park, L.R. Mullen                    J. Res. NBS 72A (1), 19 (1968)
- 30) T.J. Heal, G.J. Williams                   Acta Cryst. 8, 494 (1955)
- 31) B.T. Matthias, V.B. Compton,  
E. Corenzwit                                Phys. Chem. Solid 19, 130 (1961)
- 32) A.E. Dwight, J.W. Downey,  
R.A. Conner                                Trans. Met. Soc. AIME 212, 337 (1958)
- 33) A.E. Dwight, M.V. Nevitt                   USAEC Report ANL-6099 (1959)
- 34) J.A. Catterall, J.D. Crogan,  
R.J. Pleasence                                J. Inst. Met. 85, 1721 (1956-57)
- 35) G.P. Pells                                 J. Inst. Met. 92, 416 (1963-64)
- 36) J.R. Thomson                                J. Less - Common Metals 6, 94 (1964)
- 37) R. Ferro, R. Capelli                        Acta Cryst. 14, 1095 (1961)
- 38) J.R. Thomson                                Acta Cryst. 17, 64 (1964)
- 39) J.R. Harris, M. Norman                     J. Less - Common Metals 22, 127 (1970)
- 40) J.R. Thomson                                in: W.M. Mueller, M. Fay (eds.)  
"Advances in X-ray Analysis", p. 91,  
Plenum Press, New York (1963)
- 41) C. Herring                                 J. Appl. Phys. Supp. 31, 3 (1960)
- 42) W. Hume-Rothery                            "The Metallic State", Oxford Univ.  
Press, Oxford (1931),  
"Structures of Metals and Alloys",  
Institute of Metals, London (1936)
- 43) P.R. Wengert, L. Spanoudis                J. Amer. Ceram. Soc. 57 (2), 94 (1974)
- 44) N. Schmidt                                 Dissertation Universität (T.H.)  
Karlsruhe (1974), siehe Kernforschungs-  
zentrum Karlsruhe, Bericht KFK-1987  
(1974)

- 45) L. Brewer and P.R. Wengert Metall. Trans. 4, 83 (1973)
- 46) N. Engel Ingenioeren M 101 (1939), M 1 (1940);  
Haandogi Metalläre (Selskabet for  
Metalforskning, Copenhagen, 1945);  
Kem. Maandesb. 30(5), 53; (6), 75;  
(8), 97; (9), 105; (10), 114 (1949)
- 47) N. Engel Powder Met. Bull. 7, 8 (1954)
- 48) N. Engel Am. Soc. Metals, Trans. Quart. 57,  
610 (1964)
- 49) L. Brewer in: P.A. Beck (ed.), "Electronic  
Structure and Alloy Chemistry of the  
Transition Elements", p. 221,  
Interscience, New York (1963)
- 50) L. Brewer in: V.I. Zackay (ed.), "High-Strength  
Materials", p. 12, John Wiley (1965)
- 51) L. Brewer in: P. Rudman, J. Stringer and R.J. Jaffé  
(eds.), "Phase Stability in Metals and  
Alloys", p. 39, p. 241, p. 344,  
McGraw-Hill (1967)
- 52) W. Hume-Rothery Acta Met. 13, 1039 (1965)
- 53) W. Hume-Rothery Prog.Mat.Sci. 13(5), 211 (1967)
- 54) L. Brewer in: W.N. Miner (ed.), "Plutonium 1970  
and other Actinides", Proceedings of the  
4th international conference on  
plutonium and other actinides, Santa Fe,  
p. 650.  
American Inst. of Mining, Metallurgical,  
and Petroleum Engineers, New York (1970)
- 55) L. Brewer J. Opt. Soc. Amer. 61, 1101+1666 (1971)
- 56) A.R. Miedema J. Less-Common Metals, 32, 117 (1973)

- 57) A.R. Miedema, F.R. de Boer,  
P. de Chatel J. Phys. F., Metal Physics 3(8),  
1558 (1972)
- 58) C.E. Moore "Atomic Energy Levels", Government  
Printing Office, Washington, D.C.,  
Vol. 1 (1949), Vol. 2 (1952), Vol. 3  
(1958)
- 59) M. Fred Advances in Chemistry 71, 32 (1967)
- 60) L. Brewer J. Nucl. Mat. 51, 2 (1974)
- 61) E. Parthé in: B.C. Giessen, "Development in the  
Structural Chemistry of Alloy Phases",  
p. 49, Plenum Press, New York (1969)
- 62) G.V. Samsonov "Handbook of the Physicochemical  
Properties of the Elements", p. 97,  
Plenum Press, New York, Washington  
(1968)
- 63) J.H. Hildebrand and R.L. Scott "Solubility of Non-electrolytes",  
3rd, Ed., p. 62, Reinhold (1950);  
"Regular Solutions", p. 90, Prentice  
Hall (1962)
- 64) G.N. Lewis, M. Randall,  
K.S. Pitzer and L. Brewer Thermodynamics, 2nd Ed., p. 118,  
McGraw-Hill (1961)
- 65) P.R. Wengert Ph. D. Thesis, Department of Chemistry,  
University of California, Berkely  
(UCRL-18727), (1969)
- 66) W.M. Lomer Int. Met. Rev. 18, 241 (1973)
- 67) M. Hansen and K. Anderko "Constitution of Binary Alloys",  
McGraw-Hill, New York (1958) and  
supplements by R.P. Elliot (1965) and  
F.A. Shunk (1969)
- 68) W.B. Pearson "Handbook of Lattice Spacings and  
Structures of Metals", (VI), Pergamon  
Press, Oxford (1967)

- 69) C. Wagner Z. Phys. Chem. 21, 42 (1933)
- 70) A. Joffé Ann. Phys. 72, 461 (1923)
- 71) J. Frenkel Z. Phys. 35, 652 (1926)
- 72) C. Wagner und W. Schottky Z. Phys. Chem. 11, 163 (1930)
- 73) H.H. Möbius Z. Chem. 2, 100 (1962)
- 74) B.C.H. Steele, G.B. Alcock Trans. Met. 233, 1359 (1965)
- 75) H. Schmalzried Z. Elektrochem. 66, 572 (1962)
- 76) H. Schmalzried Z. Elektrochem. 38, 87 (1963)
- 77) W.A. Fischer, D. Janke Z. Phys. Chem. 69, 11 (1970)
- 78) H. Rickert NCTLDI 25(7), 117 (1977)
- 79) R.A. Swalin "Thermodynamics of Solids", p. 156  
John Wiley Sons, Inc., New York,  
London (1964)
- 80) G.D. Hodgman, R.C. Weast,  
S.M. Selby "Handbook of Chemistry and Physics",  
p. 526+2325, The Chemical Rubber  
Publishing Company, Cleveland, Ohio  
(1960)
- 81) L. Hellwig Dissertation Universität (T.H.)  
Karlsruhe (in Vorbereitung)
- 82) D. Barin, O. Knacke "Thermodynamical Properties of  
Inorganic Substances", p. 654,  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,  
New York  
Verlag Stahl Eisen mbH, Düsseldorf (1973)
- 83) R. Hultgren, P.D. Desai,  
D.T. Hawkins, M. Gleiser,  
K.K. Kelly, D.D. Wagman "Selected Values of the Thermody-  
namic Properties of the Elements",  
p. 363 + 454, American Society  
for Metals, Ohio (1973)

- 84) M. Normen, I.R. Harris J. Less - Common Metals 18, 333 (1969)
- 85) F.A. Shunk "Constitution of Binary Alloys",  
(Second Supplement), McGraw-Hill,  
New York (1969)
- 86) J.R. Thomson J. Less - Common Metals 6, 94 (1964)
- 87) C. Keller "The Chemistry of the Transuranium  
Elements", p. 498, Verlag Chemie,  
Weinheim (1971)
- 88) D.H. Templeton, C.H. Dauben J. Am. Chem. Soc. 75, 4560 (1953)
- 89) C. Sari, E. Zamorani J. Nucl. Mater. 37, 324 (1970)
- 90) J.C. Wallmann J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2053 (1964)
- 91) W.J. Hamer J. Electroanal. Chem. 10, 140 (1965)
- 92) G.A. Krestov, N.V. Krestova Radiochimia 11, 62 (1969)
- 93) K. Sagel "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse",  
S. 40+50, Springer Verlag, Berlin (1958)
- 94) J. Gvildys "Programm B 106 zur Berechnung von  
Gitterkonstanten nach der Methode der  
kleinsten Fehlerquadrate", Argonne Nat.  
Lab. 4-29 (1964); verändert durch H.  
Haug, Kernforschungszentrum Karlsruhe  
(1969)
- 95) F.H. Ellinger, W.N. Miner, USAEC Report L-3870 (1968)  
D.R. O'Boyle, F.W. Schonfeld
- 96) F. Seitz, J.S. Koehler Proc. 1st Int. Conf. on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy, Genf (1955),  
7, 615 (1956)
- 97) T.D. Chikalla and L. Eyring J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 133 (1968)
- 98) B.B. Cunningham CRL. unpublished data. Quoted by J.C.  
Wallmanns, J. Inorg. Nucl. Chem. 26,  
2053 (1964)

- 99) J.C. Wallmann J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2053 (1964)
- 100) J. Adam, M.D. Rogers Reactor Sci. and Techn. 14, 51 (1961)
- 101) M.H. Rand, A.C. Fox and R.S. Street Nature 195, 568 (1962)
- 102) P.M. Hurley, H.W. Fairbairn Bull. Geol. Soc. Am. 64, 659 (1953)
- 103) R.W.M. D'Eye, L.E.J. Roberts AERE-C/M 306 (1957)
- 104) T.D. Chikalla, L. Eyring J. Anorg. Nucl. Chem. 29, 2281 (1967)
- 105) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel "Nuklidkarte", Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung, Bonn (1974), 4. Auflage
- 106) W.Z. Wade, T. Wolf J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2577 (1967)
- 107) B. Erdmann, C. Keller J. Solid State Chem. 7, 40 (1973)

9. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

Me	=	Edelmetall
Me'	=	unedles Metall
$H_{298}^{\text{O Sub}}$	=	Sublimationsenthalpie bei 298 K
$\Delta E_v$	=	Verdampfungswärme
$V_m$	=	molares Volumen
c	=	Konzentration
e	=	Elementarladung
$n_{\text{ws}}$	=	Elektronendichte an der Phasengrenze der Wigner-Seitz-Zelle
$\phi$	=	Elektronenaustrittsarbeit des reinen Metalls
$\Delta Z$	=	Zahl der übertragenen Elektronen
$a_i$	=	Aktivität der Komponente i
$p_i$	=	Partialdruck der Komponente i
K	=	Gleichgewichtskonstante
R	=	allgemeine Gaskonstante
E	=	Elektromotorische Kraft (EMK)
F	=	Faradaykonstante
n	=	Anzahl der Mole
z	=	Anzahl der Mole Elektronen
$V_i$	=	Volumen der Komponente i
$t_{\text{ion}}$	=	Ionenüberführungszahl
$\mu_i$	=	chemisches Potential der Komponente i
T	=	absolute Temperatur
$T_m$	=	absolute Meßtemperatur
$T_r$	=	absolute Reaktionstemperatur
$r, {}^m p_i$	=	Partialdruck der Komponente i bei $T_{r,m}$
${}^m \Delta_{R(B)}^G$	=	freie Reaktionsenthalpie (Bildungsenthalpie) bei der Meßtemperatur
${}^r \Delta_{R(B)}^G$	=	freie Reaktionsenthalpie (Bildungsenthalpie) bei der Reaktionstemperatur
${}^{r,m} \Delta_B^{\bar{G}} i$	=	molare freie Bildungsenthalpie der Komponente i bei $T_{r,m}$
$\Delta_L^{\bar{G}} \text{Me}' \rightarrow \text{MeMe}'_x$	=	molare freie Lösungsenthalpie der Auflösung von Me' in $\text{MeMe}'_x$ (bezogen auf ein Mol Me')
$\Delta_{R(B)}^{\bar{H}}$	=	molare Reaktions-(Bildungs-)enthalpie
$\Delta_{R(B)}^{\bar{S}}$	=	molare Reaktions-(Bildungs-)entropie
$\Delta a/a$	=	relative Änderung der Gitterkonstante
Y	=	Zahl der versetzten Atome
$\lambda$	=	Zerfallskonstante