

KfK 2687
November 1978

**Thermodynamische
Untersuchungen an den
Systemen Yttrium-Platin und
Neptunium-Platin durch EMK-
Messungen mit galvanischen
Festkörperketten**

L. Hellwig
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH
ISSN 0303-4003

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK - 2687

Thermodynamische Untersuchungen
an den Systemen Yttrium-Platin und Neptunium-Platin
durch EMK-Messungen mit galvanischen Festkörperketten⁺)

L. Hellwig

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Reduktion von Oxiden unedler Metalle Me mit extrem gereinigtem Wasserstoff in Gegenwart von Platinmetallen E (E = Pt, Pd, Ir, Rh) - als gekoppelte Reduktion bezeichnet - führt in zahlreichen Fällen zu intermetallischen Phasen EMe_x .

Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, durch EMK-Messungen mit galvanischen Festkörperketten den Verlauf der gekoppelten Reduktion kontinuierlich zu verfolgen und thermodynamische Daten im System E-Me zu bestimmen.

Eine geeignete Versuchsanordnung wurde entwickelt und für thermodynamische Untersuchungen an den Systemen Yttrium-Platin und Neptunium-Platin eingesetzt. Aus dem Verlauf der molaren freien Standardlösungsenthalpie der Auflösung von Yttrium bzw. Neptunium in $PtMe_x$ (Me = Y, Np) in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Zusammensetzung x wurden die molaren freien Standardbildungsenthalpien von Pt_5Y (1100-1600 K) und Pt_3Y (1300-1700 K) sowie von Pt_5Np (1100-1600 K) und Pt_3Np (1100-1600 K) bestimmt.

Thermodynamic Investigations on the Systems Yttrium-Platinum and Neptunium-Platinum by EMF-Measurements on Solid-State Galvanic Cells

Abstract

The reduction of oxides of non-noble metals Me with highly purified hydrogen in the presence of noble metals E (E = Pt, Pd, Ir, Rh) - the so-called coupled reduction - results in many cases in the formation of intermetallic compounds EMe_x .

It is shown how, by means of emf-measurements on solid-state galvanic cells, the course of the coupled reduction can be followed and subsequently the data employed to determine thermodynamic values for the system EMe_x .

A suitable experimental arrangement has been developed with which thermodynamic investigations on the systems yttrium-platinum and neptunium-platinum have been performed. From the behaviour of the standard molar free enthalpy of the dissolution of yttrium or neptunium in PtMe_x (Me = Y, Np) with changing temperature T and composition x the standard molar free enthalpy of formation of the following alloy phases were calculated: Pt_5Y (1100-1600 K), Pt_3Y (1300-1700 K), Pt_5Np (1100-1600 K) and Pt_3Np (1100-1600 K).

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Die Darstellung intermetallischer Phasen	1
1.2. Die galvanische Festkörperkette	2
1.3. Problemstellung	3
2. DIE GEKOPPELTE REDUKTION	4
2.1. Allgemeine Betrachtungen	4
2.2. Die Thermodynamik der gekoppelten Reduktion	7
2.3. Anwendungsbereiche der gekoppelten Reduktion	13
2.3.1. Thermodynamische Untersuchungen	13
2.3.2. Präparative Chemie	13
2.3.2.1. Legierungen	13
2.3.2.2. Metalle	16
3. DIE ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODE	18
3.1. Übersicht	18
3.2. Theoretische Grundlagen	20
3.2.1. Die Anionenleitfähigkeit von Mischoxiden	20
3.2.2. Die EMK der galvanischen Kette	24
3.2.3. Potentialabweichungen	27
3.2.4. Die Elektronenleitfähigkeit von Mischoxiden	29

	Seite
3.3. Die Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken	35
4. APPARATIVES	37
4.1. Die Versuchsanordnung	37
4.1.1. Die Wasserstoffreinigungsanlage	40
4.1.2. Der Reaktionsraum	42
4.1.3. Die Meßzelle	46
4.1.3.1. Die Fe/FeO-Meßzelle	47
4.1.3.2. Die H ₂ /H ₂ O-Meßzelle	51
4.1.4. Der Meßstand	53
4.2. Die Glove Box	53
4.3. Das Röntgenanalysengerät	54
5. EXPERIMENTELLER TEIL MIT ERGEBNISSEN	55
5.1. Einsatzbereich der Versuchsanordnung	55
5.1.1. Meßbereichsgrenzen der Meßzelle	55
5.1.2. Durchführbarkeit der gekoppelten Reduktion	58
5.2. Allgemeine Versuchsdurchführung	59
5.2.1. Die gekoppelte Reduktion	59
5.2.2. Röntgenanalysen	60
5.2.3. Ausgangssubstanzen	61
5.3. Das Meßverfahren	62

	Seite
5.3.1. Zusammenhang zwischen EMK E und molarer freier Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion	62
5.3.2. Abhängigkeit der EMK E von der Zusammensetzung der untersuchten Verbindung	64
5.3.2.1. Das Einphasengebiet	65
5.3.2.2. Das Zweiphasengebiet	67
5.4. Thermodynamische Untersuchungen	69
5.4.1. Das System Platin-Yttrium	69
5.4.1.1. Thermodynamische Daten von Pt_5Y	73
5.4.1.2. Thermodynamische Daten von Pt_3Y	76
5.4.2. Das System Platin-Neptunium	80
5.4.2.1. Thermodynamische Daten von Pt_5Np	82
5.4.2.2. Thermodynamische Daten im Zweiphasengebiet $PtNp_x$ ($0,2 < x < 0,22$)	85
5.4.2.3. Thermodynamische Daten von Pt_3Np	87
5.5. Röntgenographische Untersuchungen	91
5.6. Fehlerbetrachtung	93
6. ZUSAMMENFASSUNG	97
7. LITERATUR	100
8. SYMBOLE UND NATURKONSTANTEN	113

1. EINLEITUNG

1.1. Die Darstellung intermetallischer Phasen

Die Darstellung intermetallischer Verbindungen der Edelmetalle mit unedlen Metallen durch direkte Synthese aus den Komponenten ist von präparativen Schwierigkeiten begleitet, die durch die Reaktionsfähigkeit und den zum Teil relativ hohen Dampfdruck der unedlen Komponente bedingt sind, wobei auch das Tiegelmateriale und die Gasatmosphäre berücksichtigt werden müssen (1-5). Ein weiterer Nachteil der direkten Synthese besteht darin, daß geordnete Phasen nur schwierig zu erhalten sind, weil sich die Atome erst statistisch verteilen und durch langes Tempern bei mittleren Temperaturen in den geordneten Zustand überführt werden müssen (6-8).

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung intermetallischer Phasen ist die Reaktion von Platinmetallen mit den Boriden (9), Carbiden (9-17), Nitriden (18,19) oder Sulfiden (20) der unedlen Metalle. Besonders gut sind die Reaktionen der Carbide mit den Platinmetallen untersucht worden. Jedoch werden beim Einsatz von Carbiden keine einphasigen Reaktionsprodukte erhalten, sondern zum Beispiel UPt_3 neben U_2PtC_2 oder UPt_3 neben Kohlenstoff entsprechend der Platinkonzentration.

Dagegen führt die Reduktion von Mischungen aus einem der Platinmetalle Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium mit dem Oxid eines unedleren Metalls mit Wasserstoff sehr häufig zu homogenen einphasigen Reaktionsprodukten. Dieser Reaktionstyp soll in der vorliegenden Arbeit, einem Vorschlag B. ERDMANNs (21) folgend, als "gekoppelte Reduktion" bezeichnet werden.

1.2. Die galvanische Festkörperkette

Die Bedeutung von EMK-Messungen mittels galvanischer Festkörperketten für thermodynamische und kinetische Untersuchungen sowie in der chemischen Analytik und vor allem im metallurgischen Bereich hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Solche Messungen werden zum Beispiel zur Bestimmung der Aktivitäten von Elementen (22) und Verbindungen (23), der freien Bildungsenthalpien (24) und der Stöchiometrie (25) von Verbindungen durchgeführt. Auch bei Untersuchungen über die Kinetik der Bildung von Verbindungen (26), über die Verdampfung (27,28) bzw. Anlagerung (29) an der Phasengrenze fest/gasförmig sowie über die Geschwindigkeit von Phasengrenzreaktionen zwischen festen Stoffen (30) werden galvanische Festkörperketten eingesetzt.

Besondere Bedeutung kommt den Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten zu, da gerade die Sauerstoffbestimmung im technischen, analytischen und metallurgischen Bereich von großer Wichtigkeit ist. EMK-Messungen unter Einsatz solcher Festelektrolyte wurden erstmals im Jahre 1957 von K. KIUKKOLA und C. WAGNER (31,32) beschrieben. Für derartige Messungen kommen insbesondere mit CaO dotiertes Zirkon- bzw. mit Y_2O_3 dotiertes Thoriumdioxid zur Anwendung. Damit können Bestimmungen von Sauerstoffkonzentrationen, die weit unter der den bisher bekannten analytischen Verfahren zugänglichen Nachweisgrenze liegen, durchgeführt werden.

Eine zusammenfassende Arbeit über einige Teilaspekte des Einsatzes galvanischer Festkörperketten gibt H. RICKERT (148).

1.3. Problemstellung

Wird die gekoppelte Reduktion so durchgeführt, daß sich das chemische Gleichgewicht einstellen kann, dann ist der Sauerstoffpartialdruck im bei der gekoppelten Reduktion eingesetzten Wasserstoff eine Funktion der molaren freien Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion. Die Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Reduktionsgas unter Verwendung geeigneter galvanischer Festkörperketten bietet also die Möglichkeit, die thermodynamischen Daten der gekoppelten Reduktion und damit auch der durch die Reduktion gebildeten Intermetallphasen zu bestimmen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Versuchsapparatur aufzubauen, die es gestattet, gekoppelte Reduktionen durchzuführen und den Sauerstoffpartialdruck des bei der Reduktion eingesetzten Wasserstoffs durch EMK-Messungen an galvanischen Hochtemperaturketten mit einem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten zu bestimmen. Damit sollten, soweit sie über die Methode der gekoppelten Reduktion darstellbar sind, die Platin-Yttrium- und Platin-Neptunium-Legierungen nach thermodynamischen Gesichtspunkten untersucht werden.

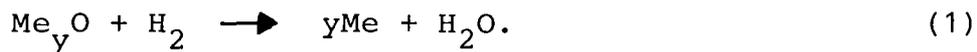
Die Untersuchungen der Neptuniumlegierungen machten den Einbau der Versuchsapparatur in einen Handschuhkasten erforderlich. Deshalb sollte sich die Konzeption der Apparatur an folgenden Gesichtspunkten orientieren:

- gute Handhabung
- lange Lebensdauer
- geringe Störanfälligkeit
- leichte Beseitigung von Defekten
- Sicherheit beim Boxenbetrieb.

2. DIE GEKOPPELTE REDUKTION

2.1. Allgemeine Betrachtungen

Eine Möglichkeit zur Darstellung von Metallen besteht darin, das entsprechende Metalloxid im Wasserstoffstrom zu reduzieren:



Dieses Verfahren führt jedoch, wie man schon lange weiß, nicht bei allen Oxiden zum gewünschten Ziel. So gelingt es zum Beispiel selbst bei 1800 K nicht, Urandioxid mit Wasserstoff zu reduzieren. Die Reduktion gelingt jedoch, wenn sie unter gleichzeitiger Legierungsbildung mit einem der Platinmetalle Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium (21) ablaufen kann.

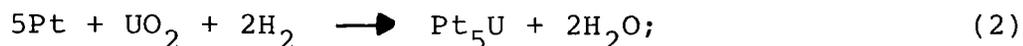
Auch aus der metallurgischen Praxis ist bekannt, daß schwer reduzierbare Oxide in Gegenwart edlerer Metalle leichter reduziert werden. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die technische Gewinnung vieler Ferrolegerungen. Untersuchungen (33-38), bei denen Mischungen der Oxide Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 und Al_2O_3 mit den Metallen Eisen, Nickel und Kobalt in sorgfältig gereinigtem Wasserstoffstrom auf 1500 K erhitzt wurden, zeigten, daß auf diese Weise in festem Zustand homogene Legierungen der Eisenmetalle mit zum Beispiel Chrom bis zu hohen Chrom-Konzentrationen dargestellt werden können. Im System Nb-Ni konnten so durch Reduktion mit Wasserstoff aus Mischungen von Niobpentoxid mit Nickel homogene Nb-Ni-Legierungen mit bis zu 37 % Nb gewonnen werden,

während die Reduktion des reinen Nb_2O_5 mit Wasserstoff nicht zum Metall führt, sondern bei dem Oxid NbO_2 (39-41) beendet ist. Auf der Grundlage dieser Arbeiten gelang W. KLEMM, W. BRONGER, K. RITAPAL, H. SCHULZ und H. LUEKEN (42-51) durch Reduktion von Oxiden unedler Metalle in gut gereinigtem Wasserstoff- bzw. Ammoniakstrom in Gegenwart der Elemente der achten Nebengruppe die Darstellung zahlreicher edelmetallreicher Legierungsphasen.

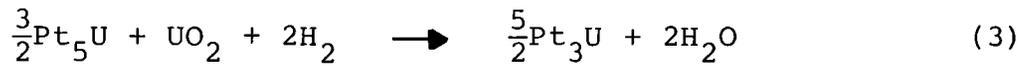
Im Verlauf von Untersuchungen über Phasengleichgewichte in den Systemen $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Ln}_{1,5}$ (Ln = Lanthanid Ln - Lu) hatten B. ERDMANN und C. KELLER (21) folgende unerwartete Beobachtungen gemacht:

- a) Bei Reduktionsversuchen mit Wasserstoff und Temperaturen oberhalb 1473 K wurden Gewichtsänderungen beobachtet, die auf eine Reduktion des Urans zu einer mittleren Wertigkeit von $\langle \text{U(IV)} \rangle$ hinwiesen.
- b) Die Proben zeigten ein metallartiges Aussehen, was auf Reaktionen der Proben mit dem Platin des Tiegelmaterials unter Bildung von Pt-U-Ln-Legierungen hindeutete.

Tatsächlich konnten im Reaktionsgemisch unter anderen die Intermetallphasen Pt_5U und Pt_3U durch Goniometeraufnahmen identifiziert werden. Die Erklärung für diesen Befund liefern die beiden folgenden Reaktionen:



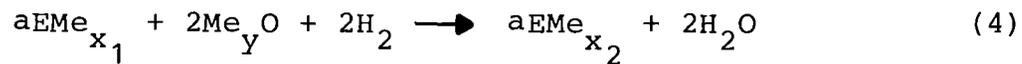
nach der vollständigen Umsetzung des Platins kann die gebildete Intermetallphase Pt_5U mit überschüssigem UO_2 nach der Reaktionsgleichung



weiterreagieren zu Pt_3U .

Für diese Reaktionen, bei denen die Reduktion eines Metalloxids mit einer simultan ablaufenden Legierungsbildung gekoppelt ist, führte B. ERDMANN (21) den Begriff "gekoppelte Reduktion" ein.

Allgemein kann die gekoppelte Reduktion folgendermaßen formuliert werden:



mit $x_2 = x_1 + \frac{2y}{a}$

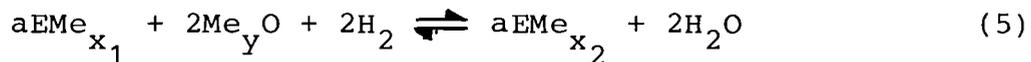
E = Pt, Pd, Ir, Rh, (Co, Ni, Ru, Os, Fe)

Me = unedles Metall.

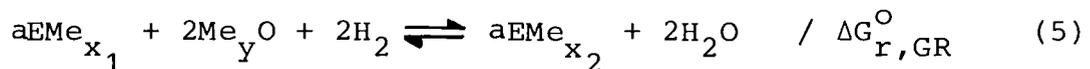
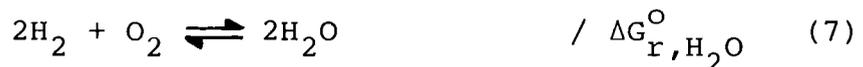
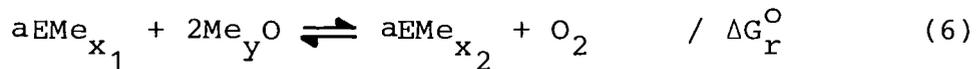
Durch den Einsatz extrem gereinigten Wasserstoffs gelang B. ERDMANN und C. KELLER auf diese Weise die Darstellung vieler zum Teil bisher noch nicht bekannter intermetallischer Verbindungen zwischen den Platinmetallen Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium als edlem und insbesondere den Actiniden als unedlem Metall (21,52-57).

2.2. Die Thermodynamik der gekoppelten Reduktion

Führt man die gekoppelte Reduktion (4) so durch, daß man es mit einem geschlossenen System zu tun hat, daß also kein Stoffaustausch mit der Umgebung stattfinden kann, wird sich das heterogene chemische Gleichgewicht



einstellen, dessen Lage von der molaren freien Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion und der Reaktionstemperatur abhängt. Voraussetzung dafür ist die Beseitigung von kinetischen Hemmungen, indem man die gekoppelte Reduktion bei hohen Temperaturen $T > 1000$ K durchführt. Das komplexe Gleichgewicht (5) kann als Summe zweier einfacherer Gleichgewichte formuliert werden:



Da die festen Komponenten EMe_{x_1} , EMe_{x_2} und Me_YO einen bestimmten, wenn auch sehr kleinen Dampfdruck aufweisen, gilt für das Gleichgewicht (6) in der Dampfphase das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$K'_p = \left[\frac{p_{\text{EMe}_{x_2}}^a \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{EMe}_{x_1}}^a \cdot p_{\text{Me}_y\text{O}}^2} \right]_g \quad *) \quad (8)$$

Der Dampfdruck der im festen Zustand vorhandenen Stoffe hängt nun aber nur von der Temperatur und nicht von ihrer Menge ab, so daß im Gleichgewicht folgende einfache Beziehung gelten muß:

$$K_p = (p_{\text{O}_2})_g = K'_p \left[\frac{p_{\text{EMe}_{x_1}}^a \cdot p_{\text{Me}_y\text{O}}^2}{p_{\text{EMe}_{x_2}}^a} \right]_g \quad (9)$$

Die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG_r (bezogen auf den Umsatz von 1 Mol Sauerstoff) für die Reaktion (6) unter beliebigem Druck p_{O_2} kann durch die VAN'T-HOFF'sche Reaktionsisotherme ausgedrückt werden:

$$\Delta G_r = -RT \ln \left[\frac{p_{\text{EMe}_{x_2}}^a \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{EMe}_{x_1}}^a \cdot p_{\text{Me}_y\text{O}}^2} \right]_g + RT \ln \frac{p_{\text{EMe}_{x_2}}^a \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{EMe}_{x_1}}^a \cdot p_{\text{Me}_y\text{O}}^2} \quad (10)$$

In diesem Ausdruck heben sich jedoch die Dampfdrücke der festen Komponenten, die sich während der Reaktion nicht

*) Der Index 'g' soll hier Gleichgewichtsdrücke kennzeichnen.

ändern, weg $(p_{\text{EMe}_{x_1}} = (p_{\text{EMe}_{x_1}})_g, p_{\text{EMe}_{x_2}} = (p_{\text{EMe}_{x_2}})_g,$
 $p_{\text{Me}_y\text{O}} = (p_{\text{Me}_y\text{O}})_g)$; Gleichung (10) vereinfacht sich dann
 zu

$$\Delta G_r = -RT \ln(p_{\text{O}_2})_g + RT \ln p_{\text{O}_2} . \quad (11)$$

Damit ergibt sich unter den Standardbedingungen *) die mola-
 re freie Standardreaktionsenthalpie ΔG_r° der Reaktion (6) zu:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln(p_{\text{O}_2})_g \quad (12)$$

bzw.

$$(p_{\text{O}_2})_g = \exp - \frac{\Delta G_r^\circ}{RT} . \quad (13)$$

Weiter gilt mit den molaren freien Standardbildungsenthal-
 pien ΔG_f° der an der Reaktion (6) beteiligten Komponenten

$$\Delta G_r^\circ = a \Delta G_{f, \text{EMe}_{x_2}}^\circ - 2 \Delta G_{f, \text{Me}_y\text{O}}^\circ - a \Delta G_{f, \text{EMe}_{x_1}}^\circ . \quad (14)$$

*) Als Standardbedingungen werden definiert:

1. Für kondensierte Stoffe der Zustand des reinen Stoffes beim Druck und bei der Temperatur des Systems.
2. Für Gase der Zustand des idealen Gases bei $1,013 \cdot 10^5$ Pa Druck und bei der Temperatur des Systems.

Standardzustände werden hier und im folgenden durch das Symbol 'o' als solche gekennzeichnet.

Daraus erhält man durch Umformen und mit Gleichung (12):

$$\Delta G_{f, EMe_{x_2}}^{\circ} = \Delta G_{f, EMe_{x_1}}^{\circ} + \frac{2}{a} \Delta G_{f, Me_y O}^{\circ} - \frac{1}{a} RT \ln(p_{O_2})_g \quad (15)$$

Diese Beziehung gestattet es, über die Bestimmung des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks $(p_{O_2})_g$ die molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta G_{f, EMe_{x_2}}^{\circ}$ der Intermetallphase EMe_{x_2} zu ermitteln, wenn die molaren freien Standardbildungsenthalpien der für die gekoppelte Reduktion eingesetzten Ausgangskomponenten EMe_{x_1} und $Me_y O$ bekannt sind.

Die Gleichgewichtspartialdrücke von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf im Gleichgewichtssystem (5) - (7) sind über das "Wassergleichgewicht" (7) miteinander verknüpft. Mit der molaren freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r, H_2O}^{\circ}$ für den Umsatz von 1 Mol Sauerstoff gemäß



erhält man folgende Beziehung:

$$\left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g = p_{O_2} \left[\exp - \frac{\Delta G_{r, H_2O}^{\circ}}{RT} \right] \quad (17)$$

bzw. mit Gleichung (13):

$$\left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g = \exp - \frac{\Delta G_r^{\circ} + \Delta G_{r, H_2O}^{\circ}}{RT} \quad (18)$$

Die Summe ($\Delta G_r^\circ + \Delta G_{r,H_2O}^\circ$) ist nun aber gerade die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r,GR}^\circ$ der gekoppelten Reduktion (5):

$$\left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g = \exp - \frac{\Delta G_{r,GR}^\circ}{RT} . \quad (19)$$

Wird das Gleichgewichtssystem (5) - (7) laufend gestört, indem man die gekoppelte Reduktion im Wasserstoffstrom durchführt, so gelingt die vollständige Umsetzung gemäß Reaktionsgleichung (4) dann, wenn der zur Reduktion eingesetzte Wasserstoff bei der Reaktionstemperatur T geringere Verunreinigungen an Wasserdampf und Sauerstoff aufweist, als es den entsprechenden Gleichgewichtspartialdrücken (p_{H_2O})_g und (p_{O_2})_g nach Gleichung (13) und (18) entspricht. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den zur Durchführung der gekoppelten Reduktion eingesetzten Wasserstoff vor seiner Verwendung weitestgehend von elementarem Sauerstoff, Wasser und sonstigen sauerstoffhaltigen Verunreinigungen zu befreien.

In Tabelle 1 sind die nach Gleichung (13) und (18) berechneten Gleichgewichtspartialdrücke (p_{H_2O})_g und (p_{O_2})_g bei einem Wasserstoffdruck (p_{H_2})_g = 1,013 · 10⁵ Pa in Abhängigkeit von der molaren freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r,GR}^\circ$ der gekoppelten Reduktion (5) für zwei verschiedene Reaktionstemperaturen T = 1000 K und T = 1700 K aufgeführt. Die Werte für die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r,H_2O}^\circ$ wurden nach (58) berechnet. Es ergab sich

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,H_2O}^\circ(1000) &= -386,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta G_{r,H_2O}^\circ(1700) &= -307,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} . \end{aligned}$$

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen molarer freier Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r,GR}^{\circ}$, Reaktionstemperatur T und den Gleichgewichtspartialdrücken $(p_{H_2O})_g$ und $(p_{O_2})_g$ für das System der gekoppelten Reduktion (5) - (7); $(p_{H_2})_g = 1,013 \cdot 10^5$ Pa

T (K)	1000		1700	
$\Delta G_{r,GR}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)	$(p_{H_2O})_g$ (Pa)	$(p_{O_2})_g$ (Pa)	$(p_{H_2O})_g$ (Pa)	$(p_{O_2})_g$ (Pa)
100	$2,48 \cdot 10^2$	$3,71 \cdot 10^{-21}$	$2,95 \cdot 10^3$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
200	$6,06 \cdot 10^{-1}$	$2,22 \cdot 10^{-26}$	$8,57 \cdot 10^1$	$2,59 \cdot 10^{-11}$
300	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-31}$	$2,49 \cdot 10^0$	$2,19 \cdot 10^{-14}$
400	$3,62 \cdot 10^{-6}$	$7,92 \cdot 10^{-37}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-17}$
500	$8,85 \cdot 10^{-9}$	$4,74 \cdot 10^{-42}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-20}$

2.3. Anwendungsbereiche der gekoppelten Reduktion

2.3.1. Thermodynamische Untersuchungen

Wird die gekoppelte Reduktion so durchgeführt, daß sich das chemische Gleichgewicht einstellen kann, dann ist, wie in 2.2. dargelegt wurde, der Sauerstoffpartialdruck im Reduktionsgas eine Funktion der molaren freien Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion. Da diese Größe wiederum eine Funktion der molaren freien Standardbildungsenthalpien der an der gekoppelten Reduktion beteiligten Stoffe ist, gestattet die Bestimmung des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks die Berechnung der molaren freien Standardbildungsenthalpie einer der an der Reaktion beteiligten Komponenten, wenn die entsprechenden Daten der restlichen Reaktionspartner bekannt sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der molaren freien Standardbildungsenthalpie ergibt sich dann die molare Standardbildungsentropie im untersuchten Temperaturintervall. Für solche Untersuchungen haben sich besonders EMK-Messungen an galvanischen Hochtemperaturfestkörperketten mit Sauerstoffionen leitenden Mischoxiden als Festelektrolyt bewährt (59).

2.3.2. Präparative Chemie

2.3.2.1. Legierungen

Die gekoppelte Reduktion stellt eine ebenso einfache wie elegante präparative Methode dar, Intermetallphasen in sehr reiner Form zu erhalten (21,42-57). Sie hat sich besonders auf dem Gebiet der edelmetallreichen Legierungen mit Platin, Palladium, Iridium oder Rhodium als edler Komponente bewährt. In diesen Fällen wird durch die relativ großen nega-

Tabelle 2: Zusammenstellung der bisher durch gekoppelte Reduktion dargestellten Legierungsphasen

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Pt	5:1 ^a	5:1 ^d	5:1 ^d	5:1 ^d		5:1 ^c	5:1 ^c	5:1 ^d
	2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d		2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d
Pd	3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d		3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d

	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Pt	5:1 ^c							
	3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^c					
Pd	3:1 ^d							

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Pt		5:1 ^d						
			3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d		
						2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d
Pd				5:1 ^d				
		4:1 ^d		4:1 ^d				
					3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d	3:1 ^d
Ir			3:1 ^d	3:1 ^d				
					2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d	2:1 ^d
Rh		3:1 ^d						
						2:1 ^d	2:1 ^d	

Tabelle 2: Fortsetzung

	Li	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Si	Sc	Y
Pt	7:1 ^a	15:1 ^a	7:1 ^a	5:1 ^a	5:1 ^a	5:1 ^c	13:3 ^a			5:1 ^a
			3:1 ^a	7:2 ^a	3:1 ^a		3:1 ^a		3:1 ^a	3:1 ^d
				2:1 ^a	2:1 ^a	2:1 ^c	5:3 ^c	2:1 ^d		
Pd					5:1 ^d	5:1 ^d	2:1 ^c	2:1 ^c	3:1 ^d	3:1 ^d
	X ^d		X ^d				5:3 ^c			
Ir							1:1 ^c	1:1 ^c		
Rh							1:1 ^c	2:1 ^c	3:1 ^d	
Co								2:1 ^c		
Ru								1:1 ^c		
Ni								2:1 ^c		

	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mn		
Pt	3:1 ^c	3:1 ^d	3:1 ^a	3:1 ^d						
			X ^d	X ^d						
Pd	3:1 ^c	3:1 ^d		3:1 ^d						
			X ^d	X ^d			X ^d			
Ir	3:1 ^c	3:1 ^d								
Rh	3:1 ^c	3:1 ^d								

X = E₇₅Me₂₅ mit ungeordneter Cu₃Au-Struktur

Darstellung durch gekoppelte Reduktion erstmals beschrieben von

- a) W. BRONGER, W. KLEMM (44)
- b) W. BRONGER (49)
- c) H. SCHULZ, K. RITAPAL, W. BRONGER, W. KLEMM (50)
- d) B. ERDMANN, C. KELLER (21)

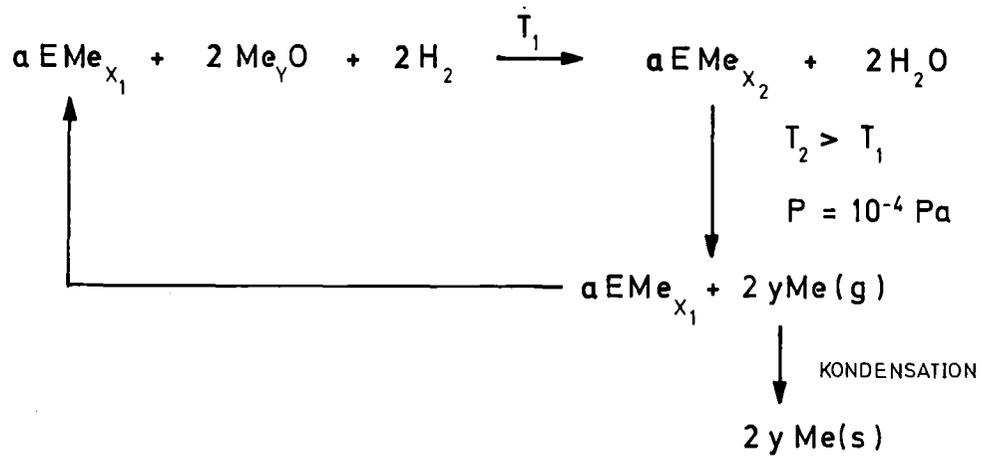
tiven molaren freien Standardbildungsenthalpien der gebildeten Intermetallphasen die positive molare freie Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion so stark erniedrigt, daß der von ihr abhängige Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck (s. 2.2.) Werte annimmt, die oberhalb der durch die bekannten Reinigungsmethoden erreichbaren Grenzen liegen.

Eine Zusammenstellung aller über die Methode der gekoppelten Reduktion dargestellten Legierungen gibt Tabelle 2.

2.3.2.2. Metalle

Genauere Untersuchungen der gekoppelten Reduktion haben gezeigt, daß in einigen Fällen das Endprodukt EMe_{x_2} ein kleineres Me:E-Verhältnis aufweist, als die eingesetzte Reaktionsmischung ($\text{EMe}_{x_1} + \text{Me}_y\text{O}$) erwarten läßt. Dieser Effekt tritt speziell dann auf, wenn Me ein relativ leichtflüchtiges Metall ist (z.B. Ba, Cf, Am) und die gekoppelte Reduktion bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wird, wobei sich die Komponente Me in metallischer Form verflüchtigt (21,54,55,60,61). Das wurde zum Beispiel von W. MÜLLER, J. REUL und J.C. SPIRLET (62-64) zur Darstellung von metallischem Americium-241 und Curium-244 in hoher Ausbeute und Reinheit über die thermische Zersetzung von $^{241}\text{Am-Pt}$ - und $^{244}\text{Cm-Pt}$ -Legierungsphasen ausgenutzt.

Wenn die Zwischenverbindung EMe_{x_2} über die gekoppelte Reduktion hergestellt werden kann, bedeutet dies letztlich die Darstellung des Metalls Me ausgehend von seinem Oxid durch Wasserstoffreduktion. Das entspricht dem in Abbildung 1 dargestellten Kreislauf. Eingehend beschäftigt mit den damit zusammenhängenden Problemen hat sich M. MANGELMANN (65,66) am Beispiel der Systeme mit Erdalkalien und Lanthaniden.



E = Pt, Pd, Ir

Me = Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Sm, Eu,
Gd, Dy, Yb, Am, Cf, (Cm)

T_1 = 1400 - 1700 K

T_2 = 1500 - 2300 K

Abbildung 1: Reaktionszyklus zur Darstellung von Metallen über die gekoppelte Reduktion

3. DIE ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODE

3.1. Übersicht

Die Untersuchung Ionen leitender Festelektrolyte hat durch die rasche Entwicklung der Brennstoffzellentechnik in den letzten Jahren starke Impulse erhalten. Als Ergebnis dieser Arbeiten stehen heute galvanische Festkörperketten für den Einsatz auf den verschiedenartigsten Gebieten (Thermodynamik, Kinetik, Analytik, Metallurgie) zur Verfügung. Einen Überblick über einige Anwendungsmöglichkeiten solcher Ketten gibt Tabelle 3 (Seite 19).

Da die Sauerstoffbestimmung in Analytik und Metallurgie eine zentrale Stelle einnimmt, sind die festen Oxide in Hinsicht auf ihre Verwendbarkeit als Ionenleiter mit praktisch reiner Sauerstoffionenleitung besonders gut untersucht worden (67-92). Neben vernachlässigbarer Elektronen- und Kationenleitfähigkeit gilt als grundsätzliche Forderung thermodynamische Stabilität in oxidierender ebenso wie in reduzierender Atmosphäre auch bei hohen Temperaturen. Diese Bedingungen erfüllen, innerhalb ausreichender Grenzen, die Mischoxide von Zirkon- (86,89,92-95) bzw. Thoriumdioxid (89,92,96-99) mit CaO oder Y_2O_3 .

Tabelle 3: Anwendungsbereiche für Festelektrolyte mit Beispielen

I. Bestimmung thermodynamischer Daten

1. Freie Bildungsenthalpien für Boride, Carbide, Phosphide, Oxide, Sulfide, Fluoride, etc.

	Reaktion	Kette	Beispiele
a) in einfachen Verbindungen	$A+X \rightarrow AX$	$A/AX/X$	Th, ThF ₄ /CaF/ThF ₄ , ThC ₂ , C Ag/AgBr/Br ₂ Ag/AgI/AgS, S
b) in ternären Verbindungen	$AX+BX_2 \rightarrow ABX_3$	$A, BX_2, ABX_3/CX/A, AX$	NiAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , Ni/O ²⁻ /Ni, NiO
c) in Austauschreaktionen	$AX+B \rightarrow BX+A$	$A, AX/CX/B, AX$	Fe, Fe ₃ O ₄ /O ²⁻ /Ni, NiO

2. Freie Lösungsenthalpien

a) in Legierungssystemen	$A \rightarrow (A)_B$	$(A)_B, AX/CX/A, AX$	(Ni) _{Cu} , NiO/O ²⁻ /Ni, NiO
b) in nichtstöchiometrischen Verbindungen	$MX_n + vX \rightarrow MX_{n+v}$		UO _{2+v} /O ²⁻ /Ni, NiO

II. Aktivitäts-, Druck- und Konzentrationsbestimmungen von Sauerstoff mittels Ketten

$p_{O_2}^I / O^{2-} / p_{O_2}^{II}$ in Oxiden, Schmelzen, Gasen und Dämpfen

3.2. Theoretische Grundlagen

3.2.1. Die Anionenleitfähigkeit von Mischoxiden

Während in reinem Thorium- bzw. Zirkondioxid keine bedeutende Sauerstoffionenleitung festzustellen ist, zeigen Mischoxide wie $ZrO_2(+CaO)$ und $ThO_2(+Y_2O_3)$, die beide im Fluoritgitter kristallisieren, eine elektrische Leitfähigkeit für Sauerstoffionen. Allgemein ist die Anionenleitfähigkeit eine Funktion der Konzentration der entsprechenden Gitterstörstellen und deren Beweglichkeit. Da in reinen Oxiden Sauerstoffeigenfehlordnungen nur in sehr geringem Maß auftreten (100), besitzen diese Stoffe auch bei großer Beweglichkeit der Sauerstoffionen nur eine unerhebliche Anionenleitfähigkeit. Dagegen weisen Mischoxide mit Fluoritstruktur, die durch Dotierung mit einem Oxid mit einem Sauerstoff/Metall-Verhältnis kleiner 2 hergestellt wurden, Sauerstoffleerstellen auf und können deshalb als Festelektrolyt für Sauerstoffionen eingesetzt werden.

Die Kationen verteilen sich dabei statistisch über die Kationenplätze des vollständig besetzten Kationenteilgitters. Im Anionenteilgitter verteilen sich, ebenfalls statistisch, die Leerstellen über die möglichen Anionenplätze; die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist abhängig vom Ausmaß der Dotierung und von der Wertigkeit des Fremdkations (82).

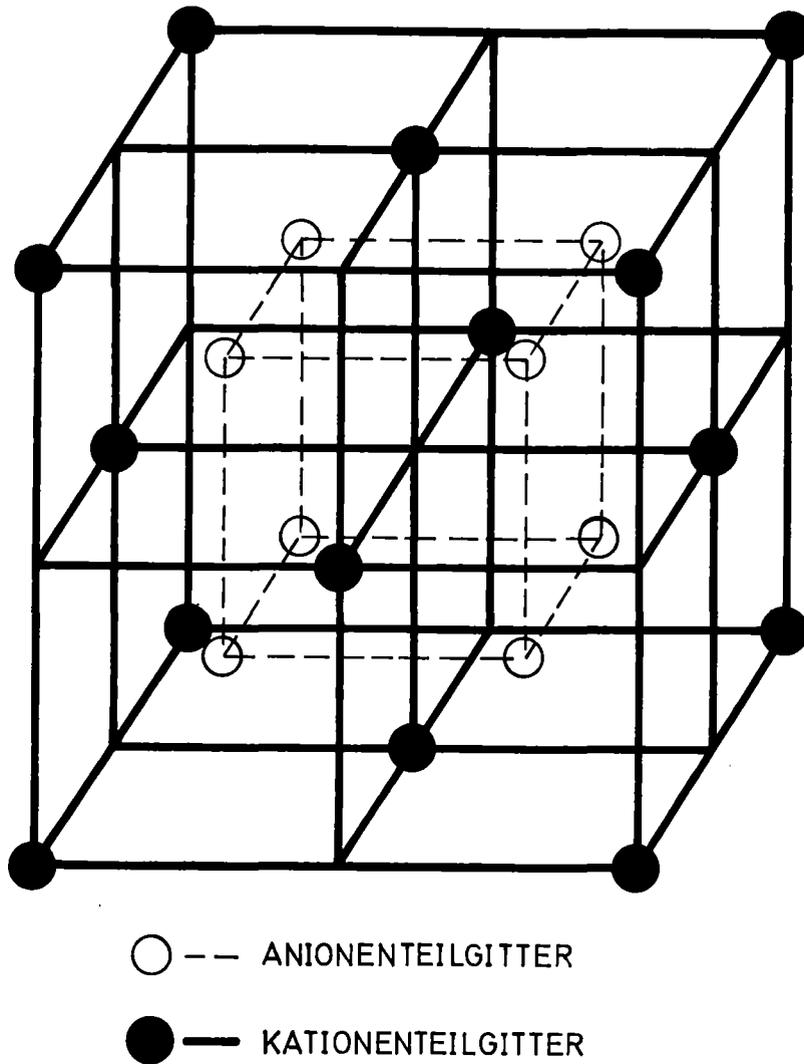


Abbildung 2: Das Fluoritgitter

Abbildung 2 zeigt den Aufbau des Fluoritgitters. Darin bilden die Kationen einen flächenzentrierten Elementarwürfel, in dem die Anionen die Mitte der Achtelwürfel besetzen. Jedes Kation ist also in einen Würfel von acht Anionen eingeschlossen und jedes Anion tetraedrisch von vier Kationen umgeben. Betrachtet man für z.B. das Misch-

oxid $ZrO_2(+CaO)$ nach (92) die Ionenradien r ($\times 10^{-10}m$):
 O^{2-} 1,27; Zr^{4+} 0,92; Ca^{2+} 1,10, so muß eine reine Sauerstoffionenwanderung erstaunlich erscheinen. Strukturgeometrische Überlegungen zeigen jedoch, daß in Kristallen vom Fluorittyp für eine Beweglichkeit der Anionen bedeutend günstigere Bedingungen als für die Kationenwanderung bestehen (100).

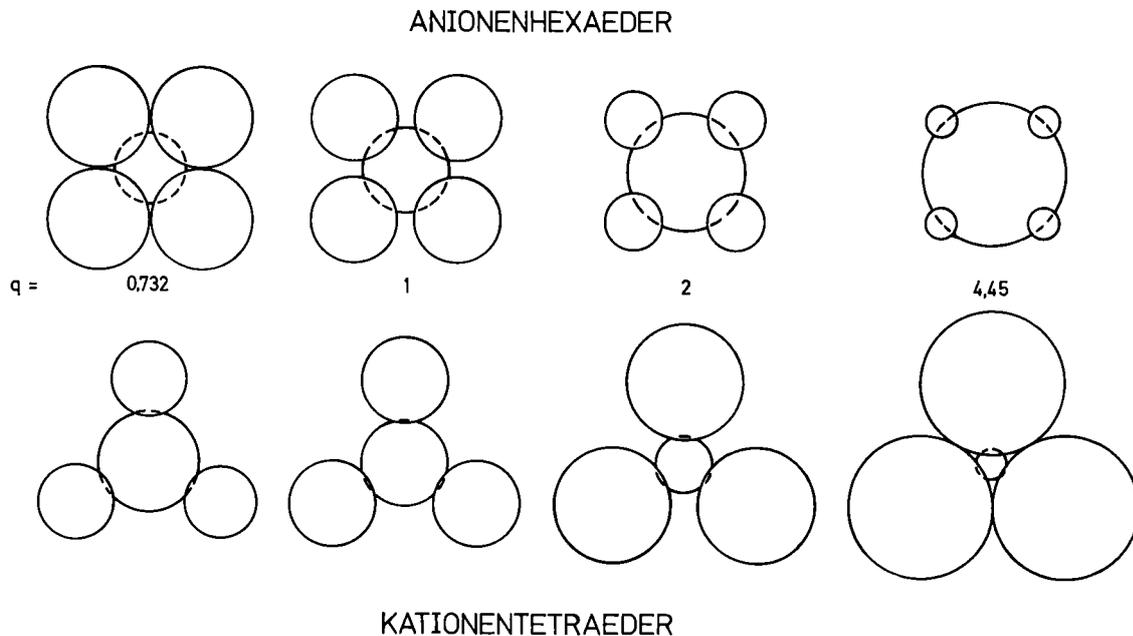


Abbildung 3: Ansicht auf Anionenhexaeder und Kationentetraeder mit den eingeschlossenen Gegenionen für vier verschiedene Radienquotienten

$$q (= \frac{r_K}{r_A}) \text{ bei gleicher Radiensumme}$$

Bildet man den Radienquotienten $q = \frac{r_K}{r_A}$, wo r_K und r_A der Radius von Kation bzw. Anion ist, so wird durch die Dar-

stellung der zugehörigen Anionenwürfel­flächen und Kationentetraeder­flächen mit den dahinter angeordneten Gegenionen (Abbildung 3) deutlich, daß das Fluoritgitter eine Leitfähigkeit gerade für Anionen zeigt. In Abbildung 4 sind die Radienverhältnisse als Funktion von q dargestellt.

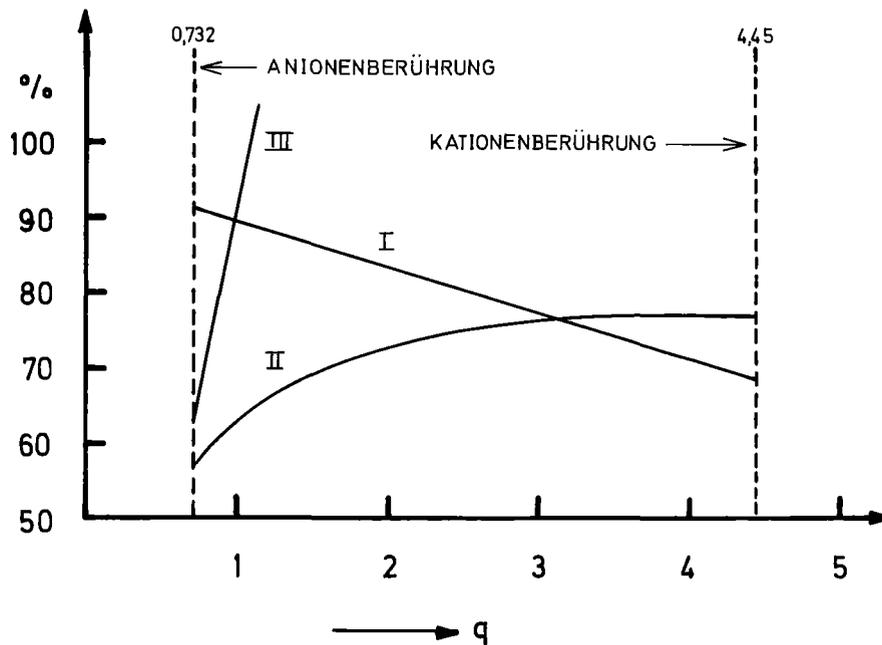


Abbildung 4: Der Radius der freien Zwischenräume zwischen den Ionen der Fluoritstruktur in % des Radius der wandernden Ionen als Funktion des Radienquotienten q (nach (100))

Kurve I: Freier Radius für den Durchtritt von Anionen durch die Kationentetraederlücken

Kurve II: Freier Radius für den Durchtritt von Kationen durch die Anionenhexaederlücken

Kurve III: Freier Radius für den Durchtritt von Anionen durch die Lücken der nächsten Anionensphäre

Von großer Bedeutung für die Beweglichkeit der Anionen im Fluoritgitter ist weiter die Tatsache, daß die Mitte jedes zweiten Würfels des Anionenteilgitters unbesetzt ist: Nur über diese leeren Anionenwürfel können die Anionen die nächstgelegene Anionenleerstelle erreichen. Deshalb wird auch die Größe des in den Anionenwürfeln gebotenen freien Raumes für die Beweglichkeit der Anionen mitbestimmend sein. Da die freien Würfelmitten im idealen Fall gerade die Größe der Kationen besitzen, ist der Platz bei $q < 1$ geringer, bei $q > 1$ größer als ihn die Anionen benötigen. Kurve III in Abbildung 4 zeigt, daß sich der freie Radius zwischen den drei Anionen, die ein Anion bei der Wanderung zur Würfelmitte passieren muß, mit wachsendem q rasch vergrößert.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Ladungsverteilung im Fluoritgitter die Anionen gegenüber den Kationen beim Verlassen ihrer Plätze begünstigt (100).

3.2.2. Die EMK der galvanischen Kette

Für die folgenden Betrachtungen soll die Stockholmer bzw. Tokioter Konvention (101-103) beachtet werden. Danach wird die EMK E einer galvanischen Kette positiv gezählt, wenn der positive Pol der Kette sich auf der rechten Seite befindet.

Das Meßprinzip der galvanischen Festkörperkette ist in Abbildung 5 am Beispiel eines Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten dargestellt. Besteht auf seinen beiden Seiten ein unterschiedliches Potential für Sauerstoff, werden auf Grund dieses Unterschiedes Sauerstoffionen von der Seite

hohen Sauerstoffpartialdrucks, d.h. hohen chemischen Potentials zur Seite niedrigen Sauerstoffpartialdrucks, d.h. niedrigen chemischen Potentials wandern.

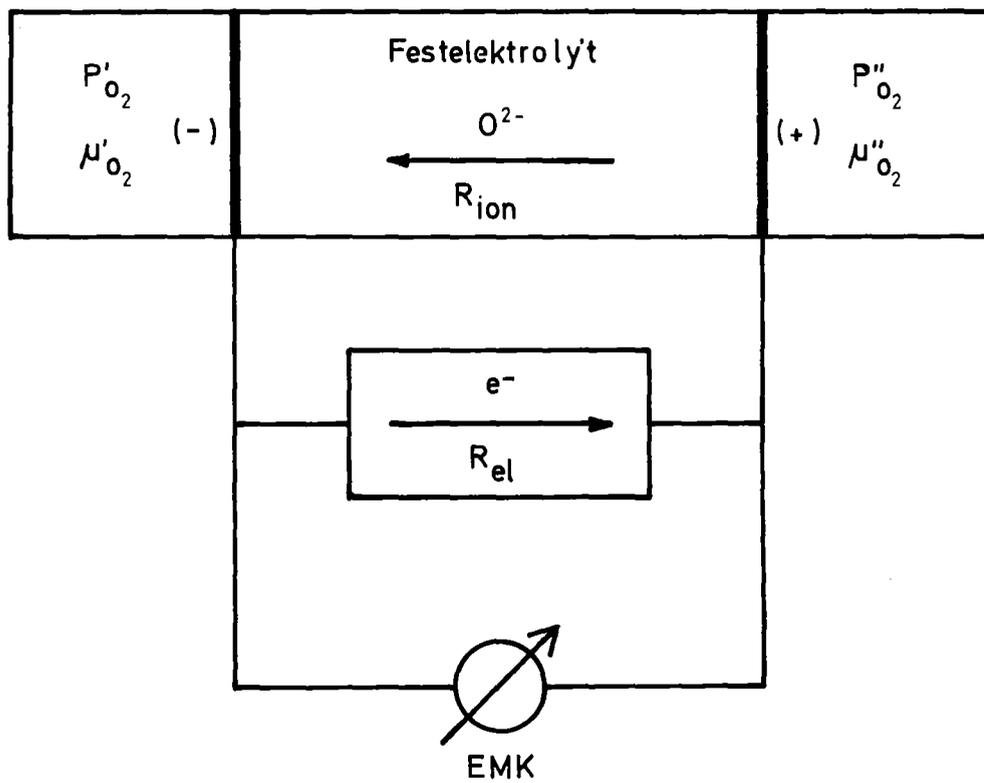
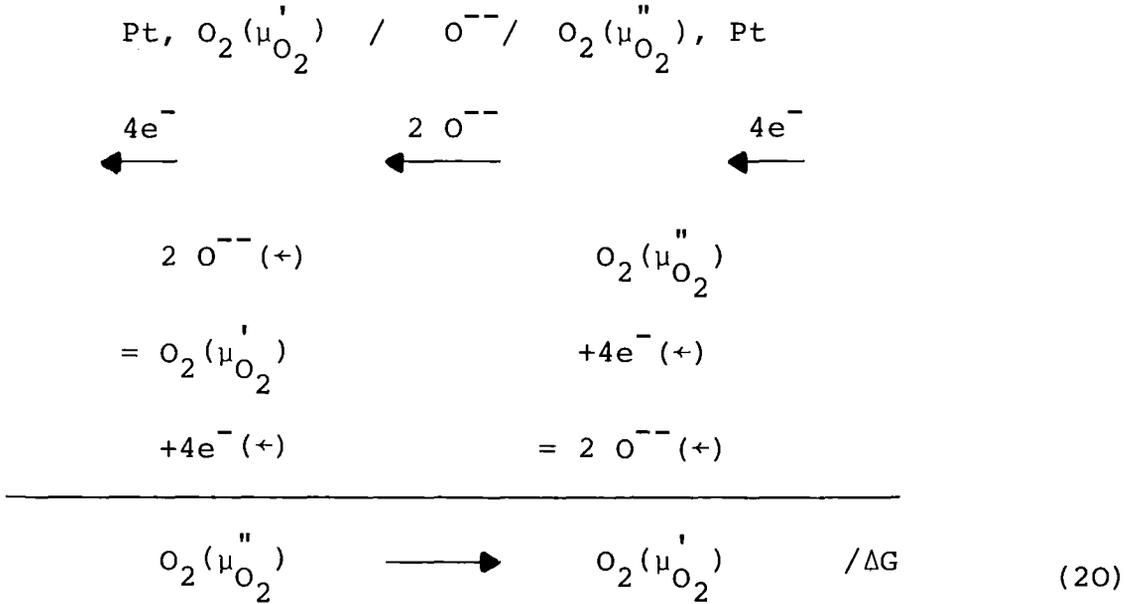


Abbildung 5: Prinzipskizze einer galvanischen Festkörperkette ($\mu''_{O_2} > \mu'_{O_2}$)

Die Vorgänge in der Kette können folgendermaßen formuliert werden:



Nach der HELMHOLTZschen Betrachtungsweise ist die molare freie Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion (20) gegeben durch

$$\Delta G = -zFE \qquad (21)$$

F ist die Faradaykonstante; z gibt die Zahl der Mole Elektronen an, die bei der Zellreaktion durch die Zelle fließen ($z = 4$, bezogen auf ein Mol Sauerstoff O_2).

Mit

$$\Delta G = \mu_{\text{O}_2}^{\prime} - \mu_{\text{O}_2}^{\prime\prime} \qquad (22)$$

folgt aus Gleichung (21) für die EMK der galvanischen Kette somit

$$E = - \frac{\mu_{\text{O}_2}^{\prime} - \mu_{\text{O}_2}^{\prime\prime}}{4F} \qquad (23)$$

3.2.3. Potentialabweichungen

Wenn die Zelle mit dem Ionenwiderstand R_{ion} auch eine Elektronenleitung besitzt, kann der zugehörige Elektronenwiderstand R_{el} als externer, parallel zu R_{ion} geschalteter Widerstand betrachtet werden, über den die Zelle belastet wird. Dadurch reduziert sich die EMK E auf die Klemmenspannung E^*

$$E^* = E \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{ion}} \quad (24)$$

Mit der die mittlere Ionenleitfähigkeit $\bar{\sigma}_{ion}$ überlagernden mittleren Elektronenleitfähigkeit $\bar{\sigma}_{el}$ gilt

$$\frac{R_{el}}{R_{el} + R_{ion}} = \frac{\bar{\sigma}_{ion}}{\bar{\sigma}_{ion} + \bar{\sigma}_{el}} \equiv \bar{t}_{ion} \quad (25)$$

wobei \bar{t}_{ion} die mittlere Ionenüberführungszahl des Festelektrolyten im Potentialgefälle $\mu_{O_2}'' > \mu_{O_2}'$ ist. Damit folgt aus Gleichung (24)

$$E^* = E \cdot \bar{t}_{ion} \quad (26)$$

und weiter mit Gleichung (23)

$$E^* = -\bar{t}_{ion} \frac{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''}{4F} \quad (27)$$

Setzt man

$$\bar{t}_{ion} = \frac{1}{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}'} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (28)$$

in Gleichung (27) ein, so erhält man schließlich die bekannte (104) Gleichung

$$E^* = - \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}' } t_{ion} d\mu_{O_2} . \quad (29)$$

Mit dem Zusammenhang

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^o + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^o} \quad (30)$$

ergibt sich dann

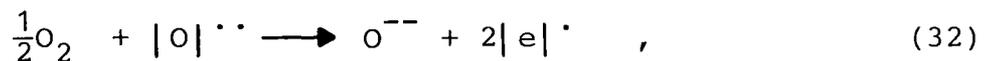
$$E^* = - \frac{RT}{4F} \int_{p_{O_2}''}^{p_{O_2}'} t_{ion} \frac{dp_{O_2}}{p_{O_2}} . \quad (31)$$

Eine Elektronenleitfähigkeit des Festelektrolyten hat also Meßabweichungen gegenüber der eigentlichen EMK zu kleineren Werten hin zur Folge.

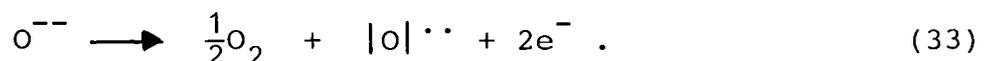
Bei zu geringem Widerstand des äußeren Meßkreises im Verhältnis zum Widerstand R_{ion} des Festelektrolyten, was ebenfalls zu einer Belastung der Kette führt, kann der gleiche Effekt auftreten. Das ist besonders bei Temperaturveränderungen zu beachten, da die Senkung der Temperatur um 100 K nach (105) mit einer Vergrößerung des Ionenwiderstandes R_{ion} von Elektrolyten wie $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ oder $\text{ThO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ um ca. eine Zehnerpotenz einhergeht.

3.2.4. Die Elektronenleitfähigkeit von Mischoxiden

Geht man davon aus, daß das Mischoxid bei stöchiometrischer Zusammensetzung einen definierten Sauerstoffpartialdruck $p_{\text{O}_2}^*$ besitzt, wird bei höherem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} der Umgebung ($p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}^*$) Sauerstoff in das Gitter eingebaut:



wobei $|\text{O}|^{\cdot\cdot}$ Sauerstoffleerstellen sind. Über diese Reaktion werden Defektelektronen $|\text{e}|^{\cdot}$ im Gitter geschaffen. Ist dagegen der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} der Umgebung niedriger als $p_{\text{O}_2}^*$, so wird umgekehrt Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut:



Im Gitter werden folglich Überschusselektronen e^- gebildet. Bei großen Sauerstoffpartialdrücken $p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}^*$ wird im Festelektrolyten also neben der Ionenleitung auf Grund der Bil-

derung von Defektelektronen p-Leitung und bei niedrigeren Drücken $p_{O_2} < p_{O_2}^*$ infolge Überschusselektronen n-Leitung auftreten.

Da die Konzentrationen der Sauerstoffionen und Sauerstoffleerstellen hinreichend hoch sind und damit praktisch konstant bleiben:

$$[O^-] = \text{const.} \quad \text{und} \quad [O|\cdot] = \text{const.},$$

resultiert aus den Reaktionsgleichungen (32) und (33) unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$[e|\cdot] = k_+ \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (34)$$

und

$$[e^-] = k_- \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (35)$$

Mit den elektronischen Teilleitfähigkeiten σ_- bzw. σ_+ für Überschusselektronen e^- bzw. Defektelektronen $|e|\cdot$ erhält man für die Elektronenleitfähigkeit σ_{el}

$$\sigma_{el} = \sigma_- + \sigma_+ \quad (36)$$

Damit gilt für die Ionenüberföhrungszahl t_{ion} entsprechend Gleichung (25)

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_-}{\sigma_{ion}} + \frac{\sigma_+}{\sigma_{ion}}} \quad (37)$$

Da σ_- und σ_+ in erster Näherung den Konzentrationen $[e^-]$ bzw. $[|e|]$ proportional sind, und weiter die Ionenleitfähigkeit σ_{ion} unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist (84,106), erhält man unter Zusammenfassung sämtlicher konstanter Größen zu α_- bzw. α_+ aus Gleichung (37)

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + \alpha_- \cdot [e^-] + \alpha_+ \cdot [|e|]} \quad (38)$$

Berücksichtigt man noch die Beziehungen (34) und (35), und setzt man $\alpha_- \cdot k_- \equiv (p_{O_2}^-)^{\frac{1}{4}}$ und $\alpha_+ \cdot k_+ \equiv (p_{O_2}^+)^{-\frac{1}{4}}$, so erhält man schließlich

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + \left[\frac{p_{O_2}^-}{p_{O_2}} \right]^{\frac{1}{4}} + \left[\frac{p_{O_2}^+}{p_{O_2}} \right]^{-\frac{1}{4}}} \quad (39)$$

Der ideale Arbeitsbereich einer Festkörperkette ist festgelegt durch $p_{O_2}^- \ll p_{O_2} \ll p_{O_2}^+$: Dann ist $t_{ion} = 1$, d.h.

$\sigma_{el} = 0$ (siehe Abbildung 6).

Für große Drücke $p_{O_2} \approx p_{O_2}^+ \gg p_{O_2}^-$ vereinfacht sich Gleichung (39) zu

$$t_{ion} = \frac{1}{1 + \left[\frac{p_{O_2}^+}{p_{O_2}} \right]^{-\frac{1}{4}}} \quad (40)$$

Die Elektronenleitfähigkeit σ_{el} des Elektrolyten wird dann ausschließlich von Defektelektronen getragen: $\sigma_{el} = \sigma_+$. $p_{O_2}^+$ ist also derjenige Sauerstoffpartialdruck, bei welchem

auf Grund der Teilleitfähigkeit σ_+ für Defektelektronen $t_{\text{ion}} = \frac{1}{2}$ wird.

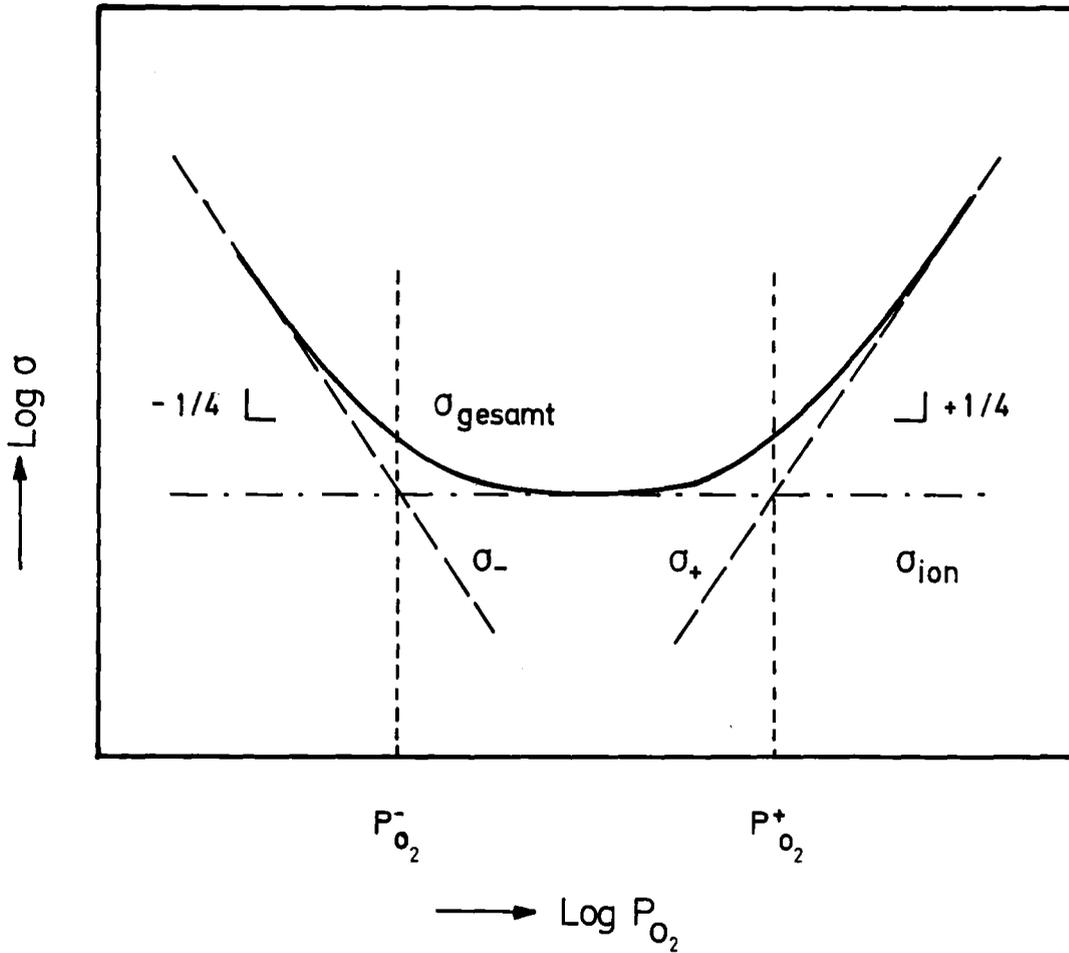


Abbildung 6: Schematischer Verlauf der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten σ eines Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}

Bei niedrigen Drücken $p_{\text{O}_2} \approx p_{\text{O}_2}^- \ll p_{\text{O}_2}^+$ wird aus der Beziehung (39)

$$t_{\text{ion}} = \frac{1}{1 + \left[\frac{p_{\text{O}_2}^-}{p_{\text{O}_2}} \right]^{\frac{1}{4}}} \quad (41)$$

Diese Verhältnisse sind im folgenden graphisch dargestellt.

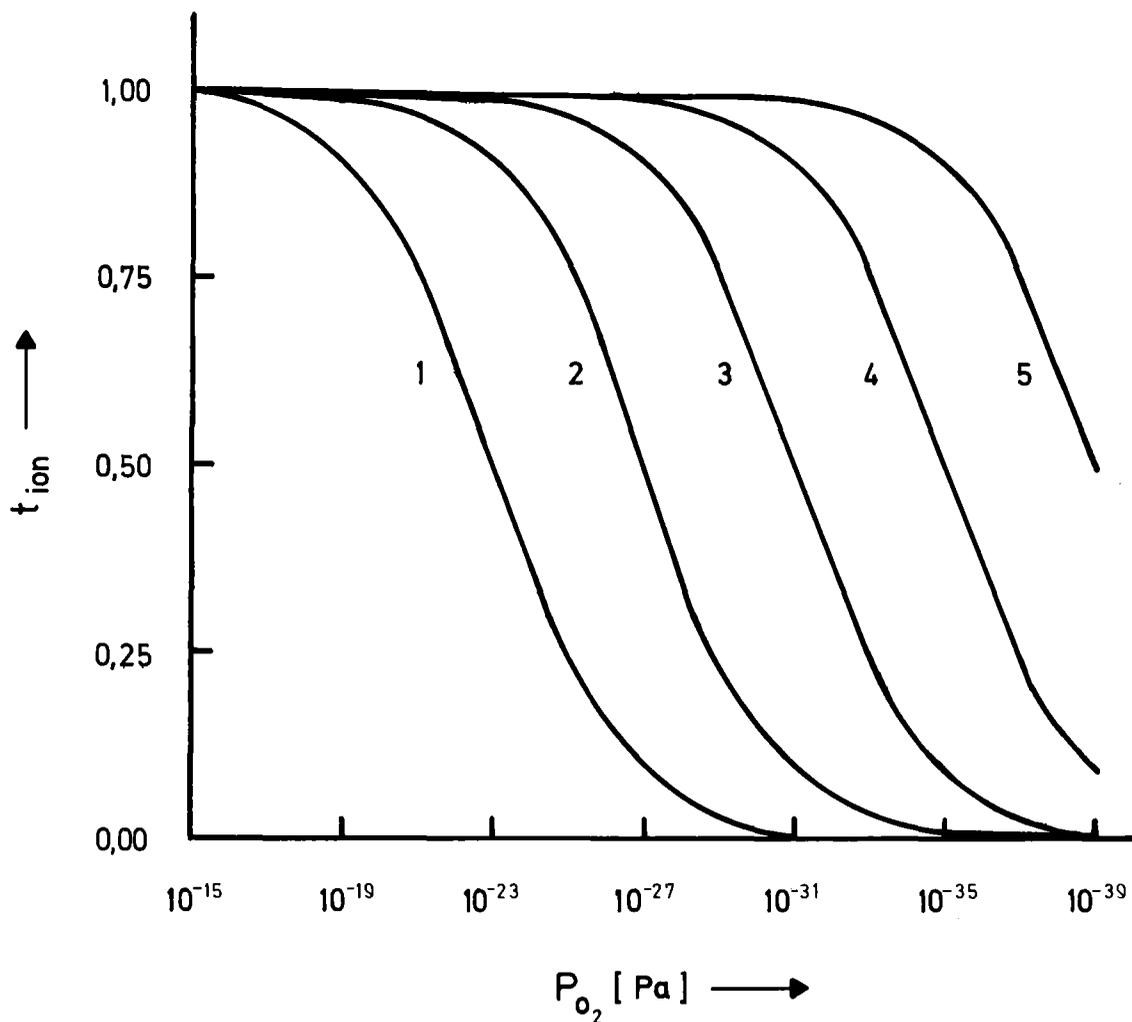


Abbildung 7: Verlauf der Ionenüberföhrungszahl t_{ion} in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} über einem Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten für verschiedene Werte von $p_{\text{O}_2}^-$ (Pa):
1) 10^{-23} ; 2) 10^{-27} ; 3) 10^{-31} ;
4) 10^{-35} ; 5) 10^{-39}

Die Elektronenleitfähigkeit σ_{el} beruht dann ausschließlich (Abbildung 6) auf der Teilleitfähigkeit σ_- für Überschusselektronen. Für $p_{O_2} = p_{O_2}^-$ wird $t_{ion} = \frac{1}{2}$. Da der Einsatz von Sauerstoffmeßsonden gerade im Bereich kleiner Sauerstoffdrücke interessant ist, kommt der Größe $p_{O_2}^-$ als Maß für die untere Meßbereichsgrenze besondere Bedeutung zu. Setzt man Gleichung (41) in Gleichung (31) ein, so ergibt sich durch anschließende Integration

$$E^* = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{O_2}^-)^{\frac{1}{4}} + (p_{O_2}^')^{\frac{1}{4}}}{(p_{O_2}^-)^{\frac{1}{4}} + (p_{O_2}^'')^{\frac{1}{4}}} \quad (42)$$

Durch Auflösen von Gleichung (42) erhält man eine Beziehung für $p_{O_2}^-$:

$$p_{O_2}^- = p_{O_2}'' \left[\frac{1 - \left[\frac{p_{O_2}^'}{p_{O_2}''} \right]^{\frac{1}{4}} \cdot \exp \frac{E^*F}{RT}}{\exp \frac{E^*F}{RT} - 1} \right]^4 \quad (43)$$

Wenn $p_{O_2}^' \ll p_{O_2}''$ ist, vereinfacht sich Gleichung (43) zu

$$p_{O_2}^- = p_{O_2}'' \cdot \exp - \frac{4 E^*F}{RT} \quad (44)$$

Mit den Gleichungen (43) und (44) hat man also die Möglichkeit, durch die Messung von E^* bei bekannten Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2}' und p_{O_2}'' auf den beiden Seiten des Elektrolyten $p_{O_2}^-$ zu bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen mittlerer Ionenüberföhrungszahl \bar{t}_{ion} und $p_{O_2}^-$ ergibt sich, wenn man Gleichung (41) in Gleichung (28) unter Beachtung des Zusammenhangs (30) einsetzt und dann integriert. Man erhält:

$$\bar{t}_{ion} = 4 \frac{\ln \left[(p_{O_2}^-)^{\frac{1}{4}} + (p_{O_2}')^{\frac{1}{4}} \right] - \ln \left[(p_{O_2}^-)^{\frac{1}{4}} + (p_{O_2}'')^{\frac{1}{4}} \right]}{\ln p_{O_2}' - \ln p_{O_2}''} \quad (45)$$

3.3. Die Bestimmung von Sauerstoffpartialdrücken

Werden Sauerstoffionen leitende Festelektrolyte in Hochtemperaturketten bei Sauerstoffdrücken eingesetzt, für die die Elektronenleitfähigkeit σ_{el} gegenüber der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} vernachlässigt werden kann ($\sigma_{ion} \gg \sigma_{el}$), so gilt $\bar{t}_{ion} = 1$. Damit wird nach Gleichung (26) $E^* = E$, und durch Integration von Gleichung (31) erhält man

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}'}{p_{O_2}''} \quad (46)$$

Auflösen nach p_{O_2}' ergibt

$$p_{O_2}' = p_{O_2}'' \left[\exp - \frac{4FE}{RT} \right] . \quad (47)$$

Wird der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}'' der Referenzelektrode auf einen bekannten konstanten Wert eingestellt, so ist die gemessene EMK E nach Gleichung (47) ein Maß für den zu bestimmenden unbekanntem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}' der Testelektrode.

4. APPARATIVES

4.1. Die Versuchsanordnung

Auf Grund der Problemstellung mußte eine Versuchsanordnung konstruiert werden, die es gestattet, die gekoppelte Reduktion unter gleichzeitiger kontinuierlicher Messung des Sauerstoffpartialdrucks im Reaktionsgas durchzuführen. Um Untersuchungen mit radioaktiven Nukliden zu ermöglichen, war die Anlage so auszulegen, daß sie in einen Handschuhkasten eingebaut werden konnte. Insgesamt orientierten sich Konzeption und verwendete Materialien an folgenden Forderungen, die sich teilweise zuwiderlaufen:

a) Extrem sauberer Wasserstoff:

Zur Durchführung der gekoppelten Reduktion wird Wasserstoff benötigt, der möglichst geringe Verunreinigungen an Wasser und Sauerstoff enthält.

b) Äußerste Dichtigkeit:

Um Verfälschungen der Messungen zu vermeiden und wegen Punkt a) ist die Verunreinigung des Wasserstoffs infolge Undichtigkeiten der Versuchsanlage auszuschließen.

c) Hohe Reaktionstemperaturen:

Mit

$$\Delta G_{r,GR}^{\circ} = \Delta H_{r,GR}^{\circ} - T \Delta S_{r,GR}^{\circ} \quad (48)$$

wird aus Gleichung (19)

$$\left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2} \right]_{\text{g}} = \exp \left[- \frac{\Delta H_{\text{r,GR}}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{r,GR}}^{\circ}}{R} \right]. \quad (49)$$

Für die gekoppelte Reduktion ist $\Delta H_{\text{r,GR}}^{\circ}$ durchweg positiv. Eine Temperaturerhöhung bewirkt also eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der gekoppelten Reduktion (5) nach rechts, d.h. bei konstantem Wasserstoffdruck $(p_{\text{H}_2})_{\text{g}}$ steigt der korrespondierende Gleichgewichtswasserdampfdruck $(p_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{g}}$ mit der Temperatur.

- d) Sicherheit beim Betrieb im Handschuhkasten:
Das Risiko der Knallgasbildung mußte minimal gehalten werden, da die Zerstörung des Handschuhkastens infolge Brand oder Explosion zur Umgebungskontamination durch freiwerdende Radioaktivität geführt hätte.

Abbildung 8 zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung. Sie besteht aus:

1. Wasserstoffreinigungsanlage
2. Reaktionsraum
3. Meßzelle
4. Durchflußzähler
5. Meßstand

Reaktionsraum und Meßzelle wurden getrennt, um die Meßzelle nicht den laufenden Änderungen der Reaktionstemperatur T_r auszusetzen. Das gestattete, die Meßzelle bei konstanter Meßtemperatur T_m zu betreiben.

4.1.1. Die Wasserstoffreinigungsanlage

Zur Reinigung von Gasen steht eine große Zahl chemischer und physikalischer Methoden zur Verfügung (107-112). Insbesondere die Möglichkeiten zur Entfernung von Wasserdampf (113-122) und Sauerstoff (113-115, 123-132) sind gut untersucht worden. Mit der Wasserstoffreinigung hat sich unter besonderer Berücksichtigung der durch die gekoppelte Reduktion gegebenen Anforderungen B. ERDMANN (21,133) eingehend beschäftigt. Danach hat sich die Reinigung mit einer Kalium-Natrium-Legierung als beste Lösung erwiesen.

Aus dem Phasendiagramm des Systems Kalium-Natrium (Abb. 9) geht hervor, daß sich bei der Zusammensetzung K:Na = 2:1 ein Schmelzpunktminimum von ca. 261 K befindet. Nach H. SCHULZ (48) empfiehlt sich jedoch die Verwendung einer Legierung der Zusammensetzung K:Na = 2,5:1 (Fp. ca. 267 K), da diese Mischung längere Zeit flüssig bleibt.

Der zur Durchführung der gekoppelten Reduktion bestimmte Wasserstoff wurde als Drei-Ring-Wasserstoff (Fa. MESSER Griesheim) der Stahlflasche entnommen. Unter Verzicht auf jede Vorreinigung wurde das Gas durch drei Behälter (\varnothing 38x2 mm, Höhe 600 mm) geleitet, die zu 2/3 mit der Waschflüssigkeit gefüllt waren. Um eine gute Durchmischung von Gas und Legierung sicherzustellen, wurden Siebböden

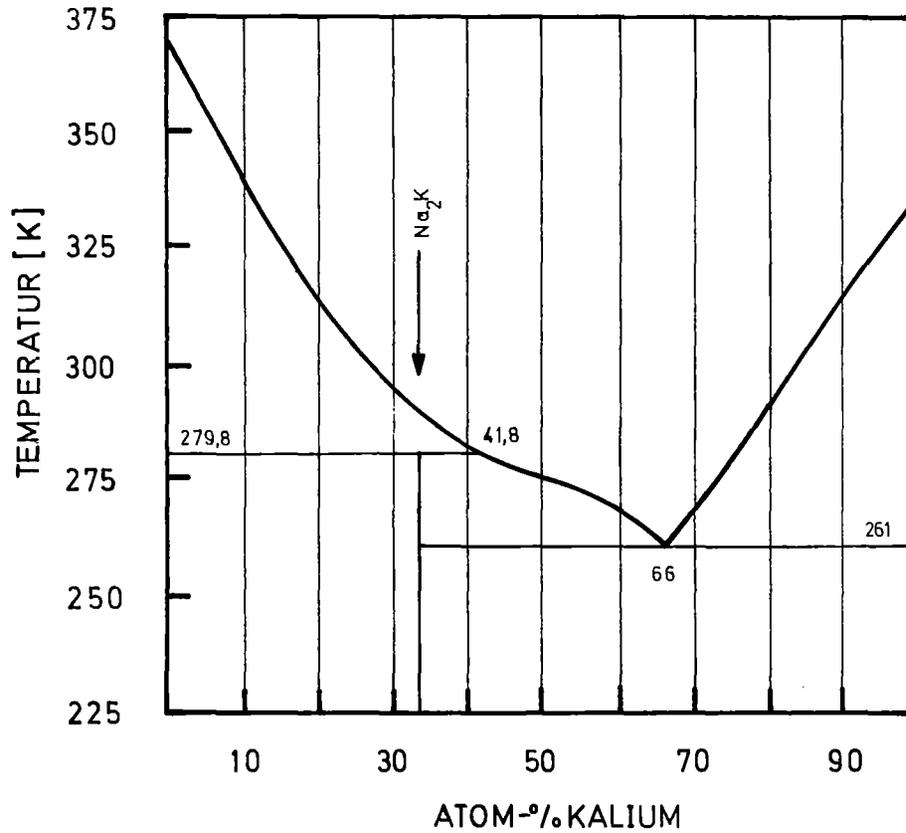


Abbildung 9: Das System Kalium-Natrium (nach (134))

(Lochdurchmesser 0,5 mm) in die Behälter eingeschweißt. Den drei Behältern waren aus Sicherheitsgründen je ein Leergefäß vor- bzw. nachgeschaltet. Ein Nadelventil (Fa. LEYBOLD) erlaubte, definierte Strömungsgeschwindigkeiten einzustellen und für längere Zeit konstant zu halten. Um die letzten Reste Sauerstoff aus dem Wasserstoff zu entfernen, durchströmte das Gas anschließend einen bei 800 K betriebenen Reaktor mit Platin-Asbest als Katalysator, an dem der Restsauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser reagierte. In einer nachfolgenden Kühlfalle wurde dieses Wasser ausgefroren.

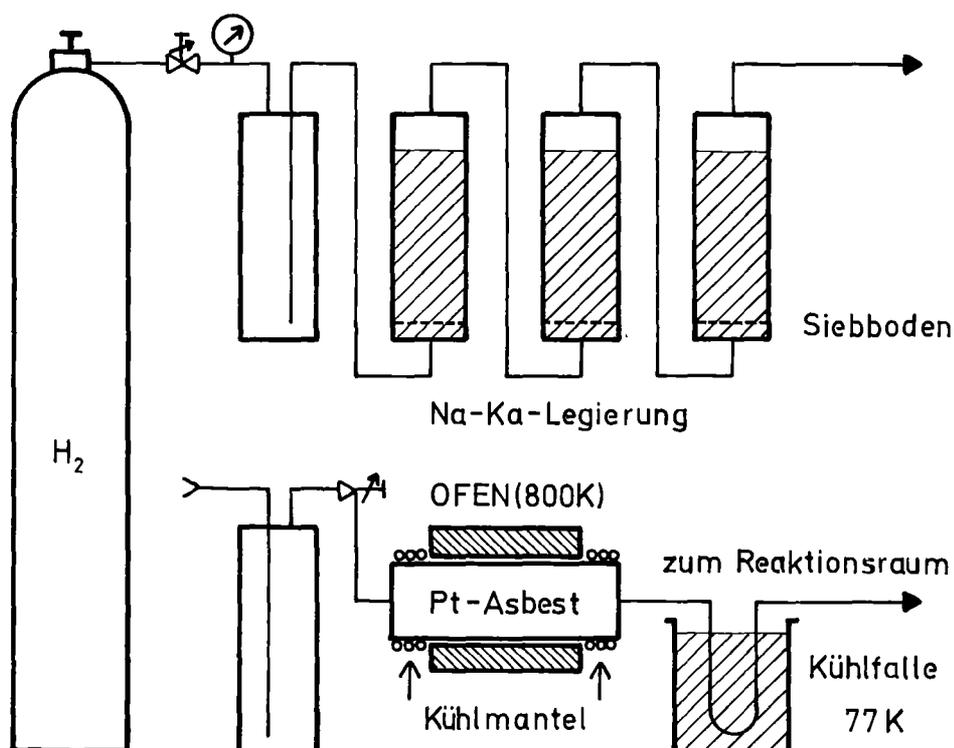


Abbildung 10: Aufbau der Wasserstoffreinigungsanlage

Während der Reaktor aus Nickel gefertigt war, bestanden alle anderen Bauteile aus V2A-Stahl. Als Verbindungselemente wurden angeschweißte Kleinflansche (Fa. BALZERS) verwendet.

4.1.2. Der Reaktionsraum

Zur Durchführung der gekoppelten Reduktion wurde eine Doppelrohranlage gebaut, die Reaktionstemperaturen $T_r \leq 1650$ K zuließ. Begrenzender Faktor für die obere Reaktionstemperatur war der Schmelzpunkt des für das eigentliche Reaktions-

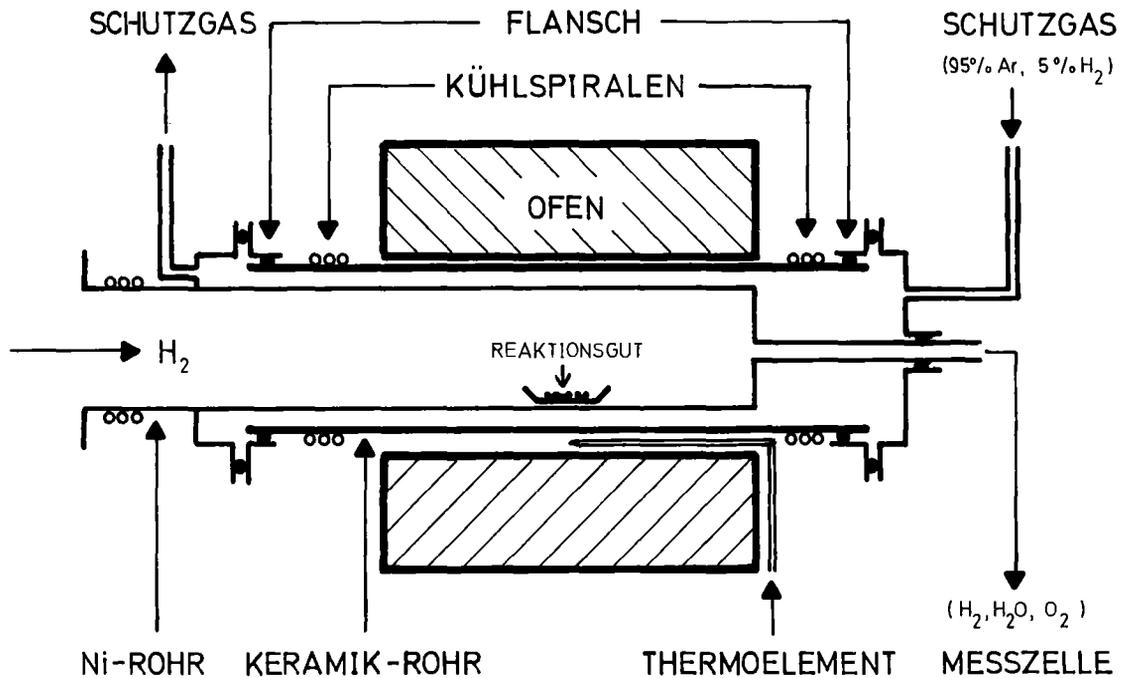


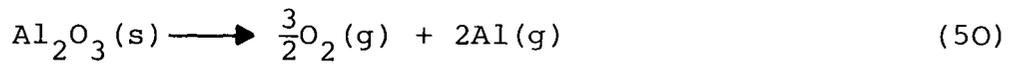
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Reaktionsraumes

rohr verwendeten Materials. Als besonders günstig erwies sich Nickel (Fp. 1728 K), das sich bei der Verarbeitung (Drehen, Schweißen) durch gute Eigenschaften und unter den Versuchsbedingungen durch seine Dichtigkeit gegenüber Sauerstoff selbst bei $T = 1650 \text{ K}$ auszeichnete.

Höhere Temperaturen lassen sich zwar mit z.B. Molybdän (Fp. 2893 K) erreichen, jedoch stehen diesem Vorteil folgende Nachteile gegenüber:

- 1.) Schwierigkeiten bei der Verarbeitung des Metalls und
- 2.) Versprödung im Wasserstoff.

Obwohl in früheren Arbeiten (59,135) verwendete Sinterkerndrohre (Fa. DEGUSSA) hohe thermische Beständigkeit aufweisen und auch die nötige Gasdichtigkeit besitzen, wurden solche Rohre im Rahmen dieser Arbeit nicht als Reaktionsrohr eingesetzt. Häufiger und relativ rascher Temperaturwechsel führt nämlich zu Haarrissen, wodurch das Rohr unbrauchbar wird. Nachteilig wirkt sich ferner die Verunreinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff auf Grund der Reaktion



aus. Der Tabelle 4 kann der theoretische Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck entnommen werden, der sich bei der Temperatur T über reinem Al_2O_3 einstellt.

Tabelle 4: Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck $(p_{\text{O}_2})_{\text{g}}$ über reinem Al_2O_3 für verschiedene Temperaturen T (nach (59))

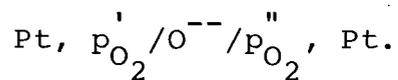
T(K)	$(p_{\text{O}_2})_{\text{g}}$ (Pa)
1000	$1,38 \cdot 10^{-21}$
1100	$1,76 \cdot 10^{-18}$
1200	$6,77 \cdot 10^{-16}$
1300	$1,04 \cdot 10^{-13}$
1400	$7,71 \cdot 10^{-12}$
1500	$3,22 \cdot 10^{-10}$
1600	$9,11 \cdot 10^{-9}$
1700	$1,49 \cdot 10^{-7}$

Da sich das Gleichgewicht infolge der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit nicht einstellen kann, werden diese Werte nach (59) im Wasserstoffstrom allerdings auch nicht annähernd erreicht. Diese Tatsache konnte durch eigene Messungen bestätigt werden.

Um das Reaktionsrohr vor der Oxidation durch den Luftsauerstoff zu schützen, wurde es in ein gasdichtes Sinterkorundrohr (Fa. DEGUSSA) eingebaut. Der Zwischenraum wurde mit Schweißargon (95 % Ar + 5 % H₂) gespült. Diese Anordnung wurde durch einen wassergekühlten Röhrenofen mit einem Silitrohr (Siliziumcarbid) als Heizelement beheizt. Die Temperaturbestimmung erfolgte mit einem PtRh-Pt-Thermoelement, das zwischen Sinterkorundrohr und Silitrohr angebracht war. Die Messung direkt am Reaktionsort war nicht möglich, da bei Temperaturen über 1150 K im gereinigten Wasserstoff die gekoppelte Reduktion zwischen dem Aluminiumoxid des Isolierröhrchens und dem Platin einsetzt, was zu einer Verfälschung des Sauerstoffpartialdrucks im Wasserstoff und längerfristig zu einer Zerstörung des Thermoelements führt. Die Ermittlung der Reaktionstemperatur T_r , die am Reaktionsort herrschte, erfolgte über eine experimentell aufgestellte Eichkurve. Die Temperatur wurde über einen PID-Regler eingestellt und konstant gehalten, sowie durch einen potentiometrischen Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Zur Kühlung der Doppelrohranlage wurde diese an ihren Enden mit einem Kühlmantel versehen. Als Verbindungselemente wurden Kleinflansche (Fa. BALZERS) an das Reaktionsrohr angeschweißt; die Dichtringe bestanden aus Viton (Fa. BALZERS), das Temperaturen bis 425 K erträgt.

4.1.3. Die Meßzelle

Zur kontinuierlichen Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks im Reaktionsgas nach der gekoppelten Reduktion wurden Hochtemperatur-Festkörperketten folgenden Aufbaus verwendet:



Als Sauerstoffionen leitender Festelektrolyt wurde das Mischoxid $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ der Zusammensetzung $\text{ZrO}_{0,85}\text{CaO}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ in Form von einseitig geschlossenen Röhren mit flachem Boden (Fa. DYNAMIDON-KOPPERS) eingesetzt. Die Einstellung eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks $p_{\text{O}_2}^{\prime\prime}$ der Referenzelektrode erfolgte zu Beginn der Arbeit mittels eines Fe/FeO-Gemisches. Nachteilig beim Betrieb solcher Meßzellen wirkte sich die Reduktion des Fe/FeO-Gemisches aus, wodurch die Lebensdauer dieser Zellen je nach Beschaffenheit des Festelektrolyten auf wenige Tage bis zu einigen Wochen begrenzt war. Nach G. KEMMLER (136) ist hierfür die Diffusion von Sauerstoff durch Poren im Elektrolytmaterial verantwortlich, was außerdem im Bereich kleiner Sauerstoffpartialdrücke zur Verfälschung der Messungen führt. Deshalb wurde im Laufe der Arbeit ein neuer Meßzellentyp entwickelt und für Messungen eingesetzt. Hierbei wurde als Referenzelektrode ein bei $T = 273 \text{ K}$ mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoffstrom verwendet.

Die Beheizung der Meßzelle erfolgte durch einen wassergekühlten Röhrenofen mit Silnitrohr als Heizelement. Die Meßtemperatur $T_m = 1073 \text{ K}$ wurde mit einem PtRh-Pt-Thermoelement gemessen und durch einen PID-Regler eingestellt und konstant gehalten. Die EMK wurde mit einem hochohmigen Präzisions-Spannungsmesser gemessen und ebenso wie die

Meßtemperatur T_m von einem potentiometrischen Kompensations-
schreiber registriert.

4.1.3.1. Die Fe/FeO-Meßzelle

Abbildung 12 zeigt einen Querschnitt durch den Meßkopf ei-
ner Meßzelle dieses Typs.

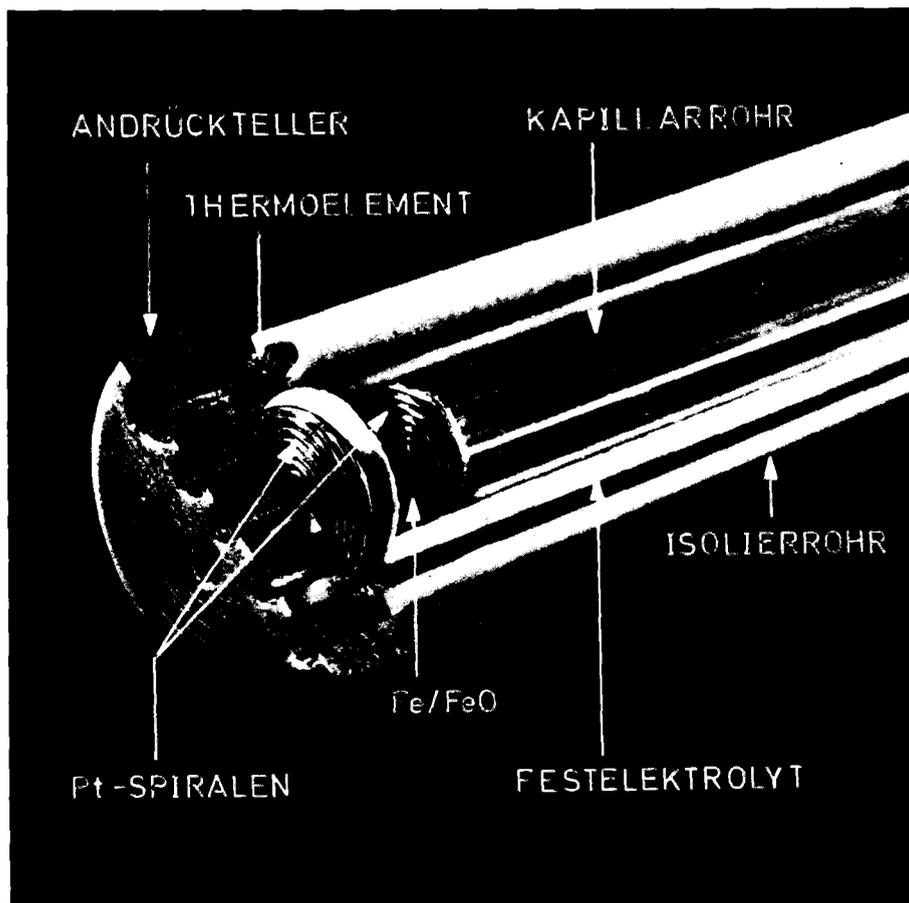


Abbildung 12: Querschnitt durch den Meßkopf einer Fe/FeO-Meßzelle

In das Festelektrolytrohr wurde das Fe/FeO-Gemisch als Referenzelektrode ca. 5 mm hoch eingefüllt; außen strömte das Gas mit dem zu bestimmenden Wasserstoffpartialdruck am Festelektrolyten vorbei. Der Abgriff der EMK der Festkörperkette erfolgte über Platinzuleitungen, die an ihren Enden zu Spiralen aufgerollt waren, um eine große Kontaktfläche zu gewährleisten. Diese Spiralen wurden im Rohrinne durch ein Kapillarrohr aus Quarzglas, das gleichzeitig die innere Platinzuleitung aufnahm, auf das Fe/FeO-Gemisch bzw. von außen durch einen Nickelteller mittels Spanndrähten aus Molybdän gegen den flachen Rohrboden gepreßt. Um den ungehinderten Gasstrom zum Rohrboden sicherzustellen, war der Anpreßteller mit Bohrungen versehen. Direkt neben dem Rohrboden endete das Thermoelement zur Messung der Meßtemperatur T_m . Thermoelement und äußere Zuleitung wurden in Isolierröhrchen (Fa. DEGUSSA) aus Aluminiumoxid geführt.

Die Gesamtansicht der Meßzelle zeigt Abbildung 13. Das Festelektrolytrohr befindet sich in einem Quarzrohr, durch das der Wasserstoff nach der gekoppelten Reduktion geleitet wurde. Die Verbindung zwischen Quarzrohr und Gaszuleitung bzw. Meßzellendurchführung wurde durch Glasrohrverbindungen (Fa. BALZERS) hergestellt. Dazu wurde ein spezieller Flansch aus Plexiglas (Abbildung 14) angefertigt, der mit Durchführungen für die Meßleitungen (Thermoelement, äußere Platinzuleitung) und das Festelektrolytrohr, sowie mit dem Auslaß für das Reduktionsgas versehen war.

Die Durchführungen für die Meßleitungen und der Gasauslaß waren in Gewindebohrungen im Flansch eingeschraubt und anschließend mit Plexiglaskleber gasdicht eingegossen worden. Dagegen war die Durchführung für das Festelektrolytrohr als Glasrohrverbindung (Fa. BLAZERS) ausgelegt.

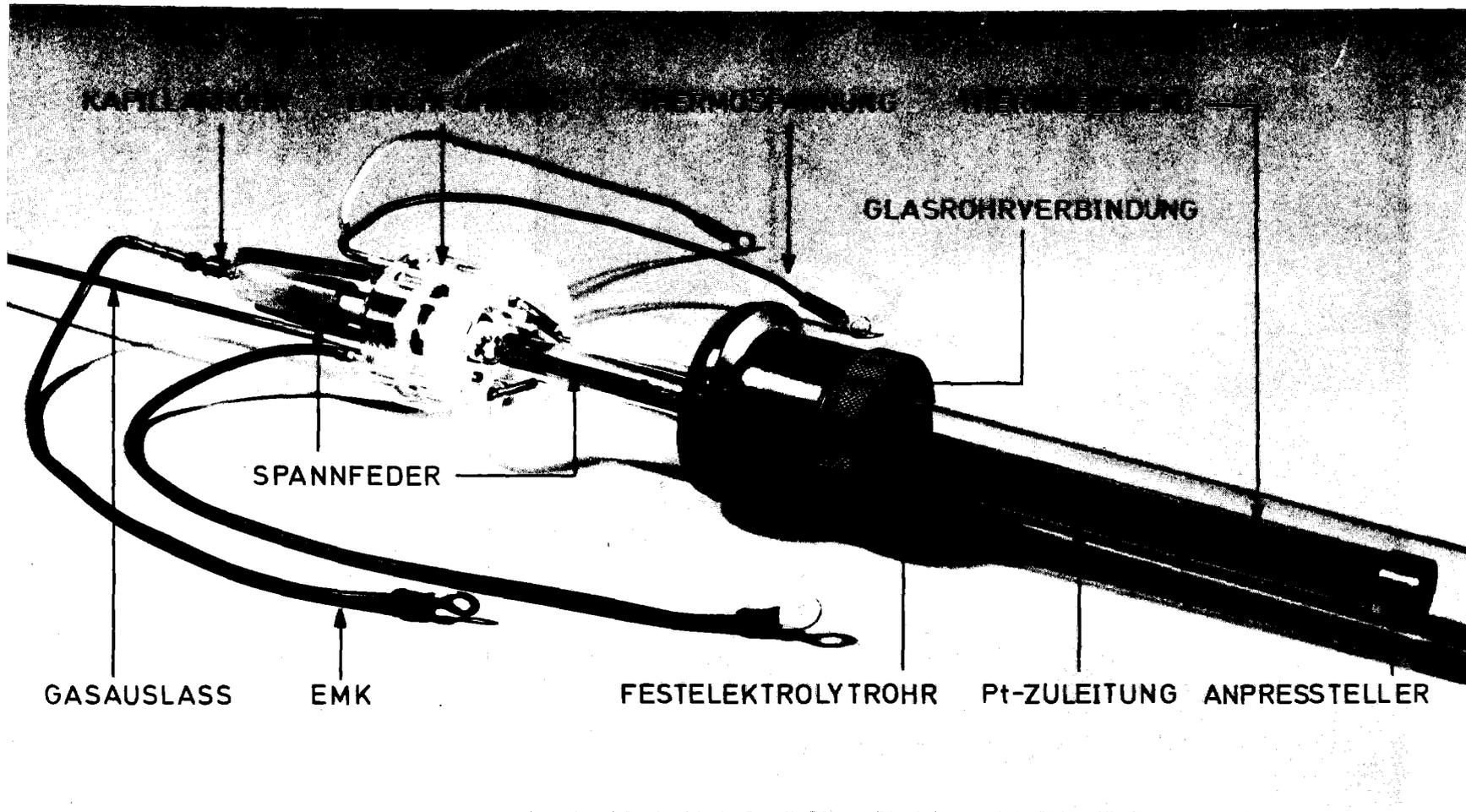


Abbildung 13: Die Fe/FeO-Meßzelle

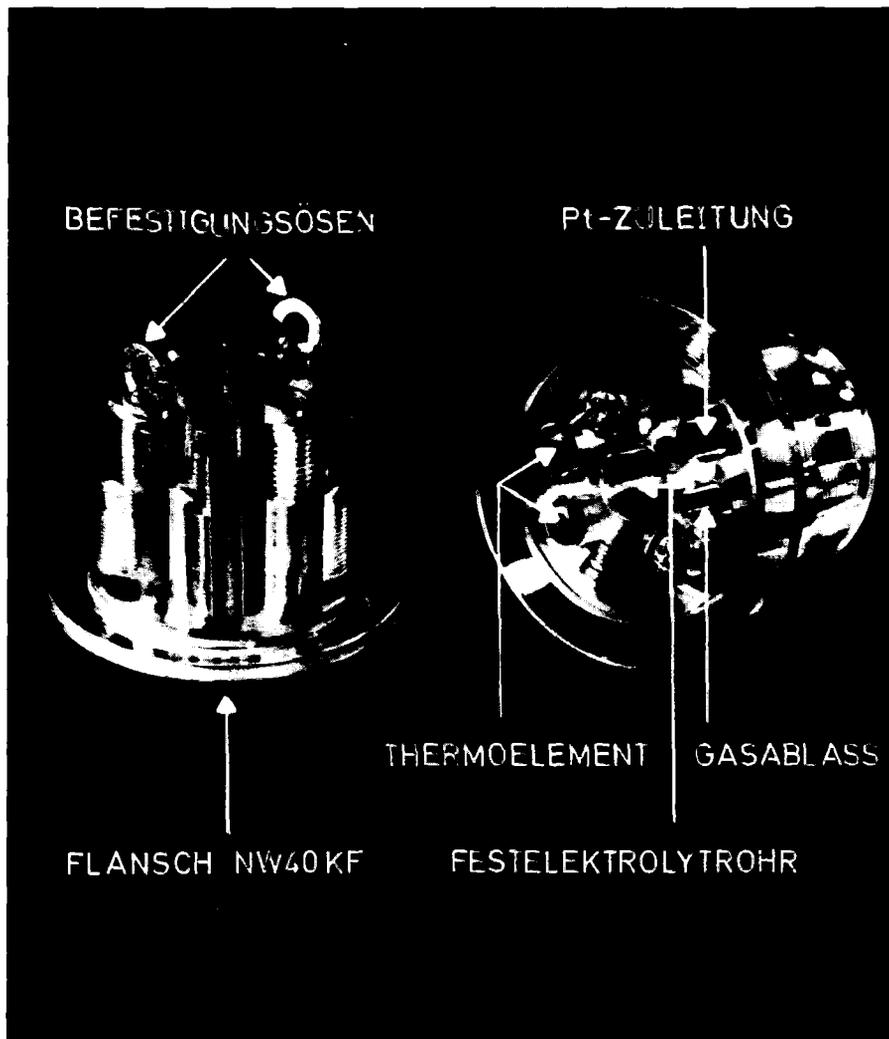


Abbildung 14: Meßzellendurchführung

Dadurch konnten defekte Festelektrolytrohre schnell ausgetauscht werden. Ebenso einfach konnten Thermoelement und äußere Platinzuleitung ausgewechselt werden, da sie durch Steckkontakte mit den Durchführungen verbunden waren. In den Flansch waren Ösen eingeschraubt, in die die Spannfedern zur Erzeugung des Anpreßdruckes der beiden Platinspiralen eingehängt werden konnten.

4.1.3.2. Die H_2/H_2O -Meßzelle

Auf Grund der in 4.1.3. dargelegten Nachteile der Fe/FeO-Meßzelle wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Fe/FeO-Gemisch durch eine andere Referenzelektrode zu ersetzen. Sie sollte bei der Meßtemperatur T_m einen kleineren Sauerstoffpartialdruck besitzen, der über lange Zeit hinweg konstant gehalten werden kann. Diese Forderungen wurden durch einen bei $T = 273$ K mit Wasserdampf gesättigten Wasserstoffstrom erfüllt. Dazu wurde in der in dieser Arbeit eingesetzten Wasserstoffreinigungsvorrichtung gereinigter Wasserstoff bei Raumtemperatur durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet und so mit Wasserdampf gesättigt. Anschließend wurde überschüssiges Wasser in einer Kühlfalle mit einer Eis/Wasser-Mischung ($T = 273$ K) ausgefroren. Der so auf $p_{H_2O} = 611$ Pa eingestellte Wasserstoff strömte außen am Festelektrolytrohr entlang.

Im Gegensatz zur herkömmlichen Fe/FeO-Meßzelle wurde die innere Platinzuleitung bei der neuen H_2/H_2O -Meßzelle nicht im Kapillarrohr, sondern zwischen diesem und dem Festelektrolyten in einem Isolierrohr zum Boden des Elektrolytrohres geführt, da das Kapillarrohr dazu diente, das Gas mit dem zu bestimmenden Sauerstoffpartialdruck in das Festelektrolytrohr einzuleiten. Der Übergang von der Gaszuleitung zum Kapillarrohr wurde mittels einer Glasrohrverbindung (Fa. BALZERS) hergestellt.

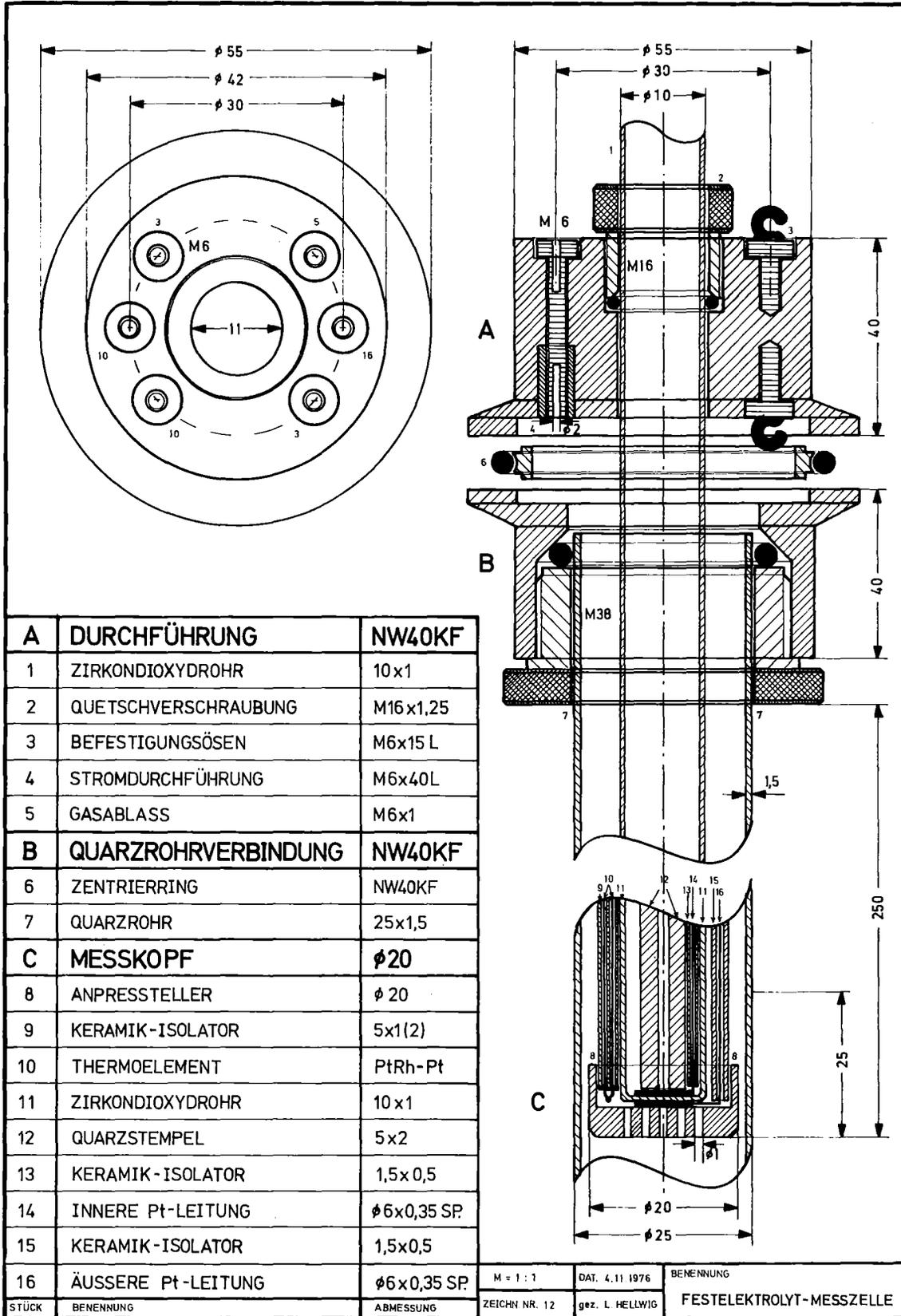


Abbildung 15: Die H₂/H₂O-Meßzelle

4.1.4. Der Meßstand

Die zur Steuerung der Heizung von Reaktionsraum und Meßzelle verwendeten PID-Regler (Fa. IEA) wurden gemeinsam mit den Anzeigegeräten für Heizstrom und -spannung in einen Meßstand eingebaut. Er enthielt ferner den Präzisions-Spannungsmesser (Fa. KNICK) mit einem Eingangswiderstand von $5 \cdot 10^{11} \Omega$, mit dem die EMK der galvanischen Festkörperkette gemessen wurde, sowie den als Sechsfarben-Punkt-drucker ausgelegten potentiometrischen Kompensations-schreiber (Fa. PHILIPS GmbH), mit dem die Reaktionstemperatur T_r , die Meßtemperatur T_m und die EMK aufgezeichnet wurden. Ein Temperaturprogramm-Steuergerät ermöglichte den automatischen Betrieb der Versuchsanlage bei einem vorgegebenen Temperaturverlauf. Bis zu sechs verschiedene Temperaturen konnten vorgewählt werden, für die jeweils eine Laufzeit von maximal 10^4 Minuten möglich war.

4.2. Die Glove Box

Um Untersuchungen von Intermetallphasen mit radioaktiven Komponenten durchführen zu können, mußten Reaktionsraum und Meßzelle in einen Handschuhkasten im Boxenraum des Instituts eingebaut werden. Mit Hilfe außen angebrachter und durch Öffnungen in den Kasten hineinreichender Handschuhe konnte in der Box gearbeitet werden. Sie war mit Durchführungen für Heizstrom, Wasserkühlung, Meßleitungen und Gasleitungen ausgestattet. Das Reduktionsgas wurde nach der Messung direkt in die Boxenabluft geleitet.

4.3. Das Röntgenanalysengerät

Zur Identifizierung und röntgenographischen Untersuchung der durch die gekoppelte Reduktion gebildeten Reaktionsprodukte wurden Goniometeraufnahmen gemacht. Dazu stand ein Diffraktometer Typ F (Fa. SIEMENS) zur Verfügung, das nach dem Fokussierungsverfahren nach BRAGG-BRENTANO arbeitet und sich auf Grund der Zählrohr-Meßtechnik vor allem durch die schnelle und quantitative Auswertung der Beugungsdiagramme auszeichnet. Die Untersuchungen wurden mit einer ölisolierten Feinstrukturöhre Typ AG Cu 3ö mit einem "Kristalloflex 4" als Röntgengenerator durchgeführt. Lage, Breite und Intensität der Röntgen-Interferenzlinien wurden mit einem Proportionalzähler abgetastet und über einen Meßplatz mit einem Kompensations-Linienschreiber unmittelbar aufgezeichnet.

5. EXPERIMENTELLER TEIL MIT ERGEBNISSEN

5.1. Einsatzbereich der Versuchsanordnung

Der Bestimmung thermodynamischer Daten von Intermetallphasen mit der in dieser Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung sind durch zwei Faktoren Grenzen gesetzt. Zum einen sind nur solche Reaktionen durchführbar, für die die Gleichgewichtspartialdrücke von Sauerstoff bzw. Wasserdampf oberhalb der entsprechenden Werte des zur Durchführung der gekoppelten Reduktion eingesetzten Wasserstoffs liegen. Zum anderen ist der Meßbereich der Sauerstoffsonde begrenzt.

5.1.1. Meßbereichsgrenze der Meßzelle

Auf Grund der im Bereich kleiner Sauerstoffpartialdrücke auftretenden Elektronenleitung war hier mit einer Verfälschung der EMK-Messungen zu rechnen. Darüber existieren zahlreiche Untersuchungen (69,82,98,137-144), jedoch kommen diese wegen unterschiedlicher Versuchsbedingungen und Arbeitsmethoden zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen, so daß eigene Messungen erforderlich waren. Für $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ zeigt Tabelle 5 einige Werte des Sauerstoffpartialdrucks $p_{\text{O}_2}^-$, für den die Elektronenleitfähigkeit durch Überschüßelektronen den Wert der Ionenleitfähigkeit annehmen soll.

Zur experimentellen Ermittlung des Arbeitsbereichs, in dem die in dieser Arbeit eingesetzten Sauerstoffmeßzellen korrekt messen, wurden an der Testelektrode definierte Sauerstoffpartialdrücke eingestellt und die aus der gemessenen

Tabelle 5: \bar{p}_{O_2} für $ZrO_2(+CaO)$

T (K)	$-\log \bar{p}_{O_2}$ (Pa)	Referenz
1273	18	82,143
1273	23	98
1273	25,6	144
1273	27	142
873-1673	$\frac{54,5 \cdot 10^3}{T} - 19,0$	140

EMK E berechneten Werte \bar{p}_{O_2} (EMK) mit den tatsächlichen vorgegebenen Sauerstoffpartialdrücken p_{O_2} verglichen. Dazu wurde reiner Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen $T \leq 300$ K mit Wasserdampf gesättigt. Bei der Meßtemperatur $T_m = 1073$ K stellt sich dann der korrespondierende Sauerstoffpartialdruck \bar{p}_{O_2} ein, der nach Gleichung (17) berechnet werden kann. Dabei zeigten die Festelektrolytrohre, die aus zwei verschiedenen Chargen stammten, hinsichtlich der Meßgrenze deutliche Unterschiede, wobei für die Rohre innerhalb einer Charge etwa gleiche Werte bestimmt wurden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß schon geringste Verunreinigungen einen großen Einfluß auf die Elektronenleitung haben könnten (145). Diese Messungen wurden sowohl für die Fe/FeO- als auch für die H_2/H_2O -Meßzelle durchgeführt. Die in (136) beobachtete Verschiebung der Meßgrenze hin zu kleineren Sauerstoffpartialdrücken bei der Verwendung von H_2/H_2O (Referenz-Sauerstoffpartialdruck: $\approx 1,3 \cdot 10^{-18}$ Pa) statt Fe/FeO (Referenz-Sauerstoffpartialdruck: $\approx 1,2 \cdot 10^{-14}$ Pa) als Referenzelektrode konnte nicht bestätigt werden.

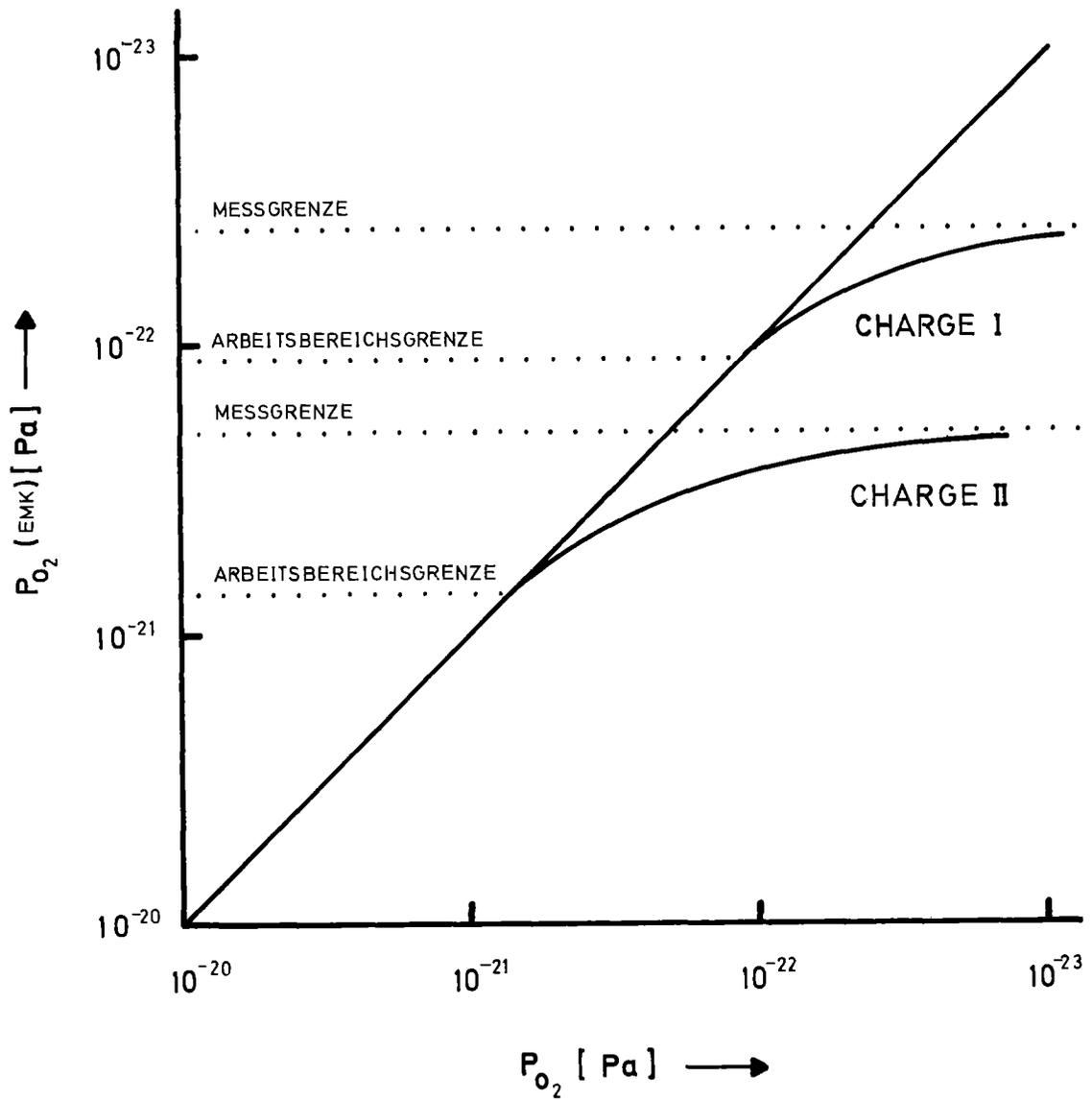


Abbildung 16: Eichung der Meßzelle

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Messungen zur Bestimmung der unteren Meßbereichsgrenze graphisch dargestellt. Danach konnten die Meßzellen je nach Elektrolytrohr bis zu den in Tabelle 6 angegebenen Sauerstoff- bzw. Wasserdampfdrücken (Arbeitsbereich) eingesetzt werden.

Tabelle 6: Untere Arbeitsbereichs- und Meßgrenzen der verwendeten Festelektrolytrohre

Charge	untere Arbeitsbereichsgrenze		untere Meßgrenze	
	p_{O_2} (Pa)	p_{H_2O} (Pa)	p_{O_2} (Pa)	p_{H_2O} (Pa)
I	$1,1 \cdot 10^{-22}$	5,5	$4 \cdot 10^{-23}$	3,35
II	$7 \cdot 10^{-22}$	14	$2 \cdot 10^{-22}$	7,38

Die obere Meßbereichsgrenze der eingesetzten Meßzellen lag mit Sicherheit über dem größten zu bestimmenden Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck, der durch die Kondensation von Wasser bei Raumtemperatur in der Gasleitung zwischen Reaktionsraum und Meßzelle gegeben war. Bei $T = 300$ K beträgt der Wasserdampfdruck über Wasser $p_{H_2O} = 3,56 \cdot 10^3$ Pa, der korrespondierende Sauerstoffpartialdruck bei $T_m = 1073$ K ist $p_{O_2} = 4,5 \cdot 10^{-17}$ Pa.

5.1.2. Durchführbarkeit der gekoppelten Reduktion

Begrenzender Faktor für die Möglichkeit, die gekoppelte Reduktion durchzuführen, ist die Reinheit des verwendeten Wasserstoffs. Die direkte Messung des gereinigten Wasserstoffs ergab immer EMK-Werte, die der Meßgrenze der jeweiligen Meßzelle entsprachen. Um zu zeigen, daß diese Meßgrenze nicht dem tatsächlichen Sauerstoffpartialdruck des gereinigten Wasserstoffs entsprach, wurde die gekoppelte Reduktion bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, für die der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck unterhalb der unteren Meßgrenze der Meßzelle lag. Da durch Goniometeraufnahmen nachgewiesen werden konnte, daß eine Reaktion statt-

gefunden hatte, kann geschlossen werden, daß der eingesetzte Wasserstoff einen ausreichenden Reinheitsgrad besitzt und nicht zur Begrenzung des Einsatzbereiches der Versuchsanlage beiträgt.

5.2. Allgemeine Versuchsdurchführung

5.2.1. Die gekoppelte Reduktion

Zur Herstellung der Proben wurde das Oxid des unedlen Metalls bei 1200 K gegläht, um den Wassergehalt auf einen vernachlässigbaren Wert zu reduzieren; dagegen wurde das Platinmetall ohne Vorbehandlung, jedoch unter Berücksichtigung des von der Lieferfirma angegebenen Wassergehalts eingesetzt. Beide fein pulverisierten Ausgangssubstanzen wurden mit einer Genauigkeit von 0,1 mg eingewogen und im Achatmörser gemischt und gut homogenisiert. Etwa 0,5 g des Metalloxid/Platinmetall-Gemisches wurden in einem Schiffchen aus Iridium bei Raumtemperatur in das Reaktionsrohr eingebracht. Da hierbei Luft in die Apparatur eindrang, wurde eine Stunde lang mit Wasserstoff hoher Strömungsgeschwindigkeit ($5-10 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) gespült. Anschließend wurde das Reaktionsrohr mit der Probe über Nacht bei 900 K ausgeheizt, um letzte Reste Wasser zu entfernen. Eine Reaktion der Probe bei dieser Temperatur konnte in keinem der untersuchten Systeme nachgewiesen werden. Die Beendigung der Wasserabgabe zeigte sich daran, daß die EMK wieder den Wert für reinen Wasserstoff annahm. Erst jetzt wurde die Strömungsgeschwindigkeit auf etwa $1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt und die zu untersuchende Probe auf die gewünschte Reaktionstemperatur T_r gebracht. Durch umfangreiche Vorversuche wurden die er-

forderlichen Reaktionsparameter bestimmt. Insbesondere mußte gewährleistet sein, daß sich bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit im Wasserstoff über der Probe das chemische Gleichgewicht einstellt, denn nur dann kann vom gemessenen Sauerstoffpartialdruck im Reduktionsgas auf die freie Reaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion geschlossen werden. Dies konnte durch EMK-Messungen während der Reaktion bei kleineren und größeren Strömungsgeschwindigkeiten sichergestellt werden. Reaktionstemperatur und EMK E wurden als Funktion der Reaktionszeit kontinuierlich aufgezeichnet. Vor und nach jeder dieser Messungen wurde nach der in 5.1.1. beschriebenen Methode geprüft, bis zu welchen Sauerstoffpartialdrücken im Bereich kleiner Werte die Meßzelle korrekt mißt. Die Reaktionszeiten lagen je nach Reaktion und Reaktionstemperatur bei 5-200 Stunden. Nachdem die EMK E wieder den Wert für reinen Wasserstoff angenommen hatte, wurde die Probe noch für weitere 50 Stunden bei der maximalen Reaktionstemperatur $T_r = 1650$ K im Reaktionsrohr belassen, um sicherzustellen, daß die Probe vollständig durchreagiert. Dann erst wurde die gekoppelte Reduktion beendet und das Reaktionsgemisch im Wasserstoff rasch abgekühlt.

5.2.2. Röntgenanalysen

Zur röntgenographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden diese im Mörser pulverisiert. Dazu erwies es sich teilweise als erforderlich, die Probe mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Aus Sicherheitsgründen war es nötig, die Neptunium-Legierungen in der Box mit UHU-plus endfest 300 zu vermischen und so auf dem Probenträger zu fixieren. Danach wurden sie in einer zweiten, "saubereren" Box zusätz-

lich mit Schutzlack PLASTIK 70 (Fa. KONTAKT-CHEMIE) versiegelt.

Die Goniometerdiagramme wurden unter Verwendung von Goldschwamm höchster Reinheit (99,999 %, Fa. HERAEUS) als Eichsubstanz aufgenommen. Die Gitterparameter wurden mit Hilfe des Rechenprogramms B 106 (146) an der Rechenanlage IBM 360/65 berechnet. Dazu wurden die gemessenen Winkellagen und die Indizierung des Strukturtyps (h,k,l) vorgegeben.

5.2.3. Ausgangssubstanzen

Die Platinmetalle wurden ebenso wie die Oxide der unedlen Metalle stets in der größten Reinheit verwendet, mit der die Substanzen vom Hersteller angeboten wurden.

- Platin, Palladium, Iridium und Rhodium (Edelmetallgehalt ca. 99,9 %) wurden als Mohr (Fa. HERAEUS) eingesetzt.
- Yttriumoxid (Fa. FLUKA) lag mit einer Reinheit von 99,9 % vor.
- Neptuniumoxid wurde als $^{237}\text{NpO}_2$ (99,9 %) von der USAEC bezogen.

5.3. Das Meßverfahren

5.3.1. Zusammenhang zwischen EMK E und molarer freier Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion

Mit Gleichung (19) war der Zusammenhang zwischen der molaren freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r,GR}^{\circ}$ für die gekoppelte Reduktion (5) und dem Verhältnis der Gleichgewichtspartialdrücke von Wasserstoff und Wasserdampf gegeben. Durch Umformen erhält man bei der Reaktionstemperatur T_r

$$\Delta G_{r,GR}^{\circ} = - RT_r \ln \left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g \quad (51)$$

Da sich das "Wassergleichgewicht" (7) praktisch vollständig auf der Seite des Wassers befindet:

$$(p_{H_2O})_g \gg (p_{O_2})_g, \text{ bleibt } \left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g$$

beim Übergang von der Reaktionstemperatur T_r zur Meßtemperatur T_m konstant, jedoch wird sich ein neuer Sauerstoffpartialdruck $(p_{O_2})_{g,T_m}$ einstellen. Es ergibt sich entsprechend Gleichung (17)^m

$$\left[\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \right]_g = (p_{O_2})_{g,T_m} \left[\exp - \frac{\Delta G_{r,H_2O}^{\circ}(T_m)}{RT_m} \right]. \quad (52)$$

Unter Verwendung der Beziehung (47) erhält man

$$\left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2} \right]_{\text{g}} = p_{\text{O}_2, \text{T}_m}'' \left[\exp - \frac{4FE + \Delta G_{\text{r}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ}(\text{T}_m)}{RT_m} \right], \quad (53)$$

wo $p_{\text{O}_2, \text{T}_m}''$ der Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode bei der Meßtemperatur T_m ist. Damit wird aus Gleichung (51)

$$\Delta G_{\text{r}, \text{GR}}^{\circ} = - RT_r \ln p_{\text{O}_2, \text{T}_m}'' - \frac{4FE}{RT_m} - \frac{\Delta G_{\text{r}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ}(\text{T}_m)}{RT_m}. \quad (54)$$

Bei $\text{T}_m = 1073 \text{ K}$ ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck der Referenzelektrode für die Fe/FeO-Meßzelle aus der freien Standardbildungsenthalpie von Wüstit (nach (147)) zu

$$p_{\text{O}_2, 1073}'' = 1,21 \cdot 10^{-14} \text{ Pa.}$$

Für die $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Meßzelle erhält man mit $\Delta G_{\text{r}, \text{H}_2\text{O}}^{\circ}(1073) = 378,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (nach (58)) und mit

$$\left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2} \right]_{\text{g}} = 3,63 \cdot 10^{-5} \text{ nach Gleichung (17)}$$

$$p_{\text{O}_2, 1073}'' = 1,32 \cdot 10^{-18} \text{ Pa.}$$

Setzt man alle konstanten Werte in Gleichung (54) ein, so erhält man

1. für die Fe/FeO-Meßzelle

$$\Delta G_{r,GR}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 359,69 \cdot E / V \cdot T_r / K + 9,22 \cdot T_r / K, \quad (55)$$

2. für die H₂/H₂O-Meßzelle

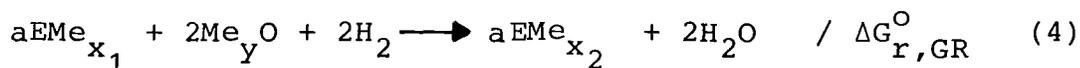
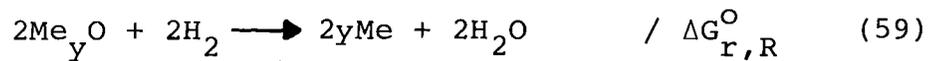
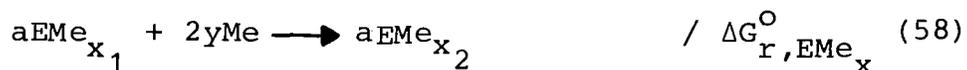
$$\Delta G_{r,GR}^{\circ} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 359,69 \cdot E / V \cdot T_r / K + 85,0 \cdot T_r / K. \quad (56)$$

Allgemein ist also

$$\Delta G_{r,GR}^{\circ} = \Delta G_{r,GR}^{\circ}(E, T_r). \quad (57)$$

5.3.2. Abhängigkeit der EMK E von der Zusammensetzung der untersuchten Verbindung

Zum besseren Verständnis des Verlaufs der EMK E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung einer Legierung soll die gekoppelte Reduktion in Teilreaktionen gegliedert werden:



Damit gilt

$$\Delta G_{r, EMe_x}^{\circ} = \Delta G_{r, GR}^{\circ} - \Delta G_{r, R}^{\circ} \quad (60)$$

bzw. mit Gleichung (57)

$$\Delta G_{r, EMe_x}^{\circ} = \Delta G_{r, GR}^{\circ}(E, T_r) - \Delta G_{r, R}^{\circ} \quad (61)$$

Die Reaktion (58) entspricht ganz allgemein der Auflösung des unedlen Metalls Me in der Legierung EMe_x . Es ist nun zu unterscheiden, ob die Zusammensetzung der Legierung einem Ein- oder Zweiphasengebiet entspricht.

5.3.2.1. Das Einphasengebiet

Im Einphasengebiet EMe_x mit den Phasengrenzen x_1 und x_2

$$x_1 \leq x \leq x_2$$

ist die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r, EMe_x}^{\circ}$ für die Reaktion (58) und damit auch die EMK E eine Funktion von Reaktionstemperatur T_r und Zusammensetzung x:

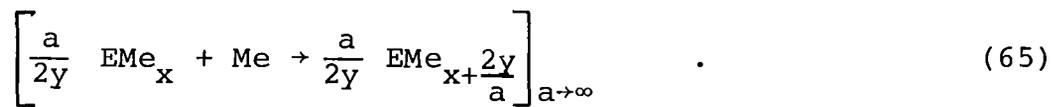
$$\Delta G_{r, EMe_x}^{\circ} = \Delta G_{r, EMe_x}^{\circ}(T_r, x), \quad (62)$$

$$E = E(T_r, x). \quad (63)$$

Für die molare freie Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{s, Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}$ für die Auflösung von 1 Mol Me in EMe_x gilt bei konstanter Reaktionstemperatur $T_r = \text{const.}$

$$\Delta G_{s, Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}(x) = \frac{1}{2y} \Delta G_{r, EMe_x}^{\circ}(x) \quad . \quad (64)$$

Sie entspricht der Reaktion



Mit den Gleichungen (61), (63) und (64) erhält man schließlich ($T_r = \text{const.}$)

$$\Delta G_{s, Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}(x) = \frac{1}{2y} (G_{r, GR}^{\circ}(E(x)) - \Delta G_{r, R}^{\circ}) \quad . \quad (66)$$

Da jedoch die molare freie Standardbildungsenthalpie der Legierung EMe_{x_2} bestimmt werden soll, ist die molare freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_{r, x_1 \rightarrow x_2}^{\circ}$ für die Reaktion



zu berechnen. Nach (59) gilt

$$\Delta G_{r, x_1 \rightarrow x_2}^{\circ} = \int_{x_1}^{x_2} \Delta G_{s, Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}(x) dx \quad . \quad (68)$$

Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der Beziehung (68) die molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta G_{f, \text{EMe}_{x_2}}^{\circ}$ der Intermetallphasen EMe_{x_2} zu

$$\Delta G_{f, \text{EMe}_{x_2}}^{\circ} = \int_{x_1}^{x_2} \Delta G_{s, \text{Me} \rightarrow \text{EMe}_x}^{\circ}(x) dx + \Delta G_{f, \text{EMe}_{x_1}}^{\circ}, \quad (69)$$

wo $\Delta G_{f, \text{EMe}_{x_1}}^{\circ}$ die molare freie Standardbildungsenthalpie von EMe_{x_1} ist.

Durch die EMK-Messungen wird also primär die molare freie Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{s, \text{Me} \rightarrow \text{EMe}_x}^{\circ}$ der Auflösung von Me in EMe_x bestimmt, während die molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta G_{f, \text{EMe}_x}^{\circ}$ eine abgeleitete Größe ist.

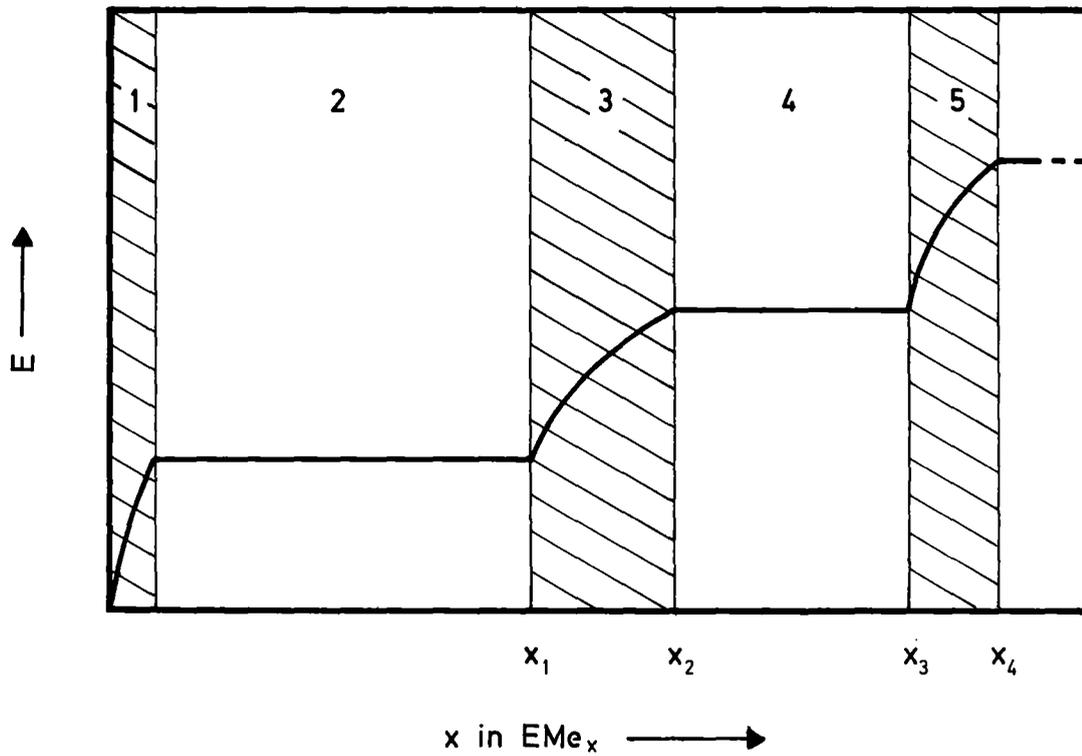
5.3.2.2. Das Zweiphasengebiet

Im Zweiphasengebiet liegen die beiden Intermetallphasen EMe_{x_1} und EMe_{x_2} im chemischen Gleichgewicht nebeneinander vor. Die Zusammensetzung der gesamten Probe sei EMe_x mit

$$x_1 \leq x \leq x_2 .$$

In diesem Gebiet ist das chemische Potential des unedlen Metalls Me in beiden Phasen gleich, so daß es nicht mehr von der Zusammensetzung der Probe abhängt, sondern ausschließlich eine Funktion der Temperatur ist. Somit ist

$\Delta G_{s, Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}$ und damit auch die EMK E unabhängig von der Zusammensetzung.



- 1) EINPHASENGEBIET DES METALLS E
- 2) ZWEIPHASENGEBIET E, EMe_{x₁}
- 3) EINPHASENGEBIET EMe_x (x₁ ≤ x ≤ x₂)
- 4) ZWEIPHASENGEBIET EMe_{x₂}, EMe_{x₃}
- 5) EINPHASENGEBIET EMe_x (x₃ ≤ x ≤ x₄)

Abbildung 17: Verlauf der EMK E für die gekoppelte Reduktion bei konstanter Temperatur für ein E-Me-System mit Ein- und Zweiphasengebieten

Da für das Zweiphasengebiet dieselben Überlegungen wie für das Einphasengebiet gültig sind, kann Gleichung (69) direkt übernommen werden. Die Integration ergibt, da $\Delta G_{s,Me \rightarrow EMe_x}^{\circ} = \text{const.}$ ist, mit $x_2 - x_1 = \frac{2y}{a}$

$$\Delta G_{f,EMe_{x_2}}^{\circ} = \frac{2y}{a} \Delta G_{s,Me \rightarrow EMe_x}^{\circ} + \Delta G_{f,EMe_{x_1}}^{\circ} \quad (70)$$

Abbildung 17 zeigt schematisch den Verlauf der EMK im Ein- bzw. Zweiphasengebiet bei konstanter Reaktionstemperatur T_r .

5.4. Thermodynamische Untersuchungen

5.4.1. Das System Platin-Yttrium

Folgende intermetallische Verbindungen zwischen Yttrium und Platin (149) bzw. Palladium (150) sind bisher besonders gut untersucht worden: Pt_5Y , Pt_3Y , Pt_2Y , Pd_3Y , Pd_2Y_5 . Davon konnte Pt_5Y von W. BRONGER (49) durch gekoppelte Reduktion dargestellt werden, während Versuche zur Darstellung von Pt_3Y Gemische aus Pt_5Y und Y_2O_3 ergaben (43,44). Versuche von K. RITAPAL (46,50) zur Darstellung von Pd_3Y lieferten Hydrid-Phasen. B. ERDMANN (21) dagegen gelang es, Pt_5Y , Pt_3Y und Pd_3Y durch gekoppelte Reduktion mit extrem gereinigtem Wasserstoff darzustellen. Yttrium-Legierungen mit Iridium oder Rhodium sind über die gekoppelte Reduktion noch nicht dargestellt worden. Entsprechende Versuche in dieser Arbeit blieben erfolglos.

Tabelle 7: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Platinmetall(= Pt,Pd)-Yttrium-Legierungsphasen (nach (21))

Verbindung	Reduktions- temperatur (K)	Strukturtyp	Gitterkonstante (10^{-10} m)
Pt ₅ Y	1473	Pt ₅ Tb	a= 5,240 b= 9,123 (49) c=26,53
Pt ₃ Y	1623	Cu ₃ Au	4,069 (21) 4,075 (151) 4,076 (16)
Pd ₃ Y	1573	Cu ₃ Au	4,061 (21) 4,074 (151) 4,070 (152)

Die thermodynamischen Untersuchungen von Pt₅Y und Pt₃Y wurden sowohl mit einer Fe/FeO- als auch mit einer H₂/H₂O-Meßzelle durchgeführt. Dadurch sollte sicher gestellt werden, daß die neue Referenzgas-Meßzelle zur Bestimmung thermodynamischer Daten nach der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode eingesetzt werden kann.

Da über das System Platin-Yttrium nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden sind, existiert im Gegensatz zum System Palladium-Yttrium kein Phasendiagramm. Deshalb wurden die EMK-Messungen auch im Hinblick auf etwaige Ein- bzw. Zweiphasengebiete ausgewertet. Abbildung 18 zeigt den Verlauf der mit einer Fe/FeO-Meßzelle gemessenen EMK E für die gekoppelte Reduktion bei 1473 K zwischen Platin und Yttriumoxid (Pt:Y = 3:1). Es wurden 0,5 mmol Y_2O_3 eingesetzt.

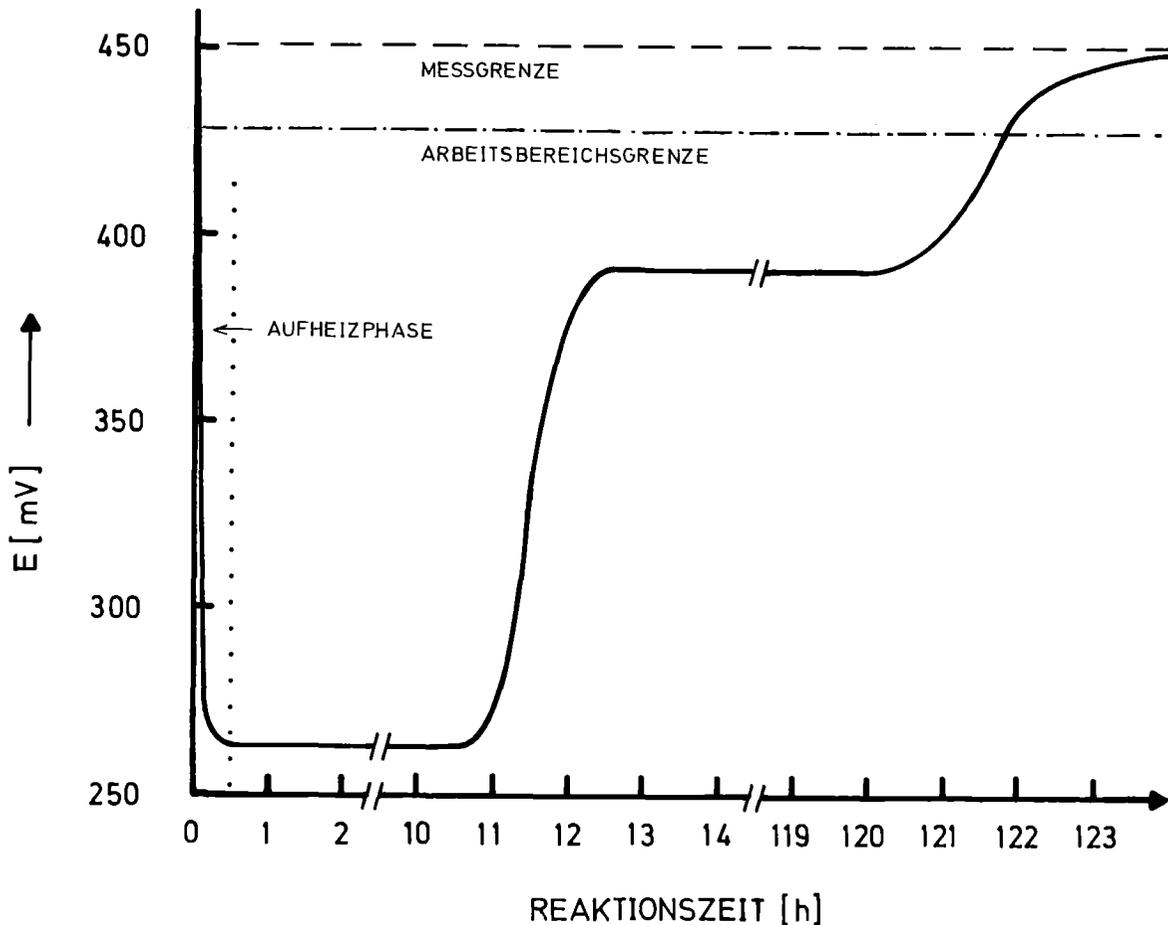


Abbildung 18: Experimenteller Verlauf der EMK E (Fe/FeO-Meßzelle) für die gekoppelte Reduktion von Pt/ Y_2O_3 (Pt:Y = 3:1; 0,5 mmol Y_2O_3) bei 1473 K

Danach ließen sich Einphasengebiete größerer Phasenbreite mit Sicherheit ausschließen, was durch Goniometeraufnahmen bestätigt werden konnte. Dazu wurden Platin/Yttriumoxid-Mischungen verschiedener Zusammensetzung zur Reaktion gebracht und anschließend röntgenographisch untersucht. So konnte die maximale Löslichkeit von Y in Pt zu ≈ 1 Atom-% Y bestimmt werden (0,7 Atom-% Y nach (153)).

Tabelle 8: Reaktionsprodukte der gekoppelten Reduktion im System Pt-Y in Abhängigkeit vom Pt:Y-Verhältnis in der Ausgangsmischung (Reaktionstemperatur $T_r = 1473$ K)

Zusammensetzung der Ausgangsmischung		im Röntgendiagramm auftretende Phasen; (5:1)=Pt ₅ Y; (3:1)=Pt ₃ Y
Pt:Y	Atom-% Y	
100	0,99	Pt
80	1,23	Pt + 5:1
70	1,41	Pt + 5:1
5,5	15,4	Pt + 5:1
5,25	16,0	Pt + 5:1
5,1	16,4	5:1
5,0	16,6	5:1
4,9	16,9	5:1 + 3:1
4,5	18,2	5:1 + 3:1
3,25	23,5	5:1 + 3:1
3,1	24,4	5:1 + 3:1
3,0	25,0	3:1
2,9	25,6	3:1 + Y ₂ O ₃

Damit ergeben sich die in Abbildung 19 dargestellten Phasenverhältnisse.

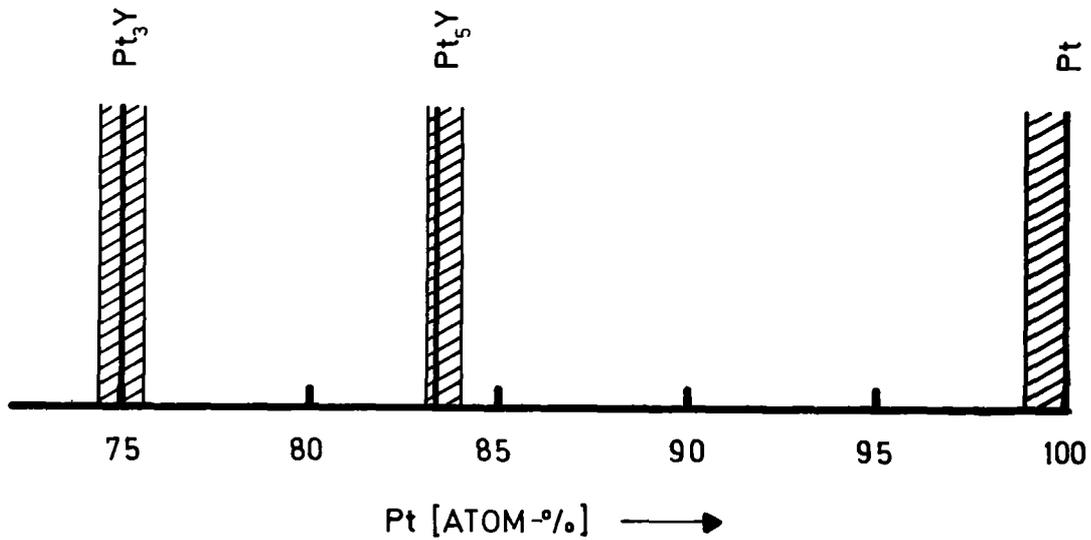
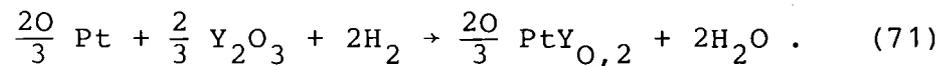


Abbildung 19: Phasenverhältnisse im System Pt-Y für den Bereich 75-100 Atom-% Platin mit maximalen Phasenbreiten für Pt₅Y und Pt₃Y bei 1473 K

5.4.1.1. Thermodynamische Daten von Pt₅Y

Die Bildung von Pt₅Y (PtY_{0,2}) über die gekoppelte Reduktion kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0,2, \quad a = \frac{20}{3}, \quad y = \frac{2}{3} .$$

Die Reaktion (71) entspricht der Auflösung von Y in Pt unter Bildung von $\text{PtY}_{0,2}$. Da hier das Pt- $\text{PtY}_{0,2}$ -Zweiphasengebiet vorliegt, ist die molare freie Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{\text{S},\text{Y}\rightarrow\text{PtY}}^{\circ}$ nicht von der Zusammensetzung x, sondern nur von der Reaktionstemperatur T_r abhängig.

Der Auswertung der EMK-Messungen über das in 5.3. beschriebene Meßverfahren wurden die molaren freien Standardbildungsenthalpien von H_2O und Y_2O_3 nach (58) wie folgt zugrunde gelegt:

$$\Delta G_{\text{f},\text{H}_2\text{O}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -250,25 + 56,8\cdot 10^{-3}\cdot T/\text{K} \quad (72)$$

$$\Delta G_{\text{f},\text{Y}_2\text{O}_3}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1891,89 + 276,9\cdot 10^{-3}\cdot T/\text{K} \quad (73)$$

Für die molare freie Standardlösungsenthalpie der Auflösung von Yttrium in Platin ergibt sich aus den Messungen*)

$$\Delta G_{\text{S},\text{Y}\rightarrow\text{Pt}}^{\circ}(T)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -385,97 + 5,4\cdot 10^{-3}\cdot T/\text{K}. \quad (74)$$

(1100-1600 K)

Daraus folgt:

$$\Delta S_{\text{S},\text{Y}\rightarrow\text{Pt}}^{\circ}/\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1} = -5,4 \quad (75)$$

(1100-1600 K)

und

$$\Delta H_{\text{S},\text{Y}\rightarrow\text{Pt}}^{\circ}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -385,97. \quad (76)$$

(1100-1600 K)

*) Bezüglich der Fehlergrenzen aller nachfolgend angegebenen thermodynamischen Zahlenwerte siehe Kapitel 5.6. Die dort abgeschätzten Fehlergrenzen betragen $\Delta G^{\circ}\approx\pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\circ}\approx\pm 7 \text{ J}(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ und $\Delta H^{\circ}\approx\pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

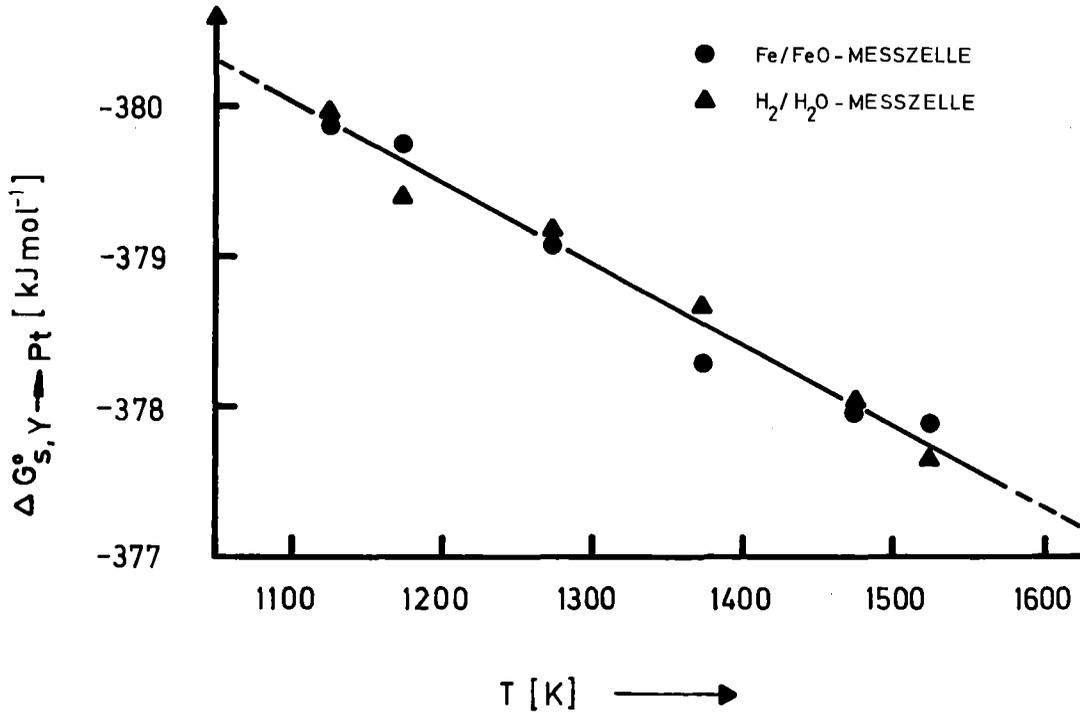


Abbildung 20: Verlauf der molaren freien Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{S,Y \rightarrow Pt}^{\circ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Da die Auflösung von 1 Mol Y in Platin unter Bildung von $PtY_{O,2}$ aber der Bildung von 1 Mol Pt_5Y gemäß



entspricht, ist

$$\Delta G_{f,Pt_5Y}^{\circ} = \Delta G_{S,Y \rightarrow Pt}^{\circ} \cdot \quad (78)$$

5.4.1.2. Thermodynamische Daten von Pt_3Y

Die Auflösung von Yttrium in $PtY_{0,2}$ führt sofort zur Bildung von $PtY_{0,33}$ (Pt_3Y), da für PtY_x mit $0,2 \leq x \leq 0,33$ das Zweiphasengebiet $PtY_{0,2}, PtY_{0,33}$ existiert. Die Reaktionsgleichung lautet



Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt

$$x_1 = 0,2, \quad x_2 = \frac{1}{3}, \quad a = 10, \quad y = \frac{2}{3} . \quad (80)$$

Für die molare freie Standardlösungsenthalpie der Auflösung von Yttrium in $PtY_{0,2}$ ergibt sich:

$$\Delta G_{S, Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ} (T) / kJ \cdot mol^{-1} = -388,12 + 40,8 \cdot 10^{-3} \cdot T / K . \quad (81)$$

(1300-1700 K)

Daraus folgt:

$$\Delta S_{S, Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ} / J (K \cdot mol)^{-1} = -40,8 \quad (82)$$

(1300-1700 K)

und

$$\Delta H_{S, Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ} / kJ \cdot mol^{-1} = -388,12 . \quad (83)$$

(1300-1700 K)

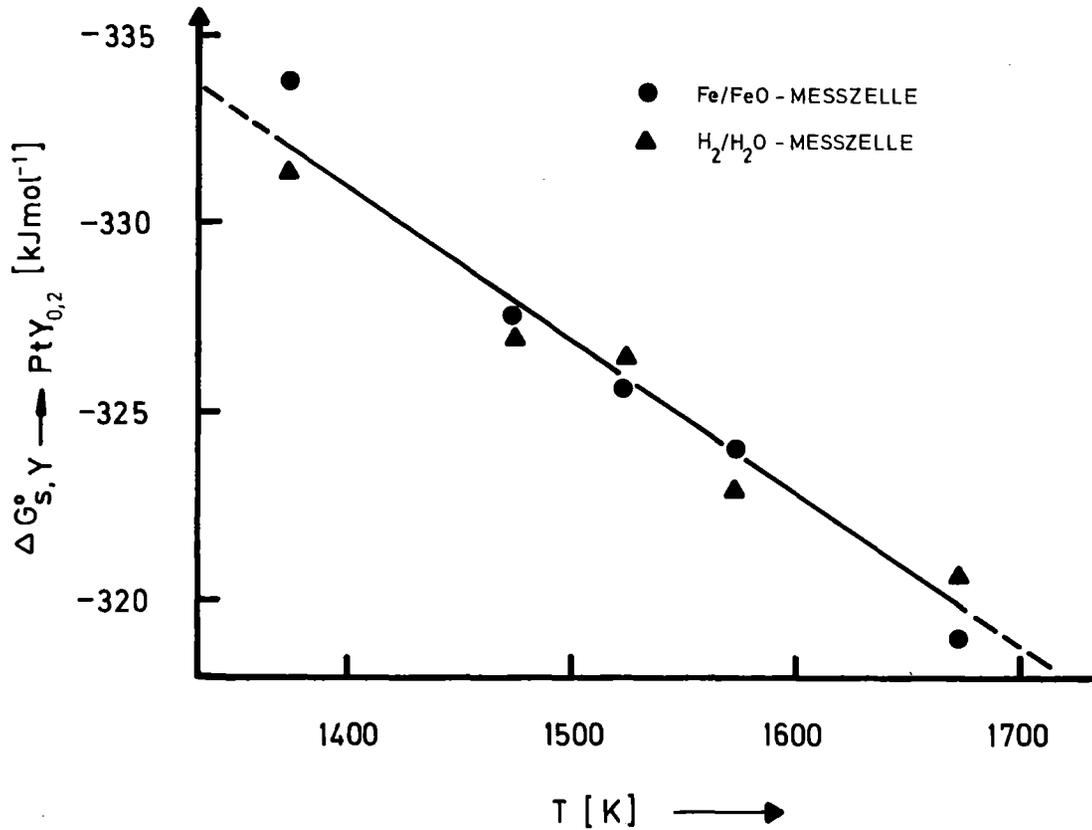


Abbildung 21: Verlauf der molaren freien Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{S,Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ}$ in Abhängigkeit von Temperatur

Zur Berechnung der molaren freien Standardbildungsenthalpie von Pt_3Y wird Gleichung (70) angewendet. Man erhält mit Gleichung (80)

$$\Delta G_{f, PtY_{0,33}}^{\circ} = \frac{2}{15} \Delta G_{S, Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ} + \Delta G_{f, PtY_{0,2}}^{\circ} \quad (84)$$

bzw.

$$\Delta G_{f, Pt_3Y}^{\circ} = \frac{2}{5} \Delta G_{S, Y \rightarrow PtY_{0,2}}^{\circ} + \frac{3}{5} \Delta G_{f, Pt_5Y}^{\circ} \quad (85)$$

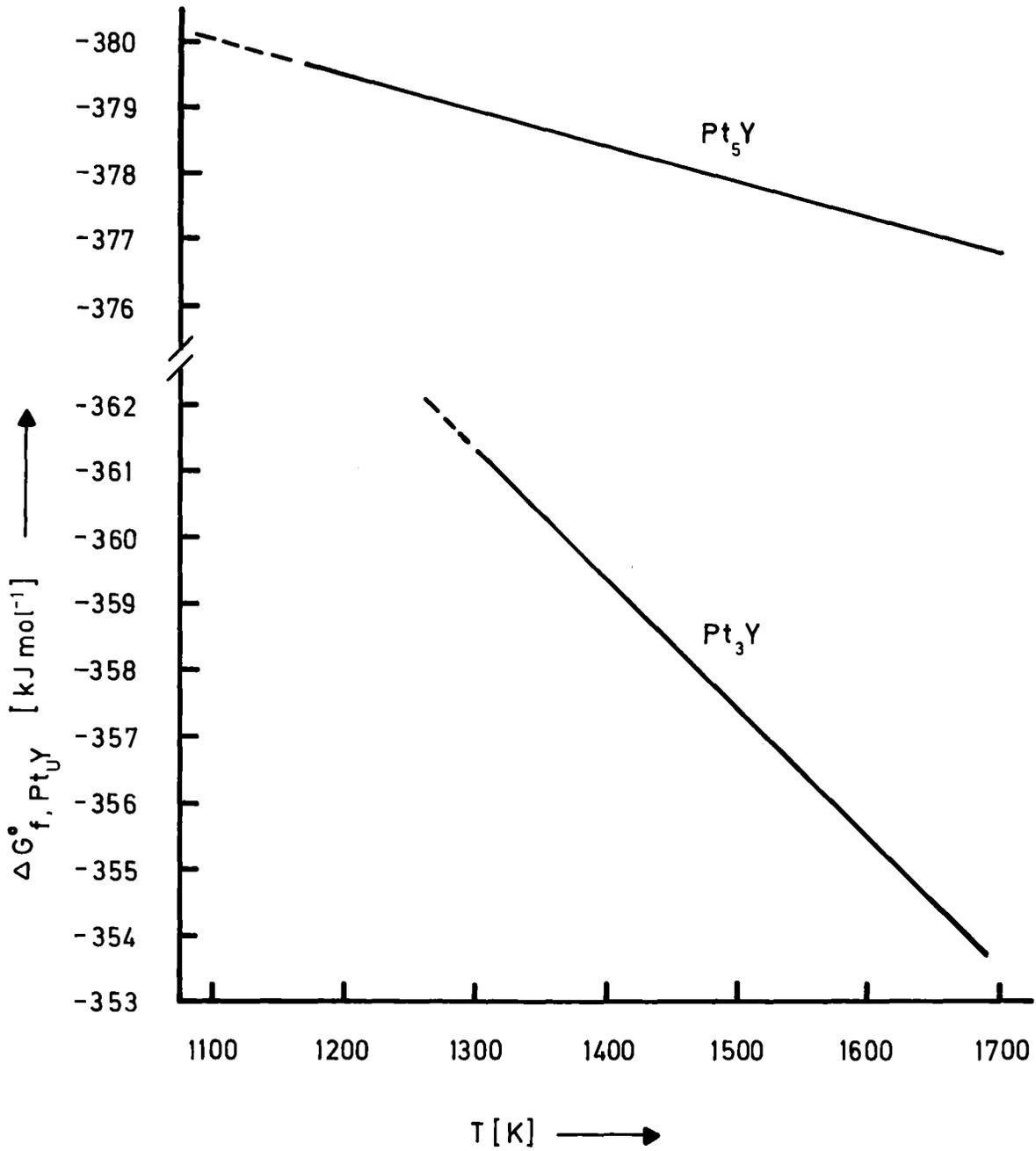


Abbildung 22: Verlauf der molaren freien Standardbildungsenthalpien $\Delta G_{f, Pt_u Y}^\circ$ ($u = 3, 5$) in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit den Beziehungen (74) und (81) ergibt sich schließlich

$$\Delta G_{f, Pt_3Y}^{\circ}(T)/kJ \cdot mol^{-1} = -386,83 + 19,6 \cdot 10^{-3} \cdot T/K. \quad (86)$$

(1300-1700 K)

Daraus folgt

$$\Delta S_{f, Pt_3Y}^{\circ}/J(K \cdot mol)^{-1} = -19,6 \quad (87)$$

(1300-1700 K)

und

$$\Delta H_{f, Pt_3Y}^{\circ}/kJ \cdot mol^{-1} = -386,83. \quad (88)$$

(1300-1700 K)

5.4.2. Das System Platin-Neptunium

Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung aller bisher über die gekoppelte Reduktion dargestellten intermetallischen Verbindungen des Neptuniums mit den Edelmetallen Platin, Palladium, Iridium und Rhodium.

Tabelle 9: Durch gekoppelte Reduktion dargestellte Neptunium-Intermetallphasen (nach (21))

Verbindung	Reaktions- temperatur (K)	Strukturtyp	Gitterkonstanten (10^{-10} m)
Pt ₅ Np	1525	Pt ₅ Tm	a = 5,225 b = 9,134 c = 27,43
Pt ₃ Np	1575	Ni ₃ Ti (hex.)	a = 5,822 c = 9,575
Pd ₃ Np	1625	Cu ₃ Au	a = 4,069
Ir ₂ Np	1825	Cu ₂ Mg	a = 7,483
Rh ₃ Np	1825	Cu ₃ Au	a = 4,034

Da für das System Platin-Neptunium kein Phasendiagramm existiert, wurden sowohl EMK-Messungen als auch röntgenographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte durchgeführt. In Abbildung 23 ist der Verlauf der EMK E (Fe/FeO-Meßzelle) für die gekoppelte Reduktion bei 1273 K zwischen Platin und Neptuniumdioxid (Pt:Np = 3:1) wiedergegeben. Es wurde 1 mmol NpO_2 für die Reaktion eingesetzt.

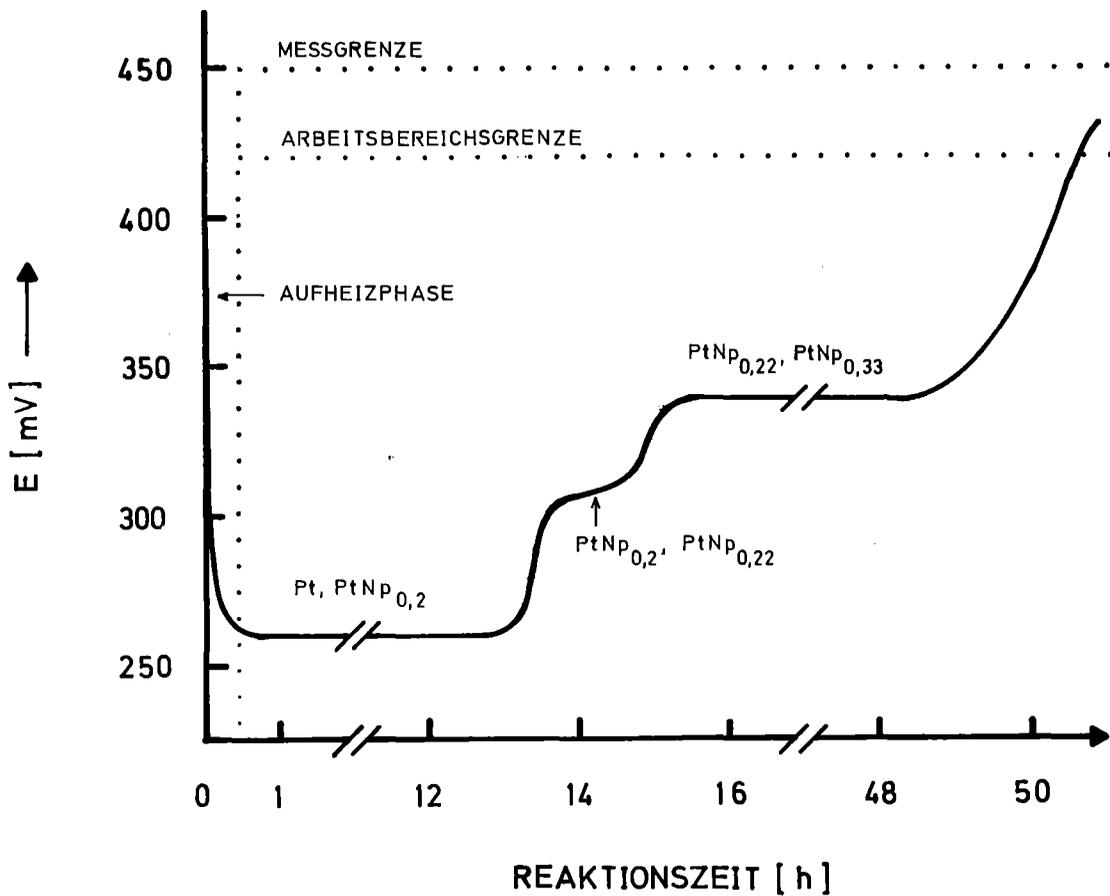
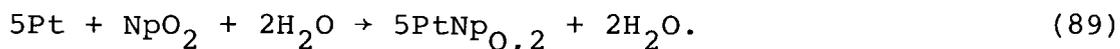


Abbildung 23: Experimenteller Verlauf der EMK E (Fe/FeO-Meßzelle) für die gekoppelte Reduktion von Pt/ NpO_2 (Pt:Np = 3:1; 1,0 mmol NpO_2) bei 1273 K²

Während der Aufheizphase sinkt die EMK sehr rasch, um sofort in ein Plateau überzugehen; es entspricht dem Zweiphasengebiet $\text{Pt}, \text{PtNp}_{0,2}$. Die EMK ist also in diesem Bereich ein Maß für die molare freie Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{\text{s}, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ}$ für die Auflösung von Np in Platin unter Bildung von $\text{PtNp}_{0,2}$ (Pt_5Np). Am Ende dieses Zweiphasengebietes steigt die EMK wieder an, um in ein zweites langes Plateau einzumünden. Der Verlauf des Anstiegs der EMK ließ auf ein weiteres, allerdings sehr kurzes Plateau schließen, das sich auf Grund seiner geringen Länge nicht völlig ausbilden konnte. Dieser Befund war mit den bisher bekannten Phasen nicht zu erklären, so daß die Existenz einer weiteren intermetallischen Verbindung PtNp_x , $0,2 < x < 0,33$, im System Pt-Np angenommen werden mußte. Über die Auswertung der EMK-Messungen sowie durch röntgenographische Untersuchungen (5.5.) konnte eine solche Phase der Zusammensetzung PtNp_x ($x \approx 0,22$) nachgewiesen werden. Die Auflösung von Np in $\text{PtNp}_{0,2}$ führt also zur Bildung von $\text{PtNp}_{0,22}$. Damit entspricht das zweite große Plateau der Auflösung von Np in $\text{PtNp}_{0,22}$ unter Bildung von $\text{PtNp}_{0,33}$.

5.4.2.1. Thermodynamische Daten von Pt_5Np

Die Bildung von Pt_5Np über die gekoppelte Reduktion wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0,2, \quad a = 5, \quad y = \frac{1}{2}.$$

Mit der molaren freien Standardbildungsenthalpie von NpO_2
(nach (154))

$$\Delta G_{f, \text{NpO}_2}^{\circ}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1033,44 + 201,2 \cdot 10^{-3} \cdot T / \text{K} \quad (90)$$

(1000-1600 K)

ergibt sich aus den EMK-Messungen

$$\Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -310,31 + 15,8 \cdot 10^{-3} \cdot T / \text{K}. \quad (91)$$

(1000-1600 K)

Daraus folgt

$$\Delta S_{s, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ} / \text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -15,8 \quad (92)$$

(1000-1600 K)

und

$$\Delta H_{s, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -310,31. \quad (93)$$

(1000-1600 K)

Weiter gilt, da die Auflösung von 1 Mol Neptunium in Platin gerade der Bildung von 1 Mol Pt_5Np entspricht:

$$\Delta G_{f, \text{Pt}_5\text{Np}}^{\circ}(T) = \Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ}(T). \quad (94)$$

Abbildung 24 zeigt $\Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{Pt}}^{\circ}$ und damit auch $\Delta G_{f, \text{Pt}_5\text{Np}}^{\circ}$ als Funktion der Temperatur. Die eingetragenen Punkte sind jeweils aus mehreren Einzelmessungen gemittelte Werte.

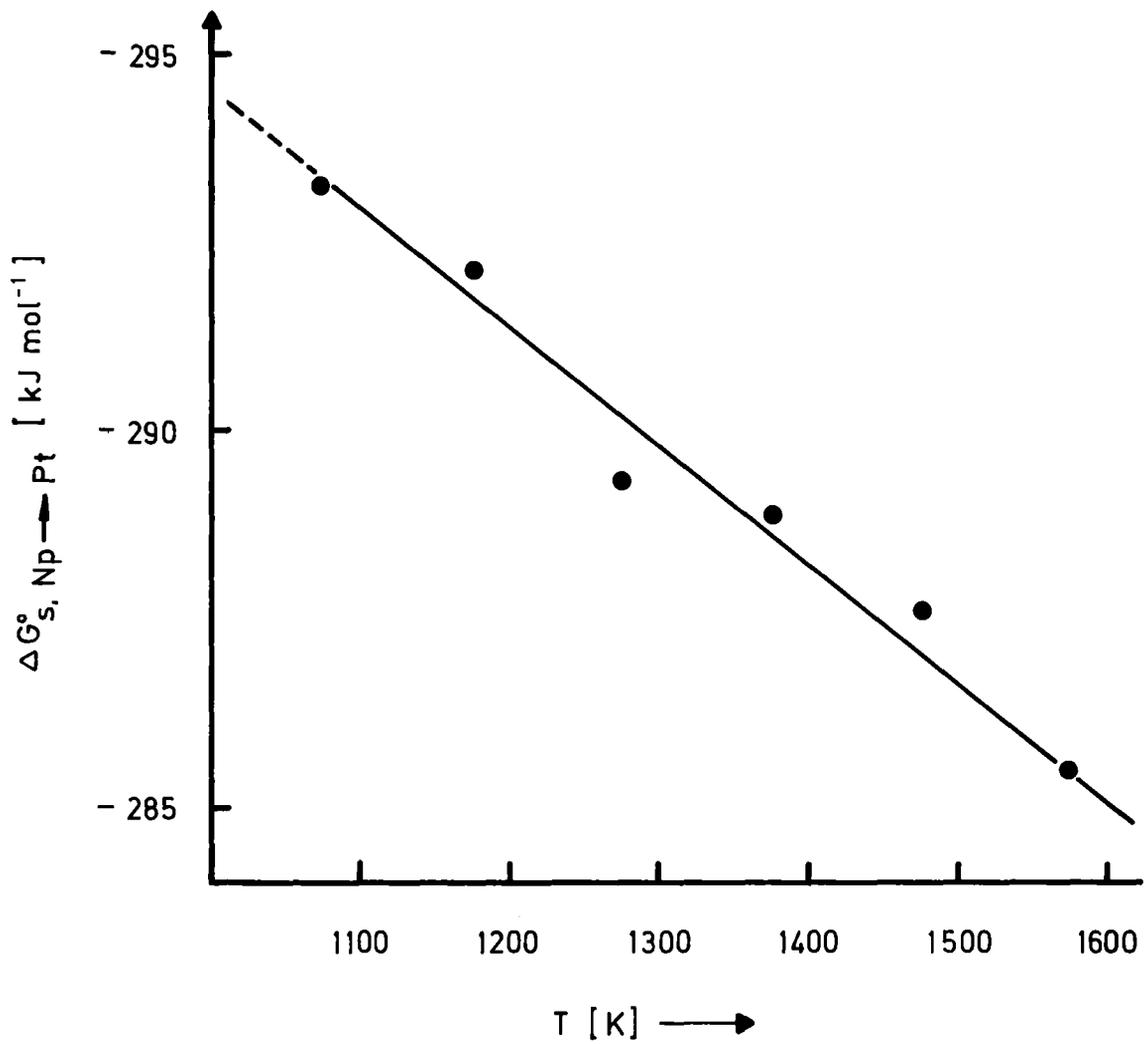
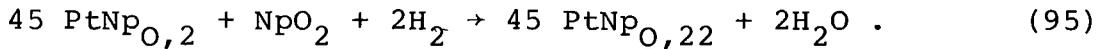


Abbildung 24: Verlauf der molaren freien Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{s, Np \rightarrow Pt}^{\circ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

5.4.2.2. Thermodynamische Daten im Zweiphasengebiet
PtNp_x (0,2 < x < 0,22)

Die Auflösung von Np in PtNp_{0,2} entspricht der Bildung von PtNp_{0,22}:



Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt:

$$x_1 = \frac{1}{5}, \quad x_2 = \frac{2}{9}, \quad a = 45, \quad y = \frac{1}{2} .$$

Man erhält aus den EMK-Messungen

$$\Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{0,2}}^{\circ} (T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -326,55 + 45,9 \cdot 10^{-3} \cdot T / \text{K} . \quad (96)$$

(1100-1600 K)

Daraus folgt:

$$\Delta S_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{0,2}}^{\circ} / \text{J} (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -45,9 \quad (97)$$

(1100-1600 K)

und

$$\Delta H_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{0,2}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -326,55 . \quad (98)$$

(1100-1600 K)

Entsprechend der Reaktionsgleichung



gilt für die molare freie Standardbildungsenthalpie von PtNp_{0,22}

$$\Delta G_{f, PtNpO_{0,22}}^{\circ} = \frac{1}{45} \Delta G_{s, Np \rightarrow PtNpO_{0,2}}^{\circ} + \frac{1}{5} \Delta G_{f, Pt_5Np}^{\circ} \quad (100)$$

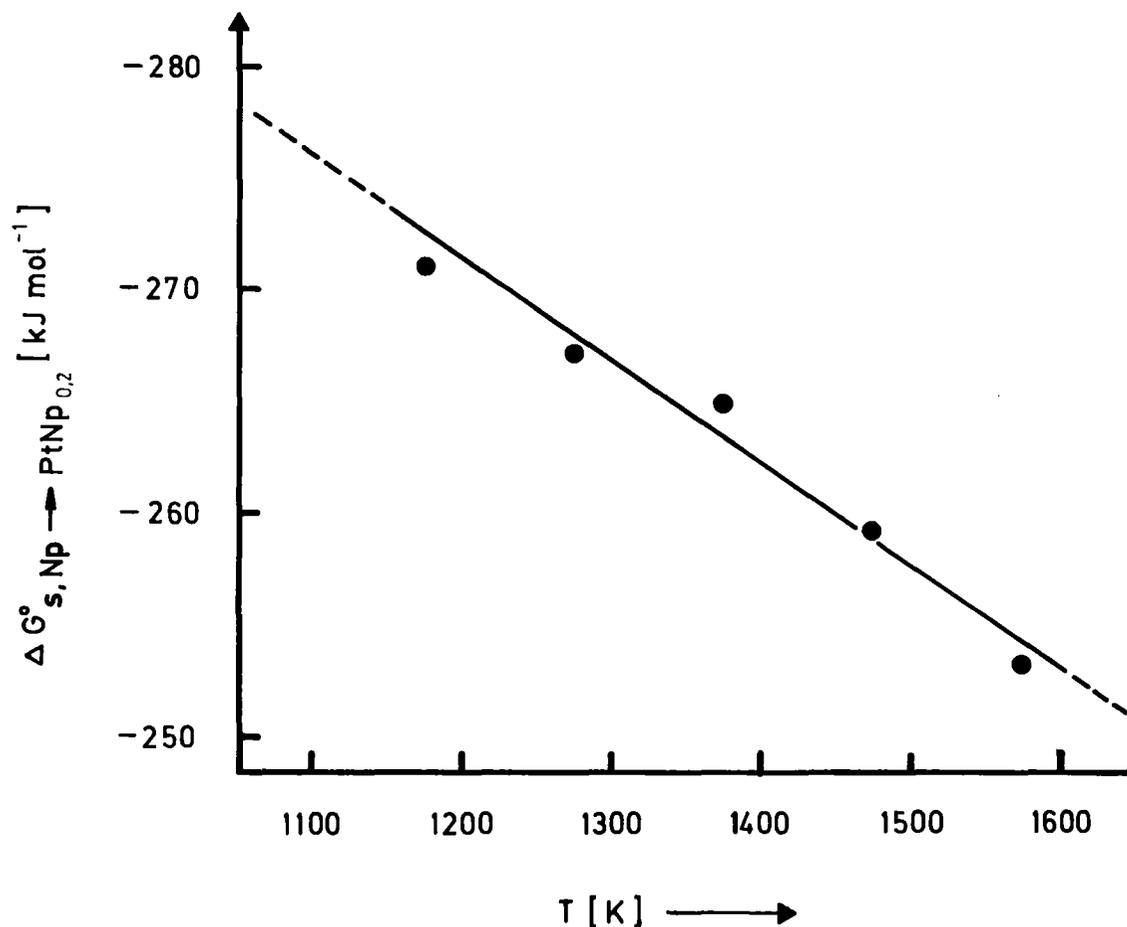


Abbildung 25: Verlauf der molaren freien Standardlösungsenthalpie $\Delta G_{s, Np \rightarrow PtO_{0,2}}^{\circ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Damit ergibt sich mit den Gleichungen (91), (94) und (96)

$$\Delta G_{f, PtNpO_{0,22}}^{\circ}(T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -69,32 + 4,2 \cdot 10^{-3} \cdot T / \text{K} \quad (101)$$

(1100-1600 K)

Daraus folgt

$$\Delta S_{f, \text{PtNpO}_{0,22}}^{\circ} / \text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -4,2 \quad (102)$$

(1100-1600 K)

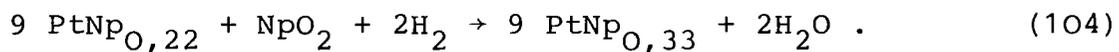
und

$$\Delta H_{f, \text{PtNpO}_{0,22}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -69,32 . \quad (103)$$

(1100-1600 K)

5.4.2.3. Thermodynamische Daten von Pt_3Np

Die Bildung von Pt_3Np geschieht über folgende Reaktion:



Der Vergleich mit Gleichung (4) ergibt

$$x_1 = \frac{2}{9}, \quad x_2 = \frac{1}{3}, \quad a = 9, \quad y = \frac{1}{2} .$$

Man erhält aus den EMK-Messungen

$$\Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNpO}_{0,22}}^{\circ} (\text{T}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -336,24 + 64,7 \cdot 10^{-3} \cdot \text{T} / \text{K} . \quad (105)$$

(1100-1600 K)

Daraus folgt:

$$\Delta S_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNpO}_{0,22}}^{\circ} / \text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -64,7 \quad (106)$$

(1100-1600 K)

und

$$\Delta H_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{0,22}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -336,24. \quad (107)$$

(1100-1600 K)

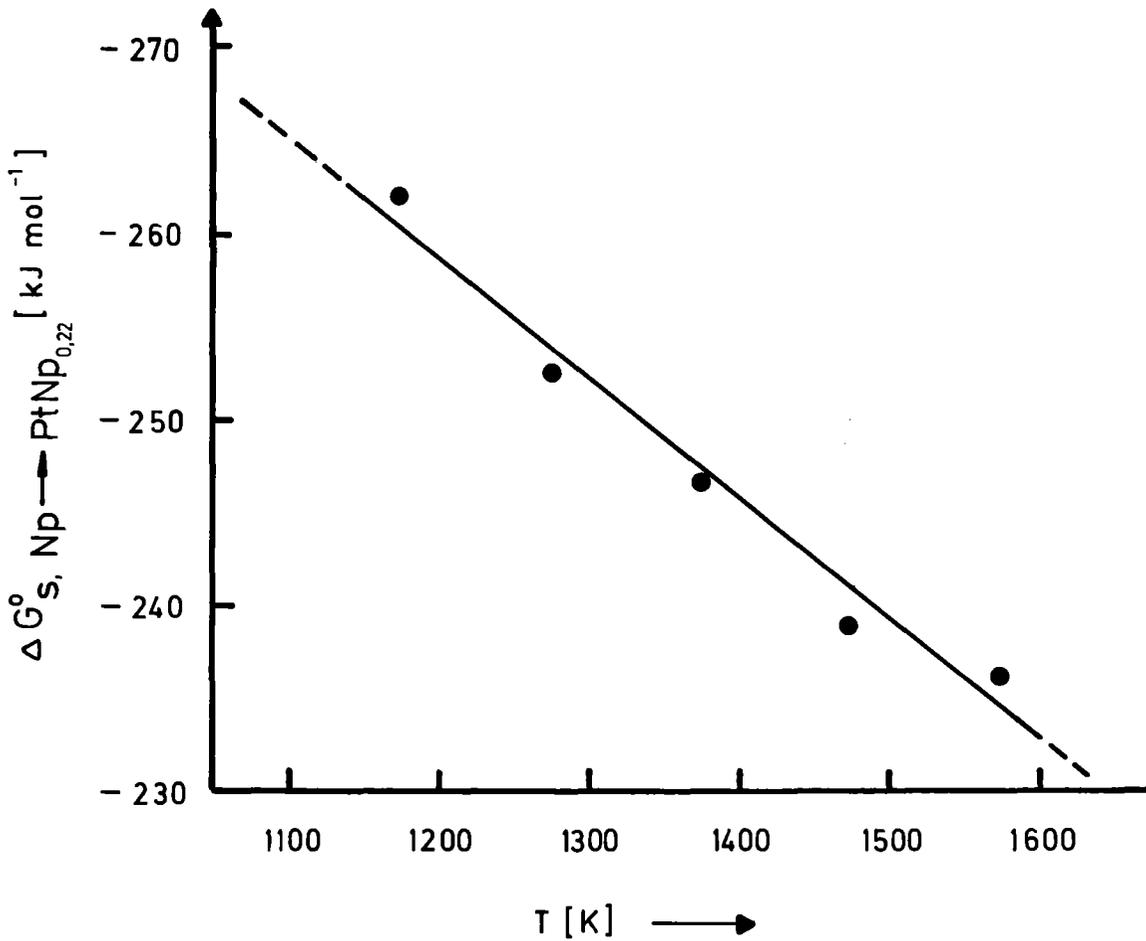


Abbildung 26: Verlauf der molaren freien Standardlösungs-enthalpie $\Delta G_{s, \text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{0,22}}^{\circ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Entsprechend der Reaktionsgleichung



gilt für die molare freie Standardbildungsenthalpie von Pt_3Np

$$\Delta G_{f,\text{Pt}_3\text{Np}}^{\circ} = \frac{1}{3} \Delta G_{s,\text{Np} \rightarrow \text{PtNp}_{\text{O},22}}^{\circ} + 3 \Delta G_{f,\text{PtNp}_{\text{O},22}}^{\circ} \quad (109)$$

Damit ergibt sich mit den Gleichungen (101) und (105)

$$\Delta G_{f,\text{Pt}_3\text{Np}}^{\circ}(\text{T})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -320,68 + 35,4 \cdot \text{T}/\text{K} \quad (110)$$

(1100-1600 K)

Daraus folgt

$$\Delta S_{f,\text{Pt}_3\text{Np}}^{\circ}/\text{J}(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} = -35,4 \quad (111)$$

(1100-1600 K).

und

$$\Delta H_{f,\text{Pt}_3\text{Np}}^{\circ}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -320,68 \quad (112)$$

(1100-1600 K)

Die molaren freien Standardbildungsenthalpien von Pt_5Np und Pt_3Np sind in Abbildung 27 als Funktion der Temperatur T dargestellt.

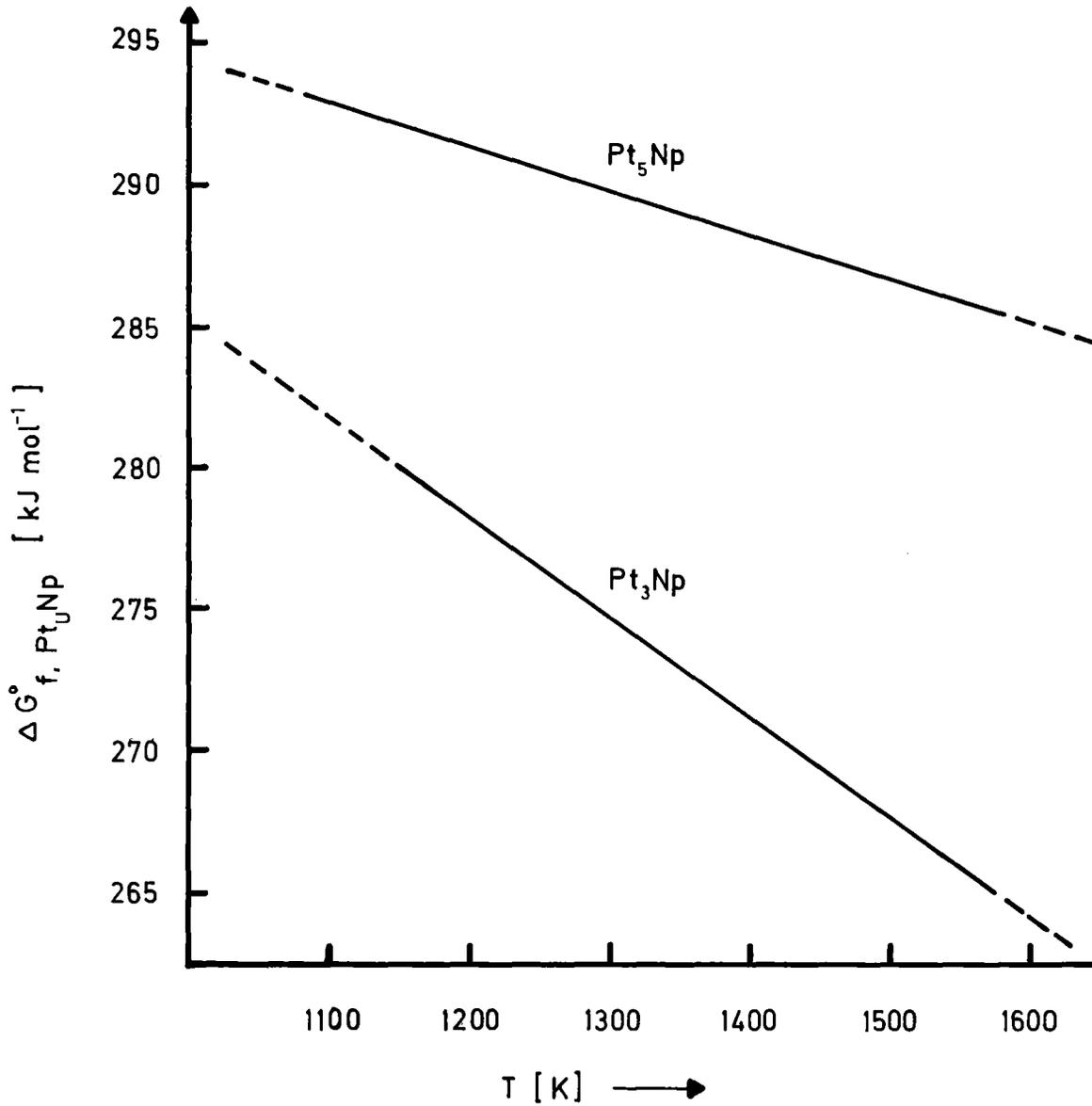


Abbildung 27: Verlauf der molaren freien Standardbildungsenthalpie $\Delta G^\circ_{f, Pt_u Np}$ ($u = 3, 5$) in Abhängigkeit von der Temperatur

5.5. Röntgenographische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Phasenverhältnisse im Bereich 15-20 Atom-% Neptunium im System Platin-Neptunium wurden Goniometeraufnahmen von Proben verschiedener Zusammensetzung gemacht. Dabei traten ab Pt:Np = 4,9 (17 Atom-% Np) unerwartete Linien auf, die einer bisher unbekannt, in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersuchten Verbindung zugeordnet wurden, für die die ungefähre Zusammensetzung $\text{PtNp}_{0,22}$ bestimmt werden konnte. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Tabelle 10: Reaktionsprodukte der gekoppelten Reduktion im System Pt-Np in Abhängigkeit vom Pt:Np-Verhältnis in der Ausgangsmischung ($T_r=1600$ K)

Zusammensetzung der Ausgangsmischung (Pt + NpO_2)		im Röntgendiagramm auftretende Phasen; (5:1)= Pt_5Np , X= $\text{PtNp}_{0,22}$, (3:1)= Pt_3Np
Pt:Np	Atom-% Np	
5,5	15,4	Pt + 5:1
5,25	16,0	Pt + 5:1
5,0	16,6	5:1
4,9	16,95	5:1 + X
4,75	17,4	5:1 + X
4,5	18,18	X
4,4	18,5	X + 3:1
4,25	19,0	X + 3:1

Die folgende Abbildung zeigt die Goniometeraufnahmen der durch die gekoppelte Reduktion dargestellten Intermetallphasen.

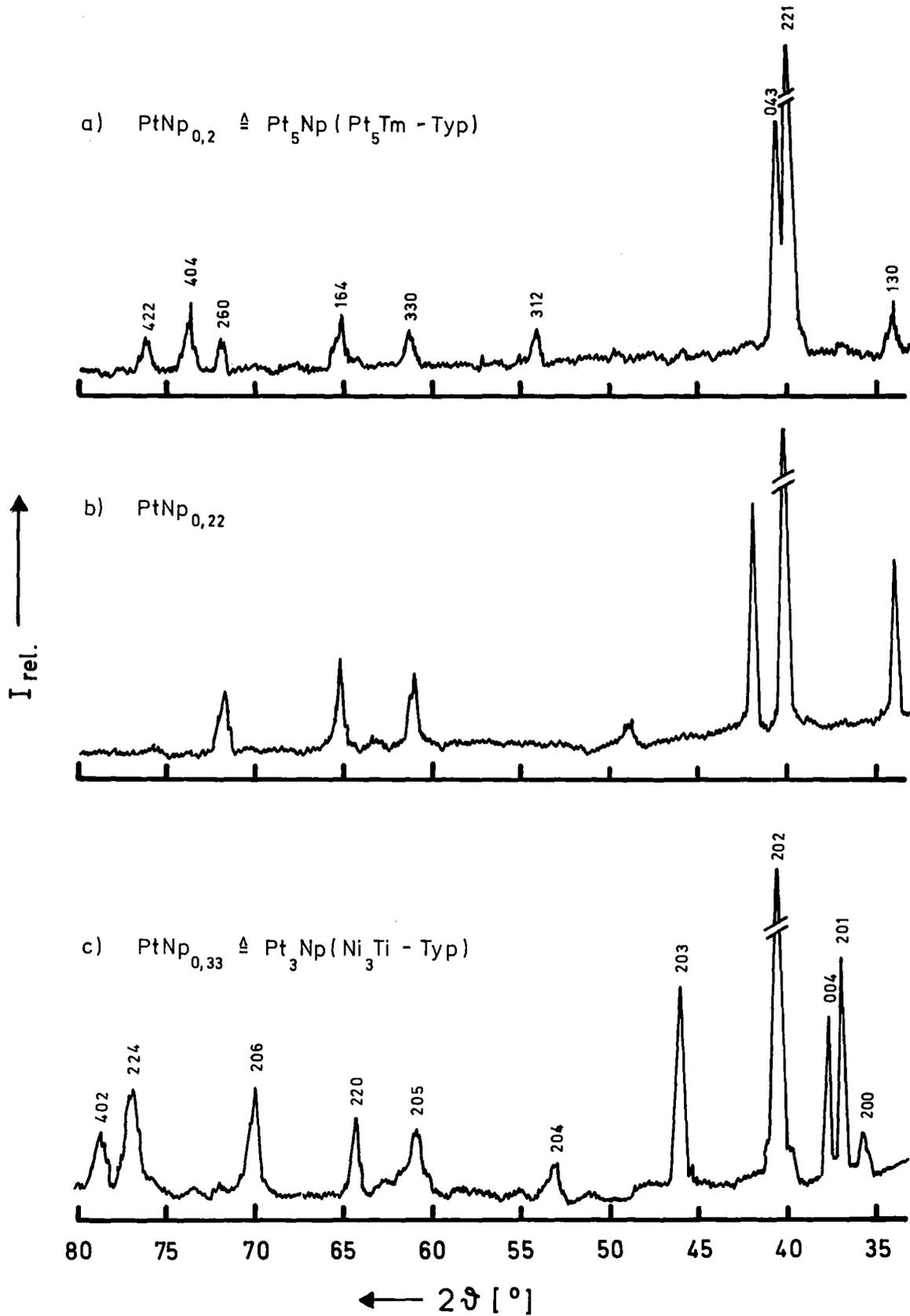


Abbildung 28a-c: Goniometeraufnahmen von Proben der Zusammensetzung PtNp_x ($T_r = 1600 \text{ K}$)

Die aus den Goniometeraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten für die Pt-Np-Legierungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Der Strukturtyp von $\text{PtNp}_{0,22}$ ist noch nicht bekannt, so daß die Gitterkonstanten nicht berechnet werden konnten.

Tabelle 11: Gitterkonstanten der Phasen in Proben der Zusammensetzung PtNp_x ($0 \leq x \leq 0,33$)

Phase	Gitterkonstanten (10^{-10} m) *) für die Zusammensetzung x der Probe PtNp_x		
	$0 \leq x \leq 0,2$	$0,2 \leq x \leq 0,22$	$0,22 \leq x \leq 0,33$
$\text{PtNp}_{0,2}$	a = 5,228 b = 9,135 c = 27,43	a = 5,228 b = 9,135 c = 27,43	-
$\text{PtNp}_{0,22}$	-	?	?
$\text{PtNp}_{0,33}$	-	-	a = 5,820 c = 9,573

*) $\pm 0,010 \cdot 10^{-10}$ m

5.6. Fehlerbetrachtung

Bei der Interpretation der Meßergebnisse muß man mögliche Fehler beachten. Die Ursachen solcher Fehler sollen im folgenden im Hinblick auf ihre Bedeutung für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen diskutiert werden.

1.) Nebenreaktionen

Da sich auf Grund zahlreicher vergleichender Versuche mit verschiedenen Materialien Iridium als am besten geeignetes Tiegelmaterial heraus gestellt hatte, mußte geklärt werden, inwieweit möglicherweise eine Reaktion zwischen Iridium und Probe zu einer Verfälschung der Messungen führen konnte. Dazu wurde versucht, mit $(\text{Ir} + \text{NpO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Mischungen die gekoppelte Reduktion durchzuführen, wobei über die EMK E keine Reaktion festzustellen war. Damit scheidet die Reaktion zwischen Probe und Tiegelmaterial als mögliche Fehlerquelle aus.

2.) Reaktionstemperatur

Die Regelung der Reaktionstemperatur erfolgte zwar auf ± 1 K genau, aber da die Probe selbst 1 cm lang war und sich außerdem sicher nicht immer genau an dem Ort befand, für den die Reaktionstemperatur bestimmt wurde, können durch das Temperaturgefälle im Reaktionsrohr Fehler entstanden sein. So fiel die Temperatur, ausgehend von der Ofenmitte, auf den ersten 2 cm nur um etwa 10 K, was einer EMK-Änderung $\Delta E \leq 5$ mV entspricht.

3.) Meßtemperatur

Obwohl die Meßtemperatur direkt am Boden des Festelektrolytrohres bestimmt wurde, mußte mit einer Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung gerechnet werden. Sie wurde auf $\Delta T \leq 5$ K angesetzt. Das entspricht einer EMK-Änderung von $\Delta E \leq 2$ mV.

4.) Abweichungen von der theoretischen EMK E

Durch laufende Eichmessungen konnte sichergestellt werden, daß die Meßzelle korrekt mißt.

5.) Gleichgewichtseinstellung

Durch Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs während der gekoppelten Reduktion wurde überprüft, ob sich das chemische Gleichgewicht entsprechend Gleichung (5) einstellt. Fehlende Gleichgewichtseinstellung hätte sich durch eine Änderung der EMK E zu größeren Werten hin angezeigt. Dies war jedoch erst bei bedeutend größeren Strömungsgeschwindigkeiten als der für die gekoppelte Reduktion normalerweise eingestellten von $1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ der Fall.

6.) Molare freie Standardbildungsenthalpien von H_2O und FeO

Die thermodynamischen Daten von H_2O und FeO sind sehr genau bestimmt worden und damit als Fehlerursache zu vernachlässigen.

7.) Molare freie Standardbildungsenthalpien von Y_2O_3 und NpO_2

Die einzelnen Literaturwerte für $\Delta G_{\text{f}, \text{NpO}_2}^{\circ}$ bzw. $\Delta G_{\text{f}, \text{Y}_2\text{O}_3}^{\circ}$ zeigen untereinander erhebliche Abweichungen, so daß sie als wichtigste Fehlerquelle zu betrachten sind.

Der bei den Messungen gemachte Fehler wurde anhand der Punkte 1.) bis 5.) sowie auf Grund der Schwankungen der Meßergebnisse selbst abgeschätzt. Damit ergab sich der größte experimentell bedingte Fehler

$$\begin{array}{ll} \text{für } \Delta G_{\text{S}}^{\circ}, \Delta G_{\text{f}}^{\circ} & \text{zu } \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{S}}^{\circ}, \Delta S_{\text{f}}^{\circ} & \pm 7 \text{ J}(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1} \\ \Delta H_{\text{S}}^{\circ}, \Delta H_{\text{f}}^{\circ} & \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}. \end{array}$$

Eine genaue Fehlerabschätzung war nicht möglich, da unbekannt ist, wie zuverlässig die Bestimmung der molaren freien Standardbildungsenthalpie von NpO_2 ist.

6. ZUSAMMENFASSUNG

- 6.1. Das Prinzip der gekoppelten Reduktion und die Thermodynamik dieses Reaktionstyps wurden erläutert. Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck im Reduktionsgas und molarer freier Standardreaktionsenthalpie der gekoppelten Reduktion wird dargelegt.
- 6.2. Es wird eine Übersicht über die Bedeutung der gekoppelten Reduktion für die Darstellung von Intermetallphasen und Metallen sowie für die Bestimmung thermodynamischer Daten von Legierungen gegeben.
- 6.3. An Hand der HELMHOLTZschen Betrachtungsweise wird am Beispiel Sauerstoffionen leitender Festelektrolyte die Theorie der galvanischen Festkörperkette behandelt.
- 6.4. Die Anionenleitfähigkeit von Mischoxiden wie ZrO_2 (+CaO) oder ThO_2 (+ Y_2O_3) wird erläutert; die Elektronenleitung als mögliche Fehlerquelle bei EMK-Messungen wird diskutiert. Durch Messungen wird bewiesen, daß im Mischoxid ZrO_2 (+CaO) der Zusammensetzung $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ bei 1073 K bis zu Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-23} Pa keine merkliche Elektronenleitung auftritt.
- 6.5. Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, durch EMK-Messungen an Sauerstoffionen leitenden Festelektrolyten den Verlauf der gekoppelten Re-

duktion kontinuierlich zu verfolgen. Die Auswertung solcher EMK-Messungen zur Bestimmung thermodynamischer Daten der durch die gekoppelte Reduktion gebildeten Intermetallphasen wird beschrieben.

- 6.6. Eine Versuchsapparatur wurde entwickelt, die es gestattet, gekoppelte Reduktionen durchzuführen und thermodynamisch zu untersuchen. Für Messungen an Neptunium-Legierungen wurde die Apparatur in eine Glove-Box eingebaut.
- 6.7. Eine neue Meßzelle mit einem H_2/H_2O -Gemisch konstanten H_2O -Gehalts als Referenzelektrode wurde konstruiert und für den Boxenbetrieb verwendet.
- 6.8. Es wurden thermodynamische Größen im System Platin-Yttrium bestimmt. Es wurden die molaren freien Standardlösungsenthalpien der Auflösung von Yttrium in Pt (1100-1600 K) und $PtY_{O,2}$ (1300-1700 K) bestimmt und daraus die molaren freien Standardbildungsenthalpien von Pt_5Y und Pt_3Y berechnet.
- 6.9. Es wurden erstmals thermodynamische Größen im System Platin-Neptunium bestimmt. Dabei konnte die Existenz einer bisher unbekanntes Neptunium-Legierung nachgewiesen werden, der in guter Übereinstimmung zwischen EMK-Messungen und röntgenographischen Untersuchungen die Zusammensetzung $PtNp_{O,22}$ zukommt. Es wurden die molaren freien Standardlösungsenthalpien der Auflösung von Neptunium in Pt (1000-1600 K), $PtNp_{O,2}$ (1100-1600 K) und

$PtNp_{O,22}$ (1100-1600 K) bestimmt und daraus die molaren freien Standardbildungsenthalpien von Pt_5Np , $PtNp_{O,22}$ und Pt_3Np berechnet.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Brown, J.H. Westbrook in: J.H. Westbrook (ed.), "Intermetallic Compunds", J. Wiley, New York (1967)
2. A.U. Seybold, J.E. Burke "Procedures in Experimental Metallurgy", J. Wiley, New York (1963)
3. G. Brauer in: G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Bd. 2, p. 1533f, Verlag F. Enke, Stuttgart (1962, 2.A.)
4. W. Klemm, R. Huch Dissertation R. Huch, Universität Münster (1961)
5. R. Huch, W. Klemm Z.Anorg.Allg.Chem. 329, 123 (1964)
6. G.E.R. Schulze in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel, E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder, E. Thilo (Hrsg.) "Ordnungsvorgänge in Legierungen", p. 10f, Akademie-Verlag, Berlin (1962)
7. H.-G. Rassmann in: H. Klare, H. Frühauf, H. Gummel, E. Leibnitz, R. Rompe, K. Schröder, E. Thilo (Hrsg.), "Ordnungsvorgänge in Legierungen", p. 37f, Akademie-Verlag, Berlin (1962)

8. G.V. Raynor in: R.W. Cahn (ed.) "Physical Metallurgy", p. 373f, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1970, 2nd ed.)
9. R.A. Mercuri, J.M. Criscione Abstr. Papers 158th Mtg. Am. Chem. Soc. (INOR33) (1969)
10. E. Raub, G. Falkenburg Z. Metallkde. 55, 190 (1964)
11. N.H. Krikorian, T.C. Wallace, M.C. Krupta, C.L. Radosevich J. Nucl. Mat. 21, 236 (1967)
12. L. Brewer Acta Met. 15, 553 (1967)
13. H. Holleck J. Nucl. Mat. 28, 339 (1968)
14. P.R. Wengert USAEC Report UCRL-18727 (1969)
15. H. Holleck, H. Kleykamp J. Nucl. Mat. 35, 158 (1970)
16. N.H. Krikorian J. Less-Common Metals 23, 271 (1971)
17. H. Holleck Conference on Rare Earth and Actinides, Durham (1971)
18. H. Holleck Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 1011 (1969)
19. H. Holleck 3rd International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Oslo (1969)
20. E.D. Eastman, L. Brewer, L.A. Bromley, P.W. Gilles, N.L. Lofgren J. Amer. Ceram. Soc. 34, 128 (1951)

33. J.A. Hedvall "Einführung in die Festkörperchemie", p. 248, Verlag F. Vieweg, Braunschweig (1952)
34. S. Cassirer-Bánó,
J.A. Hedvall Z.Metallkde. 31, 12 (1939)
35. G. Grube in: M. Hansen (Hrsg.), "Metallkunde der Nichteisenmetalle", Teil 1, p. 56f, Fiat Rev. Bd. 32, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden (1948)
36. G. Grube, K. Ratsch Z.Elektrochem. 45, 838 (1939)
37. G. Grube, M. Flad Z.Elektrochem. 48, 377 (1942)
38. K. Grassmann,
E.J. Kohlmeyer Z.Anorg.Allg.Chem. 222, 257 (1935)
39. G. Grube, O. Kubaschewski,
K. Zwiauer Z.Elektrochem. 45, 885 (1939)
40. O. Kubaschewski Z.Elektrochem. 46, 284 (1940)
41. G. Grube, O. Kubaschewski,
K. Zwiauer Z.Elektrochem. 45, 881 (1939)
42. W. Klemm, W. Bronger Diplomarbeit W. Bronger, Universität Münster (1959)
43. W. Klemm, W. Bronger Dissertation W. Bronger, Universität Münster (1961)
44. W. Bronger, W. Klemm Z.Anorg.All.Chem. 319, 58 (1962)

45. W. Klemm in: (Veröffentlichung der) Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 150, p. 56f, Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen (1965)
46. W. Klemm, K. Ritapal Dissertation K. Ritapal, Universität Münster (1965)
47. W. Klemm, H. Schulz Diplomarbeit H. Schulz, Universität Münster (1962)
48. W. Klemm, H. Schulz Dissertation H. Schulz, Universität Münster (1966)
49. W. Bronger J. Less-Common Metals 12, 63 (1967)
50. H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 299 (1968)
51. W. Bronger, H. Lueken Diplomarbeit H. Lueken, Universität Münster (1969)
52. B. Erdmann Diplomarbeit B. Erdmann, Universität Karlsruhe (1969)
53. C. Keller "The Chemistry of the Trans-uranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim (1969)
54. B. Erdmann, C. Keller Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 675 (1971)
55. B. Erdmann, C. Keller J. Solid State Chem. 7, 40 (1973)

56. U. Berndt, B. Erdmann,
C. Keller
Platinum Metals Rev. 18, 29
(1974)
57. C. Keller, B. Erdmann
J.Inorg.Nucl.Chem., Supplement
1976, Seite 65
58. I. Barin, O. Knacke
"Thermochemical properties of
inorganic substances" Springer-
Verlag Berlin, Heidelberg,
New York, Verlag Stahleisen mbH.,
Düsseldorf (1973)
59. N. Schmidt
Dissertation N. Schmidt, Uni-
versität Karlsruhe (1974)
siehe auch Kernforschungszen-
trum Karlsruhe, Bericht KFK 1987
(1974)
60. C. Keller, B. Erdmann
Vortrag, Int.Transplutonium
Element Symp., 3rd, Argonne/Ill.,
22. Oktober 1971
61. U. Berndt, B. Erdmann,
C. Keller
Angew.Chem. 84, 537 (1972)
62. J.C. Spirlet, W. Müller
Angew.Chem. 83, 932 (1971)
63. W. Müller
Vortrag, Int.Transplutonium
Element Symp., 3rd, Argonne/Ill.,
22. Oktober 1971
64. W. Müller, J. Reul,
J.C. Spirlet
Atomwirtschaft 17, 415 (1972)
65. M. Mangelmann
Dissertation M. Mangelmann, Uni-
versität Karlsruhe (1975) siehe
auch Kernforschungszentrum
Karlsruhe, Bericht KFK 2107 (1975)

66. M. Mangelmann, C. Keller J.Inorg.Nucl.Chem. 39, 305
(1977)
67. S. Nitoff J.Chem.Phys. 36, 1383 (1962)
68. H. Schmalzried J.Chem.Phys. 33, 940 (1960)
69. H. Schmalzried Z.Phys.Chem.H.F. 38, 87
(1963)
70. Gr. Bauer Ann.Physik 30, 433 (1937)
71. R. Mansfield Proc.Phys.Soc. 62, 476
(1949)
72. T. Katz Thesis, Univers. Paris 1949
73. W. Nernst Z.Elektrochem.Angew.Physik.
Chem. 6, 41 (1899)
74. W. Nernst, E. Wild Z.Elektrochem.Angew.Physik.
Chem. 7, 373 (1900)
75. C. Wagner Naturwissenschaften 31, 265
(1943)
76. W. Nodschka, H. Walch Z.Elektrochem. 63, 269 (1959)
77. G.H. Jonker Angew.Chem. 76, 175 (1964)
78. H.J. Engell Z.Elektrochem. 60, 905 (1956)
79. C.A. Hogarth, J.P. Andrews Philos.Mag.J.Sc. 11, 272
(1949)
80. H.H. v. Rambach, H. Dünwald,
C. Wagner Z.Phys.Chem. 22, 226 (1933)

81. K. Hauffe, H. Grunewald,
R. Tränckler-Greese Z.Elektrochem. 56, 937 (1952)
82. H. Schmalzried Z.Elektrochem. 66, 572 (1962)
83. F. Hund Z.Phys.Chem. 274, 105 (1953)
84. K. Kiukkola, C. Wagner J.Elektrochem.Soc. 104, 376
(1957)
85. E. Kauer, O.E. Klinger,
A. Rabenau Z.Elektrochem. 63, 927 (1959)
86. J.M. Dixon, L.D. LaGrange,
C.F. Miller, J.T. Porter J.Elektrochem.Soc. 110, 276
(1963)
87. P. Kofstad, D.J. Ruzika J.Elektrochem.Soc. 110, 181
(1963)
88. F. Hund Z.Anorg.Chem. 274, 105 (1963)
89. S.F. Palguyev,
Z.S. Volchenkova Tans. (Trudy) Inst. Elektrochem.
Nr.: 1 S.104 Übersetz. aus d.
Russischen v. Consultants
Bureau New York 1961
90. P. Kofstad J.Elektrochem.Soc. 109, 776
(1962)
91. H. Siemonsen Z.Elektrochem. 45, 637 (1937)
92. H.H. Möbius Z.Chem. 4, 81 (1964)
93. A. Dietzel, H. Tober Ber.dtsch.keram.Ges. 30, 47 u.
71 (1953)

94. A. Rabenau Z.anorg.allg.Chem. 288, 221
(1956)
95. P. Duwez, F. Odell,
F.H. Brown, Jr. J.Amer.Ceram.Soc. 35, 107
(1952)
96. J. Lefèvre, R. Collongues,
M. Perez Y Jorba C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 249,
2329 (1959)
97. R. Collongues, J. Lefèvre,
M. Perez Y Jorba Bull.Soc.Chim. France 1961, p. 70
98. B.C.H. Steele,
C.B. Alcock Trans.Met.Soc. AIME 233, 1359
(1965)
99. J.W. Wimmer, L.R. Bidwell,
N.M. Tallan J.Amer.Ceram.Soc. 50, 198 (1967)
100. H.H. Möbius Z.Chem. 2, 100 (1962)
101. Proc. 17th Conference IUPAC,
pp. 82-85, Stockholm (1953)
102. P. van Rysselberghe Electrochim.Acta 9, 1343 (1964)
103. P. van Rysselberghe,
R. Defay, N. Ibl,
E. Lange, E. Levart,
G. Milazzo, G. Valensi (CITCE Commission on Electro-
chemical Nomenclature and Defi-
nitions): Electrochim.Acta 12,
748 (1967)
104. C. Wagner Z.Phys.Chem.(B) 21, 42 (1933)
105. H. Sundermann,
H. Wagner Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Bericht KFK 819 (1968)
106. W.D. Kingery, J. Pappes,
M.E. Doty, D.C. Hill J.Amer.Ceram.Soc. 42, 393
(1959)

107. G. Müller, G. Gnauck "Reinste Gase", Verlag VEB, Berlin (1965)
108. F. Bukau Kernforschungszentrum Karlsruhe, Bericht KFK 927 (1968)
109. P.A.F. White, S.E. Smith "Inert Atmospheres", Butterworths, London (1962)
110. C.E. Johnson, M.S. Foster, M.L. Kyle Nucl.Appl. 3, 563 (1967)
111. A. Klemenc "Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen", Springer-Verlag, Wien (1948, 2.A.)
112. M. Baudler in: G. Brauer (Hrsg.) "Präparative Anorganische Chemie", Bd. 1, p.112f, Verlag F. Enke, Stuttgart (1960, 2.A.)
113. P.T. Joseph Chem. and Ind. 58, 363 (1970)
114. H. Tramm Z.Phys.Chem. 105, 398 (1923)
115. E.R. Harrison J.Sient.Instr. 29, 295 (1952)
116. H. Lux Z.Anorg.Allg.Chem. 226, 19 (1935)
117. E.R. Harrison J.Sient.Instr. 30, 38 (1953)
118. H. Grubitsch "Anorganisch-präparative Chemie", p. 190, Springer-Verlag, Wien (1950)

119. C.K. Hersh "Molecular Sieves", Reinhold Publishing Corporation, New York (1961)
120. O. Grubner, P. Jiru, M. Rálek "Molekularsiebe", Verlag VEB, Berlin (1968)
121. H.U. Karawat, A. Kruis in: W. Foerst (Hrsg.), "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Bd. 18, p. 527f, Verlag Urban und Schwarzenberg, München (1967, 3.A.)
122. K.O. Bosse, F. Kohlmeyer Gaswärme 14, 156 (1965)
123. G. Ströhl Glas-Instrum.-Techn. 5, 341 (1961)
124. F. Meyer, G. Ronge Angew.Chem. 52, 637 (1939)
125. H. Schütze Angew.Chem. 70, 697 (1958)
126. A. Pagel, E.D. Frank J.Amer.Chem.Soc. 63, 1468 (1941)
127. H. Lux, G. Illmann Chem.Ber. 91, 2143 (1958)
128. I. Meites, T. Meites Analytic.Chem. 20, 984 (1948)
129. J. Sagoschen Angew.Chem. 72, 132 (1960)
130. O. Hönigschmid, K. Wintersberger Z.Anorg.Allg.Chem. 219, 167 (1934)
131. H. Lux "Anorganisch-chemische Experimentierkunst", p. 359, Verlag J.A. Barth, Leipzig (1970, 3.A.)

132. Fa. BASF AG "BASF Katalysator R3-11"-
Technisches Merkblatt
133. B. Erdmann G-I-T Fachzeitschrift f.d.
Laboratorium 16, 1283 (1972)
134. M. Hansen, K.Anderko "Constitution of Binary Alloys",
p. 876, McGraw-Hill, New York
(1958)
135. G. Kemmler Diplomarbeit G. Kemmler, Uni-
versität Karlsruhe (1973)
136. G. Kemmler Dissertation G. Kemmler, Uni-
versität Karlsruhe (1977)
137. H. Schmalzried Thermodynamics, Proceedings
Series, Vol I, 97, IAEA, Vienna
1966
138. A.A. Vecher, D.V. Vecher Russ.J.Phys.Chem. 41, 685
(1967)
139. D. Yuan, F.A. Kröger J.Electrochem.Soc. 116, 594
(1969)
140. T.H. Etsell,
S.N. Flengas J.Electrochem.Soc. 119, 1 (1972)
141. A.V. Ramana Rao,
V.B. Tare Scripta METALLURGICA 6, 141
(1972)
142. R. Steiner Z.Chemie-Ing.-Techn. 44, 152
(1972)
143. Y.D. Tret'yakov Inorg.Mater. 2, 432 (1966)

144. J.W. Patterson,
E.C. Bogren, R.A. Rapp
J.Electrochem.Soc. 114, 752
(1967)
145. D.A. Shores, R.A. Rapp
J.Electrochem.Soc. 118, 1107
(1971)
146. J. Gvildys
Programm B 106 zur Berech-
nung von Gitterkonstanten
nach der Methode der klein-
sten Fehlerquadrate, Argonne
Nat.Lab. 4-29 (1964) (geän-
dert von H. Haug, Kernfor-
schungszentrum Karlsruhe
(1969))
147. T.L. Markin, R.J. Bones
AERE-R-4042 (1962)
148. H. Rickert
Angew.Chem. 90, 38 (1978)
149. V.F. Terekhova,
E.M. Savitskii
"Yttrium-Properties, Phase
Diagrams, Industrial
Applications", Israel Pro-
gram for Scientific Trans-
lations, Jerusalem (1970)
150. O.L. Loebich, Jr.,
E. Raub
J.Less-Common Metals 30,
47 (1973)
151. A.E. Dwight, J.W. Downey,
R.A. Conner
Acta Cryst. 14, 75 (1961)
152. M. Norman, I.R. Harris
J.Less-Common Metals 18, 333
(1969)
153. C.E. Holcombe, Jr.
J.Less-Common Metals 44, 331
(1976)
154. W.J. Hamer
J.Electroanal.Chem. 10, 140
(1965)

8. SYMBOLLE UND NATURKONSTANTEN

E	Elektromotorische Kraft (EMK)
E^*	Klemmenspannung
e^-	Überschußelektron
$ e \cdot$	Defektelektron
$[e^-]$	Überschußelektronenkonzentration
$[e \cdot]$	Defektelektronenkonzentration
F	Faradaykonstante
ΔG	molare freie Enthalpie
$\Delta G_{f,A}^\circ$	molare freie Standardbildungsenthalpie der Verbindung A (bezogen auf 1 Mol A)
$\Delta G_{r,B}^\circ$	molare freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion B
$\Delta G_{s,Me \rightarrow EMe_x}^\circ$	molare freie Standardlösungsenthalpie der Auflösung von Me in EMe_x (bezogen auf 1 Mol Me)
$\Delta H_{f,A}^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie der Verbindung A (bezogen auf 1 Mol A)
$\Delta H_{r,B}^\circ$	molare Standardreaktionsenthalpie der Reaktion B
$\Delta H_{s,Me \rightarrow EMe_x}^\circ$	molare Standardlösungsenthalpie der Auflösung von Me in EMe_x (bezogen auf 1 Mol Me)
K_p, K_p'	Gleichgewichtskonstanten
k_+, k_-	Geschwindigkeitskonstanten
O^{--}	Sauerstoffion im Fluoritgitter
$ O \cdot\cdot$	Sauerstoffleerstelle im Fluoritgitter
$[O^{--}]$	Sauerstoffionenkonzentration
$[O \cdot\cdot]$	Sauerstoffleerstellenkonzentration
p_C	Partialdruck der Komponente C

$(p_C)_g$	Gleichgewichtspartialdruck der Komponente C
q	Radienquotient ($q = \frac{r_K}{r_A}$)
R	Universelle Gaskonstante
R_{el}	Elektronenwiderstand
R_{ion}	Ionenwiderstand
r	Ionenradius
r_A	Anionenradius
r_K	Kationenradius
$\Delta S_{f,A}^{\circ}$	molare Standardbildungsentropie der Verbindung A (bezogen auf 1 Mol A)
$\Delta S_{r,B}^{\circ}$	molare Standardreaktionsentropie der Reaktion B
$\Delta S_{s,Me \rightarrow EMe_x}^{\circ}$	molare Standardlösungsentropie der Auflösung von Me in EMe_x (bezogen auf 1 Mol Me)
T	absolute Temperatur
T_m	absolute Meßtemperatur
T_r	absolute Reaktionstemperatur
t_{ion}	Ionenüberföhrungszahl
\bar{t}_{ion}	mittlere Ionenüberföhrungszahl
x	chemische Zusammensetzung hinsichtlich des Me-Gehalts in Legierungen EMe_x
y	chemische Zusammensetzung hinsichtlich des Me-Gehalts in Oxiden Me_yO
z	Anzahl der Mole Elektronen
α_+, α_-	Konstanten
μ_{O_2}	Chemisches Potential von Sauerstoff
σ_{el}	elektronische Leitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Leitfähigkeit
σ_+	Teilleitfähigkeit für Defektelektronen
σ_-	Teilleitfähigkeit für Überschubelektronen