

KfK 3655
Februar 1984

Elektrochemische Untersuchungen an Cäsiumoxid und Alkalimetallhydroxiden im Rahmen eines Hybridverfahrens zur Wasserstoffherzeugung

K.-H. Haas
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik
Projekt Schneller Brüter

KfK 3655

Elektrochemische Untersuchungen an Cäsiumoxid
und Alkalimetallhydroxiden im Rahmen eines
Hybridverfahrens zur Wasserstoffherzeugung

K.-H. Haas

Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Chemie der Universität Karlsruhe

Die Untersuchungen wurden im Institut für
Physikalische Chemie und Elektrochemie
(Professor U. Schindewolf) durchgeführt.

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

" Elektrochemische Untersuchungen an Cäsiumoxid und Alkalimetallhydroxiden im Rahmen eines Hybridverfahrens zur Wasserstoffherzeugung "

Im Zusammenhang mit einem dreistufigen Prozess zur Wasserstoffherzeugung wurden elektrochemische Untersuchungen zur Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid und Cäsiumhydroxid durchgeführt. Die gemessene Zersetzungsspannung (0,87 V) sowie die spezifische elektrische Leitfähigkeit ($0,3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der Cäsiumoxidschmelzen ($T=720 \text{ K}$) belegen, daß die elektrische Gesamtenergiebilanz des vorgeschlagenen dreistufigen Prozesses günstiger ist als für die direkte Wasserelektrolyse. Vor allem wegen der ungeheuren Korrosionsprobleme der Cäsiumoxidschmelzen kann dieser Prozess jedoch technisch nicht durchgeführt werden. Auch die Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumhydroxid mit einer Zersetzungsspannung von 2 - 2,3 V ($T=620 - 770 \text{ K}$) kann nicht mit der direkten Wasserelektrolyse konkurrieren. Bei den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an festem und flüssigem Natrium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid wurde bei Rubidium- und Cäsiumhydroxid im festen Zustand ein Protonenleitungsmechanismus entdeckt, der im Zusammenhang mit einer kristallografischen Phasenumwandlung der festen Alkalihydroxide, die zu den sogenannten " Rotatorphasen " führt, erklärt werden kann und der für Cäsiumhydroxid im festen Zustand durch ^1H -NMR-Untersuchungen bestätigt wurde.

" Electrochemical Investigations on Cesium Oxide and Alkalimetal Hydroxides concerning an Hybrid Process for Hydrogen Production "

- Abstract -

Electrochemical measurements were made to characterize the molten salt electrolysis of cesium oxide and cesium hydroxide in connection with a three-step-cycle for hydrogen production. The measured decomposition potential (0,87 V) and the specific electrical conductivity ($0,3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) of cesium oxide melts ($T=720 \text{ K}$) are leading to the conclusion that the overall electric efficiency of the proposed hydrogen production cycle is favourable compared to that of the direct electrolysis of water. However, especially because of the great corrosion problems of cesium oxide melts this three-step-cycle is not suitable for technical purposes. The molten salt electrolysis of cesium hydroxide with a measured decomposition potential of 2 - 2,3 V ($T=620 - 770 \text{ K}$) is also incommensurate to the conventional electrolysis of water. Measurements of the specific electrical conductivity of solid and liquid sodium-, rubidium- and cesium hydroxide lead us to the detection of a proton conduction process for rubidium- and cesium hydroxide. This proton conduction process can be explained regarding the cristallographic phase transition of the solid alkali hydroxides, which yields the so-called " rotator-phases " and is confirmed for solid cesium hydroxide by $^1\text{H-NMR}$ measurements.

INHALTSVERZEICHNIS

ZIELSETZUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

I. EINLEITUNG

I.1 Die Wasserstoffwirtschaft 1

I.2 Thermodynamische Abschätzungen zur
Wasserzersetzung 6

II. DER CÄSIUM-CÄSIUMOXID-PROZESS ZUR WASSER-
STOFFERZEUGUNG 12

III. DAS SYSTEM CÄSIUM-SAUERSTOFF 19

IV. UNTERSUCHUNGEN ZUR SCHMELZFLUSSELEKTROLYSE
VON CÄSIUMOXID

IV.1 Werkstoffe und Korrosion 24

IV.2 Charakterisierung der verwendeten Proben 26

IV.3 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
von Cäsiumoxid-Schmelzen

IV.3.1 Messanordnung 30

IV.3.2 Messergebnisse und Diskussion 33

IV.4 Messung der Zersetzungsspannung von
Cäsiumoxid-Schmelzen

IV.4.1 Messprinzip 37

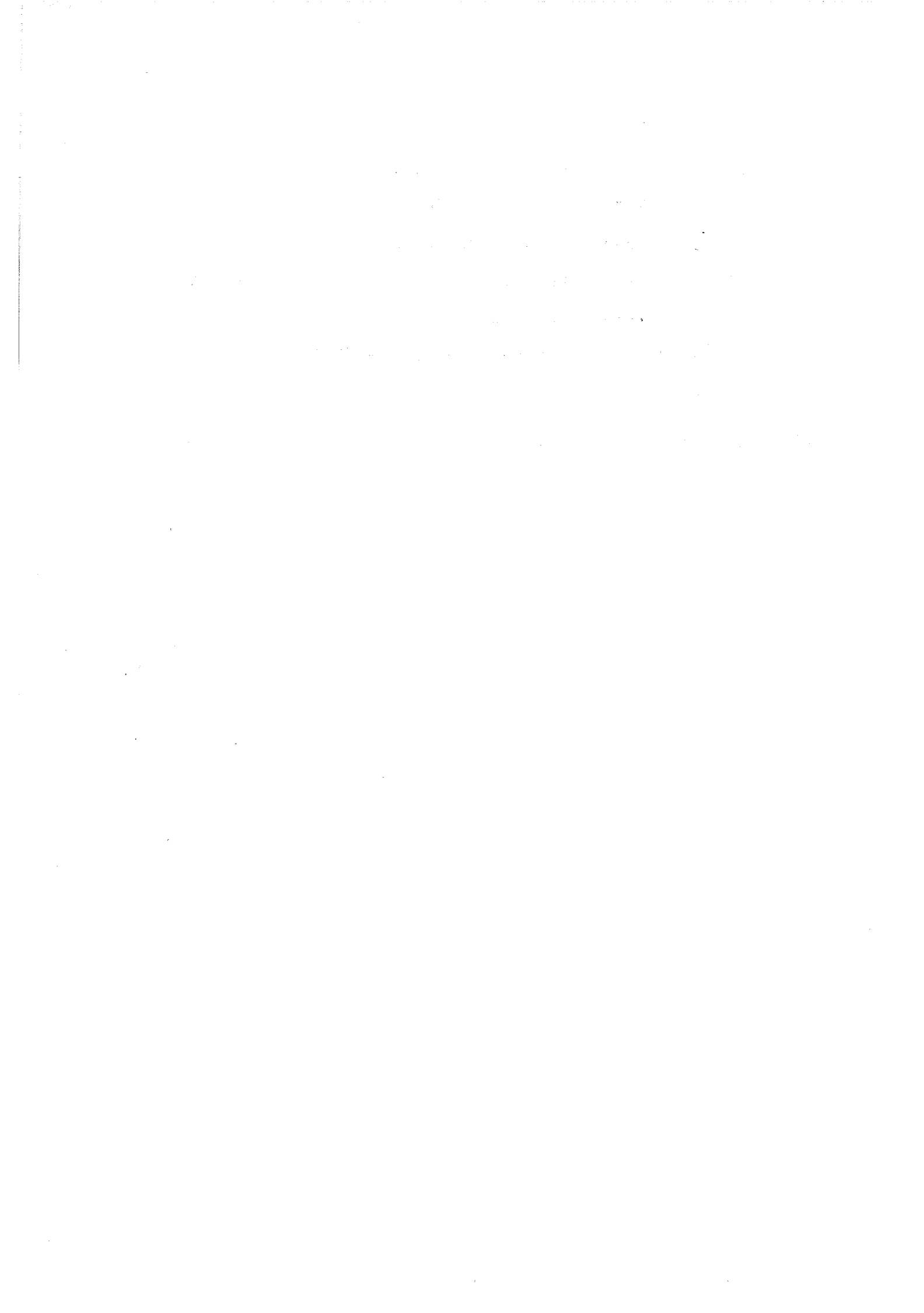
IV.4.2 Messungen mit der Zwei-Elektroden-
Anordnung

IV.4.2.1 Experimenteller Aufbau 39

IV.4.2.2 Ergebnisse und Diskussion 41

IV.4.3 Messungen mit der Drei-Elektroden- Anordnung	
IV.4.3.1 Experimenteller Aufbau	46
IV.4.3.2 Messergebnisse und Diskussion	47
IV.5 Abschließende Beurteilung über die Durchführ- barkeit der Schmelzflußelektrolyse von Cäsium- oxid	49
V. ZERSETZUNGSSPANNUNGSMESSUNGEN AN CÄSIUMHYDROXID- SCHMELZEN	
V.1 Die Rolle von Cäsiumhydroxid im Cäsium-Hybrid- Prozess zur Wasserstoffherzeugung	51
V.2 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Zer- setzungsspannung von Cäsiumhydroxid-Schmelzen	52
V.3 Ergebnisse und Diskussion	
V.3.1 Wasserfreie Cäsiumhydroxid-Schmelzen	53
V.3.2 Wasserhaltige Cäsiumhydroxid-Schmelzen	59
V.3.3 Diskussion	61
VI. MESSUNGEN DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT AN FESTEN UND FLÜSSIGEN ALKALIMETALLHYDROXIDEN	
VI.1 Versuchsvorbereitung und experimenteller Aufbau	62
VI.2 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	
VI.2.1 Die Gleichstromleitfähigkeit von Cäsiumhydroxid	66
VI.2.2 Elektrische Gesamtleitfähigkeit von festem und flüssigem Natrium-, Rubidi- um- und Cäsiumhydroxid	67

VI.3 Die elektrische Leitfähigkeit fester Alkalihydroxide und ihr Zusammenhang mit verschiedenen Phasenumwandlungen	74
VI.4 Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkalimetallhydroxide	83
VI.5 ^1H -NMR-Untersuchungen an festem Cäsium- hydroxid	90
VII. LITERATURVERZEICHNIS	97



ZIELSETZUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grundlagenuntersuchungen für einen vom Kernforschungszentrum Karlsruhe vorgeschlagenen mehrstufigen Kreisprozess zur Darstellung von Wasserstoff durchgeführt, der wegen seiner Umweltverträglichkeit und seinem hohen Energieinhalt der ideale Energieträger der Zukunft ist.

Das Grundkonzept ist die Zerlegung von Wasser durch metallisches Cäsium. Im ersten Schritt kann diese Teilreaktion ($\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CsOH} + 1/2 \text{H}_2$) in geeigneter elektrochemischer Anordnung mit einem Gewinn an elektrischer Energie ablaufen (Normalpotential $\text{Cs}/\text{Cs}^+(298 \text{ K}) = -2,92 \text{ V}$).

Das gebildete Cäsiumhydroxid wird im zweiten Schritt mittels thermischer Energie vom Wasser abgetrennt und in Cäsiumoxid überführt ($2 \text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$).

Im dritten Schritt, der den Kreislauf schließt, wird das Cäsiumoxid durch Schmelzflußelektrolyse in die Komponenten gespalten ($\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cs} + 1/2 \text{O}_2$).

Die spärlich vorhandenen thermodynamischen Daten der Cäsium/Sauerstoff-Verbindungen lassen erwarten, daß bei entsprechender Einspeisung von thermischer Energie im zweiten Teilschritt insgesamt weniger elektrische Energie verbraucht wird als bei der direkten elektrolytischen Wasserzersetzung, zumal bei den hohen Temperaturen der Schmelzflußelektrolyse auch die Überspannungsverluste erheblich geringer sind.

Eine Beurteilung der praktischen Durchführbarkeit der Cäsiumoxid-Schmelzflußelektrolyse vom elektrochemischen Standpunkt aus kann aufgrund der Messung der Zersetzungsspannung und der elektrischen Leitfähigkeit der Cäsiumoxid-Schmelzen erfolgen.

Da sich das (sehr schwer herstellbare) reine Cäsiumoxid (Cs_2O) bei höheren Temperaturen in relativ kurzer Zeit in eine Mischung von verschiedenen Oxiden (Cs_2O , Cs_2O_2 , CsO_2) und Cäsium-Metall umwandelt, war es nicht möglich, die

Untersuchungen mit der reinen Substanz durchzuführen. Dies wäre auch gar nicht erstrebenswert gewesen, da unter technischen Bedingungen die reine Substanz niemals zur Verfügung stehen würde.

Die gefundene Zersetzungsspannung (0,87 V) sowie die elektrische Leitfähigkeit ($0,3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der Schmelzen ($T=720 \text{ K}$) bestätigen tatsächlich, daß die Gesamtbilanz an elektrischer Energie geringer ist als die der direkten Wasserelektrolyse. Erwartungsgemäß zeigen die Stromspannungskurven mehrere Strompeaks, die durch die elektrochemische Reduktion der verschiedenen Spezies der Schmelzen bedingt sind. Die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit ($74 \pm 20 \text{ kJ/Mol}$) ist sehr hoch (normale geschmolzene Salze: $10\text{-}20 \text{ kJ/Mol}$), sie deutet auf stark temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Cäsiumoxiden hin, die teilweise kovalent gebunden sind und daher nicht alle zur Leitfähigkeit beitragen.

Da das bei der Elektrolyse gebildete metallische Cäsium nicht verdampft, sondern sich in der Schmelze löst, führt die sich dadurch langsam aufbauende metallische Leitfähigkeit und die Reaktion des gelösten Cäsium-Metalls mit dem an der Anode gebildeten Sauerstoff zu erheblichen Stromverlusten.

Aus diesem Grunde, aber vor allem wegen der ungeheueren Korrosivität der Cäsiumoxid-Schmelzen gegenüber Metallen, Keramiken u.ä., also gegenüber den Elektroden und Gefäßmaterialien, kann der vorgeschlagene Weg der Wasserzerersetzung über den Cäsium/Cäsiumoxid-Kreislauf technisch nicht durchgeführt werden.

Alternativ ließe sich nach dem ersten angegebenen Verfahrensschritt ($\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CsOH} + 1/2 \text{H}_2$) als zweiter, kreis-schließender Schritt die direkte Schmelzelektrolyse von Cäsiumhydroxid anschließen ($2 \text{CsOH} \rightarrow 2 \text{Cs} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$).

Die Zersetzungsspannung von 2-2,3 V bei 620-770 K macht jedoch diese Reaktion von vornherein unökonomisch.

Da das entstehende Wasser in der Schmelze nur einen kleinen Dampfdruck hat, reichert es sich dort an, so daß schließlich als einzige elektrochemische Reaktion die Wasserzersetzung beobachtet wird .

Die Zersetzungsspannung von 1,5 V ist aber noch immer größer als die von reinem Wasser; die Schmelzflußelektrolyse von wasserhaltigem Cäsiumhydroxid bringt daher auch keinen Vorteil.

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von "wasserfreiem" Cäsiumhydroxid wurde eine interessante Beobachtung gemacht, die zu weiteren, mit dem eigentlichen Thema nicht mehr verbundenen Untersuchungen an den festen und flüssigen Alkalihydroxiden Natrium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid geführt hat.

Festes Cäsium- wie auch festes Rubidiumhydroxid haben schon bei niedrigen Temperaturen eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit einer relativ kleinen Aktivierungsenergie. Sie zeigen bei einer charakteristischen Temperatur einen deutlichen Sprung beider Größen, wie sie für andere Salze im festen Zustand i.a. nicht beobachtet werden. Die charakteristische Temperatur ist identisch mit den bekannten kristallografischen Umwandlungstemperaturen von der jeweiligen Tieftemperatur- α -Phase in die kubische β -Phase. Die β -Phase wird als Rotatorphase bezeichnet, in der die OH^- -Ionen frei rotieren können, während in der α -Phase nur aktivierte Rotation möglich ist.

Die hohe elektrische Leitfähigkeit dieser festen Hydroxide kann damit ebenso wie die des Kaliumhydroxids auf eine Stromleitung durch Protonen zurückgeführt werden, die durch die rotierenden OH^- -Ionen von Gitterplatz zu Gitterplatz weitergereicht werden, ohne daß wie bei anderen Ionenkristallen Frenkel- oder Schottky-Defekte geschaffen werden müssen.

Die an festem Cäsiumhydroxid durchgeführten ^1H -NMR-Untersuchungen bestätigen die relativ hohe Beweglichkeit der Protonen sowie die eingeschränkte (aktivierte) Rotation der OH^- -Ionen in der α -Phase von Cäsiumhydroxid.

Eine weitere Anomalie noch weit unterhalb der Schmelztemperatur der reinen Hydroxide, nämlich der steile Anstieg der Leitfähigkeit auf Werte von typischen Salzschnmelzen, wird auf die unvermeidlichen Wasser- und Carbonat-Verunreinigungen zurückgeführt; diese bewirken bei der eutektischen Temperatur der entsprechenden Alkalihydroxid/Alkalicarbonat-Mischungen ein partielles Aufschmelzen des Kristallgitters und ergeben damit in Teilbereichen eine hohe Leitfähigkeit.

An festem Natriumhydroxid, das seine kubische Hochtemperaturphase ($\gamma\text{-NaOH}$) erst 20° vor dem Erreichen des Schmelzpunktes ausbildet, sowie an festem Lithiumhydroxid, bei dem keine Rotatorphase bekannt ist, beobachtet man ein anderes Leitfähigkeitsverhalten, dessen Aufklärung weiterer Untersuchungen bedarf.

Die Aktivierungsenergien der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit aller geschmolzenen Alkalihydroxide zeigen keine Besonderheiten im Vergleich mit anderen geschmolzenen Salzen, z.B. Alkalinitraten.

Bei den spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bzw. Äquivalentleitfähigkeiten der Alkalihydroxidschnmelzen kann kein eindeutiger Trend mit zunehmender Kationengröße beobachtet werden.

I. EINLEITUNG

I.1 Die Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff war seit seiner Entdeckung durch Lavoisier und Cavendish Mitte des 18. Jahrhunderts an vielen entscheidenden Schritten moderner Technologie und Entwicklung beteiligt.

Zu Beginn der industriellen Revolution war er wichtiger Bestandteil des Stadtgases. Als die Ammoniaksynthese von Haber und Bosch großtechnische Reife erlangte, war Wasserstoff damit ein Wegbereiter moderner Düngemittelproduktion. In der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts erwies sich der Wasserstoff als Grundstoff für eine rapide Entwicklung der chemischen Industrie und speziell der Petrochemie.

Nachdem heute die abschätzbare Erschöpfung fossiler Brennstoffe ins Bewußtsein vieler Energiepolitiker gerückt ist, wird einer Wasserstoffwirtschaft mit Wasserstoff als Brennstoff von optimistischen Energiewissenschaftlern die entscheidende Rolle für eine zukünftige Energiewirtschaft zugewiesen /1,2/.

Wasserstoff ist nicht nur als Brennstoff zur Energieerzeugung von Interesse, sondern auch als Rohstoff für die chemische Industrie und dies zeichnet ihn vor allen anderen verfügbaren Materialien aus.

Als Energieträger und universaler Rohstoff für die chemische Industrie unter Berücksichtigung vermehrt auftauchender ökologischer Randbedingungen müßte ein geeignetes Material allgemein die folgenden vier Bedingungen erfüllen:

- 1.) In Großanlagen herstellbar (Ökonomische Bedingung)
- 2.) Leicht transportier- und speicherbar (Infrastruktur)
- 3.) Vielfältig verwendbar (Energieträger und Rohstoff)
- 4.) Umweltfreundliche Technologien für die Herstellung und Verwendung (Ökologische Bedingung)

Als einzige Substanz, die den wichtigen Punkt 3.) erfüllen könnte, hat sich in den letzten zehn Jahren einzig der Wasserstoff aufgedrängt.

In Abb.1 ist zur Veranschaulichung das Verhältnis von fossiler Brennstoff- und Wasserstoffwirtschaft in einem großen Entwurf verdeutlicht.

Fossile Brennstoffe entstehen durch den Zerfall organischer Materialien, welche durch die Photosynthese gebildet wurden. Ihre Verbrennung liefert die verfügbare Energie primär in Form von Wärme. Die Regeneration aus den Verbrennungsprodukten Kohlendioxid und Wasser durch die Photosynthese nimmt Jahrtausende in Anspruch.

Im Gegensatz dazu liefert eine hypothetische Wasserstoffwirtschaft mit den Primärenergiequellen Kern- bzw. Sonnenenergie Wasserstoff als Brenn- und Rohstoff durch die Wasserzerlegung. Dieser Zyklus, bei dem als "Verbrennungsprodukt" nur Wasser entsteht, kann prinzipiell während einiger Tage durchlaufen werden.

Neben den Problemen des Transports, der Lagerung sowie der Anwendung von Wasserstoff (z.B. in Brennstoffzellen für den Straßenverkehr /3,4/), ist die wirtschaftliche Darstellung von Wasserstoff wohl das Hauptproblem einer Wasserstoffwirtschaft.

Konventionelle Verfahren zur Wasserstoffdarstellung in großem Maßstab, ausgehend jeweils vom Rohstoff Wasser, sind die Wassergasreaktion ($H_2O + C \rightarrow CO + H_2$), die Methanspaltung ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$) sowie die Wasserelektrolyse ($H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$).

Die Wasserelektrolyse ist das älteste und sauberste Verfahren zur Wasserstofferzeugung, das einzige, das ohne konventionelle fossile Brennstoffe auskommt.

Allerdings hat dieses Verfahren einen entscheidenden Nachteil. Aufgrund von Überspannungerscheinungen an den Elektroden ist es sehr energieintensiv. Es wird ein Großteil der elektrischen Energie verschwendet, d.h. sie wird an-

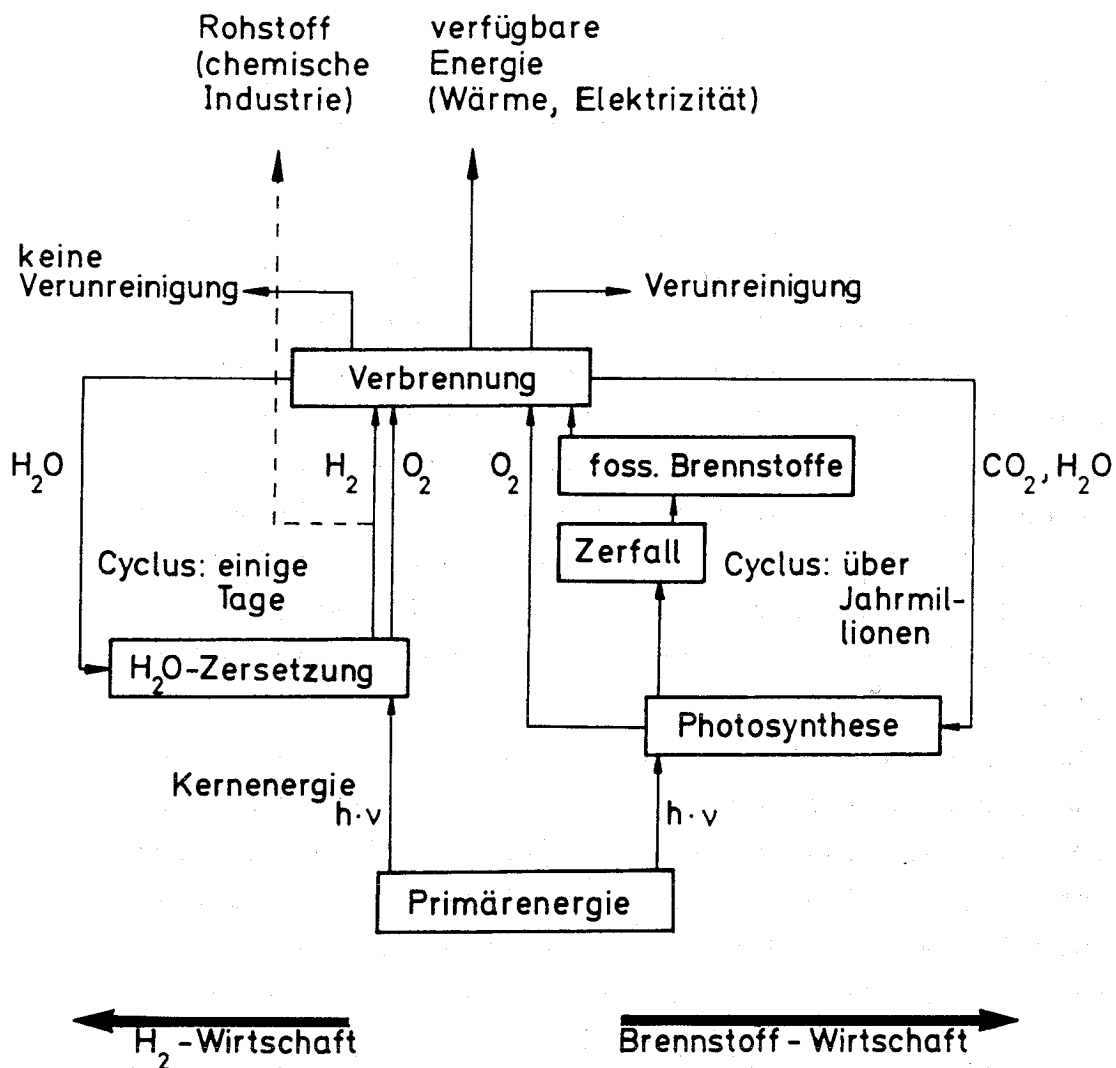


Abbildung 1: Das Verhältnis von fossiler Brennstoff- und Wasserstoffwirtschaft

statt in chemische Energie in nutzlose Wärme umgewandelt.

Verbesserungen sind möglich durch Temperaturerhöhung, da dadurch die kinetischen Hemmungen, d.h. die Überspannungerscheinungen kleiner werden. Damit handelt man sich jedoch den Nachteil höherer Korrosion der Elektroden und Zellen ein und außerdem muß bei höheren Temperaturen in Druckapparaturen gearbeitet werden. Forschungsrichtungen für die Verbesserung der Wasserelektrolyse sind im Moment unter anderem die Entwicklung von Elektrodenkatalysatoren insbesondere für die Sauerstoffentwicklung an der Anode (Verringerung der Überspannung /5/) sowie die Wasserdampfelektrolyse bei 1170-1270 K mit Zirkondioxid-Diaphragmen ("Hot Elly" /6/). Das zur Zeit am meisten angewendete Verfahren zur Wasserstoffdarstellung ist die Methanspaltung ("Steam Reforming" /7/).

Wenn man nun langfristig die fossilen Brennstoffe nicht weiter zur Energieerzeugung benützen, sondern für die organische Synthesechemie reservieren will, so muß für Wasserstoff als Energieträger und Rohstoff ein Darstellungsverfahren gefunden werden, welches mit den Primärenergiequellen Kern- und Sonnenenergie durchführbar ist.

Eine Nutzung der Kernenergie für die Wasserelektrolyse wäre deshalb von Nachteil, weil ihre Umwandlung in elektrische Energie mit relativ großen Verlusten verbunden ist.

Eine optimale direkte Reaktorabwärmenutzung wäre nur dann möglich, wenn sich Wasser bei erträglichen Temperaturen thermisch zersetzen lassen würde.

Da eine merkliche thermische Dissoziation von Wasser erst oberhalb von 3300 K eintritt, scheidet dieser direkte Weg für eine technische Nutzung von vornherein aus. Selbst im gasgekühlten Hochtemperaturreaktor steht nur ein Temperaturniveau zwischen 1200 und 1400 K zur Verfügung /8/.

Es ist prinzipiell jedoch möglich, Wasser nur unter Zuhilfenahme von thermischer Energie zu zerlegen, wenn in Mehrstufenkreisprozessen gearbeitet wird.

Im Endeffekt soll diesen Kreisprozessen nur Wasser und thermische Energie zugeführt werden, wie in Abb. 2 angedeutet.

Diese Kreisprozesse werden auch als thermochemische Kreisprozesse zur Wasserstoffdarstellung bezeichnet.

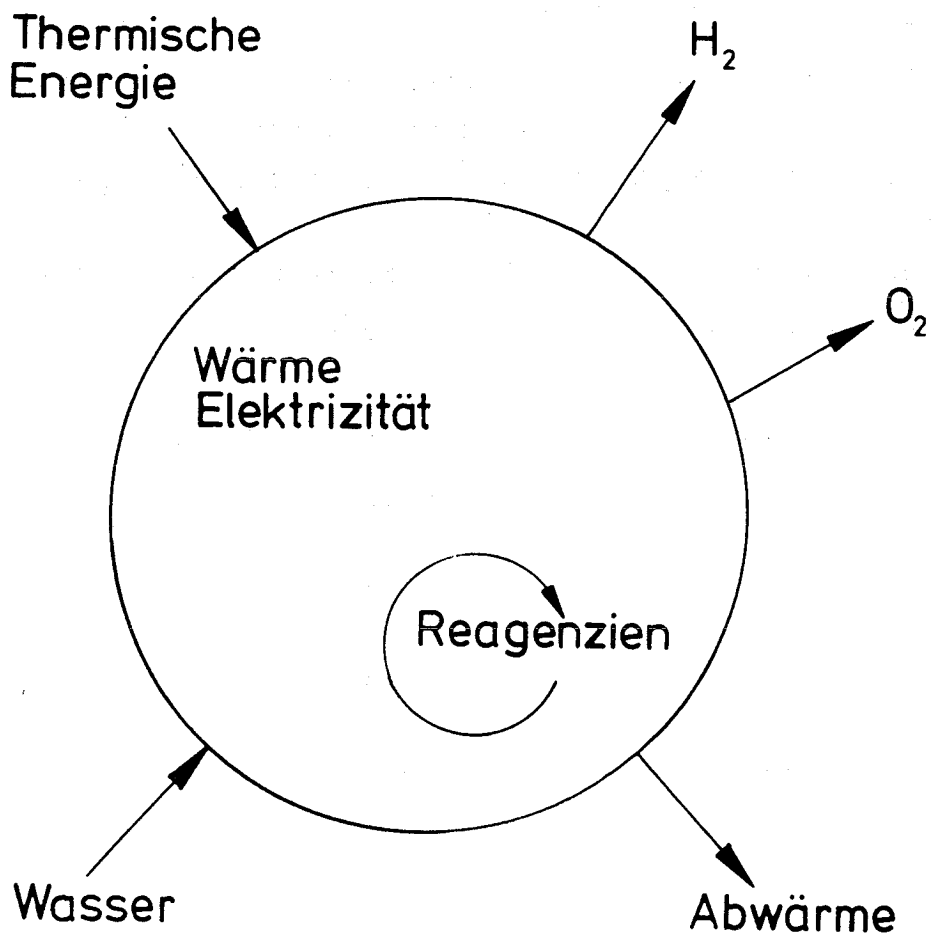
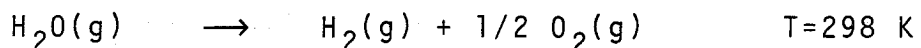


Abbildung 2: Schema eines allgemeinen Kreisprozesses zur Wasserstoffdarstellung

I.2 Thermodynamische Abschätzungen zur Wasserzerersetzung

Für die Wasserzerersetzung gelten die folgenden thermodynamischen Daten /9/:



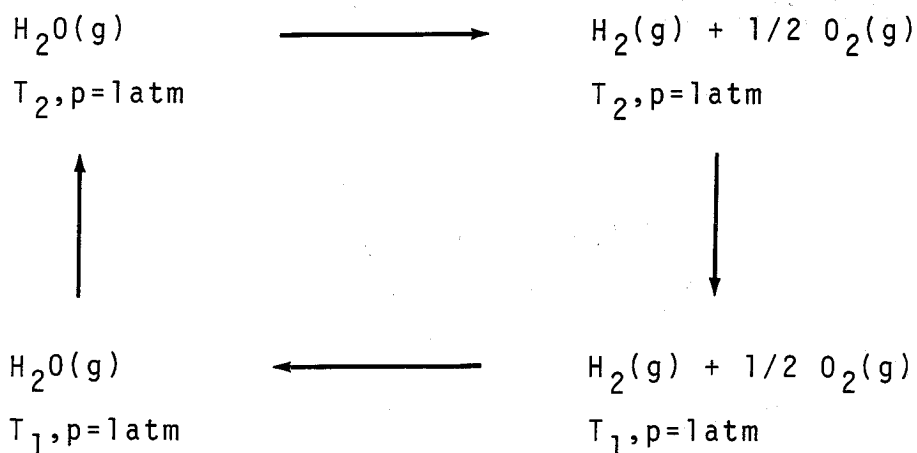
Reaktionsenthalpie $\Delta H^0 = 242 \text{ kJ/Mol H}_2\text{O}$

freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^0 = 228,6 \text{ kJ/Mol}$

Reaktionsentropie $\Delta S^0 = 44,4 \text{ J/MolK}$

Bei den folgenden Überlegungen wird angenommen, daß die molare Wärme der Produkte gleich der molaren Wärme der Edukte ist, d.h. daß ΔS^0 und ΔH^0 nicht temperaturabhängig sind.

Wir betrachten den folgenden Born-Haber-Kreisprozess für die beiden Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$):



Ausgangszustand

Endzustand

Die aufzuwendende Arbeit W für die Wasserzerersetzung bei den Temperaturen T_1 bzw. T_2 , die der freien Standardbildungsenthalpie ΔG^0 entspricht, ist dann:

$$W(T_1) = \Delta G(T_1) = \Delta H - T_1 \cdot \Delta S \quad (I,1)$$

$$W(T_2) = \Delta G(T_2) = \Delta H - T_2 \cdot \Delta S \quad (I,2)$$

Die für die Wasserzersetzung aufzuwendende Arbeit W nimmt mit steigender Temperatur ab, gemäß:

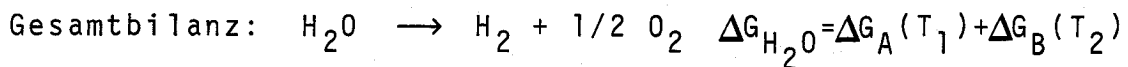
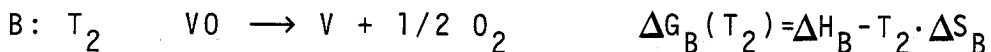
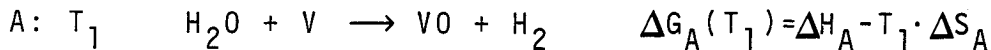
$$(I,2-I,1): W(T_2) = W(T_1) - \Delta S \cdot (T_2 - T_1) \quad (I,3)$$

Da $\Delta S > 0$ ist, folgt, daß wir, um $W(T_2)$ möglichst klein zu machen, T_2 möglichst groß wählen müssen.

Die Temperatur T_2 , bei der für die Wasserzersetzung keine Arbeit mehr aufgewendet werden muß ($\Delta G^0 = 0$), liegt bei 5448 K.

Wenn man mit technisch realisierbaren Temperaturen (z.B. der des Hochtemperaturreaktors von 1200-1400 K) rechnet, so bleibt $\Delta G(T)$ positiv, d.h. die Wasserzersetzung erfordert Arbeit. An den Betrachtungen ändert sich nichts, wenn man die Temperaturabhängigkeit von ΔH und ΔS berücksichtigt.

Der Fall liegt in einem Mehrstufenprozess mit verschiedenen ΔS -Werten jedoch günstiger. Wir betrachten dazu einen zweistufigen Prozess mit dem Hilfsstoff V bei den Temperaturen T_1 und T_2 , dessen Bruttoreaktion die Wasserzersetzung ist und bei dem wiederum ΔC_p beider Teilschritte gleich Null angenommen wird.



V: Hilfsstoff (z.B. Metall)

VO: Zwischenprodukt (z.B. Metalloxid; alternativ könnte auch VH_2 , ein Hydrid, als Zwischenprodukt entstehen)

Für jede Temperatur T_i setzt sich die aufzuwendende Arbeit zur Wasserspaltung $W(T_i)$ aus den freien Standardenthalpien $\Delta G(T_i)$ der Teilreaktionen A und B zusammen.

Mit

$$\Delta G_{H_2O}(T_i) = \Delta G_A(T_i) + \Delta G_B(T_i)$$

und

$$\Delta H_{H_2O} = \Delta H_A + \Delta H_B$$

sowie

$$\Delta S_{H_2O} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

folgt:

$$\Sigma W = \Delta G_{H_2O}(T_1) + (T_1 - T_2) \cdot \Delta S_B \quad (I,4)$$

bzw.

$$\Sigma W = \Delta G_{H_2O}(T_2) + (T_2 - T_1) \cdot \Delta S_A \quad (I,5)$$

Die aufzuwendende Arbeit ΣW wird gleich Null sein, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind, wie man durch Nullsetzen der Glg. (I,4) und (I,5) zeigen kann ($T_2 > T_1$).

$$\Delta S_B = \frac{\Delta G_{H_2O}(T_1)}{(T_2 - T_1)}$$

$$\Delta S_A = \frac{\Delta G_{H_2O}(T_2)}{(T_1 - T_2)}$$

Da $\Delta G_{H_2O}(T_i)$ für $T_i < 5448$ K immer positiv ist, müssen für einen Zweistufenprozess der Wasserzersetzung, für den insgesamt keine Arbeit, sondern nur Wärme gebraucht wird, die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- (1) Der Prozess, der bei der höchsten Temperatur ($T_2 > T_1$) abläuft, muß eine positive Entropieänderung haben, $\Delta S_B > 0$.

(2) Der Prozess, der bei der niedrigsten Temperatur abläuft, muß eine negative Entropieänderung haben, $\Delta S_A < 0$.

Diese Ableitung wurde von Funk /10/ ebenso auf mehrstufige Prozesse angewandt.

Dabei wurden, auch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von ΔS_j und ΔH_j , prinzipiell dieselben Bedingungen abgeleitet.

Obwohl aus thermodynamischen Gründen ein zweistufiger Prozess ohne Eintrag von elektrischer Energie möglich ist, wurde mit den in Frage kommenden Oxiden bzw. Hydriden als Zwischenstoffe (VO bzw. VH_2) kein derartiger Prozess gefunden. Funk hatte bei dieser Suche die Randbedingungen zu erfüllen, daß die maximale Reaktions-temperatur 1400 K nicht übersteigen darf und daß die freien Reaktionsenthalpien der Reaktionen in den beiden Stufen zwischen +40 und -40 kJ/Mol liegen, die zugehörigen Gleichgewichte also ganz auf eine Seite verschoben sind. Diese Beschränkung ist nötig, weil sonst die Gleichgewichtsausbeuten der Reaktionen zu klein werden und hohe Energiebeträge für die Trennung der entstandenen Produkte vor Einsatz in der nächsten Stufe notwendig wären. Abraham und Schreiner /11/ nehmen an, daß die Mindestanzahl der Reaktionsstufen vier betragen muß: Zwei Stufen bei höheren Temperaturen mit Wärmeaufnahme und zwei Stufen bei tiefen Temperaturen mit Wärmeabgabe.

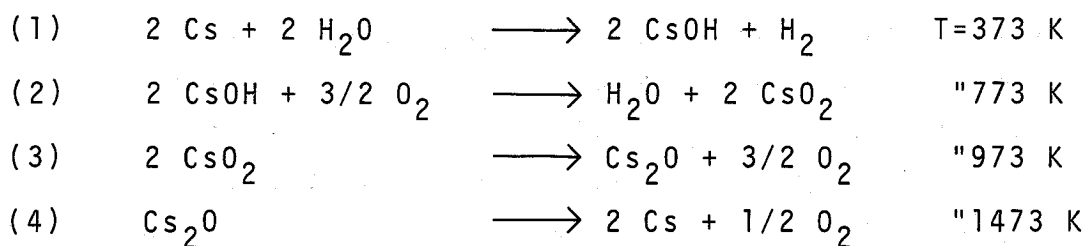
In der Zwischenzeit sind ungefähr 200 Kreisprozesse zur rein thermochemischen Wasserstoffherzeugung vorgeschlagen worden, die zwischen drei und sieben Stufen haben /8/.

Die verschiedenen Kreisprozesse lassen sich grob in vier verschiedene Kreisprozessfamilien einordnen:

- (I) Halogenid-Prozesse
- (II) Prozesse, die auf der umgekehrten Deacon-Reaktion beruhen ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HCl} + 1/2 \text{O}_2$)
- (III) Kreisprozesse der Schwefel-Familie
- (IV) Kreisprozesse mit Alkalimetallen

Ein Kreisprozess der zur Alkalimetallfamilie gehört, ist der von Miller und Jaffe 1970 vorgeschlagene thermochemische Vierstufenprozess mit dem Alkalimetall Cäsium /12/.

Er soll in folgenden Stufen verlaufen:



Die Probleme, die bei diesem Verfahren auftreten, sind zum einen, daß die Reaktion (2) eine sehr schlechte Ausbeute an Cäsiumsuperoxid (CsO_2) hat, daher müssen beträchtliche Mengen an Trennarbeit aufgebracht werden.

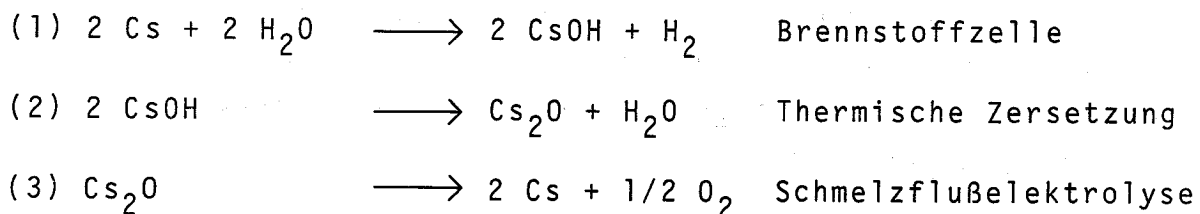
Die Reaktion (4) zum anderen dürfte die größten Schwierigkeiten bieten, da eine Handhabung der extrem korrosiven Substanzen bei diesen hohen Temperaturen technisch äußerst schwierig sein dürfte.

Da rein thermochemische Kreisprozesse wohl nicht gefunden werden können, sind vielfach Kreisprozesse mit einem elektrochemischen Teilschritt vorgeschlagen worden, in denen freie Energie zugeführt wird (aber weniger als bei der normalen elektrolytischen Wasserspaltung bei tiefen Temperaturen); diese Kreisprozesse wurden Hybridprozesse genannt.

Nach einem Vorschlag von Dorner und Schretzmann /13/ kann der vorgenannte rein thermochemische Vierstufenprozess mit Cäsium auf einen Dreistufenprozess reduziert werden, unter

Einbeziehung eines solchen elektrochemischen Teilschrittes.

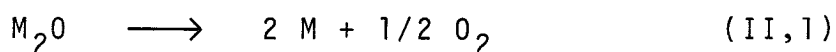
Dieser Kreisprozess soll folgendermaßen aussehen:



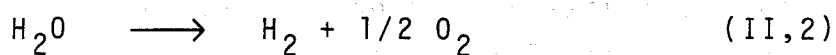
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, fehlende thermodynamische sowie elektrochemische Daten von Cäsiumhydroxid und Cäsiumoxid zu ermitteln, um damit eine verlässliche Beurteilung des vorgeschlagenen Kreisprozesses in Bezug auf den Gesamtenergiebedarf sowie die technische Realisierbarkeit zu ermöglichen.

II. DER CÄSIUM-CÄSIUMOXID-PROZESS ZUR WASSERSTOFF- ERZEUGUNG

Die Grundidee des Cäsium-Verfahrens beruht auf den thermodynamischen Daten der Abb.3, in der gegen die Temperatur die freie Enthalpie der Zersetzungsreaktion der Alkalimetalloxide



und die des Wassers



aufgetragen ist. Aus den Daten ist ablesbar, daß die freie Zersetzungsenthalpie der Oxide mit steigender Temperatur kleiner wird als die des Wassers.

Bei Cäsiumoxid (Cs_2O) tritt dieser Vorteil schon bei 600 K ein. Damit würde also die z.B. elektrolytische Zersetzung des Cäsiumoxids (Schmelzfluß) gemäß Glg. (II,1) weniger elektrische Energie erfordern als die Wasserzer-
setzung bei dieser oder bei einer höheren Temperatur. Der Wasserstofferzeugungskreislauf wäre geschlossen durch die Reaktion:



die mit einem umso größeren freien Enthalpiegewinn verbunden ist, je tiefer die Temperatur ist. Aus den Daten der Abb.3 folgt für die Reaktion (II,3) $\Delta G(II,3) = \Delta G(II,2) - \Delta G(II,1) = -29,3 \text{ kJ/Mol } H_2O$ bei Raumtemperatur.

Wenn dieser Prozess noch elektrochemisch abläuft, wird die Energie als elektrische Energie frei werden, so daß der theoretische Energieaufwand für die Summe der Reaktionen (II,1) bei 600 K und (II,3) bei 300 K, die der Wasserspaltung äquivalent ist, nur +191,6 kJ/Mol H_2O beträgt.

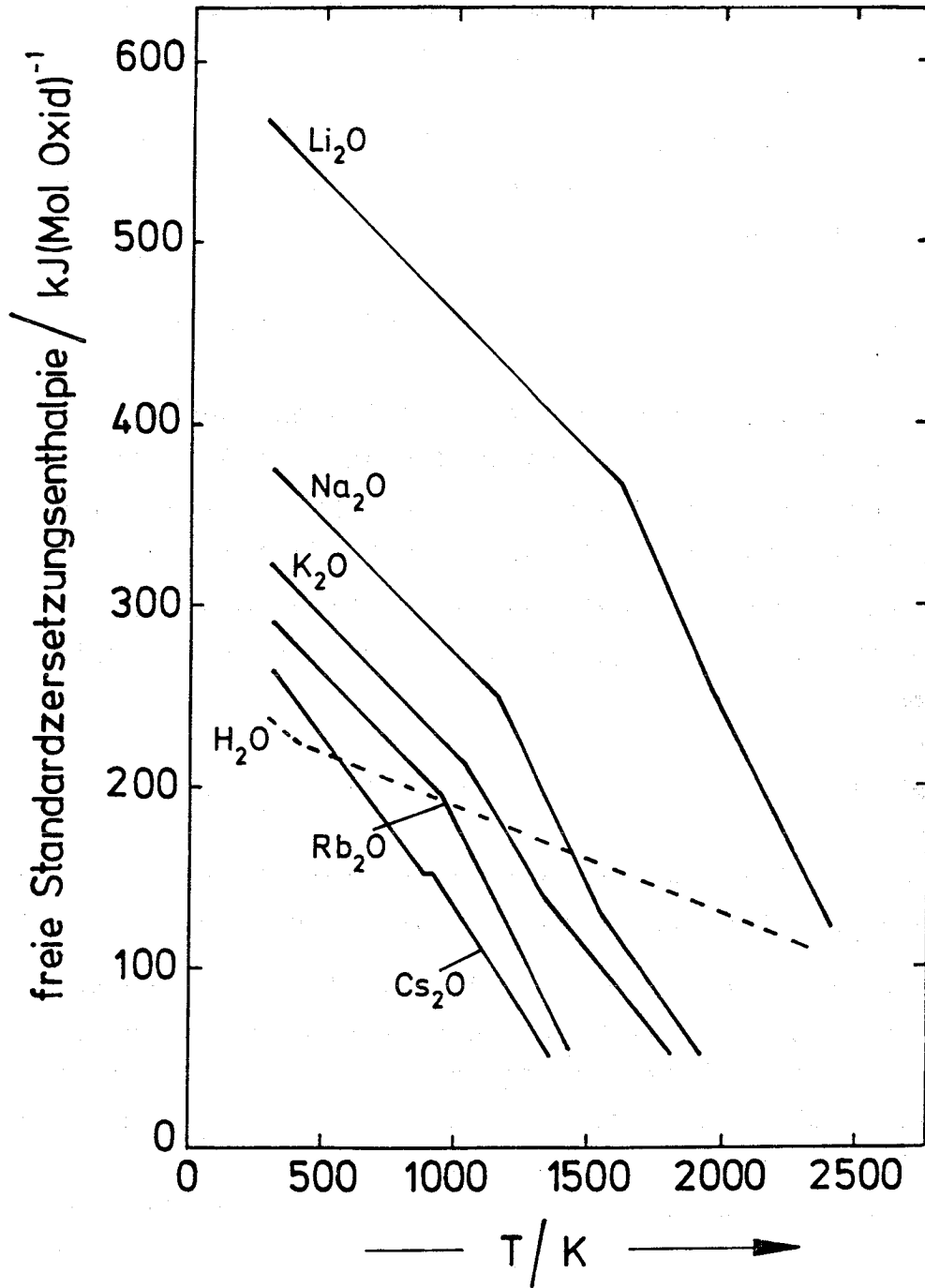


Abbildung 3: Freie Standardzersetzungsenthalpie für die Oxide der Alkalimetalle und Wasser als Funktion der Temperatur /14/

In Bezug auf den Aufwand an freier Enthalpie wäre der Zwei-Stufen-Prozess gegenüber der Wasserzersetzung z.B. bei Raumtemperatur ($\Delta G(\text{II},2)=237 \text{ kJ/Mol H}_2\text{O}$; Abb.3) sehr vorteilhaft.

Tatsächlich wird Reaktion (II,3) jedoch nicht ablaufen, vielmehr wird sich aus metallischem Cäsium mit Wasser Cäsiumhydroxid bilden.



Da die Reaktion elektrochemisch ablaufen könnte, ergäbe sich damit bei Raumtemperatur der aus den Standardelektrodenpotentialen berechnete Energiegewinn (alle Stoffe im Standardzustand, d.h. $a_i=1$ und $p_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$) von 404 kJ/15/ , der den Aufwand in Reaktion (II,1) überkompensieren würde. Die Überführung des gelösten Cäsiumhydroxids in reines Cäsiumoxid



könnte schließlich mit rein thermischer Energie erfolgen (abgeschätzter Energiebedarf: $464 \text{ kJ/Mol Cs}_2\text{O}$; /14,16/).

Theoretisch wäre also die Wasserspaltung auf dem angegebenen Weg mit Cäsium, Cäsiumoxid und Cäsiumhydroxid als Kreislaufhilfsstoffe der elektrolytischen Wasserspaltung überlegen, da im Prinzip nur thermische Energie zugeführt wird (vergleiche dazu Abb.4).

Praktisch würde die Irreversibilität der elektrochemischen Prozesse keine positive Bilanz der elektrischen Energie ergeben, aber sicher bleibt der elektrische Energiebedarf weit unterhalb demjenigen der Wasserelektrolyse.

Als alternativer Prozess wäre die Kombination der Reaktion (II,4) mit der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumhydroxid möglich:

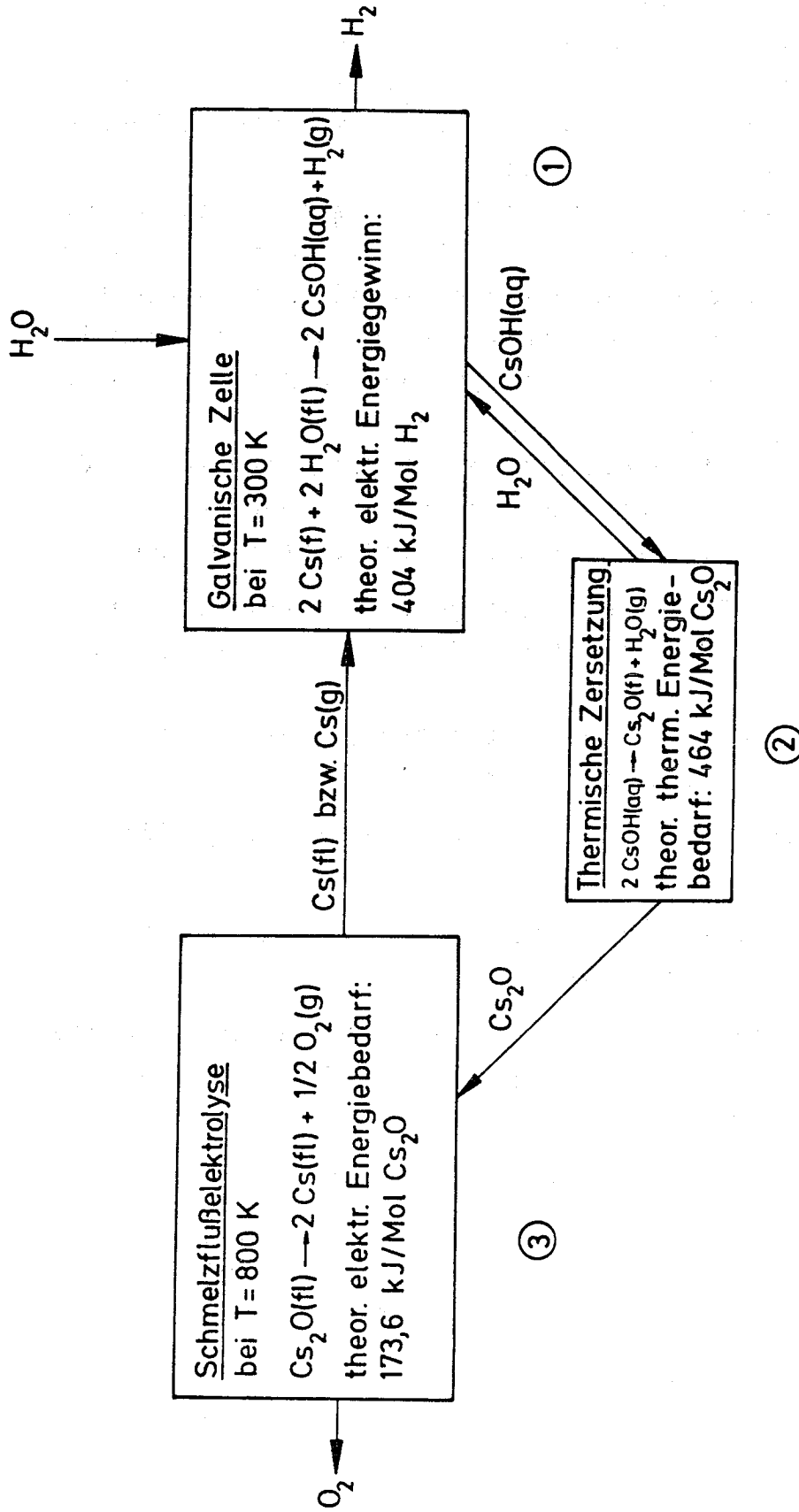
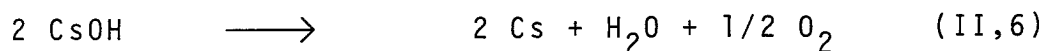


Abbildung 4: Schema des Cäsium-Kreisprozesses mit elektrochemischen Teilschritten / 13/



der sich wiederum Reaktion (II,4) anschließt.

Der freie Enthalpieaufwand für die Reaktion (II,6) ist nicht bekannt, so daß wir keine Angaben über den theoretischen elektrischen Energiebedarf des entsprechenden Reaktionszyklus machen können.

Im folgenden Kapitel über das Phasendiagramm des Cäsium-Sauerstoff-Systems wird ersichtlich, daß das Cäsiumoxid bei höheren Temperaturen weitere Umwandlungen eingeht. Daraus folgt, daß das angesetzte Reaktionsschema komplizierter ist als in den vorhergehenden chemischen Gleichgewichten angedeutet.

Vorher sollen jedoch noch die grundsätzlichen Vor- und Nachteile einer Schmelzflußelektrolyse gegenüber der Elektrolyse in wässrigen Systemen betrachtet werden.

Für die Schmelzflußelektrolyse gelten im Prinzip die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die Elektrolyse in wässrigen Lösungen.

Als Vorteile gegenüber einer Elektrolyse in wässriger Lösung sind vor allem zu nennen:

- (1) Bei höheren Temperaturen sind Überspannungseffekte geringer
- (2) Nur das betreffende Salz wird zersetzt, es tritt keine Konzentrationspolarisation auf
- (3) Im allgemeinen sind höhere Stromdichten möglich und es kann daher mit geringeren Investitionskosten gerechnet werden.

Allerdings muß man auch gewichtige Nachteile bei einer Schmelzflußelektrolyse in Kauf nehmen, nämlich:

- (1) Das abgeschiedene Metall löst sich wieder in der Schmelze und verringert somit die Stromausbeute
- (2) Bei höheren Temperaturen sind die Korrosionsprobleme unter Umständen für ein Verfahren entscheidend

- (3) Das Auftreten des sogenannten Anodeneffektes bei unlöslichen Anoden, d.h. ein starker Spannungsanstieg, welcher zur Ausbildung eines Lichtbogens in der Schmelze führt
- (4) Elektrodenkinetische Vorgänge sind nur sehr schwer zu untersuchen, da fast keine geeigneten Bezugselektroden zur Verfügung stehen.

Charakteristische Größen für eine Elektrolyse sind neben Strom- und Energieausbeute: die Temperatur, die Stromdichte, der Elektrodenabstand sowie die Elektrolytzusammensetzung.

Die theoretische Zersetzungsspannung U_Z^0 eines Stoffes steht in folgendem Zusammenhang mit der freien Standardbildungsenthalpie ΔG_f^0 :

$$\Delta G_f^0 = - U_Z^0 \cdot n \cdot F \quad (\text{II},7)$$

(U_Z^0 theoretische Zersetzungsspannung, ΔG_f^0 freie Standardbildungsenthalpie, n Anzahl ausgetauschter Ladungen pro Formelumsatz, F Faradaykonstante)

Zur theoretischen Zersetzungsspannung addieren sich die Ohm'schen Verluste durch den Elektrolyten und die Elektrodenzuleitungen, der Spannungsabfall durch den Anodeneffekt sowie eventuelle Überspannungseffekte zum Wert der mittleren Zellspannung U_m

$$U_m = U_Z^0 + \rho \cdot j \cdot l + I \cdot \sum r + U_{AE} + U_{ij} \quad (\text{II},8)$$

(ρ spezifischer elektrischer Widerstand des Elektrolyten, j Stromdichte, l Elektrodenabstand, I Stromstärke, $\sum r$ Summe der Widerstände der Leiter und Kontakte, U_{AE} Spannungsabfall durch den Anodeneffekt, U_{ij} Überspannung der Elektrodenreaktion)

Das Hauptziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Zersetzungsspannung sowie des spezifischen elektrischen Widerstandes der Cäsiumoxid- und Cäsiumhydroxid-Schmelzen, um eine Abschätzung des Aufwandes an elektrischer Energie für die Cäsiumoxid-Schmelzflußelektrolyse als Teilschritt für die Wasserzersetzung zu ermöglichen.

III. DAS SYSTEM CÄSIUM-SAUERSTOFF

Das System Cäsium-Sauerstoff hat schon relativ früh durch Beketov /17/ und Rengade /18/ Beachtung gefunden. Rengade gelang es zum ersten Mal, Cäsiumoxid (Cs_2O) in reiner Form darzustellen, und er versuchte ebenfalls, das Phasendiagramm des Systems Cäsium/Sauerstoff sowie die Bildungswärme von Cäsiumoxid zu bestimmen.

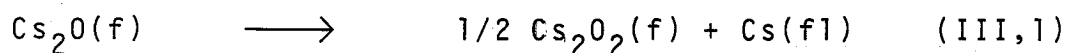
Heute sind folgende Cäsium/Sauerstoff-Verbindungen bekannt (Abb.5):

Cäsiumoxid Cs_2O , das Peroxid Cs_2O_2 , das Superoxid CsO_2 , das Ozonid CsO_3 sowie die Suboxide Cs_7O , Cs_4O , Cs_{11}O_3 und Cs_3O . Die Existenz des Sesquioxides Cs_2O_3 kann nach neueren Messungen /20,21/ ausgeschlossen werden.

Die Eigenschaften der Suboxide wurden von Brauer /22/ und eingehend von Simon /23/ untersucht. Alle Suboxide zeigen metallische Leitfähigkeit.

Über die thermischen sowie thermodynamischen Eigenschaften von Cäsiumoxid, Cäsiumperoxid und Cäsiumsuperoxid liegt eine Reihe zum Teil widersprüchlicher Resultate vor.

Rengade /24/ beobachtete eine beginnende Sublimation von Cäsiumoxid im Vakuum ab 520 K. Zwischen 620 und 670 K berichtet er über eine Zersetzung von Cäsiumoxid:



Klemm und Scharf bestätigten diese Beobachtungen durch Analyse der Sublimationsprodukte von Cs_2O bei einem Druck von 10^{-5} Torr. Danach sublimiert unterhalb 620 K nur Cs_2O , ab 720 K enthält das Sublimat auch Cs-Metall und ab ca. 770 K scheidet sich Cs_2O , Cs_2O_2 und Cs-Metall gleichzeitig ab /25/.

Es erscheint erstaunlich, daß Cs_2O_2 unzersetzt verdampft, da gemäß Berardinelli und Kraus /20/ Cäsiumperoxid im Vakuum sich ab 573 K nach

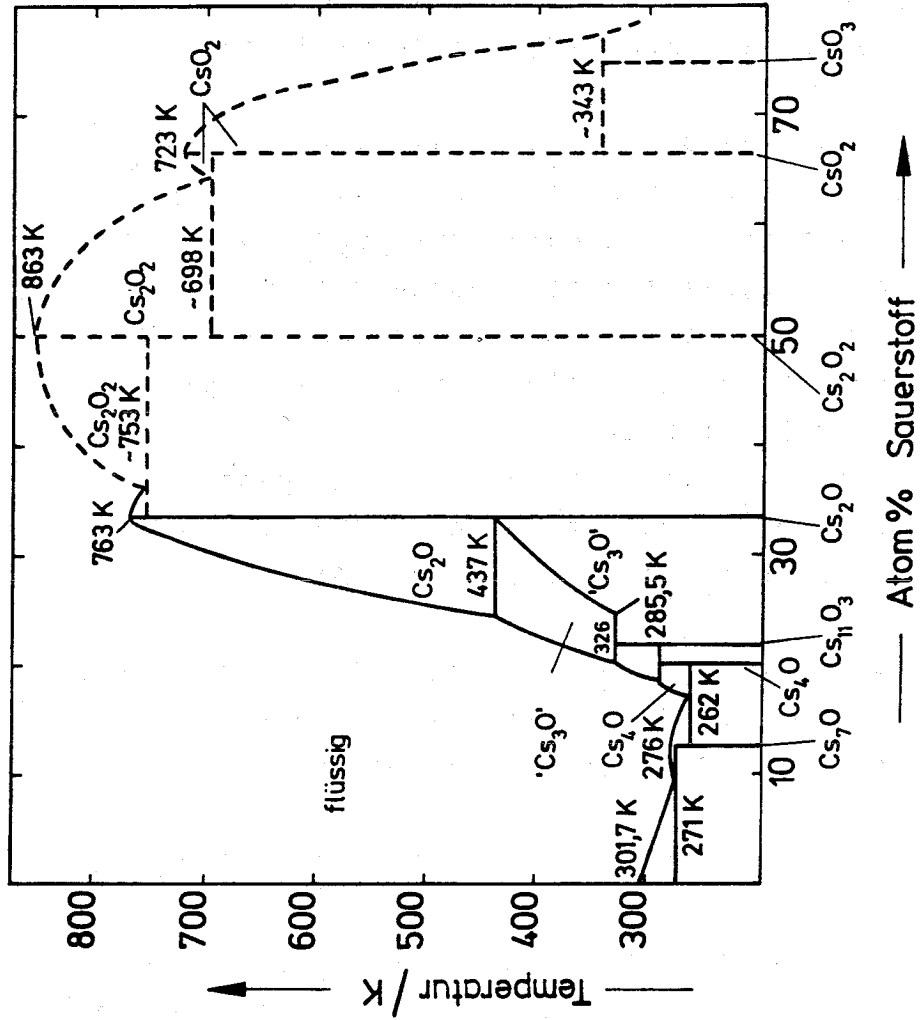
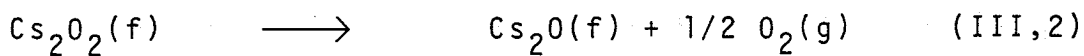


Abbildung 5: Phasendiagramm des Systems Cäsium/Sauerstoff /23/ (--- berechnet /19//)



zersetzt.

Die Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht über Cs_2O zwischen 440 und 1000 K wurde von Tower /26/ aus thermodynamischen Daten berechnet.

Danach macht der Partialdruck von Cs_2O fast 99% des Gesamtdruckes aus, der Anteil an Cs-Metall (max.0,45%) und Cs_2O_2 (max.0,2%) sowie anderer Komponenten wie Cs_2 , CsO und O_2 ist vernachlässigbar gering.

Man kann also erwarten, daß beim Erhitzen von Cäsiumoxid bei Normaldruck hauptsächlich Cs_2O verdampft. Die Zersetzung von Cäsiumoxid in Cs-Metall und Cäsiumperoxid erscheint wenig bedeutsam.

Dies bestätigen auch neuere massenspektroskopische Untersuchungen /27/, wonach Cäsiumoxid vorwiegend als Cs_2O im Dampf vorliegt. Die Messungen ergaben eine Verdampfungsenthalpie für Cäsiumoxid von 263 ± 10 kJ/Mol.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten physikalischen und thermodynamischen Daten von Cäsiumoxid, Cäsiumperoxid und Cäsiumsuperoxid zusammengestellt.

Abbildung 6 zeigt den Verlauf der freien Standardbildungsenthalpie, der wohl wichtigsten thermodynamischen Größe in unserem Zusammenhang, als Funktion der Temperatur für verschiedene Cäsiumoxide.

Die vorliegende Zusammenstellung zeigt besonders bei den thermodynamischen Daten beträchtliche Abweichungen zwischen den Messungen der verschiedenen Autoren an der gleichen Substanz. Dies kann im wesentlichen dadurch erklärt werden, daß sich alle Cäsiumoxide bei höheren Temperaturen extrem reaktiv gegenüber vielen Elementen und Verbindungen verhalten.

Einen ersten Einblick in die Schwierigkeiten beim Umgang mit Cäsiumoxiden bei höheren Temperaturen vermag das nächste Kapitel zu geben, in welchem zunächst über die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Materialien gegenüber Cäsiumoxid berichtet wird.

Tabelle 1: Physikalische und thermodynamische Daten von Cäsiumoxid (Cs_2O), Cäsiumperoxid (Cs_2O_2) und Cäsiumsuperoxid (CsO_2)

	Cs_2O	Cs_2O_2	CsO_2
Schmelzpkt./K	763 /28/	870 /29/	705 /29/
Dichte/g cm^{-3} (T=293 K)	4,36 /30/	4,47 /31/	3,80 /31/
Gitterstruktur (T=298 K)	hexagonal (anti- CdCl_2) /32/	orthorhombisch /31/	tetragonal (CaC_2 -Typ) /31/
Gitterenergie/ kJ Mol^{-1}	2240 /33/	1948 /34/	679 /34/
Freie Standard- bildungs- enthalpie ΔG_f^0 / kJ Mol^{-1} (T=298 K)	272-356 /14,35-39/	332-342 /14,20,29,35/	210-276 /14,29,39/
Standard- bildungs- enthalpie ΔH_f^0 / kJ Mol^{-1} (T=298 K)	302-346 /14,17,36/	403 /14/	259-318 /14,34,35,38/

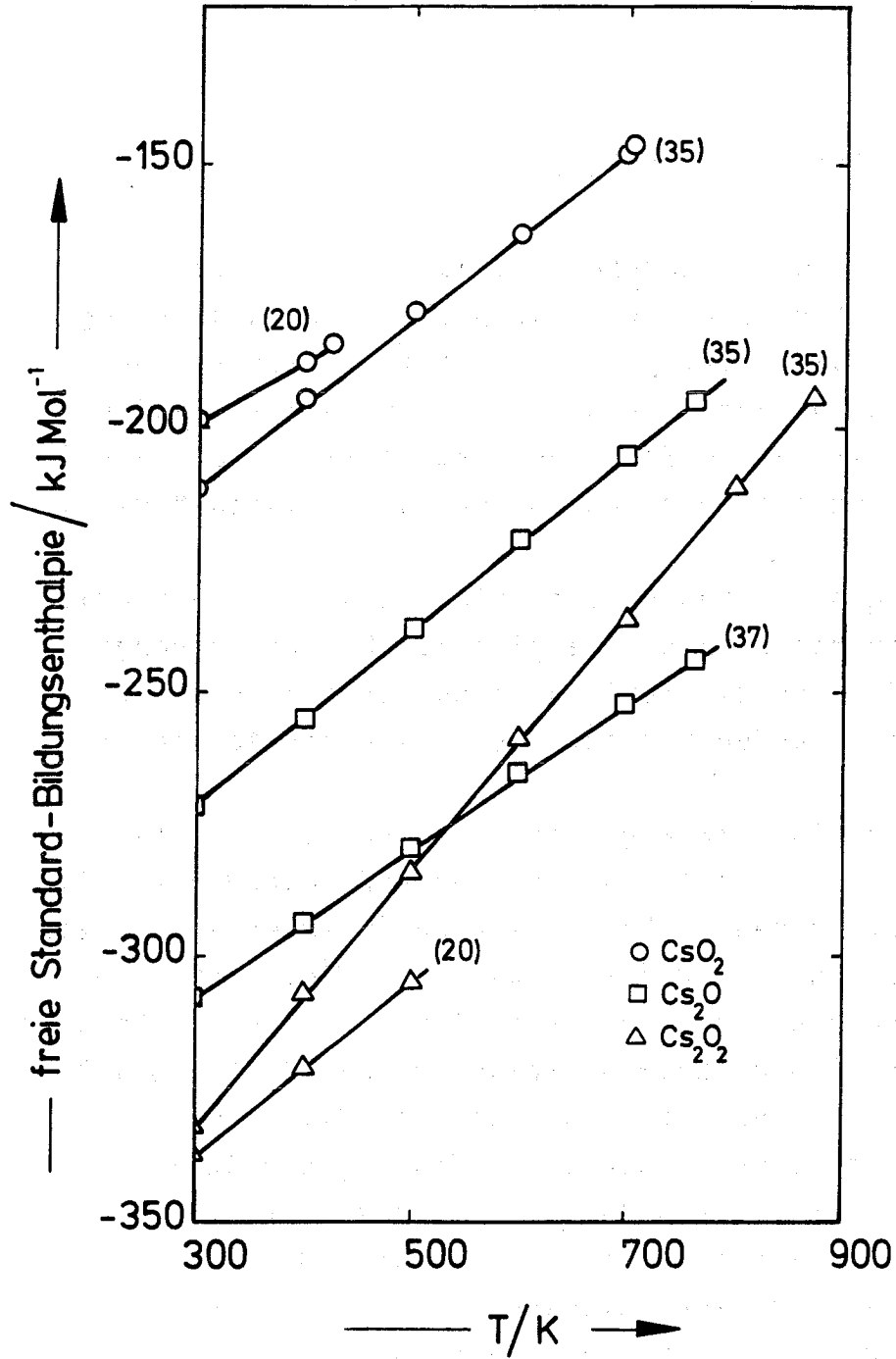


Abbildung 6: Freie Standardbildungsenthalpie verschiedener Cäsiumoxide als Funktion der Temperatur /20,35,37/

IV. UNTERSUCHUNGEN ZUR SCHMELZFLUSSELEKTROLYSE VON CÄSIUMOXID

IV.1 Werkstoffe und Korrosion

Ein erster und wichtiger Beitrag zur physikalisch-chemischen Untersuchung und zur praktischen Ausführung der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid ist sicherlich die Klärung des Werkstoffproblems in Bezug auf geeignete Behälter- und Elektrodenmaterialien, denn Alkalimetalloxidschmelzen gehören zu den korrosivsten Medien überhaupt.

Deshalb wurden bis heute fast keine physikalisch-chemischen Messungen an reinen Alkalimetalloxidschmelzen durchgeführt /40-42/ und die wenigen Messungen führten zu den stark differierenden Werten, wie im vorigen Abschnitt gezeigt.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen, die im Verlaufe der hier vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, tabellarisch zusammengestellt (Tab.2). Die Materialien befanden sich bei einer Temperatur von ca. 720 K zwischen zwei und fünf Stunden in den Schmelzen der von den Firmen VENTRON(Karlsruhe) und CERAC(USA) bezogenen Cs_2O -Proben (Vgl. Abschnitt IV.2).

Die Korrosionsraten wurden durch Messung der Gewichtsabnahme der verwendeten Materialien bestimmt.

Die überwiegende Anzahl der untersuchten Materialien zeigt eine so hohe Korrosionsrate, daß selbst Laboruntersuchungen an den Cäsiumoxid-Schmelzen, die sich nur über einige Stunden erstreckten, unmöglich wurden.

Als Behältermaterial kann für Laboruntersuchungen lediglich Aluminiumoxid und als Elektrodenmaterial Palladium/Silber(40/60), Silber sowie Kupfer verwendet werden.

Für eine technische Anwendung kommt keiner der untersuchten Werkstoffe in Frage.

Tabelle 2: Beständigkeit verschiedener Werkstoffe
gegen Cäsiumoxidschmelzen (T=720 K)

<u>Material</u>	<u>Korrosionsrate (Molcm⁻²h⁻¹)</u>
Al ₂ O ₃ -Tiegel (AL23, Degussit)	kleiner 10 ⁻⁷
MgO-Tiegel (MG25, Degussit)	kleiner 10 ⁻⁷
Pd/Ag(40/60)-Blech	1,6 · 10 ⁻⁶
Ag-Draht	6,3 · "
Cu-Draht	9,3 · "
Pt/Rh(40/60)-Draht	1,3 · 10 ⁻⁵
Ti-Draht	1,6 · "
Al-Draht	1,8 · "
Pd/Rh(80/20)-Blech	2,1 · "
Ta-Draht	3,0 · "
Mo-Draht	4,0 · "
V2A-Draht	1,0 · 10 ⁻⁴
Nb-Blech	1,1 · "
Re-Draht	5,1 · "
Fe-Draht	2,4 · 10 ⁻³
Ni-Draht	2,7 · "
Pt-Draht	stark (makroskopischer Abtrag)
Pd-Blech	sehr stark "
Au-Blech	" "
W-Draht	" "
ZrO ₂ -Rohr (CaO-dotiert)	" "
Duran-Glas	sofortige Zerstörung
Quarz-Glas	"

IV.2 Charakterisierung der verwendeten Cäsiumoxid-Proben

Einen ersten Hinweis, daß es sich bei den verwendeten Proben keineswegs durchweg um reines Cs_2O handelt, ergab sich durch Beobachtung ihres Schmelzpunktes.

Für reines Cs_2O wird in der Literatur /28/ ein Schmelzpunkt von 763 K angegeben.

Die gemessenen Proben schmelzen je nach Herkunft und Lagerdauer zwischen 600 und 690 K. Dabei entsteht eine leichtbewegliche, tiefschwarze Schmelze.

Da nach Analysen der Lieferfirmen (CERAC, VENTRON) die maximalen Verunreinigungen durch die Kationen 0,1% betragen, ist anzunehmen, daß durch das Vorhandensein von wechselnden Mengen anderer Cäsium-Verbindungen, wie Cäsiumperoxid Cs_2O_2 und Cäsiumsuperoxid CsO_2 , der Schmelzpunkt sehr stark erniedrigt wird.

Knights und Philipps /43/ versuchten im Gebiet des Cäsium/Sauerstoff-Phasendiagramms zwischen Cs_2O und Cs_2O_2 (Abb.5) durch die Aufnahme von Abkühlungskurven die Phasengrenzen fest/flüssig zu bestimmen. Dies war jedoch nicht möglich. Die Ergebnisse waren nicht reproduzierbar und die Haltepunkte hängen, wie auch bei den Messungen von Touzain /28/, sehr stark vom verwendeten Gefäßmaterial ab.

Auch die eigenen Messungen konnten nur diese Nichtreproduzierbarkeit bestätigen.

Die Annahme jedoch, daß Cs_2O_2 und CsO_2 neben dem Hauptbestandteil Cs_2O vorhanden ist, wird aber zum einen dadurch gerechtfertigt, daß bei nicht sorgfältiger Darstellung von Cs_2O immer die höheren Oxide mitgebildet werden /36/.

Zum anderen konnte Cs_2O_2 und CsO_2 in den Proben nachgewiesen werden und zwar durch die Bildung von H_2O_2 bei der Reaktion mit Wasser. Das entstandene Wasserstoffperoxid wurde nach dem Ansäuern mit konz. H_2SO_4 mit einer im Überschuß zugegebenen Menge an Fe^{2+} -Lösung versetzt und mit KMnO_4 -Lösung zurücktitriert /36/.

Die so bestimmte Summe aus Cs_2O_2 und CsO_2 in den verwendeten Proben betrug zwischen 5 und 20 Gew.-%.

Es wurde auch versucht, CsO_2 durch ESR-Spektroskopie nachzuweisen. CsO_2 ist ESR-aktiv, weil das Superoxid-Ion O_2^- ein ungepaartes Elektron besitzt und somit paramagnetisch ist.

Dazu wurden die feinzermörserten Cäsiumoxidproben (CERAC, VENTRON) unter Schutzgas (Argon) in eine Glaskapillare ($\varnothing:3$ mm) eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Anschließend wurde die Meßkapillare in den Rechteck-Hohlraumresonator des ESR-Spektrometers (Typ BRUKER-ER-418) eingebracht. Die Temperierung der Probe erfolgte durch Stickstoffverdampfungskühlung, gesteuert von einer Temperiereinheit (Typ BRUKER B-ST-100/700), die eine Temperatureinstellung von ± 1 K zuläßt.

In Abb.7 ist das ESR-Spektrum einer CsO_2 -haltigen Cäsiumoxid-Probe gezeigt. Im Bild links oben ist zum Vergleich das ESR-Spektrum von Natrium-superoxid (NaO_2) in einer Na_2O_2 -Matrix mit eingezeichnet /44/.

Daraus ist zu ersehen, daß die Form des ESR-Spektrums von CsO_2 in einer Cs_2O -Probe starke Ähnlichkeiten mit dem ESR-Spektrum von NaO_2 in Na_2O_2 aufweist /45/.

Der zusätzliche Peak (4) in Abb. 7 könnte noch von feinverteiltem Cs-Metall in der Probe herrühren /46/.

Die ESR-Signale des O_2^- -Ions werden bei Raumtemperatur so breit, daß sie nicht weiter beobachtet werden können, der Cs-Metall-Peak bleibt jedoch auch bei Raumtemperatur erhalten.

Da die kommerziell erhältlichen Cäsiumoxid-Proben, wie gezeigt, von vornherein schon Cs_2O_2 , CsO_2 sowie Cs-Metall enthielten, wurde versucht, Cs_2O selbst darzustellen.

Dies geschah am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart in der Abteilung von Prof. A. Simon.

Reines Cs_2O wurde durch unvollständige Oxidation von Cs-Metall hergestellt /47/. Das heißt, man gibt eine zur vollständigen Oxidation von Cs zu Cs_2O nicht ausreichende Menge

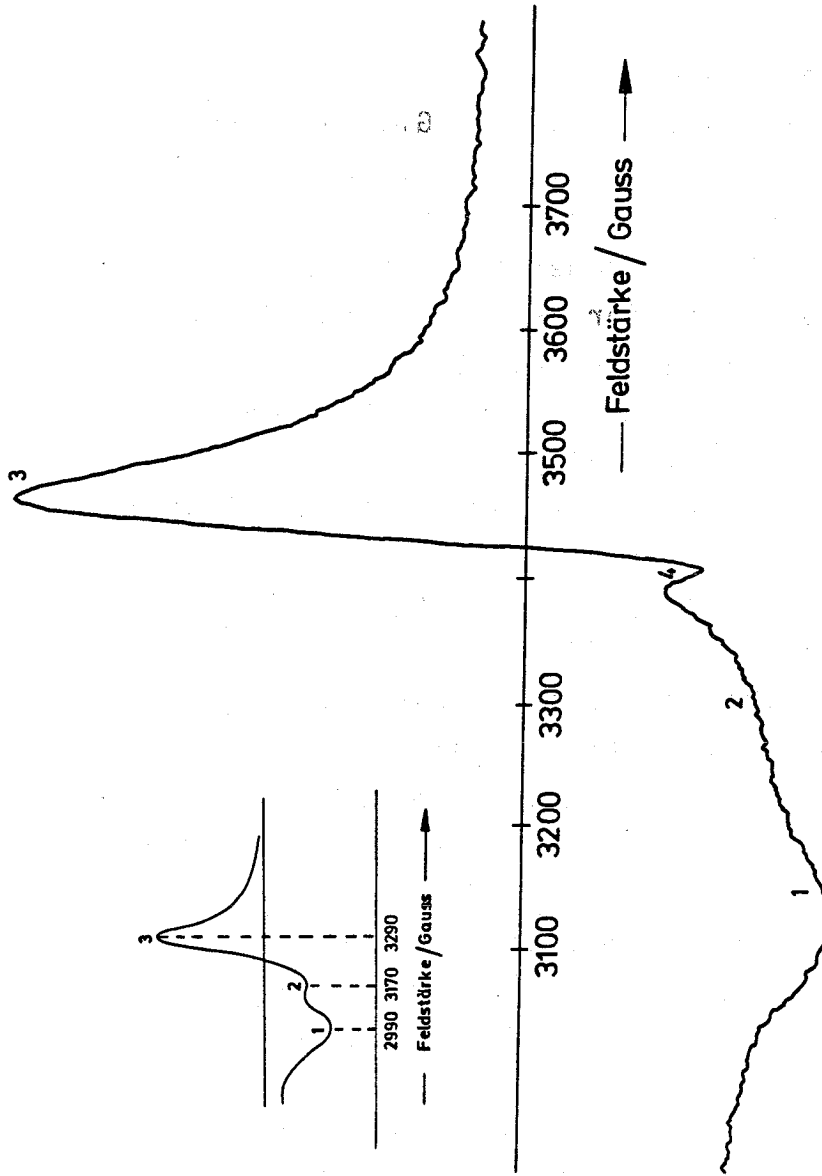


Abbildung 7: ESR-Spektrum einer Superoxidhaltigen Cs_2O -Probe

($T=134$ K; $\nu=9,31$ GHz)

Im Bild links oben zum Vergleich das ESR-Spektrum

von NaO_2 in einer Na_2O_2 -Matrix ($T=125$ K; $\nu=9,14$ GHz; /44/)

an Sauerstoff zum Cs-Metall hinzu, um die bevorzugte Bildung von Cs_2O_2 bzw. CsO_2 zu vermeiden. Die überschüssige Menge an Cs-Metall wird im Hochvakuum bei ca. 570 K abdestilliert (4-7 Tage).

Die so erhaltenen Proben zeigten ein vollständig anderes thermisches Verhalten als die kommerziell erhältlichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 740 ± 5 K und die von Rengade und anderen beschriebene Zersetzung im Vakuum zu Cs-Metall und Peroxid /24/ konnte im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Proben beobachtet werden.

Die käuflichen Proben zeigten nämlich auch bei längerem Erhitzen auf 930 K (12 Std.) im Hochvakuum (10^{-5} Torr) keine merkliche Gewichtsabnahme, die auf eine weitere Umwandlung in Cs-Metall und Cs_2O_2 schließen lassen würde.

Allerdings zeigten die am MPI in Stuttgart präparierten Cs_2O -Proben eine Eigenschaft auf, die sie für weitere Untersuchungen unzugänglich machten. Diese Cs_2O -Schmelzen führten zu einer bis um den Faktor 500 höheren Korrosionsrate im Vergleich zu den im Abschnitt IV.1 aufgeführten Werten für die beständigsten Materialien.

Das machte die Möglichkeit einer reproduzierbaren Messung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Zersetzungsspannung der Cs_2O -Schmelzen, die von Korrosionsvorgängen an Tiegel- bzw. Elektrodenmaterialien weitestgehend unabhängig sein sollte, zunichte.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Zersetzungsspannung von Cäsiumoxidschmelzen beziehen sich deshalb auf Proben, die außer Cs_2O noch wechselnde Mengen an Cs_2O_2 bzw. CsO_2 enthielten (max. 20 Gew.-%).

Die durchgeführten Messungen können, obwohl sie nur Mittelwerte der Eigenschaften von (hauptsächlich) Cs_2O mit CsO_2 und Cs_2O_2 ergeben, dennoch wichtige Hinweise für die technische Durchführung der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid geben, denn auch reines Cs_2O wandelt sich beim Erhitzen langsam in Cs_2O_2 , CsO_2 und Cs-Metall um /36,37,48/.

IV.3 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Cäsiumoxid-Schmelzen

Wie schon in Abschnitt II. dargelegt, ist für die Schmelzflußelektrolyse die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten ein wichtiger Prozessparameter, da es gilt, die Ohm'schen Spannungsabfälle bei der Elektrolyse möglichst gering zu halten. Deshalb wurde als erstes die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Cäsiumoxid-Schmelzen bestimmt.

IV.3.1 Messanordnung

Die Verwendung von Glas- bzw. Quarzkapillaren als Meßzellen, die bei Leitfähigkeitsmessungen in geschmolzenen Salzen üblich ist /49/, scheidet aufgrund der hohen Korrosivität der Cs_2O -Schmelzen von vornherein aus /50/.

Daher wurden dünne Al_2O_3 -Rohre als Schutzrohre für das jeweilige Elektrodenmetall (Ag, Pt/Rh, Pd/Ag) an der unteren Öffnung mit dem Elektrodenmetall flüssigkeitsdicht verschmolzen, wie in Abb. 8 gezeigt.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mittels einer direkten Strom/Spannungsmessung folgendermaßen durchgeführt.

An die Zelle (Widerstand R_x) und einen in Reihe dazu geschalteten Eichwiderstand R_e wurde eine Wechselspannung U_g variabler Frequenz angelegt (Wechselspannungsgenerator PAR HR 8): Siehe Abb. 9 .

Der Spannungsabfall am Eichwiderstand U_e , und der gesamte Spannungsabfall (Zelle+Eichwiderstand) U_g , wurden mit einem Zweikanal-Lock-In-Verstärker (PAR 129 A) gemessen, der mit der Wechselspannung selbst angesteuert wurde (Lock-In-Verfahren /51/). Aus den beiden gemessenen Spannungswerten U_g und U_e sowie dem bekannten Eichwiderstand R_e wurde der Widerstand der Zelle berechnet.

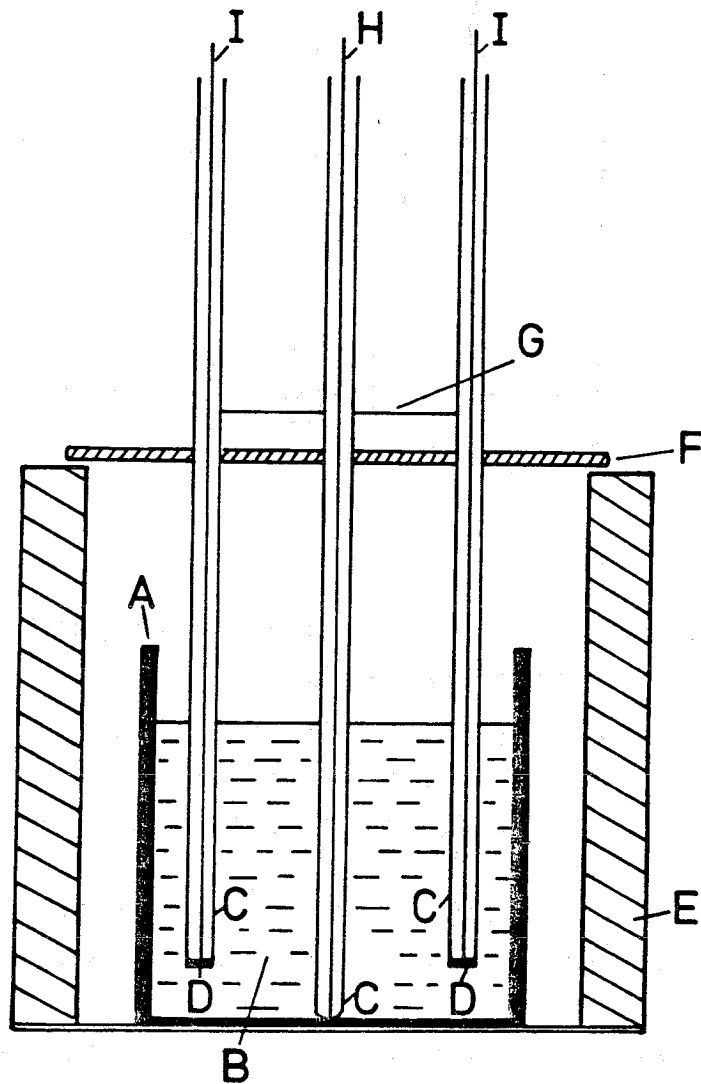


Abbildung 8: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Cäsiumoxid-Schmelzen
(A Al_2O_3 -Tiegel, B Cs_2O -Schmelze, C Al_2O_3 -Kapillaren, D Metallelektroden (Ag, Pt/Rh, Pd/Ag) in Al_2O_3 -Kapillaren eingeschmolzen, E Elektrischer Ofen, F Asbest-Abdeckung, G Abstandshalter (Pyrex), H Thermoelement (Ni-Cr/Ni), I MeBelektrodenzuleitungen)

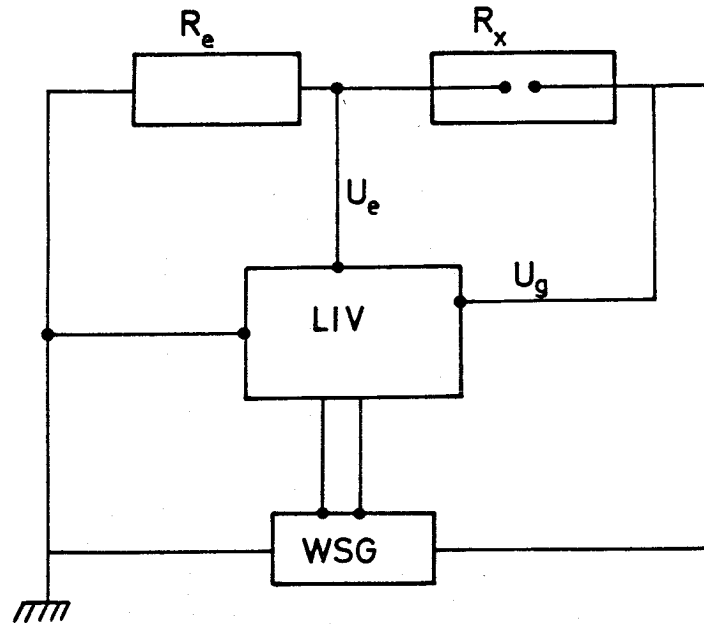


Abbildung 9: Schematischer elektrischer Aufbau zur Leitfähigkeitsmessung
(LIV Lock-In-Verstärker, WSG Wechselspannungsgenerator, R_e Eichwiderstand, R_x Zellwiderstand, U_g Gesamtspannung, U_e Eichspannung)

Mit dieser Messanordnung können Leitfähigkeitsmessungen im Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 kHz durchgeführt werden.

Die Zellkonstante der Elektrodenanordnung wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an KNO_3 -Schmelzen bestimmt, deren Leitfähigkeit sehr genau bekannt ist /52/.

Die Eichung mußte für jede Meßreihe neu erfolgen, um den Einfluß der Korrosion der Elektroden auf die Zellkonstante möglichst gering zu halten.

Die Temperaturregelung des elektrischen Ofens erfolgte durch eine Temperiereinheit (Nolden NL 2035), die eine Temperaturregelung auf $\pm 0,5$ K erlaubte.

Die Temperatur der Cs_2O -Schmelzen wurde mit einem Thermoelement (Ni/Cr-Ni) gemessen, welches durch eine unten ge-

geschlossene Al_2O_3 -Kapillare gegen die aggressive Schmelze geschützt war (Abb.8).

Sämtliche Messungen wurden in der Inertgasatmosphäre (Argon) einer Glove-Box (BRAUN MB 30, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ max. 3 ppm) durchgeführt.

IV.3.2 Messergebnisse und Diskussion

Die gemessenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten zeigten die für geschmolzene Salze typische Frequenzabhängigkeit, bei Verwendung von Messanordnungen, die dem in Abb.8 gezeigten Aufbau entsprechen /53-55/.

In Abb.10 (Kurve 2) ist der gemessene Widerstand R_g einer Cäsiumoxid-Schmelze gegen den Kehrwert der Wurzel aus der Frequenz ω aufgetragen.

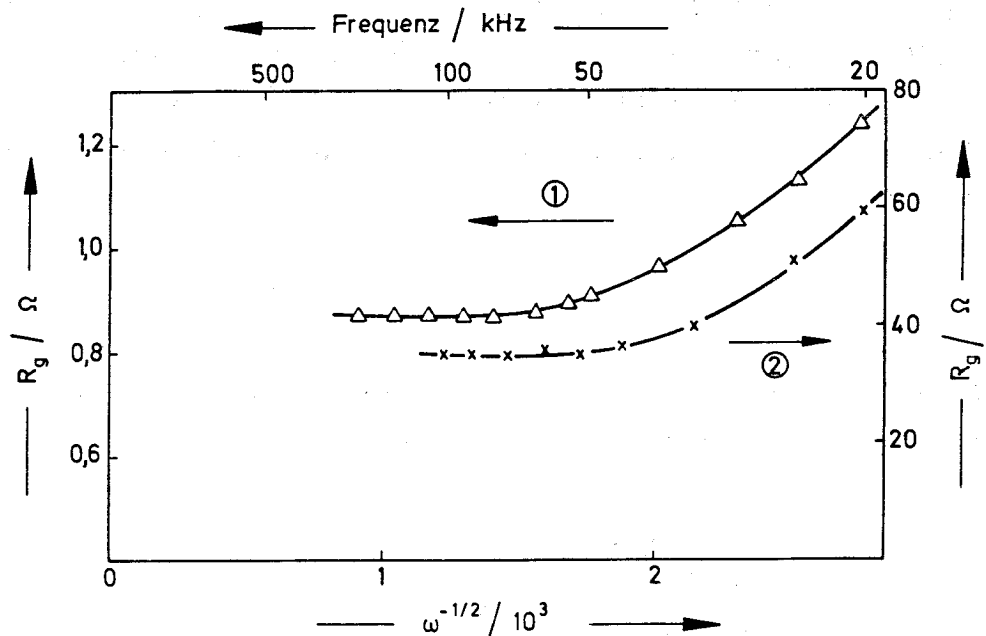


Abbildung 10: Frequenzabhängigkeit des gemessenen Widerstandes von Cäsiumoxid-Schmelzen (Kurve (2) \times ; $T=673$ K) und von Kaliumnitrat-Schmelzen (Kurve(1) Δ ; $T=655$ K /53/) (R_g gegen $\omega^{-1/2}$ -Auftragung)

Zum Vergleich ist die Frequenzabhängigkeit des Widerstandes einer KNO_3 -Schmelze mit eingezeichnet (Kurve 1). Die Frequenzabhängigkeit des gemessenen Widerstandes wird im einfachsten Falle durch die sogenannte Doppelschichtkapazität bestimmt, deren Einfluß auf den gemessenen Widerstand bei genügend hohen Messfrequenzen (ca. 100 kHz) verschwindet; so ist die Bestimmung des rein Ohm'schen Anteils der Leitfähigkeit möglich.

Zur Auswertung wurden die Daten im Frequenzbereich zwischen 70 kHz und 100 kHz herangezogen, da in diesem Frequenzbereich keine Änderung der Leitfähigkeit mit zunehmender Frequenz mehr feststellbar ist.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an den Cäsiumoxid-Schmelzen sind in Abb. 11 als $\log \sigma$ gegen $1/T$ im Temperaturbereich zwischen 633 und 793 K aufgetragen.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von KNO_3 -Schmelzen ist zum Vergleich mit dargestellt /52/.

Da die Messpunkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden liegen, kann die (auch für geschmolzene Salze gültige /49/) Beziehung nach Arrhenius für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ herangezogen werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp (-E_a/RT) \quad (IV,1)$$

(σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, σ_0 Konstante, R Gaskonstante, T Temperatur, E_a Aktivierungsenergie)

Die Auswertung ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = 74 \pm 20$ kJ/Mol sowie einen präexponentiellen Faktor σ_0 in der Größenordnung von $10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Dies sind relativ hohe Werte für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor, denn für normale geschmolzene Salze wird eine Aktivierungsenergie zwischen 10 und 20 kJ/Mol sowie ein präexponentieller Faktor σ_0 in der

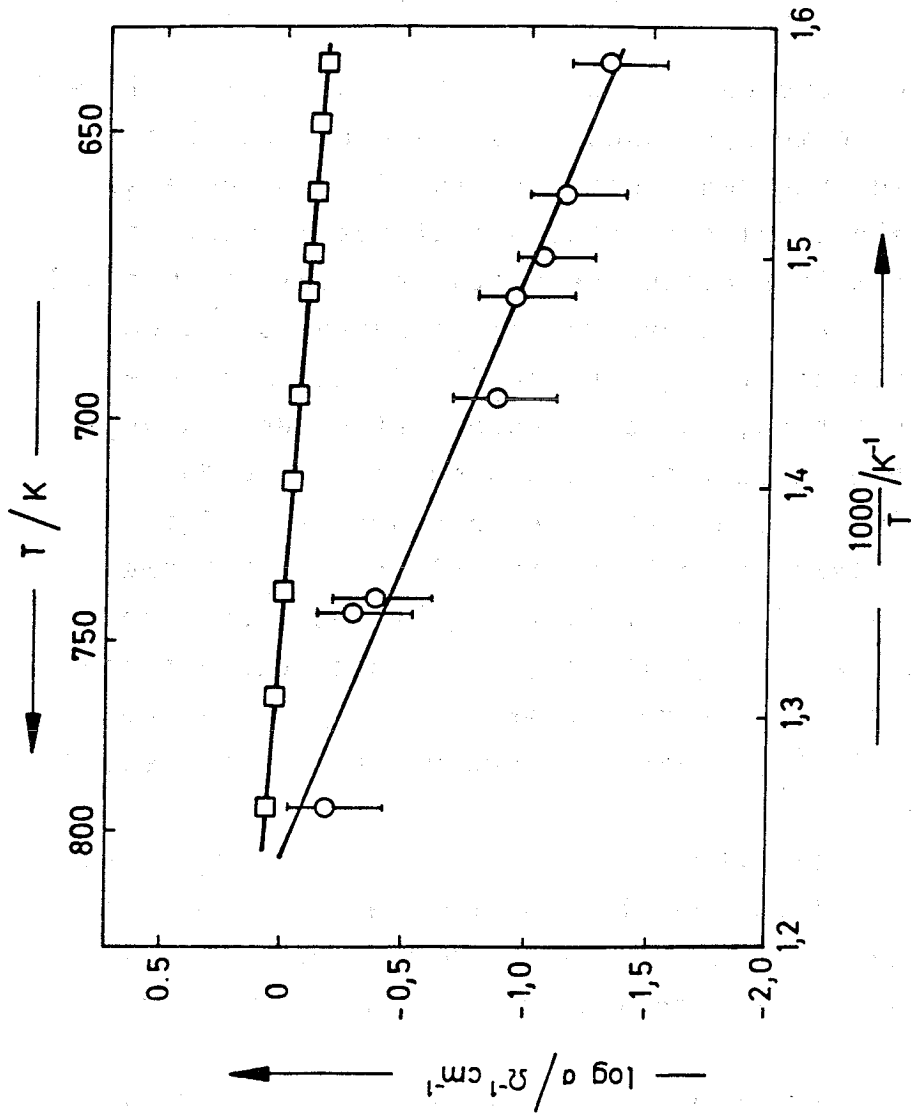


Abbildung 11: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Cäsiumoxid-Schmelzen (\circ) sowie Kaliumnitrat-Schmelzen (\square /52//) als Funktion der Temperatur ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung)

Größenordnung von $10 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gefunden (Vgl. KNO_3 -Schmelze: $E_a = 14 \text{ kJ/Mol}$, $\sigma_0 = 8,2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 52/$).

Ein Vergleich mit anderen Oxidschmelzen der Alkalimetalle etwa Li_2O oder Na_2O ist aufgrund fehlender Messungen jedoch nicht möglich.

Die Oxidschmelzen der Übergangsmetalle ($\text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ /56/) zeigen aber ebenfalls sehr hohe Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit bis zu 150 kJ/Mol ($T=1070-1270 \text{ K}$).

Die hohe Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit der Cäsiumoxid-Schmelzen könnte also, wie bei den Übergangsmetalloxidschmelzen, durch eventuell vorhandene kovalente bzw. elektronische Anteile zustande kommen, da in den Cs_2O -Schmelzen sicher sehr starke kovalente Wechselwirkungen zwischen den stark polarisierbaren Cs^+ -Ionen und den zweifach negativ geladenen O^{2-} -Ionen existieren. Dies wird dazu führen, daß die Konzentration der Ladungsträger im Vergleich zu reinen Ionenschmelzen wie NaCl , KCl u.ä. abnimmt, und die Aktivierungsenergie steigt. Die gemessene elektrische Leitfähigkeit der Cs_2O -Schmelzen stellt, wie in Abschnitt IV.2 angedeutet, nur einen Mittelwert der Leitfähigkeit dar, weil unter den experimentellen Bedingungen in den Schmelzen auch wechselnde Mengen Peroxid Cs_2O_2 , Superoxid CsO_2 und event. Cs-Metall vorhanden sind.

Für das Problem der Schmelzflußelektrolyse von Cs_2O bleibt dennoch festzuhalten, daß die Spannungsverluste durch den Ohm'schen Widerstand der Schmelzen (bei $T=770 \text{ K}$ zwischen 1 und 3 Ohm cm) nicht sehr nachteilig ins Gewicht fallen dürften.

Die gemessenen Werte sind technisch realistisch, da auch bei der Schmelzflußelektrolyse die verschiedenen Cäsium-Oxide nebeneinander vorliegen werden.

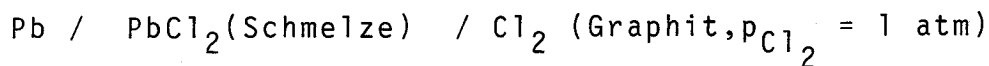
IV.4 Messung der Zersetzungsspannung von Cäsiumoxid-Schmelzen

IV.4.1 Messprinzip

In Abschnitt II. wurde erläutert, daß der theoretische Wert der Zersetzungsspannung U_Z^0 proportional der freien Standardbildungsenthalpie ΔG_f^0 der betrachteten Verbindung ist /57/.

Als nächstes sollte versucht werden, den tatsächlichen Wert der Zersetzungsspannung durch eigene Messungen zu ermitteln.

Die theoretische Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Elektrolyten entspricht der reversiblen elektromotorischen Kraft (EMK) einer galvanischen Zelle, die aus dem untersuchten Elektrolyt und zwei Elektroden besteht, wobei eine Elektrode reversibel auf das Anion und die andere Elektrode reversibel auf das Kation anspricht und alle beteiligten Stoffe in ihrem Standardzustand vorliegen (Aktivität = 1, $p = 1 \text{ atm}$), z.B. für das System Pb/Cl_2 :



Die theoretische Zersetzungsspannung könnte also sehr elegant bestimmt werden, wenn es, wie beim PbCl_2 -Beispiel, möglich wäre, eine geeignete galvanische Zelle unter Verwendung von reversiblen Bezugselektroden für das Kation und das Anion zusammenzustellen.

Da jedoch für geschmolzene Salze nur in den seltensten Fällen wirklich reversibel arbeitende Bezugselektroden zur Verfügung stehen /49/, ist man meistens gezwungen, die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten auf eine andere Art und Weise zu bestimmen, nämlich durch Aufnahme sogenannter Strom/Spannungskurven.

Dabei wird im allgemeinen folgendermaßen verfahren:

An die Elektroden, die in die Schmelze eintauchen, wird eine kontinuierlich steigende Spannung angelegt und gleichzeitig der Strom gemessen, der zwischen diesen beiden Elektroden fließt.

Im Idealfall fließt unterhalb eines bestimmten Spannungswertes, der sogenannten Zersetzungsspannung, aufgrund der Ausbildung einer Gegen-EMK (entgegengesetzt zur äußeren angelegten Spannung) kein oder nur ein vernachlässigbar kleiner Strom.

Dies gilt vor allem dann, wenn es sich um einen einheitlichen reinen Stoff handelt. Bei Stoffgemischen, bzw. wenn der zu untersuchende Stoff leichter zersetzbare Verunreinigungen enthält, wird schon vor dem eigentlich zu untersuchenden Abscheidungsverfahren ein Strom fließen, dessen Größe von der Konzentration der Verunreinigungen und der Spannungsänderungsgeschwindigkeit, der sogenannten Sweepgeschwindigkeit, abhängt.

Ein Strom unterhalb der Zersetzungsspannung des zu untersuchenden Stoffes ist auch dann zu erwarten, wenn die Meßelektroden nicht inert sind und z.B. durch Korrosion, d.h. durch Bildung von Oxidschichten, Legierungen oder Metallauflösung verändert werden.

Nach dem Überschreiten der Zersetzungsspannung ist im allgemeinen ein fast linearer Stromanstieg zu erwarten, dessen Steigung im wesentlichen vom Widerstand des Elektrolyten und der Elektroden (Überspannung) abhängt.

Der Wert für die Zersetzungsspannung wird durch lineare Extrapolation des Stromanstieges auf den Strom $I=0$ erhalten (Abb.13).

Erforderlich ist eine wirksame Trennung von Kathoden- und Anodenraum, damit die entstehenden Kathoden- und Anodenprodukte nicht wieder miteinander reagieren und so die Zersetzungsspannung scheinbar erniedrigen, indem sie die sich aufbauende Gegen-EMK verkleinern /49/.

Ein direkter Vergleich der gemessenen Zersetzungsspannung mit der aus thermodynamischen Daten berechenbaren EMK der jeweiligen galvanischen Zelle ist natürlich nur dann möglich, wenn die Aktivitäten aller an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt sind. Dies ist jedoch im vorliegenden Beispiel bei der Zersetzungsspannungsmessung von Cs_2O -Schmelzen nicht der Fall.

Für die technische Ausführung der Schmelzflußelektrolyse ist der tatsächlich gemessene Wert der Zersetzungsspannung entscheidend, da der aus der Thermodynamik zu berechnende Wert der EMK einer entsprechenden galvanischen Zelle aus den Gründen, die in Abschnitt II. aufgeführt wurden, nur einen unteren Grenzwert für die Zersetzungsspannung angibt.

IV.4.2 Messungen mit der Zwei-Elektrodenanordnung

IV.4.2.1 Experimenteller Aufbau

Bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung von Cäsiumoxid-Schmelzen wurde zunächst folgende Versuchsanordnung verwendet (Abb.12).

Die verwendete Messzelle und die Elektrodenanordnung waren mit dem für Leitfähigkeitsmessungen von Cäsiumoxid-Schmelzen verwendeten Aufbau identisch.

Die Spannung zwischen zwei gleichartigen Elektroden wurde durch einen Potentiostaten (Wenking ST 72), der durch einen Potentialprogrammgeber (Wenking VSG 72) angesteuert wurde, nach einer linearen Dreiecksspannung verändert (Abb.12). Der bei Anlegung dieser Dreiecksspannung an die Messzelle erhaltene Strom wurde auf einem XY-Schreiber gegen die Spannung aufgezeichnet.

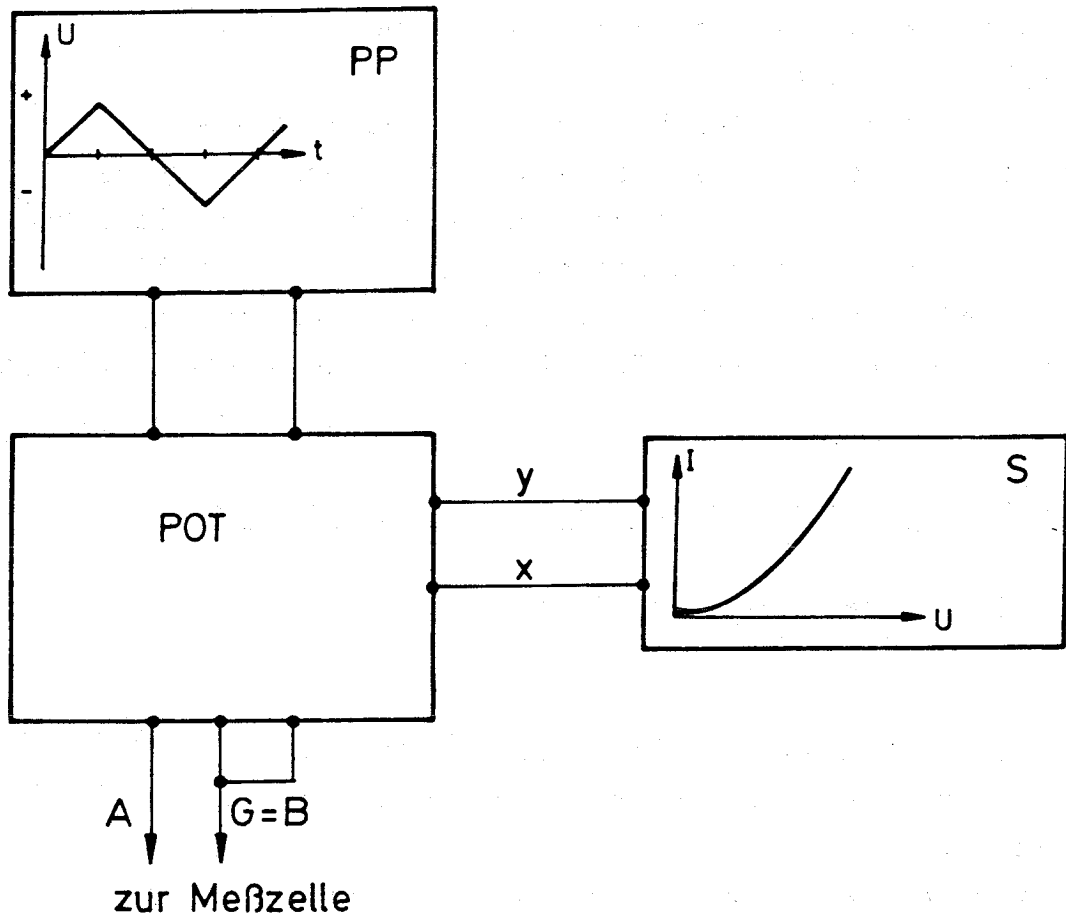


Abbildung 12: Schematisches Blockschaltbild für die Bestimmung der Zersetzungsspannung von Cäsiumoxid-Schmelzen mit der Zwei-Elektroden-Anordnung (PP Potentialprogrammgeber, POT Potentiostat, S XY-Schreiber, A Arbeitselektrode, G Gegenelektrode, B Bezugselektrode)

IV.4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Ein Beispiel für eine Strom/Spannungskurve einer Cs_2O -Schmelze mit zwei Pt/Rh-Elektroden zeigt Abb.13.

Der Verlauf dieser Kurve erlaubt eine lineare Extrapolation auf den Strom $I = 0$, obwohl schon vor dem Erreichen der eigentlichen Zersetzungsspannung ein beträchtlicher Reststrom fließt.

Damit wird ein Wert von $0,87 \pm 0,05$ V für die Zersetzungsspannung bei einer Temperatur von $T=723$ K bestimmt.

Andere Messreihen bei gleicher Temperatur mit anderen Elektrodenkombinationen (Ag/Cu) ergaben ebenfalls Werte zwischen 0,85 und 0,9 V, d.h. die Messungen sind also weitgehend unabhängig vom Elektrodenmaterial.

Die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsspannung zeigte keinen eindeutigen Trend zu höheren bzw. tieferen Werten der Zersetzungsspannung und konnte deshalb nicht ausgewertet werden. Man kann im Temperaturbereich zwischen 653 und 753 K also für die Cs_2O -Schmelzen nur eine mittlere Zersetzungsspannung von $0,87 \pm 0,15$ V angeben.

Vergleicht man den bei 723 K gemessenen Wert für die Zersetzungsspannung mit dem aus dem Temperaturverlauf von $\Delta G_f^0(T)$ errechneten Wert für die theoretische Zersetzungsspannung von $U_Z^0 = 1,04$ V (723K;/35/) bzw. $U_Z^0 = 1,29$ V (723K;/37/), so erkennt man, daß die gemessene Zersetzungsspannung kleiner ist als die theoretisch berechnete. Dies deutet darauf hin, daß die Meßanordnung zur Bestimmung der Zersetzungsspannung nicht optimal gewählt war.

Der Haupteinfluß, der zur Verringerung der Zersetzungsspannung führt, ist, wie schon erwähnt, das Fehlen eines Diaphragmas. Die Verwendung eines Diaphragmas stellt jedoch ein gewisses Problem dar, weil, neben der erforderlichen Korrosionsbeständigkeit des verwendeten Materials,

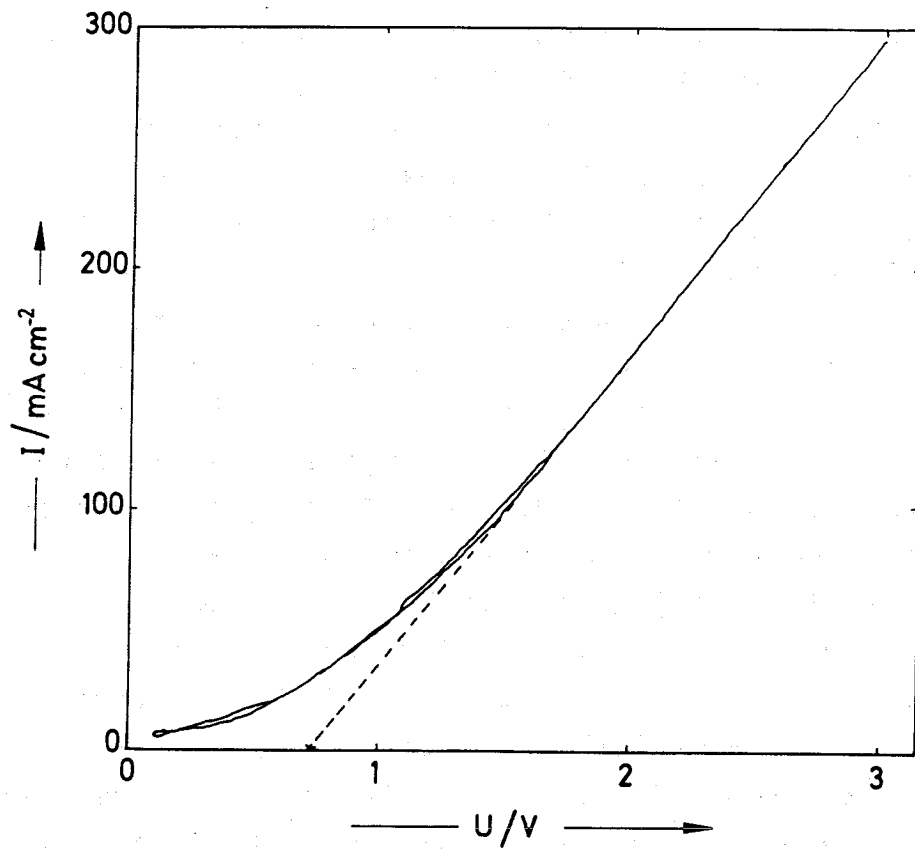


Abbildung 13: Zersetzungsspannungskurve einer kurz aufgeschmolzenen Cäsiumoxid-Probe (2 Pt/Rh-Elektroden; $T=723 \text{ K}$; Sweepgeschwindigkeit: 150 mV sec^{-1})

durch die Erhöhung des Zellwiderstandes die Messungen der Zersetzungsspannung ungenauer werden.

Im Falle der Zersetzungsspannungsmessungen an den Cäsiumoxid-Schmelzen führte die Verwendung eines porösen MgO-Tiegels als Diaphragma zu nicht auswertbaren Messungen (eindeutige Extrapolation auf Strom $I=0$ nicht möglich).

Die angegebenen Werte für die Zersetzungsspannung von Cs_2O -Schmelzen, die nur eine einzige Elektrodenreaktion widerspiegeln, beziehen sich auf nur kurz aufgeschmolzene Proben.

Verwendet man längere Zeit aufgeschmolzene oder gelagerte Proben, so ändern sich die Verhältnisse drastisch.

Es ist bekannt, daß sich Cs_2O -Proben schon kurze Zeit nach ihrer Herstellung, auch beim Aufbewahren in einer Inertgasatmosphäre, in Cs_2O_2 , CsO_2 und Cs-Metall umwandeln /37,58/. Wie weit diese Umwandlung geht, kann nicht vorhergesagt werden und stellt eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Untersuchung von Cs_2O dar.

Diese Tatsache könnte auch einen Großteil der streuenden Ergebnisse der Zersetzungsspannungsmessungen erklären, die mit verschiedenen lang gelagerten Cs_2O -Proben durchgeführt wurden.

Alle diese Messungen zeigen keinen definierten einheitlichen Stromanstieg bei einem bestimmten Spannungswert, sondern es treten mehrere verschieden hohe Strompeaks in den Strom/Spannungskurven auf, die zumeist einen bestimmten Grenzstrom erreichen, was beim Hauptzerstörungspeak nicht der Fall ist (Abb.14).

Diese Kurven entstanden jeweils durch abwechselnde Polarisation der MeBelektroden, d.h. eine Elektrode war immer einmal Kathode oder Anode. Die Kurven sind symmetrisch zum Strom- und Spannungsnullpunkt.

Aus den Strom/Spannungskurven mit drei Peaks folgt, daß mindestens drei verschiedene Elektrodenreaktionen ablaufen (1,2,3), wobei es sich beim Peak 3 um den Hauptzerstörungspeak handeln dürfte.

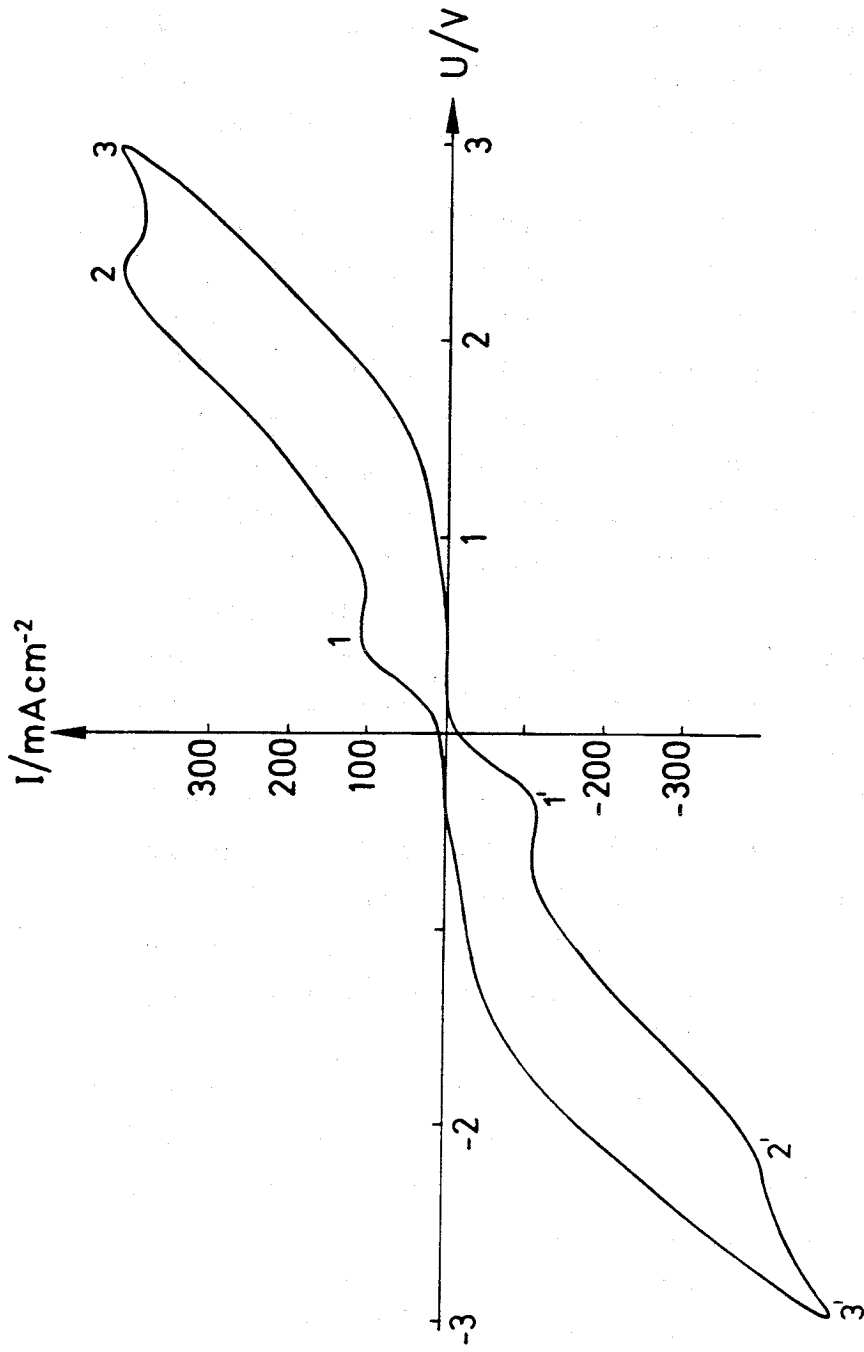
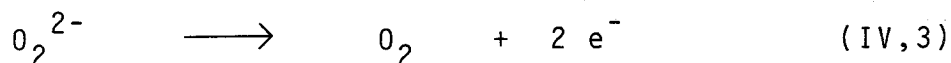
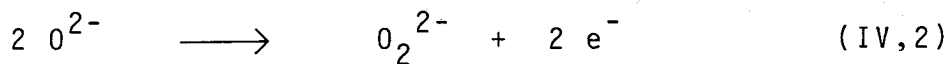


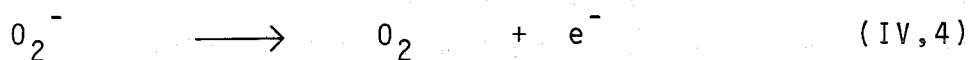
Abbildung 14: Zersetzungsspannungskurve einer Cäsiumoxid-Schmelze
(2 Cu-Elektroden; $T=690\text{ K}$; Sweepgeschwindigkeit: 30 mV sec^{-1})

Eine Zuordnung von Einzelelektrodenprozessen zu diesen Peaks ist jedoch sehr schwierig.

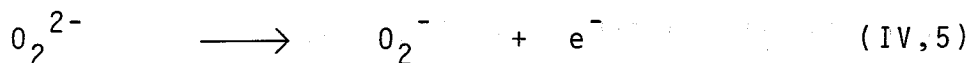
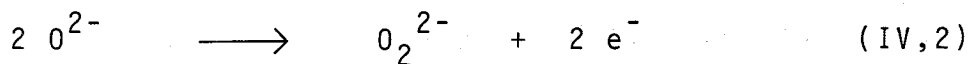
Von $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaCl}$ -, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ - und $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaNO}_3$ -Mischungen ist bekannt /59-61/, daß die Sauerstoffentwicklung aus dem Oxidion in zwei Stufen verläuft:



Da, wie in Abschnitt IV.2 schon erläutert, in den Cs_2O -Schmelzen auch Superoxid-, d.h. O_2^- -Ionen nachgewiesen worden sind, könnte auch noch folgender Elektrodenvorgang eine Rolle spielen:



Das heißt, die elektrochemische Entladung des Oxidions zu molekularem Sauerstoff in der Schmelze könnte insgesamt über folgende Stufen verlaufen:



Eine Zuordnung der einzelnen Peaks in den Cs_2O -Schmelzen zu den vorgenannten Elektrodenvorgängen ist jedoch a-priori nicht möglich.

Es wurde deshalb versucht, durch Zugabe von Peroxid (Na_2O_2) bzw. Superoxid (KO_2) zur Schmelze, die einzelnen Peaks durch ihren eventuellen Anstieg zu identifizieren.

Die Auflösung des Peroxids sowie des Superoxids in der Cäsiumoxid-Schmelze war jedoch so langsam, daß keine reproduzierbaren Einflüsse auf die Strom/Spannungskurven zu beobachten waren.

IV.4.3 Messungen mit der Drei-Elektrodenanordnung

IV.4.3.1 Experimenteller Aufbau

Bei der Zwei-Elektroden-Strom/Spannungsmessung lassen sich die kathodischen und anodischen Vorgänge nicht trennen.

Deshalb wurde im folgenden der Versuch unternommen, mit der sogenannten Drei-Elektrodenanordnung — Arbeits-, Gegen- und (virtuelle) Bezugselektrode — den kathodischen Vorgang der Metallabscheidung vom anodischen Vorgang der Sauerstoffoxidation abzutrennen.

Da für die aggressiven Cäsiumoxid-Schmelzen keine Bezugselektrode zur Verfügung steht, die reversibel auf ein Ion in der Schmelze anspricht, wurde eine sogenannte "virtuelle" Bezugselektrode verwendet. Diese "virtuelle" Bezugselektrode bleibt bei der Messung der Zersetzungsspannung stromlos und sollte daher ein relativ konstantes Potential in den Cäsiumoxid-Schmelzen liefern.

Das Potential der Arbeitselektrode wird dann relativ zu dieser "virtuellen" Bezugselektrode gemessen.

Für die Messungen an den Cäsiumoxid-Schmelzen wurden drei Pt/Rh-Elektroden verwendet, wobei ein Pt/Rh-Blech als virtuelle Bezugselektrode diente.

Die Messzelle der Drei-Elektrodenanordnung ist bis auf dieses Pt/Rh-Blech identisch mit der Zwei-Elektrodenanordnung (Abb.12; die Bezugselektrode wird an der mit B bezeichneten Stelle angeschlossen).

IV.4.3.2 Messergebnisse und Diskussion

Ein Beispiel für eine solche Drei-Elektrodenmessung zeigt Abbildung 15.

Auffallend ist dabei die anodische Seite mit dem sehr stark schwankenden Strom/Spannungsverlauf.

Dies könnte auf den sogenannten Anodeneffekt hindeuten, der in den Salzschnmelzen bekannt ist /49/.

Er entsteht unter Umständen durch die Gasblasenentwicklung (O_2) an der Anode und führt dadurch wegen des erschwerten Stromdurchganges an der Grenzschicht Elektrode/Schnmelze zu starken Schwankungen in den Strom/Spannungskurven.

Auch hier ist eine Bestimmung der Zersetzungsspannung, die sich dabei aus dem "kathodischen" und "anodischen" Teilvorgang zusammensetzt, kaum vernünftig möglich, da schon lange vor dem keineswegs linearen Anstieg des Hauptzersetzungspeaks ein beträchtlicher Strom fließt, der verschiedene Elektrodenvorgänge beinhalten kann; auf der Kathodenseite z.B. $O_2^- \rightarrow O_2^{2-} \rightarrow 1/2 O^{2-}$.

Ob die Einzelelektrodenvorgänge grundsätzlich die Entladung des Oxidions, auch in reinen Cs_2O -Schnmelzen, darstellen, oder ob die während des Aufheizens entstehenden Peroxide und Superoxide dieses Verhalten bewirken, kann also auch mit der Drei-Elektrodenanordnung nicht geklärt werden.

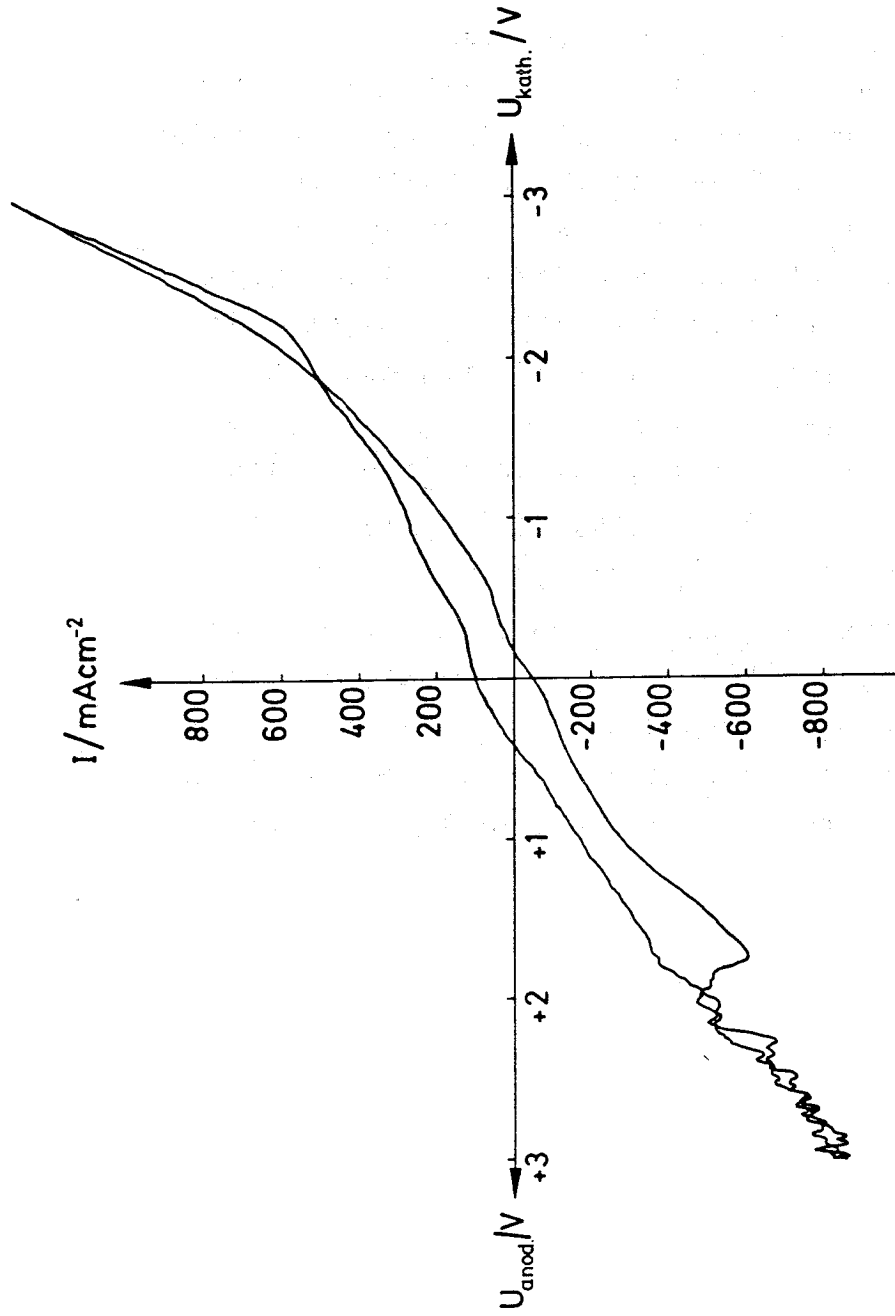


Abbildung 15: Zersetzungsspannungskurve einer Cäsiumoxid-Schmelze gemessen mit der Drei-Elektroden-Anordnung ("virtuelle" Bezugslektrode; 3 Pt/Rh-Elektroden; $T=740 \text{ K}$; Sweepgeschwindigkeit: 200 mV sec^{-1})

IV.5 Abschließende Beurteilung über die Durchführbarkeit der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid

Die in den Abschnitten IV.1 - IV.4 dargestellten experimentellen Ergebnisse über die Eigenschaften von Cäsiumoxid-Schmelzen zusammen mit einigen weiteren Überlegungen lassen eine abschließende Beurteilung über die Möglichkeit einer praktischen Durchführung der Cäsiumoxid-Schmelzflußelektrolyse durchaus zu.

Allerdings muß diese Beurteilung kritisch ausfallen. Nahezu alle Fakten schlagen für das von Dorner und Schretzmann /13/ vorgeschlagene Verfahren negativ zu Buche.

- 1.) Der wichtigste Punkt dürften sicher die in Bezug auf die Elektrodenmaterialien für ein technisches Verfahren nicht lösbaren Korrosionsprobleme sein. Einzig Al_2O_3 als Behältermaterial für die Cäsiumoxid-Schmelzen scheint für Laboruntersuchungen halbwegs geeignet zu sein. Eine technische Verwendung scheidet jedoch aus.
- 2.) Obwohl die elektrische Leitfähigkeit der Cäsiumoxid-Schmelzen für eine Schmelzflußelektrolyse durchaus genügend groß ist, muß eine Tatsache berücksichtigt werden, auf die Simon /62/ hingewiesen hat. Im Kathodenraum wird das während der Elektrolyse gebildete Cs-Metall nicht, wie von Dorner und Schretzmann angenommen, aufgrund seiner geringeren Dichte gegenüber der Cäsiumoxid-Schmelze nach oben steigen, so daß es abgeschöpft werden kann, sondern das Cs-Metall wird sich in der Schmelze lösen und dort zur Bildung von sogenannten Suboxiden führen. Diese Suboxide zeigen, wie von Simon untersucht /47/, metallähnliche elektrische Leitfähigkeit. Dies führt dazu, daß der gesamte Kathodenraum elektronenleitend wird und damit die Stromausbeute bei der Elektrolyse abnimmt /49/.

Das könnte dadurch vermieden werden, daß die Elektrolyse nur bis zu geringeren Umsätzen durchgeführt wird, bei denen die elektronischen Anteile der Leitfähigkeit noch keine Rolle spielen, was allerdings die Raum/Zeit-Ausbeute stark verringert.

- 3.) Ein weiteres Problem bei der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid ist die Verwendung eines Diaphragmas. CaO-dotiertes Zirkondioxid (O^{2-} -Ionenleiter) wäre ein geeignetes Material in Bezug auf die Verhinderung der Reaktion des abgeschiedenen Metalls mit dem anodisch entwickelten Sauerstoff.

Nachteilig ist allerdings (und mehr noch bei anderen Materialien) der relativ hohe Ohm'sche Widerstand, der zu einer starken Erhöhung der Ohm'schen Spannungsverluste führen würde. Außerdem ist Zirkondioxid gegen Cäsiumoxid-Schmelzen nicht beständig (Abschnitt IV.1).

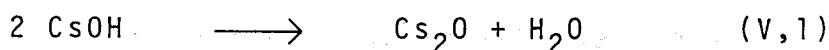
- 4.) Die Möglichkeit der Verwendung einer flüssigen Bleikathode bei der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid, die durch Legierungsbildung Pb/Cs die Konzentration des Cs-Metalls in der Schmelze erniedrigen kann /63/, ist ebenfalls nicht gegeben, da, wie aus eigenen Experimenten hervorgeht, dabei Bleioxide gebildet werden.

Obwohl die Messungen der Zersetzungsspannung von Cäsiumoxid-Schmelzen durchaus die Abschätzungen von Dorner und Schretzmann /13/ bestätigen, muß doch abschließend festgehalten werden, daß die technische Durchführung der Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumoxid aus den angeführten Gründen wohl nicht möglich sein wird.

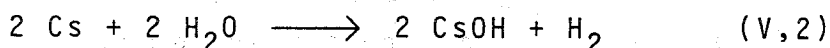
V. ZERSETZUNGSSPANNUNGSMESSUNGEN AN CÄSIUMHYDROXID-SCHMELZEN

V.1 Die Rolle von Cäsiumhydroxid im Cäsium-Hybrid-Prozess zur Wasserstofferzeugung

Im zweiten Prozessschritt zur Wasserstofferzeugung mittels des Cäsium-Hybrid-Verfahrens wird das im ersten Schritt entstandene Cäsiumhydroxid durch thermische Zersetzung in Cäsiumoxid überführt /13/ :



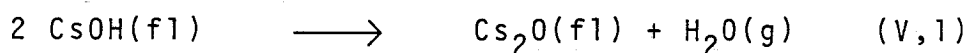
Dieser Verfahrensschritt beinhaltet jedoch einige Probleme. Im vorgelagerten Reaktionsschritt:



entsteht eine hochkonzentrierte wässrige Cäsiumhydroxid-Lösung. Das Aufkonzentrieren dieser Lösung führt zum Cäsiumhydroxidmonohydrat $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches bei 453 K schmilzt und sehr leicht unzersetzt verdampft.

Erst bei längerem Erhitzen auf 670-770 K entsteht das wasserfreie Cäsiumhydroxid /64/.

Laut Götzmann /65/ ist das so entstandene Cäsiumhydroxid allerdings thermisch sehr stabil. Nimmt man die Werte für die freie Standardbildungsenthalpie von CsOH sowie von Cs_2O und H_2O für $T=950 \text{ K}$ /36,66/, so läßt sich die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion:



zu +142 kJ/Mol H_2O angeben.

Die daraus bestimmte Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt $K=1,5 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$, d.h. das Gleichgewicht liegt sehr weit auf der linken Seite.

Auch die von Dorner und Schretzmann /13/ ins Auge gefaßte Reduktion von Cäsiumhydroxid zu Cäsiumoxid mittels Cs-Metall:



kommt nicht in Frage, da Cs-Metall und Cäsiumhydroxid vollständig mischbar sind und nicht miteinander reagieren /67/.

Die (thermische) Zersetzung von Cäsiumhydroxid zu Cäsiumoxid und Wasser dürfte somit nur schwerlich möglich sein.

Man könnte nun auch daran denken, Cäsiumhydroxid direkt wieder in einer Schmelzflußelektrolyse zu zersetzen, ohne vorher Cäsiumoxid darzustellen.

Dazu wäre Voraussetzung, daß die Zersetzungsspannung der Cäsiumhydroxid-Schmelzen klein gegenüber der Zersetzungsspannung von Wasser bei der entsprechenden Temperatur ist, um zu gewährleisten, daß der Gesamtprozess energetisch sinnvoll bleibt.

Die von Götzmann /66/ angegebenen Werte für die freie Standardbildungsenthalpie $\Delta G_f^0(\text{CsOH}, T)$ lassen vermuten, daß die Zersetzungsspannung von Cäsiumhydroxid-Schmelzen relativ groß ist (2,1-2,3 V).

Allerdings lagen keine direkten Messungen der Zersetzungsspannung von Cäsiumhydroxid vor und so wurde im folgenden versucht diese Werte selbst experimentell aus Strom/Spannungskurven zu bestimmen.

V.2 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von Cäsiumhydroxid-Schmelzen

Die für die Zersetzungsspannungsmessungen an Cäsiumhydroxid-Schmelzen verwendete Versuchsanordnung ist identisch mit der in Abschnitt IV.4 beschriebenen Zweielektroden-Anordnung bei den Messungen an Cäsiumoxid-Schmelzen.

Das kommerziell erhältliche Cäsiumhydroxid (CERAC;USA) wurde in einer Trocknungsapparatur zur Entfernung von Wasser gereinigt.

Dazu wurde ein Argonstrom ($\text{Ar} > 99,999 \text{ Vol.-%}$) für 15-20 Stunden durch die auf 730 K erhitzte Cäsiumhydroxid-Schmelze geleitet /68/. Die Effektivität der Wasserentfernung wurde durch die Aufnahme von Abkühl- bzw. Aufwärmkurven kontrolliert /69/.

Ein Beispiel für eine Abkühlkurve einer gereinigten Cäsiumhydroxid-Probe zeigt Abb. 16.

Der Schmelzpunkt der gereinigten Cäsiumhydroxid-Proben lag zwischen 608 und 613 K (619 K /69/, 612 K /70/, 588 K /65/).

Die Cäsiumhydroxid-Proben enthielten laut Herstellerangaben außerdem noch maximal 3 Mol% Cäsiumcarbonat. Als Tiegelmaterial für die Cäsiumhydroxid-Schmelzen wurde Silber verwendet, welches, ebenso wie die Elektrodenmaterialien (Ag,Pt,Au) und die Al_2O_3 -Kapillaren (Abb.8), während der Versuchsdauer von einigen Stunden nicht angegriffen wurde.

Die Handhabung der Cäsiumhydroxid-Proben sowie die Messung der Zersetzungsspannung wurde in einer Inertgasbox (BRAUN MB 30) durchgeführt.

V.3 Ergebnisse und Diskussion

V.3.1 Wasserfreie Cäsiumhydroxid-Schmelzen

Die wasserfreien Cäsiumhydroxid-Schmelzen zeigen bei den Zersetzungsspannungsmessungen nur einen Elektrodenvorgang und sind im allgemeinen gut auswertbar (lineare Extrapolation auf Strom $I=0$ gut möglich).

Ein Beispiel für eine solche Zersetzungsspannungsmessung zeigt Abbildung 17.

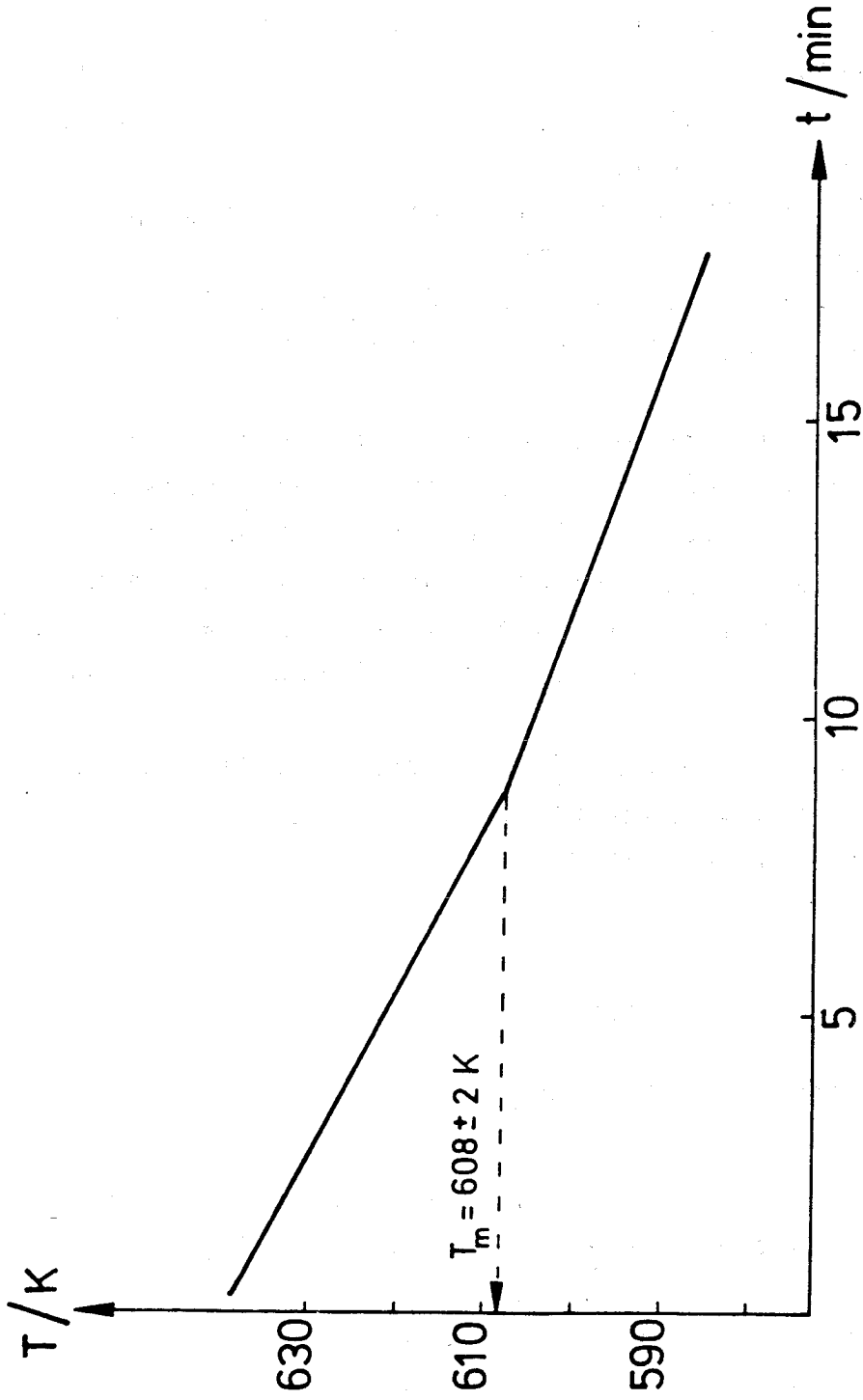


Abbildung 16: Beispiel einer Abkühlkurve für eine gereinigte Cäsiumhydroxid-Probe

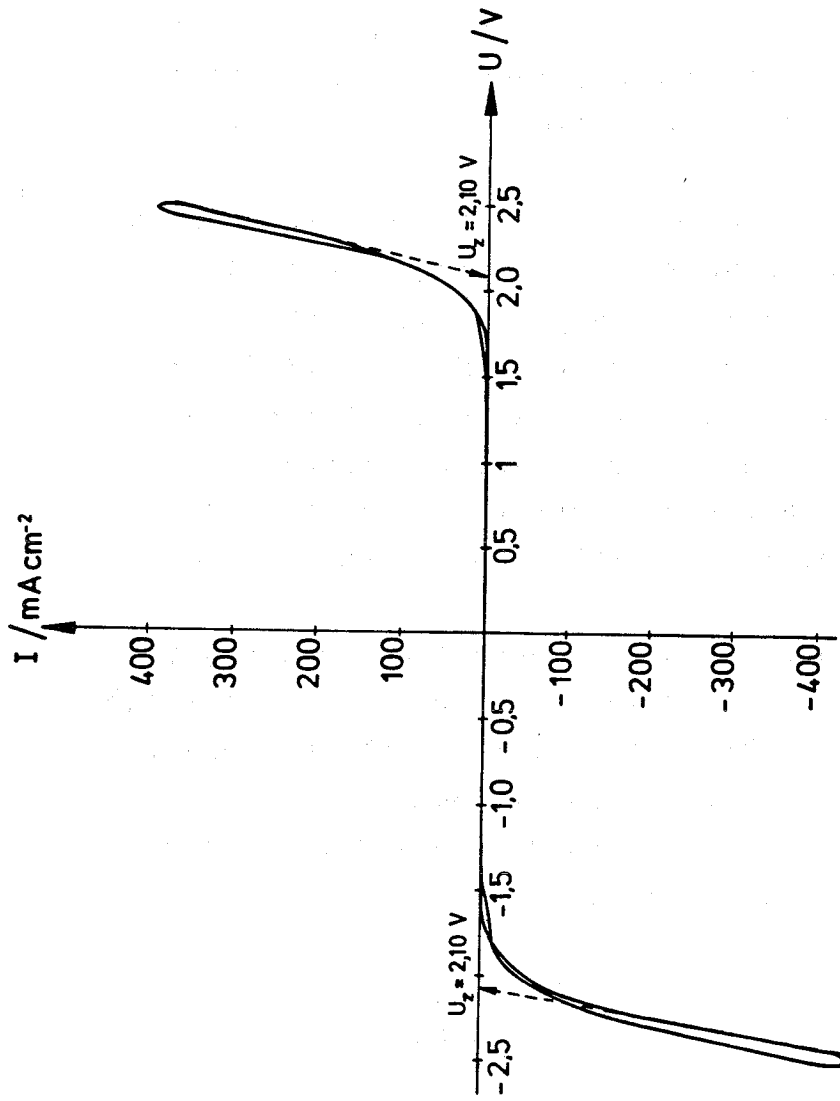


Abbildung 17: Zersetzungsspannungskurve einer wasserfreien Cäsiumhydroxid-Schmelze (2 Pt-Elektroden; $T=680 \text{ K}$; Sweepgeschwindigkeit: 100 mV sec^{-1})

Beim Erreichen der Zersetzungsspannung ist an der Anode eine Gasentwicklung zu beobachten und von der Kathode weg bewegen sich "blaue Schlieren" in die Schmelze hinein (Cs-Metall).

Es gelang bei den Messungen auch den Einfluß der Temperatur auf die Zersetzungsspannung zu studieren und damit einen Vergleich mit den von Götzmann /66/ angegebenen thermodynamischen Daten von Cäsiumhydroxid durchzuführen.

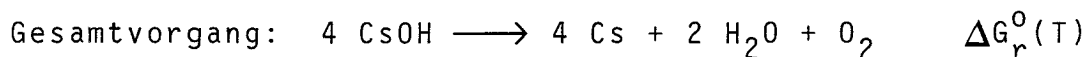
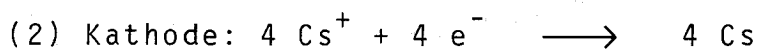
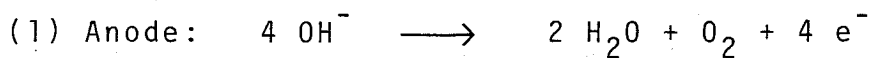
Dabei ist zu berücksichtigen, daß durch die Zersetzungsspannungsmessungen keineswegs die thermodynamischen Standardwerte für die Zersetzung von Cäsiumhydroxid erhalten werden, da die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Stoffe nicht bekannt sind und für die Berechnung willkürlich gleich eins gesetzt wurden.

Die gemessenen Werte für die Zersetzungsspannung der Cäsiumhydroxid-Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 18.

Zum Vergleich sind die aus den thermodynamischen Daten von Götzmann /66/ berechneten Werte für die theoretische Zersetzungsspannung $U_Z^0(T)$ ebenfalls mit eingezeichnet.

Dabei wurden die folgenden Annahmen gemacht.

Die elektrochemische Zersetzung von Cäsiumhydroxid soll in folgenden Stufen verlaufen:



Damit läßt sich die theoretische Zersetzungsspannung $U_Z^0(T)$ aus thermodynamischen Werten berechnen mit (vgl.(II,7); $z=4$)

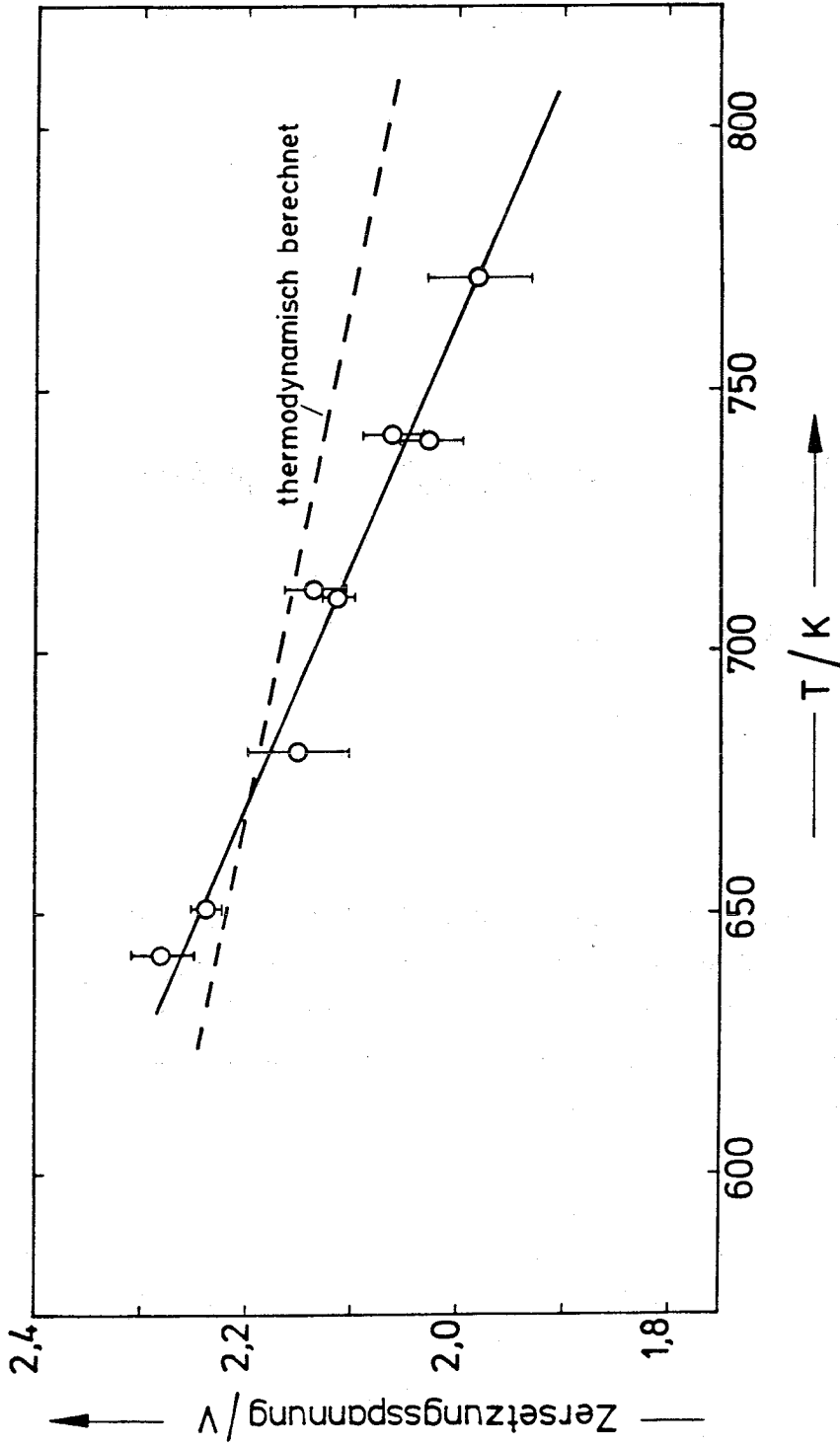
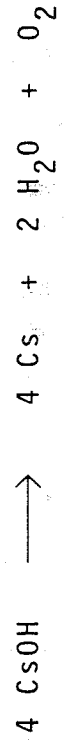


Abbildung 18: Zersetzungsspannung von Cäsiumhydroxid-Schmelzen als Funktion der Temperatur und Vergleich mit den thermodynamischen Daten /66/ der Zersetzung nach:



$$\Delta G_r^0(T) = - z \cdot F \cdot U_z^0(T)$$

Es gilt:

$$\Delta G_r^0(T) = \{ 4 \cdot \Delta G_f^0(\text{Cs}_{f1}, T) + 2 \cdot \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_g, T) + \Delta G_f^0(\text{O}_{2,g}, T) \} \\ - \{ 4 \cdot \Delta G_f^0(\text{CsOH}_{f1}, T) \}$$

sowie:

$$\Delta G_f^0(\text{O}_{2,g}, T) = 0$$

und

$$\Delta G_f^0(\text{Cs}_{f1}, T) = 0$$

Die Werte für $\Delta G_f^0(\text{CsOH}_{f1}, T)$ und $\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_g, T)$ sind nach Götzmann /66/ gegeben durch:

$$\Delta G_f^0(\text{CsOH}_{f1}, T) = -399600 + 123 \cdot T$$

$$\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}_g, T) = -246600 + 54,4 \cdot T$$

$$(\Delta G_f^0 / \text{J Mol}^{-1} ; T / \text{K})$$

Mit diesen Voraussetzungen wurden die in Abbildung 18 gezeigten Werte für die theoretische Zersetzungsspannung berechnet. Man erkennt deutlich, daß die tatsächlich gemessene Zersetzungsspannung durchaus vergleichbar ist mit der aus thermodynamischen Daten berechneten theoretischen Zersetzungsspannung.

Die Deutung der Zersetzungsspannungsmessungen an den Cäsiumhydroxid-Schmelzen als eine Zersetzung in Sauerstoff, Wasser und Cs-Metall wird außerdem gestützt durch die Zersetzungsspannungsmessungen an Natrium- und Kaliumhydroxid-Schmelzen. Le Blanc und Brode berichteten schon 1902 /71/, daß bei geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxid Zersetzungsspannungswerte zwischen 2 und 2,2 V auftreten, die sie als

eine Zersetzung der Alkalihydroxide in das jeweilige Alkalimetall, Sauerstoff und Wasser deuteten.

Diese Beobachtungen wurden 1915 durch Neumann und Bergve bestätigt /72/.

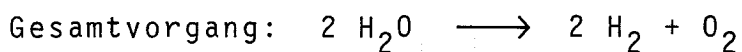
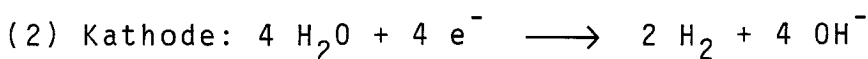
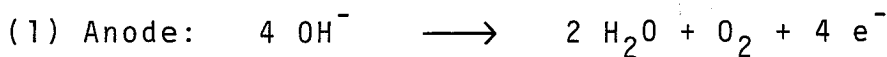
Demnach fällt die Zersetzungsspannung von wasserfreien, im Inertgasstrom gehaltenen Kalium- bzw. Natriumhydroxid-Schmelzen linear mit der Temperatur und ist vergleichbar mit den Werten, die man aus thermodynamischen Daten unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Zersetzungsreaktion berechnen kann /9/.

V.3.2 Wasserhaltige Cäsiumhydroxid-Schmelzen

Anders liegen die Verhältnisse jedoch, sobald die Alkalihydroxid-Schmelzen wasserhaltig sind.

Dann nämlich führt, wie für Cäsiumhydroxid-Schmelzen mit eigenen Strom/Spannungsmessungen (Zwei-Elektrodenanordnung) in Abb. 19 belegt, die elektrolytische Zersetzung der Alkalimetallhydroxide nicht zu Sauerstoff und dem jeweiligen Alkalimetall, vielmehr wird das Wasser der Hydroxide in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt. Sowohl an der Kathode als auch an der Anode wird nämlich beim Erreichen der Zersetzungsspannung eine Gasentwicklung beobachtet.

Man kann die folgenden Elektrodenvorgänge formulieren:



Für den Fall der Cäsiumhydroxid-Schmelzen liegt der Hauptzersetzungspeak bei ca. 1,4-1,5 V.

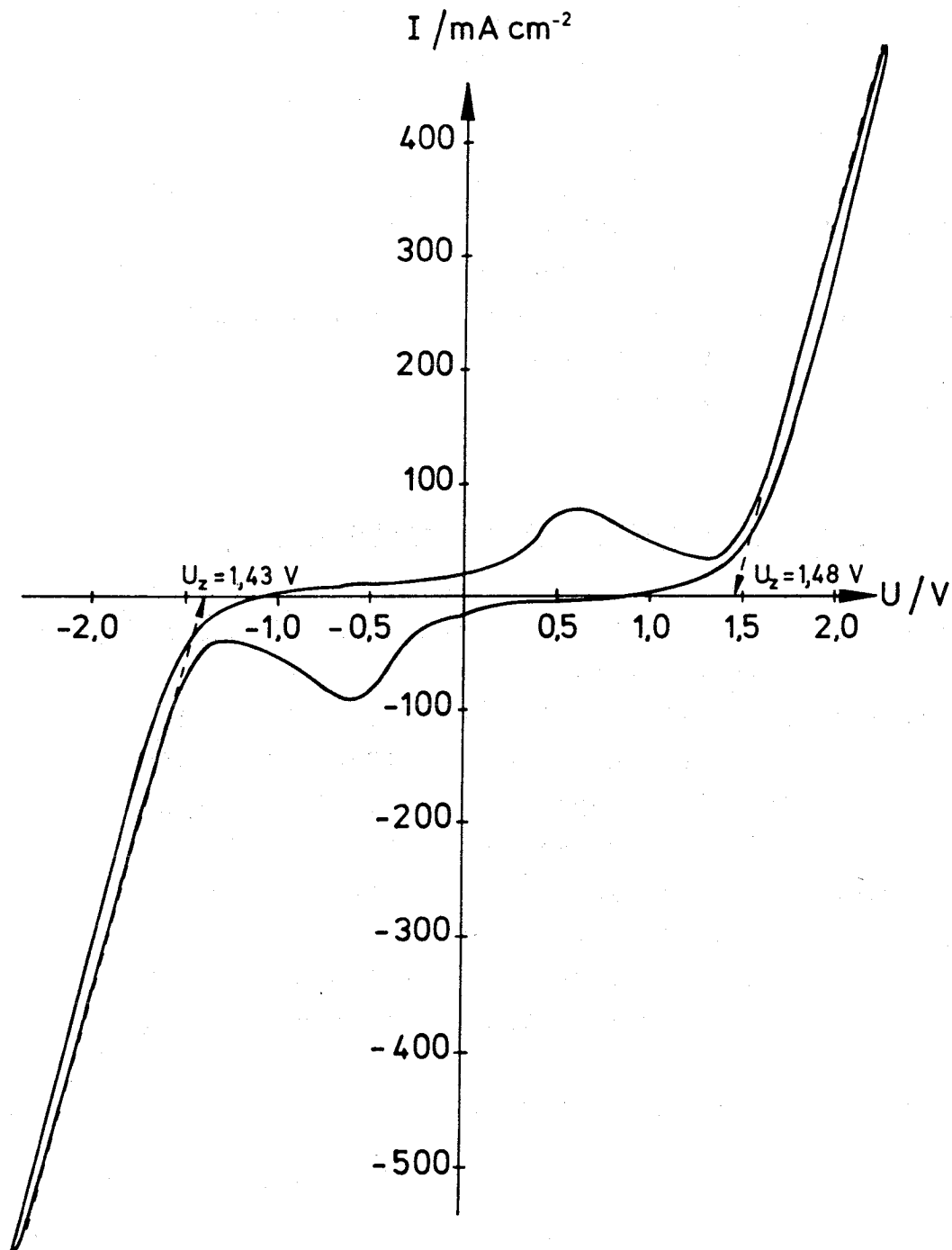


Abbildung 19: Zersetzungsspannungskurve einer wasserhaltigen Cäsiumhydroxid-Schmelze (2 Pt-Elektroden; $T=578 \text{ K}$; Sweepgeschwindigkeit: 100 mV sec^{-1})

Divisek et al. /5/ haben bei ihren Versuchen, die Wasserelektrolyse in flüssigem Natriumhydroxid durchzuführen, ebenfalls im Spannungsbereich um 1,5 V ($T=670$ K; Stromdichte= 500 mA cm^{-2}) diese Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff festgestellt.

Vergleicht man die Zersetzungsspannung von Wasser in den flüssigen Alkalihydroxiden mit der theoretischen Zersetzungsspannung von $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ z.B. bei $T=673$ K von $U_Z^0=1,08$ V /9/, so erkennt man, daß die Durchführung der Wasserelektrolyse in den flüssigen, wasserhaltigen Alkalihydroxiden keine Vorteile gegenüber der direkten Wasserzersetzung bietet. Die Ursache für das Auftreten des Zersetzungspeaks in den wasserhaltigen Cäsiumhydroxid-Schmelzen bei ca. 0,6 V, der ebenfalls von Le Blanc und Brode /71/ in wasserhaltigen Kalium- und Natriumhydroxid-Schmelzen beobachtet wurde, wurde nicht weiter untersucht.

V.3.3 Diskussion

Abschließend bleibt also für die elektrolytische Zersetzung von Cäsiumhydroxid in Cs-Metall und Sauerstoff festzuhalten, daß die Zersetzungsspannung im Vergleich zur direkten Wasserelektrolyse, wie auch aus den thermodynamischen Daten von Götzmann /66/ hervorgeht, doch um einiges größer ist, als dies für eine sinnvolle Gesamtenergiebilanz des Cs/CsOH-Prozesses verträglich wäre.

Eine andere Möglichkeit, die sich durch diese Zersetzungsspannungsmessungen eröffnet hat, ist die direkte Wasserelektrolyse in geschmolzenem, wasserhaltigem Cäsiumhydroxid.

Da diese Versuche von Divisek et al. /5/ in Jülich an Natriumhydroxid-Schmelzen seit langem unternommen werden, wurde diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt, auch weil sie mit dem ursprünglich zu untersuchenden Drei-Stufen-Prozess zur Wasserstoffherzeugung kaum noch etwas gemeinsam hat.

VI. MESSUNGEN DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT AN FESTEN UND FLÜSSIGEN ALKALIMETALLHYDROXIDEN

Im Rahmen der Untersuchungen an Cäsiumhydroxid wurden auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an festem und flüssigem Cäsium-, Rubidium- und Natriumhydroxid durchgeführt.

Der Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit von festen und flüssigen Alkalihydroxiden muß nicht nur deshalb eine wachsende Bedeutung zugeschrieben werden, weil sie im Vergleich z.B. zu Alkalihalogenidschmelzen Beispiele für assoziierte Schmelzen mit einem vergleichsweise weiten Flüssigkeitsbereich darstellen, sondern auch weil flüssige Alkalimetallhydroxide vermehrt als Reaktionsmedien (Wasser-Elektrolyse in flüssigem Natriumhydroxid /5/) zum Einsatz kommen.

Wie in Abschnitt II. ausgeführt, ist die elektrische Leitfähigkeit außerdem ein wichtiger Prozessparameter bei der Schmelzflußelektrolyse der flüssigen Alkalimetallhydroxide. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Hydroxide kann schließlich, wie noch in Abschnitt VI.3 erläutert wird, wichtige Hinweise auf die Transportmechanismen speziell von OH^- und H^+ in Festkörpern geben.

VI.1 Versuchsvorbereitung und experimenteller Aufbau

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden experimentell mit der in Abbildung 8 gezeigten Messanordnung durchgeführt, wobei die in Abschnitt IV.3.1 beschriebene direkte Strom/Spannungsmessung mittels der Lock-In-Technik angewendet wurde. Die Reinigung der kommerziell erhältlichen Hydroxide Cäsium- (CERAC;USA), Rubidium- (CERAC;USA) sowie Natriumhydroxid (ROTH;Karlsruhe), geschah in einer Trocknungsapparatur zur Entfernung von Wasser (vgl. Abschnitt V.2).

Die Cäsium- und Rubidiumhydroxid-Proben enthielten laut Herstellerangaben als Verunreinigung max. 3 Mol% Cäsium- bzw. Rubidiumcarbonat, das verwendete Natriumhydroxid max. 0,4 Mol% Natriumcarbonat.

Die vorgereinigten, nahezu wasserfreien, aber dennoch schwach carbonathaltigen Proben wurden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit in die Messanordnung (Abbildung 8) überführt, die in der Inertgasbox (BRAUN MB 30) aufgebaut war.

Die für die Messung verwendeten Elektrodenmaterialien (Ag, Pt, Au), die Ag-Tiegel sowie die Al_2O_3 -Keramikkapillaren wurden von den Alkalihydroxiden während der Versuchsdauer von einigen Tagen kaum angegriffen.

Die Zellkonstante für die verwendeten Messzellen wurde bei verschiedenen Temperaturen durch Eichmessungen an KNO_3 -Schmelzen bestimmt /52/. Die vor und nach den Messungen an den Alkalihydroxiden bestimmten Zellkonstanten waren um maximal 5% verschieden.

Die verwendeten Elektroden sind unterhalb der Zersetzungsspannung der entsprechenden Alkalihydroxide sogenannte "Blockier"-Elektroden für Ionen, da durch die Elektrodenoberfläche nur Elektronen hindurchtreten können.

Das bedeutet, daß die Leitfähigkeit bei sehr niedrigen Meßfrequenzen (< 1 Hz), die sogenannte Gleichstromleitfähigkeit, nur auf den elektronischen Anteil der Leitfähigkeit zurückzuführen ist.

Der elektronische Anteil der Leitfähigkeit wurde folgendermaßen erhalten (Abbildung 20).

Durch einen Potentiostaten (Wenking ST 72) wurde eine Spannung von 50 bis 500 mV an die Silberelektroden der Leitfähigkeitsmesszelle gelegt. Der durch die Zellanordnung fließende Strom wurde über den Spannungsabfall an einem in Reihe geschalteten Eichwiderstand gemessen (HP Digital-Voltmeter 3456 A, Eingangsimpedanz $> 10^{10}$ Ohm).

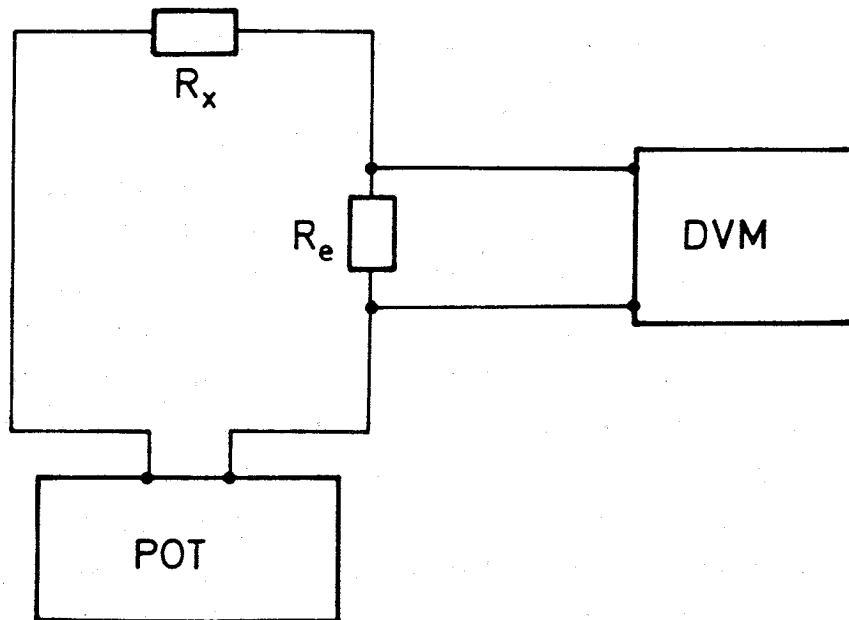


Abbildung 20: Meßanordnung zur Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit
(POT Potentiostat, DVM Digitalvoltmeter,
 R_e Eichwiderstand, R_x Zellwiderstand)

Durch die Messung der Wechselstromleitfähigkeit mittels der Lock-In-Technik (vgl. Abschnitt IV.3.1) wurde die Gesamtleitfähigkeit (elektronischer + ionischer Anteil) erhalten.

Die Leitfähigkeit steigt dabei mit zunehmender Frequenz und ist bei höheren Frequenzen durch den sogenannten "Verschiebungsstrom" der Ionen bedingt, die nicht durch die Elektrodenfläche hindurchtreten können.

Die Leitfähigkeit erreicht in einem bestimmten Frequenzbereich ein Maximum. Bei niedrigen Temperaturen (420-520 K) liegt dieses Maximum zwischen 300 Hz und 3 kHz und bei höheren Temperaturen (520-870 K) zwischen 30 kHz und 70 kHz (vgl. Abbildung 10).

Die im folgenden angegebenen Leitfähigkeitswerte beziehen sich auf das breite Leitfähigkeitsmaximum in einem Frequenzbereich, in dem die Leitfähigkeit praktisch frequenzunabhängig ist.

Die mittels der Lock-In-Technik bestimmten Leitfähigkeitswerte wurden während mehrerer Aufheiz- und Abkühlzyklen mit verschiedenen Elektrodenmaterialien (Pt, Ag, Au) und verschiedenen Proben der jeweiligen Alkalihydroxide erhalten. Einzelne Versuchsreihen konnten über mehrere Tage durchgeführt werden, ohne daß ein Trend in den Meßwerten zu höheren oder niedrigeren Leitfähigkeiten erkennbar wurde.

Dies bedeutet, daß die thermische Vorgeschichte der einzelnen Proben keine störenden Auswirkungen auf die Messungen hat sowie daß eventuell auftretende Korrosionsprozesse der Elektroden keinen gravierenden Einfluß auf die Leitfähigkeit zeigen.

Die gemessenen Leitfähigkeiten der verschiedenen Alkali-hydroxid-Proben im festen Zustand sind durch die Unsicherheiten der Zellkonstante, durch die Frequenzabhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit und durch eventuell vorhandene Temperaturschwankungen ($\pm 0,5$ K) mit einem maximalen Fehler von 100% behaftet. Für die Leitfähigkeitsmessungen der flüssigen Alkalihydroxide kann ein maximaler Fehler von 15% abgeschätzt werden.

Da sich die gemessenen Leitfähigkeiten der Alkalimetallhydroxide im Temperaturbereich zwischen 420 und 900 K jedoch um mehr als sechs Zehnerpotenzen ändern, können diese relativ großen Fehler in Kauf genommen werden.

VI.2 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

VI.2.1 Die Gleichstromleitfähigkeit von Cäsiumhydroxid

Der elektronische Anteil der Gesamtleitfähigkeit von Cäsiumhydroxid wurde, wie in Abschnitt VI.1 beschrieben, bei drei Temperaturen (478, 530, 686 K) bestimmt.

Durch Vergleich der erhaltenen Werte der Gleichstromleitfähigkeit mit der Gesamtleitfähigkeit (vgl. Abschnitt VI.2.2) kann für den Temperaturbereich von 478 - 686 K ein maximaler elektronischer Anteil von 1% an der Gesamtleitfähigkeit angegeben werden.

Da, wie im nächsten Abschnitt erläutert werden wird, im vorgenannten Temperaturbereich verschiedene Phasenübergänge stattfinden, kann mit den gemessenen Werten der Gleichstromleitfähigkeit keine sinnvolle Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit angegeben werden. Bei den hier nicht weiter angeführten Überführungszahlmessungen an festem Cäsiumhydroxid mit einer Wasserstoff-Konzentrationszelle wurde ebenfalls ein geringer elektronischer Anteil am Ladungstransport gefunden (max. 10%). Ein Vergleich der für Cäsiumhydroxid gemessenen Gleichstromleitfähigkeit mit den Werten für andere feste Alkali-hydroxide ist nur für Lithiumhydroxid möglich.

Johnson et al. /73/ bestimmten für festes Lithiumhydroxid einen elektronischen Anteil der Leitfähigkeit von 7%.

Für die Durchführung einer Schmelzflußelektrolyse von Cäsiumhydroxid bleibt festzuhalten, daß der elektronische Anteil der Leitfähigkeit so gering ist, daß er die Stromausbeute bei der Elektrolyse nicht wesentlich verringern wird (vgl. Abschnitt IV.5).

VI.2.2 Elektrische Gesamtleitfähigkeit von festem und flüssigem Natrium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid

In den Abbildungen 21-23 sind die gemessenen Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ von Natrium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid als Funktion der Temperatur aufgetragen (Arrhenius-Auftragung: $\log \sigma$ gegen $1/T$).

In Abbildung 24 ist zum Vergleich die spezifische Leitfähigkeit von festem Kalium- /74/ und Lithiumhydroxid /75/ dargestellt.

Die gemessene elektrische Leitfähigkeit von Cäsiumhydroxid (Abbildung 23) läßt sich in vier verschiedene Temperaturbereiche einteilen.

Unterhalb von $T=493$ K zeigt Cäsiumhydroxid in der $\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung ein lineares Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 96 ± 15 kJ/Mol (siehe auch Tabelle 3). Nahe 493 K nimmt die Leitfähigkeit sprunghaft um eine Größenordnung zu und im Bereich zwischen 498 und 555 K liegt wiederum ein Arrhenius-Verhalten vor, dem eine Aktivierungsenergie von 75 ± 10 kJ/Mol entspricht.

Im Bereich von 555 K bis zum Schmelzpunkt von 610 K ist die elektrische Leitfähigkeit sehr stark temperaturabhängig. Die in diesem Bereich auftretende Aktivierungsenergie ist größer als 400 kJ/Mol.

Ist der Schmelzpunkt erreicht, so stellt man nur noch eine schwache Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 11 ± 1 kJ/Mol fest.

Auch beim Rubidiumhydroxid (Abbildung 22) liegen die Verhältnisse wie bei Cäsiumhydroxid: Unterhalb von $T=508$ K Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 64 ± 8 kJ/Mol, eine Zunahme der Leitfähigkeit um eine Größenordnung nahe 508 K, zwischen 508 und 603 K wiederum Arrhenius-Verhalten (Aktivierungsenergie: 55 ± 5 kJ/Mol), ein sehr steiler Anstieg zwischen 603 und 653 K sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in den Rubidiumhydroxid-Schmelzen mit einer Aktivierungsenergie von $12,7 \pm 1,5$ kJ/Mol.

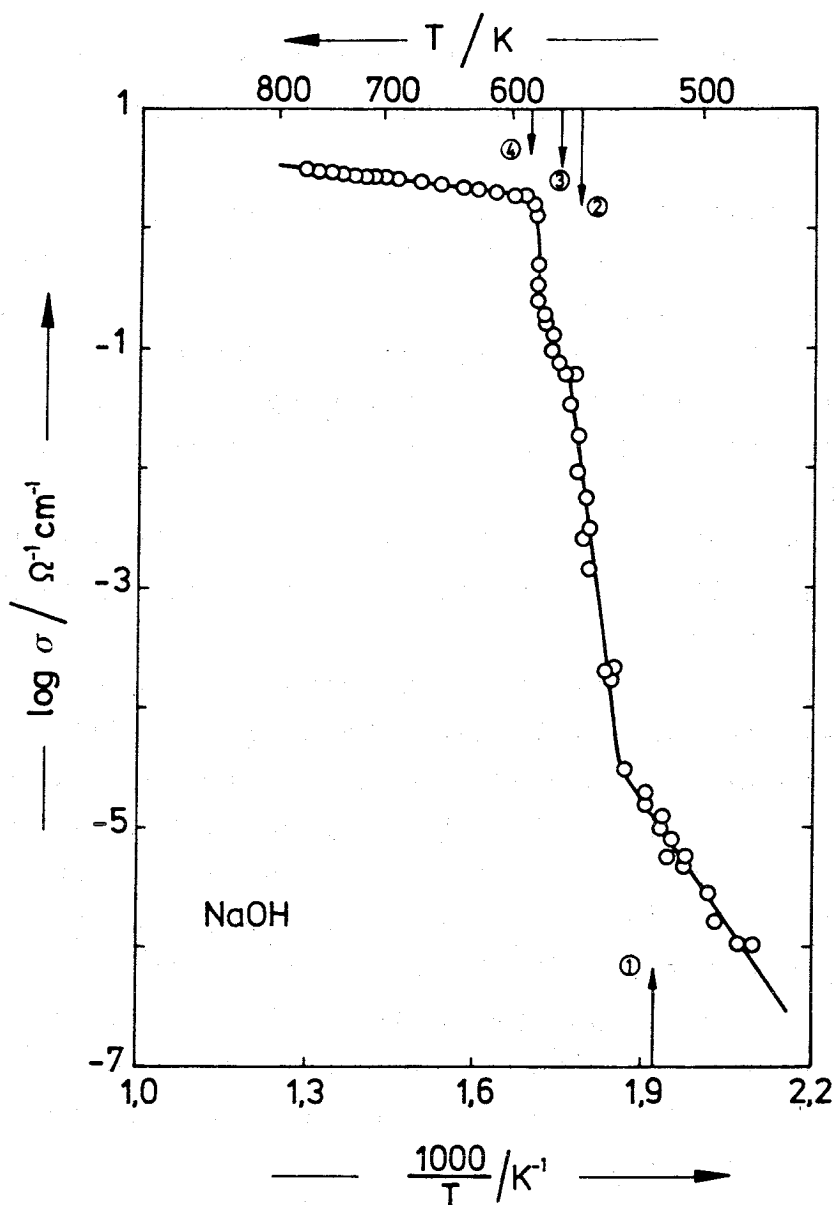


Abbildung 21: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Natriumhydroxid als Funktion der Temperatur ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung)
 Die auftretenden Phasenumwandlungen sind durch Pfeile angedeutet: vgl. Tabelle 3
 (1) α -NaOH(orthorhombisch) \rightarrow β -NaOH(monoklin)
 $T=518 \text{ K} / 78/$
 (2) Schmelzpunkt des $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ -Eutektikums
 $T=559 \text{ K} / 77/$
 (3) β -NaOH(monoklin) \rightarrow γ -NaOH(kubisch)
 $T=572 \text{ K} / 79/$
 (4) Schmelzpunkt von NaOH $T=593 \text{ K} / 81/$

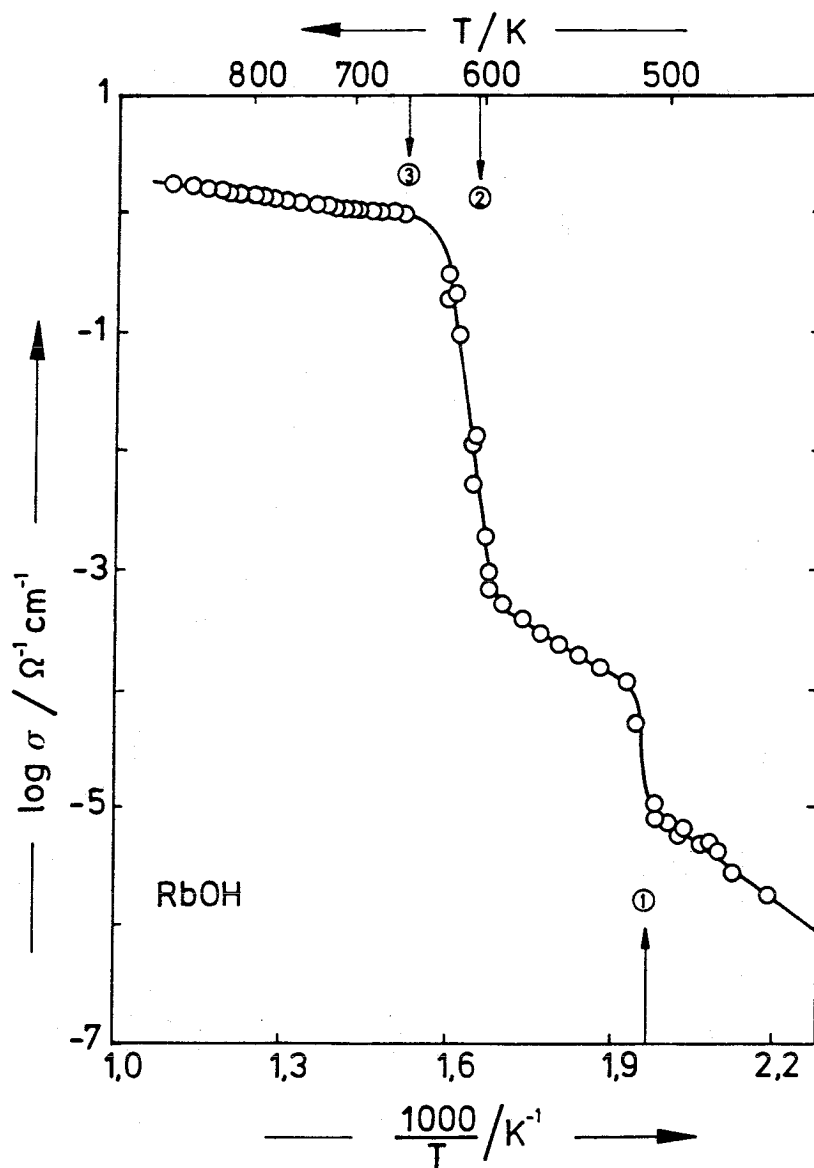


Abbildung 22: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Rubidiumhydroxid als Funktion der Temperatur ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung)

Die auftretenden Phasenumwandlungen sind durch Pfeile angedeutet: vgl. Tabelle 3

(1) α -RbOH(monoklin) \rightarrow β -RbOH(kubisch)

$T=508 \text{ K} / 82/$

(2) Schmelzpunkt des $\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{RbOH}$ -Eutektikums

$T=608 \text{ K} / 77/$

(3) Schmelzpunkt von RbOH $T=655 \text{ K} / 77/$

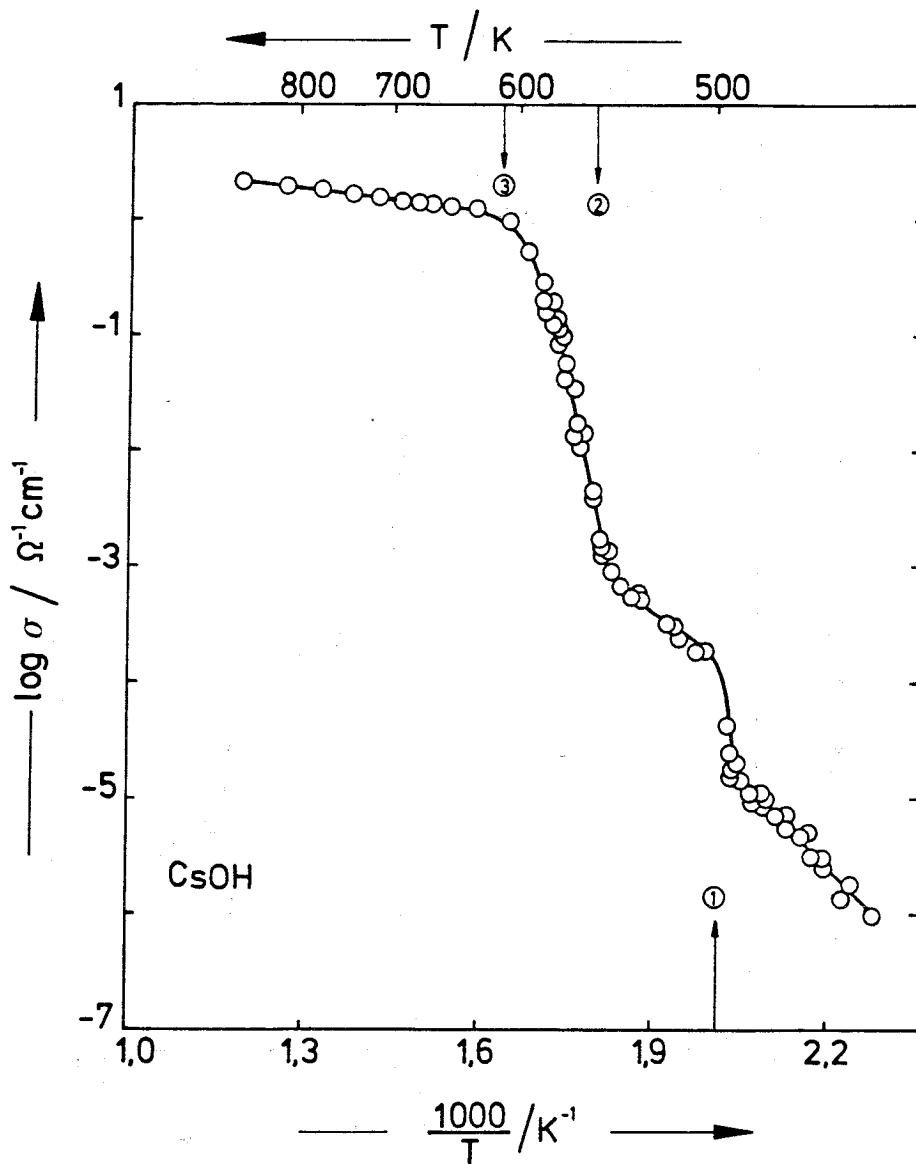


Abbildung 23: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Cäsiumhydroxid als Funktion der Temperatur ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung)
 Die auftretenden Phasenumwandlungen sind durch Pfeile angedeutet: vgl. Tabelle 3
 (1) $\alpha\text{-CsOH}$ (orthorhombisch) \rightarrow $\beta\text{-CsOH}$ (kubisch)
 $T=493 \text{ K} / 70/$
 (2) Schmelzpunkt des $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{CsOH}$ -Eutektikums
 $T=555 \text{ K} / 84/$
 (3) Schmelzpunkt von CsOH $T=615 \text{ K} / 70/$

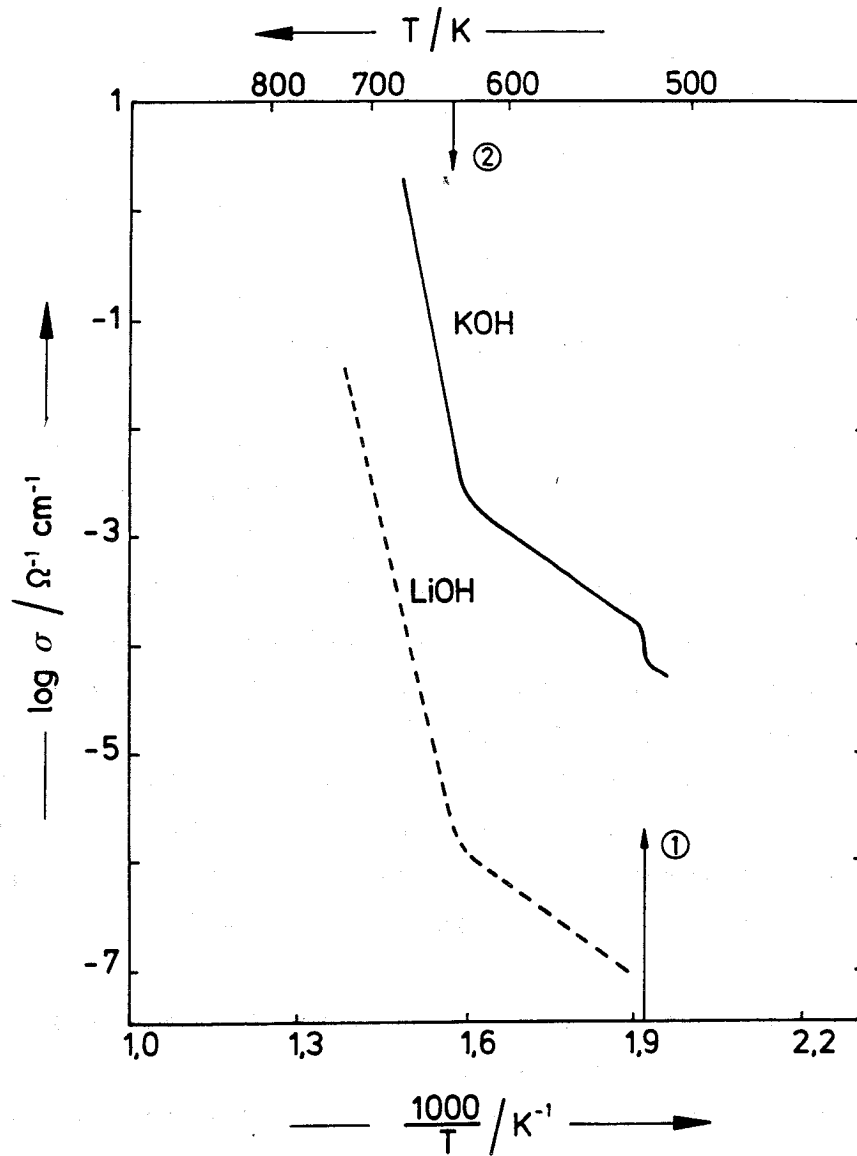


Abbildung 24: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von festem Kaliumhydroxid(-) /74/ und von festem Lithiumhydroxid(--)/75/ als Funktion der Temperatur ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung) Die bei Kaliumhydroxid auftretenden Phasenumwandlungen sind durch Pfeile angedeutet: vgl. Tabelle 3

(1) α -KOH(monoklin) \rightarrow β -KOH(kubisch)
T=521 K /78/

(2) Schmelzpunkt des KOH/ K_2CO_3 -Eutektikums
T=639 K /74/

Beim Natriumhydroxid ist ein etwas anderer Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu beobachten (Abbildung 21).

Unterhalb von ca. 520 K zeigt sich ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 156 ± 30 kJ/Mol. Zwischen 520 und 563 K steigt die Leitfähigkeit sehr stark an mit einer Aktivierungsenergie von fast 600 kJ/Mol.

Im Bereich von 563 K bis zum Schmelzpunkt des Natriumhydroxids bei 593 K findet man kein Arrhenius-Verhalten mehr, die Leitfähigkeit steigt jedoch sehr stark an. In der Natriumhydroxid-Schmelze schließlich wird die für geschmolzene Salze geringe Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 11 ± 2 kJ/Mol festgestellt.

In Tabelle 3 sind die Werte für die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit sämtlicher fester Alkali-hydroxide in den jeweiligen Temperaturbereichen bis zum Schmelzpunkt zusammenfassend gegenübergestellt (* Eigene Messungen).

Das Verhalten der einzelnen festen Alkali-hydroxide soll im folgenden Abschnitt unter Berücksichtigung der in den jeweiligen Alkali-hydroxiden auftretenden Phasenübergänge anhand der Tabelle 3 erläutert werden.

Alkalihydroxid	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Temperaturbereich Kristallphase	298 - = 660 K tetragonales Schichtgitter (76)	298 - 518 K α -NaOH: orthorhombisch (78)	298 - 521 K α -KOH: monoklin (78)	298 - 508 K α -RbOH: monoklin (82)	298 - 493 K α -CsOH: orthorhombisch (70)
Aktivierungsenergie der elektr. Leitfähigkeit (kJ/Mol)	80 (75)	156 \pm 30*	—	64 \pm 8*	96 \pm 15*
Temperaturbereich Kristallphase	660 - 746 K tetragonales Schichtgitter (76)	518 - 572 K β -NaOH: monoklin (78)	521 - 679 K β -KOH: kubisch (78)	508 - 653 K β -RbOH: kubisch (82)	493 - 610 K β -CsOH: kubisch (70)
Aktivierungsenergie der elektr. Leitfähigkeit (kJ/Mol)	> 400(75); (T=660-746K)	590 \pm 80* (T=518 - 559 K)	53 \pm 3 (74) (T=521-639 K)	55 \pm 5* (T=508-608 K)	75 \pm 10* (T=493-555 K)
Schmelzpunkt des Eutektikums MOH / M ₂ CO ₃ (M: Alkalimetall)	692 K (77)	559 K (77)	639 K (74)	608 K (77)	555 K (84)
Temperaturbereich Kristallphase	/	572 - 593 K (79,80) γ -NaOH: kubisch	/	/	/
Aktivierungsenergie der elektr. Leitfähigkeit (kJ/Mol)	/	—	/	/	/
Schmelzpunkt des reinen Alkalihydroxids	746 K (77)	593 K* 593 \pm 2 K (81) 588 K (78)	679 K (74) 677 K (77)	653 K* 655 K (77) 656 K (83)	610 \pm 2 K* 615 K (70,84) 588 K (65)

Tabelle 3: Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit fester Alkalihydroxide und ihr Zusammenhang mit verschiedenen Phasenumwandlungen

* Eigene Messungen (vgl. Abschnitt VI.3)

VI.3 Die elektrische Leitfähigkeit fester Alkali- hydroxide und ihr Zusammenhang mit verschiedenen Phasenumwandlungen

Wie aus den Abbildungen 21-24 im Vergleich mit Tabelle 3 zu entnehmen ist, ändert sich die elektrische Leitfähigkeit der Alkalihydroxide an den jeweiligen Phasenübergängen in charakteristischer Weise.

Alle Alkalihydroxide zeigen den Übergang der Leitfähigkeit der festen Phase mit hoher Aktivierungsenergie zur Leitfähigkeit der Schmelze mit sehr viel kleinerer Aktivierungsenergie. Dies ist für ionische Festkörper ein durchaus normales Verhalten und soll im nächsten Abschnitt näher erläutert werden.

Interessanter sind die in den Festkörpern auftretenden Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit und den Phasenumwandlungen.

Grundsätzlich sollte in einer definierten Phase eines Feststoffes die elektrische Leitfähigkeit eine stetige Funktion der Temperatur sein (Arrhenius-Verhalten).

Knickpunkte und Sprünge in einer Arrhenius-Auftragung ($\log \sigma$ gegen $1/T$) deuten auf Phasenumwandlungen bzw. auf Änderungen im Transportmechanismus der Leitfähigkeit hin. Diese sollen im folgenden diskutiert werden.

Betrachten wir zuerst die Alkalihydroxide Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid (Abbildung 22-24).

Dabei können wir folgende Gemeinsamkeit erkennen:

Beim Übergang von der jeweiligen Tieftemperaturmodifikation (α -Phase, vgl. Tabelle 3) zur kubischen β -Phase wird ein Sprung in den Leitfähigkeitswerten von ungefähr einer Größenordnung mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie beobachtet.

Auch beim Natrium- und Lithiumhydroxid (Abbildung 21 und 24) macht sich im festen Zustand eine charakteristische Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar.

Beim Natriumhydroxid ist der Übergang von einer orthorhombischen zu einer monoklinen Kristallphase (siehe Tabelle 3) nur mit einem Knick und nicht mit einem Sprung in der Leitfähigkeit verknüpft.

Der Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve ist beim Lithiumhydroxid nicht an eine Phasenumwandlung gebunden (siehe Tabelle 3).

Bevor wir näher auf das individuelle Verhalten der einzelnen Alkalihydroxide eingehen, wollen wir zuerst kurz das Phänomen der Ionenleitung in Festkörpern etwas näher betrachten.

Im allgemeinen Fall ist die elektrische Leitfähigkeit eines Ionenkristalls an Schottky- (Fehlstellen) bzw. Frenkel-Defekte (Ionen auf Zwischengitterplätzen) gebunden.

Die elektrische Leitfähigkeit σ setzt sich dann aus der Anzahl der Defekte und deren Beweglichkeit zusammen:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (\text{VI},1)$$

(σ spezifische elektrische Leitfähigkeit, n Defektkonzentration, e Elementarladung, μ Beweglichkeit der Defekte bzw. Ionen)

Die Defektkonzentration ist identisch mit der Gleichgewichtskonzentration der Schottky- bzw. Frenkel-Fehlstellen und kann mit Hilfe einfacher Betrachtungen der statistischen Thermodynamik berechnet werden /85/.

Diese Berechnung liefert schließlich für die Defektkonzentration n :

$$n \sim \exp \left\{ -W / (2 \cdot R \cdot T) \right\} \quad (\text{VI},2)$$

(W Bildungsenergie der Schottky- bzw. Frenkeldefekte, R Gaskonstante, T Temperatur)

Durch Frenkel- bzw. Schottky-Defekte entstehen zwei potentiell bewegliche "Teilchen", nämlich die entstandene Leerstelle sowie z.B. bei Frenkel-Defekten die Ionen auf den Zwischengitterplätzen. Daher taucht in Gleichung (VI,2) der Faktor 2 auf (vgl. Halbleiter: Elektron-Loch-Leitung). Die Beweglichkeit μ der Defekte (bzw. der Ionen) hängt im einfachsten Falle folgendermaßen von der Temperatur ab:

$$\mu \sim \exp \left\{ -U/(R \cdot T) \right\} \quad (\text{VI,3})$$

(U Aktivierungsenergie der Ionenwanderung)

Damit erhält man die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ zu:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left\{ -(U+W/2)/(R \cdot T) \right\} \quad (\text{VI,4})$$

(σ_0 Konstante)

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur führt also zum Produkt aus Defektkonzentration und Beweglichkeit, wobei sich mit steigender Temperatur sowohl die Anzahl als auch die Beweglichkeit der Defekte bzw. Ionen ändert.

Das heißt, die aus einer $\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung erhaltene Aktivierungsenergie setzt sich gemäß $E_a = U + W/2$ aus zwei Anteilen zusammen.

Die so bestimmten Aktivierungsenergien E_a für die Leitfähigkeit der Alkalihalogenide als typische Ionenkristalle liegen im Bereich zwischen 150 und 200 kJ/Mol /86/.

Wie wir aus Tabelle 3 entnehmen können, sind die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit von festem Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid sämtlich kleiner als 100 kJ/Mol.

Das bedeutet, daß die Leitfähigkeit dieser Alkalihydroxide nicht nur auf einen gewöhnlichen "Hopping-Transport" der Ionen unter Zuhilfenahme von Gitterdefekten zurückzuführen ist.

Die Erklärung der kleinen Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit (siehe Tabelle 3) muß also in einem besonderen Transportmechanismus liegen, der für Kaliumhydroxid von Stephen und Howe /74/ formuliert wurde und der aus Analogiegründen für Rubidium- und Cäsiumhydroxid /91/ ebenso gelten sollte, was durch den sehr ähnlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid nahegelegt wird (Abbildung 22-24).

Stephen und Howe nehmen für die kubische β -Phase von Kaliumhydroxid (siehe Tabelle 3) eine Protonenleitung durch Wassermoleküle im Gitter des festen Kaliumhydroxids an.

Man kann sich diesen Mechanismus folgendermaßen verdeutlichen.

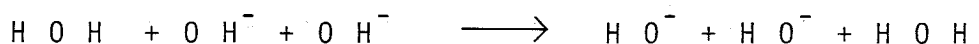
Alle Alkalihydroxide enthalten als Verunreinigung Alkalicarbonat im Bereich zwischen 0,4 und 3 Mol%.

Dies impliziert für die weiteren Betrachtungen, daß eine gewisse Löslichkeit der Alkalicarbonat in den festen Alkalihydroxiden vorhanden ist.

Die Carbonat-Anionen besetzen nun Anionenfehlstellen im Gitter der festen Alkalihydroxide und aus Elektroneutralitätsgründen müssen dadurch Anionenplätze freibleiben. Diese können durch Wasser-Moleküle besetzt werden (Es ist unmöglich, Alkalihydroxide vollkommen wasserfrei zu erhalten).

Der Leitungsmechanismus besteht nun darin, daß Protonen zwischen H_2O und OH^- -Paaren ausgetauscht werden können, was einem Grotthus-Mechanismus entspricht, wie er aus alkalischen Lösungen bekannt ist. Allerdings liegen in den festen Alkalihydroxiden wegen der großen OH^- -Ionenabstände keine, oder nur äußerst schwache Wasserstoffbrückenbindungen vor /78,87,88/.

Der Leitungsmechanismus läßt sich folgendermaßen beschreiben:



Die HO^- -Ionen müssen, nachdem sie ein Proton weitergegeben haben, um 180° rotieren, um ein weiteres Proton zu transportieren.

In den α -Phasen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid ist die Rotation der OH^- -Ionen allerdings sehr stark eingeschränkt, während in den kubischen β -Phasen der Hydroxide die OH^- -Ionen frei rotieren können /74,78,87/.

Die gemessenen Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit für Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid (vgl. dazu Tabelle 3) sollten also in den β -Phasen im wesentlichen der Hopping-Energie $E_{\text{hopp}}^{\text{H}}$ des Protons entsprechen und in den α -Phasen der Hopping-Energie des Protons plus der Energie für die Rotation der OH^- -Ionen $E_{\text{rot}}^{\text{OH}}$ im festen Zustand.

Die freie Rotation der OH^- -Ionen in den β -Phasen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid führt also zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit ab der Temperatur der jeweiligen α - β -Phasenumwandlung (vgl. Tabelle 3).

Die Hopping-Energie sollte umso größer sein, je weiter das Proton hüpfen muß.

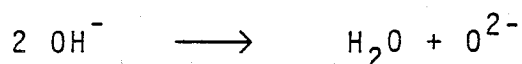
Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein: Der OH^- -Ionenabstand in den kubischen β -Phasen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid nimmt von $5,78 \text{ \AA}$ /80/ über $6,07 \text{ \AA}$ /82/ bis auf $6,43 \text{ \AA}$ /87/ zu, und ebenso die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit in den β -Phasen von 53 auf 76 kJ/Mol (vgl. Tabelle 3).

Da die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit für die α -Phasen von Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid ebenfalls relativ klein, und die Leitfähigkeiten im Vergleich zu normalen Ionenkristallen (Alkalihalogenide) sehr hoch sind, kann es als wahrscheinlich angesehen werden, daß schon in den α -Phasen eine gewisse, wenn auch einge-

schränkte (aktivierte) Rotation der OH^- -Ionen möglich ist, die die Leitfähigkeit ermöglicht. Dies wird auch durch ^1H -NMR-Untersuchungen an Cäsiumhydroxid (siehe Abschn. VI.5) und Röntgenstrukturuntersuchungen nahegelegt /78,87/.

Der Unterschied der Aktivierungsenergie der OH^- -Rotation in der α - und β -Phase sollte in etwa dem Unterschied der Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit der α - und β -Phase entsprechen. Für den Fall des Cäsiumhydroxids beträgt dieser Unterschied ca. 20 ± 10 kJ/Mol.

Die Protonenleitung in den Alkalihydroxiden könnte jedoch auch durch Wasser-Moleküle bewirkt werden, die gemäß der Disproportionierungsreaktion:



(H_2O Protonendonator, OH^- bzw. O^{2-} Protonenakzeptor)

aus den Hydroxiden selbst entstehen können.

Diese Art der Protonenleitung wird für die Erdalkalimetallhydroxide formuliert /89/.

Allerdings liegt das Disproportionierungsgleichgewicht für die schweren Alkalihydroxide Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid im betrachteten Temperaturbereich sehr weit auf der linken Seite /90/ ; die Leitfähigkeiten der Alkalihydroxide müßten, bei höheren Aktivierungsenergien, sehr viel kleiner sein ($< 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als die tatsächlich beobachteten.

Man kann daher davon ausgehen, daß Kalium-, Rubidium- sowie Cäsiumhydroxid im festen Zustand keine Protonenleiter im obengenannten Sinne (Eigenleitung) darstellen, vor allem dann nicht, wenn sie Spuren von Wasser enthalten.

Bei den drei Hydroxiden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid wird im festen Zustand neben dem Leitfähigkeitsprung beim α - β -Übergang ein weiterer steiler Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet, der nicht mit der Änderung irgendeiner kristallografischen oder sonstigen Eigenschaft der

reinen Hydroxide in Verbindung zu bringen wäre.

Die genauere Betrachtung (siehe Abbildung 22-24 und Tabelle 3) zeigt jedoch, daß dieser steile Anstieg bei allen drei Hydroxiden sehr nahe am Schmelzpunkt der jeweiligen Alkalihydroxid/Alkalicarbonat-Eutektika erfolgt /74,77,84/.

Da die gemessenen Alkalihydroxide Alkalicarbonate in wechselnden Mengen enthalten, kann man davon ausgehen, daß ein partielles Aufschmelzen der Alkalihydroxid/Alkalicarbonat-Eutektika innerhalb der festen Alkalihydroxide zu einem flüssigkeitsähnlichen Ionentransport in den Proben führt. Mit zunehmender Temperatur löst sich immer mehr Hydroxid in der Eutektikums-Schmelze und führt damit zu einer Zunahme der Ladungsträger im flüssigen Zustand und einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit.

Damit können wir also die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit und der jeweiligen Aktivierungsenergien in den festen Alkalihydroxiden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid erklären: Die Ausbildung der kubischen Hochtemperaturmodifikation führt zur ungehinderten OH^- -Rotation und damit zu einer erhöhten Protonenbeweglichkeit, der steile Leitfähigkeitsanstieg in der Nähe der jeweiligen Alkalihydroxid/Alkalicarbonat-Eutektika kann durch einen flüssigkeitsähnlichen Ionentransport gedeutet werden.

Zum Vergleich sei das Leitfähigkeitsverhalten von Lithiumhydroxid mit angeführt, über das in der Literatur jedoch noch keine einheitliche Erklärung vorliegt.

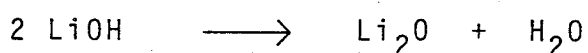
Die Leitfähigkeitsmessungen an festem Lithiumhydroxid /75/ zeigen einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit im Bereich von 630-660 K mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie von 80 auf über 400 kJ/Mol (siehe Abbildung 24 und Tabelle 3).

Lithiumhydroxid bildet keine kubische Hochtemperaturmodifikation mit freier OH^- -Rotation aus, und das Lithiumhydroxid/Lithiumcarbonat-Eutektikum hat einen Schmelz-

punkt von 692 K /77/.

Es erscheint deshalb zweifelhaft, ob der steile Anstieg der Leitfähigkeit tatsächlich, wie bei Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid auf einen flüssigkeitsähnlichen Transport durch das Hydroxid/Carbonat-Eutektikum zurückzuführen ist.

Eine mögliche Erklärung für den steilen Anstieg der Leitfähigkeit könnte eventuell darin zu suchen sein, daß Lithiumhydroxid thermisch nicht stabil ist /90/, und eine Zersetzung nach:



schon unterhalb des Schmelzpunktes zu einer Konzentrations-erhöhung potentieller Ladungsträger (H_2O als Protonendonor und OH^- bzw. O^{2-} als Protonenakzeptor) entsprechend der Disproportionierung von OH^- führt.

Einen weiteren Hinweis, daß festes Lithiumhydroxid eine Ausnahme bei den Alkalihydroxiden darstellt, geben die NMR-Untersuchungen von Follstaedt und Biefeldt /92/.

Sie zeigen, daß die Protonen im festen Lithiumhydroxid sehr unbeweglich sind und daß die Leitfähigkeit von festem Lithiumhydroxid (bis ungefähr 700 K) daher nicht, wie oben angedeutet, auf Protonen, sondern ausschließlich auf Li^+ -Ionen zurückzuführen ist.

Einen Sonderfall im Vergleich zu Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhydroxid stellt auch Natriumhydroxid dar.

Es bildet seine kubische Hochtemperaturmodifikation ($\gamma\text{-NaOH}$, vgl. Tabelle 3) erst ungefähr 20 Grad vor Erreichen des Schmelzpunktes aus (593 K;/81/).

Da der Schmelzpunkt des Natriumhydroxid/Natriumcarbonat-Eutektikums bei 559 K liegt /77/ und deshalb schon unterhalb der Umwandlung in die kubische Hochtemperaturform hohe Leitfähigkeiten erwartet werden, kann ein weiterer Sprung in der Leitfähigkeit durch die Ausbildung der kubischen Hochtemperaturform im Rahmen der Genauigkeit der vorliegenden Messungen natürlich nicht mehr festgestellt werden.

Deutlich zeigt sich jedoch die nur bei Natriumhydroxid auftretende orthorhombisch/monokline Phasenumwandlung bei 518 K (vgl. Abbildung 22 und Tabelle 3).

Sie macht sich durch eine Zunahme der Aktivierungsenergie von 160 auf fast 600 kJ/Mol bemerkbar.

Der Wert der Aktivierungsenergie von 160 kJ/Mol für die orthorhombische α -Phase von Natriumhydroxid bei tiefen Temperaturen (< 518 K) liegt in der Größenordnung von Aktivierungsenergien für den Hopping-Transport über Fehlstellen bei Alkalihalogeniden /85/.

Dies könnte darauf hindeuten, daß im orthorhombischen Natriumhydroxid der Ladungstransport von Na^+ -Ionen übernommen wird.

Auch die starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der hohen Aktivierungsenergie in der monoklinen β -Phase von Natriumhydroxid (vgl. Tabelle 3) kann ohne weitere ergänzende Messungen (z.B. ^1H -, ^{23}Na -NMR) nicht einwandfrei gedeutet werden.

Wir können dennoch zusammenfassend festhalten:

Bei den Alkalihydroxiden Kalium-, Rubidium- sowie Cäsiumhydroxid sind Protonen für die hohe Leitfähigkeit im festen Zustand verantwortlich, bei Lithium- und Natriumhydroxid wird der Stromtransport im festen Zustand vermutlich von den Kationen übernommen.

VI.4 Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkalimetallhydroxide

Die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Alkali-hydroxide wurde in der Zwischenzeit für alle Alkali-hydroxide gemessen /93-95/ und ist in Abbildung 25 zusammenfassend in einer Arrhenius-Auftragung ($\log \sigma$ gegen $1/T$) dargestellt.

Auffällig sind die zum Teil großen Diskrepanzen bei den Leitfähigkeitswerten für Natrium- und Kalium-hydroxid zwischen den Messungen verschiedener Autoren. Dies macht sich auch in den Werten für die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar (siehe dazu Tabelle 4).

Tabelle 4: Aktivierungsenergie für die spezifische elektrische Leitfähigkeit der flüssigen Alkalimetallhydroxide (* Eigene Messungen)

	Aktivierungsenergie/kJ Mol ⁻¹
LiOH	9,6 ^{/93/}
NaOH	9,8 ^{/93/} ; 16 ^{/95/} ; 11,9 ^{/94/} ; 11 ^{±2*}
KOH	9,3 ^{/93/} ; 9,1 ^{/94/}
RbOH	12,7 ^{±1,5*}
CsOH	11 ^{±1*}

Die Werte für die Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalihydroxidschmelzen zeigen keine typischen Besonderheiten im Vergleich zu anderen geschmolzenen Salzen /96/.

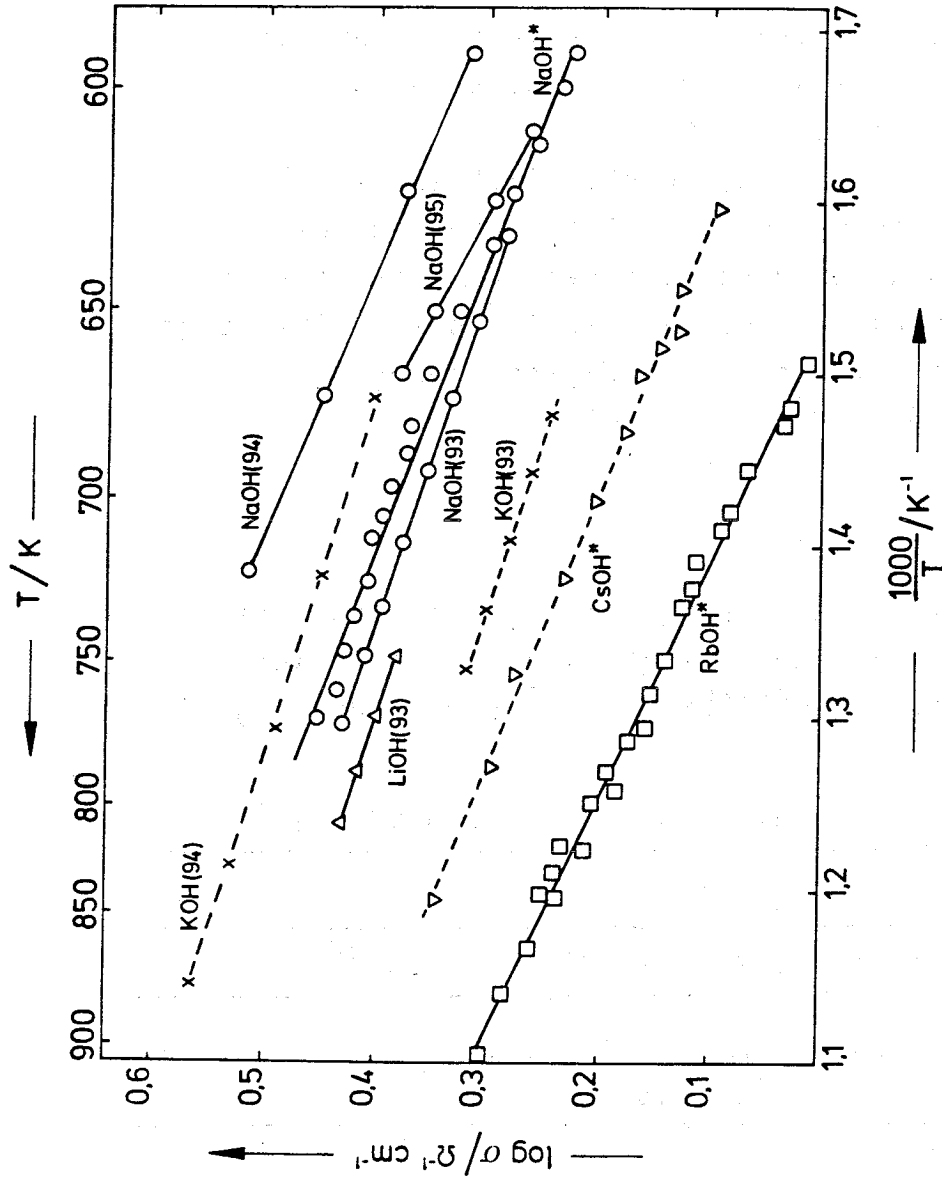


Abbildung 25: Spezifische elektrische Leitfähigkeit der Alkalihydroxid-Schmelzen: LiOH (Δ), NaOH (o), KOH (x), RbOH (\square) und CsOH (∇); ($\log \sigma$ gegen $1/T$ -Auftragung) * Eigene Messungen

Die Unterschiede in den Messungen der verschiedenen Autoren an einer Substanz sind sicher auf den wechselnden Carbonat- und Wassergehalt der Schmelzen zurückzuführen.

Dieser Einfluß wurde beim Natrium-/Kaliumhydroxid-Eutektikum in Bezug auf Wasser /97/ und bei Kalium- und Natriumhydroxid-Schmelzen in Bezug auf Carbonat /94/ systematisch untersucht.

Dabei wird eine nahezu lineare Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Wassergehalt gefunden, wobei die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei 10 Mol% Wasser ungefähr 20% beträgt.

Die Zugabe von Carbonat führt bei Natrium- bzw. Kaliumhydroxid-Schmelzen zu einer Erniedrigung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zwischen 10 und 15% (bei 5 Mol% Carbonat).

Eigene Messungen an Cäsiumhydroxid-Schmelzen deuten darauf hin, daß die Zugabe von Carbonat zu den Cäsiumhydroxid-Schmelzen (bis zu 8 Mol%) zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit bis zu 7% führt.

Beim Vorhandensein von Spuren von Wasser und Carbonat in den Alkalihydroxidschmelzen können sich diese beiden Einflüsse also zumindest teilweise kompensieren.

Vergleicht man die Absolutwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen Alkalihydroxid-Schmelzen miteinander, so ist kein strenger Trend erkennbar.

Die spezifische Leitfähigkeit fällt zwar von Natrium- über Kalium- zu Rubidiumhydroxid, allerdings zeigt Lithiumhydroxid eine geringere Leitfähigkeit als Natriumhydroxid und die spezifische Leitfähigkeit von Cäsiumhydroxid ist wiederum größer als diejenige von Rubidiumhydroxid (siehe Abbildung 25).

Eine aussagekräftigere Größe als die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist die Äquivalentleitfähigkeit Δ der Schmelzen, da hierbei die Leitfähigkeit bei kon-

stanter Teilchenzahldichte verglichen werden kann. Allerdings sind nur für Natrium-, Kalium- und Rubidiumhydroxid-Schmelzen Werte für die Dichte bzw. das Molvolumen bekannt.

Mit

$$\Delta = V_m \cdot \sigma \quad (\text{VI,5})$$

und

$$V_m = M / \rho \quad (\text{VI,6})$$

(V_m Molvolumen, ρ Dichte, M Molmasse des Hydroxids, Δ Äquivalentleitfähigkeit, σ spezifische Leitfähigkeit)

lassen sich die Werte für Δ ermitteln.

Für eine Vergleichstemperatur von $T=723$ K wurden folgende Werte für Δ erhalten: Siehe Tabelle 5.

Aus dieser Zusammenstellung folgt (nicht zuletzt wegen der stark streuenden Meßergebnisse bei den Natrium- und Kaliumhydroxid-Schmelzen) kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kationengröße der Alkalimetallhydroxide und ihrer Äquivalentleitfähigkeit, wie er für die Alkalinitratschmelzen gefunden wird.

Die Äquivalentleitfähigkeit der Alkalihydroxide ist durchaus in derselben Größenordnung wie die anderer geschmolzener Salze, obwohl sich geschmolzene Hydroxide von gewöhnlichen geschmolzenen Salzen auf vielerlei Weise unterscheiden.

Die Wechselwirkungen der Ionen in geschmolzenen Hydroxiden sind nicht vergleichbar mit den meist elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen z.B. in Alkalihalogenid-Schmelzen; vor allem IR-spektroskopische Untersuchungen weisen bei Natrium- und Kaliumhydroxid-Schmelzen auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen OH^- -Ionen hin /98,99/.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Daten zur Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Alkalihydroxid-Schmelzen (T=723 K) und Vergleich mit der Äquivalentleitfähigkeit von Alkalinitrat-Schmelzen (T=723 K; /96/) * Eigene Messungen

	NaOH	KOH	RbOH
$\sigma / \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	3,27/94/ ; 2,44/93/ ; 2,56*	2,81/94/ ; 1,96/93/	1,28*
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,72/96/	1,695/96/	2,76/83/
$\Delta / \text{Ohm}^{-1} \text{Val}^{-1} \text{cm}^2$	56-76	64-93	47,5
$\Delta / \text{Ohm}^{-1} \text{Val}^{-1} \text{cm}^2$	NaNO ₃ 75,3/96/	KNO ₃ 54,5/96/	RbNO ₃ 45,3/96/

Bei normalen geschmolzenen Salzen wird der Strom in etwa gleichem Maße von Kationen und Anionen getragen, da die Überföhrungszahl t^+ der Kationen ungefähr 0,6 betrögt /100/. Geschmolzene Hydroxide zeigen jedoch ein anderes Verhalten. Shvedov und Yvanov /101/ bestimmten die Überföhrungszahlen der Kationen t_{Na^+} bzw. t_{K^+} in geschmolzenem Natrium- bzw. Kaliumhydroxid zu $t_{Na^+} = 0,1 \pm 0,03$ bzw. $t_{K^+} = 0,03 \pm 0,03$, d.h. der Stromtransport ist fast ausschließlich auf die Anionen zurückzuführen.

Um dies zu deuten, kann, wie bei den festen Alkalihydroxiden (KOH, RbOH, CsOH), ein spezieller Transportmechanismus formuliert werden.

Es könnte sich auch hier um einen Protonenübertragungsmechanismus handeln, der über H_2O bzw. O^{2-} -Ionen abläuft, die durch die Disproportionierungsreaktion:



entstehen können.

Allerdings sind die Konzentrationen an O^{2-} bzw. H_2O im Gleichgewicht auch für die Kalium- bzw. Natriumhydroxid-Schmelzen sehr klein /90/.

Die hohen spezifischen Leitfähigkeiten der neutralen (wasserfreien) Alkalihydroxid-Schmelzen können also nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Beweglichkeit der Protonen durch einen Protonentransfer zwischen OH^- -Ionen bedingt ist, die in den Schmelzen ungehindert rotieren können.

Diese Vorstellung erklärt natürlich auch das Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Wasserkonzentration in der Schmelze, da sich die Anzahl potentieller Protonendonatoren (H_2O) erhöht und ein Protonenaustausch zwischen H_2O und OH^- eher möglich wird.

Damit wird auch der hohe Diffusionskoeffizient von H_2O

in Alkalihydroxid-Schmelzen gedeutet ($D_{\text{H}_2\text{O}} = (6 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; NaOH/KOH-Eutektikum; $T = 623 \text{ K}$; /102/), der durch chronopotentiometrische Messungen bestimmt wurde und der um eine Größenordnung über den Diffusionskoeffizienten für Ionen in normalen geschmolzenen Salzen liegt (vgl. Alkalinitrate: $D(\text{Kation bzw. Anion}) = (1-3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $T = 623 \text{ K}$; /103/).

Natürlich können die vorliegenden experimentellen Ergebnisse keine detaillierten Vorstellungen über den genauen Transportmechanismus in geschmolzenen Alkalihydroxiden vermitteln, da hierzu weitere Untersuchungen (z.B. Neutronenstreuung) notwendig wären.

Man darf jedoch davon ausgehen, daß die OH^- -Ionen in geschmolzenen Hydroxiden wie in wässrigen Elektrolytlösungen einen spezifischen Transportmechanismus im Vergleich zu anderen Ionen zeigen /104,97/.

VI.5 ^1H -NMR-Untersuchungen an festem Cäsiumhydroxid

Neben Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zur Charakterisierung der Transporteigenschaften fester Stoffe werden in jüngster Zeit vor allem auch Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt, um einen genaueren Einblick in mikroskopische Bewegungsvorgänge zu gewinnen /105/.

Entsprechende ^1H -NMR-Untersuchungen wurden hier auch an Cäsiumhydroxid im festen Zustand durchgeführt.

Dazu wurden die vorgetrockneten Cäsiumhydroxid-Proben (vgl. Abschnitt V.2) in Pyrex-Glasröhrchen eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen.

Die Proben wurden mit einem 200 MHz-Spektrometer (CXP 200 Bruker) zwischen Raumtemperatur und 500 K vermessen. Abbildung 26 zeigt die typischen ^1H -Festkörper-NMR-Spektren bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Auffallend ist dabei die zwischen Raumtemperatur und ungefähr 370 K auftretende Aufspaltung des Protonenresonanzsignals ($\Delta H=3$ Gauss), welche ab 395 K verschwindet.

Die Aufspaltung der Protonenresonanzlinien in Festkörpern geht hier auf die direkten magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurück.

Diese Wechselwirkungen lassen sich für zwei wechselwirkende Protonenspins i und j durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$\Delta H = \pm (3/2) \mu r_{ij}^{-3} \cdot (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (\text{VI},7)$$

(ΔH Aufspaltung der Resonanzlinie, μ magnetisches Moment der Protonen, r_{ij} Abstand der Protonen i und j , ϑ Winkel zwischen dem Magnetfeld H_0 und r_{ij})

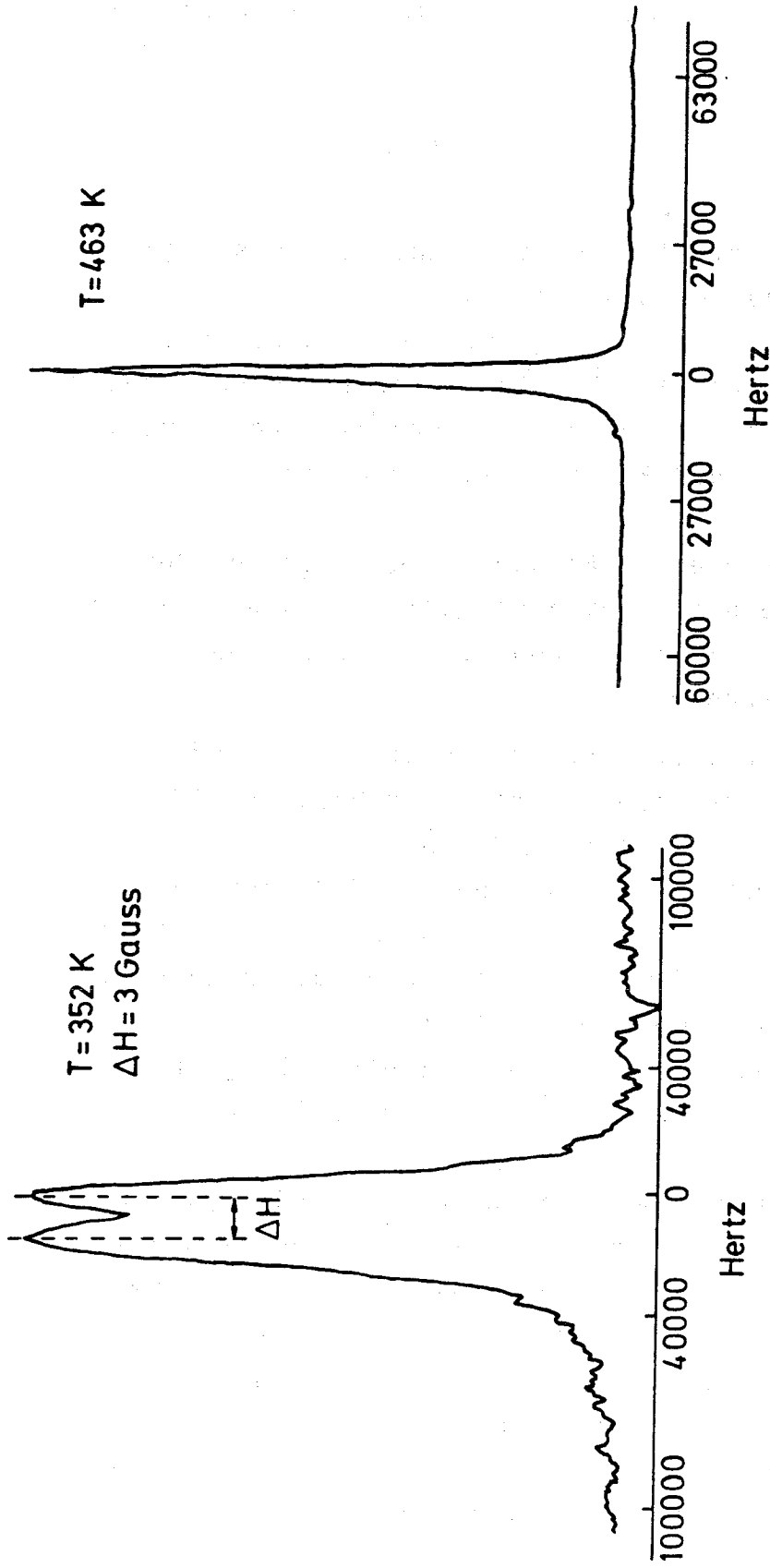


Abbildung 26: ^1H -Festkörper-NMR-Spektren von Calciumhydroxid bei zwei Temperaturen ($\nu = 200\text{ MHz}$)

Für polykristalline Proben sind alle Winkeleinstellungen gleich wahrscheinlich /106/ und die Gleichung (VI,7) vereinfacht sich zu:

$$\Delta H = 3 \cdot \sqrt{\frac{4}{5}} \cdot \mu \cdot r_{ij}^{-3} \quad (\text{VI,8})$$

Unter gewissen Annahmen lassen sich aus der Aufspaltung ΔH mittlere Protonenabstände berechnen.

Zu diesen Annahmen gehört unter anderem, daß nur die Wechselwirkung direkt benachbarter Protonen in Betracht gezogen wird und daß in erster Näherung die Protonenspins ortsfest sind, d.h. daß keine Bewegungsvorgänge auftreten.

Mit diesen vereinfachenden Annahmen läßt sich aus der Aufspaltung der Resonanzlinien von $\Delta H=3$ Gauss ein mittlerer Protonenabstand im orthorhombischen α -CsOH von $r_{H-H} = 5,38 \text{ \AA}$ berechnen.

Wie aus den Röntgenstrukturuntersuchungen /87/ hervorgeht, sind die O-O Abstände zu groß, um Wasserstoffbrückenbindungen zu gestatten ($>3,7 \text{ \AA}$).

Dies wird auch durch die vorliegenden NMR-Messungen bestätigt. Die genaue Lage der Protonen im α -CsOH läßt sich allerdings nur durch NMR-Einkristalluntersuchungen bzw. Neutronenstreuungsuntersuchungen festlegen.

Das Verschwinden der Protonenresonanzaufspaltung in der α -Phase von Cäsiumhydroxid läßt sich folgendermaßen verstehen.

Bereits in der orthorhombischen α -Phase ($T \geq 395 \text{ K}$) ist die Beweglichkeit (Rotation, Diffusion) der OH^- -Ionen so groß, daß sich ein Proton nicht mehr in dem statischen Feld eines Nachbarprotons befindet. Die Wechselwirkungen werden ähnlich wie in Flüssigkeiten isotrop und man beobachtet eine deutliche Linienverschmälerung.

Informationen über die Beweglichkeit der Protonen erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der longitudinalen

Relaxationszeit T_1 . Die T_1 -Werte von Cäsiumhydroxid bei verschiedenen Temperaturen wurden nach der 180° - τ - 90° inversion-recovery-Methode bestimmt.

In vielen Fällen, wenn nur eine Bewegungsart die Relaxation bestimmt, läßt sich die Temperaturabhängigkeit von T_1 durch den BPP-Ansatz /107/ beschreiben:

$$\frac{1}{T_1} = C \cdot \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \cdot \tau_c^2} + \frac{4 \cdot \tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \cdot \tau_c^2} \right\} \quad (\text{VI,9})$$

(T_1 longitudinale Relaxationszeit, C Konstante, ω_0 Larmorfrequenz, τ_c Korrelationszeit des Bewegungsvorgangs)

Für einen thermisch aktivierten Bewegungsvorgang erhält man für die Korrelationszeit τ_c ein Arrheniusverhalten:

$$\tau_c = \tau_c^0 \cdot \exp \left\{ E_a / (R \cdot T) \right\} \quad (\text{VI,10})$$

(E_a Aktivierungsenergie des Bewegungsvorganges, τ_c^0 Konstante)

Damit ergibt sich folgender schematischer Verlauf der Temperaturabhängigkeit von T_1 (Abbildung 27):

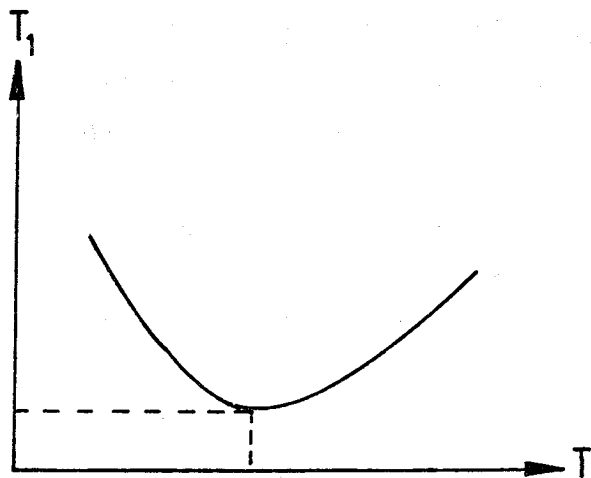


Abbildung 27:

Schematischer Verlauf der Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 /107/ (Minimum der Kurve bei $\omega_0 \cdot \tau_c \approx 0,6$)

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a des Bewegungsvorganges läßt sich im linken Bereich der Kurve ($\omega_0 \cdot \tau_c^2 \gg 1$; Abnahme von T_1 mit steigender Temperatur) nach folgender Gleichung durchführen:

$$\frac{1}{T_1} = A \cdot \exp \left\{ -E_a / (R \cdot T) \right\} \quad (\text{VI,11})$$

(A Konstante, abhängig von der Meßfrequenz)

Die experimentell ermittelte $\log (1/T_1)$ gegen $1/T$ -Kurve zeigt Abbildung 28.

Aus diesem Diagramm läßt sich eine Aktivierungsenergie für den Bewegungsvorgang, der die Relaxation bestimmt, von 26 ± 5 kJ/Mol angeben.

Die ^1H -NMR-Messungen gestatten für sich genommen allerdings keine eindeutige Zuordnung, auf welchen Prozess (Rotation, Diffusion) die Relaxation zurückzuführen ist. Betrachtet man die Leitfähigkeitsmessungen an Cäsiumhydroxid, so zeigt sich, daß der aus dem Unterschied der Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit der α - und β -Phase abzuschätzende Energiebeitrag durch die Rotation der OH^- -Dipole im CsOH 20 ± 10 kJ/Mol beträgt (vgl. Abschnitt VI.3). Es erscheint daher sinnvoll, anzunehmen, daß die Rotation der OH^- -Ionen den bevorzugten Relaxationsmechanismus in α - CsOH darstellt.

In Abbildung 28 ist die Temperatur des α - β -Phasenübergangs von Cäsiumhydroxid mit eingezeichnet.

Wie man daraus ersieht, ändert sich T_1 beim Übergang von α - zu β - CsOH nur unwesentlich. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn die T_1 -Werte von α - CsOH deuten schon auf eine hohe Beweglichkeit der OH^- - bzw. H^+ -Ionen in der α -Phase von Cäsiumhydroxid hin.

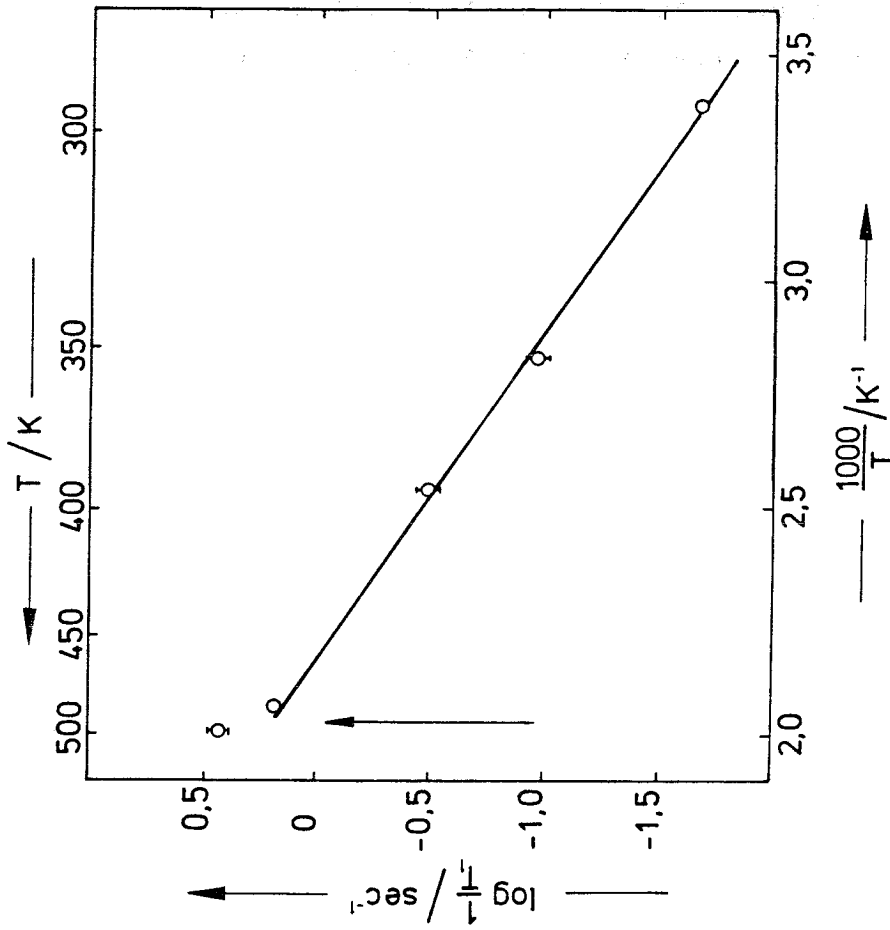


Abbildung 28: Longitudinale Relaxationszeit T_1 von festem Cäsiumhydroxid ($^1\text{H-NMR}$) als Funktion der Temperatur ($\log 1/T_1$ gegen $1/T$ -Auftragung)
Die Temperatur des Phasenüberganges α - β -CsOH ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Die ^1H -NMR-Messungen an festem Cäsiumhydroxid bestätigen somit die in Abschnitt VI.3 angeführte Vorstellung über den Transport von Protonen in α - bzw. β -CsOH:

Die Beweglichkeit der Protonen ist schon in der α -Phase (eingeschränkte OH^- -Rotation) relativ groß, sie wird beim Übergang zur β -Phase größer, wenn die OH^- -Rotation uneingeschränkt möglich wird.

Es bleibt zu berücksichtigen, daß Festkörper-NMR-Untersuchungen vor allem einen Einblick in Bewegungsvorgänge einzelner Teilchen geben, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit die kollektive Bewegung aller Ionen erfaßt /105/.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ C. Marchetti, Eurospectra 9,46 (1970)
- /2/ J.O.M. Bockris, "A Hydrogen Economy" in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry" Vol. 3, Plenum Press, New York 1981
- /3/ M. Dalle-Donne, S. Dorner, G. Keßler, K. Schretzmann, persönliche Mitteilung, 1982
- /4/ K.V. Kordesch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77,751 (1973)
- /5/ J. Divisek, J. Mergel, H. Schmitz, Int. J. Hydrogen Energy 7,751 (1982)
- /6/ W. Dönitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, R. Streicher in "Hydrogen Energy Systems" Hrsg. T.N. Veziroglu und W. Seifritz, Pergamon Press, Oxford 1978
- /7/ "Chemical and Process Technology Encyclopedia" Ed. D.M. Considine, Mc Graw Hill Book, New York 1974
- /8/ G.E. Beghi, Int. J. Hydrogen Energy 6,555 (1982)
- /9/ JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, National Bureau of Standards, Washington 1971
- /10/ J.E. Funk, R.M. Reinstrom, Industry and Engineering Process and Design Development 5,336 (1966)
- /11/ B.M. Abraham, F. Schreiner, Ind. Eng. Chem. Fund. 13,305 (1974)
- /12/ A.R. Miller, H. Jaffe (to Aerojet-General Corp.), U.S. Patent 3,490,871 (Jan 20, 1970)
- /13/ S. Dorner, K. Schretzmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84,1062 (1980)
- /14/ A. Glassner, "Thermochemical Properties of Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500 K" ANL 5750 (1957)
- /15/ G. Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie" Verlag Chemie, Weinheim 1966
- /16/ S.R. Gunn, J. Phys. Chem. 71,1386 (1967)
- /17/ N. Beketoff, Bull. Acad. Sci. Russ. 35,541 (1894)
- /18/ E. Rengade, Ann. Chim. Phys. 14,540 (1908)

- /19/ P.E.Gregory,P.Chye,H.Sunami,W.E.Spicer,
J.Appl.Phys. 46,3525 (1975)
- /20/ S.P.Berardinelli,D.L.Kraus, J.Inorg.Chem. 13,189 (1974)
- /21/ G.Morris, Thesis University of Rhode Island (1962)
- /22/ G.Brauer, Zeitschr.f.anorg.allg.Chem. 255,101 (1947)
- /23/ A.Simon, ibid. 395, 301 (1973)
- /24/ E.Rengade, Bull.Soc.Chim.France 5,994 (1909)
- /25/ W.Klemm,H.J.Scharf, Zeitschr.f.anorg.allg.Chem.
303,263 (1960)
- /26/ L.K.Tower, NASA TM-X 52702 (1969)
- /27/ S.L.Nicolosi,I.Tang,H.Munkelwitz
NUREG/CR-0867 (1979)
- /28/ P.Touzain, J.Thermal Analysis 9,441 (1976)
- /29/ CRC "Handbook of Chemistry and Physics" 62nd edit.
(1982)
- /30/ E.Rengade, Compt.Rend.Acad.Sci. 144,755 (1907)
- /31/ A.Vol'nov, "Peroxides, Superoxides and Ozonides of
the Alkali- and Alkaline Earth Metals", Plenum Press
New York 1966
- /32/ K.R.Tsai,P.M.Harris,E.N.Lassettre, J.Phys.Chem.
60,338 (1956)
- /33/ A.Kapustinsky,B.Weselowsky, Zeitschr.f.phys.Chemie B
22,264 (1933)
- /34/ L.D.Orazio,R.H.Wood, J.Phys.Chem. 69,2550 (1965)
- /35/ J.P.Coughlin, "Contribution to the Data on Theo-
retical Metallurgy", Bulletin 542 Bureau of Mines,
Washington 1954
- /36/ J.L.Settle,G.K.Johnson,W.N.Hubbard, J.Chem.Thermodyn.
6,263 (1974)
- /37/ H.E.Floto,D.W.Osborne, ibid. 6,135 (1974)
- /38/ I.Barin,O.Kubaschewski,O.Knacke, "Thermochemical
Properties of Inorganic Substances-Supplement"
Springer Verlag, Berlin 1977
- /39/ L.Brewer, Chem.Rev. 52,2 (1953)
- /40/ P.S.Maiya,D.E.Busch, Metallurgical Transactions
4,663 (1973)

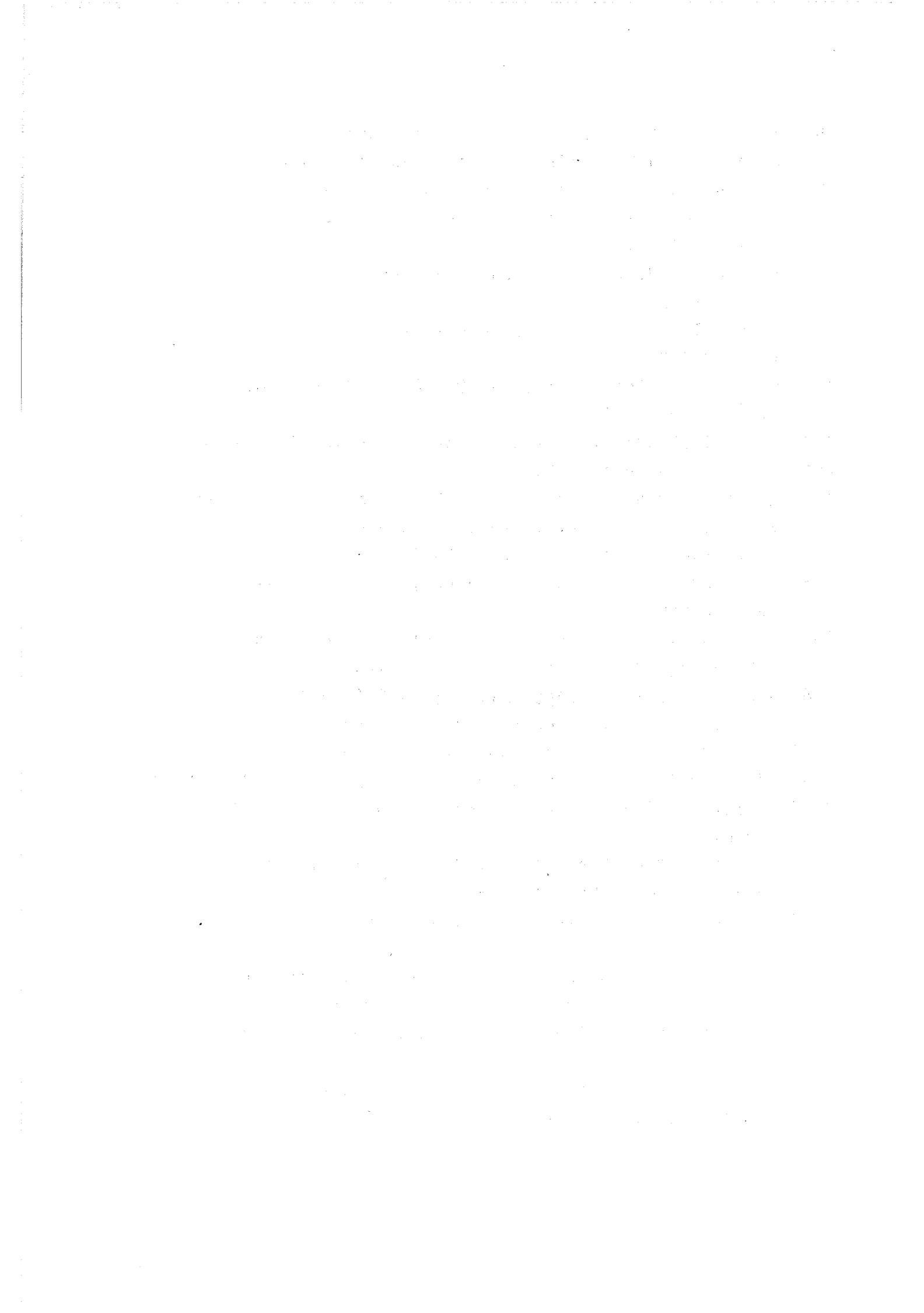
- /41/ K.Kishida,M.Yamawaki,M.Kano, J.Nucl.Sci.Technol.
15,919 (1978)
- /42/ R.J.Moolenaar, U.S.Patent 3,287,109 (Nov 1966)
- /43/ C.F.Knights,B.A.Philipps, J.of Nucl.Mat. 84,196 (1979)
- /44/ P.G. Zambonin, J.Phys.Chem. 78,1294 (1974)
- /45/ M.Labhart,D.Raoux,W.Känzig,M.A.Bösch, Phys.Rev.B
20,53 (1979)
- /46/ G.Fehrer,A.F.Kip, Phys.Rev. 98,337 (1955)
- /47/ E.Westerbeck, Dissertation Universität Münster (1975)
- /48/ O.V.Sorokin, Inorg.Mat. 5,674 (1969)
- /49/ A.I.Beljajew,E.A.Shemtschushina,L.A.Firsanowa,
"Physikalische Chemie geschmolzener Salze"
VEB-Verlag, Leipzig 1964

- /50/ K.H. Haas, unveröffentlicher Bericht, 1981

- /51/ V.Tietze,Ch.Schenk, "Halbleiterschaltungstechnik"
3.Auflage, Springer Verlag, Berlin 1974
- /52/ G.D.Robbins,J.Braunstein, J.Electrochem.Soc.
116,1218 (1969)
- /53/ K.Matiasovsky,B.Lillebuen,V.Daek, Rev.Roum.de Chimie
16,163 (1971)
- /54/ G.D.Robbins,J.Braunstein, J.Chem.Educ. 48,52 (1971)
- /55/ C.Kröger,P.Weissgerber, Zeitschr.f.phys.Chemie (NF)
1,192 (1955)
- /56/ A.E.Van Arkel,E.A.Flood,N.F.Bright, Canad.J.of Chem.
31,1009 (1953)
- /57/ W.J.Hamers, J.of Electroanal.Chem. 10,140 (1965)
- /58/ L.S.Kudin,A.V.Gusarov,L.N.Gorokhov,K.S.Krasnov,
High Temperature 15,426 (1977)
- /59/ M.L.Deanhardt,K.H.Stern, J.of Electrochem.Soc.
127,2600 (1980)
- /60/ K.H.Stern,M.L.Deanhardt,R.Panayappan, J.Phys.Chem.
83,2848 (1979)
- /61/ D.R.Flinn,K.H.Stern, J.of Electroanal.Chem. 63,39 (1975)
- /62/ A.Simon, Private Mitteilung

- /63/ P.Moolenaar, Journal of Metals 16, 21 (1964)
- /64/ D.Forcrand, Compt.Rend.Acad.Sci. 142,1254 (1906)
- /65/ O.Götzmann,C.E.Johnson,D.C.Fee, Journ. Nucl. Mat. 74,68 (1978)
- /66/ O.Götzmann, ibid. 84,39 (1979)
- /67/ P.Touzain, Compt.Rend.Acad.Sci. 279,41 (1974)
- /68/ B.K.Andersen,O.J.Kleppa, Acta Chem.Scan. A32, 595 (1978)
- /69/ A.P.Rollet,R.Cohen-Adad,C.Ferlin, Compt.Rend. Acad.Sci. 256,5580 (1963)
- /70/ H.Jacobs,B.Harbrecht, Zeitschr.f.Naturforsch. 36b, 270 (1981)
- /71/ M.Le Blanc,J.Brode, Zeitschr.f.Elektrochemie 8,697 (1902)
- /72/ B.Neumann,E.Bergve, ibid. 21,143 (1915)
- /73/ R.T.Johnson,R.M.Biefeld,J.D.Keck, Mat.Res.Bull. 12,577 (1977)
- /74/ M.S.Stephen,A.T.Howe, Solid State Ionics 461 (1980)
- /75/ R.M.Biefeld,R.T.Johnson, J.of Electrochem.Soc. 126,1 (1979)
- /76/ T.Ernst, Zeitschr.f.phys.Chemie B 20,66 (1933)
- /77/ R.Cohen-Adad,M.Michaud,J.Said,A.P.Rollet, Bull.Soc. Chim.France 356 (1961)
- /78/ Th.Tacke, Dissertation RWTH Aachen (1982)
- /79/ H.J.Bleif, Dissertation Universität Tübingen (1978)
- /80/ W.Teichert,W.Klemm, Zeitschr.f.anorg.allg.Chem. 243,138 (1939)
- /81/ Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie Nr.21 "Natrium" Erg.Bd.Lfg.2, Verlag Chemie, Weinheim 1965
- /82/ H.Jacobs, Private Mitteilung
- /83/ D.Bogart, J.Phys.Chem. 58,1168 (1954)
- /84/ R.Cohen-Adad,C.Ruby, Compt.Rend. 258,6163 (1964)
- /85/ N.Greenwood, "Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1974

- /86/ R.J.Friauf, in "Physics of Electrolytes" Vol.2
Hrsg. J.Hladik, Academic Press, New York 1972
- /87/ B.Harbrecht, Dissertation RWTH Aachen (1981)
- /88/ R.G.Snyder, J.Kunamoto, J.A.Ibers, J.Chem.Phys.
33,1171 (1960)
- /89/ F.Freund, H.Wengler, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.
84,866 (1980)
- /90/ B.Tremillon, R.G.Doisneau, J.Chim.Physique,
71,1379 (1974)
- /91/ K.H.Haas, U.Schindewolf, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.
87,346 (1983)
- /92/ D.M.Follstaedt, R.M.Biefeld, Phys.Rev.B 18,5928 (1978)
- /93/ P.Claes, Private Mitteilung
- /94/ K.Arndt, G.Ploetz, Zeitschr.f.phys.Chem. 121,439 (1926)
- /95/ S.Okada, S.Yoshizawa, N.Watanabe, Y.Omote,
Kogyo Kagaku Zasshi 60,670 (1957)
- /96/ G.J.Janz, "Molten Salt Handbook", Academic Press,
New York 1967
- /97/ P.Claes, J.Glibert in "Ionic Liquids" Hrsg. D.Inman,
D.Lovering, Plenum Press, New York 1981
- /98/ J.K.Wilmschurst, J.Chem.Phys. 35,1800 (1961)
- /99/ J.Greenberg, L.J.Hallgreen, ibid. 35,180 (1961)
- /100/ R.Oyamada, J.Phys.Soc.Jap. 26,1068 (1969)
- /101/ V.P.Shvedov, I.A.Yvanov, Russ.J.Phys.Chem. 39,396 (1965)
- /102/ S.Zecchin, G.Schiavon, G.G.Bombi, J.of Electroanal.
Chem. 50,261 (1974)
- /103/ H.Bloom, "The Chemistry of Molten Salts", W.A.
Benjamin Inc., New York 1967
- /104/ C.Dauby, J.Glibert, P.Claes, Electrochimica Acta
24,35 (1979)
- /105/ P.M.Richards in "Physics of Superionic Conductors"
Ed.M.B.Salamon, Springer Verlag, Berlin 1979
- /106/ E.R.Andrew, "Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge
University Press 1958
- /107/ F.A.Rushworth, D.P.Tunstall, "Nuclear Magnetic Resonance",
Gordon and Breach Publ., New York 1973



Bei Herrn Prof. Dr. U.Schindewolf möchte ich mich sehr herzlich bedanken für die bereitwillige Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch seine stete Gesprächsbereitschaft sowie viele Ratschläge und Diskussionen.

Bedanken möchte ich mich beim Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Initiierung dieser Arbeit und deren großzügige finanzielle Unterstützung. Besonders den Herren Dr. K.Schretzmann und Dr. S. Dorner sei an dieser Stelle für Ihr Engagement herzlich gedankt.

Auch allen Kollegen, deren Hilfe ich im Verlaufe dieser Arbeit in Anspruch nehmen konnte, sage ich meinen Dank.

Herrn Glasbläsermeister G.Rotter und Herrn Mechanikermeister W.Baltz danke ich für die Anfertigung der apparativen Teile.

Frau A.Müller danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen.

Herrn Prof. Dr. A.Simon und Herrn Dipl. Chem. M.Kögel (MPI, Stuttgart) danke ich für die bereitwillige Zusammenarbeit bei der Präparation von Cs_2O .

Herrn Dr. K.Müller (BRUKER-Physik, Karlsruhe) danke ich für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. H.Jacobs (Dortmund) und Herrn Prof. Dr. P.Claes (Louvain-la-Neuve, Belgien) danke ich für die Zurverfügungstellung unveröffentlichter Meßergebnisse.