



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 01 G 55/00  
H 01 M 8/02  
H 01 M 4/90  
C 25 C 7/02

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪ **640 807**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 12323/78</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 01.12.1978</p> <p>㉓ Priorität(en): 02.12.1977 US 856628</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.01.1984</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 31.01.1984</p>	<p>㉗ Inhaber: Exxon Research and Engineering Company, Florham Park/NJ (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Harold S. Horowitz, Clark/NJ (US) John M. Longo, New Providence/NJ (US) Joseph T. Lewandowski, Middlesex/NJ (US)</p> <p>㉙ Vertreter: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
--	--

⑤④ **Wismutreiche Verbindungen vom Pyrochlortyp und ihre Verwendung in elektrochemischen Vorrichtungen.**

⑤⑦ Wismutreiche Verbindungen vom Pyrochlortyp weisen die folgende Formel auf

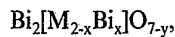


worin M Ruthenium, Iridium und/oder Mischungen davon bedeutet, x grösser als 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist, und worin y grösser oder gleich 0 und kleiner oder gleich 1 ist.

Mindestens eine dieser Verbindungen wird als elektrokatalytisches Material in elektrischen Vorrichtungen verwendet. Bei diesen Vorrichtungen handelt es sich insbesondere um Elektrolysegeräte, Brennstoffzellen, Metall-Luft-Batterien oder Vorrichtungen zur elektrolytischen Gewinnung von Metall.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verbindung der Formel



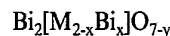
worin M Ruthenium, Iridium oder Mischungen davon bedeutet, x grösser als 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist und worin y grösser oder gleich 0 und kleiner oder gleich 1 ist.

2. Verbindung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Ruthenium ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Iridium ist.

4. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x im Bereich von 0,1 bis 0,8 liegt.

5. Verwendung mindestens einer der neuen Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



worin M ausgewählt ist aus Ruthenium, Iridium oder Mischungen davon, x grösser als 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist und worin y grösser oder gleich 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist, als elektrokatalytisches Material in einer elektrochemischen Vorrichtung.

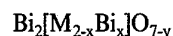
6. Verwendung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Vorrichtung eine Brennstoffzelle ist.

7. Verwendung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Vorrichtung eine Metall-Luft-Batterie ist.

8. Verwendung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Vorrichtung eine Elektrolysevorrichtung ist.

9. Verwendung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrochemische Vorrichtung eine Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Metall ist.

Die Erfindung betrifft neue, wismutreiehe Verbindungen vom Pyrochlortyp mit der Formel



worin M Ruthenium, Iridium oder Mischungen davon bedeutet, x grösser als 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist und worin y grösser oder gleich 0 und kleiner oder gleich 1 ist. – Mindestens eine der neuen Verbindungen wird als elektrokatalytisches Material in elektrochemischen Vorrichtungen verwendet.

In den vergangenen Jahren ist eine Reihe von verschiedenen Arten elektrochemischer Vorrichtung zur Erzeugung von elektrischer Energie durch elektrochemische Umsetzung und umgekehrt zum Verbrauch von elektrischer Energie aus elektrochemischen Umsetzungen entwickelt worden. Viele dieser Vorrichtungen beruhen auf einer Umsetzung, an den Sauerstoff (oder Luft) als Teil des Mechanismus zur Erzielung des gewünschten Ergebnisses teilnimmt. Beispielsweise kann eine solche Vorrichtung Sauerstoffelektroden mit sauerstoffreduzierenden Kathoden, an denen Sauerstoff katalytisch elektroreduziert wird, enthalten. Alternativ kann eine solche Vorrichtung Sauerstoffelektroden enthalten, welche die Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser katalysieren. Im allgemeinen sind solche Elektroden als Sauerstoffelektroden bekannt. Die Metall-Sauerstoff-Batterien, Metall-

Luft-Batterien, Brennstoffzellen, Elektrolysevorrichtungen, elektrischen Metallgewinnungsvorrichtungen und dergleichen gehören zu den bekannten elektrochemischen Vorrichtungen, welche Sauerstoffelektroden enthalten können. Typischerweise enthalten solche Vorrichtungen elektrokatalytische Materialien an einer oder mehreren der Elektroden und Edelmetallen, wie Platin (auf einem Kohlenstoffträger) und Silber (auf Kohlenstoff oder anderen Trägern) als Elektrokatalysatoren.

Es sind weiterhin zahlreiche elektrokatalytische Legierungen, Verbindungen und Verbindungsmischungen für solche elektrochemischen Vorrichtungen entwickelt worden, um besonders geeignete Systeme zu erhalten. So wird in US-PS 3 536 533 die Verwendung einer Legierung aus Gold, Silber, Palladium und wenigstens einem Metall aus der Gruppe Platin, Rhodium und Ruthenium als Elektrokatalysator in einer Brennstoffzelle beschrieben, und US-PS 3 305 402 betrifft die Verwendung einer Kombination aus Platin und Rutheniumoxyden als Elektrokatalysator. Beide Druckschriften beschreiben diese Katalysatoren als Brennstoffzellenanoden (oder Katalysatoren für eine Brennstoffoxydation). In Technical Report Nr. 37 beschreibt O'Grady «Rutheniumoxydkatalysatoren für die Sauerstoffelektrode» und im Contract Nr. N0014-67-A-0404-0006 (AD-77-899) Office of Naval Research, Mai 1974 (National Technical Information Service) wird die Verwendung von Rutheniumoxyd als elektrochemischer Katalysator sowohl zur Erzeugung von Sauerstoff als auch zur Reduktion von Sauerstoff beschrieben. In US-PS 3 405 010 wird gezeigt, dass spinelartige Elektrodenkatalysatoren eine bessere Aktivität der Elektrode und eine verbesserte Elektrolytabstossung der Elektrode bewirken durch die Einschliessung von Ruthenium.

Die vorgenannten Druckschriften beschreiben verschiedene Arten von Elektroden einschliesslich solchen, welche Iridium und/oder Ruthenium enthaltende Katalysatoren anwenden. In keiner dieser Druckschriften werden jedoch die neuen Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung noch die elektrochemische Vorrichtung der vorliegenden Erfindung, bei welcher die näher angegebenen Verbindungen vom Pyrochlortyp als Elektrokatalysatoren verwendet werden, offenbart oder nahegelegt.

Es sind viele Pyrochlorverbindungen, wie die Pyrochlorverbindungen  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  (Gitterabstand 10,253 Å),  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$  (Gitterabstand 10,271 Å),  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-y}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Rh}_2\text{O}_{7-y}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Pt}_2\text{O}_{7-y}$  und  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-y}$  bekannt, die in allgemeinen als Bleiruthenat, Bleiiridat, Wismutiridat, Wismutrhodat, Bleirhodat, Bleiplatinat bzw. Cadmiumrhenat bezeichnet werden. Beispielsweise haben Longo, Raccach und Goodeough in Mat. Res. Bull., Bd. 4, Seiten 191–202 (1969) die Verbindungen  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  und  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$  sowie deren Herstellung bei höheren Temperaturen, die oberhalb 700 °C liegen, beschrieben. Sleight beschreibt in Mat. Res. Bull., Bd. 6, Seite 775 (1971) die Verbindungen  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  und  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_{7-y}$  (einschliesslich der Pyrochlorverbindung  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6,5}$  (mit einem Gitterabstand von 10,271 Å) sowie deren Herstellung bei 700 °C und 3000 atm Druck. In US-PS 3 682 840 wird die Herstellung von Bleiruthenat bei Temperaturen von 800 °C und darüber beschrieben. Diese Druckschriften lehren nicht, dass wismutreiehe Verbindungen der vorliegenden Erfindung existieren oder dass sie überlegene physikalische Eigenschaften aufweisen. Sie lehren weiterhin nicht, dass diese neuen Pyrochlorverbindungen als Elektrokatalysatoren in elektrochemischen Vorrichtungen, wie in denen der vorliegenden Erfindung geeignet sind.

Sowohl in US-PS 3 769 382 als in 3 951 672 wird die Herstellung von Bleiruthenat und Bleiiridat nach verschiedenen Verfahrensweisen bei Temperaturen von wenigstens etwa 600 °C und vorzugsweise bei höheren Temperaturen gelehrt.

Dort ist allerdings nicht erkannt worden, dass die wismutreichen Pyrochlorverbindungen, die gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden, im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen erhalten werden oder dass solche Pyrochlorverbindungen verbesserte physikalische Eigenschaften haben. Diesen Druckschriften ist auch nicht zu entnehmen, dass irgendeine Pyrochlorverbindung, wie die der vorliegenden Erfindung, in elektrokatalytischen und elektrochemischen Vorrichtungen verwendet werden können.

Bouchard und Gillson beschreiben in *Mat. Res. Bull.*, Bd. 6, Seiten 669–680 (1971) die Herstellung und die Eigenschaften von  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  und  $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  und stellen auch die Tatsache fest, dass diese Verbindungen eine hohe Leitfähigkeit und geringe Seebeck-Koeffizienten haben. Eine Lehre, dass diese Verbindungen als Elektrokatalysatoren in elektrochemischen Vorrichtungen geeignet sind, findet sich dort nicht. In *Derwent's Basic Abstract Journal*, Section E, *Chemdoc*, Week Nr. Y25, Abstract Nr. 320 (17. August 1977), *Derwent Accession Nr. 44866Y/25* werden Elektroden für die Alkalielektrolyse und Carbonatlösungen beschrieben, die aus nickelplattierten Stahlstreifen bestehen, die mit hochleitfähigen Schichten, enthaltend  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Re}_2\text{O}_{7-y}$  oder  $\text{Ni}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  enthalten, bestehen. Diese Verbindungen werden hergestellt, indem man Perrhensäure und ein Metallnitrat, wie Cadmiumnitrat, auf einen Nickelstreifen aufträgt und bei  $350^\circ\text{C}$  bäckt. Diese Verbindungen sind jedoch alle Rhenate, und sie sind nicht Ruthenate oder Iridate von dem Typ, wie sie als neue Verbindungen hier beansprucht werden und in den elektrochemischen Vorrichtungen. Das National Bureau of Standards, Washington, D.C. *Inst. for Mat. Research*, Abstract of Rept. No. NBSIR-75 742 (1975) beschreibt die Verwendung eines Mischoxyds als sauerstoffreduzierenden Elektrokatalysator in sauren Brennstoffzellen, einschliesslich der Verwendung von Bariumruthenat. Alle diese für Elektrokatalysatoren vorgeschlagenen Materialien haben jedoch keine pyrochlorartige Struktur und haben erst recht keine wismutreiche Pyrochlorstruktur wie gemäss der vorliegenden Erfindung.

In *Journal of Solid State Chemistry*, Band 21, Seiten 203 bis 209 (1977), wird von Trehoux, Abraham und Thomas und in *C.R. Acad. Sc. Paris*, Band 281, Seiten 379 bis 380 (1975), beschrieben, wie man in Lösung eine Pyrochlorverbindung der Formel

$\text{K}_{1,14}^{\text{III}}\text{Bi}_{0,27}[\text{Bi}_{0,27}^{\text{III}}\text{Bi}_{1,73}^{\text{V}}\text{O}_{4,9}\text{OH}_{1,1}\text{OH}_{0,8}]$ . Die Synthese wird durchgeführt, indem man eine Wismutnitratlösung zu einer Lösung aus 17%igem Kaliumhydroxyd, enthaltend einen Überschuss an Kaliumhypochlorid, gibt. Die Umsetzung wird in diesem Medium 2 Stunden unter Rückfluss bei einer Temperatur, die etwas höher als  $100^\circ\text{C}$  ist, durchgeführt. Diese Synthese und das erhaltene Produkt sind in vieler Hinsicht unterschiedlich von der Herstellungsmethode gemäss der vorliegenden Erfindung und den erhaltenen Produkten. Die in dieser Druckschrift beschriebenen Produkte sind keine Oxyde, sondern vielmehr Oxi-Hydroxyde, die eine erhebliche Menge an Protonen in dem Massenaufbau haben. Protonen-Kernmagnetische-Resonanz-Versuche mit den Materialien der vorliegenden Erfindung zeigen, dass Oxyde, die keine beachtliche Menge an Protonen in der Struktur enthalten, vorliegen. Die Pyrochlorverbindung, die von Trehoux und Mitarbeitern synthetisiert wurde, ist keine Ruthenium oder Iridium enthaltende Verbindung, und man nimmt sogar an, dass sie kein elektrolytisch leitfähiges Pyrochlor ist. Die Kaliumhydroxydlösung, die von Trehoux verwendet wird, dient nicht nur als Reaktionsmedium, sondern auch als ein Bestandteil für die Reaktion, weil Kalium an den A-Stellen des Pyrochlors eingebaut wird. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden hergestellt nach einem Verfahren, bei

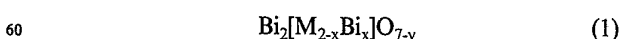
dem die verwendete Alkalilösung nur ein Reaktionsmedium ist und wobei keine messbare Menge an Alkalikationen in die Pyrochlorverbindung, die bei dieser Synthese entsteht, eingebaut wird.

Morgenstern-Badarau und Michel beschreiben in *Ann. Chim.*, Band 6, Seite 109ff. (insbes. 109 bis 113) (1971), und in *C.R. Acad. Sc. Paris*, Band 271, Serie C, Seiten 1313 bis 1316 (1970) die Lösungsherstellung von Pyrochlorverbindungen der Formel  $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , worin  $0 < x < 1$  ist. Die Herstellungsbedingungen sind sehr genau wie folgt beschrieben.

Äquimolare Menge von Blei und Zinn werden in Lösung in Gegenwart des Komplexbildners Nitro-Triessigsäure (NITA) so umgesetzt, dass die Konzentration von  $[\text{NITA}]$   $[\text{Pb}^{2+}] = 2$  ist. Der pH des Reaktionsmediums ist auf 11 eingestellt, und die Reaktion wird mehrere Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die von Morgenstern Badarau hergestellte Verbindung ist ein hydratisiertes Oxyd, während die Pyrochlor-Wismut-Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung Oxyde sind. Das in dieser Druckschrift hergestellte Pyrochlor enthält zwar Blei, ist jedoch kein bleireiches Pyrochlor und ist nicht den Materialien gemäss der vorliegenden Erfindung ähnlich. Vielmehr ist das Pyrochlor, das von Morgenstern-Badarau und Michel hergestellt wurde, kein Ruthenium oder Iridium enthaltendes Pyrochlor, und man nimmt an, dass es nicht elektrisch leitfähig ist. Morgenstern-Badarau und Mitarbeiter haben besonders betont, dass nach ihrem Herstellungsverfahren man ein festes Produkt erhält, welches  $\text{Pb}^{2+}$  enthält. Dagegen enthalten die Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung Wismutkationen. Während bei der Synthese, wie sie in den genannten Druckschriften beschrieben wird, Komplexbildner benötigt werden, werden solche Komplexbildner bei dem Herstellungsverfahren der erfindungsgemässen Verbindungen nicht benötigt. Darüber hinaus ist der spezielle pH-Bereich des Synthesemediums beim Verfahren der Verbindung der vorliegenden Erfindung eindeutig verschieden von dem pH-Bereich, wie er notwendig ist, um das Verfahren gemäss der Druckschriften durchführen zu können. Tatsächlich wird von Morgenstern-Badarau und Michel in *Ann. Chim.*, Band 6, Seiten 109 bis 124 (1971) eindeutig festgestellt, dass man kein Festprodukt erhalten kann, wenn man Bedingungen wählt, die übereinstimmen mit denen, wie sie für die vorliegende Erfindung angegeben werden ( $\text{pH} > 13,5$ , Temperatur =  $80^\circ\text{C}$ , O-Konzentration an Komplexbildungsmitteln).

Es gibt insgesamt einen Stand der Technik, der sich mit verschiedenen Pyrochlorverbindungen, deren nötiger Verwendung als dielektrische Materialien und mit verschiedenen Metallen und Metalloxyden als elektrokatalytische Materialien befasst. Diesem Stand der Technik kann man jedoch nicht entnehmen, dass (a) wismutreiche Pyrochlorverbindungen, wie sie gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden, existent sind und dass (b) diese besonderen Pyrochlorverbindungen als elektrokatalytische Materialien in elektrochemischen Vorrichtungen geeignet sind.

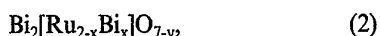
Die Erfindung betrifft neue wismutreiche Pyrochlorverbindungen der Formel



worin M Ru, Ir oder Mischungen davon bedeutet und x grösser als 0 und kleiner oder gleich 1,0 ist und worin y grösser oder gleich 0 und kleiner oder gleich 1 ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der neuen Verbindungen in elektrochemischen Vorrichtungen, welche diese Verbindungen als elektrokatalytisches Material enthalten.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform ist die Variable M Ruthenium, und die Verbindung hat die Formel



worin x und y die vorher angegebene Bedeutung haben.

Nach einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Variable M Iridium, und die Verbindungen haben dann die Formel



worin x und y die vorher angegebene Bedeutung haben.

Gemäss weiteren Ausführungsformen der Erfindung liegt die Variable x im Bereich von 0,1 bis 0,8, vorzugsweise 0,25 bis 0,6. Die Variable y liegt wie schon erwähnt im Bereich von 0 bis 1,0. Diese Variablen geben die Durchschnittswerte an und berücksichtigen die Tatsache, dass ein Teil der Anionenstellen in der Kristallstruktur leer sein kann.

Die erfindungsgemässen Verbindungen, wie sie in den Formeln (1), (2) und (3) dargestellt werden, weisen Pyrochlor-Kristallstruktur auf. Pyrochlorstruktur oxyde haben die allgemeine Formel  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ , worin A und B Metallkationen sind. Eine nähere Beschreibung ihrer Kristallformen findet man in *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, von A. F. Wells, Clarendon Press, Oxford, 1975. Kurz gesagt haben Oxyde dieser Art eine kubische Struktur mit einer Grösse der Einheitszellen von etwa 10 Å. Die B-Kationen sind octaedrisch durch Sauerstoffanionen (O) koordiniert. Das Grundskelett wird aus einer dreidimensionalen Anordnung dieser Octaeder gebildet, wobei jedes Octaeder die Ecken mit sechs anderen Octaedern teilt. Dieses Skelett hat die Zusammensetzung  $\text{B}_2\text{O}_6$ . Wie Well beschreibt, baut dieses Grundskelett aus Octaedern auf aus «dem Diamantgerüst mit grossen Löchern, welche die O', und zwei A-Atome enthalten und die selbst ein cupritähnliches Netz  $\text{A}_2\text{O}'$  bilden, welches das octaedrische Skelett durchdringt». Die Octaeder sind in tetraedrischen Gruppen angeordnet. Diese Gruppen von Octaedern sind dann tetraedrisch so angeordnet, dass sie die grossen Löcher in den von Wells beschriebenen Strukturen bilden. Jedes dieser grossen Löcher kann auch definiert werden durch vier tetraedrisch angeordnete, gefaltete hexagonale Ringe, die durch die an den Ecken verbundenen Octaeder gebildet werden. Die A-Kationen befinden sich im Zentrum dieser gefalteten hexagonalen Ringe, und sie sind umgeben von den sechs O-Anionen, welche die Ringe definieren plus zwei weiteren O'-Kationen in einer etwas unterschiedlichen Entfernung. Diese O'-Anionen befinden sich in dem Zentrum der grossen Löcher in dem octaedrischen Gerüst. Es sind die O'-Anionen, die teilweise oder ganz fehlen können und wodurch man die allgemeine Pyrochloroxydformel  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-y}$  erhält, worin  $0 \leq y \leq 1$  ist. Die Verbindungen gemäss der Erfindung werden als Pyrochlorverbindungen bezeichnet, obwohl einige keine stöchiometrische Pyrochlorverbindung sind, sondern vielmehr wismutreiche Verbindungen der vorher erwähnten Formeln.

Es wurde festgestellt, dass die Pyrochlorverbindungen der vorliegenden Erfindung ein ausgestrecktes Gitter haben, was vermutlich auf die erhöhten Mengen an Wismut in der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Obwohl es zur Zeit nur eine Hypothese ist, nimmt man an, dass eine Direktbeziehung zwischen dem Grad der Ausdehnung des Gitters und der Menge an überschüssigem Wismut, relativ zu einem Wismut/Metall-Verhältnis von 1,0 : 1,0 in der Kristallstruktur besteht. Man kann somit annehmen, dass, soweit alle anderen Parameter übereinstimmen, je grösser das Gitterparameter ist, die Menge an Wismut umso grösser ist, und des-

halb auch die Variable x in der Formel der erfindungsgemässen Verbindungen um so grösser ist. Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, dass alle Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die hergestellt wurden und deren Gitterparameter gemessen wurden, tatsächlich ausgedehnte Gitter haben.

Bei gewissen Pyrochlorstrukturen ist ein etwas ausgedehntes Gitter erhältlich durch teilweise Besetzung der markanten Anionenstellen, die in der Pyrochlorstruktur vorliegen können. Sleight beschreibt in *Mat. Res. Bull.*, Band 6, Seite 775 (1971), dass er ein etwas expandiertes  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  Bleiruthenat hergestellt hat, indem er die Synthese bei 700 °C und 300 Atmosphärendruck durchführte. Dieser hohe Synthesedruck ergab eine Verminderung der Grösse der Variable y in der Verbindung der Formel  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  oder, anders ausgedrückt, es wurden der Teil, der O'-Anionenstellen, die durch Sauerstoffionen besetzt wurden, erhöht. Im Falle von  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  wird eine geringe Erhöhung des Gitterparameters erzielt, indem man den Anionengehalt des Gitters erhöht (durch Auffüllen der vakanten Anionenseiten), wobei man aber ein 1 : 1,0-Blei : Ruthenium-Verhältnis aufrechterhält. Im Falle von  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  sind die A-Kationen dreiwertig, und die Aufrechterhaltung der Elektronenneutralität erfordert deshalb, dass alle Anionenstellen besetzt sind; somit muss y in der Formel  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$  gleich 0 sein für die bekannte stöchiometrische Verbindung (Bouchard and Gillson, *Mat. Res. Bull.*, Band 6, Seiten 669 bis 680 (1971)). Die einzige Erklärung für die Gittererweiterung, die bei den erfindungsgemässen Verbindungen gefunden wird, ist die, dass ein wismutreiches Pyrochlor vorliegt, oder anders ausgedrückt, dass Ruthenium durch trivalentes oder eine Kombination von trivalenten und pentavalenten Wismutionen ersetzt wird. Die Substitution dieser grossen B-Ionen (Ionenradii von 1,02 bzw. 0,72 Å für  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{5+}$  im Vergleich zu 0,62 Å für  $\text{Ru}^{4+}$ ) ergibt ein erheblich erweitertes Gitter, wie man es bei den erfindungsgemässen Materialien beobachtet.

Allgemein ausgedrückt können die neuen Verbindungen gemäss der Erfindung nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem man Wismut und M-Kationen umsetzt unter Ausbildung eines Pyrochloroxyds durch Ausfällen von Wismut- und M-Kationen aus einer wässrigen Lösung als Quelle für diese Kationen in einem flüssigen alkalischen Medium in Gegenwart einer Sauerstoffquelle bei einer Temperatur unterhalb etwa 200 °C, wobei man eine ausreichende Zeit für die Umsetzung einhält.

Unter einer wässrigen Lösungsquelle der Reaktanten (Wismut- und M-Kationen) kann durch Definition jede wässrige Lösung verstanden werden, in der Wismut- und M-Kationen ionisch gelöst sind. Die Metallkationen enthaltene Lösung kann hergestellt werden unter Verwendung einer Wismutquelle, beispielsweise von Wismutnitrat, Wismutchlorid, Wismutoxyd, Wismutoxylat und Wismutoxychlorid. Von diesen erwähnten Wismutmaterialien wird Wismutnitrat bevorzugt. Die M-Quellen-Materialien, die zur Herstellung der wässrigen Lösung als Quelle für Wismut und M-Kationen gewöhnlich verwendet werden, schliessen ein Rutheniumchlorid, Rutheniumnitrat, Rutheniumnitrosylnitrat, Iridiumchlorid, Iridiumhydroxyd und Iridiumoxalsäure und Mischungen davon. Wünschenswerterweise ist das M-Quellenmaterial entweder eine Rutheniumquelle oder eine Iridiumquelle, obwohl auch Mischungen davon verwendet werden können. Bevorzugte M-Quellen sind Rutheniumnitrat und Iridiumchlorid.

Die wässrige Lösung von Wismut- und M-Kationen wird z.B. hergestellt durch Auflösung von geeigneten Mengen von Wismutquellen und M-Quellen in einer wässrigen Lö-

sung. Im allgemeinen werden die Wismut- und M-Quellen in wässrigen sauren Lösungen gelöst, wobei die sauren Lösungen gerade stark genug sind, um die Wismut- und M-Quellen aufzulösen. Säuren wie Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure können verwendet werden, wobei Salpetersäure bevorzugt wird.

Das Material für die Wismut-Quelle und das Material für die M-Quelle wird im allgemeinen in relativen Mengen gelöst, so dass man in der Regel ein Anfangsverhältnis von Wismutionen : M-Ionen von wenigstens 1,0 : 1,0 erhält. Wünschenswerterweise ist dieses Verhältnis innerhalb des Bereiches von 1,05 : 1,0 bis etwa 10,0 : 1,0. Nach bevorzugten Ausführungsformen liegt das Verhältnis von Wismutionen : M-Ionen im Bereich von etwa 1,2 : 1,0 bis etwa 5,0 : 1,0. Aus praktischen Gründen können die Reaktanten in einem Verhältnis von Wismutionen : M-Ionen verwendet werden, das etwas höher ist als das Verhältnis von Wismut : M in dem fertigen Pyrochlorprodukt.

Die Herstellung der wässrigen Lösung für die Quellen von Wismut- und M-Kationen in der vorher erwähnten Weise stellt ein Mischen der Kationen im Atommasstab sicher und ergibt eine günstige Kinetik für die anschliessende bei niedriger Temperatur in einem Lösungsmedium verlaufende Synthese.

Unter einem flüssigen alkalischen Medium wird gewöhnlich jedes flüssige alkalische Medium verstanden, bei dem eine Reaktion zwischen den Wismutionen und den M-Ionen aus den erwähnten Quellen aus Wismut- und M-Kationen stattfindet, und welches die Ausfällung der gewünschten Pyrochlorphase bewirkt. Das flüssige alkalische Medium kann jedes Medium sein, das diesen Ansprüchen genügt, und eingeschlossen sind hier Alkalihydroxyde und insbesondere deren wässrige basische Lösungen. Das flüssige alkalische Medium kann somit wünschenswerterweise eine wässrige basische Lösung sein, welche eine Base aus der Gruppe Natriumhydroxyd, Rubidiumhydroxyd, Cäsiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Mischungen davon enthält. Eine ausreichende Menge Base bedeutet, dass das flüssige alkalische Medium einen pH von wenigstens etwa 13,5 hat. Vorzugsweise wird genügend Base eingesetzt, um in dem flüssigen alkalischen Medium einen pH zwischen etwa 14 und 15,5 zu bilden. Genaue Mengen des basischen Materials müssen hier nicht angegeben werden, weil jeder Fachmann in der Lage ist, den pH zu bestimmen.

Es wurde auch als nützlich, obwohl nicht notwendig gefunden, das alkalische Reaktionsmedium hinsichtlich des einen oder des anderen Reaktanten-Kations (und insbesondere hinsichtlich des am meisten alkalilöslichen Kationenreaktanten) vor der Kombination der wässrigen Lösung einer Quelle von A-Ionen und B-Ionen mit dem alkalischen Reaktionsmedium zu sättigen. Dies kann vorgenommen werden, um eine grosse Diskrepanz zwischen dem Kationenverhältnis in dem umgesetzten Produkt und in der Eingangsreaktionsmischung zu vermeiden, die durch die mögliche Löslichkeit eines oder mehrerer der Reaktant-Kationen in dem alkalischen Reaktionsmedium erfolgt.

Das alkalische Medium dient nur als Reaktionsmedium und nicht als ein Bestandteil der Umsetzung. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass die nach diesem beschriebenen Verfahren hergestellten Pyrochlorverbindungen weniger als 0,02% (auf das Gewicht bezogen) an Alkali-kationen enthalten, wie durch Atomabsorption festgestellt wurde.

Als Sauerstoffquelle wird jede Quelle angesehen, die den Sauerstoff zur Verfügung stellt, der zur Bildung der Pyrochlorverbindung erforderlich ist. Die Sauerstoffquelle kann jede der Wismut-Quellen-Materialien, der M-Quellen-Materialien, des alkalischen flüssigen Mediums oder einer Mi-

schung davon sein. Alternativ oder zusätzlich kann die Sauerstoff-Quelle auch unabhängig ein Sauerstoff lieferndes Material einschliessen, z. B. durchperlenden Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltende Salze oder deren Additive. Es ist auf jeden Fall ein wesentliches Merkmal der Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen, dass eine adäquate Menge Sauerstoff vorliegt, um die Bildung der Pyrochlorstruktur zu ermöglichen.

Es ist nicht kritisch, ob man die wässrigen Lösungsquellen von Wismut- und M-Kationen zu dem alkalischen Medium gibt, oder ob man das alkalische Medium zu den wässrigen Quellen der Reaktant-Kationen gibt. Das erstere wird in der Praxis durchgeführt, um sicherzustellen, dass alle Kationen mit einem Überschuss an alkalischem Medium in Berührung kommen. Im allgemeinen wird wenigstens etwa 1,0 l an flüssigem alkalischen Medium pro Gesamtmolmenge der metallischen kationischen Reaktanten verwendet. Wie erwähnt wird die Umsetzung bevorzugt bei einer Temperatur unterhalb etwa 200 °C vorgenommen. Vorzugsweise liegt die Temperatur im Bereich von etwa 10 bis etwa 100 °C und insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 50 bis etwa 80 °C.

Während der Umsetzungszeit kann das alkalische Medium durch frisches alkalisches Medium ersetzt werden, aber dies ist nicht notwendig, um die Erfindung erfolgreich durchzuführen. Die Umsetzung wird in der Regel eine ausreichende Zeit, wie sie für die Umsetzung erforderlich ist, durchgeführt. Bei vielen Reaktanten-Kombinationen findet zumindestens eine Teilumsetzung praktisch sofort statt. Man kann die Zeitdauer, während man die Reaktion ablaufen lässt, willkürlich wählen. Jedoch gilt, dass je länger die Reaktionszeit ist, desto grösser der Reaktionsgrad ist. In der Praxis erhält man eine ausreichende Menge an Reaktionsprodukt bei einer Umsetzung während etwa eines Tages, und im allgemeinen ist eine Reaktionszeit von etwa 3 bis etwa 7 Tagen vorteilhaft.

Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionsprodukt durch übliche Trennverfahren gewonnen werden. Diese Trennverfahren schliessen Filtrieren und Zentrifugieren ein. Verschiedene Nachbehandlungen können gewünschtenfalls angeschlossen werden. Diese können in einer Wärmebehandlung bestehen, um die Kristallinität des Produktes zu verbessern oder in verschiedenen Waschvorgängen in verschiedenen Medien, um unreaktierte Metallanteile auszulaugen. Das Reaktionsprodukt schliesst eine oder mehrere Pyrochlorverbindungen der Formel (1) ein. Werden die bevorzugten Mengen an Reaktanten verwendet, so erhält man Verbindungen der Formel (1), worin  $0 < x \leq 1,0$  ist.

Wie erwähnt haben die erfindungsgemässen Pyrochlorverbindungen ein erweitertes Gitter und weisen eine grosse Oberfläche auf. Weiterhin weisen diese Verbindungen hohe elektrische Leitfähigkeit auf, und deshalb sind sie besonders geeignet für Anwendungen als Elektroden, beispielsweise als Sauerstoffelektroden. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der neuen Verbindungen in elektrochemischen Vorrichtungen.

Die elektrochemischen Vorrichtungen enthalten eine oder mehrere der erwähnten neuen wismutreichen Pyrochlorverbindungen als elektrokatalytische Materialien. Insbesondere enthalten die Vorrichtungen eine Sauerstoffelektrode, welche eine oder mehrere der erwähnten Verbindungen als elektrokatalytisches Material enthält. Die Vorrichtung selbst kann deshalb jede elektrochemische Vorrichtung sein, welche bevorzugt diese Sauerstoffelektrode enthält, einschliesslich Metall-Sauerstoff-Batterien, Metall-Luft-Batterien, andere Arten von Batterien, die eine oder mehrere Sauerstoffelektroden enthalten, Brennstoffzellen und Elektrolysevorrichtungen. Diese enthalten sowohl die Sauerstoff

reduzierende Elektrode als auch die Sauerstoff produzierende Elektrode. Diese Vorrichtungen können z. B. solche einschliessen, welche Sauerstoff reduzierende Kathoden aufweisen, welche konsumieren oder elektrokatalytisch Sauerstoff reduzieren in einem Sauerstoff enthaltenden Gas. Eingeschlossen können auch Sauerstoff produzierende Anoden sein, bei denen Sauerstoff freigesetzt oder produziert wird, durch elektrokatalytische Oxydation von Sauerstoff tragenden Verbindungen. Die Vorrichtungen enthalten gewöhnlich die erwähnte Sauerstoffelektrode oder die Sauerstoffelektroden und sind sonst wie die üblichen Vorrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind. Es werden somit alle bekannten elektrochemischen Vorrichtungen eingeschlossen, welche Sauerstoffelektroden aufweisen können, unter der Voraussetzung, dass eine oder mehrere der vorher erwähnten Verbindungen als elektrokatalytisches Material der Sauerstoffelektroden verwendet wird.

Fig. 1 zeigt die Sauerstoff-Elektroreduktions-Verhaltenskurve für die neuen Verbindungen gemäss der Erfindung der Formel  $\text{Bi}_2[\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{7-y}$  in einer elektrochemischen Vorrichtung gemäss der vorliegenden Erfindung und für 10%iges Platin auf Kohle, das in einer ähnlichen Vorrichtung erprobt wurde, und

Fig. 2 zeigt die Sauerstoffentwicklungskurve für  $\text{Bi}_2[\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{7-y}$ .

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben, jedoch sind diese Beispiele nur illustrativ, und die Erfindung wird dadurch nicht begrenzt.

#### Beispiel 1

Ein wismutreiches Pyrochlor, beispielsweise  $\text{Bi}_2[\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{7-y}$  gemäss der Erfindung wird wie folgt hergestellt:

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$  werden in wässriger Lösung in einem annähernden Molverhältnis von Wismut : Ruthenium von 1,0 : 1,0 zusammengegeben. Das heisst, es werden etwa 2,425 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und etwa 1,435 g  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$  (in wässriger Lösung) zu 100 ml Wasser und 50 ml konzentrierter Salpetersäure gegeben, wobei man eine Lösung mit einem äquimolaren Wismut-Ruthenium-Verhältnis erhält. Zu dieser Lösung werden dann unter Rühren 600 ml einer 9n KOH, die auf annähernd 75 °C erwärmt wurde, gegeben. Ein Niederschlag eines Feststoffes fällt sofort dabei aus. Die Reaktion wird während annähernd 16 Stunden in diesem Medium unter Rühren durchgeführt. Der Feststoff wird dann durch Vakuumfiltration abgetrennt und weitere 16 Stunden mit 600 ml einer annähernd 6n KOH bei 75 °C umgesetzt. Der Feststoff wird wiederum durch Vakuumfiltration abgetrennt und weitere 65 Stunden in 600 ml 3n KOH bei 85 °C umgesetzt. Nach dem Abtrennen durch Filtrieren wird das umgesetzte Produkt mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Röntgenstrahlbeugung zeigt, dass das umgesetzte Produkt ein kristallines Material ist, das Pyrochlorkristallstruktur zeigt. Die Indizes und interplanaren Abstände für die Röntgenstrahlen-Diffraktionsbeugung werden in Tabelle I gezeigt. Ein Vergleich des Röntgenstrahl-Beugungsmusters eines vorher bekannten Materials  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (in Tabelle II gezeigt) zeigt, dass die Verbindung gemäss dem vorliegenden Beispiel ein Kristallgitter hat, das gegenüber  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  erweitert ist, und dass es somit unterschiedlich ist und ein neues Material darstellt. Die Oberfläche, gemessen nach der BET- $\text{N}_2$ -Absorptionsmethode beträgt 178  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Nach 2stündigem Brennen des umgesetzten Produktes bei 400 °C zeigt die Röntgenstrahlbeugung, dass eine zweite Phase aus  $\text{RuO}_2$  auskristallisiert ist und sich mit der Pyrochlorphase vermischt hat. Die Pyrochlorphase bleibt bei dieser Wärmebehandlung unverändert. Das Wismut : Ruthenium-Verhältnis beträgt, bestimmt durch Röntgenstrahl-

fluoreszenz  $1,07 \pm 0,5 : 1,0$ . Da die Pyrochlorphase mit dem ausgedehnten Gitter (im Vergleich zu  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ) mit der Verunreinigungsphase  $\text{RuO}_2$  vermischt ist, muss das Wismut : Ruthenium-Verhältnis in der expandierten Pyrochlorverbindung erheblich grösser sein als 1,0 : 1,0, und deshalb wird diese richtig als ein wismutreiches Pyrochlor bezeichnet, d. h. z. B. als  $\text{Bi}_2[\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{7-y}$ .

10 Tabelle I  
Röntgenstrahlbeugung eines Pulvers aus  $\text{Bi}_2[\text{Ru}_{2-x}\text{Bi}_x]\text{O}_{7-y}$

h k l	d(Å)
15 (222)	3,02
(400)	2,59
(440)	1,83
(331)	2,38
(622)	1,56
20 (800)	1,30
(662)	1,19

25 Tabelle II  
Röntgenstrahlbeugung für ein Pulver aus  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

h k l	d(Å)
(111)	5,946
30 (311)	3,105
(222)	2,973
(400)	2,575
(331)	2,363
(333) }	1,982
35 (511) }	
(440)	1,821
(531)	1,741
(622)	1,553
(444)	1,487
40 (553) }	1,341
(731) }	
(800)	1,287
(733)	1,258
(662)	1,181
45 (840)	1,152

#### Beispiel 2

Um die Brauchbarkeit der nach dem Verfahren von Beispiel 1 hergestellten Verbindung zu zeigen, werden elektrokatalytische Verhaltenskurven in 3n KOH bei 75 °C aufgenommen. Bei diesen Prüfungen wird das Material zu Testelektroden verarbeitet, die aus dem Katalysator, einem Binder, einem feuchtigkeitsbeständigen Mittel und einem Träger bestehen. Polytetrafluoräthylen dient sowohl als Bindemittel als auch als feuchtigkeitsbeständiges Mittel bei allen geprüften Elektroden. Ein expandiertes Metallsieb aus Gold wird als Träger verwendet.

Elektroden werden hergestellt, indem man eine abgewogene Menge des Katalysators mit einigen Tropfen Wasser mischt, ein gemessenes Volumen einer Polytetrafluoräthylensuspension zugibt und zum Ausfällen des Polytetrafluoräthylens kräftig rührt. Das harzähnliche Produkt wird dann auf ein vorher gewägtes goldenes Sieb (Exmet) ausgebreitet und zwischen Filterpapier trockengepresst. Die Elektrode wird dann während 0,5 Minuten mit 14  $\text{kg}/\text{cm}^2$  kaltverpresst, 30 Minuten an der Luft getrocknet und dann heissverpresst mit 35  $\text{kg}/\text{cm}^2$  bei 325 °C während 0,5 Minu-

ten. Nach dem Abkühlen wird die Elektrode zur Bestimmung der Beladung gewogen und dann zum Prüfen in eine elektrochemische Zelle gegeben.

Die für die Prüfung verwendete elektrochemische Heizzelle ist eine Grenzflächen aufrechterhaltende Zelle und besteht aus einer Abteilung mit einer ummantelten Flüssigkeitsphasenzelle und einer Abteilung mit einer Gasphasenzelle. Die flüssige Seite enthält die Gegenelektrode aus Platindraht, eine gesättigte Calomel-Referenzelektrode (in Kontakt durch eine Lugin-Kapillare) und einen Magnetrührer. Die Gasseite enthält den Gaseinlass (Sauerstoff) und -auslass und einen Propfen, um Kondensat abzulassen. Die Arbeitselektrode wird zwischen den beiden Abteilungen zwischen zwei Scheiben aus Polytetrafluoräthylen mit einem Stromsammelr aus Gold, der gegen die beiden Scheiben drückt, an Ort und Stelle gehalten.

Die Zelle wird mit einem Potentiostaten (Typ Princeton Applied Research Model 173) mit Programmierer und mit einem logarithmischen Stromwandler verbunden. Es werden in regelmässigen Abständen Potentialmessungen vorgenommen. Das Arbeitspotential und der Logarithmus der Spannung werden aufgenommen und gegen  $x$  und  $y$  aufgetragen, und die erhaltene Potential-Logarithmus-Stromdichte-Kurve wird als Verhaltenskurve verwendet, um die Elektrodenaktivität zu bewerten.

Fig. 1 zeigt die Verhaltenskurve für die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff in 3n KOH bei 75 °C unter Verwendung des wismutreichen Pyrochlores von Beispiel 1 und unter Verwendung von Platin (10 Gew.-%) auf Aktivkohle. Die Platin-auf-Kohle-Elektrode ist typisch für übliche, auf Trägern aufgebrachte Edelmetall-Elektrokatalysatoren. Die Ergebnisse werden in der Spannungs-Stromdichte-Kurve von Fig. 1 gezeigt, und daraus wird ersichtlich, dass die wismutreiche Pyrochlorverbindung von Beispiel 1 eine Sauerstoff-Elektroreduktions-Fähigkeit hat, die einem üblichen, auf Trägern befindlichen Platin-Elektrokatalysator in der geprüften Umgebung überlegen ist. In Fig. 1 ist auch die Verhaltenskurve für reines RuO<sub>2</sub> gezeigt, das man bisher als einen Sauerstoff-Elektrokatalysator angesehen hat. Ein Vergleich der Kurven in Fig. 1 zeigt, dass die vorteilhafte elektrochemische Aktivität, die man erhält mit einer Elektrode, die aus dem Material des Beispiels 1 hergestellt wurde, nicht auf die Gegenwart der Verunreinigungsphase aus RuO<sub>2</sub> zurückzuführen ist.

Fig. 2 zeigt die Verhaltenskurve für die elektrokatalytische Entwicklung von Sauerstoff aus 3n KOH bei 75 °C bei Verwendung der Elektrode aus dem Material in Beispiel 1. Zum Vergleich wird auch die Kurve für das Sauerstoffent-

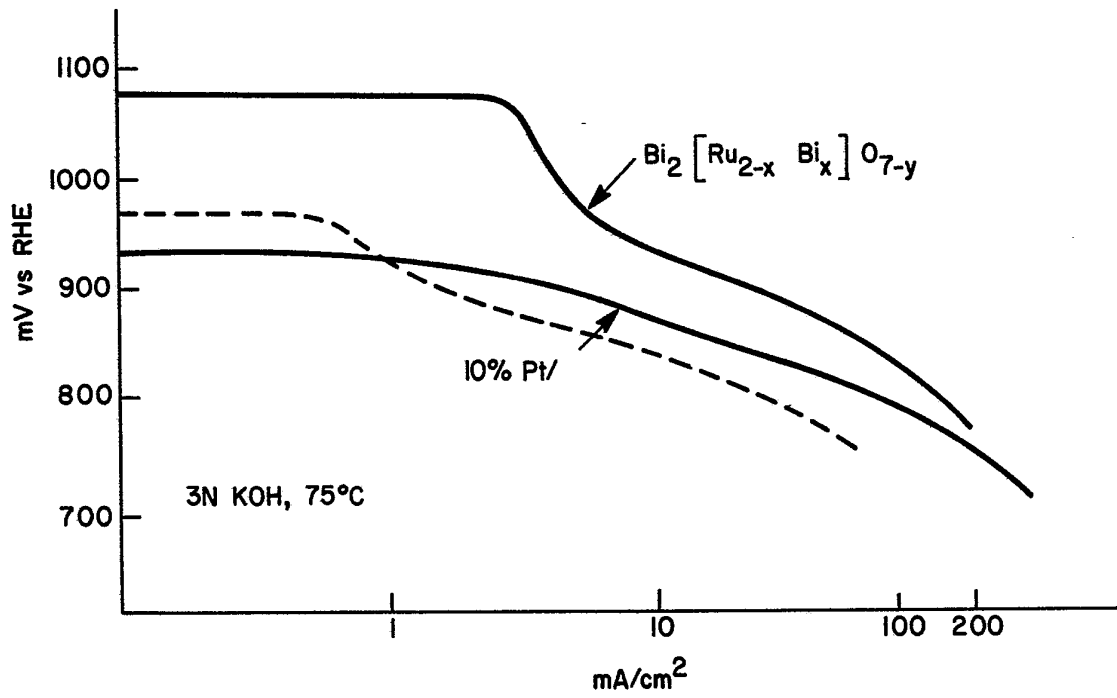
wicklungsverhalten von RuO<sub>2</sub> und von Platinschwarz gezeigt. Es ist ersichtlich, dass das Sauerstoffüberpotential (anodische Polarisierung) bei jeder Stromdichte bei Platin oder RuO<sub>2</sub> grösser ist als bei dem wismutreichen Pyrochlor, und dies zeigt, dass die verwendete wismutreiche Pyrochlorverbindung gemäss der Erfindung ein überlegener Elektrokatalysator ist.

### Beispiel 3

Ein wismutreiches Pyrochlor, beispielsweise Bi<sub>2</sub>[Ru<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>]O<sub>7-y</sub>, der vorliegenden Erfindung wird wie folgt hergestellt: Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O und Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> werden in einer wässrigen Lösung in einem annähernden Molverhältnis von Wismut : Ruthenium von 1,5 : 1,0 zusammengegeben. Das heisst, dass etwa 3,60 g Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O und etwa 2,1 g Ru(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (in wässriger Lösung) zu 75 ml destilliertem Wasser und 15 ml konzentrierter Salpetersäure gegeben werden, wobei man eine wässrige Lösung, die Wismut und Ruthenium enthält, erhält. Diese Lösung wird dann unter Rühren zu 150 ml einer 12n KOH bei Raumtemperatur gegeben. Es fällt sofort ein fester Niederschlag aus. Die Lösung wird auf 90 °C erhitzt, und die Umsetzung wird unter Rühren weitergeführt, während Sauerstoff durch die Lösung während annähernd 20 Stunden geperlt wird. Der Feststoff wird dann durch Vakuumfiltration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet. Das gemessene Gitterparameter dieses Materials beträgt annähernd 10,465 Å und zeigt, dass es sich um ein gegenüber Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-y</sub> erweitertes Gitter handelt, dessen Gitterparameter 10,299 Å beträgt. Die nach der BET- N<sub>2</sub>-Absorptionsmethode gemessene Oberfläche beträgt 136 m<sup>2</sup>/g.

Nach 2stündigem Brennen bei 400 °C zeigt die Röntgenstrahlbeugung, dass keine zweite Phase kristallisiert ist. Dieses Pyrochlor ist somit nicht mit einer Verunreinigungsphase vermischt. Die Pyrochlorphase bleibt bei dieser Wärmebehandlung unverändert. Das Wismut-zu-Chlor-Verhältnis, das durch Röntgenstrahlfluoreszenz bestimmt wurde, beträgt 1,78 : 1,0. Die Formel für dieses Pyrochlor kann man deshalb als Pb<sub>2</sub>[Ru<sub>1,44</sub>Bi<sub>0,56</sub>]O<sub>7-y</sub> schreiben. Die Tatsache, dass das Wismut-zu-Ruthenium-Verhältnis in dem umgesetzten Pyrochlorprodukt grösser ist als das Eingangsmischungsverhältnis der Reaktanten, kann durch die Löslichkeit von Ruthenium in dem stark alkalischen Reaktionsmedium erklärt werden. Es wird durch die Gegenwart von Ruthenium in der Lösung des Filtrates bestätigt, das man erhält, wenn man das Pyrochlorprodukt aus dem Reaktionsmedium abtrennt.

FIGUR 1



FIGUR 2

