

NOTIZEN

Messung der Atomwärme von reinem und mit Wasserstoff beladenem Palladium

Von W. EICHENAUER und L. SCHÄFER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt (Z. Naturforschg. 11 a, 955—956 [1956]; eingegangen am 24. Oktober 1956)

Nach dem von EUCKEN und CLUSIUS entwickelten Verfahren¹ wurden die Atomwärmen von reinem Palladium sowie von mit Wasserstoff (entsprechend einem Wasserstoffgehalt von 11,8 und 16,3 At.-%) beladenem Palladium zwischen 55 und 270° K bestimmt. Der 110,7 g schwere Meßkörper, der uns freundlicherweise von der Firma Heraeus, Hanau, als Leihgabe zur Verfügung gestellt wurde, hatte die Form eines unten geschlossenen Hohlzylinders mit einer Wandstärke von 0,2 cm. Er wurde in der üblichen Weise mit einem Heizdraht aus Manganin und einer Widerstandsthermometer-Wicklung aus Platindraht versehen. Die Temperaturerreichung erfolgte mit einem Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer. Unter Verwendung der Temperaturskalen von HENNING² sowie CLUSIUS und VAUGHEN³ wur-

den die Meßwerte mit Hilfe der NERNSTschen α -Regel korrigiert.

Die Beladung des Palladiummetalls mit Wasserstoff erfolgte auf elektrolytischem Wege bei Zimmertemperatur. Die als Gefäß ausgebildete Palladiumprobe diente hierbei als elektrolytischer Trog, dessen Innenwand die Kathode bildete. Die Menge des im Metall gelösten Wasserstoffs wurde aus dem Volumen des entwickelten Gases und der gemessenen Elektrizitätsmenge berechnet. Zum Konzentrationsausgleich wurde jeweils zwischen Beladung und Messung eine Wartezeit von mehreren Tagen eingeschoben. An Hand von Kontrollmessungen konnte nachgewiesen werden, daß während der Untersuchungen keine merklichen Wasserstoffverluste auftraten.

Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Wärmekapazitäten

$$C = c_p(\text{Pd} + \text{H}) \cdot A_{\text{Pd}}$$

(c_p = spez. Wärme pro g Gemisch, A = Atomgewicht) von 106,7 g Gemisch sind in Abb. 1 dargestellt. Gegenüber den von CLUSIUS und SCHACHINGER angegebenen Werten für reines Palladium⁴ liegt unsere Interpoli-

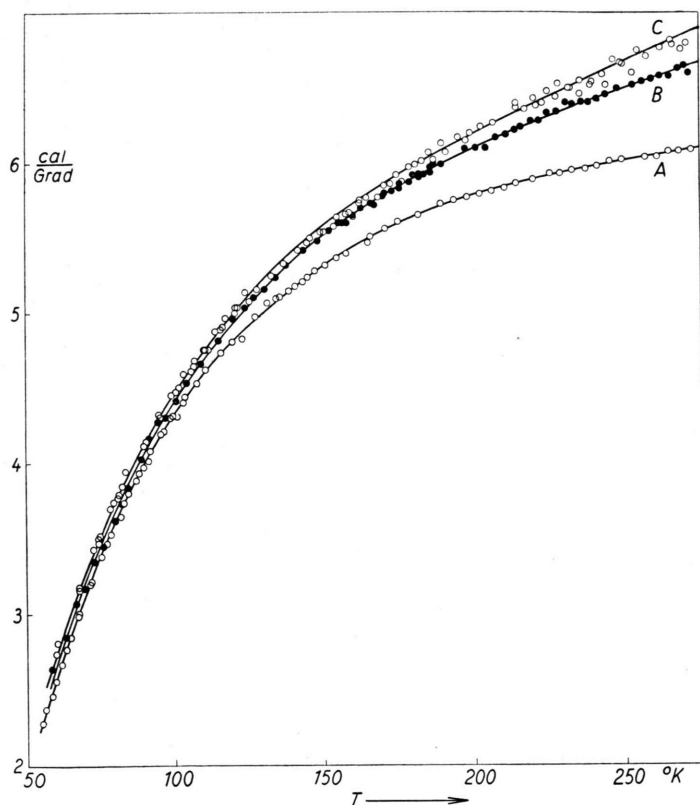


Abb. 1. Die Atomwärme von reinem Palladium (A) und die Wärmekapazität von einem Grammatom wasserstoffhaltigem Palladium (B: mit 11,8 Atom-% Wasserstoff, C: mit 16,3 Atom-% Wasserstoff).

¹ K. CLUSIUS u. J. GOLDMANN, Z. Phys. Chem. B 31, 256 [1936].

² F. HENNING in LANDOLT-BÖRNSTEIN (Phys. Chem. Tab., 5. Aufl.) II, S. 1049.

³ K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, Z. Kälteindustrie 34, 215 [1929].

⁴ K. CLUSIUS u. L. SCHACHINGER, Z. Naturforschg. 2a, 90 [1947].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tionskurve im Bereich von 80–120° K im Mittel um knapp 1% höher, während oberhalb von 200° K eine durchschnittliche Abweichung von rund 0,5% nach der anderen Seite hin auftritt. In den Zwischengebieten ist die Abweichung kleiner als 0,5%. Diese Unterschiede sind vermutlich im wesentlichen auf die verschiedene Vorgeschichte beider Meßkörper zurückzuführen. Nach unserer Abschätzung liegt der mittlere Fehler von C_p bei reinem Palladium knapp unter 1%, während er sich bei beladenem Metall auf maximal 1,5% erhöht.

Abb. 2 zeigt die aus den Interpolationskurven ermittelten Differenzbeträge

$$\Delta = [\gamma A_H + (1-\gamma) A_{Pd}] \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot c_p(Pd+H) - (1-\gamma) A_{Pd} c_p(Pd)$$

(γ = Molenbruch des Wasserstoffs) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Abweichungen der beiden Kurven voneinander liegen noch innerhalb der durch

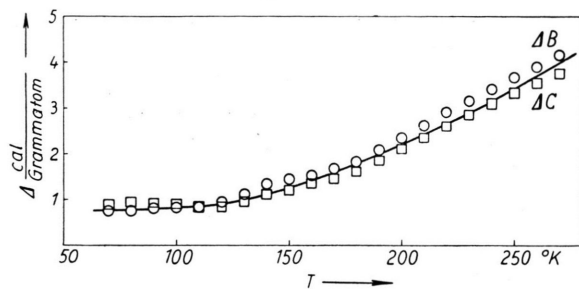


Abb. 2. Die Differenzbeträge ΔB und ΔC in Abhängigkeit von der Temperatur.

⁵ K. K. KELLY, J. Chem. Phys. **8**, 316 [1940].

⁶ T. R. WAITE, W. E. WALLACE u. R. S. CRAIG, J. Chem. Phys. **24**, 634 [1956].

die Differenzbildung bedingten, relativ hohen Fehlergrenze.

An Hand des Temperaturverlaufs von ΔB und ΔC läßt sich aussagen, daß im System Palladium–Wasserstoff in dem von uns untersuchten Bereich keine Phasenumwandlung auftritt, wie sie etwa von KELLY⁵ beim System Tantal–Wasserstoff gefunden und von WAITE, WALLACE und CRAIG⁶ diskutiert wurde.

Im übrigen sind die bisher vorliegenden Ergebnisse noch keineswegs ausreichend für eine ausführliche Diskussion. Die in dieser Untersuchung benützten Wasserstoffkonzentrationen, die von uns zu Gunsten großer Effekte und somit einer höheren Meßgenauigkeit gewählt worden waren, fallen vermutlich bei Zimmertemperatur bereits in das heterogene ($\alpha + \beta$)-Gebiet des Systems Palladium–Wasserstoff⁷. Infolgedessen ist die gefundene Erhöhung der Atomwärme nicht mehr allein auf den Einbau von Wasserstoffatomen oder Protonen auf Zwischengitterplätze im Metall zurückzuführen. Vielmehr ist zu erwarten, daß die in der β -Phase auftretende Aufweitung und Verzerrung⁸ des Palladiumgitters allein bereits eine Änderung der Atomwärme zur Folge hat. Eine Abgrenzung dieser beiden Einflüsse ist an Hand der vorliegenden Ergebnisse noch nicht möglich. Eine Reihe weiterer, sich über einen größeren Temperaturbereich erstreckender Untersuchungen ist in Vorbereitung.

Herrn Professor H. WITTE danken wir herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten.

⁷ F. KRÜGER u. G. GEHN, Ann. Phys., Lpz. (5) **16**, 184 [1933].

⁸ E. NÄHRING, Ann. Phys., Lpz. (5) **21**, 312 [1934].

Die Kernmomente des radioaktiven Tl^{204}

Von H. G. BENNEWITZ, W. PAUL und P. TOSCHEK

Physikalisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **11 a**, 956 [1956]; eingegangen am 10. November 1956)

Bei der Beschreibung einer Methode zur Bestimmung von Kernmomenten mit fokussiertem Atomstrahl¹ wurde vorgeschlagen, diese Methode zur Untersuchung radioaktiver Isotope zu benutzen. Sie erscheint besonders geeignet für die Anwendung auf Isotope mit mittleren Halbwertszeiten von einigen Tagen bis zu einigen Jahren, da man einerseits die Intensität des auf einer Platte kondensierten Atomstrahls, zum anderen die Schwärzung der Photoplatte bei einer Kontakt radiographie über längere Zeit integrieren kann. Nach einer Prüfung mit Rb^{86} , bei der Spin und magnetisches Moment dieses Kerns innerhalb 2% mit den Werten von BELLAMY und SMITH übereinstimmen, wurde das Verfahren mit dem β -aktiven Tl^{204} durchgeführt. Aus dem rotationssymmetrischen Aufspaltungsbild des geschwindigkeitssselektierten Atomstrahls wurde mit Hilfe einer Spaltblende ein 1 mm breiter Streifen herausgeblendet. Die Geschwindigkeit der Atome wurde etwa der halben

wahrscheinlichsten Geschwindigkeit bei ca. 180 m/sec gewählt. Um den magnetischen Feldgradienten für scharfe Abbildung zu finden, wurde dieser in zwei Versuchen und in Schritten von 40% bzw. 8% variiert, wobei jeweils sieben Bilder auf einer Platte aufgenommen wurden. Insgesamt gelangten dabei ca. 3 g Tl^{204} mit einer spez. Aktivität von 7 mC/g zur Verdampfung. Eine durchschnittliche Aufdampfzeit von 1 h je Bild genügte, um bei einer Belichtung von 14 d im radiographischen Verfahren starke Schwärzungen hervorzurufen. Die Radiographie zeigte zwei gut getrennte Ringe, aus denen sich der Kernspin $I=2$ und der Aufspaltungsfaktor der magnetischen Hyperfeinstruktur zu

$$A = 6,8 \cdot 10^{-3} \pm 10\% \text{ cm}^{-1}$$

ergibt. Aus den bekannten Werten für Tl^{203} errechnet sich damit das magnetische Kernmoment des Tl^{204} zu $|\mu_I| = 0,062 \pm 10\% \text{ KM}$.

Der gemessene Spin läßt sich durch das Schalenmodell mit der Annahme erklären, daß das 81. Proton im $3S_{1/2}$ -Zustand, das 123. Neutron im $3p_{3/2}$ - oder $2f_{5/2}$ -Zustand ist und ihre Spins sich nach NORDHEIMS² Regeln zu I koppeln. Das abnorm kleine magnetische Moment scheint auf eine Mischung verschiedener Konfigurationen hinzudeuten.

¹ H. G. BENNEWITZ u. W. PAUL, Z. Phys. **139**, 489 [1954].

² L. W. NORDHEIM, Rev. Mod. Phys. **23**, 322 [1951].