

# Zum Diffusionsverhalten des Wasserstoffs im Palladiumwasserstoff

Von M. VON STACKELBERG und P. LUDWIG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **19 a**, 93–99 [1964]; eingegangen am 18. Oktober 1963)

*Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet*

Es wird der Einfluß des hydrostatischen Druckes, der bei Wasserstoffbeladung von Palladium in der fortschreitenden Grenzschicht zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase des Palladiumwasserstoffs infolge des größeren Volumens der  $\beta$ -Phase entsteht, diskutiert. Die aus dem Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsdruck  $P$  und der Wasserstoffkonzentration sich ergebenden Konzentrationsabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten  $D_\alpha$  und  $D_\beta$  des Wasserstoffs in den beiden Phasen werden berechnet.

Experimentell werden bei Raumtemperatur  $D_\alpha = 1,6(\mp 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ cm/sec}^2$  und  $D_\beta \cong 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm/sec}^2$  bestimmt.  $D_\beta$  ist grundsätzlich wegen der Lockerung und Störung des Kristallgefüges bei der Bildung der  $\beta$ -Phase schlecht definiert.

Bei der Beladung von Palladium mit Wasserstoff bei Raumtemperatur tritt bekanntlich eine Umwandlung der  $\alpha$ -Phase in die wasserstoffreichere  $\beta$ -Phase ein. Diese hat das gleiche kubisch-flächenzentrierte Gitter der Palladiumatome, jedoch eine etwas größere Gitterkonstante (siehe Tab. 1). Die Wasserstoffatome befinden sich in den Oktaederlücken des Palladiumgitters.

Bei fortschreitender Beladung ist also einerseits das Fortschreiten der  $\alpha/\beta$ -Grenzfläche, andererseits die Andiffusion des Wasserstoffs in der  $\beta$ -Phase zu dieser Grenzfläche und die Abdiffusion in der  $\alpha$ -Phase im Auge zu behalten.

Experimentell haben wir Untersuchungen zu den Diffusionskoeffizienten  $D_\alpha$  und  $D_\beta$  in den beiden

Phasen durchgeführt. Es seien hier zunächst einige theoretische Überlegungen vorangestellt.

Formelzeichen:

$\Theta = \text{H/Pd}$  (Atomzahlverhältnis, Belegungsdichte der Oktaederlücken im Palladiumgitter),

$c = \Theta/v = \text{g-Atome H pro cm}^3 \text{ Pd/H}$ ,

$v = \text{Molvolumen von PdH}_\Theta \text{ in cm}^3$ ;  $v_0 = \text{Atomvolumen des Palladiums}$ ,

$P = \text{Dissoziationsdruck des Pd/H in atm}$   
[ $P = f(\Theta, T, p)$ ],

$p = \text{hydrostatischer Druck, der auf eine Pd/H-Probe einwirkt}$ ,

$v_{\text{H}} = dv/d\Theta = \text{partielles Atomvolumen des Wasserstoffs im Pd/H}$ .

	Pd (rein)	im Gleichgewicht miteinander		bei $P = 1 \text{ atm}$ $\beta\text{-Pd/H}$
		$\alpha\text{-Pd/H}$	$\beta\text{-Pd/H}$	
$\Theta = \text{H/Pd nach WICKE und NERNST}^1$	0	0,0077	0,610	0,715
$c = \text{g-Atome H/cm}^3 \text{ Pd/H}$	0	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,0622	0,0720
Gitterkonstante $a$ in $\text{\AA}$ nach ABEN und BURGERS <sup>2</sup>	3,890	3,894	4,025	4,040
$v = a^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}/4 \text{ [cm}^3]$	8,86 ( $v_0$ )	8,89	9,81	9,92
$v_{\text{H}} = dV/dn_{\text{H}} = dv/d\Theta \text{ [cm}^3]$		(3,6)	1,54	1,05

Tab. 1. Konzentrations- und Volumangaben zum Pd/H-System bei 20 °C.

<sup>1</sup> E. WICKE u. G. H. NERNST, Ber. Bunsenges. phys. Chem., im Druck. — G. H. NERNST, Diplomarbeit, Hamburg 1961, Dissertation, Münster 1963.

<sup>2</sup> P. C. ABEN u. W. G. BURGERS, Trans. Faraday Soc. **58**, 1989 [1962].



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 digitized 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.

## I. Theoretische Überlegungen

### 1. Zum Zustandsdiagramm des Palladium-Wasserstoff-Systems

Es ist zuerst von LACHER<sup>3</sup> darauf hingewiesen worden, daß die ohne Änderung der Atomanordnung erfolgende Bildung der  $\beta$ -Phase als eine „Kondensation“ der im Palladium gelösten Wasserstoffatome infolge einer zwischen diesen wirksamen Anziehungskraft aufgefaßt werden kann. Nach den sehr genauen Untersuchungen von WICKE und NERNST<sup>1, 4</sup> wirkt sich diese Anziehungskraft bereits im H-Konzentrationsbereich der  $\alpha$ -Phase aus:  $\sqrt{P}$ , d. h. die Aktivität des atomaren Wasserstoffs, steigt nicht ganz linear mit der Konzentration an. Für Raumtemperatur ergeben die Messungen

$$\sqrt{P_\alpha} = 11,8 \Theta \cdot \exp\{-18,6 \Theta\}. \quad (1)$$

Für  $\Theta = 0,0077$  (Gleichgewicht mit der  $\beta$ -Phase) ergibt sich ein Assoziationsgrad von 0,2, d. h. 20% der H-Atome besetzen benachbarte Oktaederlücken des Palladiumgitters.

Die formale Anziehung kann wohl kaum auf direkten Kräften zwischen den H-Atomen beruhen. Als Deutungsmöglichkeit bietet sich folgende Überlegung an: Der Einbau von H-Atomen bewirkt eine Gitteraufweitung. Nimmt man an, daß diese (mittlere) Abstandsvergrößerung der Pt-Atome durch am Ort der eingelagerten H-Atome stattfindende stärkere lokale Aufweitungen der besetzten Oktaederlücken verursacht ist, so ergibt sich daraus eine „Lochbildungarbeit“. Werden zwei (oder mehr) benachbarte Oktaederlücken besetzt, so ergibt sich pro H-Atom eine kleinere Lochbildungarbeit. Es wird also Energie frei, wenn sich H-Atome assoziieren, d. h. in benachbarte Oktaederlücken zusammenrücken. Diese Auffassung ist bereits von FISHER<sup>5</sup> für die „Assoziation“ von O- und N-Atomen in Metallen vorgeschlagen worden.

Besonders anschaulich ist die bei ausreichender H-Konzentration stattfindende Kondensation zur  $\beta$ -Phase zu verstehen. Abb. 1 zeigt – schematisch übertrieben – das aufgeweitete  $\beta$ -Gitter neben dem  $\alpha$ -Gitter. An den mit + bezeichneten unbesetzten

aber bereits aufgeweiteten Oktaederlücken werden H-Atome aus der  $\alpha$ -Phase unter Energiegewinn an- oder eingelagert.

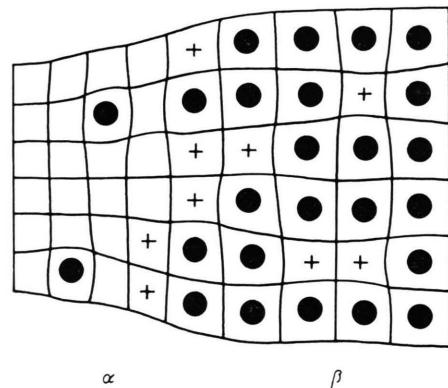


Abb. 1. Schema der Aufweitung des Palladiumgitters durch eingelagerte H-Atome (schwarze Punkte). Links  $\alpha$ -Phase: lokale Gitterdeformation durch die H-Atome. Rechts  $\beta$ -Phase: allgemeine Gitteraufweitung und lokale Gitterdeformation durch die nicht mit H-Atomen besetzten Plätze (+), wodurch eine „Anziehung“ auf die H-Atome der  $\alpha$ -Phase (eine „Kondensationsenergie“) verursacht ist.

Beim weiteren Einbau von H-Atomen in die  $\beta$ -Phase steigt der Gleichgewichtsdruck exponentiell mit der H-Konzentration an<sup>6</sup>. Bei Raumtemperatur ist<sup>1</sup>

$$\ln P_\beta = -34,6 + 48,5 \Theta \quad (\text{bei } 20^\circ\text{C}). \quad (2)$$

Es ist vorgeschlagen worden, diese Beziehung durch die Gitteraufweitungsarbeit beim Einbau der Wasserstoffatome zu deuten<sup>7, 8</sup>. Es sei jedoch hierzu auf die von WICKE und NERNST<sup>1</sup> vertretene Auffassung verwiesen.

### 2. Wirkung eines hydrostatischen Druckes auf den Dissoziationsdruck des Palladiumwasserstoffs

Wird eine Palladiumprobe mit Wasserstoff beladen, dann schreitet die  $\alpha/\beta$ -Umwandlung nicht mit einer ebenen Front fort. Ein Kristallit, dessen Umwandlung bereits begonnen hat (Abb. 1), vollendet diese Umwandlung, bevor benachbarte Kristallite mit der Umwandlung beginnen. Hierdurch müssen hohe Drucke in der Umwandlungsfront entstehen. Bei elektrolytischer H-Beladung einer Palladium-

<sup>3</sup> J. R. LACHER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **161**, 525 [1937].

<sup>4</sup> Herrn Prof. Dr. E. WICKE bin ich zu Dank verpflichtet für die Überlassung der Untersuchungsergebnisse<sup>1</sup> und für wertvolle weitere Hinweise.

<sup>5</sup> J. C. FISHER, Acta Met. **6**, 13 [1958].

<sup>6</sup> H. O. v. SAMSON-HIMMELSTJERNA, Z. Anorg. Chem. **186**, 337 [1930].

<sup>7</sup> A. I. FEDOROWA u. A. N. FRUMKIN, Zh. Fiz. Khim. SSSR **27**, 247 [1953].

<sup>8</sup> M. v. STACKELBERG u. H. BISCHOFF, Z. Elektrochem. **59**, 467 [1955].

probe kann man mit dem Mikroskop beobachten, daß die von der Umwandlung erfaßten Kristallite sich durch ihre Ausdehnung aus der Oberfläche herausdrängen. Drucke von  $10^3$  bis  $10^4$  atm sind durchaus wahrscheinlich.

Dieser hydrostatische Druck  $p$  erhöht den Dissoziationsdruck  $P$ , wie folgende Überlegung ergibt. Gegeben seien zwei Pd/H-Proben gleicher H-Konzentration, jede aus  $N$  Grammatomen Pd entstanden, die unter den Drucken  $p_1$  bzw.  $p_2$  stehen und die Dissoziationsdrücke  $P_1$  und  $P_2$  aufweisen. Für die reversible Überführung von  $dn_{H_2}$  Molen H<sub>2</sub> von Probe 1 nach Probe 2 ist die Arbeit

$$dA_H = R T \ln(P_2/P_1) dn_{H_2}$$

aufzuweisen. Bei reversibler Führung muß diese Arbeit gespeichert werden in den Volumarbeiten  $dA_{Pd/H} = p_2 dV_2 + p_1 dV_1$  der beiden Pd/H-Proben. Da  $dV_2 = -dV_1$  ist, so gilt

$$dA_{Pd/H} = (p_2 - p_1) dV_2 = (p_2 - p_1) v_H N d\Theta,$$

wenn  $v_H$  das partielle Molvolumen des Wasserstoffs ( $\text{cm}^3/\text{g-Atom H}$ ) im Pd/H ist. Wegen

$$N \cdot d\Theta = dn_H = 2 dn_{H_2} \quad \text{und} \quad dA_H = dA_{Pd/H}$$

ergibt sich

$$\ln P_2/P_1 = (p_2 - p_1) 2 v_H / R T, \quad (3a)$$

und wenn wir  $p_1 \approx 0$  setzen,

$$\ln P_p/P_0 = p 2 v_H / R T. \quad (3b)$$

Mit Gl. (3b) und  $v_H = 1,5$  für das  $\alpha/\beta$ -Zweiphasengebiet (siehe Tab. 1) erhält man bei

$$p \text{ (atm)} = 1000 \quad 5000 \quad 10000,$$

$$P_p/P_0 = 1,12 \quad 1,86 \quad 3,5.$$

Unseres Erachtens ist die Hysterese, die bei der H-Beladung und -Entladung beobachtet wird, durch diesen Druck in der Umwandlungsschicht bedingt. Beim Entladen findet eine Kontraktion der Kristallite statt, es entsteht kein hydrostatischer Druck, man erhält den richtigen  $\alpha/\beta$ -Gleichgewichtsdruck  $P$  (wenn man von einer geringen Erhöhung durch das gestörte Gitter – diffuse RÖNTGEN-Interferenzen – der entstehenden  $\alpha$ -Kristallite absieht). Beim Beladen mißt man um den Faktor  $P/P_0 = 1,5$  bis 2 – je nach der Textur der Probe – zu hohe Drücke  $P$ . Diese steigen zudem mit fortschreitender Umwandlung an, weil die Umwandlungsfront immer unebener wird, und die Verzahnung der Front zur Erhöhung des hydrostatischen Druckes führt.

### 3. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der $\alpha/\beta$ -Grenzschicht

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht ist natürlich durch die Wasserstoffzufuhr von der  $\beta$ -Seite und die Abfuhr auf der  $\alpha$ -Seite gegeben. Diese Zu- und Abdifusion wird aber durch die Erhöhung der Wasserstoffaktivität infolge des hydrostatischen Druckes in der Grenzschicht beeinflußt. Die Andiffusion in der  $\beta$ -Phase wird gehemmt, die Abdifusion in der  $\alpha$ -Phase beschleunigt.

Da  $v_H$  in der  $\alpha$ -Phase größer ist als in der  $\beta$ -Phase (Tab. 1), wird die H-Aktivität in der  $\alpha$ -Phase durch Druck stärker erhöht. Im Gleichgewicht der beiden Phasen wird also durch Druck die H-Konzentration bei festgehaltenem  $P$  in der  $\alpha$ -Phase erniedrigt, in der  $\beta$ -Phase erhöht. – Infolge gehemmter Übertragung der  $\beta$ -Phase von Kristallit zu Kristallit kann zusätzlich eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Grenzschicht veranlaßt sein. In dem Gebiet hinter der fortschreitenden Grenzschicht, wo infolge vollständiger Umwandlung in die  $\beta$ -Phase der hydrostatische Druck bis auf restliche Spannungen verschwunden ist, wird sich dem erhöhten Druck  $P$  entsprechende über dem  $p \approx 0$  entsprechenden Gleichgewichtswert liegende Konzentration einstellen. – Besonders starke Hemmungen für das Fortschreiten der  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht können bei der Wasserstoffbeladung zylindrischer Palladiumproben auftreten: Der bereits gebildete  $\beta$ -Mantel hat infolge der Aufweitung einen sehr schlechten Kontakt mit dem noch vorhandenen  $\alpha$ -Kern.

Wenn eine Palladiummembran einseitig mit gleichmäßigem Wasserstoffzustrom beladen wird und auf der anderen Seite die Konzentration  $c = 0$  aufrechterhalten wird, dann muß die Fortbewegung der  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht zum Stillstand kommen, wenn die Abdifusion in die  $\alpha$ -Phase der Zudiffusion von Wasserstoff gleich geworden ist, d. h. wenn

$$D_\alpha \cdot dc_\alpha / dx = D_\beta \cdot dc_\beta / dx$$

an der Grenzschicht erreicht ist (die Aktivitätserhöhung durch den Druck ist bei dieser Formulierung vernachlässigt). Da man praktisch ein lineares Konzentrationsgefälle voraussetzen kann, ergibt sich für diesen stationären Wasserstoffstrom durch die Membran

$$D_\alpha (c_1 - c_\alpha) / d_\alpha = D_\beta (c_\beta - 0) / d_\beta, \quad (4)$$

wenn  $c_1$  die H-Konzentration an der Eintrittsseite,  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  die H-Konzentration an der Grenzschicht,  $d_\alpha$  und  $d_\beta$  die Dicken der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Schicht der Membran sind.

#### 4. Die Konzentrationsabhängigkeit der H-Diffusionskoeffizienten

Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß der Wasserstoffdiffusionskoeffizient  $D_\beta$  in der  $\beta$ -Phase eine schlecht definierte Größe ist. Bei der Bildung der  $\beta$ -Phase wird durch die damit verbundene Ausdehnung das Kristallitgefüge unregelmäßigen Spannungen ausgesetzt und gelockert<sup>9</sup>.

Ferner ist vorauszusehen, daß die Diffusionskoeffizienten  $D_\alpha$  und  $D_\beta$  konzentrationsabhängig sind, da das chemische Potential des Wasserstoffs insbesondere im  $\beta$ -Palladium nicht linear mit  $\ln c$  zusammenhängt<sup>8</sup>. Die Angaben von WICKE und NERNST<sup>1</sup> [Gl. (1), (2)], betreffend die H-Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes  $P$ , ergeben für 20 °C ( $c_H$  in g-Atom H/cm<sup>3</sup> Pd/H)

für die  $\alpha$ -Phase:  $d \ln \sqrt{P} = d \ln c_H - 160 \, dc_H$ ,

für die  $\beta$ -Phase:  $d \ln \sqrt{P} = 240 \, dc_H$ .

Mit

$$dn_H/q \, dt = -B c_H \, d\mu_H/dx = -B c_H R T \, d \ln \sqrt{P}/dx$$

( $B$  = Beweglichkeit der H-Atome;  $\mu_H$  in erg/g-Atom H) erhält man

für die  $\alpha$ -Phase:

$$dn_H/q \, dt = -B_\alpha (1 - 160 c_H) \cdot 2,43 \cdot 10^{10} \, dc_H/dx,$$

somit im Bereich  $c_H = 0$  bis  $8,6 \cdot 10^{-4}$  (Gleichgewicht mit  $\beta$ -Pd/H),

$$D_\alpha = B_\alpha (2,4 \dots 2,1) \cdot 10^{10} \, \text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}, \quad (5)$$

für die  $\beta$ -Phase:

$$dn_H/q \, dt = -B_\beta c_H \cdot 5,82 \cdot 10^{12} \, dc_H/dx,$$

somit im Bereich  $c_H = 0,062$  (Gleichgewicht mit  $\alpha$ -Pd/H) bis 0,079 ( $P = 100$  atm),

$$D_\beta = B_\beta (36 \dots 46) \cdot 10^{10} \, \text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (6)$$

Falls die Beweglichkeiten  $B_\alpha$  und  $B_\beta$  keine große Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, so fällt somit die Konzentrationsabhängigkeit von  $D_\alpha$  und  $D_\beta$  in die Grenzen der z. Zt. möglichen Bestimmungsgenauigkeit.

<sup>9</sup> Nach T. SUGENO u. H. KAWABE, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. **14**, 25 [1957], sowie T. J. TIEDEMA, C. KOOT u. W. G. BURGERS, Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschap. **62**, 34 [1959], verwandelt sich ein Pd-Einkristall bei Bildung der  $\beta$ -Phase durch Wasserstoffaufnahme in einen Mosaikkristall mit um einige Grad desorientierten Kristalliten.

#### II. Die Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten im $\alpha$ - und $\beta$ -Palladium-Wasserstoff bei Raumtemperatur

Genaue Angaben über den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in Metallen sind schon deswegen von Interesse, weil ein Vergleich mit der Beweglichkeit bei einem elektrischen Potentialgradienten eine Aussage über die effektive Ladung der H-Atome und damit über den Zustand dieses „Legierungsbestandteiles“ ermöglichen würde.

Es ist anzunehmen, daß die Wasserstoffdiffusion im Palladium im wesentlichen im Inneren der Kristallite erfolgt und nicht längs den Korngrenzen. Korngrenzen, an denen sich Verunreinigungen, die nicht isomorph eingebaut werden, ansammeln, dürften Hemmnisse für die Diffusion sein. Beim Eisen ist durch die Versuche von ANDREWS und UBBELOHDE<sup>10</sup> mit Einkristallen nachgewiesen, daß die Diffusion durch den Kristall hindurch erfolgt.

Einigermaßen übereinstimmende Angaben über den Diffusionskoeffizienten liegen für Temperaturen oberhalb 300 °C vor, bei denen das Pd/H-System einphasig ist (BARRER<sup>11</sup>). Wir wenden uns hier den Untersuchungen bei Raumtemperatur zu.

##### $\alpha$ -Phase

Der Diffusionskoeffizient  $D_\alpha$  des Wasserstoffs im  $\alpha$ -Pd/H kann nach der time lag-Methode (DAYNES<sup>12</sup>) bestimmt werden. Wird an einer zunächst H-freien Membran zur Zeit  $t = 0$  an der Wasserstoffeintrittsseite eine H-Konzentration  $c_1$  eingestellt und fortan konstant gehalten, an der Austrittsseite aber dauernd für  $c_2 = 0$  gesorgt, dann stellt sich nach einiger Zeit ein stationäres lineares Konzentrationsgefälle in der Membran ein (Abb. 2 a). Die allmählich ansteigende Austrittsgeschwindigkeit ist dann konstant geworden (Abb. 2 b, Kurve I), und die insgesamt ausgetretene Menge steigt fortan linear an (Kurve II). Verlängert man diese Gerade rückwärts bis zur Zeitachse, so erhält man den „time lag“  $t_L$ . Aus diesem und der Membr dicke  $d$  erhält man

$$D = d^2/(6 t_L). \quad (7)$$

<sup>10</sup> J. N. ANDREWS u. A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc., Lond. **253**, 6 [1959].

<sup>11</sup> R. M. BARRER, Diffusion in and through Solids, Cambridge University Press 1951.

<sup>12</sup> H. A. DAYNES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **97**, 628 [1920].

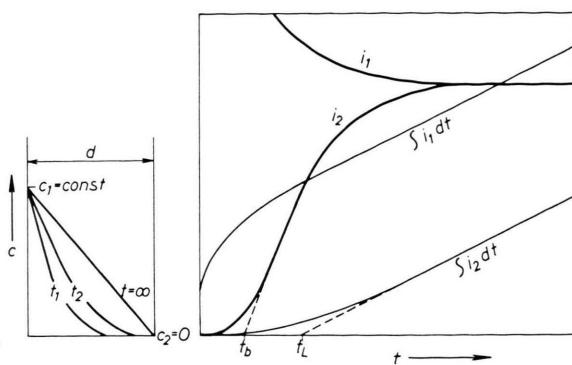


Abb. 2. Schematische Darstellung zur time lag-Methode.  
Links: Konzentrationsgefälle in der Membran,  
Rechts: Ein- und Austrittsstromdichten  $i_1$  und  $i_2$ ;  
 $\int i_1 dt$  und  $\int i_2 dt$ ; time lag  $t_L$  und Durchbruchszeit  $t_b$ .

Den eintretenden Wasserstoff kann man kathodisch aus einer Elektrolytlösung an der Membran abscheiden, den austretenden anodisch zu  $H^+$  oxydieren. Die Stromdichten  $i_1$  und  $i_2$  sind dabei ein Maß für die Ein- und Austrittsgeschwindigkeit. Abb. 3 zeigt das Schema unserer Versuchsanordnung.

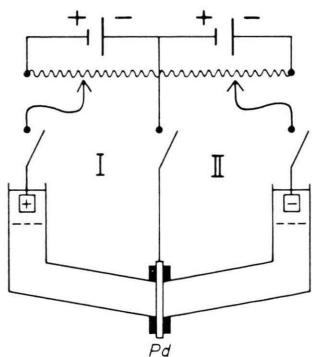


Abb. 3. Schema der Versuchsanordnung: Palladium-Membran zwischen Teflon-Flanschen, beiderseits 2-n.  $H_2SO_4$ . Nicht eingezeichnet: Meßinstrumente in den Stromkreisen I und II; LUGGIN-Sonden auf beiden Seiten der Membran; Gaszuleitungen zum Entlüften der Lösungen.

Im Prinzip die gleiche Anordnung (mit 0,1-n.  $NaOH$  als Elektrolytlösung) haben DEVANATHAN und STACHURSKI<sup>13</sup> benutzt. Mit Hilfe einer LUGGIN-Sonde und eines Potentiostaten wurde  $c_1$  konstant gehalten ( $\varphi_1 = -850$  mV gegen eine n-Kalomelektrode),

derart, daß  $c_1$  unterhalb des Wertes lag, der für die Bildung der  $\beta$ -Phase erforderlich ist. Auf der anodischen Membranseite wurde durch  $\varphi_2 = -300$  mV für  $c_2 = 0$  gesorgt. Das Ergebnis der sehr sorgfältigen Messungen war

$$D_a = 1,3 (\pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ bei } 25^\circ\text{C}.$$

Unsere etwas andersartigen Messungen (deren Ziel das Diffusionsverhalten im  $\beta$ -Pd/H war) führten als Nebenergebnis zu dem etwas weniger genauen Wert  $D_a = 1,6 (\pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$  bei Raumtemperatur.

Beide Angaben stimmen also innerhalb der Fehlergrenze überein. Wir<sup>14</sup> haben wesentlich höhere Stromdichten  $i_1$  benutzt, so daß sich die  $\beta$ -Phase bildete und die  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht im Laufe des Versuches die Membrandicke durchwanderte. Dabei wurde nicht  $c_1$  konstant gehalten (was auch mit Hilfe eines Potentiostaten bei den höheren Stromdichten nicht möglich ist), sondern  $i_1$ . Auf der Anodenseite der Membran wurde ein Potential von etwa +600 mV gegen eine H-Elektrode in gleicher Lösung (2-n.  $H_2SO_4$ , entlüftet) eingehalten, wodurch  $c_2 = 0$  gewährleistet ist, andererseits aber noch kein Strom infolge anodischer Sauerstoffbildung möglich ist. Abb. 4 zeigt die auf der Anodenseite gemessenen Stromdichten  $i_2$  in Abhängigkeit von der Zeit. Der Endanstieg des Stromes zum stationären Wert ist dadurch bedingt, daß die  $\beta$ -Phase die Anodenseite der Membran erreicht. Es erfolgt jedoch schon früher ein kleiner Anstieg zu einem fast konstanten Strom. Dieser Anstieg ist dadurch bedingt, daß der in der  $\alpha$ -Phase diffundierende Wasserstoff die Anodenseite der Membran erreicht. Hierauf läßt sich die time lag-Gleichung (7) anwenden. Die H-Konzentration auf der Eintrittsseite der  $\alpha$ -Phase ist konstant. Die Dicke  $d_\alpha$  des  $\alpha$ -Gebietes ist allerdings nicht konstant<sup>15</sup>, jedoch rückt die  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht nur langsam vor. Bei  $t = 600$  sec ist  $d_\alpha = 0,8 \cdot d = 0,024$  cm. Die Integralkurve der Abb. 4 ergibt  $t_L = 600 \pm 100$  sec. Somit ist, wie bereits angegeben,  $D_a = 0,024^2 / 6 \cdot 600 = 1,6 \cdot 10^{-7}$ . Gleiche Werte erhielten wir mit Membranen der doppelten Dicke ( $d = 0,06$  cm).

Der beginnende Anstieg der  $i_2$ -Kurve bei  $t_b = 300$  sec in Abb. 4 ist nach BOCKRIS und DEVANATHAN<sup>16</sup>

<sup>13</sup> M. A. V. DEVANATHAN u. Z. STACHURSKI, Proc. Roy. Soc., Lond. A **270**, 90 [1962].

<sup>14</sup> P. LUDWIG, Dissertation, Bonn 1959.

<sup>15</sup> Deswegen steigt das Stromplateau nach dem ersten Anstieg mit der Zeit etwas an.

<sup>16</sup> J. O'M. BOCKRIS u. M. A. V. DEVANATHAN, Rep. No. 4 (1961) Office of Navy Research, No. 551 (22).

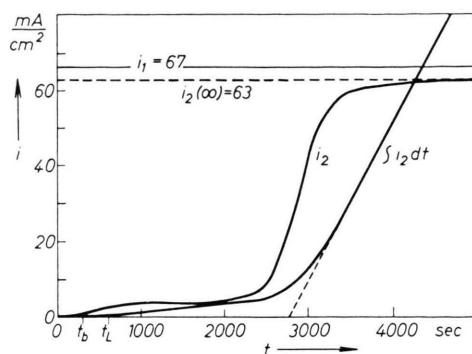


Abb. 4. Versuchsergebnis bei einseitiger Wasserstoffbehandlung einer Palladium-Membran (Dicke  $d = 0,03$  cm) mit  $i_1 = 67$  mA/cm $^2$ : Anodischer Austrittsstrom  $i_2(t)$  und  $\int i_2 dt$ ;  $c_2 = \text{const} = 0$ .

mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft durch

$$t_b = \frac{d^2 \cdot \ln 2}{\pi^2 D} = \frac{d^2}{14,2 D} \cdot 17. \quad (8)$$

Hieraus ergibt sich

$$D_a = 0,027^2 / 14,2 \cdot 300 = 1,7 (\pm 0,5) \cdot 10^{-7}.$$

Versucht man  $D_a$  nach dem 1. Fickschen Gesetz aus der Höhe des Stromplateaus ( $i_2 = 0,03$  A bei  $t = 1000$  sec;  $d_a = 0,02$  cm) zu berechnen, so erhält man mehrfach zu große Werte ( $D_a \cong 7 \cdot 10^{-7}$ ), wenn man in die Gleichung  $D_a = (i_2 / 96500) d_a / c_a$  für  $c_a$  den Gleichgewichtswert mit der  $\beta$ -Phase ( $c_a = 9 \cdot 10^{-4}$  g-Atom H/cm $^3$ ) einsetzt. Nach den Ausführungen in Kapitel I, 2 muß aber durch den Druck in der fortschreitenden  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht zwar nicht  $c_a$ , wohl aber die H-Aktivität um ein Mehrfaches erhöht sein (die Keimbildungshemmung kann auch  $c_a$  etwas erhöhen).

*Einzelheiten zu der Versuchsführung:* Die Palladium-Membranen, die vorher mit Chromschwefelsäure behandelt und im Vakuum bei  $700$  °C 7 bis 8 min ausgeglüht waren, wurden in der Apparatur durch anodische Oxydation bei  $80$  mA/cm $^2$  von 30 min Dauer aktiviert und anschließend kathodisch reduziert. Eine solche „mittelstarke“ Aktivierung hielt etwa eine Stunde lang vor. Gegebenenfalls müßte erneut aktiviert werden. War nach einer Beladung bis zur  $\beta$ -Phase anschließend vollständig entgast worden, so wurde diese Membran verworfen, da sich die Permeabilität merklich verschlechtert hatte. Eine Wiederaktivierung der Oberfläche stellte in diesem Fall die Permeabilität nicht wieder her.

Wichtig ist, daß die beiderseits der Membran befindlichen Elektrolytlösungen gegeneinander elektrolytisch

<sup>17</sup> Die Angabe der Autoren, daß

$$t_b = d^2 / (15,3 D) (= t_L - d^2 / (\pi^2 D))$$

ist, scheint uns fehlerhaft zu sein.

vollständig isoliert sind, da sonst eine Potentialübertragung von einer Membranseite auf die andere stattfindet. Die Flansche, zwischen denen die Membran untergebracht war, wurden daher mit Teflon-Dichtungsringen versehen und durch Schrauben fest zusammengepreßt. Im Hinblick auf die Volumänderung der Membran bei der  $\alpha/\beta$ -Umwandlung ist hierauf besonders zu achten.

### $\beta$ -Phase

Die time lag-Methode ist für die Bestimmung von  $D_\beta$  nicht zu verwenden. Eine aus Abb. 4 ermittelte Größe  $t_L$  gibt, wie erwähnt, nur die Ankunftszeit der  $\alpha/\beta$ -Grenzschicht auf der Anodenseite der Membran an.  $t_L$  ist proportional der Membrandicke  $d$  und nicht  $d^2$ . Früher aus  $t_L$  ermittelte  $D_\beta$ -Werte sind viel zu niedrig (vgl. hierzu ASH und BARRER <sup>18</sup>).

Es bleibt die Möglichkeit,  $D_\beta$  nach dem 1. Fickschen Gesetz aus der Permeabilität der  $\beta$ -Pd/H-Membran zu ermitteln:

$$i_2(\text{stat.})/F = D_\beta (c_1 - c_2) / d_\beta. \quad (9)$$

$c_1$  wurde durch eine Potentialmessung ermittelt. Bei den hier zur Erzeugung der  $\beta$ -Phase erforderlichen Stromdichten ist dies bei Stromfluß nicht möglich, da eine hohe Durchtrittsüberspannung vorliegt. Nach Abschalten des Stromes sinkt aber  $c_1$  infolge Konzentrationsausgleichs in der Membran in wenigen Sekunden ab. Daher wurde der Potentialverlauf  $\varphi(t)$  (gegen eine H-Elektrode) nach dem Abschalten oszillographisch registriert (Abb. 5) und

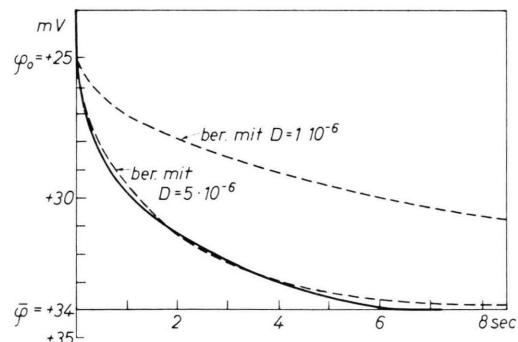


Abb. 5. Zeitlicher Ausgleich eines linearen Gefälles der Wasserstoffkonzentration in einer Membran ( $d = 0,01$  cm) nach Abschalten des Beladungsstromes, verfolgt durch die Änderung des Potentials  $\varphi_1$  (an der Eintrittsseite). Ausgezogene Kurve: oszillographisch registriert; gestrichelte Kurven: berechnet nach Gl. (11).

<sup>18</sup> R. ASH u. R. M. BARRER, Phil. Mag. **4**, 1197 [1959]; J. Phys. Chem. Solids **16**, 246 [1960].

für  $\varphi$  der Wert nach dem praktisch momentanen Abfall der Widerstands- und der Durchtritts-Polarisation benutzt.  $c$  in g-Atome  $\text{H}/\text{cm}^3$   $\text{Pd}/\text{H}$  ergibt sich aus  $\varphi[\text{Volt}] = -6,0(c - c_{1\text{atm}}) = -6,0(c - 0,072)$ .

$c_2$  setzen wir gleich  $c_\beta = 0,062$ , d. h. gleich der Konzentration des Gleichgewichtes mit der  $\alpha$ -Phase. Diese Konzentration liegt am Ende der  $\beta$ -Schicht in der Membran vor. Wenn an der Austrittsseite die Konzentration  $c = 0$  aufrechterhalten wird, dann ist die Lage der  $\alpha/\beta$ -Grenzfläche im stationären Zustand durch Gl. (4) gegeben. Für das nachstehend erwähnte Beispiel ergibt sich  $d_\beta = 0,995 d$ , also praktisch gleich der Membrandicke.

Weil die  $\varphi_1$ -Bestimmungen unsicher sind, wählten wir Versuchsbedingungen, die eine von der  $\varphi$ -Messung unabhängige Aussage über  $c_1$  ermöglichen, nämlich eine so große Stromdichte [ $i_1 = 0,270 \text{ A}/\text{cm}^2$ ;  $i_2(\text{stat.}) = 0,246 \text{ A}/\text{cm}^2$  bei  $d = 0,010 \text{ cm}$ ], daß gerade noch keine Wasserstoffbläschen an der kathodischen Seite sichtbar wurden<sup>19</sup>. Da bei  $c > 0,072$  ( $P > 1 \text{ atm}$ ) schon bei kleiner kathodischer Strombelastung Bläschenbildung eintritt, muß bei dem in Rede stehenden Versuch  $c_1 < 0,072$  sein. Damit wird

$$D_\beta > \frac{0,246 \cdot 0,010}{96500(0,072 - 0,062)} = 2,6 \cdot 10^{-6}.$$

Berechnet man  $c_1$  aus dem gemessenen Potential  $\varphi_1 = +0,015 \text{ Volt}$ , so ergibt sich  $c_1 = 0,0695$  und  $D_\beta = 3,6 \cdot 10^{-6}$ . Versuche bei kleineren Stromdichten ergaben für  $D_\beta$  etwas unter  $3 \cdot 10^{-6}$  liegende Werte, so daß wir als Ergebnis dieser Versuchsreihe

$$D_\beta = 3(\pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

angeben. Da bei dem starken Fluß von H-Atomen durch die Membran die Konzentration auf der Anodenseite vielleicht höher gewesen ist, als vorhin angenommen (also gar keine  $\alpha$ -Phase mehr und  $c_2 > c_\beta$ ), so ist auch der zuletzt angegebene Wert von  $D_\beta$  als unterer Grenzwert anzusehen.

Auch die erwähnte, oszillographisch registrierte  $\varphi(t)$ -Kurve nach dem Stromabschalten läßt sich für die Ermittlung von  $D_\beta$  heranziehen. Lineares Konzentrationsgefälle bei  $t = 0$  vorausgesetzt, ergibt das

Vorgegeben:	0,0104	0,0104	0,0312
Dicke $d$ der $\text{Pd}/\text{H}$ -Membran (cm)			
$i_1(\text{mA}/\text{cm}^2)$	67	270	67
Gefunden:			
$i_2$ stationär (mA/cm <sup>2</sup> )	65	246	63
Ruhespannung $\varphi_1(\text{mV})$	+ 40	+ 15	
daraus $c_{\text{H},1}$ (g-Atom/cm <sup>3</sup> $\text{Pd}/\text{H}$ )	0,065	0,070	
$D_\beta(\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1})$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 2. Permeabilitätsversuche an Pd-Membranen.

## 2. FICKSche Gesetz

$$\frac{c_1(t) - \bar{c}}{c_1(0) - \bar{c}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\{-\pi^2 D [2n+1]^2 t/d^2\}. \quad (11)$$

$c_1(t)$  ist die variable Konzentration an der Eintrittsseite der Membran,  $\bar{c} = (c_1 + c_2)/2$  ist die mittlere Konzentration, die sich nach Ausgleich über die Membrandicke  $d$  einstellt. Wegen der linearen Beziehung zwischen  $c$  und  $\varphi$  kann die linke Seite der Gleichung durch  $[\varphi_1(t) - \bar{\varphi}]/[\varphi_1(0) - \bar{\varphi}]$  ersetzt werden. Der Konzentrationsausgleich war in 10 sec praktisch erreicht. Abb. 5 zeigt eine oszillographisch registrierte Kurve (Membrandicke  $d = 0,010 \text{ cm}$ ). Gestrichelt sind mit obiger Gleichung berechnete Kurven eingezeichnet. Übereinstimmung erhält man mit

$$D_\beta = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Im ganzen zeigt sich also, daß der bereits von DUHM<sup>20</sup> angegebene Wert  $D_\beta = 5,5 \cdot 10^{-6}$  annähernd richtig ist.

Die Genauigkeit der vorstehenden Angaben über  $D_\beta$  ist nicht sehr groß. Aber es ist sicher — vor allem infolge des Befundes, daß es möglich ist, einen Strom von  $0,25 \text{ A}/\text{cm}^2$  durch eine  $0,01 \text{ cm}$  dicke Pd-Membran hindurchzuschießen —, daß  $D_\beta$  etwa 20- bis 30-mal größer ist als  $D_\alpha$ . Im Hinblick auf die Gln. (5), (6) bedeutet dies, daß die Beweglichkeiten des Wasserstoffs in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase ( $B_\alpha$  und  $B_\beta$ ) nicht sehr verschieden sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>19</sup> Die anodische Stromdichte  $i_2$  (stat.) bleibt um so mehr hinter der kathodischen  $i_1$  zurück (Tab. 2 und Abb. 4), je dicker die Membran und je höher die Stromdichten sind. Dies ist bei großen Stromdichten und Membrändicken vor allem durch  $\text{H}_2$ -Bildung auf der Kathodenseite bedingt (schon vor einer Bläschenbildung löst sich  $\text{H}_2$  im Elektrolyten). Bei kleinen Stromdichten ist dies aber vor allem

verursacht durch die Abdiffusion von H in der zwischen Flanschen eingepreßten Pd-Membran zu deren Außenrand. Vielleicht ist dies auch die Ursache der von DEVANATHAN und STACHURSKI<sup>13</sup> beobachteten Verzögerungen des Wasserstoffdurchtritts („relaxation time“), die sie zu einer Korrektur ihrer  $t_L$ - und  $t_b$ -Werte veranlassen.

<sup>20</sup> B. DUHM, Z. Phys. **94**, 434 [1935]; **95**, 801 [1935].