

Zum Isotopieffekt der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Reinst Eisen

TH. HEUMANN und D. PRIMAS

Institut für Metallforschung der Universität Münster

(Z. Naturforsch. 21 a, 260–265 [1966]; eingegangen am 27. Oktober 1965)

Mit Hilfe einer gasvolumetrischen Methode wurden die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Reinst Eisen untersucht, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 300 und 1100 °C und in Abhängigkeit vom Beladungsdruck zwischen 50 und 500 Torr. Es ergaben sich für Wasserstoff und Deuterium in α - und γ -Eisen gleiche Aktivierungsenthalpien. Der als Mittelwert aus den Verhältnissen der bei jeweils gleicher Temperatur gemessenen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Deuterium ermittelte Isotopieeffekt von 1,2 weicht zu stark von dem nach der ZENERschen Theorie erwarteten Wert von 1,4 ab, als daß noch von einer Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit gesprochen werden kann.

Die Diffusion von Gasen in Metallen erfolgt nach einem Zwischengittermechanismus. Die theoretische Beschreibung dieser Zwischengitterdiffusion wird dabei allgemein nach einer von ZENER¹ und WERT² aufgestellten Theorie vorgenommen, die es gestattet, auf halbempirische Weise aus der Aktivierungsenthalpie der Diffusion und den elastischen Größen des Grundgitters eine Abschätzung für die Aktivierungsentropie und weiterhin für die Schwingfrequenz vorzunehmen und aus diesen beiden Größen einen Ausdruck für den Frequenzfaktor D_0 aufzustellen. Die gemessenen Werte stimmen zum Teil sehr gut, mindestens aber in der Größenordnung mit den nach dieser Theorie gewonnenen Werten für den Frequenzfaktor überein. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, durch Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Eisen einen Beitrag zur Frage der Zwischengitterdiffusion zu leisten. Sie schließt sich einer früheren Arbeit von MAAS³ an, in der die Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen in Abhängigkeit von verschiedenen Legierungspartnern untersucht worden ist. MAAS hatte bei legierten Proben einen mit der Reinheit der Probe steigenden und bei einer Probe aus Reinst Eisen einen von der Konzentration des Wasserstoffs abhängigen Diffusionskoeffizienten gefunden.

Zur theoretischen Deutung der Zwischengitterdiffusion geht man davon aus, daß die auf Zwischengitterplätzen gelösten Fremdatome beim Diffusionsschritt von einem Zwischengitterplatz auf den nächsten springen. Mit Methoden der statistischen Mechanik gelangt man zu folgender Beziehung zwi-

schen dem Diffusionskoeffizienten D und der mittleren Verweilzeit τ des diffundierenden Atoms auf einem Zwischengitterplatz:

$$D = \alpha a^2 / \tau. \quad (1)$$

Hier ist a die Gitterkonstante des Grundgitters und α ein geometrischer Faktor mit dem Wert $\frac{1}{24}$ für ein kubisch raumzentriertes Gitter und $\frac{1}{12}$ für ein kubisch flächenzentriertes Gitter. ZENER und WERT gelangen nun mit Hilfe der Theorie der Reaktionskinetik^{4,5} unimolekularer Reaktionen zu einer Beziehung für τ :

$$1/\tau = n v \exp\{\Delta S/R\} \exp\{-\Delta H/(RT)\}. \quad (2)$$

Dabei ist n die Anzahl der benachbarten Zwischengitterplätze ($n=4$ für ein krz., $n=12$ für ein kfz. Gitter), v die Frequenz, mit der das Fremdatom auf seinem Zwischengitterplatz zwischen je zwei Sprüngen schwingt, ΔS die Aktivierungsentropie, ΔH die Aktivierungsenthalpie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Aus Gl. (1) und (2) ergibt sich:

$$D = \alpha a^2 n v \exp\{\Delta S/R\} \exp\{-\Delta H/(RT)\}. \quad (3)$$

Die Theorie der Diffusion nach einem Leerstellenmechanismus liefert in dieser Formel noch einen zusätzlichen „Korrelationsfaktor“ f , der in dem hier behandelten Fall der Zwischengitterdiffusion den Wert 1 hat.

Der Vergleich mit dem empirisch gefundenen Ausdruck

$$D = D_0 \exp\{-\Delta H/(RT)\} \quad (4)$$

¹ C. A. WERT u. C. ZENER, Phys. Rev. **76**, 1169 [1949].

² C. A. WERT, Phys. Rev. **79**, 601 [1950].

³ H. MAAS, Dissertation, Münster 1958.

⁴ H. EYRING, J. Chem. Phys. **3**, 107 [1935].

⁵ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.



für den Diffusionskoeffizienten zeigt:

$$D_0 = \alpha a^2 n v \exp\{\Delta S/R\}. \quad (5)$$

Zum Vergleich mit dem Experiment ist es notwendig, Aussagen über v und ΔS zu machen.

Mit der stark vereinfachenden Annahme eines harmonischen Potentials für das schwingende Zwischengitteratom gelangt ZENER zu folgendem Ausdruck für dessen Frequenz:

$$v = \sqrt{E/(2m\lambda^2)}. \quad (6)$$

Hier ist λ die Sprungweite ($\lambda = a/2$ für ein krz. und $\lambda = a/\sqrt{2}$ für ein kfz. Gitter), E die Energie des schwingenden Teilchens, m dessen Masse. Da man über E keine Aussagen machen kann, setzt man die gemessene Aktivierungsenthalpie ΔH ein, um eine Abschätzung für v zu erhalten. Vorausgesetzt, ΔH ist unabhängig von der Masse m , ergibt sich nach diesem Ansatz der Frequenzfaktor D_0 als proportional zu $\sqrt{1/m}$, ein Ergebnis, das sich im Experiment nachprüfen läßt.

Für die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium sollte also ein Isotopieeffekt von $D_0(\text{H})/D_0(\text{D}) = \sqrt{2}$ zu erwarten sein. Zur Berechnung der Aktivierungsentropie ΔS setzt ZENER⁶ voraus, daß die Energie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ die Arbeit ist, die notwendig ist, das Grundgitter zu verzerren, wenn das diffundierende Atom einen Diffusionssprung ausführt. Als Ergebnis folgt:

$$\Delta S = \beta \cdot \Delta H/T_s. \quad (7)$$

T_s ist dabei die Schmelztemperatur des Grundmaterials, β eine Konstante, die aus der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls gewonnen wird und für α -Eisen den Wert $\beta = 0,43$ besitzt.

Versuchsdurchführung

Bei der in dieser Arbeit angewandten Methode zur Messung der Diffusionskoeffizienten von Gasen in Metallen mißt man im Prinzip die aus einer geeigneten Probe herausdiffundierende Gasmenge, indem man den Druckanstieg $P(t)$ des Gases außerhalb der Probe in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Unter Berücksichtigung eines Blindwertes, der

durch die Gasabgabe der gesamten Apparatur hervorgerufen wird, gilt, wie schon DÜNWALD und WAGNER⁷ angegeben haben, für die Gasabgabe einer kugelförmigen Probe für genügend große Zeiten:

$$P(t) = P_\infty [1 - (6/\pi^2) \exp\{-\pi^2 D t/R^2\}]. \quad (8)$$

Hier bedeuten: $P(t)$ den Druck zur Zeit t , P_∞ den Enddruck, der sich nach Beendigung der Diffusion einstellt, D den Diffusionskoeffizienten des Gases im Metall und R den Radius der Probe. Trägt man den Ausdruck

$$\log(P_\infty - P(t)) = \log \frac{6P_\infty}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D t}{2,3 R^2} \quad (9)$$

gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg man D ermitteln kann. Für Löslichkeitsmessungen ist der experimentell ermittelte Enddruck P_∞ einer Korrektur zu unterziehen*, die der Abpumpzeit zu Beginn der Messung Rechnung trägt; diese Korrektur ist nicht notwendig zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

Abb. 1 zeigt eine typische Druckanstiegskurve und den zugehörigen, bei gleichen Bedingungen, aber ohne Probe, gesondert ermittelten Blindwert; Abb. 2 gibt in halblogarithmischem Maßstab die zugehörige Funktion $P_\infty - P(t)$ gegen die Zeit wieder.

Die Probe wird zunächst bei einer bestimmten Temperatur beladen, d. h. so lange einer Gasatmosphäre ausgesetzt, bis sie sich mit dieser ins Gleich-

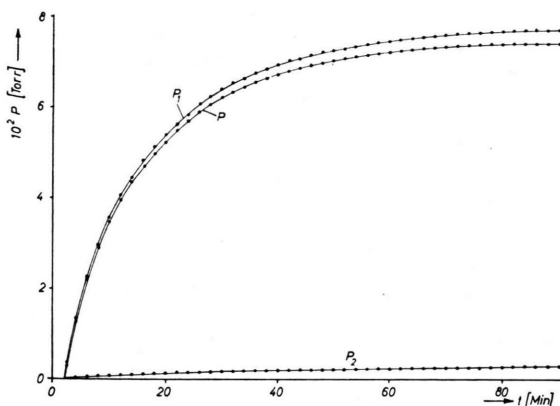


Abb. 1. Druckanstiegskurven. P_1 = Druckanstieg mit Probe, P_2 = Blindwert, $P = P_1 - P_2$.

⁶ C. ZENER, in W. SCHOCKLEY (ed.), Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley, New York 1952.

⁷ H. DÜNWALD u. C. WAGNER, Z. Phys. Chem. B **24**, 53 [1934].

⁸ J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford 1956.

* Bei bekanntem D und R ist die Funktion $P(t)/P_\infty$ [vgl. Gl. (8)] nur eine Funktion der Zeit; sie kann Tabellen^{7a} entnommen werden. Durch Vergleich der Meßkurve $P'(t)/P'_\infty$ mit dieser Funktion läßt sich leicht die Druckkorrektur $\Delta P = P(t) - P'(t)$, die unabhängig von der Zeit ist, bestimmen.

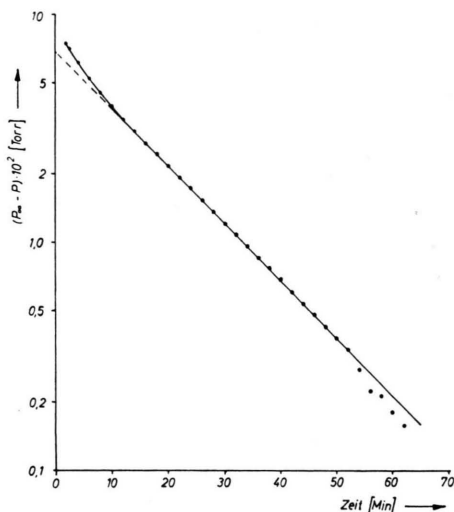


Abb. 2. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten.

gewicht gesetzt hat. Zu Beginn des Versuches wird das Gas möglichst schnell aus dem die Probe enthaltenden Reaktionsrohr abgepumpt; das Gleichgewicht ist nun gestört, das in der Probe gelöste Gas beginnt herauszudiffundieren. Dieses herausdiffundierende Gas wird in ein geschlossenes Meßgefäß gepumpt, in dem der Druck daraufhin mit der Zeit ansteigt.

Beschreibung der Apparatur

Die für die Versuche verwendete Vakuumapparatur aus Jenaer Geräteglas besteht aus drei Hauptteilen: Einem Be- und Entgasungsteil, einem Druckmeßteil und einem Gaserzeugungsteil. Abb. 3 zeigt diese Apparatur schematisch.

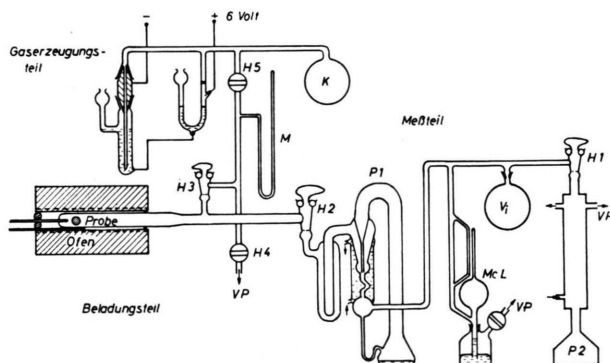


Abb. 3. Apparatur zur Bestimmung der Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Eisen. H1 bis H5 = Vakuumhähne, M = Manometer, K = Vorratskolben, VP = Vorpumpe, P1, P2 = Hg-Diffusionspumpen, V_i = verschiedene Meßvolumina, McL = McLeod-Manometer.

Ein einseitig geschlossenes Quarzrohr enthält die Probe und ist über einen Schliff waagerecht mit der Apparatur verbunden; in diesem Reaktionsrohr kann die Probe mit einem Widerstandsofen auf Temperaturen bis zu 1100 °C gebracht werden. Die Temperatur der Probe wird dabei mit Hilfe eines Pt/PtRh-Thermoelementes gemessen.

Über die Vakuumhähne H 3 und H 5 ist das Reaktionsrohr mit dem Gaserzeugungsteil verbunden, so daß die Probe zum Beladen einer Gasatmosphäre bis zu ca. 600 Torr ausgesetzt werden kann. Über den Hahn H 2 und eine Kühlfalle wird das aus der Probe herausdiffundierende Gas in den Meßteil der Apparatur gepumpt, in dem der Druck mit Hilfe des McLEOD-Manometers zeitlich verfolgt wird.

Herstellung der Gase

Die Erzeugung des Wasserstoffs bzw. des Deuteriums erfolgte elektrolytisch nach einem Verfahren, das von Wicke^{8, 9} und Mitarbeitern entwickelt wurde. Es beruht auf dem Effekt, daß Wasserstoff, der an einem Röhrchen aus einer geeigneten Palladium-Silber-Legierung mit ca. 30% Silber elektrolytisch entwickelt wird, mit hoher Geschwindigkeit durch die Rohrwand ins Innere des Röhrchens diffundiert und sich dort erst zu molekularem Wasserstoff assoziiert. Es ist allerdings vorher notwendig, die Innenwand des Röhrchens einer Aktivierung zu unterwerfen, bei der durch ein geeignetes Verfahren Palladiumschwarz auf ihr niedergeschlagen wird. Abb. 4 zeigt diese Wasserstoffzelle. Der auf diese Weise gewonnene Wasserstoff ist von höchster Reinheit. Zur Herstellung von Deuterium wurde die Zelle mit D₂O von 99,7% Reinheit gefüllt.

Die Probe

Als Probe diente eine Reinstisenkugel (ϕ 30,1 mm) aus dem gleichen Material, das MAAS³ für eine seiner Proben benutzte; die chemische Analyse hatte folgende

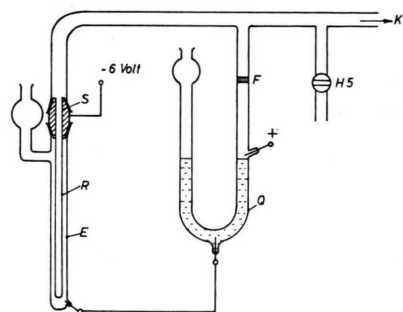


Abb. 4. Palladium-Wasserstoff-Zelle. R = Pd-Röhrchen; Länge 12 cm, ϕ = 3 mm, E = Elektrolysebad: H₂O bzw. D₂O mit K₂CO₃, S = Messing-Übergangsschliff; Q = Quecksilberschalter, F = Gasdurchlässige Fritte.

⁸ E. Wicke u. A. Küssner, Z. Phys. Chem. NF 36, 383 [1963].

⁹ A. Küssner, Z. Phys. Chem. NF 24, 152 [1960].

Werte ergeben (in Gew.-Pro.):

C	Si	Mn	P	S
0,001	0,002	0,0006	0,002	0,012

Vorversuche mit kleineren Proben aus reinerem Eisen ergaben wegen der zu geringen Probengröße Meßergebnisse, die unseren Anforderungen nicht genügten.

Meßergebnisse

Die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Deuterium wurden in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 300 und 1100 °C und in Abhängigkeit vom Beladungsdruck zwischen 50 und 500 Torr gemessen. Die relative Meßgenauigkeit betrug 3–4%. Innerhalb dieser Meßgenauigkeit ergab sich weder bei Wasserstoff noch bei Deuterium eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Beladungsdruck, d. h. von der Ausgangskonzentration des Gases in der Probe.

Um die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, wurden die Meßwerte logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Aus den so erhaltenen Ausgleichsgeraden (Abb. 5) ergab sich sowohl im α - als auch im γ -Eisen für Wasserstoff und Deuterium die gleiche Aktivierungsenthalpie.

$$\Delta H = (1,92 \pm 0,03) \text{ kcal/g-Atom im } \alpha\text{-Eisen,}$$

$$\Delta H = (10,7 \pm 0,3) \text{ kcal/g-Atom im } \gamma\text{-Eisen.}$$

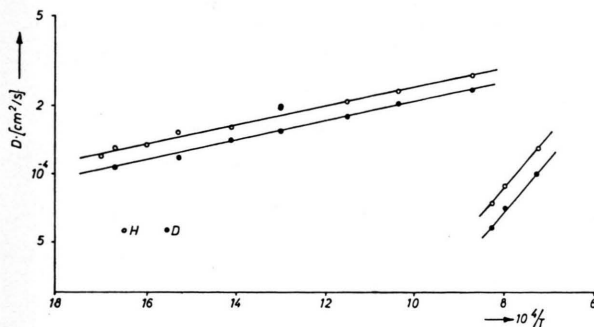


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Mit diesen Werten und den ebenfalls aus den Geraden ermittelten D_0 -Werten lassen sich die folgenden Temperaturfunktionen aufstellen:

$$D = 6,42 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1920}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ für } \text{H}_2 \text{ in } \alpha\text{-Fe,}$$

$$D = 5,55 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1920}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ für } \text{D}_2 \text{ in } \alpha\text{-Fe,}$$

$$D = 6,63 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{10700}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ für } \text{H}_2 \text{ in } \gamma\text{-Fe,}$$

$$D = 4,85 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{10700}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ für } \text{D}_2 \text{ in } \gamma\text{-Fe.}$$

Aus dem sich nach beendeter Diffusion im Meßvolumen einstellenden Enddruck P_∞ wurde nach Korrektur des letzteren die Ausgangskonzentration des Gases in der Probe bestimmt. Der Zusammenhang zwischen dieser Ausgangskonzentration (Mole Wasserstoff pro Mol Eisen) und dem Beladungsdruck ist durch das SIEVERTSSCHE Quadratwurzelgesetz gegeben: Für jede Temperatur ist die Ausgangskonzentration der Wurzel aus dem Beladungsdruck proportional. Die Meßwerte erfüllten mit guter Genauigkeit dieses Quadratwurzelgesetz.

Die Löslichkeit L , definiert als die Anzahl der Mole eines Gases, die sich unter einem Druck von 760 Torr in einem Mol des Metalles lösen, zeigt wie der Diffusionskoeffizient eine exponentielle Temperaturabhängigkeit:

$$L = L_0 \exp\{-\Delta H^0/(RT)\}. \quad (11)$$

Aus den Meßergebnissen, die in Abb. 6 logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen sind, ergibt sich für

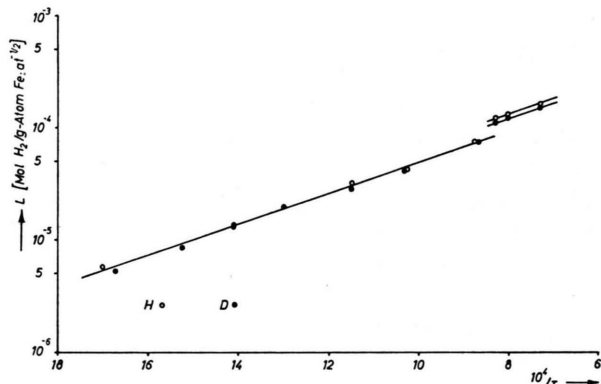


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.

die Lösungsenthalpie für Wasserstoff und Deuterium sowohl im α - als auch im γ -Eisen der gleiche Wert von

$$\Delta H^0 = 6,3 \text{ kcal/Mol.}$$

Grundsätzlich wäre im γ -Gebiet ein anderer Wert der Lösungsenthalpie als im α -Gebiet zu erwarten. Die Messungen im γ -Gebiet sind jedoch wesentlich ungenauer, so daß dem Umstand, daß im α - und γ -Gebiet gleiche Lösungsenthalpien gefunden wurden, nicht allzu viel Bedeutung beigemessen werden darf. Das Hauptinteresse galt den Messungen im α -Eisen.

Die ermittelten Temperaturfunktionen der Löslichkeit sind:

$$L = 11,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{6300}{RT}\right) \text{ Mol H}_2 / (\text{g-Atom Fe}) \text{ at}^{-1/2} \quad \text{für Wasserstoff und Deuterium in } \alpha\text{-Eisen,}$$

$$L = 16,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{6300}{RT}\right) \text{ Mol H}_2 / (\text{g-Atom Fe}) \text{ at}^{-1/2} \quad \text{für Wasserstoff in } \gamma\text{-Eisen und}$$

$$L = 15,4 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{6300}{RT}\right) \text{ Mol D}_2 / (\text{g-Atom Fe}) \text{ at}^{-1/2} \quad \text{für Deuterium in } \gamma\text{-Eisen.}$$

Aus den L_0 -Werten ergeben sich über die thermodynamische Beziehung

$$L_0 = \frac{1}{2} V_{\text{Me}} \exp\{\Delta S^0/R\} \quad (12)$$

die Werte für die Lösungsentropie ΔS^0 . V_{Me} ist dabei das bekannte Molvolumen des Metalls.

$$\Delta S^0 = -15,9 \text{ Cl/g-Atom für H}_2 \text{ und D}_2 \text{ in } \alpha\text{-Fe,}$$

$$\Delta S^0 = -15,2 \text{ Cl/g-Atom für H}_2 \text{ in } \gamma\text{-Fe und}$$

$$\Delta S^0 = -15,4 \text{ Cl/g-Atom für D}_2 \text{ in } \gamma\text{-Fe.}$$

Besprechung der Ergebnisse

Die auf Grund früherer Messungen von MAAS³ vermutete Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Reinst Eisen ist nicht bestätigt worden, obwohl in dieser Arbeit nach dem gleichen Meßverfahren und mit einer Probe des gleichen Materials gearbeitet wurde. Eine Erklärung für die Diskrepanz zu den MAASSchen Meßergebnissen ist nicht gefunden worden.

Eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist nur zu erwarten, wenn die Anzahl der Fremdatome im Metall, an die die Wasserstoffatome stärker (oder schwächer) gebunden sind, in der gleichen Größe liegt wie die Anzahl der gelösten Wasserstoffatome. Bei der verwendeten Eisenprobe lag die Konzentration der Verunreinigungen mit ca. 10^{-2} Atom-Proz. wohl noch zu hoch über der durchschnittlichen Wasserstoffkonzentration der Größe 10^{-3} Atom-Proz. Der einzige Hinweis in der Literatur auf einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten wurde in einer Arbeit von PETERSON und WESTLAKE¹⁰ gefunden. Diese Autoren fanden bei der Diffusion von Wasserstoff in Thorium bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C einen von der H₂-Konzentration stark abhängigen Diffusionskoeffizienten. Die von ihnen verwendeten Thorium-Proben hatten ziemlich hohe Verunreinigungen, die mit einigen Atomprozent in der gleichen

Größe lagen wie die Wasserstoffkonzentration.

Zur Klärung dieser Frage werden weitere Untersuchungen an Proben höchster Reinheit durchgeführt.

Im α - und im γ -Eisen ergaben sich für Wasserstoff und Deuterium innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Aktivierungsenthalpien. Der Wert für γ -Eisen stimmt in der Größenordnung mit den Ergebnissen überein, die für andere kfz. Metalle bekannt sind¹¹⁻¹³, MAAS³ hatte im α -Eisen 1,56 kcal/g-Atom und im γ -Eisen 11,2 kcal/g-Atom gefunden. Die in der Literatur angegebenen Werte für Stähle oder Armco-Eisen lassen sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit an Reinst Eisen nicht vergleichen, da der Diffusionskoeffizient, wie MAAS gezeigt hat, stark von der Verunreinigung der Probe abhängig ist. Weitere Messungen an Reinst Eisen scheinen nicht vorzuliegen.

Der überraschend kleine Wert der Aktivierungsenthalpie im α -Gebiet wird verständlich, wenn man die gegenüber dem kfz. Gitter des γ -Eisens geringere Packungsdichte des krz. α -Eisens berücksichtigt.

Zum Vergleich zwischen den Messungen dieser Arbeit und der ZENERschen Theorie sind die gemessenen und die berechneten D_0 -Werte in Tab. 1 zusammengestellt.

System	$D_0 \cdot 10^4 \text{ (cm}^2/\text{s)}$		Isotopieeffekt e	$D_0(\text{gem.})$
	gem.	ber.		$D_0(\text{ber.})$
$\alpha\text{-Fe/H}_2$	6,42	4,9	1,20	1,3
$\alpha\text{-Fe/D}_2$	5,55	3,5		1,6
$\gamma\text{-Fe/H}_2$	66,3	445	1,28	0,15
$\gamma\text{-Fe/D}_2$	48,5	316		0,15(4)

Tab. 1. Gemessene und berechnete D_0 -Werte.

Während im α -Gebiet die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten D_0 -Werten recht gut ist, herrscht im γ -Gebiet noch nicht einmal Übereinstimmung in der Größenordnung. Das mag

¹⁰ D. T. PETERSON u. D. G. WESTLAKE, J. Phys. Chem. **64**, 649 [1960].

¹¹ W. EICHENAUER, Mem. Sci. Rev. Met. **57**, 943 [1960].

¹² W. EICHENAUER, W. LÖSER u. H. WITTE, Z. Metallkde. **56**, 287 [1965].

¹³ W. LÖSER, Dissertation, Darmstadt 1963.

seinen Grund darin haben, daß der Parameter β für γ -Eisen nicht bekannt ist und zur Berechnung der Wert $\beta = 0,43$ des α -Eisens benutzt wurde.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte für den Isotopieeffekt wurden nicht als Quotienten aus den gemessenen D_0 -Werten gewonnen, sondern – wie wir glauben, mit größerer Genauigkeit – als Mittelwert der Quotienten aus den bei jeweils gleicher Temperatur gemessenen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff bzw. Deuterium. Die Abweichung des auf diese Weise ermittelten Isotopieeffektes vom theoretisch nach ZENER erwarteten Wert von $\sqrt{2}$ ist zu groß, als daß man noch von einer Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit sprechen kann. Diese Diskrepanz wiegt um so schwerer, als zur Bestimmung des Isotopieeffektes die absolute Größe der Aktivierungsenthalpie bzw. die Höhe des vom diffundierenden Teilchen zu überwindenden Potentialberges nicht eingeht, vorausgesetzt, Wasserstoff und Deuterium besitzen die gleiche Aktivierungsenthalpie. Diese Voraussetzung jedoch wurde durch die Messungen bestätigt.

In der ZENERSchen Theorie der Diffusion werden einige starke Vereinfachungen gemacht, so daß sie nur als mehr oder minder grobe Abschätzung gewertet werden kann. Als Einteilchentheorie vernachlässigt sie jede Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen untereinander; die Wechselwirkung mit den Gitteratomen wird durch ein einfaches harmonisches Potential beschrieben, aus dem sich dann nur eine Schwingfrequenz ergibt. Weiterhin werden Quanteneffekte völlig unberücksichtigt gelassen. Die Anwendung der EYRINGSchen Theorie der Reaktionskinetik unimolekularer Reaktionen und damit die Einführung thermodynamischer Funktionen setzt voraus, daß sich das diffundierende Teilchen in jedem Augenblick energetisch mit seiner Umgebung ins Gleichgewicht setzt, also auch im Augenblick des Diffusionssprunges.

Ansätze, das Problem der Diffusion von entgegengesetzter Seite her anzugehen, sind theoretische Arbeiten von VINEYARD¹⁴, RICE¹⁵ und MANLEY¹⁶. Sie fassen den Platzwechselvorgang eines diffundierenden Teilchens als Vielkörperproblem auf und berücksichtigen dadurch dessen ganze Umgebung. Diese Ansätze lassen sich jedoch zur Deutung experimenteller Befunde nicht heranziehen.

Der Versuch EICHENAUERS¹¹, die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators zu berücksichtigen, hat zur Voraussetzung, daß Wasserstoff und Deuterium verschiedene Aktivierungsenthalpien $\Delta H_H < \Delta H_D$ haben. Die neuesten Diffusions- und Löslichkeitsmessungen von EICHENAUER, LÖSER und WITTE¹² an Cu- und Ni-Einkristallen haben jedoch Aktivierungsenthalpien $\Delta H_H > \Delta H_D$ ergeben und stehen bezüglich des Isotopieeffektes innerhalb der Fehlergrenzen in Einklang mit der ZENERSchen Theorie. Die Meßgenauigkeit scheint dabei in der gleichen Größenordnung wie die der vorliegenden Arbeit zu liegen. In diesem Zusammenhang interessiert eine Arbeit von GULBRANSEN und ANDREW¹⁷, die in den Systemen Zirkon-Wasserstoff bzw. -Deuterium ebenfalls gleiche Aktivierungsenthalpien, aber einen Isotopieeffekt von 1,5 fanden. Zur Entscheidung dieser Frage scheint noch weiteres Versuchsmaterial vonnöten zu sein.

Die Löslichkeitsmessungen stehen insofern mit den Diffusionsmessungen in Übereinstimmung, als auch sie gezeigt haben, daß Wasserstoff und Deuterium in Eisen sich nur wenig unterscheiden: Es hat sich für Wasserstoff und Deuterium sowohl in α - als auch γ -Eisen innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Lösungsenthalpie ergeben. Im α -Gebiet stimmen auch die L_0 -Werte für Wasserstoff und Deuterium überein. Aus diesem Grunde und wegen der größeren Ungenauigkeit der Löslichkeitsmessungen konnte eine Auswertung zur Berechnung der Schwingfrequenzen und damit des Isotopieeffektes aus der Lösungsentropie ΔS^0 nicht vorgenommen werden.

In bezug auf die Lösungsenthalpie liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Aktivierungsenthalpie der Diffusion: EICHENAUER¹¹ gibt für die verschiedenen Lösungsenthalpien von Wasserstoff und Deuterium in Nickel $\Delta H_H^0 > \Delta H_D^0$ an, EICHENAUER, LÖSER und WITTE¹² nach neueren Messungen in Nickel und Kupfer jedoch $\Delta H_H^0 < \Delta H_D^0$.

Wir danken Herrn Dr. H. BRODOWSKY vom Institut für Physikalische Chemie für manche anregende Diskussion und für seine Hilfe bei der Herstellung der Palladium-Zelle. Ferner gilt unser Dank der Firma Rheinstahl Hüttenwerke A.G. in Hattingen (Henrichshütte), die einige Teile der Apparatur zur Verfügung stellte, und der Stiftung Volkswagenwerk, die diese Arbeit durch ein Stipendium ermöglichte.

¹⁴ G. H. VINEYARD, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 [1957].

¹⁵ S. A. RICE, Phys. Rev. **112**, 804 [1958].

¹⁶ O. P. MANLEY, J. Phys. Chem. Solids **244** [1960].

¹⁷ E. A. GULBRANSEN u. K. F. ANDREW, J. Electrochem. Soc. **101**, 560 [1954].