

## Das Diffusionsverhalten des Wasserstoffes in der Legierung Pd : Ag = 77 : 23 in Abhängigkeit von seiner Konzentration

A. KÜSSNER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 515—525 [1966]; eingegangen am 1. März 1966)

*Herrn Prof. Dr. TRENDELENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet*

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten in Metallfolien in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration beschrieben. Die Legierung Pd : Ag = 77 : 23 wurde bei 30, 50 und 75 °C bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 0,4 H/Me untersucht. Entsprechende Ergebnisse werden mitgeteilt. Der in der homogenen Metallphase absorbierte Wasserstoff zeigt eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten.

Ferner wird über Potentialmessungen an zugbelasteten PdAg-Folien berichtet. Es wird der experimentelle Beweis für die Hypothese geliefert, die Druckhysterese sei auf mechanische Spannungen zurückzuführen.

Die experimentellen Ergebnisse sprechen gegen die Annahme, der absorbierte Wasserstoff sei in Protonen und Elektronen dissoziiert.

Wenn eine Folie eines Wasserstoff absorbierenden Metalles bzw. einer entsprechenden Legierung auf einer Seite mit gasförmigem Wasserstoff in Berührung steht und auf der anderen Seite mit einem geeigneten Elektrolyten, dann kann sie hierin als Wasserstoff-Elektrode wirksam sein. Von wesentlichem Einfluß auf die Leistungsfähigkeit dieser Elektrode ist die Aktivierung der Folien-Oberflächen durch geeignete Katalysator-Schichten zur Erleichterung der normalerweise kinetisch gehemmten Phasengrenzreaktionen<sup>1—3</sup>. Derartige porenfreie Folien-Elektroden versprechen einige wesentliche technische Vorteile gegenüber porösen Wasserstoff-Elektroden für galvanische Brennstoff-Elemente<sup>3, 4</sup>.

Aus der langen Reihe der exotherm Wasserstoff absorbierenden Metalle und Legierungen kommen aus Gründen der chemischen Beständigkeit gegenüber einem wäßrigen Elektrolyten und gegenüber Luft bei gleichzeitig hoher mechanischer Festigkeit nur Legierungen des Edelmetalls Palladium als Material für die Herstellung dieser Folien-Elektroden in Frage. Reines Palladium ist ungeeignet, weil sich

schnell bei relativ geringen Wasserstoff-Konzentrationen<sup>5</sup> eine sogen.  $\beta$ -Hydrid-Phase bildet mit einem zwar ebenfalls kubisch-flächenzentrierten Gitter, aber einer um etwa 3,5% größeren Gitterkonstanten<sup>6</sup>. Diese Gitterumwandlung vollzieht sich diskontinuierlich. Hierdurch wird das Metallgefüge weitgehend zerstört, die Proben werden spröde und rissig<sup>7, 8</sup>, entsprechende Elektrodenfolien werden undicht<sup>1, 9</sup>.

Eine Möglichkeit, die Entstehung dieser  $\beta$ -Phase zu unterdrücken, besteht in der Anwendung einer Palladium-Legierung. Mit steigender Konzentration des Legierungspartners zeigt sich in den meisten Fällen eine Erniedrigung der kritischen Temperatur, oberhalb derer die  $\beta$ -Phase nicht mehr stabil ist<sup>10—12</sup>. Oberhalb des kritischen Punktes wird Wasserstoff unter geringfügiger kontinuierlicher Gitteraufweitung in die homogene Metallphase exotherm absorbiert. Jetzt bleiben die Legierungen auch nach wiederholten Wasserstoffbeladungen mechanisch stabil. Insbesondere eine Palladium — Silber-Legierung mit einer hinreichend hohen Silber-Konzentration, um den kritischen Punkt bis auf Zimmertemperatur her-

<sup>1</sup> A. KÜSSNER u. E. WICKE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **24**, 152 [1960].

<sup>2</sup> E. WICKE u. A. KÜSSNER, Deutsche Patent-Auslegeschrift 1 148 981 (29. 3. 1961).

<sup>3</sup> A. KÜSSNER, Z. Elektrochem. **66**, 675 [1962].

<sup>4</sup> H. G. OSWIN u. S. M. CHODOSH, Am. Chem. Soc. Fuel Cell Symp., New York 1963, S. 84.

<sup>5</sup> E. WICKE u. G. H. NERNST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 224 [1964].

<sup>6</sup> P. C. ABEN u. W. G. BURGERS, Trans. Faraday Soc. **58**, 1989 [1962].

<sup>7</sup> T. J. TIEDEMA, C. KOY u. W. G. BURGERS, Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch. Proc. Ser. **B 62**, 34 [1959].

<sup>8</sup> M. v. STACKELBERG u. P. LUDWIG, Z. Naturforsch. **19 a**, 93 [1964].

<sup>9</sup> L. LEDERER u. N. D. GREENE, Electrochim. Acta **8**, 883 [1963].

<sup>10</sup> G. ROSENHALL, Ann. Phys. (5) **24**, 297 [1935].

<sup>11</sup> A. W. CARSON, T. B. FLANAGAN u. F. A. LEWIS, Trans. Faraday Soc. **56**, 363 [1960].

<sup>12</sup> a) EVA POESCHEL, Dissertation Münster 1964. — b) H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. Frankfurt **44**, 143 [1965].



abzudrücken, schien als Material zur Herstellung von Wasserstoff-Folien-Elektroden geeignet<sup>3, 4, 10</sup>.

Die hier wesentliche Frage, bei welcher genauen Silber-Konzentration in dieser Legierung bei Zimmertemperatur gerade der kritische Punkt hinsichtlich der Bildung der  $\beta$ -Phase erreicht ist, wurde von verschiedenen Autoren verschieden beantwortet, je nach der angewandten Untersuchungsmethode (röntgenographische Untersuchungen<sup>10, 12-14</sup>, gasvolumetrische<sup>12</sup> oder elektrochemische<sup>15, 16</sup> Gleichgewichtsmessungen). Ein Vergleich dieser Ergebnisse und eine kritische Betrachtung der jeweiligen experimentellen Fehlermöglichkeiten machen es wahrscheinlich, daß bei einer PdAg-Legierung mit 23 Gew.-Proz. Silber bei Zimmertemperatur gerade die kritische Temperatur hinsichtlich der Bildung der  $\beta$ -Phase erreicht ist. Diese Annahme wird gestützt durch die Erfahrung, daß aus dieser Legierung hergestellte Diffusionsmembranen zur Wasserstoffreinigung ohne Gefahr für ihre mechanische Stabilität unter Wasserstoff beliebig oft erwärmt und wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt werden können<sup>17, 18</sup>. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Aussagen über das Auftreten der  $\beta$ -Phase in dieser Legierung wird weiter unten diskutiert werden.

Bei der Absorption von Wasserstoff in die homogene Metallphase dieser Legierung beobachtet man eine kontinuierliche Gitteraufweitung, ungefähr proportional der Konzentration des absorbierten Wasserstoffes<sup>10, 12</sup>. In jeder Folien-Elektrode unter Strombelastung herrscht ein Gradient der Wasserstoff-Konzentration. Infolge der Gitteraufweitung proportional der Wasserstoff-Konzentration bedeutet dieser Konzentrationsgradient auch gleichzeitig einen Dichte-Gradienten, also einen Gradienten des Festkörper-Druckes. Es hat sich gezeigt, daß eine Folien-Elektrode aus der genannten PdAg-Legierung infolge dieses Druck-Gradienten plastische Veränderungen erfährt. Diese plastischen Veränderungen können, speziell bei öfter wechselnder Strombelastung, auf die Dauer zu Schädigungen, sogar

zur Zerstörung der Elektrode führen<sup>19</sup>. Es entsteht die Notwendigkeit, härtere Pd-Legierungen zu suchen, in denen die erwähnten Gradienten des Festkörper-Druckes durch elastische, d. h. reversible Verformungen aufgefangen werden können. Zur genauen Prüfung dieser Legierungen mußte ein Verfahren zur differentiellen Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten entwickelt werden. In der vorliegenden Arbeit soll über derartige Messungen an der Legierung Pd:Ag = 77:23 berichtet werden. Die Ergebnisse scheinen im Zusammenhang mit der Frage nach dem Bindungszustand des Wasserstoffes von allgemeinerem Interesse zu sein. Entsprechende Ergebnisse von anderen Pd-Legierungen sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

### Problemstellung

Für den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffes in der Legierung Pd:Ag = 75:25 sind folgende Werte berichtet worden:  $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>20</sup> bzw.  $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>21</sup> für verschwindend geringe Wasserstoffkonzentrationen,  $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>22</sup> bzw.  $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>23</sup> für hohe Wasserstoffkonzentrationen ( $c = 0,34$  bis  $0,40 \text{ H/Me}$ ) und schließlich  $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>24</sup> für einen integralen Mittelwert. (Sämtliche Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur.) — Es lag die Vermutung nahe, daß der Diffusionskoeffizient von der Wasserstoffkonzentration abhängig sei. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diesen Zusammenhang näher zu untersuchen.

Für die Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten muß die Forderung nach einem möglichst geringen (im Idealfall differentiell geringen) Konzentrationsgradienten erhoben werden. Die folgenden Überlegungen sprachen gegen Messungen unter stationären Bedingungen:

Es ist möglich, eine PdAg-Diffusionsmembran bekannter Stärke zwischen zwei Wasserstoff-Reservoiren anzuordnen, die unter etwas verschiedenen

<sup>13</sup> S. D. AXELROD u. A. C. MAKRIDES, J. Phys. Chem. **68**, 2154 [1964].

<sup>14</sup> F. KRÜGER u. A. GEHM, Ann. Phys. (5) **16**, 190 [1933].

<sup>15</sup> A. C. MAKRIDES, J. Phys. Chem. **68**, 2160 [1964].

<sup>16</sup> a) F. A. LEWIS u. W. H. SCHURTER, Naturwiss. **47**, 177 [1960]. — b) F. A. LEWIS, Platinum Metals Rev. **5**, 21 [1961].

<sup>17</sup> H. CONNOR, Platinum Metals Rev. **6**, 130 [1962].

<sup>18</sup> J. B. HUNTER, Platinum Metals Rev. **4**, 130 [1960].

<sup>19</sup> A. KÜSSNER, Journées Internationales d'Études des Piles à Combustible, Brüssel 1965, Kongreßbericht II, S. 116.

<sup>20</sup> A. KÜSSNER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **36**, 383 [1963].

<sup>21</sup> M. LOUD, S. D. AXELROD, K. N. D. BRUMMER u. A. C. MAKRIDES, J. Electrochim. Soc. **110**, 179 C [1963].

<sup>22</sup> E. WICKE u. G. BOHMHOLDT, Z. Phys. Chem. Frankfurt **42**, 115 [1964].

<sup>23</sup> E. WICKE u. G. HOLLECK, Z. Phys. Chem. Frankfurt **46**, 123 [1965].

<sup>24</sup> F. LANGE, E. KAHRIG u. D. KIRSTEIN, Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin **7**, 235 [1965].

Drucken stehen. Der Diffusionsstrom ist meßbar und liefert, zusammen mit den bekannten Gleichgewichtswerten<sup>12</sup>, den Diffusionskoeffizienten für die betreffende mittlere Konzentration. Voraussetzung für derartige Messungen ist die „ideale“<sup>20</sup> Aktivierung beider Oberflächen der Diffusionsmembran, damit die Geschwindigkeit der Permeation tatsächlich durch die Festkörperdiffusion bestimmt wird und nicht durch die (normalerweise kinetisch gehemmten) Phasengrenzreaktionen. Diese Methode ist mit Erfolg bei höheren Wasserstoffkonzentrationen ( $c = 0,34$  bis  $0,40$  H/Me) angewandt worden<sup>22</sup>. Analoge Messungen bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen werden jedoch zunehmend schwieriger wegen der jetzt stark abnehmenden Gleichgewichtsdrucke (vgl. Abb. 1). Um z. B. bei  $c = 0,2$  H/Me noch eine derartige Messung vornehmen zu können, müßten die Drucke auf beiden Seiten der Membran in der Nähe von etwa 1 Torr liegen. Die Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran dürfen sich dabei nur um einen differentiell geringen Betrag unterscheiden. Es leuchtet ein, daß eine Permeationsmessung unter diesen Bedingungen schwierig sein dürfte. Bei noch geringeren Gleichgewichtskonzentrationen sinkt der Gleichgewichtsdruck weiter ab entsprechend Abb. 1.

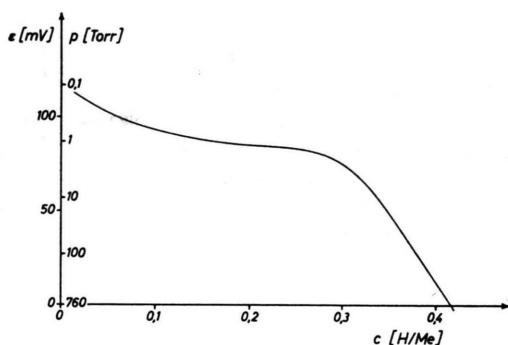


Abb. 1.

Gleichgewichtsdiagramm des Systems PdAg(77:23) – H<sub>2</sub> für 30 °C, berechnet nach den Messungen von E. POESCHEL<sup>12a</sup>.

Der Wasserstoffgleichgewichtsdruck und mit Hilfe der vorliegenden Gleichgewichtswerte (Abb. 1) auch die Konzentration in der Legierung können durch stromlose Potentialmessung an einer elektrochemisch aktivierte PdAg-Elektrode bestimmt werden nach

$$\epsilon = -(R T/F) \ln \sqrt{p_{\text{H}_2}}.$$

<sup>25</sup> M. v. STACKELBERG u. H. BISCHOFF, Z. Elektrochem. **59**, 467 [1955].

Um die Konzentrationspolarisation des Wasserstoffs an der Oberfläche einer anodisch belasteten Folien-Elektrode messen und aus der entsprechenden Verarmung den Diffusionskoeffizienten im Folien-Material berechnen zu können, sind dagegen geeignete Vorkehrungen notwendig, um die übrigen Polarisationsanteile zu eliminieren. Die Eliminierung von Widerstands- und Durchtrittspolarisation gelingt zuverlässig durch oszillographisch verfolgte Abschaltmessungen. Diese beiden Polarisationsanteile brechen bei plötzlicher Abschaltung des Stromflusses nämlich wesentlich schneller zusammen als die zu messende Konzentrationspolarisation (die deswegen auch „reversible Überspannung“ genannt wurde<sup>25</sup>). Eine ernste Schwierigkeit bei derartigen Messungen entsteht aber durch die ebenfalls relativ langsam abklingende Konzentrationspolarisation im Elektrolyten innerhalb der porösen Aktivierungsschicht. (Die Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im Metall und der Elektrolytionen in der Lösung sind von ähnlicher Größenordnung.) Da zuverlässige Potentialmessungen nur an elektrochemisch aktivierte (z. B. platierten) Elektrodenoberflächen möglich sind, die Beschaffenheit der Aktivierungsschichten aber von Zufälligkeiten bei deren Herstellung abhängt, bedeutet diese Konzentrationspolarisation im Elektrolyten eine prinzipiell unvermeidbare, schlecht abzuschätzende und – wegen möglicher Alterungserscheinungen – sogar unreproduzierbare Fehlerquelle. Dies gilt für alle Potentialmessungen an Folien-Elektroden unter Stromfluß.

Wegen der starken Druckabhängigkeit der Wasserstoffgleichgewichtskonzentration in der Legierung (vgl. Abb. 1) sind derartige Überspannungsmessungen an Folien-Elektroden unter normalen Wasserstoffdrucken ebenfalls auf den Bereich hoher Wasserstoffkonzentrationen beschränkt<sup>23</sup>.

Die letztgenannte Schwierigkeit läßt sich vermeiden durch die Anwendung einer PdAg-Bi-Elektrode. Dies ist eine Legierungsfolie zwischen zwei voneinander getrennten Elektrolyträumen. Hier kann eine Seite potentiostatisch mit Wasserstoff beladen, die andere potentiostatisch entladen werden<sup>26</sup>. Der Wasserstoff-Diffusionsstrom wäre hier ohne weiteres meßbar. Die beschriebene, prinzipiell unvermeidbare Unsicherheit hinsichtlich der Potential- und damit der Konzentrationsbestimmung würde jetzt aber an beiden Folien-Oberflächen bestehen.

<sup>26</sup> M. A. V. DEVANATHAN u. Z. STACHURSKI, Proc. Roy. Soc. London **270**, 90 [1962].

In Anbetracht dieser Schwierigkeiten wurde die Möglichkeit von Messungen unter instationären Bedingungen gewählt.

### Die Messungen

Eine durch Platinierungsschichten beidseitig aktivierte PdAg-Folie wurde als Bi-Elektrode zwischen zwei Elektrolyträume angeordnet. Die Folie wurde potentiostatisch zu einem vorgewählten Potential mit Wasserstoff beladen. Ist der Beladungsstrom auf Null abgesunken, so kann das jetzt stromlos zu messende Potential als das Gleichgewichtspotential betrachtet werden, ohne daß irgendwelche Polarisationen berücksichtigt zu werden brauchen. Hierdurch (oder durch die automatische Integration des Beladungsstromes) ist die Wasserstoffkonzentration in der Legierungsfolie eindeutig festgelegt. Wird nun auf einer Seite der Folie (Polarisationsseite) das Potential plötzlich geändert, so macht sich diese Änderung erst mit einer gewissen Verzögerung auf der anderen Seite (Diffusionsseite) bemerkbar. Eine sogen. „Durchbruchzeit“ wird unten definiert werden. Sie ist umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten bei der betreffenden Wasserstoffkonzentration. Es ist der besondere Vorteil der Methode, daß diese Durchbruchzeit unabhängig ist vom Betrag und vom Vorzeichen des Potentialsprunges auf der Polarisationsseite und damit auch weitgehend unabhängig von Qualität und Alterungszustand der Aktivierungsschichten. Bei genügend empfindlicher Potentialmessung auf der Diffusionsseite kann der Potentialsprung auf der Polarisationsseite klein gehalten werden (2–10 mV). Die Forderung nach differentiell geringen Konzentrationsgradienten wird also weitgehend erfüllt. Es wird überdies gezeigt werden, daß bereits ein kleiner Teil der auf der Polarisationsseite vorgenommenen Konzentrationsänderung ausreicht, um die Durchbruchzeit auf der Diffusionsseite festzulegen.

### Die Apparatur

Die PdAg-Folie wurde mit Gummi-Rundschnur-Ringen als Dichtungen zwischen zwei Plexiglas-Zellen eingeklebt, innerhalb derer die Elektrolyträume vorgesehen waren. In der Oberseite befanden sich Schleifbohrungen für Gegen- und Vergleichselektroden und für ein Thermometer (vgl. Abb. 2). Die ganze Meßzelle war zur Thermostatisierung in ein entsprechend größeres Kunststoff-Gefäß mit Woodschem Metall eingegossen

worden, zusammen mit einem elektrischen Heizwiderstand und einem Kontakt-Thermometer. Die Temperatur des ganzen Metall-Blockes konnte mit Hilfe eines Thyatron-Reglers auf  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden. Dank der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Plexiglases betragen die Abweichungen von der Soll-Temperatur innerhalb des Elektrolyten weniger als  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Die freie Oberfläche der Folie betrug  $0,3 \text{ cm}^2$ .

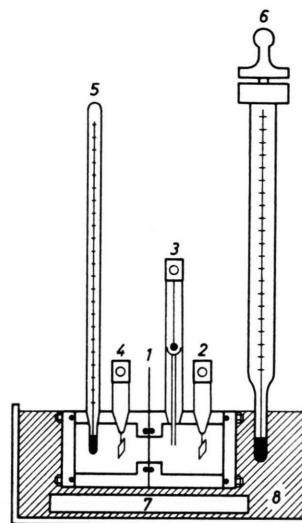


Abb. 2. Meßzelle. 1 Legierungsfolie, 2 Gegenelektrode (Platiniertes Pt), 3 Vergleichselektrode (Hg, HgO), 4 Vergleichselektrode (Platiniertes Pd), 5 Thermometer, 6 Kontaktthermometer, 7 Heizwiderstand, 8 Woodsches Metall.

Als Diffusionsmembran dienten  $100 \mu$  starke PdAg-Folien (Lieferfirma: Degussa). Die analytisch kontrollierte Ag-Konzentration betrug 23,0 Gew.-Proz. Die Folien wurden vor dem Einbau in die Zelle mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension poliert, getempert (1 h auf  $1000^\circ\text{C}$ ) und mit Hilfe eines Präzisions-Mikrometers auf ihre Dicke vermessen.

Als Elektrolyt diente auf der Polarisationsseite 6-n. KOH, auf der Diffusionsseite 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Auf der Polarisationsseite wurde eine HgO-Elektrode als Be-

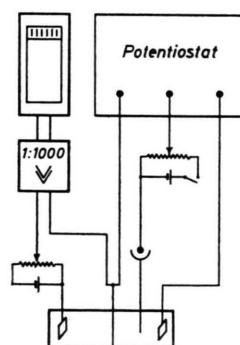


Abb. 3. Schaltschema.

zugselektrode verwendet, auf der Diffusionsseite (wo nicht der Absolutwert, sondern die zeitliche Änderung des Potentials bei möglichst geringem Innenwiderstand der ganzen Meßanordnung interessierte) ein platiniertes Pd-Blech. Die Wasserstoffkonzentration dieses Pd-Bleches stand im Gleichgewicht mit dem im Elektrolyten molekular gelösten Wasserstoff. Die Potentialdifferenz auf der Diffusionsseite wurde mit Hilfe eines Gleichspannungsverstärkers (Knick, Berlin, Typ M) um den Faktor 1000 verstärkt und mit einem schnell laufenden Linienschreiber (Siemens-Multizet-Schreiber, 160 mm/min Papierzuschub) aufgezeichnet. Abb. 3 gibt das Schaltbild der ganzen Anordnung wieder.

$$c(x) = c_0 + \Delta c - \frac{4 \Delta c}{\pi} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{2v+1} \sin \left\{ \frac{(2v+1)\pi x}{h} \right\} \exp \left\{ -\frac{(2v+1)^2 \pi^2}{h^2} D(c_0) t \right\} \quad (1)$$

$h$  = Stärke der Scheibe,  $x$  = Ortskoordinate,  $t$  = Zeit nach dem Konzentrationssprung an den Seiten,  $D(c_0)$  = Diffusionskoeffizient bei der Konzentration  $c_0$ .

Wird die Platte nur von einer Seite be-(ent)-laden, so läßt sich für den zeitlichen Verlauf der Konzentration auf der anderen Seite aus Gl. (1) sehr einfach die folgende Beziehung herleiten:

$$c(h) = c_0 + \Delta c - \frac{4 \Delta c}{\pi} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{(-1)^v}{2v+1} \exp \left\{ -\frac{(2v+1)^2 \pi^2}{4h^2} D(c_0) t \right\}. \quad (2)$$

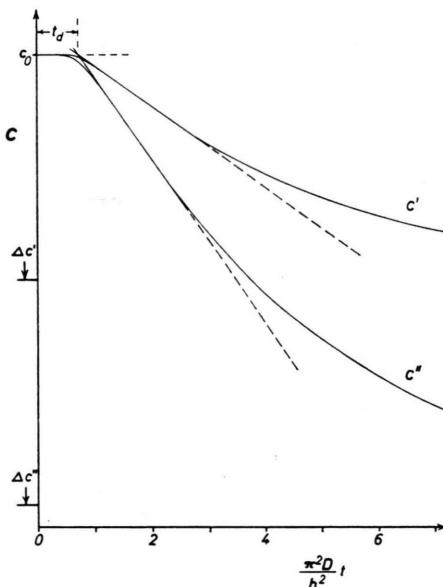


Abb. 4. Konzentrationsverlauf auf der Diffusionsseite der Folie bei zwei verschiedenen Konzentrationssprüngen auf der Polarisationsseite [berechnet nach Gl. (2)].

<sup>27</sup> W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York 1952, S. 36.

\* Für die freundliche Unterstützung bei der Behandlung dieses Problems, insbesondere für die Berechnung der Funk-

### Definition der Durchbruchzeit

Die Durchbruchzeit wurde abweichend von DEVANATHAN und STACHURSKI<sup>26</sup> (vgl. auch<sup>8</sup>) folgendermaßen abgeleitet:

Wird eine unendlich große PdAg-Scheibe von der Wasserstoffkonzentration  $c_0$  durch eine kleine Konzentrationsänderung  $\Delta c$  auf beiden Seiten auf die Konzentration  $c_0 + \Delta c$  gebracht, so werden der Konzentrationsverlauf im Inneren der Scheibe und seine Zeitabhängigkeit gegeben sein durch die Reihe (vgl.<sup>27</sup>):

Diese Zeitabhängigkeit ist in Abb. 4 graphisch dargestellt\*. Die Kurven verlaufen innerhalb eines relativ weiten Bereiches praktisch linear, die Wendepunktstangente ist also graphisch außerordentlich leicht zu bestimmen. Der Schnittpunkt dieser Wendepunktstangenten mit der Abszissenparallelen  $c = c_0$  soll die „Durchbruchzeit“ bezeichnen. Der lineare Teil der in Abb. 4 dargestellten Kurven beginnt bei etwa 5% des Konzentrationssprunges  $\Delta c$ . Dies ist wesentlich im Zusammenhang mit der Forderung nach differentiell geringen Konzentrationsgradienten.

Zu einer elementaren Berechnung dieser Durchbruchzeit wurden nur die beiden ersten Glieder der Reihe (2) berücksichtigt. Eine exakte Rechnung mit Hilfe der elektronischen Rechenmaschine\* hat gezeigt, daß der dadurch entstandene Fehler geringer ist als 0,5%. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich für den Wendepunkt

$$t_w = \frac{3}{2} \frac{h^2}{\pi^2 D(c_0)} \ln 3 \quad (3)$$

tionswerte der Reihe (2) mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine, ist der Autor Herrn Dr. W. FRIE aus dem hiesigen Forschungslaboratorium zu Dank verpflichtet.

und für die gesuchte Durchbruchzeit

$$t_d = 0,755 \frac{h^2}{\pi^2 D(c_0)}. \quad (4)$$

$t_d$  ist also umgekehrt proportional dem Diffusionskoeffizienten bei der betreffenden Konzentration, unabhängig von Betrag und Vorzeichen des  $\Delta c$ , d. h. unabhängig von der Neigung der Wendepunktstangenten (vgl. Abb. 4). Das ist wesentlich für den vorliegenden Fall, bei dem die Konzentrationsänderung auf der Diffusionsseite durch Messung der Potentialänderung verfolgt wird. Der Proportionalitätsfaktor zwischen beiden kann nämlich je nach dem untersuchten Konzentrationsbereich verschieden sein. (Da diese Potentialmessungen nur einen Bereich von 50 bis 150  $\mu V$  überstrichen, kann die Gleichgewichtskurve (Abb. 1) ohne Bedenken durch ihre Tangente ersetzt werden.)

Derartige Durchbruchzeitmessungen sind bei jeder potentiostatisch einstellbaren Wasserstoffkonzentration möglich, bei der vorliegenden Legierung also lückenlos zwischen  $c = 0$  und  $c = 0,4$  H/Me.

### Die Messungen

Die Abb. 5 zeigt die Kopie eines Schreiberstreifens von einer derartigen Durchbruchzeitmessung. Durch eine geeignete Kopplung zwischen dem Potentiostaten- und dem Meßkreis war dafür gesorgt worden, daß im Augenblick des Potentialsprunges auf der Polarisationsseite eine Markierung auf dem Schreiberstreifen entstand. Auf diese Weise läßt sich die Trägheit des Schreibers weitgehend kompensieren.

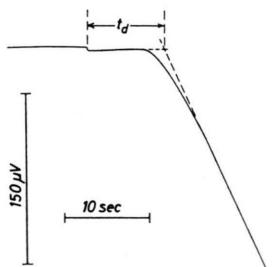


Abb. 5. Kopie eines Schreiberstreifens vom Potentialverlauf auf der Diffusionsseite.

Die graphisch auf dem Schreiberstreifen bestimmten Durchbruchzeiten wurden nach Gl. (4) zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten herangezogen. Die Werte sind korrigiert worden entsprechend der mit steigender Wasserstoffkonzentration geringfügig

anwachsenden Stärke der Folie. In Abb. 6 sind die auf diese Weise bestimmten Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffes in der Legierung Pd:Ag = 77:23 in Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserstoffes aufgetragen. Fehlermöglichkeiten werden wei-

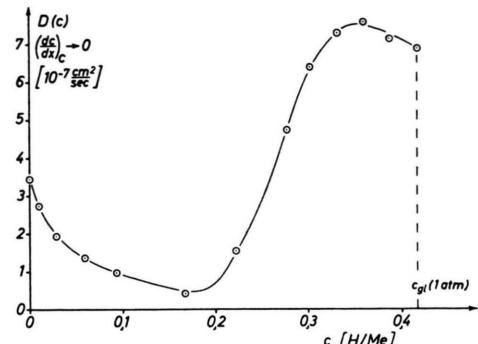


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit des Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten in der Legierung PdAg (77:23). Temperatur: 30 °C.

ter unten diskutiert werden. Es kann festgestellt werden, daß der Diffusionskoeffizient erwartungsgemäß stark von der Wasserstoffkonzentration abhängt. Die je nach dem untersuchten Konzentrationsbereich verschiedenen Ergebnisse bereits vorliegender Arbeiten können bestätigt werden: 3,0 bzw.  $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  für eine verschwindend geringe Wasserstoffkonzentration<sup>20, 21</sup>. Ferner 6,5 bzw.  $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  für höhere Wasserstoffkonzentrationen<sup>22, 23</sup>. (Die hier verwendeten Legierungen enthielten 25 bzw. 24 Gew.-Proz. Ag.) Bei den von WICKE und HOLLECK<sup>23</sup> veröffentlichten Messungen der Konzentrationspolarisation des Wasserstoffes in anodisch belasteten PdAg-Folien-Elektroden findet man ferner eine Bestätigung für den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten in der Nähe des Maximums (vgl. Abb. 6): Beginnend mit kleiner Strombelastung zeigt sich zuerst eine geringfügige Abweichung von der (für einen konstanten Diffusionskoeffizienten erwarteten) linearen Abhängigkeit der Konzentrationspolarisation von der Stromdichte. Die Konzentrationspolarisation ist etwas geringer, der Diffusionskoeffizient wächst also — ausgehend von dem der Gleichgewichtskonzentration entsprechenden Wert — zuerst geringfügig an. Bei höheren Strombelastungen findet man dagegen eine Abweichung zu höheren Konzentrationspolarisationen. Der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes wird also zunehmend geringer als der Ausgangswert. Der zu negativeren Potentialen, also geringeren Polarisationen, tendierende Einfluß

der hier beginnenden Abweichung vom linearen Konzentrations-Potential-Verlauf (Abb. 1) wird also überkompensiert. Daß die hier angegebenen Konzentrationswerte nicht genau mit den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten übereinstimmen, mag daran liegen, daß diese Autoren die Legierung Pd:Ag = 75:25 verwendet haben.

Bei Vorliegen konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten muß das 1. Ficksche Gesetz modifiziert werden wie folgt:

$$\frac{dn}{dt} = - (q/h) \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc .$$

Der integrale Mittelwert für die in Abb. 6 gezeigte Kurve beträgt  $3,35 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Dieser Mittelwert stimmt recht gut überein mit dem aus der Grenzstromdichte von PdAg-Folien-Elektroden erhaltenen Wert ( $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )<sup>20</sup>. (Dieser integrale Mittelwert stimmt zufällig überein mit dem anderweitig bestimmten Diffusionskoeffizienten für verschwindend geringe Wasserstoffkonzentrationen. Hieraus ist seinerzeit der voreilige Schluß gezogen worden, der Diffusionskoeffizient sei praktisch unabhängig von der Wasserstoffkonzentration in der Legierung<sup>20</sup>.)

Galvanostatische Messungen von LANGE, KAHRIG und KIRSTEIN<sup>24</sup> ergaben einen integralen Mittelwert von  $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Daß dieses Ergebnis geringfügig höher ist als das hier vorliegende, dürfte auf folgendes zurückzuführen sein: Bei den galvanostatischen Messungen mit relativ hohen Stromdichten können — auch bei noch nicht gasender Polarisationsseite der Folie — geringe kathodische Konzentrationspolarisationen im Metall entstehen und damit auch geringfügig höhere Wasserstoffkonzentrationen, als es  $c_{gl}$  (Abb. 6) entspricht. Infolge des in diesem Bereich hohen Diffusionskoeffizienten hat das einen relativ starken Einfluß auf den integralen Mittelwert.

### Fehlerabschätzung

In mehreren, voneinander unabhängigen Meßreihen erwiesen sich die Ergebnisse als reproduzierbar innerhalb einer Streubreite von etwa  $\pm 20\%$ . Folgende Ursachen können (z. Tl. systematische) Fehler bewirken:

*1. Die Umladung der Doppelschichtkapazität auf der Diffusionsseite.* Unterhalb eines gewissen Mindestwertes für den Betrag des Potentialsprunges auf der Polarisationsseite (ca. 2 mV) gilt Gl. (4) nicht mehr unabhängig von diesem  $\Delta e$ . Die Durchbruchzeit wird um so länger, je kleiner dieses  $\Delta e$  gewählt worden war. Hier

macht sich offenbar die Zeit für die Umladung der Doppelschicht auf der Diffusionsseite bereits störend bemerkbar. Bei größeren Potentialsprüngen kann sie gegenüber der Durchbruchzeit vernachlässigt werden. (Die Umladung der Doppelschichtkapazität auf der Polarisationsseite dürfte dagegen nicht mehr als 1 msec erfordern.)

In längeren Reihenversuchen ist festgestellt worden, daß die genannten Abweichungen von Gl. (4) bei Verwendung von 0,1-n.  $H_2SO_4$  relativ am geringsten waren, verglichen mit  $HClO_4$  oder Laugen. Es wurde deshalb dieser Elektrolyt auf der Diffusionsseite verwendet trotz eines sehr unangenehmen Nachteiles: In sauren Elektrolyten ist die Phasengrenzreaktion zwischen dem im Elektrolyten molekular gelösten Wasserstoff und dem Wasserstoff absorbierenden Metall katalytisch erleichtert<sup>16</sup>. Die Wartezeiten bis zur Einstellung eines konstanten Nullpunktes bei der empfindlichen Potentialmessung auf der Diffusionsseite können daher sehr lang sein, u. U. mehrere Stunden.

*2. Druckgradienten im Metallgefüge.* Die Abb. 7 zeigt den Potentialverlauf auf der Diffusionsseite der Folie bei einer Messung im mittleren Konzentrationsbereich. Statt des erwarteten Einschwenkens in Richtung auf den Potentialsprung findet man zunächst eine Abweichung in der Gegenrichtung. Dies hat folgenden

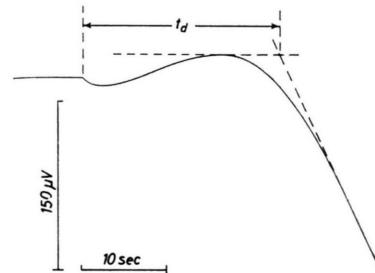


Abb. 7. Kopie eines Schreiberstreifens analog Abb. 5.

Grund: Das Gitter der Legierung weitet sich bei Wasserstoffabsorption geringfügig auf, kontinuierlich und ungefähr proportional der Wasserstoffkonzentration. Mit jedem Konzentrationsgradienten muß daher stets ein Gradient des Festkörperdruckes einhergehen (was, wie gesagt, zu plastischen Veränderungen und sogar zur Zerstörung von Folienelektroden führen kann<sup>19</sup>). Die elastische Verformung eines Metalls verändert geringfügig seine thermodynamischen Eigenschaften und im vorliegenden Fall damit auch die des im Metall enthaltenen Wasserstoffes. Es wird weiter unten gezeigt werden, daß eine geringfügige Potentialänderung gemessen werden kann, wenn eine mit Wasserstoff beladene PdAg-Probe einer Zugspannung ausgesetzt wird. In ganz ähnlicher Weise macht sich bei den beschriebenen Durchbruchzeitmessungen eine auf den Festkörperdruck zurückgehende Potentialänderung als anfängliche Abweichung entgegen dem vorgegebenen Potentialsprung bemerkbar. Im mittleren Konzentrationsbereich muß wegen der relativ geringen Konzentrationsabhän-

gigkeit des Potentials (vgl. Abb. 1) das  $\Delta c$  bei den Durchbruchzeitmessungen relativ groß sein. Hier könnte die Wasserstoffdiffusion evtl. durch den Festkörperdruck beeinflußt werden. Das Ausmaß dieses Einflusses läßt sich nach den vorliegenden Erfahrungen nicht abschätzen.

Die befriedigende Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Diffusionskoeffizienten<sup>20-23</sup> macht es jedoch wahrscheinlich, daß die aufgezählten systematischen Fehlermöglichkeiten nur von untergeordneter Bedeutung sind.

### Zugversuche

Ergänzend zu Punkt 2. des letzten Abschnittes wurden empfindliche Potentialmessungen an platierten PdAg-Streifen unter verschiedenen Zugspannungen vorgenommen. Die Streifen hatten eine Stärke von  $30 \mu$ . Die analytisch festgestellte Ag-Konzentration betrug 24,6 Gew.-Proz. Die Abb. 8 zeigt das erwartete Ergebnis: Das Potential wird positiver, der Wasserstoffgleichgewichtsdruck bei konstanter Konzentration also geringer, wenn die

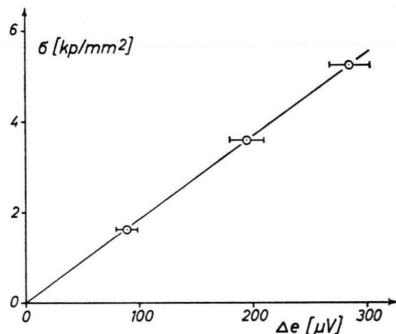


Abb. 8. Potentialsprünge an der Legierung PdAg(77:23) bei verschiedenen Zugbelastungen. Diese Kurve gilt unabhängig von der Wasserstoffkonzentration in der Legierung (Temperatur: 30 °C).

Zugspannung anwächst. Innerhalb der Elastizitätsgrenze sind Zugspannung und Potentialverschiebung einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist von der Wasserstoffkonzentration unabhängig. Innerhalb der in Abb. 8 angedeuteten Streubreite waren die Messungen an mehreren spannungsfrei getemperten Streifen reproduzierbar bei Potentialen zwischen 0 und 150 mV (vgl. Abb. 1).

Diese Zugversuche waren als kurze Ergänzungsversuche gedacht. Die Genauigkeit läßt sich mit größerem experimentellem Aufwand sicher noch steigern. Insbesondere sind die Vorkehrungen zur gleichmäßigen Verteilung der Zugspannung auf den

Probenquerschnitt wahrscheinlich noch nicht ausreichend gewesen. Die in Abb. 8 angegebenen Absolutwerte sind daher evtl. verbessерungsbedürftig. Die hier wesentlich erscheinende Unabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors zwischen Zugspannung und Potentialverschiebung von der Wasserstoffkonzentration dürfte jedoch gesichert sein. Entsprechende Folgerungen werden weiter unten gezogen werden.

Qualitativ ist diese Potentialverschiebung der experimentelle Beweis für die Hypothese, daß die bei allen Metall-Wasserstoff-Systemen beobachtbare Hysterese (der Wasserstoffdruck ist bei der Absorption größer als bei der Desorption) auf Gradienten des Festkörperdruckes und damit einhergehende elastische (nicht plastische<sup>28</sup>) Verformungen zurückgeht<sup>8</sup>. Diese Hysterese ist naturgemäß dort besonders stark, wo eine Hydridphase gebildet wird, weil hier die Dichteunterschiede in der Metallprobe besonders groß sind. Eine derartige Hysterese ist aber auch bei gasvolumetrischen Gleichgewichtsmessungen am System PdAgH beobachtet worden unter Bedingungen, unter denen die Metallprobe mit Sicherheit einphasig ist<sup>12a</sup>. Dieser Befund ist jetzt verständlich. Die Druckhysterese über homogenen PdAgH-Legierungen wird in der Nähe des Wendepunktes der Gleichgewichtskurve (Abb. 1) besonders stark sein, weil hier sowohl die Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs als auch der Elastizitätsmodul der Legierung besonders gering sind.

Ein wesentliches Ergebnis der Zugversuche dürfte die Feststellung sein, daß die Potentialverschiebung bei konstanter Zugspannung unabhängig ist von der Wasserstoffkonzentration im Streifen.

Es ist durch röntgenographische Messungen festgestellt worden, daß sich die Gitterkonstante der Legierung und damit auch die makroskopische Länge einer entsprechenden Probe ungefähr proportional ihrer Konzentration an Wasserstoff vergrößern<sup>10, 12a</sup>, d. h.

$$dL/L = a dc, \text{ wobei } a \neq f(c),$$

$L$  = Länge der Probe,  $c$  = Wasserstoffkonzentration,  $a$  und  $b$  = Proportionalitätsfaktoren.

Weiterhin ist

$$dk/q = b de, \text{ wobei } b \neq f(c),$$

$k$  = Zugkraft,  $q$  = Querschnitt der Probe,  $e$  = Potentialverschiebung (Abb. 8),  $E$  = Elastizitätsmodul,  $F$  = FARADAY-Konstante.

<sup>28</sup> N. A. SCHOLTUS u. W. KEITH HALL, J. Chem. Phys. **39**, 868 [1963].

Daher läßt sich – unabhängig von der Wasserstoffkonzentration in der Legierung – ansetzen:

$$\frac{dk/g}{dL/L} = E;$$

$$E a dc = b de = - b \frac{RT}{2F} d \ln(p_{H_2});$$

$$E = - \frac{b}{a} \frac{RT}{2F} \frac{d}{dc} (\ln(p_{H_2})).$$

Der Elastizitätsmodul der Legierung wird also durch die Absorption von Wasserstoff in charakteristischer Weise verändert. Er ist näherungsweise proportional der 1. Ableitung  $d/dc(\ln(p_{H_2}))$ . Dieses Ergebnis dürfte eine Bestätigung für die Annahme sein, das Absorptionsverhalten des Pd sei durch die (veränderliche) Gitteraufweitungarbeit bestimmt<sup>25</sup>.

### Phasenverhältnisse

Gesetzt den Fall, die eingangs aufgestellte Annahme würde nicht zutreffen, und die hier untersuchte Legierung würde bei 30 °C doch eine  $\beta$ -Hydridphase bilden. Es könnte dann der Einwand erhoben werden, das in Abb. 6 dargestellte Diffusionsverhalten des Wasserstoffs hinge mit dem Auftreten dieser  $\beta$ -Phase zusammen. Es ist eine lange bekannte Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in der  $\beta$ -Phase des Systems PdH erheblich größer ist als in der  $\alpha$ -Phase<sup>8, 22</sup>. Um diesem Einwand zu begegnen, wurden analoge Diffusionsmessungen bei 50 °C und 75 °C vorgenommen, also bei Temperaturen, die mit Sicherheit oberhalb des kritischen Punktes hinsichtlich der Bildung der  $\beta$ -Phase liegen<sup>12</sup>. Die entsprechenden Ergebnisse sind in

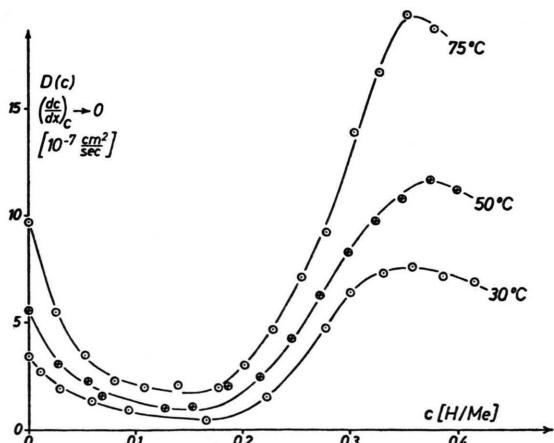


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit des Wasserstoff-Diffusionskoeffizienten bei 30, 50 und 75 °C.

Abb. 9 zusammengestellt. Hier ist bei den höheren Werten der Diffusionskoeffizienten die Übereinstimmung mit den vorliegenden Literaturwerten weniger gut. Die Diffusionskoeffizienten  $> 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  sind zu niedrig. Dies dürfte in erster Linie an der Trägheit des verwendeten Linienschreibers liegen (die Durchbruchzeiten betragen hier zwischen 3 und 7 sec!). Dieser Nachteil läßt sich leicht durch die Verwendung eines Oszillographen beheben. Das soll auch geschehen, wenn derartige exakte Messungen einmal wünschenswert werden sollten. Das vorliegende, quantitativ wahrscheinlich etwas fehlerhafte Ergebnis berechtigt aber zu der folgenden Aussage:

Auch bei Temperaturen, bei denen mit Sicherheit keine  $\beta$ -Phase mehr auftreten kann, ist der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs stark von dessen Konzentration abhängig. Die Minima der Kurven liegen in der Nähe der Konzentrationen, bei der die betreffenden Gleichgewichtskurven ihren Wendepunkt haben.

Nach bereits vorliegenden Diffusionsmessungen mit anderen Methoden sind die Aktivierungsenergien der Festkörperdiffusion im Bereich verschwindend geringer<sup>20</sup> und im Bereich hoher<sup>22</sup> Konzentrationen einander gleich.

Wie eingangs dargelegt, besteht zwischen verschiedenen Autoren – je nach der angewandten Untersuchungsmethode – wenig Übereinstimmung darüber, bei welcher genauen Ag-Konzentration die Legierung bei Zimmertemperatur den kritischen Punkt hinsichtlich der Bildung der  $\beta$ -Phase erreicht hat<sup>10, 12–16</sup>. Aufspaltbare RÖNTGEN-Interferenz-Linien als eindeutiger Beweis für das Vorliegen zweier verschiedener Phasen wurden nur bis hinauf zu 20 Gew.-Proz. Ag gefunden<sup>12–14</sup>. Bei Legierungen mit höheren Ag-Konzentrationen findet man nur ungewöhnlich breite, aber nicht mehr aufspaltbare Reflexe. Dies scheint jetzt verständlich: Dort, wo bei der Temperatursteigerung über den kritischen Punkt hinaus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase ineinander übergehen, wo also das Plateau in der Gleichgewichtskurve zusammenschrumpft und zum Wendepunkt wird (Abb. 1), bei dieser Konzentration des Wasserstoffs liegt in der homogenen Phase immer noch das Minimum des Diffusionskoeffizienten. Ein vorhandener Konzentrationsgradient wird sich hier also nur langsam ausgleichen. Ferner wird gerade hier der Einfluß eines Festkörperdruckes auf die Konzentration (wegen der geringen Neigung der Gleichgewichtskurve, Abb. 1, vgl. Abschnitt: Zugversuche) besonders groß

sein. Der Konzentrationsgradient wird sich selber stabilisieren. Gerade hier wird die Hysterese in der homogenen Phase am stärksten sein. Diese Überlegungen dürften zum Verständnis der erwähnten Meinungsverschiedenheiten über die Phasenverhältnisse in der vorliegenden Legierung beitragen.

### Diskussion

Die Festkörperdiffusion gelöster Atome in einem Metall kann im Idealfall (d. h. bei vernachlässigbar geringer Kraftwechselwirkung bzw. relativ großen Abständen zwischen den Atomen) beschrieben werden durch den Ansatz von WERT und ZENER<sup>29</sup>:

$$D = D_0 e^{-E/(RT)}$$

mit

$$D_0 = n \alpha a^2 \nu e^{\Delta S/R}, \quad (5)$$

$E$  = Aktivierungsenergie,  $n$  = Zahl der nächst benachbarten freien Zwischengitterplätze,  $\alpha$  = von der Art des Gitters abhängiger Zahlenfaktor ( $=1/12$  im kubisch flächenzentrierten Gitter),  $a$  = Gitterkonstante,  $\nu$  = Schwingungsfrequenz eines gelösten Atoms auf einem Zwischengitterplatz,  $\Delta S$  = Entropie des angeregten Zustandes.

Da die Aktivierungsenergie der Wasserstoffdiffusion innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches konstant bleibt, können wir uns hier auf die Diskussion von  $D_0$  beschränken.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zeigt ein relativ kompliziertes Verhalten: Mit steigender Wasserstoffkonzentration wird der Diffusionskoeffizient zunächst geringer, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an. Der Gedanke an zwei verschiedene, sich gegenseitig ablösende Diffusionsmechanismen (etwa über Oktaeder- und Tetraederlücken) ist abzulehnen wegen der konzentrationsunabhängigen Aktivierungsenergie.

Im Palladium sind die absorbierten Wasserstoffatome in den Oktaederlücken des kubisch flächenzentrierten Gitters angeordnet<sup>30a</sup>. Es besteht kein Grund für die Annahme, daß das in der hier untersuchten Legierung anders sein sollte. Das Gitter enthält eine Oktaederlücke pro Metallatom. Überall in der Diffusionsprobe ist die Summe von Wasserstoffatomen und unbesetzten Oktaederlücken pro Metallatom also gleich eins. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine mit einem Wasserstoffatom besetzte

Oktaederlücke einer Leerstelle benachbart ist, beträgt also 12 ( $1 - c$ ). (Jede Oktaederlücke ist mit 12 nächst benachbarten anderen umgeben.) Das generalisierte 1. Ficksche Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = -K q \text{ grad } \mu \quad (6)$$

muß daher modifiziert werden wie folgt:

$$\frac{dn}{dt} = -12 B q c (1 - c) \text{ grad } \mu \quad (7)$$

( $B$  = Beweglichkeit, vgl.<sup>8</sup>,  $q$  = Querschnitt).

Da in herkömmlicher Schreibweise

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -D q \text{ grad } c && \text{ist, folgt} \\ D(c) &= 12 B c (1 - c) \frac{d\mu}{dc}. \end{aligned} \quad (8)$$

Unter idealen Bedingungen, d. h. wenn keine Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Teilchen bzw. keine konzentrationsabhängige Wechselwirkung mit dem Gitter bestünde, wäre

$$\mu = \mu_0 + R T \ln[c/(1 - c)]^{30c} \quad (9)$$

( $\mu_0$  ist das chemische Potential bei  $c = 0,5$  H/Me).

Aus Gl. (8) und (9) folgt

$$D = 12 B R T. \quad (10)$$

Unter den genannten idealen Voraussetzungen wäre der Diffusionskoeffizient also unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Tatsächlich sind diese idealen Voraussetzungen und damit Gl. (9) nicht erfüllt. Dies wurde bereits aus Gleichgewichtsmessungen am PdH-System gefolgert<sup>30b</sup>. Es mußte ein Zusatzterm  $\Delta\mu_H(c)$  zur Ergänzung der Gl. (9) eingeführt werden<sup>30c</sup>. Eine Attraktionswechselwirkung zwischen den absorbierten Wasserstoffatomen bzw. Protonen mußte zur Erklärung des Gleichgewichtsverhaltens postuliert werden. Diese Attraktionswechselwirkung wurde mit einer elektronischen<sup>15</sup> oder einer elastischen<sup>8, 12, 30d</sup> Wechselwirkung physikalisch zu erklären versucht.

Es herrscht die Annahme, der Wasserstoff liege im Pd bzw. in Pd-Legierungen in Form von Protonen und Elektronen vor<sup>31</sup>. Hierfür sprechen theoretische Überlegungen<sup>32</sup>, ferner die Annahme der magnetischen Suszeptibilität einer entsprechenden Metallprobe proportional der Konzentration des absorbierten Wasserstoffes<sup>33</sup>, das Verhalten des Wasserstoffes bei der Messung der kernmagnetischen

<sup>29</sup> C. WERT u. C. ZENER, Phys. Rev. **76**, 1169 [1949].

<sup>30a</sup> J. W. WORSHAM JR., M. K. WILKINSON u. C. G. SHULL, J. Phys. Chem. Solids **3**, 303 [1957].

<sup>30b</sup> J. R. LACHER, Proc. Roy. Soc. London A **161**, 525 [1937].

<sup>30c</sup> C. WAGNER, Z. Phys. Chem. A **193**, 386 [1944].

<sup>30d</sup> H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. Frankfurt **44**, 129 [1965].

<sup>31</sup> N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press 1936, S. 200.

Resonanzabsorption<sup>34</sup> und schließlich am eindrucksvollsten die Wanderung des Wasserstoffes innerhalb eines stromdurchflossenen Pd-Drahtes zum negativen Ende hin<sup>35, 36</sup>.

Speziell für den vorliegenden Fall des PdAgH-Systems wurde kürzlich von BRODOWSKY und POESCHEL<sup>12</sup> eine quantitativ befriedigende Interpretation von Gleichgewichtsmessungen vorgelegt. Die Abweichungen des chemischen Potentials des Wasserstoffes vom Idealverhalten werden hier durch einen Zusatzterm  $\Delta\mu_H$  erfaßt. Zur physikalischen Erklärung dieses Zusatzterms wird – unter der Annahme einer Dissoziation in Protonen und Elektronen – eine Aufspaltung vorgenommen:

$$\Delta\mu_H(c) = \Delta\mu_{H^+}(c) + \Delta\mu_{e^-}(c). \quad (11)$$

Protonen- und Elektronenanteil werden gesondert interpretiert. Der Protonenanteil wird gegeben durch eine elastische Gitteraufweitungsarbeit, die jedes Proton in seiner unmittelbaren Umgebung zu leisten hat. Da diese Aufweitungsarbeit für zwei Protonen auf benachbarten Zwischengitterplätzen geringer sein muß als für zwei voneinander isolierte, resultiert daraus eine Attraktionswechselwirkung. Diese Attraktionswechselwirkung hängt natürlich von den elastischen Eigenschaften des Metalls und von der Gitterkonstanten ab. Sie wird aber innerhalb des hier untersuchten Bereiches als *unabhängig* von der Wasserstoffkonzentration angenommen. Der Elektronenanteil ist dadurch charakterisiert, daß nach Auffüllung der Elektronenlücken im 4d-Band weitere Elektronen nur im 5s-Band untergebracht werden können. Infolge der geringen Zustandsdichte steigt hier die FERMI-Energie, also das  $\Delta\mu_{e^-}$ , mit steigender Wasserstoffkonzentration stark an.

Wie in Abb. 6 und 9 gezeigt, ist das Diffusionsverhalten des Wasserstoffes stark von der Wasser-

stoffkonzentration abhängig, im Gegensatz zu den Erwartungen für ideales Lösungsverhalten [Gl. (10)]. Auch hier muß ein Zusatzterm eingeführt werden:

$$\begin{aligned} D(c) &= 12 B \left[ R T + c(1-c) \frac{d}{dc} (\Delta\mu_H(c)) \right] \\ &= 12 B R T \cdot c(1-c) \frac{d}{dc} \ln \sqrt{p_{H_2}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Es ist bemerkenswert, daß dieses  $\Delta\mu_H(c)$  recht gut mit dem gesamten Zusatzterm übereinstimmt, der bei den gasvolumetrischen Gleichgewichtsmessungen gefunden wurde, wenn  $(c_{\text{Pd}} - c_H)$  anstelle von  $(1 - c)$  eingeführt wird.

Von T. R. P. GIBB JR. sind Argumente *gegen* die Annahme einer Dissoziation des absorbierten Wasserstoffes in Protonen und Elektronen zusammengestellt worden<sup>37</sup>. Hiernach sind sämtliche oben erwähnten Erscheinungen, auch die elektrische Überführung, sehr wohl zu verstehen unter der Annahme einer weitgehend negativen Polarisation des Wasserstoffes im Metall. (Protonen sollen hiernach nur während eines kurzebigen angeregten Zustandes existieren.) Den hier zusammengestellten Argumenten kann angesichts der vorliegenden experimentellen Ergebnisse ein weiteres hinzugefügt werden: Der Elastizitätsmodul der Legierung und damit die elastische Gitteraufweitungsarbeit bei der Einlagerung eines Wasserstoffatoms sind von der Wasserstoffkonzentration *abhängig*. – Die Werte für die Standard-Entropien des gelösten Wasserstoffes in PdAg-Legierungen zeigen, daß nicht alle Zwischengitterplätze gleichberechtigt besetzt sein können<sup>12</sup>. Beides spricht für die Annahme einer mehr oder weniger gut definierten Hydridstruktur, auch oberhalb des kritischen Punktes. Wahrscheinlich trifft eine ähnliche Aussage auch auf die Wasserstoffabsorption durch reines Palladium zu.

<sup>32</sup> I. ISENBURG, Phys. Rev. **79**, 736 [1950].

<sup>33</sup> D. P. SMITH, Hydrogen in Metals, University of Chicago Press 1958, S. 214.

<sup>34</sup> R. E. NORBERG, Phys. Rev. **86**, 745 [1952].

<sup>35</sup> A. COEHN u. W. SPECHT, Z. Phys. **62**, 1 [1930].

<sup>36</sup> C. WAGNER u. G. HELLER, Z. Phys. Chem. B **46**, 242 [1940].

<sup>37</sup> T. R. P. GIBB JR., Primary Solid Hydrides in: Progress in Inorganic Chemistry (ed. A. CORRON), Vol. III, S. 315 ff., S. 348, Interscience Publishers, New York–London 1962.