

Die Atomwärme von Wasserstoff- und Siliciumhaltigem Magnesium im Temperaturgebiet von 20° bis 300 °K

W. MANNCHEN und G. WOLF *

Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

(Z. Naturforsch. 21 a, 1216—1220 [1966] ; eingegangen am 9. März 1966)

Es wurden die Molwärmen von 4 Magnesiumproben gemessen, die verschiedene Mengen an Wasserstoff und Silicium enthalten. Bei den drei Proben mit niedrigem Si-Gehalt treten im Temperaturbereich von 150°—300 °K Exzeßmaxima auf, die verschwinden, wenn der Si-Gehalt vergrößert wird. Es wird daraus auf Valenzbindungen zwischen Wasserstoff und Silicium in festem Magnesium geschlossen. Die Ursache für das Auftreten der Exzeßmaxima bei den Proben mit niedrigem Si-Gehalt wird im Beweglichwerden von H-Atomen oder Protonen gesehen. Die genauere Verfolgung dieses Ansatzes führt zu der Annahme, daß die Protonen im Gitter teils auf Zwischen-gitterplätzen, teils auf thermischen Leerstellen sitzen.

Die nachfolgend beschriebenen Messungen wurden mit Hilfe eines isotherm arbeitenden Kalorimeters durchgeführt, das mit doppelt gepufferter und künstlich elektronisch gesteuerter Wärmezufuhr durch die Zuleitungsdrähte versehen war. Der Wärmekontakt zwischen Probe und Heiz- bzw. Thermometerwicklungen war so gut, daß evtl. kleine Überhitzungen in jedem Fall nach 5 sec abgeklungen waren. Es wurden daher absolut lineare, und in Vor- und Nachperiode parallele Gänge erhalten, die sich mit großer Genauigkeit auf die Heizzeitmitte extrapolieren ließen. Für die Temperaturgebiete von 20° bis 100 °K und von 100° bis 300 °K kamen verschiedene Kalorimetergefäße zur Verwendung. Große Sorgfalt wurde auf das Abpumpen verwendet, da es sich gezeigt hatte, daß das Bleidrahtthermometer insbesondere an frisch präparierten Proben auf Grund von Desorptionen etwa 10 bis 20 Std. während Gänge zeigte. Die Korrekturen für Lack und Seidenpapier, die zur Isolierung der Drahtwicklungen auf der Probe dienten, waren mit Hilfe besonderer Eichmessungen an Reinstsilber² ermittelt worden. Die Proben hatten die Abmessungen 20 mm Durchmesser und 60 mm Länge.

Tab. 1 gibt den Wasserstoff- und Siliciumgehalt der verwendeten Proben wieder. Die Wasserstoffgehalte wurden mit Hilfe eines Heißextraktionsverfahrens im Hochvakuum bestimmt. Zur Vermeidung von Adsorptionen an bereits absublimiertem Magnesium wurde dabei jede Probe dreimal im Hochvakuum umsublimiert, wobei die Entgasungstempe-

	Wasserstoff-Gehalt		Silicium-Gehalt		Verhältnis g-Atome H g-Atome Si
	ml/100 g Metall	g-Atome in 100 g Metall	Masse %	g-Atome in 100 g Metall	
1	25,70	$2,295 \cdot 10^{-3}$	0,005	$1,78 \cdot 10^{-4}$	12,891
2	15,70	$1,402 \cdot 10^{-3}$	0,005	$1,78 \cdot 10^{-4}$	7,875
3	0,76	$6,786 \cdot 10^{-5}$	0,005	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,381
4	15,10	$1,348 \cdot 10^{-3}$	0,100	$3,56 \cdot 10^{-3}$	0,379

Tab. 1. Zusammensetzung der untersuchten Proben.

turen 500 °C, 500 °C und 750 °C betrugen. Auf diese Weise wurde die Gesamtmenge des Wasserstoffs erfaßt. Die angegebenen ml H₂ beziehen sich auf Normalbedingungen. Die Herstellung der Proben geschah im Sandgußverfahren. Sämtliche Proben lagen im Gußzustande vor mit Ausnahme von Nr. 3. Der geringe Wasserstoffgehalt der letzteren wurde durch 24-stündiges Tempern bei 500 °C im Hochvakuum erreicht. Das niedrige Atomverhältnis H/Si ist bei Probe 3 eine Folge des geringen Wasserstoffgehaltes, bei Probe 4 des erhöhten Si-Wertes. Durch besondere Parallelversuche wurde sichergestellt, daß keine Abnahme des Wasserstoffgehaltes während der Verweilzeit der Probe im Hochvakuum bei Temperaturen ≤ 20 °C eintritt. Dies geschah durch Vergleich des H₂-Gehaltes von Teilstücken ein und derselben Probe, die bis zu 30 Stunden im Hochvakuum gelagert waren mit solchen, die ohne diese Behandlung untersucht wurden.

Die an diesen Proben ermittelten Atomwärmen C_p (cal/Grad) von 20° bis 300 °K sind in Form

* Auszug auf der gleichnamigen Dissertation von Dr. GERT WOLF, Freiberg/Sa., 1965. Die Arbeit stellt eine mit größerer Genauigkeit durchgeführte Wiederholung von ¹ dar.

¹ W. MANNCHEN u. K. BORNKESSEL, Z. Metallk. 51, 482 [1960].

² P. F. MEADS, W. R. FORSYTHE u. W. F. GIAUQUE, J. Am. Chem. Soc. 63, 1902 [1941].



der ausgeglichenen Werte in Tab. 2 wiedergegeben. Der Ausgleich geschah unter Verwendung von mindestens zwei Meßreihen (1. Messung und Reproduktionsmessung an der gleichen Probe).

T °K	Probe 1	C_p -Werte Probe 2	Probe 3	Probe 4
20	0,100	0,110	0,100	0,075
30	0,370	0,380	0,370	0,365
40	0,815	0,820	0,785	0,800
50	1,450	1,445	1,415	1,370
60	2,065	2,035	2,010	1,995
70	2,590	2,575	2,535	2,560
80	3,035	3,045	2,995	3,060
90	3,445	3,485	3,410	3,525
100	3,810	3,865	3,790	3,905
110	4,110	4,190	4,105	4,190
120	4,350	4,455	4,370	4,395
130	4,545	4,670	4,585	4,570
140	4,705	4,825	4,755	4,735
150	4,830	4,945	4,890	4,875
160	4,940	5,045	5,005	5,000
170	5,085	5,130	5,105	5,115
180	5,265	5,220	5,190	5,220
190	5,470	5,350	5,270	5,315
200	5,625	5,500	5,365	5,400
210	5,635	5,605	5,505	5,475
220	5,610	5,680	5,595	5,535
230	5,600	5,650	5,640	5,595
240	5,605	5,600	5,650	5,645
250	5,630	5,610	5,680	5,685
260	5,665	5,655	5,725	5,730
270	5,720	5,700	5,775	5,765
280	5,770	5,745	5,825	5,795
290	5,835	5,780	5,870	5,830
300	5,905	5,820	5,910	5,855

Tab. 2. Ausgeglichenen Werte der vier Meßreihen.

Abgesehen von geringfügigen Abweichungen fallen die Meßpunkte der vier Proben von 20° bis 80 °K etwa zusammen. Oberhalb 80 °K bis etwa 150 °K beginnt bereits eine gewisse Differenzierung, die zwar anscheinend systematisch, aber noch so geringfügig ist, daß von ihrer Behandlung abgesehen werden soll. Im großen und ganzen besteht auch Übereinstimmung mit den von CRAIG und Mitarbeitern³ an Reinformmagnesium gemessenen Werten. Der verschiedenartige Verlauf der vier Einzelkurven oberhalb von 150 °K ist in Abb. 1 dargestellt. Bei den Proben 1 bis 3 treten oberhalb von 160 °K Abweichungen von dem gestrichelt durchgezeichneten Kurvenverlauf in Form flacher Maxima auf.

Die Differenzen ΔC_p^E zwischen den gemessenen und den gestrichelt durchgezeichneten Normalwerten im Temperaturgebiet der Maxima sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 2 dargestellt. Aus

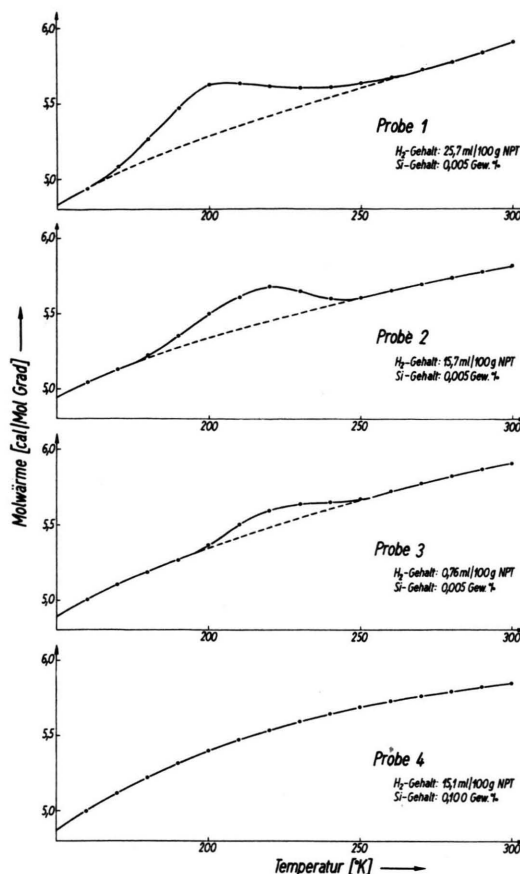


Abb. 1. C_p - T -Kurven der vier Proben oberhalb von 150 °K.

dieser geht mit besonderer Eindeutigkeit hervor, daß mit fallendem Wasserstoffgehalt der Beginn der Abweichungen zu höheren Temperaturen verschoben und der Flächeninhalt der Exzeßflächen in Abb. 1 kleiner wird. Wir führen daher die Ursache für das Auftreten dieser Exzeßwerte ΔC_p^E der Atomwärme des Magnesiums auf den gelösten Wasserstoff zurück.

Der Siliciumgehalt der Proben 1 bis 3 beträgt 0,005 Masse %, derjenige der Probe 4 ist mit 0,1 Masse % etwa zwanzigmal größer. Im letzteren Falle tritt kein ausgeprägtes Maximum im Verlauf der C_p - T -Kurve auf. Da die Proben 3 und 4 das gleiche niedrige Atomzahlverhältnis H/Si haben, ist es offenbar nicht gleichgültig, ob dieses durch einen geringen Wasserstoff- oder erhöhten Siliciumgehalt zustande kommt. Das Fehlen des Maximums bei Probe 4 erklären wir mit schon früher vermuteten^{1, 4}

³ S. CRAIG et al., J. Am. Chem. Soc. **76**, 238 [1954].

⁴ K. BORNKESSEL u. J. PILOT, Z. Naturforsch. **16 a**, 432 [1961].

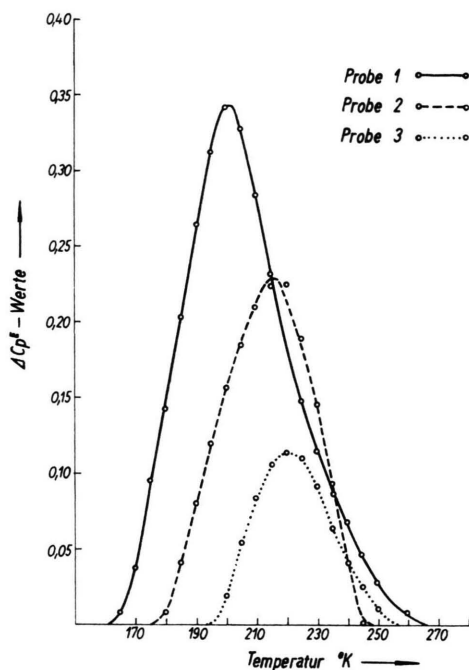


Abb. 2. ΔC_p^E -Werte innerhalb der Maxima der Proben 1 bis 3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

stärkeren Wechselwirkungskräften (Valenzbindungen) zwischen Wasserstoff und Silicium im festen Magnesium.

Maxima, wie sie bei den Proben 1 bis 3 auftreten, wurden bereits im Kurvenverlauf der Molwärmen von nichtstöchiometrischen Metallhydriden beobachtet: KELLEY (Tantalhydrid⁵), NACE und ASTON (Palladiumhydrid⁶), BIEGANSKI und STALINSKI (Titanhydrid⁷). Die von den Autoren bzw. anderer Seite⁸ gegebenen Erklärungen (Phasenumwandlung bei Tantalhydrid, Rotation des PdH_4 -Anteils in der für Palladiumhydrid angenommenen Struktur $\text{Pd}_7 \cdot \text{PdH}_4$) sind nicht überzeugend.

Protonenresonanzmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur an nichtstöchiometrischen Metallhydriden wurden 1961 von SPALTHOFF mitgeteilt⁹. Eine mit steigender Temperatur abnehmende Linienbreite der Hydridlinien muß dabei auf die zunehmende Beweglichkeit des Wasserstoffs im Gitter zurückgeführt werden. Ist T' die Temperatur, bei der die Protonen anfangen beweglich zu werden und T'' diejenige, bei der sie in einen flüssigkeitsähnlichen, beweglichen Zustand übergegangen sind, so kann man aus den Ergebnissen von SPALTHOFF für Tantalhydrid und Palladiumhydrid die Werte entnehmen

Tantalhydrid
 $\text{TaH}_{0,66}$: $T' = 100^\circ \text{K}$; $T'' = 250^\circ \text{K}$;

Palladiumhydrid
 $\text{PdH}_{0,63}$: $T' = 80^\circ \text{K}$; $T'' = 170^\circ \text{K}$.

Bei Tantalhydrid stimmen die Temperaturen T' und T'' befriedigend mit Anfangs- und Endtemperatur (etwa 120° bis 300°K) des Maximums in der Molwärmekurve überein, bei Palladiumhydrid ist die Übereinstimmung etwas schlechter (35° bis 100°K in der Molwärmekurve), doch ist die Verschiebung zu tieferen Temperaturen gegenüber Tantalhydrid in beiden Fällen etwa gleichartig. Es wird daher angenommen, daß auch die Maxima in den Molwärmekurven auf das Beweglichwerden von Wasserstoffatomen oder Protonen zurückzuführen sind. Die durch den Flächeninhalt der Exzeßflächen in den Molwärmekurven gegebene Zusatzenthalpie h^E entspricht damit der Aktivierungs- und Translationsenergie von Protonen. Diese Feststellung übertragen wir auf unsere Messungen an Magnesium und nehmen an, daß auch die in Abb. 1 wiedergegebenen Maxima ihre Ursache im Beweglichwerden von H-Atomen oder Protonen haben. Mit kleiner werdendem Wasserstoffgehalt verschieben sich die Anfangstemperaturen der Anomalien zu höheren Temperaturen. Die Ursache dafür ist darin zu sehen, daß das Einsetzen der Beweglichkeit sehr langsam beginnt und die Abweichungen von der Molwärmekurve sich erst bemerkbar machen, wenn bereits eine bestimmte Anzahl Protonen beweglich geworden sind.

Wir vernachlässigen den Energiebetrag der Translationsenergie und setzen die durch den Gesamtflächeninhalt der Exzeßflächen gegebene Zusatzenthalpie h^E gleich der Ablösearbeit (Aktivierungsenergie) für die in der Probe vorhandene Anzahl N von Protonen. Ist T_a die Temperatur des Anfanges und T_e diejenige des Endes der Abweichungen, so ergeben sich die in Tab. 3 zusammengestellten Zahlenwerte.

Das schrittweise Ausplanimetrieren der Maximumsflächen von T_a beginnend bis zu einer beliebigen Temperatur T ergibt dann den Teilbetrag h_T^E

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

⁶ M. NACE u. G. ASTON, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3619 [1957].

⁷ Z. BIEGANSKI u. B. STALINSKI, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **10**, 247 [1962].

⁸ T. R. WAITE, W. E. WALLACE u. S. CRAIG, J. Chem. Phys. **24**, 634 [1956].

⁹ W. SPALTHOFF, Z. Phys. Chem. Frankfurt **29**, 258 [1961].

Probe	$T_a(^{\circ}\text{K})$	$T_e(^{\circ}\text{K})$	$h^E(\text{cal})$
1	160	260	14,60
2	170	250	9,30
3	190	255	3,40

Tab. 3. Zusatzenthalpien für die Magnesiumproben 1 bis 3.

für die Ablösearbeit der Anzahl Protonen N_T , die bis zur Temperatur T beweglich geworden und die Differenz

$$h^E - h_T^E = N - N_T$$

die Anzahl von Protonen, die bei der Temperatur T noch im Gitter gebunden sind. Wir nehmen bei der beliebigen, innerhalb des Maximums gelegenen Temperatur T einen Gleichgewichtszustand zwischen beweglichen und gebundenen Protonen an und schreiben

$$\frac{N_T}{N - N_T} = \frac{h_T^E}{h^E - h_T^E} = K.$$

In den Tabellen 4 bis 6 sind diese K -Werte für die Proben 1 bis 3 zusammengestellt.

Die in den Tabellen 4 bis 6 gegebene Temperaturabhängigkeit der Konstante K ist im $\log K - 1/T$ -Diagramm linear, sofern von den jeweils zwei letzten Punkten abgesehen wird, die der Kleinheit der auszuplanimetrierenden Flächen wegen stärker streuen. Eine Ausgleichsrechnung liefert, entspre-

Temperaturbereich ($^{\circ}\text{K}$)	h_T^E (cal)	$h^E - h_T^E$ (cal)	K
160–170	0,17	14,43	0,0118
160–180	1,11	13,49	0,0823
160–190	3,16	11,44	0,2762
160–200	6,03	8,57	0,7036
160–210	8,93	5,67	1,575
160–220	11,31	3,29	3,348
160–230	13,01	1,59	8,182
160–240	14,03	0,57	24,614
160–250	14,47	0,13	111,308

Tab. 4. K -Werte der Probe 1.

Temperaturbereich ($^{\circ}\text{K}$)	h_T^E (cal)	$h^E - h_T^E$ (cal)	K
170–180	0,02	9,28	0,00216
170–190	0,57	8,73	0,0653
170–200	1,86	7,44	0,2500
170–210	3,76	5,54	0,6787
170–220	5,93	3,37	1,760
170–230	8,04	1,26	6,381
170–240	9,02	0,28	32,214

Tab. 5. K -Werte der Probe 2.

Temperaturbereich ($^{\circ}\text{K}$)	h_T^E (cal)	$h^E - h_T^E$ (cal)	K
190–200	0,07	3,33	0,0210
190–210	0,60	2,80	0,2143
190–220	1,56	1,84	0,8478
190–225	2,11	1,29	1,636
190–230	2,48	1,02	2,431
190–240	3,07	0,33	9,303
190–250	3,35	0,05	67,00

Tab. 6. K -Werte der Probe 3.

chend der allgemeinen Form ($x = \text{Nr. der Probe}$)

$$\log K_x = - \frac{\Delta H_x}{4,56 T} + \text{const},$$

für die drei Proben die Gleichungen

$$\log K_1 = - \frac{7096}{4,56 T} + 7,63,$$

$$\log K_2 = - \frac{9784}{4,56 T} + 10,06,$$

$$\log K_3 = - \frac{11\,670}{4,56 T} + 11,55$$

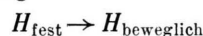
und für ΔH_x die genauen Werte

$$\Delta H_1 = (7096 \pm 306) \text{ cal } (\pm 4,3\%),$$

$$\Delta H_2 = (9784 \pm 925) \text{ cal } (\pm 9,4\%),$$

$$\Delta H_3 = (11670 \pm 704) \text{ cal } (\pm 6,0\%).$$

Da sich bei den drei Proben der Reaktions- oder, wenn man es so bezeichnet, der Schmelz- bzw. Verdampfungsvorgang



im gleichen hexagonalen Gitter abspielt, hatten wir etwa übereinstimmende Werte für die Enthalpien, d. h. gleiche Steigung der Geraden erwartet und nicht einen ausgesprochenen Gang, wie ihn die obigen Zahlenwerte zeigen.

Eine befriedigendere Übereinstimmung wird erzielt, wenn beim schrittweisen Ausplanimetrieren der Maximumsflächen von Probe 1 und Probe 2 nicht die Gesamtflächen berücksichtigt werden, sondern jeweils nur die Differenzflächen zwischen diesen Kurven und derjenigen von Probe 3. Unter Hinweis darauf, daß auch in diesem Fall die Abhängigkeit $\log K - 1/T$ eine lineare ist, werden auf dem gleichen Rechenwege wie oben die Enthalpiewerte erhalten:

$$\Delta H_1 = 8082 \text{ cal} \pm 10\%,$$

$$\Delta H_2 = 8916 \text{ cal} \pm 10\%,$$

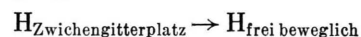
$$\Delta H_3 = 11670 \text{ cal} \pm 6\%.$$

Zur Erklärung der Tatsache, daß auf dem zweiten Rechenwege eine befriedigendere Übereinstimmung der Enthalpiewerte für die Proben 1 und 2 erhalten wird, nehmen wir an, daß der nicht an Silicium gebundene Wasserstoff im Magnesiumgitter auf zwei Arten vorliegt, die verschiedene Ablösearbeiten zum Beweglichwerden erfordern: auf Zwischengitterplätzen und auf thermischen Leerstellen. Letzteres ist möglich, weil der Wasserstoff bereits in den Schmelzen vorhanden war und dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur genügend thermische Leerstellen angenommen werden können. Für Magnesium mit seinem hohen Sublimationsdruck muß diese Leerstellenbildung besonders ausgeprägt sein, da nach ¹⁰ eine Parallelität zwischen Leerstellenkonzentration und Dampfdruck angenommen werden kann. Probe 3 wurde zwecks Entgasung 24 Std. bei 500 °C im Hochvakuum getempert. Es ist anzunehmen, daß da-

bei zunächst der lockerer gebundene, d. h. auf Zwischengitterplätzen sitzende Wasserstoff herausdiffundiert, so daß vermutlich der größte Teil des Wasserstoffgehaltes dieser Probe sich auf thermischen Leerstellen befindet. Unter der Voraussetzung, daß die Leerstellenkonzentration bei allen drei untersuchten Proben im Temperaturgebiet dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur die gleiche ist, würde der mittlere Enthalpiewert

$$\Delta H = 8499 \text{ cal/g-Atom H}$$

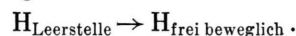
dem Vorgang



entsprechen und der Enthalpiewert

$$\Delta H = 11\,670 \text{ cal/g-Atom H}$$

dem Vorgang



¹⁰ B. F. ORMONT, Dokl. Akad. Nauk SSSR **153**, 1115 [1963].