

Mischungsverhalten von Palladiumlegierungen des Zwischengittertyps und des Substitutionsgittertyps

H. BRODOWSKY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **22 a**, 130—137 [1967]; eingegangen am 20. Oktober 1966)

A close analogy is shown to exist between the excess potential of an interstitial solute, such as hydrogen in palladium, and the difference of the excess potentials of the components of a substitutional alloy, such as silver/palladium. The deviations from ideal behaviour of both systems can be interpreted in terms of a filling up of the 4d- and 5s-electron bands and in terms of an elastic lattice distortion. In the case of palladium alloys, a separation into the two parts is possible, because the FERMI energy rises only negligibly as the valence electrons of silver or hydrogen enter the 4d-band with its high density of states. At low silver or hydrogen concentration, the excess potentials can thus be entirely attributed to the elastic interactions.

According to measurements of the palladium activities by SCHMAHL, a misfit energy of 950 cal/mole is estimated for an alloy of 50% silver at 700 °C. In addition, an energy of attraction of —660 cal per mole pairs and a pair surplus of 4% above the random number of pairs is obtained. The density of states in the 5s-band is calculated to be 0.9 electrons per eV, in good agreement with the value from hydrogen absorption measurements.

Die thermodynamischen Mischungseigenschaften von Lösungen des Wasserstoffs in Palladium und Palladium-Legierungen konnten durch die Annahme gedeutet werden, daß die Abweichungen vom Verhalten einer idealen Lösung teils auf ein Ansteigen der FERMI-Energie beim Eintritt des Wasserstoffelektrons in das 4d- und 5s-Band des Palladiums, teils auf eine mit der Gitterdilatation verbundene elastische Attraktionswechselwirkung zurückgeführt werden können^{1–3}. Die gleichen Effekte sollten auch bei Legierungen des Palladiums mit metallischen Partnern auftreten, die nicht wie der Wasserstoff Oktaederlücken besetzen, sondern mit dem Palladium Substitutionsmischkristalle bilden. Wie wir aus Messungen der paramagnetischen Suszeptibilität⁴, der Elektronenwärmē⁵ oder der Wasserstoff-Absorptionskapazität^{6–8, 2} von Palladium-Legierungen mit Silber, Gold, Zinn, Blei u. a. wissen, treten die Valenzelektronen dieser Metalle in die Elektronenbänder des Palladiums über. Der Unterschied in den Atomvolumina sollte ähnlich wie beim Palladiumhydrid eine elastische Gitterverzerrung bewirken.

Speziell das Silber sollte sich im Palladium in seinen thermodynamischen Eigenschaften analog verhalten wie der Wasserstoff. Es gibt ein Elektron an das Palladium ab und erzeugt praktisch die gleiche Gitteraufweitung wie der Wasserstoff⁹. Das Gold verhält sich ähnlich.

Indessen sind die chemischen Potentiale des Hydrids und der Silber- oder Gold-Legierung nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Fügt man ein Wasserstoffatom zu einem Mol Palladium hinzu und betrachtet die Änderung der freien Enthalpie des Systems, so werden die drei dafür relevanten Einflußgrößen, die Zahl der besetzten Oktaederlücken, der Dilatationszentren und der Elektronen jeweils um eins erhöht, und zwar bei festgehaltener Zahl der Gitteratome. Um die Nebenbedingung der konstanten Anzahl von Gitteratomen auch bei Substitutionsmischkristallen einzuhalten, muß diejenige Änderung der freien Enthalpie des Systems betrachtet werden, die beim Hinzufügen eines Silberatoms und gleichzeitigen Entfernen eines Palladiumatoms entsteht.

¹ H. BRODOWSKY, Z. Physik. Chem. Frankfurt **44**, 129 [1965].

² H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Physik. Chem. Frankfurt **44**, 143 [1965].

³ H. BRODOWSKY u. E. WICKE, Engelhard Ind. Tech. Bull. **7**, 41 [1966].

⁴ B. SVENSSON, Ann. Physik (5) **14**, 700 [1932]. — E. VOGT u. H. KRÜGER, Ann. Physik (5) **18**, 755 [1933]. — J. WUCHER, Ann. Chim. Phys. (12) **7**, 317 [1952]. — F. E. HOARE, J. C. MATTHEWS u. J. C. WALLING, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 502 [1953].

⁵ F. E. HOARE u. B. YATES, Proc. Roy. Soc. London A **240**, 42 [1957].

⁶ A. SIEVERTS, E. JURISCH u. A. METZ, Z. Anorg. Chem. **92**, 329 [1915]. — A. SIEVERTS u. K. BRÜNING, Z. Physik. Chem. (A) **168**, 411 [1934]. — A. SIEVERTS u. H. HAGEN, Z. Physik. Chem. (A) **174**, 247 [1935].

⁷ C. WAGNER, Z. Physik. Chem. **193**, 386, 407 [1944].

⁸ H. BRODOWSKY u. H. HUSEMANN, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 626 [1966].

⁹ G. ROSENHAL, Ann. Physik **24**, 297 [1935].



Analogie zwischen den Exzeßpotentialen der Systeme Pd/H und Pd/Ag

Beim System Palladium/Wasserstoff werden die thermodynamischen Größen zweckmäßigerweise in Abhängigkeit vom Atomzahlverhältnis $n_{\text{H}}[\text{H}/\text{Me}]$ angegeben. Das Atomzahlverhältnis stimmt überein mit der Elektronenkonzentration, der Konzentration der Dilatationszentren und der Molzahl der besetzten Oktaederlücken pro Mol Metall. Es bestimmt daher in direkter Weise den elektronischen und den elastischen Einfluß des gelösten Wasserstoffs auf die thermodynamischen Exzeßfunktionen und zusammen mit der Anzahl der unbesetzten Oktaederlücken ($1 - n_{\text{H}}$) den Einfluß auf die ideale Mischungsentropie¹. Bei einer binären Legierung wie Palladium/Silber ist der Molenbruch x_{Ag} die kennzeichnende Variable, von der die elektronischen und elastischen Exzeßgrößen sowie die Zahl der Konfigurationsmöglichkeiten pro Mol Legierung in analoger Weise abhängen.

Weiter ist zu beachten, daß die partiellen Größen beim System Palladium/Silber im allgemeinen auf die reinen Komponenten als Referenzzustand bezogen werden und daß daher für dieses System die relativen Größen benutzt werden können. Beim Palladiumhydrid wird hingegen die unendlich verdünnte Lösung als Bezugszustand gewählt. Es soll weiter unten gezeigt werden, wie auch für diesen Fall die „relativen“ partiellen Größen für eine Gegenüberstellung zu gewinnen sind.

Für das chemische Potential μ_{H} des gelösten Wasserstoffs erhalten wir

$$\mu_{\text{H}} = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_{\text{H}}} = \mu_{\text{H}}^0 + R T \ln \frac{n_{\text{H}}}{1-n_{\text{H}}} + \Delta \mu_{\text{H}}. \quad (1)$$

Dabei ist ΔG die freie Enthalpie des Hydrids, bezogen auf ein Mol Palladium; μ_{H}^0 ist das Standardpotential bei unendlicher Verdünnung. Das Exzeßpotential bezeichnen wir in Anlehnung an WAGNER mit $\Delta \mu_{\text{H}}$ ⁷.

Bei der Ableitung der relativen molaren freien Mischungsenthalpie ΔG^{M} einer Palladium/Silber-Legierung nach dem Molenbruch des Silbers x_{Ag} erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^{\text{M}}}{\partial x_{\text{Ag}}} &= \Delta \overline{G}_{\text{Ag}} - \Delta \overline{G}_{\text{Pd}} \\ &= R T \ln \frac{x_{\text{Ag}}}{1-x_{\text{Ag}}} + \Delta \overline{G}_{\text{Ag}}^{\text{E}} - \Delta \overline{G}_{\text{Pd}}^{\text{E}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei sind $\Delta \overline{G}_{\text{Ag}}$ und $\Delta \overline{G}_{\text{Pd}}$ die partiellen relativen freien Mischungsenthalpien und $\Delta \overline{G}_{\text{Ag}}^{\text{E}}$ sowie $\Delta \overline{G}_{\text{Pd}}^{\text{E}}$

die zugehörigen Exzeßwerte. Dem Austausch eines Palladiumatoms gegen ein Silberatom entspricht die Differenz der chemischen Potentiale.

Die beiden Ausdrücke Gl. (1) und (2) sind einander bis auf eine additive Konstante analog. Der Unterschied beruht darauf, daß in Gl. (1) nicht die relative molare freie Enthalpie differenziert wurde, daß μ_{H}^0 also noch den vollen Oszillatorteil enthält, der in Gl. (2) durch die Bezugnahme auf die reinen Komponenten im wesentlichen eliminiert wurde.

Um auch im Fall der Zwischengitterlegierungen eine „relative“ partielle freie Exzeßenthalpie zu erhalten, ist das Exzeßpotential $\Delta \mu_{\text{H}}$ derart um einen konstanten Betrag A zu verschieben, daß die Kurve

$$\Delta \overline{G}_{\text{H}}^{\text{E}} = \Delta \mu_{\text{H}}(n_{\text{H}}) + A$$

gleich große positive und negative Flächenabschnitte bildet. Wegen der Festsetzung, daß die relative molare freie Exzeßenthalpie für die reinen Komponenten verschwindet, ist diese Nebenbedingung für die Differenz der partiellen freien Exzeßenthalpien $\Delta \overline{G}_{\text{Ag}}^{\text{E}} - \Delta \overline{G}_{\text{Pd}}^{\text{E}}$ definitionsgemäß erfüllt.

Vergleich der Exzeßpotentiale der Systeme Pd/H und Pd/Ag

Für das Legierungssystem Palladium/Silber liegen Messungen der Exzeßpotentiale von SCHMAHL vor^{10a}, der die Aktivität des Palladiums bei Temperaturen um 700 °C durch eine chemische Methode bestimmt hat (Sauerstoff-Partialdruckmessung von Palladiumoxid in Gegenwart der Legierung)^{10b}.

In Abb. 1 ist die Differenz der relativen partiellen freien Exzeßenthalpien von Silber und Palladium nach den Ergebnissen von SCHMAHL dargestellt.

Weitere Untersuchungen der Mischungseigenschaften dieses Systems liegen von PRATT vor¹¹, der die EMK einer Reihe von Legierungen gegenüber reinem Silber in Salzsämlzen bestimmt hat, sowie von MYLES¹², der den Silberdampfdruck der Legierungen im Temperaturbereich von 850 – 1040 °C direkt mit einer Effusionsmethode gemessen hat. Die Differenz der Exzeßpotentiale nach Messungen von MYLES ist in Abb. 1 ebenfalls aufgetragen.

^{10a} N. G. SCHMAHL, Z. Anorg. Chem. **266**, 1 [1951].

^{10b} Die hier verwendeten Daten des Systems Pd/Ag entstammen z. T. einem neueren, detaillierten Diagramm der Palladiumaktivität im Bereich $x_{\text{Pd}} > 0,2$, für dessen Mitteilung ich Herrn Professor SCHMAHL auch an dieser Stelle herzlich danken möchte.

¹¹ J. N. PRATT, Trans. Faraday Soc. **56**, 975 [1960].

¹² K. M. MYLES, Acta Met. **13**, 109 [1965].

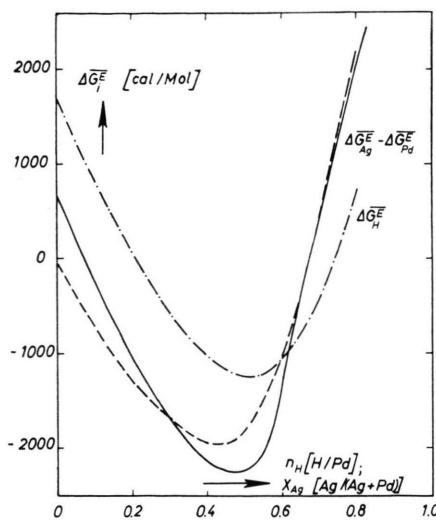


Abb. 1. Differenz der Exzeßpotentiale von Silber und Palladium nach SCHMAHL^{10a} (700 °C) —— und nach MYLES¹² (940 °C) ——. Exzeßpotential des Wasserstoffs in Palladium (0°; 300 °C) -·-·-

Die Ergebnisse von PRATT weichen von den in Abb. 1 aufgenommenen insoweit ab, als die von ihm angegebenen relativen freien Exzeßenthalpien durchweg positiv sind. Außerdem errechnet PRATT aus der Temperaturabhängigkeit seiner EMK-Werte positive Mischungsenthalpien, im Gegensatz zu kalorimetrischen Bestimmungen von HULTGREN und Mitarbeitern¹³.

Indessen gibt PRATT zusätzlich einen Verlauf der relativen freien Exzeßenthalpie an, der aus kalorimetrischen Messungen von HOARE und YATES⁵ sowie aus Messungen der Wasserstoffabsorption von VERT und TVERDOVSKII¹⁴ berechnet wurde. Diese berechneten Kurven sind ähnlich wie die entsprechenden nach SCHMAHL in Abb. 4 nur bei kleinen Konzentrationen positiv, bei größeren ($x_{\text{Ag}} > 0,2$) aber negativ. — Der Vergleich der Differenz der Exzeßpotentiale des Systems Palladium/Silber $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{E}} - \Delta G_{\text{Pd}}^{\text{E}}$ mit dem Exzeßpotential des in Palladium gelösten Wasserstoffs $\Delta G_{\text{H}}^{\text{E}}$ in Abb. 1 zeigt, daß die erwartete Analogie tatsächlich vorliegt. Infolgedessen soll auch bei der Legierung eine ähnliche Deutung des Kurven-Verlaufs vorgenommen

werden wie schon beim Hydrid. Demnach überwiegt im Bereich kleiner Konzentrationen, solange das 4d-Band noch nicht aufgefüllt ist, die elastische Attraktionsweddelswirkung und erzeugt einen negativen Gradienten. Nach Durchlaufen eines Minimums bei $x_{\text{Ag}} \approx 0,5$ wird diese Attraktion durch das im Bereich des 5s-Bandes rasch erfolgende Anwachsen des FERMI-Niveaus überkompensiert, wodurch insgesamt ein Anstieg resultiert.

In quantitativer Hinsicht weisen die drei in Abb. 1 aufgeführten Kurven allerdings noch Unterschiede auf. Dies mag z. T. auf physikalischen Ursachen beruhen z. B. auf dem großen Unterschied der Temperaturbereiche, in denen die zugehörigen Aktivitäten gemessen worden sind (Pd/Ag: um 700 bzw. 950 °C; Pd/H: $n_{\text{H}} < 0,6$ um 300 °C¹⁵, $n_{\text{H}} > 0,6$ um 0 °C¹⁶).

Ein zusätzlicher wichtiger Grund liegt aber auch in der Unsicherheit des Auswertungsverfahrens im Bereich hoher Konzentrationen derjenigen Komponente, deren Aktivität gemessen wurde. So ist die Berechnung der Exzeßpotentiale des Palladiums aus denen des Silbers nach der GIBBS-DUHEMSCHEN Beziehung im Bereich $x_{\text{Ag}} > 0,8$ mit einer verhältnismäßig großen Fehlerbreite behaftet. Die Messungen der Exzeßpotentiale des Palladiums liegen nur bis etwa $x_{\text{Ag}} = 0,8$ vor, die des Wasserstoffs bis etwa $n_{\text{H}} = 0,8$, so daß der weitere Verlauf durch lineare Extrapolation ergänzt werden mußte. Durch die für die relativen Exzeßpotentiale geltende Nebenbedingung

$$\int_0^1 (\Delta G_2^{\text{E}} - \Delta G_1^{\text{E}}) dx_2 = 0$$

ergibt sich infolgedessen eine Unsicherheit in bezug auf einen konstanten Betrag, um den die einzelne Kurve insgesamt nach oben oder nach unten zu verschieben wäre.

Als besonders gesichert darf demnach nur der Verlauf der drei Kurven im Konzentrationsbereich n_{H} bzw. x_{Ag} unterhalb von 0,8 gelten, und zwar bezüglich der Neigung, nicht so sehr bezüglich der Höhenlage.

¹³ J. P. CHAN, P. D. ANDERSON, R. L. ORR u. R. HULTGREN, Techn. Rep. Minerals Research Laboratory, Univ. of Calif. 1959.

¹⁴ Z. L. VERT u. I. P. TVERDOVSKII, Russ. Z. Phys. Chem. **28**, 317 [1954].

¹⁵ L. J. GILLESPIE u. L. S. GALSTAUN, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2565 [1936].

¹⁶ E. WICKE u. G. H. NERNST, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 224 [1964].

Aufteilung der Exzeßfunktionen in elastische und elektronische Anteile

Eine Aufteilung der experimentell bestimmten thermodynamischen Größen ist nur auf Grund bestimmter Annahmen und Modellvorstellungen möglich. Im Fall des Exzeßpotentials des in Palladium gelösten Wasserstoffs ist eine solche Aufteilung unter folgenden Annahmen vorgenommen worden^{1, 2}:

1. Das Exzeßpotential wird hauptsächlich durch die Erhöhung der FERMI-Energie beim Übertritt der Elektronen und durch eine Paarbildungstendenz mit der Attraktionsenergie w (elastische Wechselwirkung) bestimmt. Weitere noch denkbare Einflüsse, wie eine Konzentrationsabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen (Abweichungen von der NEUMANN-KOPPSchen Regel) oder das Verschwinden des Paramagnetismus des Palladiums, spielen demgegenüber eine untergeordnete Rolle.

2. Die FERMI-Energie steigt bei kleinen Elektronen-Konzentrationen so geringfügig an, daß der Anstieg des Elektronenpotentials in diesem Bereich vernachlässigt und die Anfangsneigung des Exzeßpotentials ganz dem elastischen Anteil zugeordnet werden darf.

3. Die Anfangsneigung des elastischen Beitrags zum Exzeßpotential darf nach einer der statistischen Näherungsmethoden, z.B. nach der quasi-chemischen Methode, extrapoliert werden, und zwar über den ganzen Konzentrationsbereich mit einer konstanten Paarwechselwirkungsenergie w .

Sofern quantitative Kenntnisse über die obengenannten Vernachlässigungen vorhanden sind, ist es durchaus möglich, diese Effekte bei der Aufteilung der Exzeßfunktionen mit einzubeziehen. So wäre z.B. eine Berücksichtigung der endlichen Anfangsneigung des Elektronenpotentials leicht möglich, wie es etwa aus einer Bestimmung der Zustandsdichte im 4d-Band der Palladium/Silber-Legierungen durch Messungen der Subzeptibilität⁴ oder der Wasserstoffabsorption² gewonnen werden kann. Von SIMONS und FLANAGAN^{17a} sind hierfür Zustandsdichten aus Messungen der Elektronenwärme⁶ verwendet worden. Indessen sind die so ermittelten Zustandsdichten deutlich kleiner als diejenigen aus Suszeptibilität oder Wasserstoff-Absorptionsmessungen, so daß hier vorläufig auf eine Einbeziehung verzichtet werden soll.

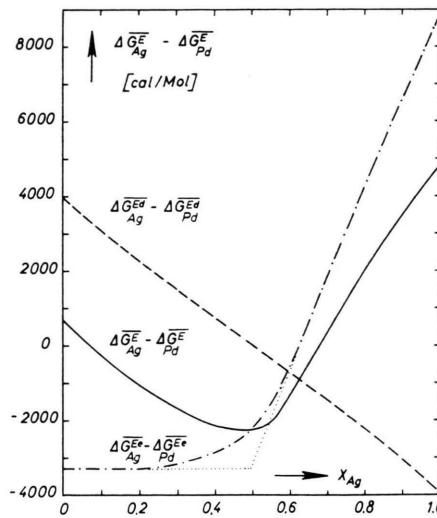


Abb. 2. Differenz der Exzeßpotentiale $\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{E}} - \Delta\bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{E}}$ —; elastischer Anteil ---; elektronischer Anteil ······.

In Abb. 2 wurde die nach Ergebnissen von SCHMAHL berechnete Funktion $\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{E}} - \Delta\bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{E}}$ auf diese Weise in einen elastischen und einen elektronischen Anteil aufgespalten. Aus der Anfangsneigung^{17b}

$$\frac{d}{dx_{\text{Ag}}} (\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{Ed}} - \Delta\bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{Ed}}) = z R T \{1 - \exp(-w/R T)\} \quad (3)$$

wurde zunächst eine Attraktionsenergie $w = -660$ cal/Mol Paare ermittelt¹. Dabei ist $z = 12$ die Koordinationszahl im kubisch-flächenzentrierten Gitter. Der weitere Verlauf des elastischen Anteils wurde dann gemäß

$$\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{Ed}} - \Delta\bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{Ed}} = E_L + z R T \ln \frac{2 - 2x_{\text{Ag}}}{1 - 2x_{\text{Ag}} + \beta}; \quad (4)$$

$$\beta = \sqrt{1 - 4x_{\text{Ag}}(1-x_{\text{Ag}})(1 - \exp(-w/R T))}$$

extrapoliert^{1, 18a} (Abb. 2). $E_L = -zw/2$ ist die Lochbildungsenergie oder Dilatationsenergie eines isolierten Silberatoms. Für Wasserstoff in Palladium war eine ähnliche Attraktionsenergie ermittelt worden (-680 cal/Mol Paare bei Raumtemperatur, -620 cal/Mol Paare bei 300 °C).

Die Differenz der Elektronenpotentiale $\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}^{\text{Fe}} - \Delta\bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{Fe}}$ in Abb. 2 wurde als Differenz der empirischen Kurve der Exzeßpotentiale und der nach Gl. (4) berechneten Kurve ihres elastischen Anteils gebildet.

^{17a} J. W. SIMONS u. T. B. FLANAGAN, J. Phys. Chem. **69**, 3773 [1965]; Can. J. Chem. **43**, 1665 [1965].

^{17b} Die auf der Dilatation beruhenden elastischen Anteile erhalten den Index d, die elektronischen Anteile den Index e.

Die Anfangsneigung des Elektronenpotentials verschwindet gemäß der Festsetzung unter Punkt 2^{18b}. Der Steilanstieg im Bereich großer Silberkonzentrationen, dessen Reziprokerwert die nach dieser Methode ermittelte Zustandsdichte im 5s-Band darstellt, hat mit einer Neigung von 24,4 kcal/Mol ebenfalls die gleiche Größenordnung wie der durch Wasserstoffabsorption an Palladium und Palladium-Legierungen ermittelte (18 kcal/Mol bei reinem Palladium, 22 kcal/Mol bei einer Legierung mit 50% Silber). Das entspricht einer Zustandsdichte von 0,9 Elektronen/eV.

In Abb. 2 sind der waagerechte und der etwa linear ansteigende Teil der Differenz der Elektronenpotentiale durch punktierte Linien bis zu einem Schnittpunkt bei $x_{\text{Ag}} = 0,49$ verlängert. Dies ist etwa die Konzentration, bei der das 4d-Band (und das überlappende Stück des 5s-Bandes) aufgefüllt sind.

Der allmähliche Übergang zwischen den beiden Bereichen wurde bereits in einer früheren Arbeit durch die thermische Anregung der Elektronen in der Nähe der FERMI-Kante gedeutet¹. In der Tat mündet das gekrümmte Kurvenstück erst bei einer höheren Energie oberhalb des waagerechten Teils in der linear ansteigenden ein, als es bei den Elektronenpotentialen des Wasserstoffs in Palladium und Palladium-Legierungen beobachtet wurde (mittlere Temperatur 550 bzw. 400 °K). Die Energiedifferenz beträgt jeweils etwa 1,4 R T cal/Mol.

Aufteilung der Exzeßpotentiale in die einzelnen Komponenten

Um den elastischen Anteil der Differenz der Exzeßpotentiale $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{Exd}} - \Delta G_{\text{Pd}}^{\text{Exd}}$ auf die Potentiale der einzelnen Komponenten umrechnen zu können, wurde Gl. (4) durch eine Potenzreihe dargestellt, bei der die Koeffizienten so festgelegt wurden, daß der Achsenabschnitt E_L und die Neigung bei Halbbesetzung

$$E_{1/2} = 24 R T [\exp(w/2 R T) - 1] \quad (5)$$

mit der ursprünglichen Funktion übereinstimmen:

$$\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{Exd}} - \Delta G_{\text{Pd}}^{\text{Exd}} = -2 E_L (x_{\text{Ag}} - 0,5) + (E_{1/2} + 2 E_L) [(x_{\text{Ag}} - 0,5) - 4(x_{\text{Ag}} - 0,5)^3]. \quad (6)$$

^{18a} T. L. HILL, Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, London 1960.

^{18b} Die hier berechneten Größen ändern sich verhältnismäßig wenig, wenn man diese Festsetzung fallen läßt. Beim Einsetzen einer Anfangsneigung von 1000 cal/Mol, wie sie sich aus Suszeptibilitätsmessungen ergibt⁴, würde die Attrak-

Unter Berücksichtigung der GIBBS-DUHEMSchen Beziehung erhält man daraus das elastische Exzeßpotential des Palladiums

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{Exd}} &= (E_{1/2} + 3 E_L) x_{\text{Ag}}^2 \\ &\quad + (E_{1/2} + 2 E_L) (-4 x_{\text{Ag}}^3 + 3 x_{\text{Ag}}^4). \end{aligned} \quad (7)$$

Das elastische Exzeßpotential des Silbers ist durch Ersetzen von x_{Ag} durch x_{Pd} zu erhalten.

Entwickelt man Gl. (5) nach Potenzen von $w/R T$ und bricht nach dem quadratischen Glied ab, so erhält man aus Gl. (7) unter Berücksichtigung von $E_L = -6 w$ den Ausdruck

$$\Delta \bar{G}_{\text{Pd}}^{\text{Exd}} = -6 w x_{\text{Ag}}^2 + \frac{3 w^2}{R T} (x_{\text{Ag}}^2 - 4 x_{\text{Ag}}^3 + 3 x_{\text{Ag}}^4),$$

den schon MÜNSTER und SAGEL in analoger Form nach einer Rechnung angegeben haben¹⁹, bei der sie die FUCHSSche Theorie der Clusterbildung in binären Legierungen²⁰ auf kubisch-flächenzentrierte Gitter angewandt haben.

In Abb. 3 sind die partiellen relativen freien Exzeßenthalpien des Palladiums und Silbers aufgetragen worden, außerdem deren nach Gl. (7) mit $w = -660$ cal/Mol Paare und $T = 973$ °K berechnete elastischen Anteile sowie die durch Differenzbildung gewonnenen elektronischen Anteile.

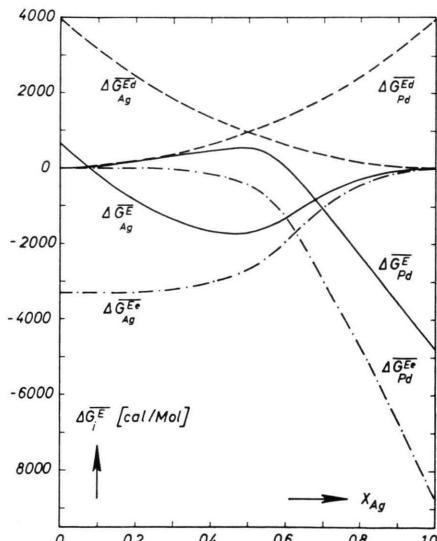


Abb. 3. Exzeßpotentiale des Palladiums und des Silbers
—; elastischer Anteil ——; elektronischer Anteil -·-·-

tionsenergie um 10%, der Steilanstieg des Elektronenterms um 4% erhöht.

¹⁹ A. MÜNSTER u. K. SAGEL, Z. Physik. Chem. Frankfurt 7, 267; 296 [1956].

²⁰ K. FUCHS, Proc. Roy. Soc. London A 179, 340 [1942].

Eine nach einem Vorschlag von WAGNER oft gewählte Darstellung der partiellen Exzeßfunktion ist die sogenannte α -Funktion²¹:

$$\alpha_{\text{Pd}} = \Delta \overline{G}_{\text{Pd}}^{\text{Ed}} / R T x_{\text{Ag}}^2. \quad (8)$$

Läßt sich das chemische Exzeßpotential eines Mischungspartners annähernd durch eine Parabel darstellen (wie z.B. $\Delta \overline{G}_{\text{Ag}}^{\text{Ed}}$ in Abb. 3), so ist die entsprechende α -Funktion nahezu konstant ($\alpha_{\text{Pd}}^{\text{d}}$ in Abb. 4). Bei einer großen Zahl von Beispielen lässt sich diese α -Funktion analytisch in Form einer Potenzreihe mit wenigen Parametern, als Konstante, als Gerade oder als Parabel, darstellen. Der elektronische Anteil der α -Funktion $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{e}}$ des Palladiums in Abb. 4 ist in diesem Sinne nicht „einfach“, weil er

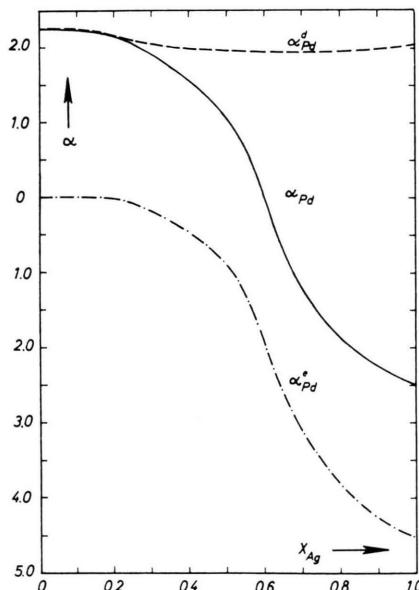


Abb. 4. α -Funktion des Palladiums α_{Pd} mit elastischem Anteil $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{d}}$ und elektronischem Anteil $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{e}}$.

sich nicht als Parabel darstellen lässt, ebensowenig wie die Funktion α_{Pd} selbst.

Derartige Schwierigkeiten sind zu erwarten, wenn starke „chemische“ (hier „elektronische“) Einflüsse im Spiele sind, die bei einer bestimmten Konzentration abrupt ihren Charakter ändern (hier Anstieg des Elektronenpotentials bei Auffüllung des 4d-Bandes). Eine Darstellung der α -Funktion mit wenigen Parametern setzt die zwar im allgemeinen gut erfüllte Erwartung voraus, daß ein solcher abrupter Übergang nicht eintritt, eine Erwartung, die bei Systemen wie dem Palladium/Silber nicht zutrifft.

Abschätzung der Fehlpassungsenergie

Die elastischen Anteile der relativen molaren freien Exzeßenthalpie, die man auch Verzerrungs- oder Fehlpassungsenergie (misfit energy) nennen kann²², erhält man durch numerische Integration von Gl. (4) bzw. direkt nach Gl. (6)

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{Ed}} &= \int_0^{x_{\text{Ag}}} (\Delta \overline{G}_{\text{Ag}}^{\text{Ed}} - \Delta \overline{G}_{\text{Pd}}^{\text{Ed}}) dx_{\text{Ag}} \\ &= E_L x_{\text{Ag}} (1 - x_{\text{Ag}}) - (E_{1/2} + 2 E_L) x_{\text{Ag}}^2 (1 - x_{\text{Ag}})^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Diese Funktion ist in Abb. 5 aufgetragen und mit Q.-C. bezeichnet, daneben die durch numerische Integration der empirischen Potentialdifferenzen erhaltene relative molare freie Exzeßenthalpie sowie der wiederum durch Differenzbildung errechnete Elektronenanteil. Der Wert von rund 950 cal/Mol, der sich nach diesem Auswertungsverfahren bei $x_{\text{Ag}} = 0,5$ für die Fehlpassungsenergie ergibt, liegt in der Größenordnung, die man auch nach anderen Methoden für Legierungen mit unterschiedlichem Atomvolumen der Partner abgeschätzt hat^{22, 23}.

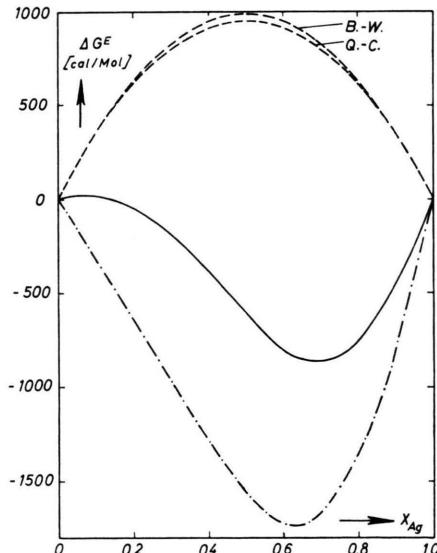


Abb. 5. Relative molare freie Exzeßenthalpie des Systems Palladium/Silber —; elastischer Anteil (Fehlpassungsenergie) - - -; elektronischer Anteil - · - · -.

²¹ C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, London 1952.

²² B. PREDEL, Acta Met. **14**, 209 [1966].

²³ L. L. SEIGLE, M. COHEN u. B. L. AVERBACH, J. Metals **4**, 1320 [1952].

Die Unsymmetrie des elektronischen Anteils ΔG^{Ee} mit einem Minimum von -1740 cal/Mol bei $x_{\text{Ag}} = 0,625$ folgt unmittelbar aus der Ungleichheit der Zustandsdichten in 4d- und 5s-Band, deren Reziprokewerte näherungsweise als Steigung des Elektronenanteils $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{Ee}} - \Delta G_{\text{Pd}}^{\text{Ee}}$ in Abb. 2 erscheinen. Das Minimum von ΔG^{Ee} liegt nicht bei der Konzentration $x_{\text{Ag}} = 0,49$, bei der das 4d-Band aufgefüllt ist, sondern an der Nullstelle der Differenz der Elektronenpotentiale $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{Ee}} - \Delta G_{\text{Pd}}^{\text{Ee}}$.

Diese Asymmetrie des Elektronenanteils ist entsprechend auch bei der freien Exzeßenthalpie selbst zu beobachten. Die häufig ausgeprägten Abweichungen von der Symmetrie bei den Mischungswärmen²⁴ oder bei eventuell auftretenden Mischungslücken²⁵ der Legierungen von Nickel, Palladium und Platin mit Kupfer, Silber und Gold dürften die gleiche Ursache haben.

Das erste Glied von Gl. (9)

$$E_L x_2 (1 - x_2) = -6 w x_2 (1 - x_2),$$

stellt die Fehlpassungsenergie in der Nährung von BRAGG und WILLIAMS dar (B.-W. in Abb. 5). Sie ergibt sich unter der Annahme, daß die Atome statistisch unregelmäßig verteilt sind, bzw. als Grenzfall der quasi-chemischen Näherung für kleine Werte $-w/R T$.

Das zweite Glied von Gl. (9)

$$\begin{aligned} -(E_{1/2} + 2 E_L) x_{\text{Ag}}^2 (1 - x_{\text{Ag}})^2 \\ \approx -3 \frac{w^2}{R T} x_{\text{Ag}}^2 (1 - x_{\text{Ag}})^2 \end{aligned}$$

stellt in erster Näherung die Abweichung von dieser statistisch-regellosen Verteilung dar und gibt nach Division durch w die Molzahl der Paare zwischen Silberatomen an, die sich auf Grund der Attraktion über die rein zufällig erreichte Zahl $6 x_{\text{Ag}}^2$ hinaus bilden. Mit $-w/R T = 0,34$ macht dieser Paarbildungsüberschuß der Silberatome bei mittleren Konzentrationen etwa 4% der zufällig bedingten Paare aus, bei kleinen Silberkonzentrationen 16%.

Für sehr kleine Konzentrationen errechnet sich mit $-w/R T = 0,34$ sogar ein relativer Überschuß von 19%, wenn man sich für die Berechnung der Abweichung von der BRAGG-WILLIAMS-Beziehung

nicht auf die Potenzreihen-Entwicklung Gl. (6) stützt, sondern auf das Integral des ursprünglichen Ausdruckes Gl. (4) bzw. auf dessen Anfangsneigung Gl. (3).

Der Paarbildungsüberschuß beim System Palladium/Silber ist bisher verschiedentlich^{11, 24} als verschwindend gering angenommen worden. Der mit diesen Näherungen für eine Temperatur von 700°C abgeschätzte Wert von 4% bei Halbbesetzung bzw. von 19% bei fast reinen Metallen möge als ein Diskussionsbeitrag zu dieser Frage angesehen werden. Bei analogen Systemen mit genügend verschiedener Elektronenzahl der Komponenten sollte ein derartiger Paarüberschuß durch RÖNTGEN-Streuungsmessungen nachzuweisen sein.

Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Paarüberschusses läßt sich ein Beitrag zur Exzeßentropie sowie ein konzentrationsabhängiger Beitrag zur spezifischen Wärme berechnen, der sich auch bei unveränderten Schwingungsfrequenzen als eine Abweichung von der NEUMANN-KOPPSchen Regel auswirkt, sofern nur die Beweglichkeit der Teilchen groß genug ist, um das jeweilige Temperaturgleichgewicht einzustellen oder wenigstens meßbar darauf zuzustreben.

Wie die Gegenüberstellung von einerseits 16% Paarüberschuß nach Gl. (9), andererseits 19% Paarüberschuß bei kleinen Silberkonzentrationen nach Integration von Gl. (4) zeigt, wäre es nützlich, für die zuletzt betrachteten Effekte höherer Ordnung, insbesondere im Bereich großer Werte $-w/R T$, eine möglichst detaillierte Darstellung der Teilchenwechselwirkung zu verwenden oder wenigstens die diesbezüglichen Voraussagen der verschiedenen Näherungsansätze miteinander zu vergleichen. Über derartige Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Vergleich mit weiteren binären Legierungssystemen

Die hier am Beispiel des Systems Pd/Ag geschilderten Verhältnisse scheinen in ähnlicher oder abgewandelter Form auch bei den dieser Legierung nahestehenden Systemen zuzutreffen.

²⁴ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, New York, London 1963.

²⁵ M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., New York, Toronto, London 1958.

Die Aktivitätssmessungen von SCHMAHL am System Palladium/Gold haben einen im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmenden Verlauf^{10.}*

Ein Minimum im Kurvenverlauf der Differenz der Exzeßpotentiale existiert ebenfalls beim System Platin/Kupfer^{26, 24.}

Beim System Platin/Gold kann man aus den sehr genau vermessenen Grenzen der Mischbarkeit²⁷ auf die Exzeßfunktionen schließen. Infolge der ausgeprägten Asymmetrie der Mischungslücke werden für die beiden Mischungspartner sehr unterschiedliche relative partielle Enthalpien bzw. relative partielle freie Enthalpien berechnet^{21, 28.} Demnach existiert auch bei diesem System ein Minimum der Funktion $\Delta\overline{G}_{\text{Au}}^{\text{E}}(x_{\text{Au}}) - \Delta\overline{G}_{\text{Pt}}^{\text{E}}(x_{\text{Au}})$, das auf ein Überwiegen der Attraktionswechselwirkung bei kleinen Goldkonzentrationen und des elektronischen Anteils bei großen Goldkonzentrationen hinweist. Nach neueren Untersuchungen existiert bei den Legierungen des Platin mit Silber eine ähnlich asymmetrische Mischungslücke^{29, 30.}

Bei den Legierungen des Nickels mit Kupfer^{31, 24} und mit Gold^{32, 23, 24} wird bei den Differenzen der Exzeßpotentiale kein Minimum im Kurvenverlauf beobachtet, sondern nur ein Knick. Einerseits wird bei diesen Legierungen der elastische Einfluß der Gitterverzerrung besonders stark sein. Andererseits tritt aber bei der Nickellegierung noch ein weiterer Einfluß von gleicher Größenordnung hinzu, der bei einer Aufteilung der Exzeßfunktionen in ihre einzelnen Bestandteile zu berücksichtigen wäre: Das Verschwinden des Ferromagnetismus beim Zulegieren von größeren Mengen Kupfer oder Gold.

Die bisher für einen Vergleich zwischen Legierungen des Zwischengittertyps einerseits und des Substitutionsgittertyps andererseits herangezogenen Beispiele beschränkten sich auf Systeme, bei denen 1. pro Atom nur ein Elektron in das Elektronengas übertritt, bei denen 2. die Zahl der Gitteratome gleich der Zahl der besetzbaren Zwischengitterplätze

(Oktaederlücken) sind und bei denen 3. die besetzbaren Zwischengitterplätze die gleiche räumliche Anordnung zueinander haben wie die Gitterpunkte selbst (kubisch-flächenzentriertes Gitter). Der erste Punkt betrifft die elektronischen Exzeßfunktionen, der zweite die Zahl der möglichen Konfigurationen und der dritte die Koordinationszahl z , die bei der quasi-chemischen Näherung eine Rolle spielt [Gl. (4)].

Der Einbau von mehrwertigen Atomen in das Gitter ist verhältnismäßig leicht zu berücksichtigen. Die Abszissenachse des Elektronenanteils in Abb. 2 wäre durch die Wertigkeit zu dividieren, um den vergleichbaren Elektronenanteil bis zur Elektronenkonzentration 1 zu erhalten. Zur Bestimmung der Integrationskonstanten müßte allerdings noch der weitere Verlauf der Funktion $\Delta\overline{G}_2^{\text{Ee}} - \Delta\overline{G}_1^{\text{Ee}}$ bekannt sein und die Bedingung der gleich großen positiven und negativen Flächenabschnitte eingehalten werden.

Beim Beispiel des Palladiumhydrids befinden sich die Wasserstoffatome in den Oktaederlücken, von denen es eine pro Metallatom gibt. Gibt es in einem Zwischengittermischkristall für die eingelagerten Atome mehr als einen Platz pro Gitteratom, so ist das im Konfigurationsterm durch die vergrößerte Anzahl der unbesetzt gebliebenen Plätze zu berücksichtigen.

Für den detaillierten Verlauf des elastischen Exzeßpotentials muß die Koordinationszahl z berücksichtigt werden, d. h. die Anzahl von Dilatationszentren, die ein herausgegriffenes Zentrum zu nächsten Nachbarn haben kann. Bei einer Dilatationsenergie E_L eines isolierten Störzentrums beträgt die Attraktionsenergie $w = -2 E_L/z$. Ist die Koordinationszahl z klein, z. B. $z = 4$ bei tetraedrischer Umgebung, so wird die Attraktionsenergie bei vorgegebener Lochbildungsenergie E_L groß und der Überschuß der Paarzahl über den statistischen Erwartungswert ebenfalls groß sein.

Ich danke Herrn Prof. Dr. E. WICKE für wertvolle Diskussionen.

* Anmerkung bei der Korrektur: Auf der Tagung der Metallurgical Society (AIME) in Chicago (30. 10. 1966) wurde über neuere Messungen der Kupferaktivität in Palladium-Legierungen von K. M. MYLES berichtet, nach denen auch bei diesem System das erwartete Minimum des Kupfer-Exzeßpotentials auftritt (ähnlich wie beim Silber in Abb. 3).

²⁶ F. WEIBKE u. H. MATTHES, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **47**, 421 [1941]. — N. G. SCHMAHL u. E. MINZL, Z. Physik. Chem. **47**, 164 [1965].

²⁷ A. MÜNSTER u. K. SAGEL, Z. Physik. Chem. Frankfurt **14**, 296 [1958]. — C. G. WICTORIN, Ann. Physik (5) **33**, 509 [1938].

²⁸ G. BORELIUS, Ann. Physik (5) **28**, 507 [1937].

²⁹ O. A. NOVIKOVA u. A. A. RUDNITSKII, Russ. Z. Anorg. Chem. **2**, 1840 [1957].

³⁰ R. P. ELLIOTT, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill Book Co., New York, London etc. 1965.

³¹ R. A. RAPP u. F. MAAK, Acta Met. **10**, 63 [1962].

³² C. M. SELLARS u. F. MAAK, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 457 [1966].