

$F = J + 7/2 \rightarrow J + 9/2$. Sein Ausdruck für die Frequenzverschiebung durch Quadrupolkopplung lautet:

$$\Delta\nu_Q = \beta(J) \cdot e Q V_{zz} \quad \text{mit}$$

$$\beta(J) = -3/4 \cdot \frac{(J+1)(J+2) + (4J+7)}{(2J+5)(2J+3)(J+2)(J+1)}.$$

Da $e Q V_{zz}$ unbekannt ist, läßt sich die Frequenzverschiebung von der Zentrifugalaufweitung nicht trennen. Setzt man für $e Q V_{zz}$ einen Wert von 40 MHz ein, dann

bleibt für D_J ein Betrag von der Größenordnung 100 Hz.

Die Untersuchungen werden mit dem Ziel einer vollständigen Strukturaufklärung mit rein mikrowellenspektroskopischen Daten fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. H. HARTMANN sind wir für die günstigen Arbeitsbedingungen in seinem Institut zu großem Dank verpflichtet. Wir danken weiter Herrn Dr. CH. FEIGE für seine Unterstützung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Der Elastizitätsmodul der Legierung Pd:Ag = 77:23 in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoffkonzentration

A. KÜSSNER *

Forschungslaboratorium der Siemens-AG in Erlangen
(Z. Naturforsch. 22 a, 289—291 [1967]; eingeg. am 26. Oktober 1966)

Die Frage nach dem Polarisationszustand der Wasserstoffatome in exotherm Wasserstoff absorbierenden Metallen ist umstritten. Besonders eingehend untersucht ist das System Palladium—Wasserstoff. Die meisten Autoren nehmen hier eine Dissoziation der absorbierten Wasserstoffatome in Protonen und Elektronen an¹. Anlaß hierfür sind in erster Linie die Überführung von Wasserstoffatomen innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zur Kathode^{2,3} und die Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einer Palladiumprobe proportional der Konzentration des darin absorbierten Wasserstoffes^{4,5}. Die letztgenannte Erscheinung kann mit Hilfe der Elektronentheorie der Metalle verständlich gemacht werden durch die folgende Vorstellung⁶⁻⁸: das 4d-Elektronenband und das 5s-Band überlappen einander in der Weise, daß etwa 0,55 Elektronen pro Pd-Atom in das 5s-Band übergehen. Hierbei entstehen entsprechend viele Lücken im 4d-Band, welche infolge der hohen Eigenwertdichte in diesem Band die tatsächlich beobachtete hohe magnetische Suszeptibilität des reinen Metalls bewirken können. Das Absinken der magnetischen Suszeptibilität bei der Absorption von Wasserstoff kann durch die Annahme erklärt werden, daß die Elektronen von den absorbierten Wasserstoffatomen abdissoziieren und die Lücken im 4d-Band auffüllen. Die magnetische Suszeptibilität ist auf Null abgesunken, wenn sich die untersuchte Probe vollständig in die β -Phase des Systems

umgewandelt hat. Hier werden sämtliche Lücken im 4d-Band als aufgefüllt angenommen. In Konkurrenz zu den von Wasserstoffatomen stammenden Elektronen können auch Elektronen von anderen Legierungspartnern — z. B. von Silberatomen — diese Lücken auffüllen und die magnetische Suszeptibilität der Probe wie auch ihr weiteres Absorptionsvermögen für Wasserstoff beeinflussen⁹. Die Aufweitung des kubisch flächenzentrierten Metallgitters in der unmittelbaren Umgebung eines eingelagerten Protons könnte über eine elastische Wechselwirkung die Attraktion anderer Protonen bewirken, wie sie nach der Gestalt der Isothermen im Zustandsdiagramm tatsächlich erwartet werden muß^{10,11}.

In neuerer Zeit sind Zweifel an dieser Vorstellung aufgetreten¹². Es erhebt sich die Frage nach dem Potentialverlauf und damit nach der Elektronendichte in der unmittelbaren Nähe des stark polarisierenden Protons im Metallgitter¹³. Daraus ergibt sich die weitere Frage, inwieweit Elektronen in der unmittelbaren Nähe eines in das Metallgitter eingelagerten Protons noch als freie Metallelektronen zu betrachten sind, d. h. an der Auffüllung der Elektronenbänder beteiligt sein können. — Der Vergleich der Elektronegativitäten von Protonen und Pd⁺-Ionen läßt eine negative Polarisierung der Wasserstoffatome im Palladium erwarten¹⁴. Die H-Ionen-Radien in der β -Phase des Palladium—Wasserstoff-Systems stimmen sehr gut mit denen überein, die man in den Alkalimetallhydriden findet, in denen unbestritten H⁻-Ionen vorliegen¹⁴. Überdies deuten Messungen der spezifischen Wärmen¹⁵, der elektrischen Leitfähigkeiten und Thermospannungen¹⁶ sowie neutronenbeugungsanalytische Strukturbestimmungen¹⁶ auf die Existenz einer besonders stabilen Überstruktur mit der Zusammensetzung Pd₂H hin.

Die elektrische Überführung von Wasserstoffatomen innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zur Kathode braucht kein Beweis für deren Polarisierung

* Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein.

¹ D. P. SMITH, Hydrogen in Metals, University of Chicago Press 1958.

² A. COEHN u. K. SPERLING, Z. Phys. 83, 291 [1933].

³ C. WAGNER u. G. HELLER, Z. Phys. Chem. B 46, 242 [1940].

⁴ J. AHARONI u. F. SIMON, Z. Phys. Chem. B 4, 175 [1929].

⁵ B. SVENSSON, Ann. Phys. 18, 299 [1933].

⁶ N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press 1936, S. 200.

⁷ J. E. NAKHUTIN, J. Phys. Chem. USSR 36, 118 [1962].

⁸ G. H. NERNST, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

⁹ H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. Frankfurt 44, 143 [1965].

¹⁰ M. V. STACKELBERG u. P. LUDWIG, Z. Naturforsch. 19 a, 93 [1964].

¹¹ H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. Frankfurt 44, 129 [1965].

¹² F. A. LEWIS, Platinum Met. Rev. 5, 21 [1961].

¹³ T. R. P. GIBB JR., Engelhard Techn. Bull. 7, 28 [1966].

¹⁴ T. R. P. GIBB JR., Primary Solid Hydrides in: Progress in Inorganic Chemistry (ed. A. COTTON), Vol. III, S. 315 ff., Interscience Publishers, New York—London 1962.

¹⁵ J. G. ASTON, Engelhard Techn. Bull. 7, 14 [1966].

¹⁶ A. I. SCHINDLER, Engelhard Techn. Bull. 7, 21 [1966].



tionszustand zu sein. Es ist nämlich — evtl. im Zusammenhang mit einem hier möglichen Tunneleffekt — die Existenz eines kurzlebigen angeregten Zustandes denkbar, bei dem kurzzeitig tatsächlich Protonen auftreten¹⁴. — Es ist gezeigt worden, daß in der homogenen Legierungsreihe Palladium–Silber die Elektronenbandstruktur von der Zusammensetzung der Legierung abhängt¹⁷. Die Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einer Palladiumprobe proportional der Konzentration des darin absorbierten Wasserstoffes könnte über die Änderung der Form der Elektronenbänder mit der Gitteraufweitung zusammenhängen¹⁸. Es ist bemerkenswert, daß man eine ähnliche Abnahme der Suszeptibilität auch beim Zulegieren von Metallen findet, die in ähnlicher Weise wie der Wasserstoff die Gitterkonstante des Palladiums vergrößern, selbst aber d-Elektronenlücken enthalten, die d-Lücken des Palladiums also nicht auffüllen können¹⁸.

Im Zusammenhang mit dieser umstrittenen Frage erscheinen Elastizitätsmessungen interessant. Wenn die Aufweitung des Palladiumgitters bei der Absorption von Wasserstoff durch die Einlagerung der relativ voluminösen H^- -Ionen bzw. von negativ polarisierten Wasserstoffatomen bewirkt würde, dann müßte gleichzeitig der Elastizitätsmodul der entsprechenden Metallprobe ansteigen. Das wäre auch dann zu erwarten, wenn die Kohäsion zwischen den Metallatomen teilweise auf homöopolare Bindungsanteile zurückginge¹⁸. Als Hinweis auf diese Veränderung der elastischen Eigenschaften ist die Härte und Sprödigkeit metallartiger Hydride betrachtet worden¹⁴.

In einer vorangegangenen eigenen Arbeit¹⁸ ist im Zusammenhang mit Wasserstoff-Diffusionsmessungen an der Legierung $Pd:Ag=77:23$ über Zugversuche an entsprechenden Folienstreifen berichtet worden. Aus der Verschiebung des Wasserstoffpotentials mit wachsender Zugbelastung des Streifens ist auf den Elastizitätsmodul der Legierung in Abhängigkeit von ihrer Wasserstoffkonzentration geschlossen worden. Die entsprechende Herleitung war unrichtig^{18a}. Tatsächlich besteht kein Zusammenhang zwischen dieser Potentialverschiebung und der elastischen Verformung des Metalls.

In Anbetracht der eingangs geschilderten prinzipiellen Bedeutung von Elastizitätsmessungen an exotherm Wasserstoff absorbierenden Metallen wurde diese Frage erneut aufgegriffen. Direkte Elastizitätsmessungen an metallartigen Hydriden und auch an der β -Phase des Palladium–Wasserstoff-Systems dürften aussichtslos sein wegen der irreversiblen Schädigung des Metallgefüges durch die diskontinuierliche Gitterumlagerung bei der Hydridbildung (vgl. hierzu TIEDEMA et al.¹⁹). In der genannten $PdAg$ -Legierung ist dagegen eine β -Phase bei Raumtemperatur und darüber nicht mehr stabil¹⁸. Wasserstoff wird hier unter kontinuierlicher

Aufweitung des Gitters exotherm in die homogene Metallphase absorbiert. Wenn sehr steile Gradienten der Wasserstoffkonzentration vermieden werden, treten hier keine Veränderungen des Metallgefüges auf. An dieser Legierung sind reproduzierbare Elastizitätsmessungen bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen möglich gewesen.

Für derartige Messungen erwies sich die folgende Anordnung als geeignet: Ein etwa 240 mm langer, 1–2 mm breiter und 0,03 mm starker Streifen aus der genannten Legierung wurde eine Stunde lang bei etwa 1000 °C getempert. Er wurde elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und anschließend durch Eintauchen in ein Platinierungsbad oberflächlich platiniert. Der Streifen wurde dann an beiden Enden U-förmig in der in der

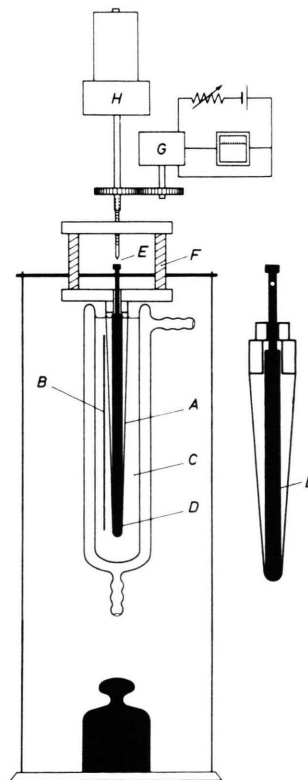


Abb. 1. Automatisches, selbst registrierendes Mikrometer für Elastizitätsmessungen unter einem Elektrolyten. A Probestreifen, B Gegenelektrode, C Elektrolyt, D Stempel (Nickel), E Kontaktfühler, F Isolator, G Präzisionspotentiometer, H Elektromotor mit Getriebe.

Abb. skizzierten Zugvorrichtung durch Punktschweißung befestigt. In der Mitte lag er locker um einen Vierkant-Stempel aus Nickel herum. Mit Hilfe dieses Stempels

¹⁷ J. S. DUGDALE u. A. M. GUÉNAULT, Phil. Mag. **13**, 503 [1966].

¹⁸ A. KÜSSNER, Z. Naturforsch. **21 a**, 515 [1966].

^{18a} Für einen entsprechenden Hinweis ist der Autor Herrn Professor Dr. E. WICKE und Herrn Dr. H. BRODOWSKY in Münster dankbar.

¹⁹ T. J. TIEDEMA, C. KOOP u. W. G. BURGERS, Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch. Proc. Ser. B **62**, 34 [1959].

wurde er um etwa 5% seiner Länge plastisch vorge-dehnt. Hierdurch werden Inhomogenitäten ausgeglichen, wie sie beim Schnitt und bei der Befestigung des Streifens entstanden sein können. Anschließend wurde diese Zugvorrichtung in die dafür vorbereitete Halterung eines automatischen, selbst registrierenden Mikrometers eingesetzt. Der Streifen tauchte in einen thermostatierten Elektrolyten ein (6-n. KOH) und konnte darin potentiostatisch bis zu vorgewählten Konzentrationen mit Wasserstoff beladen werden. — Der Stempel wurde über einen Bügel mit einer Gewichtsschale in Verbindung gebracht. Durch Auflegen von Gewichten konnte der Streifen definierten Zugspannungen ausgesetzt werden. Die dabei auftretenden geringfügigen Längenänderungen konnten dadurch sehr empfindlich gemessen werden, daß sich ein Kontaktfühler automatisch auf eine lockere Berührung mit der Oberseite des Stempels einstellte. Dieser Fühler ist durch einen stark unteretzten Elektromotor und eine flachgängige Spindel in vertikaler Richtung beweglich. Bei Schließung und Öffnung des Kontaktes zwischen Fühler und Stempel wird — gesteuert durch ein elektronisches Relais — die Drehrichtung des Elektromotors jeweils umgekehrt. Dieser Motor ist während der Messung dauernd in Betrieb. Gleichzeitig mit der Spindel des Kontaktfühlers wird ein Präzisions-Potentiometer bewegt. Ein darin erzeugter Spannungsabfall wurde mit Hilfe eines Schreibers automatisch registriert. — Der Stempel wurde zum Schutz gegen eine Verdrehung in einer Vierkant-Halterung geführt. Um Fehlmessungen infolge einer Reibung in dieser Führung auszuschließen, wurde jeder Dehnungswert von beiden Seiten her eingestellt. Hierbei

war in der Regel eine Reproduzierbarkeit der Längenmessungen innerhalb einer Grenze von $\pm 2 \mu$ möglich. Zur straffen Spannung des Streifens blieb die Gewichtsschale dauernd belastet, d. h. es wurde mit Gewichts-differenzen gearbeitet. Da bei hohen Wasserstoffkonzentrationen die Dehnung nur bis zu einer Zugspannung von etwa 10 kp/mm² streng elastisch ist, konnte die zur Messung ausnutzbare Differenz der Spannungen nur bis zu etwa 5 kp/mm² betragen. Hierbei tritt eine elastische Dehnung des etwa 110 mm langen Doppelstreifens von etwa 50 μ auf. Der angegebene Meßfehler bedeutet daher eine Unsicherheit von etwa $\pm 10\%$. Der Querschnitt des plastisch vorgedehnten Streifens wurde nach Beendigung der Messungen durch Wägung bestimmt.

Der in dieser Weise gemessene Elastizitätsmodul der wasserstoff-freien Legierung beträgt bei 30 °C $1,15 \cdot 10^4$ kp/mm². Er ist damit innerhalb der angegebenen Fehlergrenze gleich dem des reinen Palladiums²⁰. Mit steigender Wasserstoffkonzentration sinkt er monoton ab auf $0,9 \cdot 10^4$ kp/mm² bei einer Konzentration von 0,41 H/Me. Dies ist die Gleichgewichtskonzentration bei 1 ata Wasserstoffdruck. Der Elastizitätsmodul der Legierung ist also — entgegen der früheren eigenen Aussage — nur unwesentlich abhängig von ihrer Wasserstoffkonzentration. Dies Ergebnis spricht gegen die Annahme, der Wasserstoff sei in Form von negativ polarisierten Atomen oder gar von H⁻-Ionen in das Metallgitter eingelagert.

²⁰ J. D'Ans u. E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1949, S. 212.

Über das magnetische Verhalten des Kobalts in der Umgebung des Curie-Punktes

WERNER ROCKER und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. **22 a**, 291—294 [1967]; eingegangen am 2. Februar 1967)

Die Messung magnetischer Kenngrößen des Kobalts in der Umgebung des CURIE-Punktes befriedigte bisher nicht. So gelangen erst in jüngster Zeit GEISSLER und LANGE¹ Magnetisierungsmessungen in Feldern bis zu 2500 Oe mit einem elektronisch kompensierten Magnetometer, das GEISSLER und ROCKER² in einer ersten Ausführung beschrieben und mit dem GEISSLER und KOHLHAAS³ Magnetisierungsmessungen an Eisen und Nickel in der Umgebung der jeweiligen CURIE-Temperaturen ausgeführt haben. Die bisher umfassendste Studie über das magnetische Verhalten des Kobalts stammt von

MYERS und SUCKSMITH⁴. Messungen des magneto-kalorischen Effektes standen überhaupt noch aus, sind sogar nach Auffassung von SUCKSMITH, CLARK, OLIVER und THOMSON⁵ undurchführbar, wie folgendes Zitat demonstrieren möge: "Recently, MYERS and SUCKSMITH⁴ made magnetic observations on cobalt (earlier investigation by BLOCH⁶), where the high CURIE temperature (1120 °C) makes magnetocaloric measurements virtually impossible".

Die von ROCKER und KOHLHAAS⁷ beschriebene Meßvorrichtung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität konnte mit der von HIRSCHLER und ROCKER⁸ aufgebauten Vorrichtung zur Messung des magneto-kalorischen Effektes so kombiniert werden, daß gleichzeitig die Messung magnetischer Kenngrößen mit der Ermittlung der Temperaturänderung durch den magneto-kalorischen Effekt in der Umgebung der CURIE-Temperatur möglich ist. Diese voll automatisch arbeitende Apparatur, die in dem

¹ K. K. GEISSLER u. H. LANGE, Z. angew. Phys. **21**, 357 [1966].

² K. K. GEISSLER u. W. ROCKER, Z. angew. Phys. **17**, 258 [1964].

³ K. K. GEISSLER u. R. KOHLHAAS, Z. angew. Phys. **18**, 458 [1965].

⁴ H. P. MYERS u. W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. **207 A**, 427 [1951].

⁵ W. SUCKSMITH, C. A. CLARK, D. J. OLIVER u. J. E. THOMPSON, Rev. Mod. Phys. **25**, 34 [1953].

⁶ O. BLOCH, Vjschr. naturf. Ges. Zürich **56**, 415 [1911].

⁷ W. ROCKER u. R. KOHLHAAS, Z. angew. Phys. **21**, 361 [1966].

⁸ W. HIRSCHLER u. W. ROCKER, Z. angew. Phys. **21**, 368 [1966].