

Magnetische Suszeptibilität und Wasserstoff-Absorption von Palladium/Bor-Legierungen

H. HUSEMANN* und H. BRODOWSKY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster
(Z. Naturforsch. **23 a**, 1693–1694 [1968]; eingeg. am 11. August 1968)

A comparison of the susceptibilities of palladium alloys with boron and with silver shows that boron donates three electrons to the electron bands of the metal without providing additional states of its own. This is in agreement with hydrogen absorption measurements on an homogenized alloy with a boron content of 0.0617 (B/Pd) at temperatures between 50 and 175 °C and at pressures between 10 and 1000 mm Hg.

Im Rahmen seiner klassischen Untersuchungen über die Wasserstoff-Aufnahme von Metallen hat SIEVERTS gemeinsam mit BRÜNING auch Absorptionsmessungen an vier Palladium/Bor-Legierungen mit Atomzahlverhältnissen (B/Pd) $n_B = 0,026, 0,075, 0,16$ und $0,20$ vorgelegt¹.

Leider hatten diesen Messungen gewisse Mängel an, die sie für eine detaillierte Auswertung ungeeignet erscheinen lassen². Insbesondere waren die Bor-Konzentrationen, die durch eine elektrolytische Bestimmung der Überschusskomponente Palladium ermittelt wurden, nur unzureichend bekannt. Ein weiterer Grund liegt in der Entmischungstendenz der untersuchten Bor-Legierungen. SIEVERTS und BRÜNING haben bereits an Hand von Schliffbildern beobachtet, daß die beiden Legierungen mit höherem Bor-Gehalt in zwei Phasen zerfallen waren. Es muß indessen damit gerechnet werden, daß auch die beiden anderen Legierungen nicht homogen waren und sich somit einer modellmäßigen quantitativen Beschreibung weitgehend entziehen. Bei Temperaturen um 300 °C erstreckt sich nämlich eine Mischungslücke von $n_B = 0,014$ bis $0,180$, die bei 315 °C reversibel in eine schmalere Mischungslücke mit der kritischen Temperatur $T_{\text{krit}} = 410$ °C und der kritischen Zusammensetzung $n_{B, \text{krit}} = 0,065$ übergeht³.

Trotz dieser Mängel werden an den Messungen¹ zwei z. Tl. gegensätzliche Einflüsse des Bor-Zusatzes auf die Wasserstoff-Löslichkeit des Palladium deutlich:

(1) Bei höheren Temperaturen und niederen Drucken wird die Löslichkeit $n_H/\sqrt{p_{H_2}}$ erhöht.

(2) Bei niederen Temperaturen und hohen Drucken wird sie erniedrigt.

WAGNER hat diese Veränderungen der Wasserstoff-Löslichkeit durch Bor-Zusätze mit der Annahme gedeutet, daß Bor wie Wasserstoff die Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Palladiumgitters besetzt und seine Valenzelektronen an das Elektronengas des Me-

talls abgibt⁴. In Gegenwart von Bor genügt deshalb bereits eine kleinere Wasserstoff-Konzentration zur Auffüllung des 4d-Bandes, und der rasche Anstieg der Fermi-Energie bei weiterer Wasserstoff-Zugabe bedingt einen exponentiellen Anstieg des Druckes und den unter (2) genannten Effekt^{5, 6}.

Darüber hinaus muß man noch mit einem Einfluß der Gitteraufweitung sowie der elastischen Gitterverzerrung in der Umgebung der gelösten Teilchen rechnen. Frühere Untersuchungen legen es nahe, daß die Verzerrungsenergie im Falle von zwei auf benachbarten Plätzen gelösten Zwischengitteratomen geringer ist als im Falle von zwei weiter voneinander entfernten^{5–7}. Der unter (1) genannte Effekt scheint damit zusammenzuhängen.

Zur Überprüfung dieser Modellvorstellungen wurde der Einfluß des Bors auf die magnetische Suszeptibilität des Palladiums gemessen und mit dem entsprechenden Einfluß des Silbers verglichen, dessen Elektronendonator-Eigenschaften gegenüber dem Palladium hinreichend bekannt sind⁸. Ferner wurden Wasserstoff-Absorptionsisothermen an einer Legierung mit einem Borgehalt von $n_B = 0,0617 \pm 0,0001$ ermittelt⁹.

Das verwendete Palladium bestand aus 0,1 mm starken Folien der Firma Degussa mit einer angegebenen Reinheit von mindestens 99,8%. Die Proben wurden durch Reduktion von Bortrioxid in einem Strom aus feuchtem Wasserstoff bei etwa 1000 °C mit Bor beladen³. Der Borgehalt wurde durch die Gewichtszunahme der Probe ermittelt. Versuche, die Legierung in einem Korundtiegel aus den Elementen zu erschmelzen, schlugen fehl: Unter einer Atmosphäre aus Argon erfolgte ein erheblicher Austausch von Bor gegen Aluminium, wahrscheinlich infolge Verflüchtigung des dabei gebildeten Bortrioxids.

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden nach der Faraday-Methode mit einem Hall-Sonden-gesteuerten Magneten der Firma Varian und einer Sartorius-Mikrowaage vorgenommen. Der Absolutwert der Feldstärke wurde nach der Gouy-Methode an Hand einer Palladiumdrahtprobe ermittelt, die zuvor in einem durch ein Kernresonanzsignal definierten Feld geeicht worden war. Ein geringer Einfluß von ferromagnetischen Verunreinigungen wurde durch die übliche Auftragung der Suszeptibilität gegen den Reziprokwert der Feldstärke eliminiert.

Die Absorptionsmessungen wurden gasvolumetrisch nach einem bereits beschriebenen Verfahren⁶ durchgeführt, wobei die Proben zur Verringerung der Eintrittshemmung des gasförmigen Wasserstoffs in das Metall in Kupferpulver eingebettet wurden¹⁰. Zu Be-

* Jetzige Anschrift: Glasurit-Werke, Hiltrup (Westf.).

¹ A. SIEVERTS u. K. BRÜNING, Z. Phys. Chem. A **168**, 411 [1934].

² H. HUSEMANN, Diplomarbeit, Münster 1965.

³ H. SCHALLER, Diplomarbeit, Münster 1968. — H. BRODOWSKY u. H. SCHALLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

⁴ C. WAGNER, Z. Phys. Chem. A **193**, 386, 407 [1944].

⁵ H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. N. F. **44**, 129 [1965].

⁶ H. BRODOWSKY u. E. POESCHEL, Z. Phys. Chem. N. F. **44**, 143 [1965]. — H. BRODOWSKY u. H. HUSEMANN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 620 [1966].

⁷ H. BRODOWSKY, Z. Naturforsch. **22 a**, 130 [1967].

⁸ N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford 1936.

⁹ H. HUSEMANN, Dissertation, Münster 1968.

¹⁰ A. KÜSSNER u. E. WICKE, Z. Phys. Chem. N. F. **24**, 152 [1960]. — A. KÜSSNER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **66**, 675 [1962].



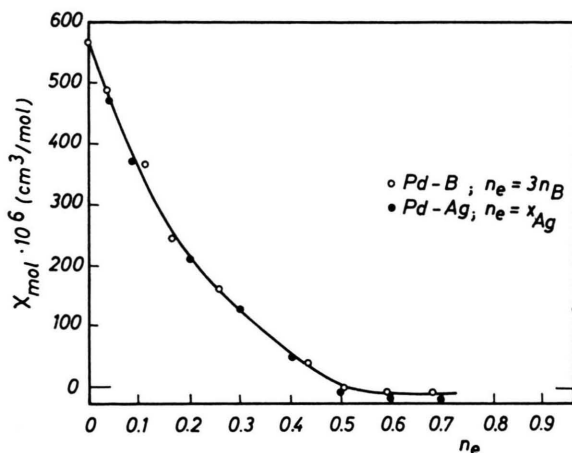


Abb. 1. Molsuszeptibilität von Palladium/Bor- und Palladium/Silber-Legierungen bei 20 °C.

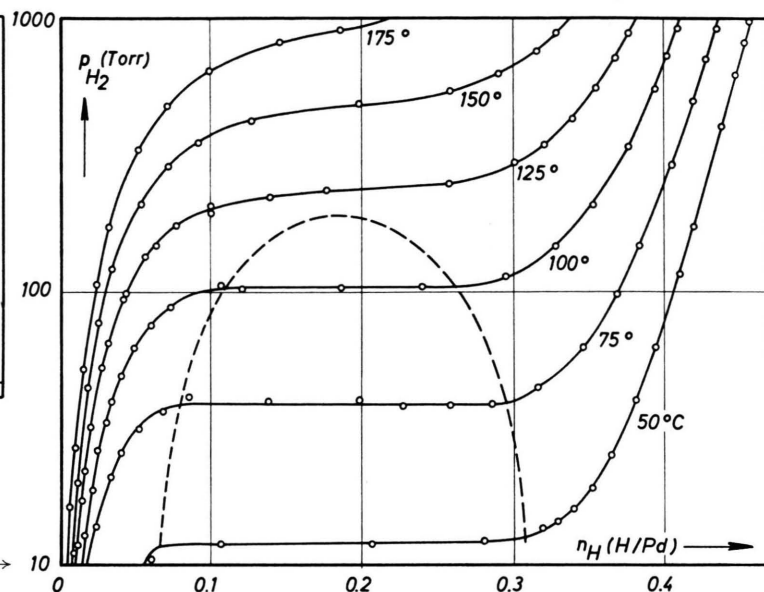


Abb. 2. Wasserstoff-Absorptionsisothermen einer → Palladium/Bor-Legierung ($n_B = 0,0617$).

ginn einer Meßreihe von jeweils nur wenigen Stunden Dauer wurden die Proben auf Temperaturen oberhalb von 450 °C erhitzt, um sicherzustellen, daß während der Messung keine Entmischung des gelösten Bors auftrat. Erfahrungsgemäß konnte eine Entmischung bei Temperaturen unterhalb von 300 °C erst nach Tagen oder Wochen beobachtet werden³.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen an Palladium/Bor- und Palladium/Silber-Legierungen bei 20 °C. Aufgetragen ist die Molsuszeptibilität χ gegen die Elektronenkonzentration n_e , die im Fall der Silber-Legierung gleich dem Molenbruch x_{Ag} , im Falle der Bor-Legierung gleich dem dreifachen Atomzahlverhältnis $3n_B$ definiert ist. Die Werte des reinen Palladiums, sowie die der Palladium/Silber-Legierungen stimmen gut mit Literaturdaten überein¹¹. Bei der gewählten Art der Auftragung liegen die Meßpunkte beider Legierungsreihen bemerkenswert gut auf einem Kurvenzug. Der oben eingeführten Definition der Elektronenkonzentration zufolge bedeutet das, daß die drei Valenzelektronen des Bors und das Außenelektron des Silbers Lücken im 4d-Band auffüllen, wobei aber das Silber eigene besetzbare Zustände beisteuert (Bezugsgröße: 1 Mol Legierung Pd+Ag), das Bor hingegen nicht (Bezugsgröße: 1 Mol Pd)⁷.

In Abb. 2 ist der Logarithmus des Wasserstoff-Druckes p_{H_2} für eine Anzahl von Absorptionsisother-

men an einer Palladium/Bor-Legierung gegen die Wasserstoff-Konzentration n_H aufgetragen. Das Diagramm weist gegenüber demjenigen an reinem Palladium^{5, 12} eine Reihe von stärkeren Veränderungen auf, die z. Tl. bereits von SIEVERTS und BRÜNING¹ sowie auch von LEWIS¹³ beobachtet wurden: Eine Erhöhung der Löslichkeit $n_H/\sqrt{p_{H_2}}$ im Bereich kleiner Beladungen n_H [Effekt (1)], eine merkliche Verschiebung des steilen Druckanstieges zu weniger hohen Konzentrationen [Effekt (2)], sowie eine Verschiebung des kritischen Entmischungspunktes zu einer niedrigeren Temperatur und zu einer niedrigeren Konzentration.

Eine vorläufige Auswertung⁹ der Isothermen nach einem bereits an anderer Stelle beschriebenen Modell-schema⁵⁻⁷ unter Berücksichtigung der durch das Bor besetzten Oktaederplätze ergab eine Verringerung der Attraktions-Wechselwirkung und einen Elektronenbänder-Einfluß, der sehr genau der Abgabe von drei Elektronen des Bors entspricht. Eine detaillierte thermodynamisch-statistische Auswertung mit expliziter Einbeziehung der Attraktionswechselwirkungen aller gelösten Teilchen soll noch durchgeführt werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. WICKE für wertvolle Diskussionen. Herrn Dipl.-Phys. H.-J. SCHALLER danken wir auch an dieser Stelle für die Herstellung der Palladium/Bor-Proben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln sowie eines Stipendiums für einen von uns gedankt.

¹¹ B. SVENSSON, Ann. Phys. (5) **14**, 699 [1932]. — J. WUCHER, Ann. de Phys. 12^e Série **7**, 317 [1952]. — F. E. HOARE, J. C. MATTHEWS u. J. C. WALLING, Proc. Roy. Soc. London A **216**, 502 [1953].

¹² H. BRÜNING u. A. SIEVERTS, Z. Phys. Chem. A **163**, 409 [1935]; L. J. GILLESPIE u. L. S. GALSTAUN, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2565 [1936]. — E. WICKE u. G. H. NERNST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 224 [1964].

¹³ F. A. LEWIS, Private Mitteilung.