

## Die Wanderung von Protonen und Deuteronen in Palladium unter Einfluß eines elektrischen Feldes \*

JOACHIM KNAAK und WALTER EICHENAUER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Lehrstuhl für Physikalische Chemie

(Z. Naturforsch. 23 a, 1783—1789 [1968]; eingegangen am 14. Mai 1968)

Es wurde die Elektromigration von Wasserstoff und Deuterium in der  $\alpha$ -Phase des Systems Wasserstoff—Palladium bzw. Deuterium—Palladium untersucht. Die Versuche wurden mit einer isobaren Meßanordnung zwischen 250 und 350 °C und bei Beladungsdrücken von 50 bis 760 Torr ausgeführt. Im Bereich zwischen 200 und 450 °C wurden die Löslichkeitskoeffizienten von leichtem und schwerem Wasserstoff in Palladium neu bestimmt. Aus den Meßergebnissen wurden die Überführungsladungen für Wasserstoff und Deuterium in Palladium berechnet.

### 1. Einleitung

Auf Grund vielfältiger Experimente und theoretischer Überlegungen<sup>1-4</sup> läßt sich der Zustand des in Übergangsmetallen gelösten Wasserstoffs folgendermaßen beschreiben:

Die in das Metall eintretenden Wasserstoffatome geben ihre Elektronen an das Elektronengas des Metalls ab. Die Elektronen des Wasserstoffs nehmen Energiezustände in der Nähe der Fermi-Grenze ein, während die Protonen, von den Metallelektronen teilweise abgeschirmt, Zwischengitterplätze im Metallgitter besetzen. An dem unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes im Metall stattfindenden Ladungstransport nehmen die Protonen teil. Ihre Mitwirkung an diesem Vorgang wird durch ihre Überführungsladungszahl \*\* charakterisiert.

Besonders im Zusammenhang mit Fragen, die die Wasserstofflöslichkeit betreffen, sind Untersuchungen der Elektromigration von Interesse. Einer von ORIANI und GONZALEZ<sup>5</sup> kürzlich veröffentlichten Arbeit über die Überführung der Wasserstoffisotope in  $\alpha$ -Eisen und Nickel kann man jedoch entnehmen, daß eine quantitative Behandlung des sehr komplexen Vorgangs des Elektrotransports noch nicht möglich ist. Offensichtlich spielt hierbei besonders die Wechselwirkung zwischen Protonen (bzw. Deuteronen) und Defektelektronen eine entscheidende Rolle.

Die vorliegende Arbeit, die vor etwa drei Jahren begonnen wurde, soll vor allem als ein experimenteller Beitrag verstanden werden: ihr Ziel war die Gewinnung sicherer Meßwerte für die Elektromigration von Wasserstoff und Deuterium in Palladium.

Die Wasserstoffüberführung im Palladium wurde zuerst von COEHN und Mitarbeitern<sup>6,7</sup>, in erster Linie qualitativ, nachgewiesen. Später wurden Messungen bei zwei Temperaturen von WAGNER und HELLER<sup>8</sup> veröffentlicht.

Wegen der erfahrungsgemäß erheblichen Streuung bei der Messung derart kleiner Effekte wurde von uns ein möglichst weiter Temperatur- und Druckbereich (250 bis 350 °C und 50 bis 760 Torr) untersucht. Weiterhin wurden erstmals auch mit Deuterium Messungen ausgeführt. In beiden Systemen blieben die Untersuchungen auf die  $\alpha$ -Phase beschränkt.

### 2. Theoretische Vorbemerkung

Zur Herleitung der Beziehung für die Überführungsladung wählen wir den von ORIANI und GONZALEZ<sup>5</sup> angegebenen Weg, bei dem man ohne die Einführung einer Überführungszahl und ohne Verwendung der Nernst-Einstein-Beziehung auskommt. Die Begründung der Herleitung kann der betreffenden Veröffentlichung<sup>5</sup> entnommen werden.

\* Auszug aus einer Darmstädter Dissertation, D 17, 1967.

<sup>1</sup> K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Elektrochem. 61, 367 [1957].

<sup>2</sup> I. ISENBERG, Phys. Rev. 79, 736 [1950].

<sup>3</sup> H. SCHNABL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 549 [1964].

<sup>4</sup> T. R. P. GIBB, Progress in Inorganic Chemistry, Editor: A. COTTON, Vol. III, S. 315; Interscience Publishers, London-New York 1962.

<sup>5</sup> R. A. ORIANI u. G. GONZALEZ, Trans. Met. Soc. AIME 239, 1041 [1967].

\*\* Überführungsladung (*charge of transport*) und entsprechend Überführungsladungszahl sind den früher gebräuchlichen Bezeichnungen effektive Ladung und effektive Ladungszahl vorzuziehen, da der Ladungszustand des Wasserstoffs im Innern des Metalls nicht mit Sicherheit bekannt ist.

<sup>6</sup> A. COEHN u. W. SPECHT, Z. Phys. 62, 1 [1930].

<sup>7</sup> A. COEHN u. H. JÜRGENS, Z. Phys. 71, 197 [1931].

<sup>8</sup> C. WAGNER u. G. HELLER, Z. Phys. Chem. B 46, 242 [1940].



In einem mit Wasserstoff beladenen Metall wandert der Wasserstoff unter Einfluß eines elektrischen Potentials  $\varphi$  mit der Wasserstoff-Strömungsdichte  $j$

$$j = -z^* e \frac{cD}{kT} \text{grad } \varphi. \quad (1)$$

Hierin ist  $z^* e$  die Überführungsladung (Überführungsladungszahl  $z^*$  multipliziert mit dem Betrag der Elementarladung  $e$ ),  $c$  die Konzentration und  $D$  der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs in der Metallprobe.

Wendet man diese Gleichung zusammen mit der Beziehung für die elektrische Stromdichte  $i$ ,

$$i = -\sigma \text{grad } \varphi, \quad (2)$$

auf den bei unseren Versuchen verwendeten Metalldraht mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  an, so erhält man für die Überführungsladungszahl den Ausdruck

$$z^* = \frac{J}{I} \frac{\sigma k T}{e c D}. \quad (3)$$

$z^*$  ist positiv, wenn der Wasserstoffstrom  $J$  dem elektrischen Strom  $I$  gleichgerichtet ist, also der Wasserstoff den Elektronen entgegenwandert, und negativ, wenn sich der Wasserstoff in die gleiche Richtung wie die Elektronen bewegt.

Wird die Menge des im Metall gelösten Wasserstoffs durch den Löslichkeitskoeffizienten  $L$  (Mole  $\text{H}_2$  pro Grammatom Metall bei einem Gleichgewichtsdruck von 1 Atm) ausgedrückt, so erhält man die Konzentration  $c$  nach

$$c = \frac{2 n_{\text{H}_2} N_L}{n_M V_M} = \frac{2 L p^{1/2} N_L}{V_M}. \quad (4)$$

Dabei bedeuten  $n_{\text{H}_2}$  die Zahl der im Metall gelösten Mole Gas,  $n_M$  die Zahl der Grammatome Metall und  $V_M$  das Atomvolumen des Metalls.  $p$  ist der Druck in der Gasphase bei Gleichgewicht und  $N_L$  die Loschmidt-Zahl.

Für die Berechnung der Überführungsladungszahl  $z^*$  folgt somit

$$z^* = \frac{J}{I} \frac{\sigma k T V_M}{2 e N_L D L p^{1/2}}. \quad (5)$$

### 3. Die Apparatur

Sie ist im Prinzip nach dem Vorbild der von WAGNER und HELLER<sup>8</sup> verwendeten Apparatur aufgebaut. Ein aus Glasröhren gebildetes Viereck stellt den wesentlichen Teil der Meßanordnung dar (siehe Abb. 1). Ein Palladiumdraht von ca. 3 cm Länge (Durchmesser

0,1 cm) wurde auf einer Länge von ca. 1 cm dicht in ein Glasrohr eingeschmolzen (Einschmelzung E 1). Zur Stromzuführung wurden Golddrähte des gleichen Durchmessers an die beiden Enden des Palladiumdrahtes angeschweißt (Schweißpunkte S) und über die Einschmelzungen E 2 und E 3 nach außen geführt. Die Löslichkeit von Wasserstoff in Gold ist gering<sup>9</sup>, so daß nicht zu befürchten ist, daß Wasserstoff über das Gold abtransportiert wird. Der Flüssigkeitstropfen in der Meßkapillare teilt die Apparatur in den Anoden- und den Kathodenraum auf.

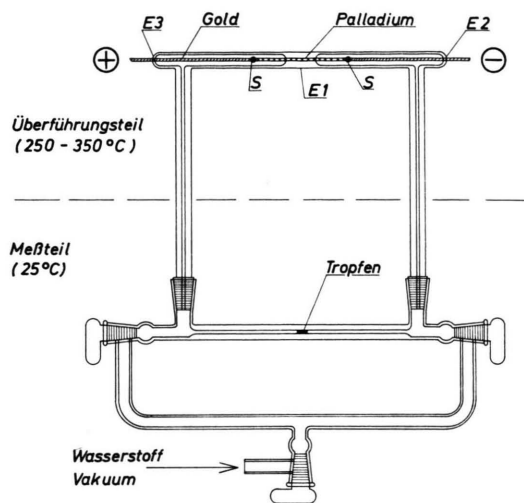


Abb. 1. Glasteil der Überführungsapparatur.

Nach dem Füllen der Apparatur mit Wasserstoff und nach eingetretenem Lösungsgleichgewicht transportiert ein durch den Draht fließender Gleichstrom im Draht gelöste Wasserstoffatome aus dem Anodenraum in den Kathodenraum der Apparatur, wobei der auf der einen Seite vom Draht aufgenommene Wasserstoff auf der anderen Seite abgegeben wird. Der Druckausgleich zwischen beiden Hälften erfolgt durch eine Verschiebung des Tropfens, aus dessen Bewegung in der durch Wägung mit Quecksilber geeichten Meßkapillare sich die pro Zeiteinheit überführte Wasserstoffmenge berechnen läßt.

Nach einigen wenig zufriedenstellenden Vorversuchen mit Siliconölen, Indium, Gallium und Woodschem Metall benutzten wir als Tropfenflüssigkeit das auch von WAGNER und HELLER<sup>8</sup> verwendete  $\alpha$ -Monobromnaphthalin.

Wie Abb. 1 erkennen läßt, wurde die Apparatur in den auf der Versuchstemperatur (250–350 °C) befindlichen „Überführungsteil“ und den mittels Wasserthermostaten auf  $(25 \pm 0,01)^\circ\text{C}$  gehaltenen „Meßteil“ unterteilt. Der Überführungsteil wurde in ein Metallbad (Lötzinn) eingebettet, dessen Temperatur mit einem eigens dafür entwickelten elektronischen Regler auf  $\pm 0,1$  Grad konstant gehalten wurde. Zwischen den

<sup>9</sup> W. EICHENAUER u. D. LIEBSCHER, Z. Naturforsch. **71 a**, 355 [1962].

beiden Temperaturzonen stellte sich in den beiden Verbindungskapillaren ein Temperaturgefälle ein, welches wegen des symmetrischen Aufbaus der Apparatur als für beide Kapillaren gleich angesehen werden kann.

Nach einigen Vorversuchen gelang es, eine Apparatur mit ausreichender Empfindlichkeit zusammenzubauen: eine Tropfenverschiebung von 1 mm entsprach einem Transport von einigen  $10^{-8}$  Mol  $H_2$ . Der Überführungsteil mußte wegen seiner begrenzten Lebensdauer des öfteren ersetzt werden.

#### 4. Meßergebnisse

Die Tropfenverschiebung wurde zunächst mit einem Kathetometer beobachtet; später wurde eine Vorrichtung zur elektro-optischen Abtastung der Tropfenlage mit automatischer Registrierung verwendet. In Abb. 2 ist der Ablauf einer Messung dargestellt. Bei ihr wurde die Lage des Tropfens in Intervallen von einer Minute mit dem Kathetometer gemessen und über der Zeit aufgetragen. Zur Zeit  $t_1$  wurde der Strom eingeschaltet, worauf sich der Tropfen in Richtung auf die Anode in Bewegung setzt. Bei  $t_2$  wurde die Stromrichtung gewechselt; infolgedessen wandert der Tropfen zurück. Schließlich wurde bei  $t_3$  der Strom ausgeschaltet.

Beim Ein- und Ausschalten des Stromes bewegt sich der Tropfen zunächst während einiger Minuten zur Kathode, beim Umpolen jedoch etwa doppelt so weit wie beim Ein- und Ausschalten zur Anode hin. Diese Erscheinung ist auf einen an den Kontaktstellen Gold – Palladium auftretenden Peltier-Effekt zurückzuführen.

Aus den die ansteigende und die abfallende Kurve mittelnden Geraden wurde die mittlere Verschiebung des Tropfens und daraus die Anzahl der pro Zeit- und Stromeinheit durch den Draht wandernden Wasserstoffatome berechnet. Es wurde eine größere Zahl solcher Messungen in Abhängigkeit von Stromstärke, Temperatur und Gleichgewichtsdruck ausgeführt, die zu folgendem Ergebnis führten:

##### 1. Abhängigkeit der Größe $J/I$ von der Stromstärke

Die Stromstärke wurde zwischen 1 und 4 A variiert. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte kein Gang mit der Stromstärke beobachtet werden.

##### 2. Abhängigkeit vom Beladungsdruck

Wie zu erwarten, ist  $J/I$  proportional zur Konzentration des Wasserstoffs im Metall und damit nach dem Sievertsschen Gesetz proportional zur Wurzel aus dem in der Gasphase herrschenden Druck.

Im doppeltlogarithmischen Maßstab können die Meßpunkte von  $J/I$ , aufgetragen über dem Druck im Gasraum, durch je eine Gerade interpoliert werden (Abb. 3), die im Falle des Deuteriums recht genau, beim Wasserstoff angenähert die Steigung 0,5 besitzt. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

#### 3. Abhängigkeit von der Temperatur

Für konstanten Druck und mit der Annahme, daß im untersuchten Bereich geringer Wasserstoffkonzentrationen (0,5 bis 1 Atomprozent) die Überführungsladung und auch die Leitfähigkeit nur geringfügig von der Temperatur abhängen, erhält man aus der Gl. (5)

$$(J/I) T = K' L D \quad (6)$$

oder, nach Einsetzen der Temperaturfunktionen für Löslichkeit und Diffusion

$$L = L_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

$$\text{und} \quad D = D_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (7)$$

die Beziehung

$$(J/I) T = K \exp(-A/RT). \quad (8)$$

$K'$  und  $K$  sind Proportionalitätskonstanten,  $A$  ist die Summe der Aktivierungsenergie  $\Delta E$  der Diffusion und der Lösungsenthalpie  $\Delta H$ .

Trägt man die Werte von  $\log(J/I) T$  über der reziproken absoluten Temperatur auf, so ist für Wasserstoff und für Deuterium je eine Gerade zu erwarten, aus deren Steigung der Energiewert  $A$  berechnet werden kann.

In Abb. 4 und 5 sind die Meßergebnisse für Wasserstoff und Deuterium dargestellt. In Tab. 1 sind die durch Ausgleichsrechnung ermittelten Größen  $A$  der beiden Geraden der jeweiligen Summe von  $\Delta H$  und  $\Delta E$  gegenübergestellt. Auf die Herkunft der Werte  $\Delta H$  und  $\Delta E$ , die unabhängig von den Überführungsmessungen gewonnen wurden, wird weiter unten eingegangen. Beim Wasserstoff ist die Übereinstimmung befriedigend, beim Deuterium tritt ein Unterschied von 800 cal auf.

	$A$ (aus den Steigungen der Geraden in Abb. 4 und Abb. 5 (cal/½ Mol Gas)	$\Delta H + \Delta E$ (aus Löslichkeits- und Diffusionsmessungen) (cal/½ Mol Gas)
Wasserstoff	3730	3780
Deuterium	5040	4250

Tab. 1.

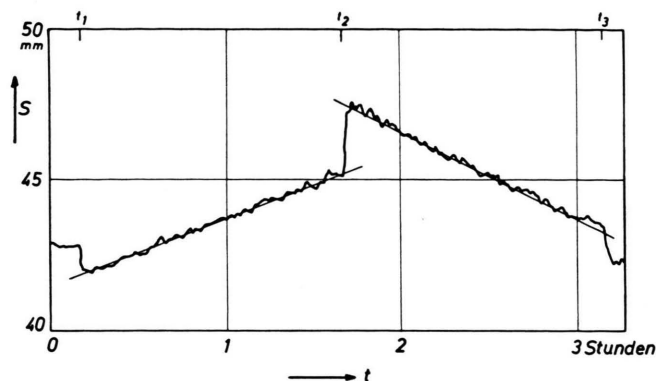


Abb. 2. Verlauf einer Überführungsmessung mit Wasserstoff ( $p = 500$  Torr,  $T = 316^\circ\text{C}$ ,  $I = 1,50$  A). Die Tropfenlage  $s$  wurde in Intervallen von 1 Minute mit einem Kathetometer gemessen.

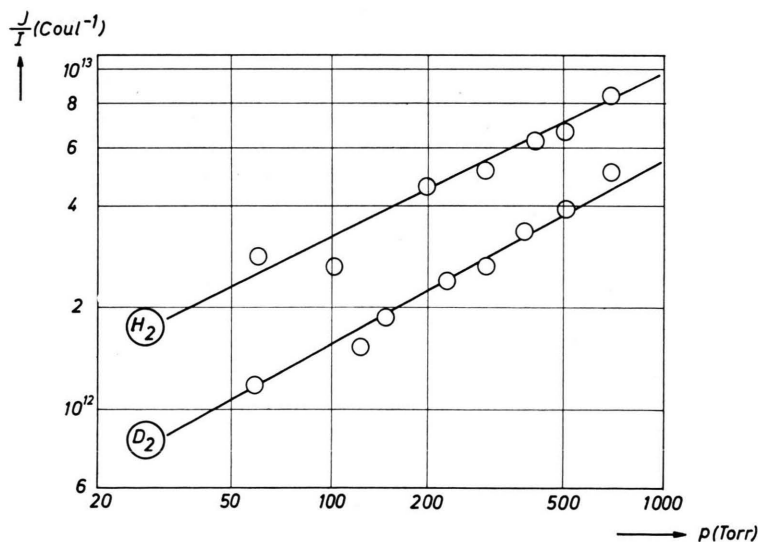


Abb. 3. Die Druckabhängigkeit der Größe  $J/I$  bei  $T = 316^\circ\text{C}$ .

### 5. Meßfehler bei der Überführungsmessung

Die Größe der Meßfehler wird hauptsächlich durch die Reibung des Tropfens an der Wand der Meßkapillare und die damit verbundene Ungenauigkeit in der Bestimmung der Geschwindigkeit des Tropfens gegeben. Weiterhin beeinflussen geringe Störungen der Symmetrie der sich in den Kapillaren aufbauenden Temperaturgradienten das Meßergebnis. Diese beiden Fehler können folgendermaßen

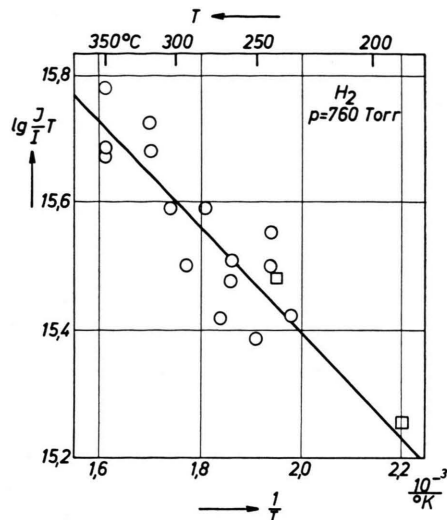


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit der Größe  $\lg(J/I) T$  für Wasserstoff. Zum Vergleich sind die beiden Meßwerte von WAGNER und HELLER<sup>8</sup> eingezeichnet (durch Quadrate gekennzeichnet).

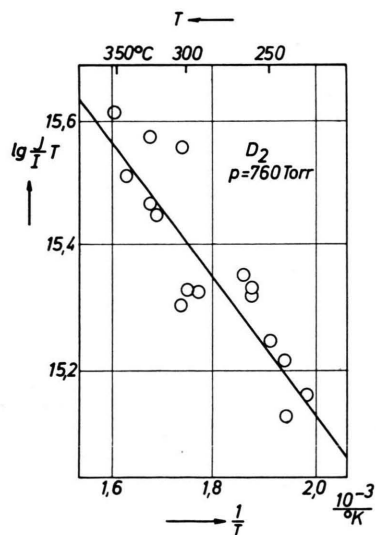


Abb. 5. Die Temperaturabhängigkeit der Größe  $\lg(J/I) T$  für Deuterium.

abgeschätzt werden: Die Steigungen der Geraden, die man durch eine Meßkurve nach Art der Abb. 2 zeichnen kann, unterscheiden sich im Mittel um 20%. Ihnen gegenüber sind die Fehler bei der Temperaturmessung ( $\Delta T = 0,1$  Grad) sowie bei der Messung des Beladungsdrucks ( $\Delta p = 1$  Torr) gering und können ebenso wie die Eichfehler vernachlässigt werden.

Somit ist jeder Einzelwert von  $J/I$  mit einem mittleren relativen Fehler von 20% behaftet.



## 6. Berechnung der Überführungsladungszahl

Zur Berechnung von  $z^*$  benötigt man neben der experimentell ermittelten Größe  $I/I$  Zahlenwerte des Diffusionskoeffizienten, des Löslichkeitskoeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit.

### a) Elektrische Leitfähigkeit

Bei den vorliegenden geringen Wasserstoffkonzentrationen darf die elektrische Leitfähigkeit gleich der des unbeladenen Metalls gesetzt werden.

### b) Löslichkeit

Da die Literatur widersprüchliche Angaben über die Löslichkeit von leichtem und schwerem Wasserstoff in Palladium enthält, haben wir entsprechende Messungen im Bereich von 200 bis 450 °C und 100 bis 500 Torr Gleichgewichtsdruck vorgenommen. Als Meßverfahren kam die von LIESER und WITTE<sup>10</sup> beschriebene volumetrische Methode in etwas abgeänderter Form zur Anwendung. Die Messungen wurden an einem Stück des Palladiumdrahtes ausgeführt, der bei den Überführungsversuchen Verwendung fand. Für den Temperaturverlauf der Löslichkeit erhielten wir:

a) für Wasserstoff:

$$L = 1,03 \cdot 10^{-3} \exp(2120/RT),$$

b) für Deuterium:

$$L = 1,24 \cdot 10^{-3} \exp(1450/RT). \quad (9)$$

Die Fehlerabschätzung ergab für beide Funktionen die folgenden mittleren Fehler: bei der Lösungsenthalpie  $\pm 3\%$ , beim Entropieglied  $\pm 4\%$ .

In dem untersuchten Konzentrationsbereich ( $n_H/n_{Pd} \approx 10^{-2}$ ), in dem die strenge Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes nachgewiesen werden konnte, läßt sich der Temperaturverlauf der Löslichkeit ohne Einführung eines Korrekturgliedes, das üblicherweise bei höheren Konzentrationen die Abweichung vom idealen Verhalten wiedergibt<sup>11</sup>, darstellen. Durch Anwendung eines früher beschriebenen Modells<sup>12</sup>, das von der Vorstellung ausgeht, daß der Wasserstoff die oktaedrischen Lücken des

Metalls besetzt und dort Schwingungen mit einer diskreten Frequenz (Einstein-Modell) um die Ruhelage ausführt, läßt sich diese Schwingungsfrequenz berechnen. Man erhält aus unseren Löslichkeitsmessungen bei einer mittleren Meßtemperatur von 600 °K für Wasserstoff  $\nu = 1,65 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und für Deuterium einen um den Faktor 1,44 kleineren Wert in guter Übereinstimmung mit der klassischen Theorie, nach der der Faktor  $(m_D/m_H)^{1/2} = 1,41$  zu erwarten ist. Dieses Ergebnis steht in befriedigender Übereinstimmung mit den von WICKE und NERNST<sup>13</sup> aus Absorptions- und Desorptionsmessungen bei niedrigen Temperaturen ( $-78$  bis  $+75$  °C) erhaltenen Werten ( $1,23$  bzw.  $0,84 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

### c) Diffusion

Ebenso wie bei der Löslichkeit werden in der Literatur recht unterschiedliche Angaben über die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Deuterium in Palladium gemacht. Mit einem mehrfach beschriebenen Verfahren<sup>14, 15</sup>, das auf der Messung der Entgasungsgeschwindigkeit von mit Wasserstoff beladenen Metallproben geeigneter Form beruht, versuchten wir, zuverlässige Werte zu erhalten.

Die Messungen wurden zwischen 260 und 600 °C bei Drücken zwischen 7 und 16 Torr an einer Palladiumkugel von ca. 1 cm Durchmesser ausgeführt. Sie lieferten bei der Auswertung jedoch Funktionen, die sich in nur wenigen Fällen einem reinen Diffusionsvorgang zuordnen ließen.

Wegen der hohen Wasserstofflöslichkeit des Palladiums konnte das Meßverfahren so modifiziert werden, daß auch der Eintritt des Wasserstoffs in das Metall beobachtet werden konnte. Die Versuche ergaben, daß bei konstanter Temperatur die Be-gasung stets schneller erfolgte — bis um den Faktor 3 — als die Entgasung. Vermutlich hemmen Grenzflächenprozesse, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde<sup>16, 17</sup>, zumindest den Ablauf der Entgasung. Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß die Oberflächenbehandlung die Geschwindigkeit der Gasaufnahme und -abgabe wesentlich beeinflusst. Nach WICKE und KÜSSNER<sup>18</sup> läßt

<sup>10</sup> K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Phys. Chem. **202**, 321 [1954].

<sup>11</sup> H. BRODOWSKY, Z. Phys. Chem. N.F. **44**, 129 [1965].

<sup>12</sup> W. EICHENAUER, W. LÖSER u. H. WITTE, Z. Metallkunde **56**, 287 [1965].

<sup>13</sup> E. WICKE u. G. H. NERNST, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **65**, 224 [1964].

<sup>14</sup> W. EICHENAUER u. A. PEBLER, Z. Metallkunde **48**, 373 [1957].

<sup>15</sup> W. EICHENAUER, H. KÜNZIG u. A. PEBLER, Z. Metallkunde **49**, 220 [1958].

<sup>16</sup> C. WAGNER, Z. Phys. Chem. A **159**, 459 [1932].

<sup>17</sup> M. v. SWAAY u. C. E. BIRCHENALL, Trans. AIME **218**, 285 [1960].

<sup>18</sup> E. WICKE u. A. KÜSSNER, Z. Phys. Chem. NF **24**, 152 [1962].

sich die hemmende Wirkung der Grenzflächenprozesse an Palladiumoberflächen weitgehend durch Übertragungskatalysatoren ausschalten. Bei erhöhter Temperatur werden diese jedoch hauptsächlich wegen des Zusammenbackens des als Katalysator verwendeten Metallpulvers schnell unwirksam. Am günstigsten erwies sich ein Überzug aus Palladium-Schwarz.

Wählt man von den bei einer Temperatur beobachteten Entgasungsgeschwindigkeiten jeweils die höchsten Werte aus und berechnet aus ihnen näherungsweise die Diffusionskoeffizienten – die Vermutung, daß die Diffusion durch Grenzflächenreaktionen verzögert wird, gibt diesem Verfahren eine gewisse Berechtigung –, so erhält man für Wasserstoff Diffusionskoeffizienten, die in Tab. 2 zusammengestellt sind und die sich recht gut in den von KATZ und GULBRANSON<sup>19</sup> gemessenen Temperaturverlauf einfügen.

$T$ (°C)	260	300	400	500	600
$D \cdot 10^5$ (cm <sup>2</sup> /s)	1,9	4,2	6,9	10,0	14,3

Tab. 2. Eigene Messungen des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Palladium ( $\alpha$ -Phase).

Trotzdem haben wir es vorgezogen, bei der Auswertung unserer Überführungsmessungen im Falle des Wasserstoffs die von MAKRIDES und JEWETT<sup>20</sup> vorgeschlagene gemittelte Temperaturfunktion und beim Deuterium die von JOST und WIDMANN mitgeteilten Daten<sup>21</sup> zu benutzen:

a) für Wasserstoff:

$$D = 5,5 \cdot 10^{-3} \exp(-5900/RT),$$

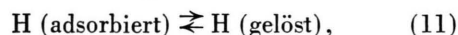
b) für Deuterium: (10)

$$D = 4,45 \cdot 10^{-3} \exp(-5700/RT).$$

Die bei den hier beschriebenen Diffusionsmessungen gemachten Erfahrungen führen auf die Frage, inwieweit Oberflächenreaktionen systematische Fehler bei der Berechnung von  $z^*$  verursachen können.

Eine Auswertung der im Verlauf der Diffusionsmessungen erhaltenen Be- und Entgasungskurven ergab keinen Aufschluß über den Mechanismus der Hemmung an der Metalloberfläche. Auch Permeationsmessungen in einer Meßanordnung, die mit der Überführungsapparatur praktisch identisch war, lieferten keine Hinweise.

Wir haben uns bemüht, den Einfluß von Grenzflächenreaktionen auf unsere Messungen an Hand von drei verschiedenen Modellen, die dem experimentellen Sachverhalt angepaßt waren, abzuschätzen. Eine ausführliche Darstellung dieser Rechnung findet man in der dieser Veröffentlichung zugrunde liegenden Dissertation. Hier soll nur das Ergebnis der Rechnung mit dem unsere Versuchsergebnisse am besten wiedergebenden Modell erwähnt werden: Eine hemmende Grenzflächenreaktion hat zur Folge, daß sich ein Konzentrationsgradient ausbildet, der eine Rückdiffusion bewirkt, d. h. den allein unter Einfluß des elektrischen Feldes sich ausbildenden Teilchenstrom verkleinert. Benutzt man die von WAGNER<sup>16</sup> gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 1. Ordnung



die als hemmende Oberflächenreaktion beim System Palladium – Wasserstoff beobachtet wurde, so erhält man für unsere Versuchsbedingungen einen völlig vernachlässigbaren Einfluß auf den Wasserstoffstrom. Selbst bei einer um den Faktor 100 kleineren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Grenzflächenprozesses ist die Wasserstoff-Strömungsdichte nur um 0,01% geringer als bei Überführung ohne Störung.

Die mathematische Behandlung des Modells mit einer Reaktion zweiter Ordnung, die in wenigen Fällen ebenfalls von WAGNER<sup>16</sup> beim Palladium beobachtet werden konnte, führt zu schwer zu handhabenden Ausdrücken, die in geschlossener Form nicht gelöst werden können. Ihr Einfluß dürfte ohnehin ähnlich gering sein wie bei der Reaktion 1. Ordnung.

Für die nach Gl. (5) berechneten Werte der Überführungsladungszahl  $z^*$  erhielten wir

a) für Wasserstoff:

$$z^* = 0,52 \cdot \exp(50/RT),$$

b) für Deuterium:

$$z^* = 1,1 \cdot \exp(-790/RT). \quad (12)$$

Abb. 6 zeigt den Verlauf dieser beiden mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung erhaltenen Funktionen. Für Wasserstoff resultiert ein schwacher Abfall des  $z^*$ -Wertes mit der Temperatur. Innerhalb des Meßbereichs liegen die Werte für Deuterium zum Teil

<sup>19</sup> O. M. KATZ u. E. A. GULBRANSON, Rev. Sci. Instrum. **31**, 615 [1960].

<sup>20</sup> A. C. MAKRIDES u. P. N. JEWETT, Techn. Bull. Engelhard Ind. VII, **1/2**, 51 [1966].

<sup>21</sup> W. JOST u. A. WIDMANN, Z. Phys. Chem. B **29**, 247 [1935].

unterhalb und zum Teil oberhalb der entsprechenden Wasserstoff-Werte. In der Mitte des Meßbereichs (bei  $T = 300^\circ\text{C}$ ) erhält man für beide Wasserstoffisotope  $z^* \approx 0,54$ .

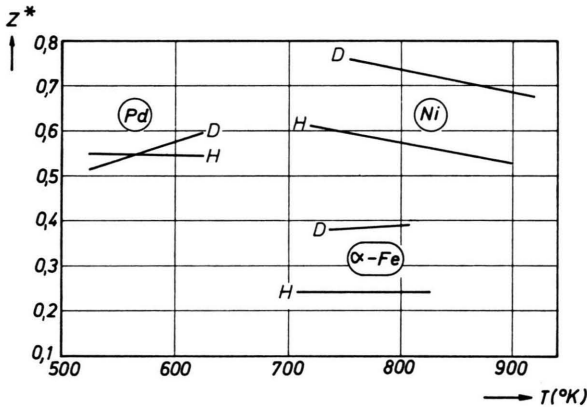


Abb. 6. Die Überführungsladungszahl von Wasserstoff und Deuterium in Palladium (eigene Messungen) sowie in  $\alpha$ -Eisen und Nickel (Messungen von ORIANI und GONZALEZ<sup>5</sup>) als Funktion der Temperatur.

Extrapolation auf höhere Temperaturen liefert deutlich höhere  $z^*$ -Werte für Deuterium als für Wasserstoff. Dieser Temperaturverlauf ist jedoch wegen

der Unsicherheit der zur Berechnung benutzten Diffusionskoeffizienten für Deuterium zunächst noch zurückhaltend zu bewerten.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Elektromigration von Wasserstoff und Deuterium sowohl in  $\alpha$ -Eisen als auch in Nickel jeweils für Deuterium höhere Überführungsladungen als für Wasserstoff gefunden wurden<sup>5</sup>. Dieser Effekt wird von den Verfassern qualitativ mit Impulsübertragung zwischen den wandernden Ladungsträgern und Defektelektroten gedeutet. Auch beim Palladium wäre eine derartige Wechselwirkung denkbar. Eine eingehende Diskussion der hier mitgeteilten Meßwerte sollte jedoch bis zum Vorliegen sicherer Daten über die Diffusion von Deuterium in Palladium zurückgestellt werden.

Herrn Prof. Dr. H. WITTE, Darmstadt, danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Ebenso schulden wir Herrn Prof. Dr. A. KLEMM, Mainz, Dank für Hinweise und Ratschläge. Dem Stifterverband Nicht-eisenmetalle sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.