

# Nachweis interstitieller Wasserstoffeinlagerung in NiCu-Legierungen auf magnetischem und röntgenographischem Wege

H. J. BAUER, G. BERNINGER und G. ZIMMERMANN

Sektion Physik der Universität München \*

(Z. Naturforsch. 23 a, 2023—2029 [1968]; eingegangen am 18. September 1968)

Ferromagnetic nickel-copper alloys can be charged with cathodic hydrogen in high concentrations whereby they lose their ferromagnetic behavior. Measurements of magnetization of these alloys show a quicker absorption of hydrogen compared to nickel. The interstitial occlusion of hydrogen gives rise to a reversible lattice expansion of some percent (without change of structure). During the desorption there appear on the studied alloys (10 to 35%) simultaneously two different values of lattice parameters. This is due to the transition between two NiCu—H phases of different H-concentrations ( $\beta$ - and  $\alpha$ -phase). With increasing Cu-content a decreasing lattice expansion of the hydrogen-rich non-ferromagnetic phase is found. This expansion up to a Cu-content of 35% is proportional to the mean magnetic moment per atom of the corresponding hydrogen-free alloy. The comparison with the quantity of absorbed hydrogen suggests further — in analogy to Vegard's law for mixed crystals — proportionality between lattice expansion of the  $\beta$ -phase (as function of the Cu-content) and the corresponding atomic ratio hydrogen/metal. The results can be understood as a decrease of the solubility of hydrogen caused by the increased filling of the d-holes by s-electrons of Cu. — Further X-ray studies showed an overcharging effect by an additive continuous increase of the lattice parameters of the  $\beta$ -phase.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der spontanen Magnetisierung am System Nickel — Kupfer — Wasserstoff (NiCu — H) wurde bereits auf einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hingewiesen<sup>1-3</sup>. Über den diesen Untersuchungen z. Tl. vorausgegangenen Nachweis des Systems auf magnetischem und röntgenographischem<sup>2</sup> Wege soll im folgenden berichtet werden.

## Einführung

Die Aufhebung der spontanen Magnetisierung des Nickels<sup>4-8</sup> durch interstitiell eingelagerten Wasserstoff<sup>9,10</sup> läßt sich ebenso wie die Abnahme des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes<sup>11,12</sup> oder die Veränderung der K-Absorptionskante<sup>13</sup> bei der Bildung von Nickelhydrid ( $\beta$ -Ni — H<sup>9</sup>) durch eine Auffüllung des d-Bandes mit den Elektronen des Wasserstoffs erklären. Hierbei entspricht das Atomzahlverhältnis der stabilen  $\beta$ -Phase (0,6 bis 0,65) recht gut der Anzahl der d-Lücken pro Atom. Dieser den Ergebnissen am System Palladium — Wasserstoff<sup>14-16</sup> analoge Befund legt einen Vergleich nahe mit entsprechenden Substitutionslegierungen — nach dem Hydridverschiebungssatz also mit Nickel — Kupfer bzw. Palladium — Silber. Bei NiCu ist daher bezüglich der Wasserstoffeinlagerung ein ähnliches physikalisches Verhalten zu erwarten wie bei dem seit längerem bekannten System PdAg — H<sup>17</sup>.

des<sup>11,12</sup> oder die Veränderung der K-Absorptionskante<sup>13</sup> bei der Bildung von Nickelhydrid ( $\beta$ -Ni — H<sup>9</sup>) durch eine Auffüllung des d-Bandes mit den Elektronen des Wasserstoffs erklären. Hierbei entspricht das Atomzahlverhältnis der stabilen  $\beta$ -Phase (0,6 bis 0,65) recht gut der Anzahl der d-Lücken pro Atom. Dieser den Ergebnissen am System Palladium — Wasserstoff<sup>14-16</sup> analoge Befund legt einen Vergleich nahe mit entsprechenden Substitutionslegierungen — nach dem Hydridverschiebungssatz also mit Nickel — Kupfer bzw. Palladium — Silber. Bei NiCu ist daher bezüglich der Wasserstoffeinlagerung ein ähnliches physikalisches Verhalten zu erwarten wie bei dem seit längerem bekannten System PdAg — H<sup>17</sup>.

\* Lehrstuhl Prof. Dr. J. BRANDMÜLLER.

<sup>1</sup> H. J. BAUER, Z. Naturforsch. 22 a, 1468 [1967].

<sup>2</sup> G. ZIMMERMANN u. H. J. BAUER, Vortrag am 5. 4. 1968 auf Frühjahrstagung d. Regionalverb. Bayern i. d. Deutschen Physikal. Gesellsch. in München; Phys. Verh. 5, 406 [1968].

<sup>3</sup> H. J. BAUER, Vorträge a) am 8. 4. 1968 auf Jahrestagung d. Arbeitsgemeinschaft Magnetismus in Münster (Z. Angew. Phys., im Druck), b) am 17. 8. 1968 auf Internationalem Symposium „Wasserstoff in Übergangsmetallen“ in Münster.

<sup>4</sup> H. J. BAUER u. E. SCHMIDBAUER, Naturwiss. 48, 425 [1961]; Z. Phys. 164, 367 [1961].

<sup>5</sup> W. ANDRÄ, Phys. Stat. Sol. 1, K 135 [1961]; J. Phys. Soc. Japan 17, Suppl. B-I, 585 [1961].

<sup>6</sup> L. KOZŁOWSKI u. S. KUBIAK, Phys. Stat. Sol. 3, K 117 [1963].

<sup>7</sup> S. v. AUFSCHNAITER u. H. J. BAUER, Z. Angew. Phys. 17, 209 [1964].

<sup>8</sup> H. J. BAUER u. O. RUCZKA, Z. Angew. Phys. 21, 18 [1966].

<sup>9</sup> B. BARANOWSKI u. M. SMIAŁOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. 7, 663 [1959].

<sup>10</sup> A. JANKO, Naturwiss. 10, 225 [1960]; Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. 8, 131 [1960].

<sup>11</sup> H. J. BAUER, Z. Phys. 177, 1 [1964].

<sup>12</sup> B. BARANOWSKI, Acta Met. 12, 322 [1964].

<sup>13</sup> A. FAESSLER u. R. SCHMID, Phys. Verh. 4/5, 149 [1963]; Z. Phys. 190, 10 [1966]. — A. N. NIGAM, Curr. Sci. 33, 76 [1964].

<sup>14</sup> H. F. BIGGS, Phil. Mag. [6] 32, 131 [1916]. — A. E. OXLEY, Proc. R. Soc. 101 A, 264 [1922]. — E. VOGT, Ann. Phys. 14, 1 [1932]. — B. SVENSSON, Ann. Phys. 18, 299 [1933].

<sup>15</sup> N. F. MOTT, Proc. Phys. Soc. London 47, 571 [1935].

<sup>16</sup> F. A. LEWIS, The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London—New York 1967.

<sup>17</sup> F. KRÜGER u. G. GEHM, Ann. Phys. 16, 190 [1933].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Suszeptibilitätsmessungen an verschiedenen PdAg-Legierungen<sup>18</sup> zeigen bei wachsendem Ag-Gehalt eine nahezu lineare Abnahme des Atomzahlverhältnisses Wasserstoff/Metall ( $n_H/N$ ), das zur Aufhebung des Paramagnetismus führt. Wegen der bei der Beladung i. allg. auftretenden Übersättigung der  $\beta$ -Phase ist jedoch diejenige minimale Wasserstoffmenge, die gerade zur d-Band-Auffüllung ausreicht, nicht in einfacher Weise zu ermitteln.

Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß die mit der Wasserstoffbeladung verbundene Gitteraufweitung  $\Delta a$  (max. ca. 3,5%) der nichtübersättigten  $\beta$ -Phase des PdAg-H ebenfalls mit der Zunahme des Silbergehaltes linear abnimmt, und zwar bei entsprechender Extrapolation auf  $\Delta a = 0$  für eine Legierung mit etwa 55% Ag-Gehalt, so tritt die Parallelität zwischen magnetischem Verhalten und H-Konzentration der  $\beta$ -Phase klar hervor.

Setzt man die Gültigkeit der Vegardschen Regel auch hinsichtlich einer durch die Wasserstoffeinlagerung hervorgerufenen (mittleren) Gitteraufweitung voraus (s. u.), so sollte sich in Verbindung mit Bestimmungen der Gitterkonstanten der Zusammenhang zwischen Wasserstofflöslichkeit und mittlerem magnetischen Moment bei NiCu-Legierungen zeigen.

### Experimentelles

**Material.** Es kamen außer reinem Nickel Legierungen von Nickel mit 10, 20 und 30 At.-Proz. Cu von Heraeus<sup>19</sup> mit einem Reinheitsgrad von 99,9% (Mn, Si, Fe < 0,1%; Al, Ag, In < 0,01%) sowie eine Legierung mit 35 At.-Proz. Cu von Siemens<sup>20</sup> mit einem Reinheitsgrad von 99,99% (Fe, Ag, Si, Mg < 0,01%) zur Anwendung. Die kathodische Beladung mit Wasserstoff erfolgte wie in<sup>1-3</sup>. Um vollständige Beladung zu erreichen, mußte das Ausgangsmaterial erheblich verformt werden: Zwei Millimeter starke Drähte wurden auf einen Durchmesser von 200  $\mu$ m gezogen und anschließend zu ca. 20  $\mu$ m dicken Folien gewalzt. Es wurde sowohl ungetempertes als auch bei 550 °C getempertes Folienmaterial untersucht.

**Magnetisierungsmessung.** Die Messung der Magnetisierung erfolgte nach einem üblichen Kompensationsverfahren<sup>4</sup> während der Elektrolyse<sup>7</sup> sowie unter gleichzeitiger eudiometrischer Bestimmung des Wasserstoffs während der Desorption. Hierbei lieferte die Methode des Abziehens der magnetisierten Probe aus einer der beiden in der Feldspule befindlichen Kompensationsspulen gegenüber dem Verfahren des Magnetfeldschaltens<sup>4, 7</sup> eine größere Meßgenauigkeit.

<sup>18</sup> T. TSUCHIDA, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1016 [1963].

<sup>19</sup> Die Legierungen wurden uns dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. W. GERLACH zur Verfügung gestellt.

<sup>20</sup> Für die Herstellung dieser Legierung haben wir Herrn Dr. A. MEYER zu danken.

**Röntgen-Strukturanalyse.** Die Gitterparameter der NiCu-H-Systeme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren bestimmt (Cu-K $\alpha$ -Strahlung, asymmetrische Methode). Da die verwendete Probenhalterung eine Justierung bereits vor dem Beladungsprozeß erlaubte, konnte wenige Minuten nach Beladungsende mit der ersten Aufnahme begonnen werden.

Wegen der Instabilität der NiCu-Hydride — sie zerfallen noch unterhalb von 0 °C — mußte mit sehr kurzer Expositionszeit (15–20 min) gearbeitet werden. Dabei konnten in ungünstigen Fällen die Gitterkonstanten noch auf 2 XE genau bestimmt werden, während die zu ermittelnden Gitteraufweitungen zwischen 50 und 180 XE lagen. Eine größere Genauigkeit war aus zwei anderen Gründen nicht zu erreichen. Einerseits waren die NiCu-Hydrid-Linien gegenüber denen von NiCu — mit wachsendem Cu-Gehalt der Legierungen zunehmend — verbreitert. Zum anderen ergaben sich Unterschiede zwischen den aus verschiedenen Reflexen derselben Aufnahme ermittelten Gitterparametern, welche nicht auf den bekannten Absorptionseffekt<sup>21</sup> zurückzuführen waren. Da diese Unterschiede in den Gitterkonstantenwerten eine für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase verschiedene Charakteristik zeigten, welche sich wiederum in gewisser Systematik mit dem Desorptionsstadium änderte, muß angenommen werden, daß wirkliche Schwankungen der Gitterparameter innerhalb der Proben Ursache dieses Effektes sind.

Durch Verwendung 20  $\mu$ m dicker und 200  $\mu$ m breiter Folien ließ sich der normale Absorptionseffekt gegenüber den erwähnten Schwankungen der errechneten Gitterparameterwerte weitgehend unterdrücken, so daß aus dem Gang der Gitterkonstanten mit der Netzebenenindizierung gewisse Folgerungen gezogen werden konnten. Auffallend ist, daß man anscheinend kurz vor dem vollständigen Zerfall der  $\beta$ -Phase von der Probenoberfläche wieder größere Gitterparameterwerte erhält als die vorher aus den (024)- und (133)-Reflexen ermittelten stationären Werte. Dabei kann nicht entschieden werden, ob die Gitterparameter an der Oberfläche nicht schon zu Beginn der Desorption größer als im Probeninneren waren, denn bei der Abnahme der Gesamtintensität der  $\beta$ -Reflexe im Verlauf der Desorption liefert möglicherweise schließlich nur noch die Oberfläche die Hauptintensitätsbeiträge. Es scheint denkbar, daß hier ein Zusammenhang besteht mit den Ergebnissen von JANKO und MICHEL<sup>22</sup>, die an der Oberfläche des Ni-H-Systems mittels Elektronenbeugung eine weitere — beständige — Phase mit einer größeren Gitterkonstante als der des  $\beta$ -Ni-H fanden.

Im allgemeinen muß bei den Schwankungen der Gitterparameter innerhalb der Probe an zwei mögliche Ursachen gedacht werden: örtliche Wasserstoffkonzentrationsschwankungen, die zu entsprechenden Gitterkonstantenunterschieden führen und andererseits Verspannungen zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasenbereichen in der

<sup>21</sup> Zum Beispiel: A. HADDING, Centralbl. Min. 631 [1921].

<sup>22</sup> A. JANKO u. P. MICHEL, C. R. Acad. Sci. Paris **251**, 1001. [1960].

Probe. Daß örtliche Unterschiede der Wasserstoffkonzentration zu entsprechenden Gitterparameterschwankungen führen können, läßt sich aus der Erscheinung der kontinuierlichen Gitteraufweitung der  $\beta$ -Phase bei Überbeladung folgern.

### Ergebnisse und Diskussion

**Absorption.** Wie bei der kathodischen Bildung des Systems Ni-H<sup>7</sup> ließ sich auch die Bildung des Systems NiCu-H auf magnetischem Wege – infolge Aufhebung der spontanen Magnetisierung durch interstitiellen Wasserstoff – nachweisen. Da man, wie im Fall reinen Nickels<sup>23</sup> (vgl. auch<sup>24</sup>), annehmen kann, daß der Wasserstoff von den Grenzflächen der Folie her in Form mehr oder weniger geschlossener Fronten vorrückt, geben die Magnetisierungskurven (getemperte Walznickelfolien) in Abb. 1 die Ab-

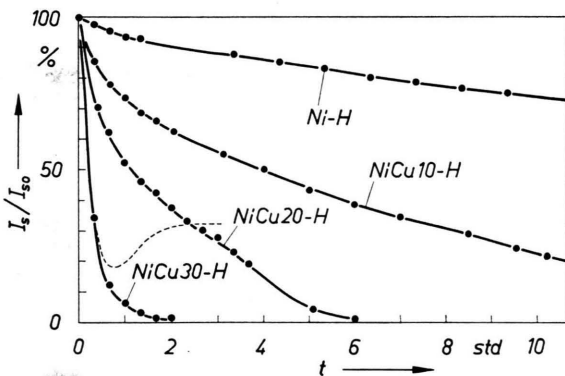


Abb. 1. Relative Sättigungsmagnetisierung 20  $\mu$ m dicker Nickel- und Nickel-Kupfer-Folien während der elektrolytischen Absorption von Wasserstoff bei 20 °C.  $I_{50}$  Wert der unbeladenen Probe.

nahme der magnetischen Gebiete zwischen den Hydridfronten während der (ersten) Beladung wieder. Bei Erreichen des unmagnetischen Zustandes ist somit die vollständige Durchdringung des gesamten Probenmaterials mit Wasserstoff erwiesen. Man erkennt aus der Darstellung die erhebliche Zunahme der Eindringgeschwindigkeit mit wachsender Cu-Konzentration. Diese Erscheinung dürfte auf der durch die Gegenwart des Cu bedingten Vergrößerung der mittleren Gitterkonstante beruhen. – (Im Falle ungetemperten Materials wurden die Legie-

rungsproben bei der ersten Beladung nur zu etwa 2/3 mit Wasserstoff erfüllt: Abb. 1, gestrichelte Kurve. Erst 15- bis 20-fache Beladung führte schließlich zu einem Kurvenverlauf wie bei getempertem Material; zudem verwischt das Beladungstraining die Unterschiede in der Beladungskinetik, d. h. die Kurven der Proben mit 20% und mit 30% Cu-Gehalt fallen praktisch zusammen.)

**Desorption.** Die Desorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist auf komplizierte Weise von der Materialvorbehandlung abhängig, was sich sowohl im zeitlichen Verlauf der wiederentstehenden Magnetisierung zeigte, als auch in der volumenometrisch bestimmten Menge des im jeweils gleichen Zeitraum desorbierten Wasserstoffs. So findet man beispielsweise bei trainierten, ungetemperten Proben ein Anwachsen der Desorptionsgeschwindigkeit mit steigendem Cu-Gehalt der Legierungen. Jedoch geben getemperte Folien mit 10 und 20% Cu nach der ersten Beladung den Wasserstoff wesentlich rascher ab als einerseits 30- und 35-proz. Legierungen und andererseits auch reines Ni. Von welchen Parametern die Desorptionsgeschwindigkeit, im Gegensatz zum weit aus übersichtlicheren Verhalten bei der Absorption, in derartig diffiziler Weise abhängt, ist ungeklärt. Möglicherweise spielt hierbei eine wesentliche Rolle der röntgenographische Befund, daß bei vielen Proben, unabhängig vom Cu-Gehalt des Materials, schwache Kupfer-Linien gefunden wurden, die auf eine Cu-Ausscheidung hindeuten. Die Intensität dieser Linien erwies sich als unabhängig vom Desorptionsstadium, so daß die Ausscheidung offenbar zu Beginn der Desorption bereits abgeschlossen war.

Trotz der Vielfältigkeit der Erscheinungen ist in allen Fällen – unabhängig von der erwähnten Vorbehandlung – ein zeitliches Nachhinken der wiederentstehenden Magnetisierung gegenüber der jeweiligen Menge desorbierten Wasserstoffs zu beobachten. Da nun gerade der Zusammenhang zwischen Aufhebung der spontanen Magnetisierung und der hierzu nötigen Wasserstoffkonzentration interessiert, ist in Abb. 2 die Sättigungsmagnetisierung als Funktion des Volumens des desorbierenden Wasserstoffs aufgetragen: Es zeigt sich eine mit wachsender Cu-Konzentration stark zunehmende Abweichung vom

<sup>23</sup> H. J. BAUER u. D. JONITZ, Vortrag s. Anm. 3 b. Die bei der Desorption des Wasserstoffs auftretende Gefügeänderung des Ni erlaubt aus mikroskopischen Schlißbildern von Folienquerschnitten direkt die bei der vorausgegangenen Absorption erreichte Eindringtiefe des Wasserstoffs zu erken-

nen. In Verbindung mit Desorptionsvolumenmessungen läßt sich auf ein nahezu rechteckiges Konzentrationsprofil (mit  $n_H/n_{Ni} \approx 0,88$ ) der vorrückenden Wasserstofffront schließen.

<sup>24</sup> H. J. BAUER u. U. THOMAS, Z. Naturforsch. 21 a, 2106 [1966].

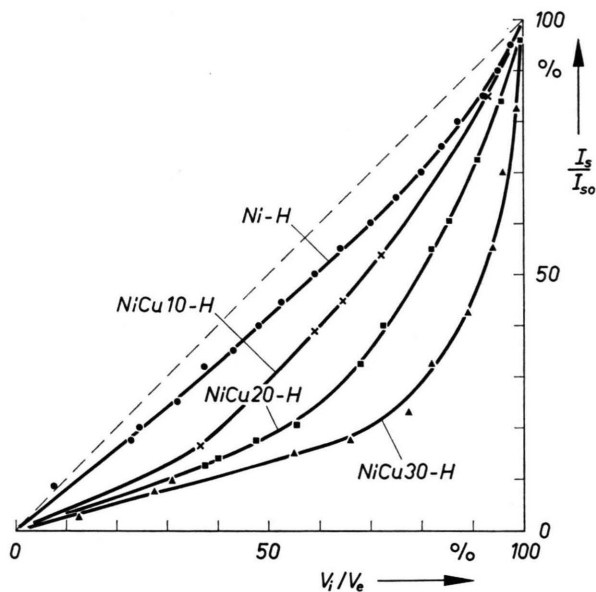


Abb. 2. Relative Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit vom relativen Volumen des desorbierenden Wasserstoffs. Meßtemperatur 20 °C.  $I_{s0}$  Wert der Sättigungsmagnetisierung der unbeladenen Probe bzw. nach völliger Desorption.  $V_e$  Wert des Endvolumens.

verhältnismäßig linearen Verlauf im Falle reinen Nickels, bei dem ebenso eine gewisse Überbeladung

meist nicht vermieden werden kann. Diese Abweichung ist – wie aus der Bilanz der Endvolumina (s. u.) folgt – nicht ausschließlich mit Überbeladung zu erklären. Der Wert der Magnetisierung ist nicht in jedem Fall ein einfaches Maß für die freigewordene Wasserstoffmenge. Im Gegensatz zur Absorption, bei der sukzessive lediglich der magnetisch wirksame Probenquerschnitt verringert wird, handelt es sich bei der Desorption um eine Art Ausscheidungsvorgang, begleitet von einer sich ständig ändernden Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $I_s(T)$ <sup>8, 3</sup>: Steigt z. B. bei einer Probe mit 30% Cu während der Desorption des Wasserstoffs (bei Raumtemperatur) der Wert der Sättigungsmagnetisierung bei 4 °K auf ca. 50% des Wertes vor der Beladung an, so erreicht er bei 80 °K nur etwa 12%. Diese Abhängigkeit vom  $I_s(T)$ -Verlauf macht sich um so mehr bemerkbar, je näher die Curie-Temperatur bei der Meßtemperatur liegt.

Während der Wasserstoffdesorption wurden ferner die Gitterkonstanten der NiCu–H-Systeme bestimmt<sup>2, 3</sup> (s. auch<sup>1</sup> sowie<sup>25</sup>). Die Abb. 3–7 geben die aus den (024)- und (133)-Reflexen ermittelten Werte als Funktion der Entgasungszeit  $t$  wieder. Abb. 3 zeigt die Gitterparameter der wasserstoffreichen  $\beta$ -Phase und der sogen.  $\alpha$ -Phase mit Atom-

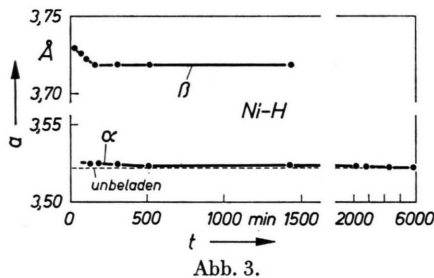


Abb. 3.

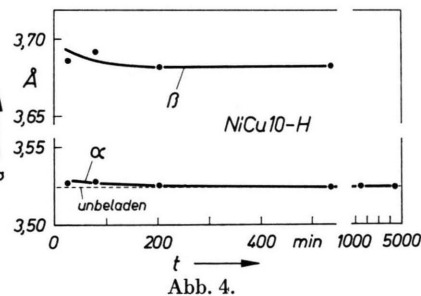


Abb. 4.

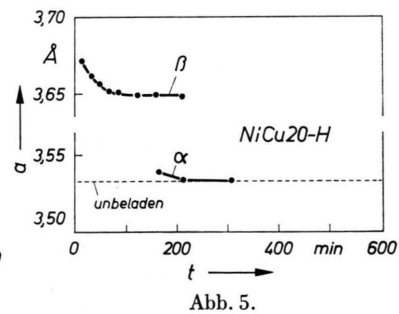


Abb. 5.

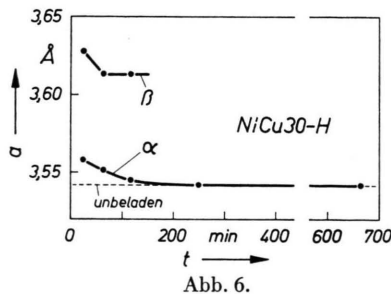


Abb. 6.

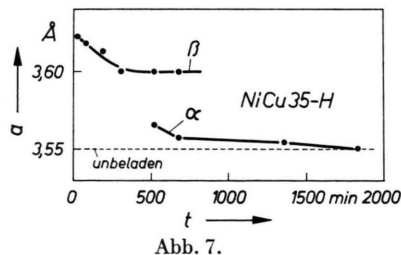


Abb. 7.

Abb. 3–7. Gitterkonstanten der Systeme Ni–H und NiCu–H während der Desorption des Wasserstoffs bei 20 °C.

<sup>25</sup> Wie uns Prof. B. BARANOWSKI inzwischen privat mitteilte, sind von ihm und Mitarbeitern Untersuchungen zum Nachweis der  $\beta$ -Phase durchgeführt worden. – Anm. b. d. Korr.:

B. BARANOWSKI U. S. MAJCHRAK, Roczniki Chem. **42**, 1137 [1968].



zahlverhältnissen  $n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}} \leq 0,03$  des reinen Nickels. Das erste abfallende Kurvenstück bei der  $\beta$ -Phase entspricht einer Übersättigung des Hydrids bei Atomzahlverhältnissen  $1,0 > n_{\text{H}}/n_{\text{Ni}} \geq 0,6$ . Das Auftreten dieses Effektes als zusätzliche — kontinuierliche — Gitteraufweitung wie beim System Pd — H<sup>26</sup>, konnte bisher nicht nachgewiesen werden<sup>27</sup>. Ebenso zeigt sich die  $\alpha$ -Phase als allerdings nur wenig ausgeprägte, mit der Entgasungszeit kontinuierlich abnehmende Gitteraufweitung. Es kann bei reinem Ni jedoch nicht eindeutig entschieden werden, ob die Aufweitung bei der  $\alpha$ -Phase unmittelbar durch — in niedriger Konzentration — gelösten Wasserstoff verursacht ist, da die Gitteraufweitung durch Verspannung, hervorgerufen durch noch vorhandene  $\beta$ -Phasen-Gebiete, verursacht sein kann. Die Abb. 4–7 zeigen das sehr ähnliche Verhalten der NiCu — H-Systeme mit 10, 20, 30 und 35% Cu-Gehalt.

Die maximale Gitteraufweitung der  $\alpha$ -Phase nimmt mit wachsendem Cu-Gehalt der Proben zu; demgegenüber wird die stationäre Gitteraufweitung der  $\beta$ -Phase kleiner. In Abb. 8 sind die Gitterparameter der NiCu — H-Phasen (stationäre Werte der  $\beta$ -Phase und maximale Werte der  $\alpha$ -Phase) sowie der reinen Legierungen aufgetragen<sup>29</sup>. Die eingezeichneten Geraden haben theoretische Bedeutung und geben die

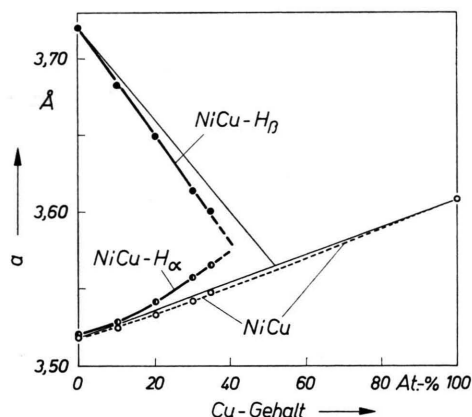


Abb. 8. Gitterparameter von NiCu-Legierungen und NiCu-H-Phasen bei 20 °C. — — — NiCu nach<sup>28</sup>. — Vegard'sche Regel.

nach der Vegardschen Regel zu erwartenden Gitterkonstanten wieder, wobei man die Gerade für die NiCu — H-Systeme näherungsweise erhält, wenn angenommen wird, der Wasserstoff lagere sich in solcher Konzentration ein, daß gerade jedes H-Atom sein Elektron zur Auffüllung der unbesetzten 3d-Zustände abgibt.

Bei nichtstöchiometrischen Einlagerungsmischkristallen — wie dem vorliegenden System NiCu — H — treten Verzerrungen des Metallgitters auf, weil nicht alle äquivalenten Zwischengitterplätze besetzt sind. Da die Streuung der Röntgen-Strahlen an den H-Atomen (infolge zu geringer Elektronendichte) gegenüber derjenigen an den Metallgitteratomen nicht meßbar in Erscheinung tritt, läßt sie sich insgesamt in gleicher Weise beschreiben wie bei Substitutionsmischkristallen. Die Lage der Interferenzmaxima ist daher nur als Maß für den mittleren Abstand der Metallatome anzusehen, welcher vorwiegend durch die Konzentrationen der Legierungspartner gegeben ist.

**Diskussion.** Unter gewissen Voraussetzungen sollte sich analog zur Vegardschen Regel bei Mischkristallen die Gitteraufweitung bei den untersuchten NiCu-Legierungen (mit überwiegendem Ni-Gehalt) nahezu linear mit dem Wasserstoffgehalt der jeweiligen  $\beta$ -Phase ändern<sup>30</sup>. (Bei ternären Legierungen sind gewisse Abweichungen mit zunehmender Konzentration des Legierungspartners — in diesem Fall Cu — zu erwarten.) — In Abb. 9 wurden die gemessenen

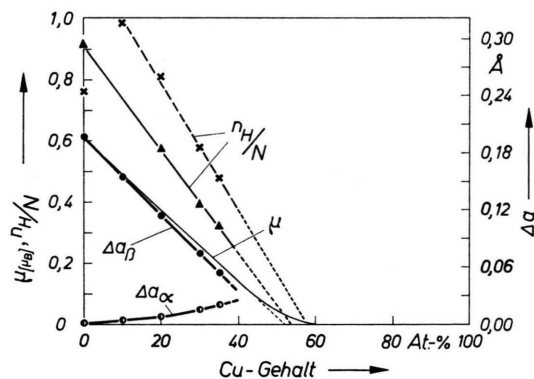


Abb. 9. Atomzahlverhältnis  $n_{\text{H}}/N$  und Gitteraufweitung  $\Delta a$  von NiCu — H-Phasen bei 20 °C.  $n_{\text{H}}$ ,  $N$  Anzahl der Wasserstoff- bzw. Legierungsatome.  $\times$  getempert;  $\blacktriangle$  ungetempert und trainiert.  $\mu$  mittleres magnetisches Moment pro Atom nach<sup>34–36</sup>.

<sup>26</sup> F. KRÜGER u. G. GEHM, Ann. Phys. **16**, 174 [1933].

<sup>27</sup> S. MAJCHRZAK, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **15**, 485 [1967].

<sup>28</sup> E. A. OWEN u. L. PICKUP, Z. Krist. **88**, 116 [1934].

<sup>29</sup> Für einen Hinweis zu dieser Darstellung möchten wir Herrn Prof. E. WICKE danken.

<sup>30</sup> Dieser Zusammenhang zwischen H/Metall-Atomzahlverhältnis und Gitteraufweitung ist z. B. am System Pd — H beim Vergleich der Druck-Konzentrations-Isothermen<sup>31</sup> und Druck-Gitterparameter-Isothermen<sup>32</sup> deutlich zu erkennen.

<sup>31</sup> L. J. GILLESPIE u. L. S. GALSTAUN, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2565 [1936].

<sup>32</sup> A. J. MAELAND u. T. R. P. GIBB, J. Phys. Chem. **65**, 1270 [1961].

stationären Werte der Gitteraufweitungen (ohne Überbeladung) gegen den Cu-Gehalt der Proben aufgetragen. Ebenso sind die aus den Desorptionsvolumenmessungen ermittelten Atomzahlverhältnisse  $n_{\text{H}}/N$  ( $N = n_{\text{Ni}} + n_{\text{Cu}}$ ) wiedergegeben. In den  $n_{\text{H}}/N$ -Werten ist allerdings der Überbeladungsanteil noch enthalten: also derjenige Wasserstoff, der sich, nach Ausbildung der  $\beta$ -Phase, zusätzlich einlagert und, ähnlich dem Verhalten ungeordneter Mischkristalle, eine weitere, kontinuierliche Gitteraufweitung hervorruft. Das erste abfallende Kurvenstück in den Abb. 3–7 zeigt deutlich diesen Effekt.

Der unmittelbare Vergleich der Gitteraufweitungen mit den experimentellen  $n_{\text{H}}/N$ -Werten ist durch den erwähnten starken Überbeladungsanteil erschwert: In Abb. 9 sind  $n_{\text{H}}/N$ -Werte eingetragen, die bei getemperten Proben erhalten wurden; sie liegen erheblich höher als bei ungetempertem, jedoch trainiertem Material und werden für etwa 10% Cu-Gehalt maximal. — Der für reines Nickel eingetragene Wert wurde unter gleichen Beladungsbedingungen (bzgl. Probendicke, Materialvorbehandlung etc.) wie bei den NiCu-Legierungen erhalten. Er ist jedoch insofern mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, als die getemperten, 20  $\mu\text{m}$  dicken Ni-Proben nur bis zu einem Verlust von etwa 90% der Magnetisierung beladen werden konnten; bei vollständiger Beladung dürfte der eingetragene (bereits extrapolierte) Wert etwas höher liegen. Trotzdem ist es denkbar, daß eine bei einem Gehalt von etwa 10% Cu liegende maximale H-Aufnahmefähigkeit reell ist, da ein ähnliches Maximum auch beim System PdAg–H bekannt ist<sup>17</sup>. — Im Gegensatz zum Atomzahlverhältnis zeigt sich aber der stationäre Wert der Gitteraufweitung als von der Materialvorbehandlung unabhängig und entspricht recht genau dem oben erwarteten Verhalten, welches Parallelität zwischen Wasserstoffeinbau und d-Lückenauffüllung voraussetzt. Im übrigen ist allein die Tatsache, daß die Wasserstofflöslichkeit ebenfalls vorbehandlungsunabhängig auf einen Cu-Gehalt von beinahe 60% hin abnimmt, ein starker Hinweis auf den Zusammenhang mit der jeweiligen Anzahl leerer Zustände im d-Band. Dies wird ferner noch gestützt durch die Beziehung zwischen der Größe der wiederentstandenen Magnetisierung beim Zerfall des NiCu-Hydrids und

der Menge des jeweils desorbierten Wasserstoffs (Abb. 2).

Das Atomzahlverhältnis  $n_{\text{H}}/N$  der stationären  $\beta$ -Phase ist nun bei reinem Nickel verhältnismäßig gut bekannt. Es ergibt sich aus einer großen Zahl von Meßbefunden in erster Näherung als der kleinste  $n_{\text{H}}/N$ -Wert, bei dem die Gitterkonstante der  $\beta$ -Phase allein auftritt und die spontane Magnetisierung aufgehoben ist, zu wenig mehr als 0,6 und entspricht der Anzahl der Lücken im 3d-Band. Dieses minimale Atomzahlverhältnis konnte auch aus Intensitätsmessungen bei Neutronenbeugungsexperimenten direkt zu  $0,6 \pm 0,1$  bestimmt werden<sup>33</sup>.

Aus dem linearen Abfall der Gitteraufweitung  $\Delta a$  (Abb. 9) und dem bekannten Wert für reines Nickel lassen sich somit die Atomzahlverhältnisse  $n_{\text{H}}/N$  der stationären  $\beta$ -Phase bei den NiCu-Legierungen näherungsweise erschließen: Ist  $n_{\text{H}}/N$  ohne Überbeladungsanteil dem Zahlenwert nach gleich dem des mittleren magnetischen Moments  $\mu(\text{NiCu})$  pro Atom (gemessen in Bohrschen Magnetonen) und andererseits bei Gültigkeit der Vegardschen Regel proportional der Gitteraufweitung  $\Delta a$ , so folgt

$$\Delta a(\text{NiCu}) = \text{const} \cdot \mu(\text{NiCu}).$$

In Abb. 9 sind dazu die experimentellen Werte  $\Delta a$  und der Verlauf von  $\mu$  (nach<sup>34, 35</sup>, zit. nach<sup>36</sup>) in geeignetem Maßstab eingetragen.

Obwohl man aus Desorptionsvolumenmessungen zunächst folgert, daß NiCu-Legierungen unter gleichen Beladungsbedingungen wie bei reinem Nickel eine größere Wasserstofflöslichkeit besitzen als man nach der Anzahl freier d-Zustände erwartet, zeigt der Vergleich mit magnetischen Messungen und den Ergebnissen der Gitterkonstantenbestimmung während des Desorptionsvorganges, daß die H-Konzentration der nichtübersättigten  $\beta$ -Phase näherungsweise durch die jeweilige d-Band-Besetzung der wasserstofffreien Legierung gegeben ist. Dagegen ist der darüber hinaus absorbierte Wasserstoff als Lösung von H in  $\beta$ -NiCu–H durch kontinuierliche Besetzung weiterer Oktaederplätze zu verstehen, vermutlich mit anderem elektronischen Mechanismus, als er der Bildung von  $\beta$ -NiCu–H selbst zugrunde liegt.

Die verhältnismäßig geringe Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen  $\Delta a$  und  $\mu$  (siehe

<sup>33</sup> E. O. WOLLAN, J. W. CABLE u. W. C. KOEHLER, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1141 [1963].

<sup>34</sup> S. A. AHERN, M. J. C. MARTIN u. W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. London **248**, 145 [1958].

<sup>35</sup> A. ARROTT, Carnegie Institute of Technology, Report 1954, unveröffentlicht.

<sup>36</sup> E. O. WOLLAN, Phys. Rev. **148**, 517 [1966].

Abb. 9) ist wahrscheinlich die Folge einer nicht mehr strengen Gültigkeit der Vegardschen Regel für größere Cu-Gehalte. Möglicherweise ist auch eine nicht mehr genaue Proportionalität zwischen  $n_{\text{H}}/N$  und  $\mu$  dafür verantwortlich, welche auf einer Änderung der Besetzungsverhältnisse zwischen 3d- und 4s-Band durch die Gitteraufweitung allein, d. h. ohne

Berücksichtigung der Elektronen des Wasserstoffs, beruhen könnte.

Für eine Reihe von Kontrollmessungen haben wir Fräulein I. GROSSEFINGER sehr zu danken. Herrn Dr. G. WIECH sind wir für kritische Durchsicht des röntgenographischen Manuskripts verbunden. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchung mit Sachmitteln unterstützt.

## $^{133}\text{Cs}$ -Kernresonanz in $\text{Cs}_2\text{MX}_4$ -Kristallen

H. HARTMANN, W. STREHLOW \* und H. HAAS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 2029—2034 [1968]; eingegangen am 17. September 1968)

The nuclear magnetic resonance of  $^{133}\text{Cs}$  ( $I=7/2$ ) has been studied at room temperature in the isostructural compounds  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CuBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$ . The nuclear quadrupole coupling tensors and the magnetic shift tensors have been determined at the two inequivalent sites of the unit cell for all complexes. A satisfactory description of the quadrupole coupling ( $\nu_q \lesssim 20$  kc) with a point charge model is only possible by reducing the charge on the central ion of the  $\text{MX}_4$  tetrahedron to +1.1. Large isotropic shifts (up to 0.5%) with smaller anisotropic contributions have been found in the paramagnetic compounds. The diamagnetic  $\text{Cs}_2\text{ZnCl}_4$  shows shift up to 0.03% relative to  $\text{CsCl}$ .

Die magnetische Kernresonanz an Einkristallen kann zum Studium der elektrischen und magnetischen Eigenschaften am Ort des untersuchten Kerns eingesetzt werden. Der Gradient des elektrischen Feldes (für Kernspin  $I \geq 1$ ) und das Magnetfeld am Kernort (für  $I \geq 1/2$ ) sind die zu bestimmenden Größen. Die Kenntnis des Feldgradiententensors (FGT) in Ionenkristallen kann z. B. zur Berechnung der Ladungsverteilung herangezogen werden, während der Verschiebungstensor in paramagnetischen Verbindungen genauere Aussagen über die Delokalisation der Wellenfunktionen gestattet.

Die Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments  $\gamma \hbar \mathbf{I}$  und des elektrischen Quadrupolmoments  $Q$  des  $^{133}\text{Cs}$ -Kerns ( $I=7/2$ ) mit seiner Umgebung beschreibt der Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \mathbf{I}(\hat{E} + \hat{\sigma}) \mathbf{H} + \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \mathbf{I} \hat{q} \mathbf{I}. \quad (1)$$

Für kleine Kernquadrupolkopplung und kleine Verschiebung lassen sich die Kernresonanzfrequenzen im Hauptachsensystem des FGT nach der Störungs-

rechnung 1. Ordnung<sup>1</sup> erhalten zu:

$$\nu_{m \rightarrow m-1} = \nu_L^{\text{eff}} + (m-1/2) \nu_q (3 \cos^2 \vartheta - 1 + \eta \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi) \quad (2)$$

$$\text{mit } \nu_L^{\text{eff}} = \frac{1}{2\pi} \gamma H_{\text{eff}}, \mathbf{H}_{\text{eff}} = (\hat{E} + \hat{\sigma}) \mathbf{H},$$

$$\nu_q = \frac{3 e^2 Q q_{zz}}{h 2 I(2I-1)} \text{ und } \eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}.$$

Wegen des kleinen Kernquadrupolmoments des  $^{133}\text{Cs}$ -Kerns sind die beobachteten Quadrupolfrequenzen in der Größenordnung von 20 kHz in Übereinstimmung mit Werten<sup>2</sup> an  $\text{CsClO}_3$ . In diesem Falle ist die Berechnung mit der angegebenen Näherungsformel ( $\nu_L \approx 7,25$  MHz) nur um maximal 80 Hz falsch und die Abweichungen liegen dabei innerhalb der Meßfehler. Dies läßt sich leicht zeigen, wenn man den Beitrag der Störungsrechnung 2. Ordnung nach BERSOHN<sup>3</sup> berechnet. Nach Gl. (2) sind für  $I=7/2$  sieben äquidistante Resonanzlinien zu erwarten, zentriert um  $\nu_L$ . Für alle Einstellungen  $\vartheta, \varphi$  des Magnetfeldes, die die Gleichung

$$3 \cos^2 \vartheta - 1 + \eta \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi = 0 \quad (3)$$

\* Jetzt bei: Central Research Laboratories, 3M Company, St. Paul/Minn., USA.

<sup>1</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961.

<sup>2</sup> M. EMSCHWILLER, E. L. HAHN u. D. KAPLAN, Phys. Rev. **118**, 414 [1960].

<sup>3</sup> R. BERSOHN, J. Chem. Phys. **20**, 1505 [1952].