

# Suszeptibilitätsmessungen an Palladium/Wasserstoff

P. BRILL und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 24 a, 1—6 [1969]; eingegangen am 14. September 1968)

Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB zum 70. Geburtstag gewidmet

A magnetic balance using the Faraday method and quartz helical springs is described. The susceptibility of the Palladium hydrogen system is investigated within the temperature range from 50 °C to 100 °C. Hydrogen absorption and desorption of a Palladium black sample are caused by varying the hydrogen pressure. The susceptibility and the weight of the sample are observed continuously and fairly near to the equilibrium  $\text{PdH}_n/\text{H}_2$  as a function of pressure. The  $p(n)$ -isotherms show the well known hysteresis; on the other hand, the  $\chi(n)$ -isotherms for absorption and desorption coincide and there is no hysteresis. The  $\chi-n$  relationship is independent of the  $\alpha \rightarrow \beta$ -phase transition. Finally, the results of the susceptibility measurements are compared with the band structure of Pd determined by Hoare and Yates.

## I. Einleitung

In zahlreichen theoretischen und experimentellen Arbeiten ist das System Pd/H<sub>2</sub> bisher untersucht worden. Dabei fußte die Annahme der Theorie von 0,6 Löchern im 4d-Band unter anderem auf dem magnetischen Verhalten, das Palladium bei der Aufnahme von Wasserstoff und beim Legieren mit Silber zeigt. Die lineare Abnahme der Suszeptibilität beim Einbau von H wurde erstmals von SVENSSON genauer gemessen<sup>1</sup>. Bei einem Atomzahlverhältnis H/Pd =  $n$  zwischen 0,5 und 0,6 wird das paramagnetische Pd diamagnetisch; das 4d-Band ist dann aufgefüllt, und die Suszeptibilität bleibt bei weiterem H-Einbau konstant.

Inzwischen haben verschiedene Autoren die Suszeptibilität des Systems Pd/H<sub>2</sub> untersucht. Fast allen Messungen ist gemeinsam, daß die Pd-Proben elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und anschließend nach der Bestimmung der Suszeptibilität entgast wurden, um die Wasserstoffbeladung zu messen.

In dieser Arbeit wird eine Meßanordnung beschrieben, die es gestattet, die Wasserstoffbeladung  $n$  und die Grammsuszeptibilität  $\chi$  einer Pd-Probe unter verschiedenen H<sub>2</sub>-Drucken  $p$  und bei verschiedenen Temperaturen nebeneinander, kontinuierlich und unmittelbar zu messen, da die PdH <sub>$n$</sub> -Probe mit geeignetem Palladium am Meßort gebildet wird. Die  $\chi(n)$ - und  $p(n)$ -Kurven werden gleichzeitig an einer Pd-Probe unter reproduzierbaren, definierten Bedingungen bei Wasserstoffabsorption wie -desorption aufgenommen, verglichen und diskutiert.

<sup>1</sup> B. SVENSSON, Ann. Phys. 18, 299 [1933].

<sup>2</sup> L. M. MULAY u. L. K. KEYS, Anal. Chem. 36, 2383 [1964].

## II. Apparat

Zur Bestimmung der Suszeptibilität der PdH <sub>$n$</sub> -Probe wird eine magnetische Waage verwendet, die ähnlich der von MULAY und KEYS angegebenen ist<sup>2</sup>. Sie arbeitet nach der Faraday-Methode mit Gradientenpolschuhen nach HEYDING, TAYLOR und HAIR<sup>3</sup> und mit Quarzspiralfedern als Waage.

Die Maße der 4-Zoll-Polschuhe<sup>3</sup> wurden linear auf 85 mm Durchmesser verkleinert, damit sie auf einen bereits vorhandenen Magneten paßten. Der optimale und auch eingestellte Spaltabstand beträgt 25 mm, die maximal erreichbare Feldstärke des Magneten mit 32 500 Windungen bei 400 mA etwa 5000 G; der Bereich konstanter Magnetfeldkraft auf die Probe hat dann (bei Abweichungen bis zu 0,2%) eine Länge von 7 mm.

Die Federwaage besteht aus vier aneinandergewinkelten Quarzfedern, die zusammen eine Empfindlichkeit von 60 cm/g und eine Belastbarkeit von 1100 mg besitzen. Das Probengefäß ist ebenfalls aus Quarz, zylindrisch von 6,5 mm  $\phi$  und 9 mm Höhe und über einen dünnen, 30 cm langen Quarzfaden an die Federn angehängt. Der Ausschlag der Federwaage wird mit einem Kathetometer beobachtet. Es können noch Längenänderungen von 0,0025 mm festgestellt werden. Mit der Federwaage werden außer der Suszeptibilität auch die Gewichtsveränderungen der Pd-Probe bei H-Aufnahme und -Abgabe gemessen.

Die Federwaage ist an dem Blindflansch eines Metallbalges aufgehängt; der Balg kann 13 mm gestreckt und 37 mm zusammengedrückt werden, so daß man die Lage der Probe auch unter Vakuum vertikal verstellen kann. Das Glasrohr, in welchem der Federsatz hängt, ist von einem Kühler umgeben und wird auf 25 °C thermostatisiert, um Empfindlichkeitsänderungen durch Temperaturschwankungen zu vermeiden. Das einseitig geschlossene Glasrohr des Probenraumes zwischen den Polschuhen ist ebenfalls mit einem Kühler versehen,

<sup>3</sup> R. D. HEYDING, J. W. TAYLOR u. N. I. HAIR, Rev. Sci. Instrum. 32, 161 [1961].



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.

der an einen Thermostaten angeschlossen ist. Auf diese Weise kann man Probentemperaturen zwischen 15 °C und 150 °C einstellen.

Der Wägeraum, in welchem die Federwaage mit dem Probengefäß hängt, setzt sich aus dem Metallbalg, dem durch eine Quetschverbindung um 50 cm ausziehbaren Glasrohr des Federsatzes und dem Glasrohr des Probenraumes vakuumdicht über Schliffverbindungen zusammen. Die ganze Anordnung ist in einem Gestell befestigt (Abb. 1), das über dem Magneten steht und mit dessen verstellbaren Füßen man die Lage der Probe zwischen den Polschuhen horizontal justieren kann. Der Wägeraum ist mit einer Vakuumapparatur und einer Wasserstoffversorgung verbunden, so daß die Pd-Probe H<sub>2</sub>-Drucken zwischen 10<sup>-3</sup> und 730 Torr ausgesetzt werden kann.

Die magnetische Waage gestattet es, die Massen-suszeptibilität von para- und diamagnetischen Substanzen mit einer Genauigkeit (einschließlich Eich- und Justierungsfehlern) von 0,75% bzw. 1,2% zu bestimmen. Das Probengewicht darf 300 mg nicht überschreiten.

### III. Versuchsdurchführung

#### 1. Substanzen

Als wasserstoffaufnahme- und -abgabefähiges Palladium wurde Palladiummohr der Fa. Degussa, Hanau, verwendet. Laut Firmenangabe hatte es einen Pd-Gehalt von 96,76%, der Rest war Sauerstoff, Feuchtigkeit und evtl. Spuren von Alkalisalzen\*.

Der verwendete Wasserstoff war nachgereinigter Wasserstoff der Fa. Linde, München, 99,999%.

#### 2. Messungen

Die Messungen wurden mit 194,9 mg eingewogenem Pd-Mohr durchgeführt, welches das Probengefäß 7,5 mm hoch füllte. Bei den Temperaturen 50 °C, 62,5 °C, 75 °C, 87,5 °C und 100 °C wurden durch Änderung des H<sub>2</sub>-Druckes Wasserstoffaufnahme und -abgabe der Pd-Probe bewirkt und als Änderung der H-Beladung und der Suszeptibilität beobachtet.

Zur Aufnahme der Absorptionskurven wurde aus der Wasserstoffversorgung H<sub>2</sub> in den auf 10<sup>-3</sup> Torr evakuierten Wägeraum geleitet und der H<sub>2</sub>-Druck bis auf 700 Torr gesteigert. Anschließend wurde der Druck zur Aufnahme der Desorptionskurven wieder gesenkt, indem der Wasserstoff mit der Vakuumapparatur abgepumpt wurde. Der erreichte Enddruck betrug wieder 10<sup>-3</sup> Torr.

Bei Drucken außerhalb des Phasenüberganges wurde 5–10 Min. gewartet, bis sich die Temperatur und das Gleichgewicht des Wasserstoffs mit der Probe eingestellt hatte; dann wurden der H<sub>2</sub>-Druck an einem Hg-Mano-

meter und sowohl die Gewichtsveränderung als auch die Suszeptibilität im Fernrohr des Kathetometers abgelesen.

Im Gebiet des Phasenüberganges bewirkt eine kleine Druckänderung eine große Änderung in der Wasserstoffbeladung und Suszeptibilität. Daher wurden nur kleine Mengen H<sub>2</sub> zugegeben oder abgepumpt und möglichst viele, meist 4–8, Meßpunkte aufgenommen, bis das Gleichgewicht zwischen Probe und umgebendem H<sub>2</sub> wieder erreicht war. Als Meßpunkte wurden jeweils die Mittelwerte aus zwei an dem dynamischen System hintereinander ausgeführten Messungen genommen. Der Zeitabstand zwischen zwei Meßpunkten betrug 2–3 min; er ist durch die Dämpfung der Federwaage gegeben. Bevor nach dem Erreichen des Gleichgewichtes der H<sub>2</sub>-Druck dann erneut geändert wurde, war es von Zeit zu Zeit notwendig, wegen der stark veränderten Suszeptibilität die Probe im Magnetfeld mit Hilfe des Metallbalges längs der vertikalen Achse wieder in die Mitte des Bereiches konstanter Magnetfeldkraft zu verschieben.

### IV. Meßergebnisse

#### 1. $\chi(n)$ -Isothermen

Es wurden die  $\chi(n)$ -Isothermen für 50°, 62,5°, 75°, 87,5° und 100 °C bei Absorption und Desorption aufgenommen. In Abb. 2 sind die  $\chi(n)$ -Isothermen für 50°, 75° und 100 °C mit sämtlichen Meßpunkten wiedergegeben. Die ferromagnetisch korrigierte Suszeptibilität ist gegen das Atomzahlverhältnis  $n$  aufgetragen. Die Wasserstoffbeladung des Palladiums wurde aus der Gewichtsänderung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten bestimmt und ist deshalb mit einem viel größeren Fehler behaftet als die Suszeptibilität, die jedes Mal absolut gemessen wurde. Wenn die Probe in den Bereich konstanter Magnetfeldkraft nachgestellt werden mußte, konnte man eine Gewichtsänderung während dieser Zeit nicht messen; für diese Meßpunkte wurde die Gewichtsänderung aus der Suszeptibilitätsänderung bestimmt, die während des Nachstellens eintrat. Die Kurven sind bis zu dreimal gemessen und reproduziert worden.

Der Fehler (einschließlich Eichfehler) der Suszeptibilität beträgt  $\Delta\chi = \pm 0,03 \cdot 10^{-6}$  cgsu, der Wasserstoffbeladung  $\Delta n = 0,01$ . Der reine Meßfehler ist kleiner, nämlich 0,2% für  $\Delta\chi$  bzw. 1,7% für  $\Delta n$ , bezogen auf die Maximalwerte von  $\chi$  und  $n$ .

Jede  $\chi(n)$ -Isotherme ist im Gebiet der  $\alpha$ -Phase und des  $\alpha \rightarrow \beta$ -Überganges eine Gerade. Etwa zu Beginn der reinen  $\beta$ -Phase bei  $n = 0,51$  tritt ein charakteristischer Knickpunkt auf, wo sich die Steigung

\* Durch Entgasen und Reduzieren mit Wasserstoff wurden der Sauerstoff und die Feuchtigkeit entfernt, so daß der Reinheitsgrad des Pd-Mohrs bei den Messungen wesentlich besser als 96,76% war.

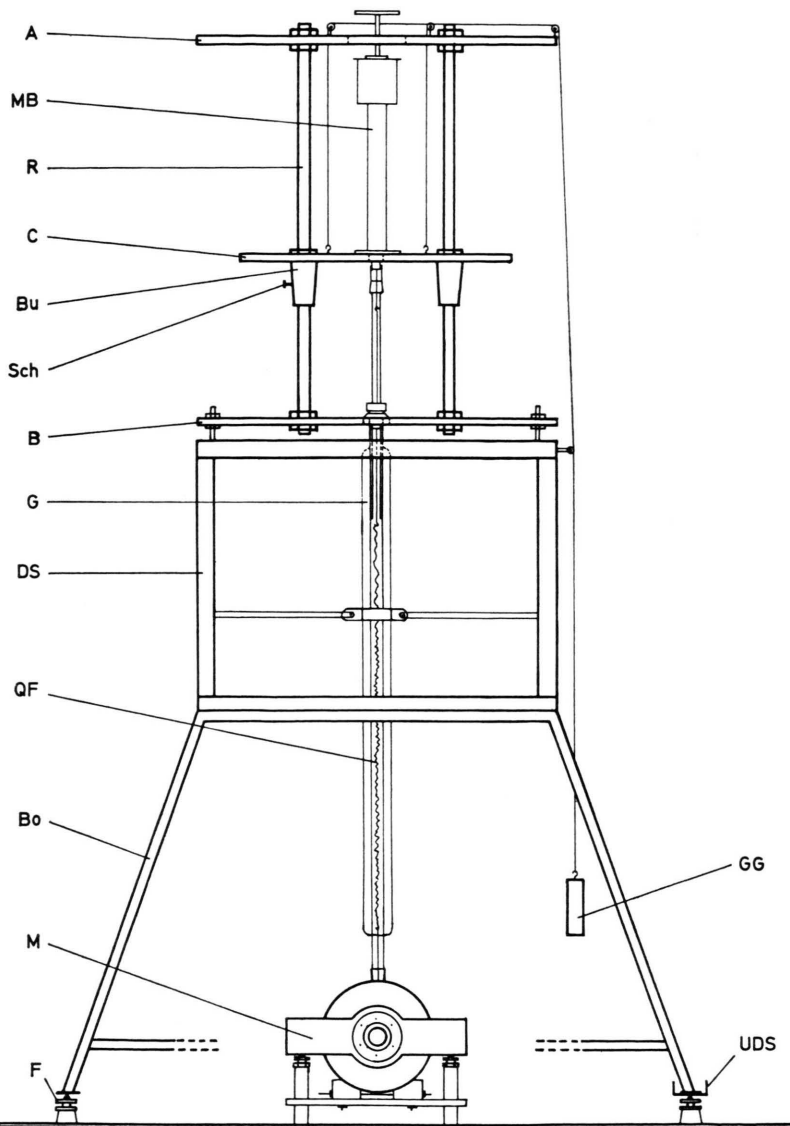


Abb. 1. Magnetische Waage. A, B, C: Plexiglasplatten; MB: gefaßter Metallbalg; R: Führungsrohr für C und MB; Bu: Führungsbuchse; Sch: Feststellschraube für C, MB und QF; G: ausziehbares, thermostatisiertes Glasrohr für QF; DS: Aufsatz aus Dexionschienen; QF: 4 Quarzspiralfedern; Bo: 4-füßiger Bock aus Bandeisen; M: Magnet; F: 3 in der Höhe verstellbare Füße; GG: Gegengewicht zu MB und C; UDS: U-förmige Dexionschiene, in der zwei Füße des Bockes stehen; dadurch Dreipunktauflage auf F.

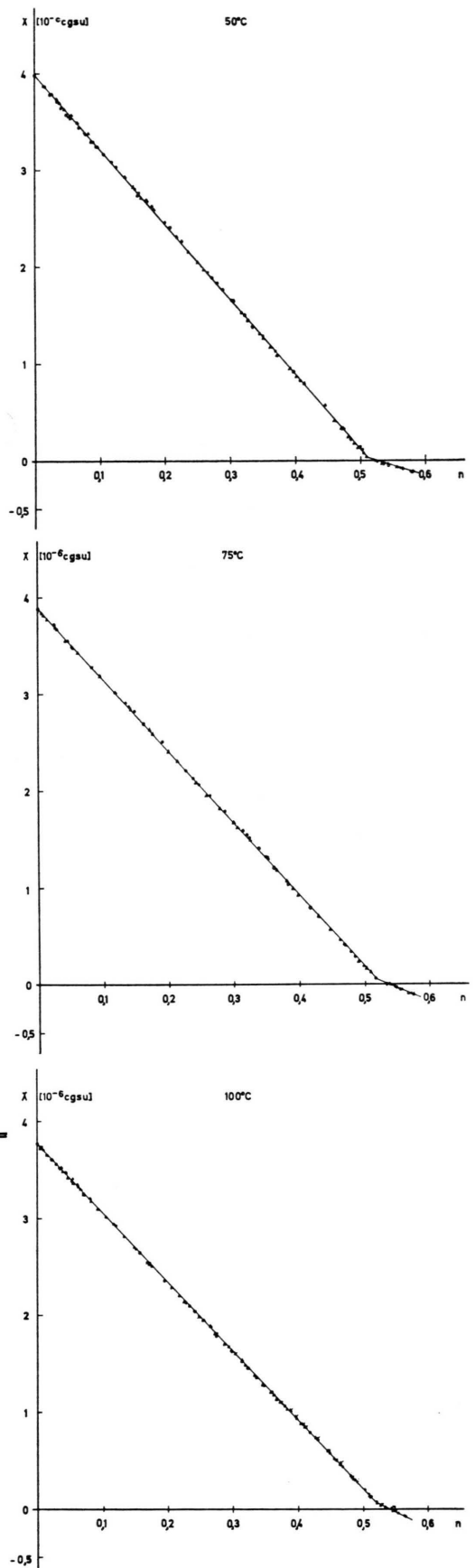


Abb. 2 a, 2 b, 2 c. Die Suszeptibilität von  $\text{PdH}_n$  bei 50 °C, 75 °C und 100 °C, aufgetragen gegen das Atomzahlverhältnis  $n$ . Die Meßpunkte bei H-Absorption sind durch Dreiecke, bei H-Desorption durch Kreise dargestellt.

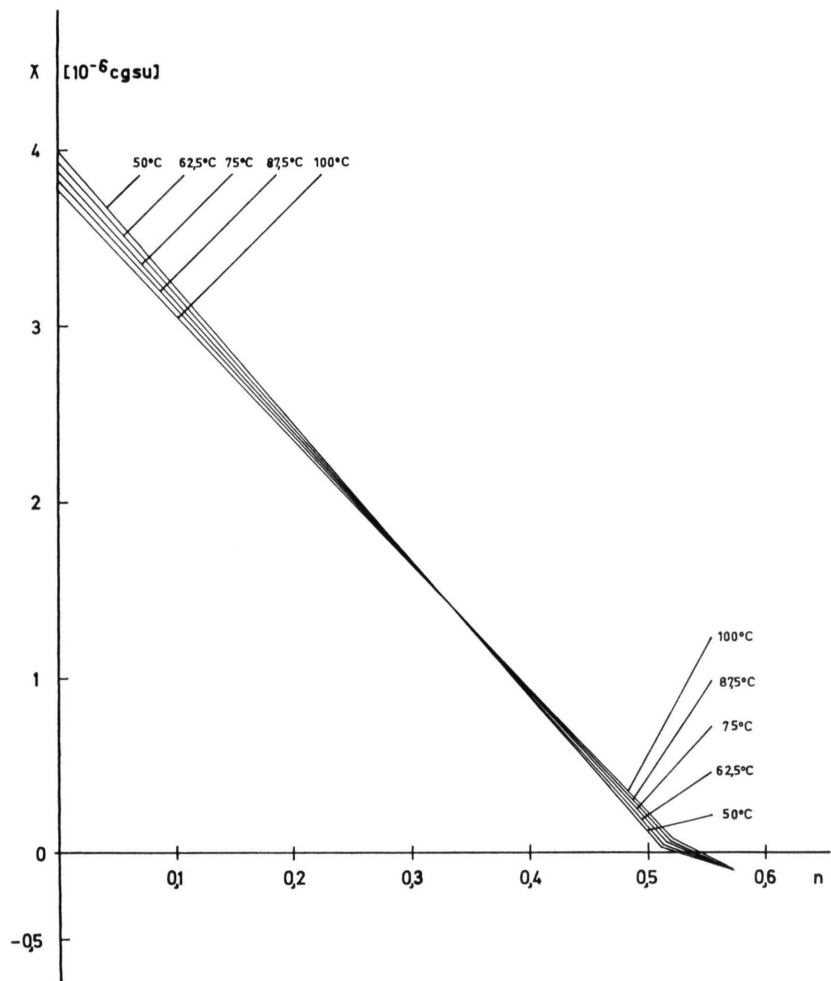


Abb. 3. Die Suszeptibilität von  $\text{PdH}_n$  bei H-Absorption und -Desorption, dargestellt durch die Isothermenschar zwischen 50 °C und 100 °C.

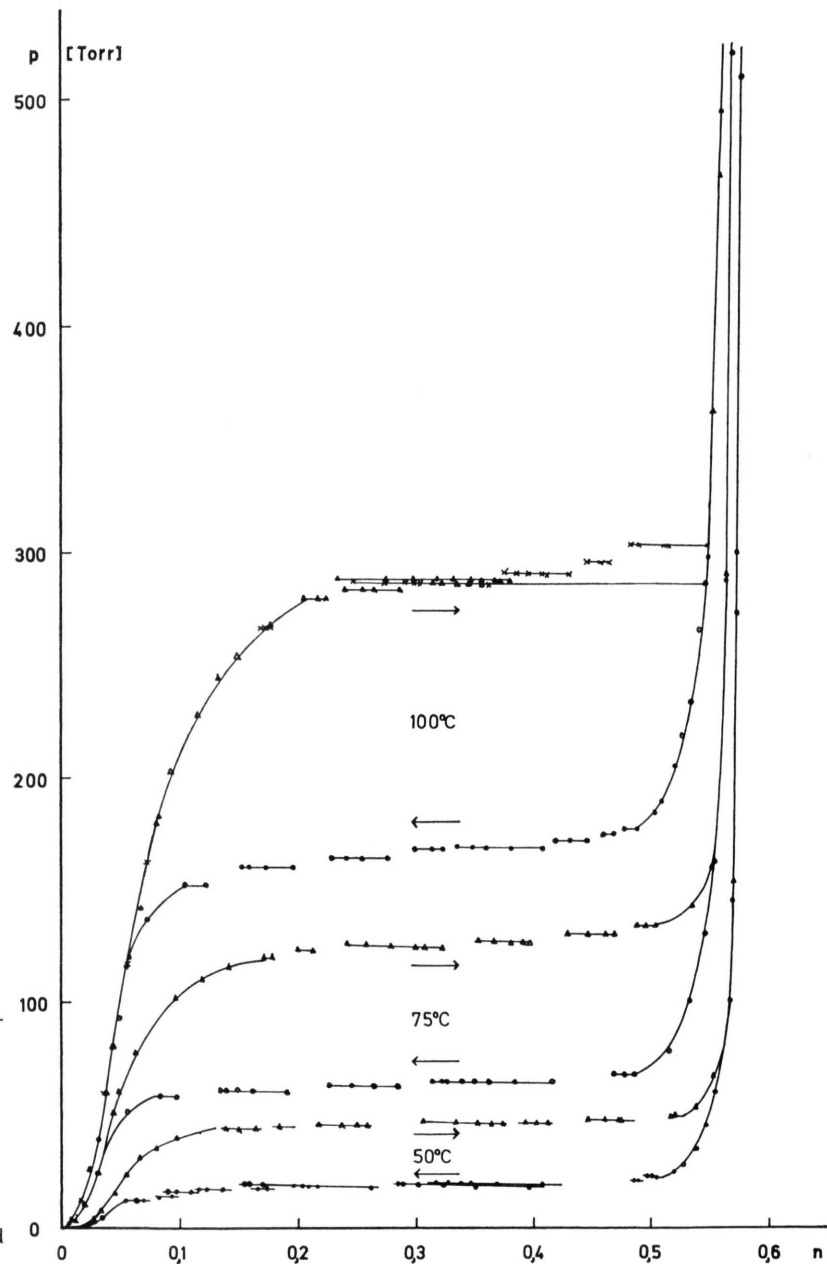


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm von  $\text{PdH}_n$ , gemessen bei H-Absorption und -Desorption an den Isothermen für 50 °C, 75 °C und 100 °C.

der Geraden ändert. Nach dem Knickpunkt im Gebiet der  $\beta$ -Phase ist der Verlauf der Isothermen ebenfalls linear, jedoch ist die Steigung der Geraden wesentlich geringer.

Die Aufbau- und die Abbaukurve einer  $\chi(n)$ -Isotherme decken sich völlig. Die Absorptionskurvenpunkte sind als Dreiecke, die Desorptionskurvenpunkte als Kreise eingezeichnet.

In Abb. 3 sind die fünf  $\chi(n)$ -Isothermen der Übersichtlichkeit halber ohne Meßpunkte zusammen dargestellt. Oberhalb des Kurvenknickpunktes nimmt die Steigung der einzelnen Geraden nach höheren Temperaturen hin ab, unterhalb nach höheren Temperaturen hin zu. Der Knickpunkt verschiebt sich mit steigender Temperatur nur sehr wenig in Richtung größerer  $\chi$  und  $n$ . Er ist vom Phasenübergang gänzlich unabhängig und liegt etwa bei  $n = (0,515 \pm 0,005)$  und  $\chi = (+0,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$  cgsu. Nach dem Knickpunkt bei  $n = 0,51$  vereinigen sich die Kurven etwa bei  $n = 0,57$ ; ihr weiterer Verlauf ist nicht gemessen worden.

## 2. $p(n)$ -Isothermen

In Abb. 4 sind die  $p(n)$ -Isothermen für  $50^\circ$ ,  $75^\circ$  und  $100^\circ\text{C}$  dargestellt. Der  $\text{H}_2$ -Druck  $p$  ist gegen  $n$  aufgetragen. Die Meßpunkte der Aufbaukurven sind wieder mit Dreiecken, der Abbaukurven mit Kreisen gekennzeichnet. Da zu jedem Meßpunkt einer  $\chi(n)$ -Isothermen der  $\text{H}_2$ -Druck bestimmt wurde, entspricht jedem Meßpunkt auf der  $\chi(n)$ -Isotherme ein Meßpunkt auf der zugehörigen  $p(n)$ -Isotherme. Man kann daher aus den  $p(n)$ -Kurven entnehmen, bei welchen Drucken die einzelnen  $\chi(n)$ -Meßpunkte aufgenommen wurden. Im Phasenübergangsbereich sieht man, wie der  $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergang vollzogen wurde und wie der eingestellte Druck sich jedes Mal zum Gleichgewichtsdruck hin änderte. Im Gegensatz zu den  $\chi(n)$ -Kurven zeigen die  $p(n)$ -Kurven die bekannte Hysterese.

## V. Diskussion

### 1. $\chi(n)$ -Isothermen

Die  $\chi(n)$ -Isothermen sind in dieser Form als Absorptions- und Desorptionskurven und als Isothermenschar bisher nirgends beschrieben worden.

SVENSSON<sup>1</sup> hat seine Kurven an kathodisch beladenen Pd-Drähten gemessen; dabei zeigt eine seiner Kurven einen schwachen Abfall im diamagnetischen Gebiet, wie er in viel stärkerem Maße an den hier gemessenen Kurven zu sehen ist.

MICHEL und GALLISSOT haben angegeben<sup>4</sup>, daß man von einer  $\beta$ -PdH<sub>n</sub>-Probe durch ionischen Beschuß unter Vakuum den ganzen Wasserstoff entfernen kann, ohne dabei die Suszeptibilität und die Gitterkonstante zu ändern. Neuere Messungen von GIBB<sup>5</sup>, der feinverteiltes Pd-Pulver verwendete und den Wasserstoff durch Abpumpen entfernte, haben den Befund von MICHEL und GALLISSOT teilweise bestätigt.

Im Gegensatz dazu stehen die Messungen von BARTON, LEWIS und WOODWARD<sup>6</sup>, die den Widerstand, die Gitterkonstante und die Suszeptibilität von Pd bei elektrolytischer Wasserstoffbe- und -entladung untersucht haben. Sie fanden zu jeder Änderung ihrer beobachteten Größen eine Änderung der Wasserstoffbeladung. Ihre Widerstandskurven waren bei H-Absorption und -Desorption dieselben. Im übrigen zweifeln die Autoren die Ergebnisse von MICHEL und GALLISSOT an.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen die Ergebnisse von BARTON et al.: Die Suszeptibilitätskurven bei Absorption und Desorption decken sich völlig, und es wurde stets mit einer Änderung der Suszeptibilität eine Änderung der Wasserstoffbeladung beobachtet. Da der Verlauf der  $\chi(n)$ -Isothermen unabhängig von Absorptions- und Desorptionsmessungen und vom  $\alpha \rightarrow \beta$ -Phasenübergang ist, sind die Kurven auch entsprechend unabhängig von Änderungen der Gitterkonstanten, die als Folge des Protoneneinbaus ins Gitter sehr eng mit dem Phasenübergang verbunden sind. Die Änderung der Suszeptibilität wird daher im wesentlichen durch den Einbau der Elektronen in das 4d-Band des Palladiums und nicht durch die Änderung der Gitterkonstanten hervorgerufen. Die Vermutungen von GIBB<sup>7</sup>, daß die Abnahme der Suszeptibilität durch die Änderung der Gitterkonstanten und nicht so sehr durch das Auffüllen des 4d-Bandes bedingt ist, müssen daher möglicherweise in Frage gestellt werden.

<sup>4</sup> A. MICHEL u. M. GALLISSOT, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 434 [1939].

<sup>5</sup> T. R. P. GIBB JR., J. Phys. Chem. **70**, 3024 [1966].

<sup>6</sup> J. C. BARTON, F. A. LEWIS u. I. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. **59**, 1201 [1963].

<sup>7</sup> T. R. P. GIBB JR., Engelhard Industries, Technical Bulletin, Vol. 7, Nos. 1/2, 28 [1966].

## 2. Bandstruktur

Wenn man das bewegliche Bändermodell von DUGDALE und GUENAU<sup>8</sup> nicht nur für den Einbau von Ag, sondern auch für den Einbau von H in Pd annimmt, dann kann man trotz der 0,36 4d-Löcher des reinen Palladiums<sup>9</sup> die  $\chi(n)$ -Kurven wie bisher durch das Auffüllen des 4d-Bandes erklären. Betrachtet man den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität allein, indem man den diamagnetischen Anteil von  $0,2 \cdot 10^{-6}$  cgsu abzieht<sup>10</sup>, so liegen die  $\chi(n)$ -Kurven ganz im paramagnetischen Gebiet. Daher ist das 4d-Band nicht an dem Knickpunkt der Kurven bei  $n=0,51$ , sondern frühestens an ihrem Schnittpunkt bei  $n=0,57$  ganz aufgefüllt; mäßte man also die Fortsetzung der Kurven nach diesem Schnittpunkt, so müßte sich ein Einbiegen derselben in die Waagerechte ergeben. Es bleibt folglich noch offen, warum beim Auffüllen des 4d-Bandes der Knickpunkt bei  $n=0,51$  in den  $\chi(n)$ -Kurven entsteht.

Geht man davon aus, daß die Zustandsdichte des 4d-Bandes durch das weitgehende Auffüllen mit 0,51 Elektronen an dem Knickpunkt vergleichbar mit der Zustandsdichte des 5s-Bandes geworden ist und daß die Zustandsdichte des 4d-Bandes ab dieser Stelle schwächer abfällt als vorher, dann besetzen die eingebauten Elektronen nach dem Knickpunkt das 4d- und 5s-Band in vergleichbarem Maße, bis schließlich das 4d-Band ganz aufgefüllt ist. Die Suszeptibilität nimmt daher nach dem Knickpunkt viel langsamer ab als vor dem Knickpunkt, weil die Elektronen nicht mehr nahezu ausschließlich das 4d-Band auffüllen und die Suszeptibilität verringern, sondern ein beträchtlicher Teil das 5s-Band besetzt, was auf die Suszeptibilität nur einen sehr geringen Einfluß hat.

Diese Betrachtungsweise stimmt mit der Bandstruktur überein, die HOARE und YATES<sup>11</sup> auf Grund

ihrer Messungen der spezifischen Wärme von PdAg-Legierungen berechnet haben. Demgemäß weist die Zustandsdichte des 4d-Bandes im höherenergetischen Bereich einen ähnlichen Knick auf wie die hier gemessenen  $\chi(n)$ -Kurven: die Zustandsdichte des 4d-Bandes fällt bis auf die Höhe des flachen 5s-Bandes steil und ab hier viel schwächer ab.

Die hier angestellten Überlegungen zur Deutung unserer Ergebnisse mit Hilfe der Bandstruktur sollten jedoch mit Vorbehalt zur Kenntnis genommen werden, da die genaue Struktur der Energiezustandsdichte des 4d-Bandes nur ungenügend bekannt ist. Es sei an dieser Stelle auf die Ergebnisse von SCHINDLER<sup>12</sup> hinsichtlich des Elektronenanteils der Wärmekapazität von  $\beta$ -PdH verwiesen. KUBICKÁ<sup>13</sup> stellte eine Verringerung der Suszeptibilität mit abnehmender Korngröße an hochdispersen Pd-Mohren gegenüber massivem Pd fest, was auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte. Nach Meinung dieser Autorin könnte eine Änderung der Elektronenstruktur an den Pd-Atomen die Ursache hierfür sein.

Abschließend sei bemerkt, daß nach sorgfältiger Prüfung der verschiedensten bisher bekannt gewordenen Meßergebnisse am Pd-H-System die ursprüngliche Vorstellung von MOTT<sup>14</sup> im wesentlichen richtig sein dürfte. Auch eine Arbeit von BRODOWSKY<sup>15</sup>, die u. a. den Elektronenanteil des H-Überschußpotentials in Pd berechnet, stützt die Mott'schen Ansichten.

Herrn Dr. A. M. WATSON danken wir für viele wertvolle Anregungen.

An m. b. d. K o r r. : Eine neuere Arbeit von EGGS und ULMER<sup>16</sup> kommt zu dem Ergebnis, daß durch Zulegieren von 0,38 Elektronen pro Atom zu Palladium das d-Band aufgefüllt ist. Ein modifiziertes rigid-band-Modell mit einer Verschiebung zwischen s- und d-Teilband wird zumindest beim Zulegieren von Silber zu Palladium zur Deutung der isochromatenspektroskopischen Ergebnisse nicht benötigt.

<sup>8</sup> J. S. DUGDALE u. A. M. GUENAU, *Phil. Mag.* **13**, 503 [1966].

<sup>9</sup> J. VUILLEMIN, *Phys. Rev.* **144**, 396 [1966].

<sup>10</sup> F. E. HOARE u. I. C. MATTHEWS, *Proc. Roy. Soc. London A* **212**, 137 [1952].

<sup>11</sup> F. E. HOARE u. B. YATES, *Proc. Roy. Soc. London A* **240**, 42 [1957].

<sup>12</sup> A. I. SCHINDLER, *Engelhard Industries, Technical Bulletin*, Vol. 7, Nos. 1/2, 21 [1966].

<sup>13</sup> H. KUBICKÁ, *J. Catalysis* **5**, 39 [1966].

<sup>14</sup> N. F. MOTT, *Proc. Phys. Soc. London* **47**, 571 [1935].

<sup>15</sup> H. Z. BRODOWSKY, *Z. phys. Chem. N.F.* **44**, 9 [1965].

<sup>16</sup> J. EGGS u. K. ULMER, *Z. Phys.* **213**, 293 [1968].