

Über die extrem hohe thermodynamische Stabilität von Pd-Th-Legierungen

H.-J. Schaller

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. 34a, 464–468 (1979); eingegangen am 28. Dezember 1978

On the Extremely High Thermodynamic Stability of Pd-Th Alloys

The thermodynamic properties of Pd-Th solid solutions containing up to 16 at.% Th have been determined by the e.m.f. method between 700 and 800°C with CaF_2 solid electrolyte cells. The mixing behaviour of the alloys is characterized by extreme negative deviations from ideality, up to -410 kJ/mol for the partial molar excess free energy of Thorium. The extraordinary stability is attributed to electronic interactions brought about by the transfer of the Thorium valence electrons to the electron gas of the alloy. At vanishing Thorium concentration the resulting bonding contribution to the thermodynamic excess quantities is determined by the difference of the Fermi energies of the pure components, approximately equal to the difference of the work functions. Including the lattice distortion as a small additional effect, the mixing behaviour of these and other palladium alloys can be well described.

Die Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten ergeben sich bei einer metallischen Mischphase aus dem Zusammenwirken von Wechselwirkungen, die elastischen und elektronischen Ursprungs sind. Beim Einbau von Fremdatomen auf Substitutionsgitterplätze führt der Größenunterschied der Komponenten zu einer Verzerrung der Wirtsmatrix, die einen elastischen Beitrag zum nicht-idealen Verhalten der Legierung liefert. Die elektronischen Wechselwirkungen habe sich bei den Legierungen des Palladiums und des Platins von wesentlicher Bedeutung erwiesen. Sie stehen bei diesen Systemen im Zusammenhang mit einer Ladungsverschiebung, die darauf beruht, daß die gelösten Komponenten den Edelmetallen gegenüber als Elektronendonator wirken.

In vorangegangenen Arbeiten [1–3] wurde am Beispiel mehrerer palladium- und platinreicher Substitutionsgitter-Legierungen gezeigt, daß die Ladungsverschiebung einen Bindungsbeitrag zur freien Exzeßenthalpie liefert, der für den Spezialfall der unendlich verdünnten Lösung bestimmt ist durch die Fermi-Niveaus der reinen Komponenten und die Wertigkeit des Elektronendonators. Zur Darstellung des Bindungsbeitrags wurden die Austrittspotentiale der Elektronen als Maß für die Lage der Fermi-Energie eingesetzt. Unter Berücksichtigung der Gitterverzerrung als zweitem Effekt konnte die Anfangslöslichkeit einer Anzahl von Metallen in Palladium und Platin miteinander korreliert und gedeutet werden.

0340-4811 / 79 / 0400-0464 \$ 01.00/0

Um die genannten Vorstellungen vom Einfluß der Fermi-Energie auf die Mischungseigenschaften am Experiment überprüfen zu können, ist das System Pd-Th, dessen thermodynamische Eigenschaften bisher nicht untersucht worden sind, besonders geeignet. Palladium nimmt bei 1000°C bis zu etwa 16 At.-% Th in fester Lösung auf [4]. Magnetischen Untersuchungen zufolge gibt das im Mischkristall gelöste Thorium vier Valenzelektronen an die Bänder der Legierung ab [5]. Wegen des großen Unterschiedes in den Fermi-Niveaus der Komponenten sollte die Ladungsverschiebung den dominierenden Beitrag zum nichtidealen Verhalten liefern und eine besonders hohe thermodynamische Stabilität der Pd-Th-Legierungen zur Folge haben. Zur Nachprüfung dieser Vorhersage wurden Aktivitätsmessungen an Pd-Th-Mischkristallen nach der EMK-Methode durchgeführt.

Experimentelles

Der Festkörperelektrolyt CaF_2 weist in einem extrem weiten Bereich des Fluor-Partialdruckes reine Ionenleitfähigkeit auf [6, 7]. Erst bei Fluor-Partialdrücken unterhalb von 10^{-64} bar bei 600°C liefern auch die Elektronen einen Beitrag zur Leitfähigkeit. CaF_2 verhält sich demgemäß auch bei den geringen Fluor-Partialdrücken einer Th, ThF_4 -Elektrode (10^{-54} bar F_2 bei 600°C [8]) als reiner Ionenleiter. Diese bemerkenswerte Eigenschaft des Elektrolyten ermöglicht es, selbst ein derart unedles Metall wie Thorium zu untersuchen.

Die Thorium-Aktivität wurde im Temperaturbereich von 700 bis 800°C an folgender galvanischen



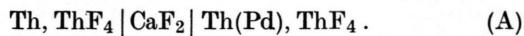
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.

Kette ermittelte:



Sie arbeitet mit „Elektroden 2. Art“: Die Aktivität des gelösten Thoriums wird über das chemische Potential des Fluors bestimmt. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt unter Einbeziehung der Nernstschen Gleichung einen direkten Zusammenhang zwischen der Thorium-Aktivität a_{Th} und der EMK E :

$$\ln a_{\text{Th}} = -\frac{4F}{RT} E, \quad (1)$$

wobei F die Faraday-Konstante und R die allgemeine Gaskonstante bedeuten.

Die Legierungen wurden aus den reinen Metallen, Palladium 99,8 (Fa. Degussa) und Thorium 99,8 (Fa. Koch-Light) durch Schmelzen in einem Lichtbogen hergestellt, der unter verminderterem Argon-Druck zwischen einer thorierten Wolframelektrode und einem gekühlten Kupfertiegel gezündet wurde. Die Beschreibung der Apparatur und weitere experimentelle Details finden sich in einer vorangegangenen Arbeit [2].

Ergebnisse

In Übereinstimmung mit der Vorhersage der 15%-Regel von Hume-Rothery bilden Edelmetalle mit Thorium i. a. keine festen Lösungen. Eine Ausnahme stellt das System Pd-Th dar: Trotz des großen Unterschiedes in den Atomradien (etwa 31%) tritt bei diesen Legierungen eine ausgedehnte α -Phase bis zu 16 At.-% Th auf.

Abbildung 1 illustriert die starke Aufweitung des Palladium-Gitters beim Einbau von Thorium. Die von Thomson [4] ermittelten Gitterparameter bei 5 und 15 At.-% Th stimmen mit den eigenen Ergebnissen vollkommen überein, nicht jedoch sein Wert bei 11 At.-% Th.

Bei den EMK-Messungen an den Fluor-Konzentrationsketten stellte sich etwa 12 Stunden nach Versuchsbeginn eine konstante, von der Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases unabhängige EMK ein, die über mehrere Tage ihren Wert behielt ($\pm 0,5$ mV).

Die in Tabelle 1 zusammengestellten EMK-Werte weisen einen Fehler von ± 8 mV auf; die Lage der $E(x_{\text{Th}})$ -Werte zueinander konnte jedoch durch das Vermessen der Legierungen gegeneinander genauer

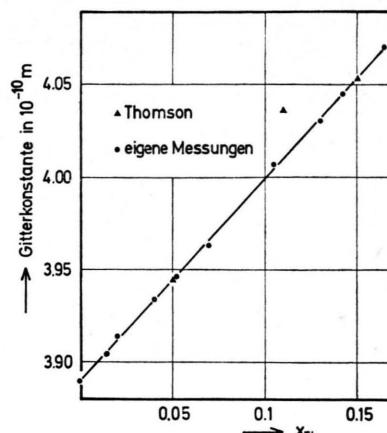


Abb. 1. Gitterkonstanten der Pd-Th-Mischkristalle.

Tabelle 1. EMK-Werte der Festkörperketten Th, ThF₄ | CaF₂ | Th(Pd), ThF₄ (in mV).

x _{Al}	°C		
	700	750	800
0,015	1147,3	1150,1	1151,8
0,020	1148,7	1149,1	1150,7
0,040	1142,5	1142,2	1142,5
0,052	1125,0	1125,7	1125,5
0,070	1118,4	1117,3	1116,0
0,105	1048,0	1045,6	1043,9
0,130	992,4	989,2	986,1
0,142	964,2	962,1	959,1
0,165	907,1	902,8	899,9

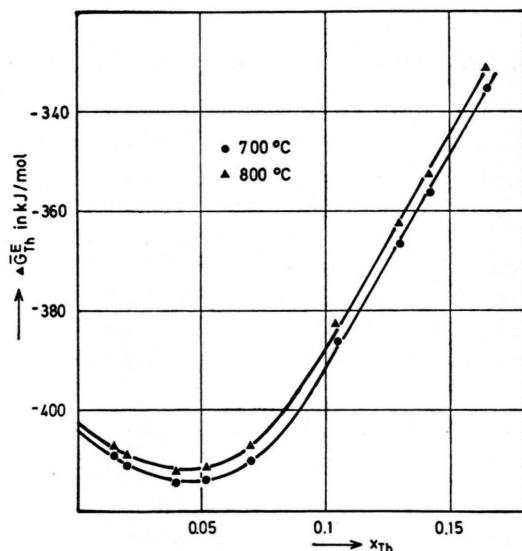


Abb. 2. Relative partielle freie Exzeßenthalpie des Thoriums ΔG_{Th}^E in Palladium.

Tabelle 2. Partielle und integrale Mischungsfunktionen von α -Pd-Th-Legierungen bei 800 °C (Referenzzustand: Pd(fest) und Th(fest)).

x_{Th}	$-\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{E}}$ kJ/mol	$-\Delta\bar{S}_{\text{Th}}^{\text{E}}$ J/mol · K	$-\Delta G^{\text{E}}$ kJ/mol	$-\Delta S^{\text{E}}$ J/mol · K	$-\Delta H^{\text{M}}$ kJ/mol
0,00	402,0	20	0	0	0
0,02	409,2	20	8,1	0,40	8,5
0,04	412,1	25	16,3	0,85	17,24
0,06	410,6	25	24,6	1,35	26,0
0,08	402,1	35	32,7	1,97	34,8
0,10	387,5	40	40,5	2,75	43,5
0,12	370,5	40	48,1	3,57	51,9
0,16	335,6	45	62,0	5,29	67,2

festgelegt werden (± 1 mV), als der angegebenen absoluten Genauigkeit entspricht.

In Abb. 2 ist die relative partielle freie Exzeßenthalpie des Thoriums

$$\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{E}} = RT \ln a_{\text{Th}} - RT \ln x_{\text{Th}} \quad (2)$$

dargestellt. Sie nimmt negative Werte mit außergewöhnlich hohen Beträgen an; derart extreme Werte werden von keinem anderen Legierungssystem erreicht.

Die relative partielle Exzeßentropie des Thoriums wurde über die Auswertung des Temperaturganges der EMK, die integralen Funktionen in bekannter Weise durch Integration der Gibbs-Duhemschen Beziehung ermittelt. Die partiellen und integralen Mischungsfunktionen des Systems Pd-Th sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Diskussion

Bei einem Mischkristall sind die Abweichungen vom idealen Verhalten im wesentlichen durch zwei Faktoren bedingt: die elektronischen Wechselwirkungen sowie die Gitterverzerrung beim Einbau der Fremdatome in die Wirtsmatrix. Entsprechend kann das Exzeßpotential des gelösten Thoriums als Superposition eines „elektronischen“ Bindungsbeitrags (Index: e) und eines „Verzerrungs“- bzw. „Dilatations“-Beitrags (Index: d) dargestellt werden:

$$\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{E}} = \Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{Ee}} + \Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{Ed}}. \quad (3)$$

Der Größenunterschied der Mischungspartner bewirkt eine Verzerrung des Kristallgitters, die die Mischkristallbildung erschwert. Daher geht der Verzerrungsbeitrag in Gl. (3) mit positivem Vorzeichen in die Gesamtfunktion ein. Die negativen

$\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{E}}$ -Werte, die bei den untersuchten Legierungen extreme Beträge annehmen, deuten daher auf den dominierenden Einfluß des Bindungsbeitrags hin.

Die Aufteilung des Exzeßpotentials gemäß Gl. (3) geschieht derart, daß der Verzerrungsbeitrag mit Hilfe eines einfachen elastischen Gittermodells [9–11] abgeschätzt wird. Im Falle unendlich verdünnter Lösungen läßt sich der Verzerrungsanteil als Funktion der elastischen Daten des Wirtsmetalls sowie der Volumenänderung beim Einbau der Fremdatome berechnen [1–3, 12, 13]. Während in vorangegangenen Untersuchungen an Palladium- und Platin-Mischkristallen in den Modellrechnungen ein harmonisches elastisches Potential vorausgesetzt werden konnte [1–3, 12, 13], muß wegen der drastischen Volumenänderung im System Pd-Th (siehe Abb. 1) ein anharmonischer Anteil berücksichtigt werden. Dies bedeutet, daß die Druckabhängigkeit des Elastizitätsmoduls Berücksichtigung finden muß. Eine entsprechend durchgeföhrte Rechnung führt zu folgendem Ausdruck für die Verzerrungsenergie bei unendlicher Verdünnung [14]:

$$\Delta\bar{G}_i^{\text{Ed}}(x_i = 0) = \frac{\Delta V B_{\text{Pd}}}{b_{\text{Pd}}} - \frac{V_{\text{Pd}} B_{\text{Pd}}}{b_{\text{Pd}}(1 - b_{\text{Pd}})} \cdot \left[\left(1 + \frac{\Delta V}{V_{\text{Pd}}} \right)^{1-b_{\text{Pd}}} - 1 \right]. \quad (4)$$

Dabei bezeichnet ΔV die Volumenaufweitung, die sich aus den Gitterparametern der Legierung (Abb. 1) ergibt, B_{Pd} den isothermen Elastizitätsmodul sowie b_{Pd} den Differentialquotienten $(dB_{\text{Pd}}/dp)_T$.

Mit den bekannten elastischen Daten des Palladiums [15] ergibt sich der Verzerrungsanteil zu: $\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{Ed}} = 180 \pm 50$ kJ/mol. Mit diesem Schätzwert ist nach Gl. (3) auch der Bindungsbeitrag festgelegt: $\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{Ee}} = -582 \pm 54$ kJ/mol.

Der Fehler bei der Bestimmung von $\Delta\bar{G}_{\text{Th}}^{\text{Ee}}$ ist überwiegend durch die Ungenauigkeit bedingt, die bei der Abschätzung der Verzerrungsenergie auftritt. Da der Bindungsbeitrag jedoch mit dominierendem Gewicht in die Gesamtfunktion eingeht, beträgt der relative Fehler nur ca. 10%. Das System Pd-Th ist aus diesem Grund zur Interpretation der elektronischen Mischungseffekte besonders geeignet.

Der bemerkenswert negative Wert des Bindungsbeitrags wird darauf zurückgeführt, daß Thorium seine äußeren Elektronen an die Bänder der

Legierung abgibt. Für den Spezialfall der unendlich verdünnten Lösung ist der aus dem Übertritt eines Elektrons resultierende Energiebetrag durch die Differenz der Fermi-Niveaus von Palladium und Thorium bestimmt. Mit den Elektronenaustrittspotentialen Φ_i als Maß für den Abstand der Fermi-Energie vom Vakuum-Niveau kann der Bindungsbeitrag einer Komponente i , die z_i Elektronen zur Auffüllung der Bänder zur Verfügung stellt, folgendermaßen dargestellt werden [1–3]:

$$\Delta \tilde{G}_i^{\text{Ee}}(x_i = 0) = z_i(\Phi_i - \Phi_{\text{Pd}}). \quad (5)$$

Für den Bindungsbeitrag des Thoriums ergibt sich mit $z_{\text{Th}} = 4$, $\Phi_{\text{Th}} = 338 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ und $\Phi_{\text{Pd}} = 482 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ [16–18]: $\Delta \tilde{G}_{\text{Th}}^{\text{Ee}} = -576 \pm 16 \text{ kJ/mol}$. Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Wert überein, der sich durch die Auswertung der thermodynamischen Daten ergeben hat.

Gleichung (5) stellt auch für andere in Palladium gelöste Komponenten eine gute Näherung für den Bindungsbeitrag dar, wie eine analog durchgeführte Auswertung ergeben hat. Das in Abb. 3 dargestellte Ergebnis korreliert die elektronischen Mischungseffekte miteinander, die beim Zulegieren von Elektrodonatoren zu Palladium auftreten. Unter Berücksichtigung der Verzerrungsenergie kann die Anfangslöslichkeit der Komponenten gut dargestellt werden.

Als Ursache für die Ausnahmestellung, die das System Pd-Th unter sämtlichen bisher untersuchten Legierungen im Hinblick auf das thermo-

dynamische Verhalten einnimmt, hat sich der Einfluß der Fermi-Energie in Verbindung mit der Donatorwirkung des Thoriums erwiesen. Eine besonders hohe thermodynamische Stabilität kann diesen Vorstellungen zufolge auch für die Legierungen des Palladiums mit Yttrium und Selten-Erd-Metallen wie Lanthan, Gadolinium und Cer vorhergesagt werden. Mit den Elektronenaustrittspotentialen dieser unedlen Metalle, die sich einheitlich auf etwa 290 kJ/mol belaufen [16–18], errechnet sich der Bindungsbeitrag nach Gl. (5) zu -580 kJ/mol ; diese Legierungen sollten daher, was ihre thermodynamische Stabilität anbelangt, den Pd-Th-Legierungen vergleichbar sein.

Dieser Abschätzung liegt die Annahme zugrunde, daß Yttrium und die Selten-Erd-Metalle drei Valenzelektronen an die Bänder der Legierung abgeben. Da jedoch das Cer in Verbindungen in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen auftreten kann, sollte die vorgeschlagene Auswertung der thermodynamischen Daten zu Aussagen über den Lösungszustand von Cer in α -Palladium-Legierungen beitragen.

Zur Deutung der hohen thermodynamischen Stabilität bestimmter intermetallischer Verbindungen werden häufig die Engel-Brewer-Korrelationen [19–22] herangezogen. Sie verknüpfen die Phasenstabilität der Metalle und Legierungen mit gewissen den Metallen zugeordneten Elektronenkonfigurationen, die mit dem Grundzustand oder angeregten elektronischen Zuständen der freien Atome übereinstimmen. Nach Brewer [21] sollen die Platin-Metalle (Pd, Pt, Ir) bei der Legierungsbildung gepaarte 4d- bzw. 5d-Elektronen an die nur teilweise aufgefüllten d- oder f-Orbitale der unedlen Legierungspartner (Zr, Ti, Ta, Al, Th) abgeben. Der Elektronenübergang vom edlen zum unedlen Metall soll die Zahl der zur Bindung verfügbaren Elektronen und damit die Stabilität der Legierung erhöhen.

Dieses Modell, obwohl in den Grundannahmen anfechtbar [23], hat die hohe thermodynamische Stabilität zahlreicher intermetallischer Verbindungen überraschend gut vorhergesagt. Das Zutreffen der qualitativen Vorhersagen wird als Stütze der Engel-Brewer-Theorie angesehen.

Die von Brewer postulierte Ladungsverschiebung widerspricht jedoch den üblichen Vorstellungen. Die physikalischen Eigenschaften zahlreicher Palladium- und Platin-Legierungen, wie magnetische

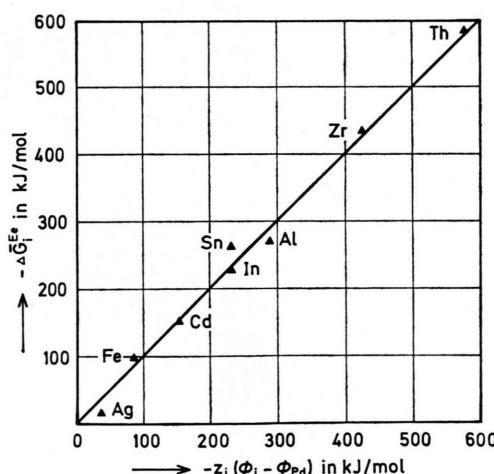


Abb. 3. Bindungsbeitrag von Palladium-Mischkristallen bei unendlicher Verdünnung.

Suszeptibilität, Elektronenwärme und elektrische Leitfähigkeit lassen vielmehr einheitlich darauf schließen, daß die unedlen Komponenten in der Legierung mit Palladium bzw. Platin als Elektronendonator wirken.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß das thermodynamische Verhalten dieser Systeme an

Hand von Annahmen gedeutet werden kann, die mit den physikalischen Eigenschaften der Legierungen im Einklang stehen.

Herrn Prof. Dr. H. Brodowsky und Herrn Dr. W. Kock danke ich für wertvolle Diskussionen.

- [1] H. J. Schaller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **80**, 999 (1976).
- [2] H. J. Schaller, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 365 (1978).
- [3] H. J. Schaller, Z. physik. Chem. N.F. (im Druck).
- [4] J. R. Thomson, J. less-common Metals **6**, 94 (1964).
- [5] L. F. Bates u. P. B. Unstead, Proc. Intern. Conf. Magnetism 188 (1962).
- [6] C. Wagner, J. Electrochem. Soc. **115**, 933 (1968).
- [7] J. W. Hinze u. J. W. Patterson, J. Electrochem. Soc. **120**, 96 (1973).
- [8] R. J. Heus u. J. J. Egan, Z. physik. Chem. N.F. **49**, 38 (1966).
- [9] A. W. Lawson, J. Chem. Phys. **15**, 831 (1947).
- [10] T. Heumann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 724 (1953).
- [11] L. L. Seigle, M. Cohen u. B. L. Averbach, J. Metals **4**, 1320 (1952).
- [12] H. J. Schaller u. H. Brodowsky, Z. Metallkde. **69**, 87 (1978).
- [13] H. J. Schaller u. H. Brodowsky, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **82**, 773 (1978).
- [14] W. Kock, Dissertation Universität Kiel 1978.
- [15] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., 2. Band, 1. Teil. Springer, Berlin 1970.
- [16] D. E. Eastman, Phys. Rev. **B 2**, 1 (1970).
- [17] H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **21**, 536 (1950).
- [18] V. Fomenko, Handbook of Thermionic Properties, Plenum Press, New York 1966.
- [19] N. Engel, Trans. ASM **57**, 610 (1964).
- [20] L. Brewer, Acta Met. **15**, 553 (1967).
- [21] L. Brewer u. P. R. Wengert, Met. Trans. **4**, 83 (1973).
- [22] L. Brewer, J. Nucl. Mater. **51**, 2 (1974).
- [23] W. Hume-Rothery, Progress in Materials Science, Vol. 13, No. 5 (1967).