

**2. Über den Einfluß von Druck und Temperatur
auf die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums
bei Wasserstoff-Okklusion;
von Bengt Beckman.**

Wenn Palladium Wasserstoff aufnimmt, vermehrt sich das Volumen und der elektrische Widerstand. Die älteren Untersuchungen über diese Tatsachen sind von Th. Graham¹⁾, J. Dewar²⁾, L. Troost und P. Hautefeuille³⁾, N. Hesehus⁴⁾, M. Thoma⁵⁾, C. G. Knott⁶⁾ und A. A. Krakau⁷⁾ publiziert.

Nach W. E. Mc Elfresh⁸⁾ hat ein Palladiumdraht, der 1030 Volumina Wasserstoff okkludiert, eine Widerstandsvermehrung von 68 Proz. erlitten. Die Kurve, die den Widerstand der Palladium-Wasserstoff-Legierungen als Funktion der Volumina okkludierten Wasserstoff darstellt, weicht ein wenig von einer Geraden ab; sie hat drei Inflexionspunkte.

F. Fischer⁹⁾ untersucht die Widerstandsvermehrung und Verlängerung bei Palladiumdrähten von verschiedenen Dimensionen. Der Draht wird als Kathode in ein Wasservoltmeter eingesetzt; ein anderes Voltmeter ist in Serie mit dem ersteren geschaltet und gibt die totale Menge entwickelten Wasserstoffes. Das im ersteren Voltmeter von Palladium okkludierte Volumen Wasserstoff ergibt sich aus der Differenz der in

1) Th. Graham, Pogg. Ann. **129**. p. 599. 1866; **136**. p. 317. 1869.

2) J. Dewar, Phil. Mag. (4) **47**. p. 334. 1874.

3) L. Troost und P. Hautefeuille, Ann. de chimie et de physique (5) **2**. p. 273. 1874.

4) N. Hesehus, Journal d. russ. phys.-chem. Ges. **11**. p. 78. 1879,

5) M. Thoma, Zeitschr. f. phys. Chemie **3**. p. 69. 1889.

6) C. G. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. **12**. p. 181. 1882—1884; Trans. Roy. Soc. Edinb. **33**. p. 171. 1886.

7) A. A. Krakau, Zeitschr. f. phys. Chemie **17**. p. 689. 1895.

8) W. E. Mc Elfresh, Proc. Amer. Acad. (Boston) **39**. No. 14. 1904.

9) F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**. p. 503. 1906; Inaug.-Diss. Gießen 1906.

beiden Büretten aufgefangenen Volumina Wasserstoff. Der Ladungsstrom ist gewöhnlich 0,001 Amp. Die ersten Mengen Wasserstoff erhöhen den Widerstand stark; von etwa 30 Volumteilen Wasserstoff bis etwa 925 ist der Widerstand ganz proportional der Menge okkludierten Wasserstoffes. In diesem Gebiet ist

$$(1) \quad \frac{W'}{W} = a + bv,$$

W'/W ist das Verhältnis des Widerstandes zum Anfangswiderstand, v die okkludierte Quantität Wasserstoff in Volumteilen des Drahtes, die Konstante $a = 1,0292$, $b = 0,000668$.

Von $v = 925$ ab ist die Widerstandsvermehrung geringer. Die Sättigung tritt bei etwa $v = 1000$ ein; Übersättigung ruft keine Widerstandsänderung hervor.

Die Länge der Palladiumdrähte war etwa 20 cm; der Durchmesser wechselte zwischen 0,1 bis 0,5 mm. Der Maximalwert des Verhältnisses W'/W schwankte zwischen 1,688 und 1,694. Messungen bei 18° C. und 0° C. gaben fast dasselbe Resultat. Nach Fischer ist also die Quantität okkludierten Wasserstoffes eines Palladiumdrahtes festgelegt, wenn man das Verhältnis W'/W kennt.

Die abweichenden Resultate von Mc Elfresh erklärt Fischer in folgender Weise. Mc Elfresh benutzt starken Ladungsstrom von 0,02 bis 0,03 Amp.; der Draht ist 0,5 mm im Durchmesser. Der Wasserstoff wird also schnell hinzugefügt; die äußeren Schichten des Drahtes müssen also mehr Wasserstoff enthalten als die inneren. Eine gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffes im Draht wird erst nach einer gewissen Zeit eintreten. In der Arbeit von Mc Elfresh wurden die Widerstandsbestimmungen sofort innerhalb 15 Min. nach der Ladung gemacht. Die Abweichungen der Resultate von Fischer und Mc Elfresh sind am größten bei mittleren Konzentrationen von Wasserstoff. Für $v < 80$ und $v > 850$ sind die Werte übereinstimmend.

Die Verlängerung eines Palladiumdrahtes bei Wasserstoffokklusion ist nach Fischer proportional den aufgenommenen Wasserstoffvolumina; sie beträgt etwa 2,5 Proz. für $v = 1000$. Bei Sättigung tritt jedoch eine stärkere Verlängerung hinzu. Während dieser Versuche waren die Drähte durch ein Gewicht

gespannt; die Belastung war in einem Fall 166 gm bei einem Diameter von 0,3 mm.

Im letzten Jahre hat G. Wolf¹⁾ eine Arbeit über Palladium-Wasserstofflegierungen veröffentlicht. Er untersucht bei zwei Palladiumdrähten die Widerstandsänderung, die Vermehrung der Länge und des Querschnittes. Er berechnet die elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen Wasserstoff. Der Draht wird in einer Glasröhre von einer

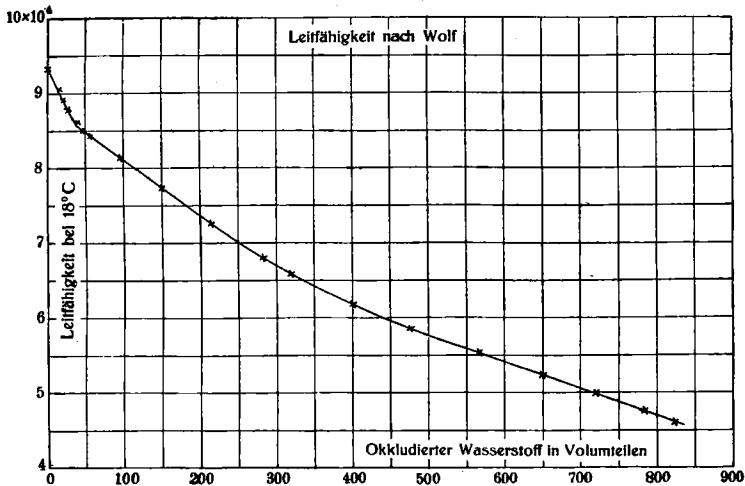


Fig. 1.

kräftigen Stahlfeder gespannt; die Beladung geschieht nicht elektrolytisch. Die Drähte haben einen Diameter von 0,5 und 0,75 mm. Die Vergrößerung des Diameter hat für $v = 850$ für beide Drähte fast denselben Wert 6,5 Proz. Die Verlängerung ist bei dem dünneren Draht 3,2 Proz., für den dickeren nur 0,7 Proz., was Wolf aus verschiedenen Spannungen der Stahlfeder erklärt.

Das Verhältnis W'/W ist für $v = 850$ schon 1,83, ein ungewöhnlich hoher Wert. Der Grund dazu liegt wahrscheinlich in der starken Spannung der Drähte. Fischer hat gefunden, daß ein Draht von 0,3 mm Diameter und einer Belastung von 166 gm bei Sättigung mit Wasserstoff den Wert

1) G. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. p. 575. 1914.

$W'/W = 1,69$ bekommen hat. Ist die Belastung 296 gm, steigt der Maximalwert W'/W bis 1,719. In der Arbeit von Wolf fehlen Angaben über den Wert der Spannung.

Die Leitfähigkeit der Palladium-Wasserstofflegierungen als Funktion der okkludierten Wasserstoffvolumina geht aus Fig. 1 hervor. Nach Wolf besteht diese Kurve aus drei Teilen: Für $v < 40$, ist σ eine lineare Funktion von v ; für $40 < v < 600$ verläuft die Kurve asymptotisch und für $v > 600$ ist σ wieder linear mit v . Nach Wolf würde es zwei Diskontinuitäten geben: für $v = 40$ und $v = 600$.

Durch Messungen über die Dissoziationsspannung des Systems Palladium-Wasserstoff kamen Troost und Hautefeuille¹⁾ zu dem Resultate, daß eine Verbindung Pd_2H existiere. Diese liege bei $v = 600$. Nach C. Hoitsema²⁾ ist dagegen dies Resultat nicht begründet.

Wolf glaubt bei $v = 600$ eine Diskontinuität in der Kurve Leitfähigkeit-Wasserstoffvolumen zu finden, welche also der Verbindung Pd_2H entsprechen würde. Eine Prüfung der Art der Kurve zeigt gleich, daß diese Diskontinuität nicht existiert. Der Verlauf der Kurve von $v = 40$ ab ist kontinuierlich. Dies Resultat tritt noch deutlicher hervor, wenn man als Abszissen die Atomkonzentrationen Wasserstoff absetzt; vgl. Fig. 2. Die Kurve Leitfähigkeit-Atomkonzentration besteht aus zwei Geraden, die bei $v = 40$ einen stumpfen Winkel bilden. Von $v = 40$ ist die Leitfähigkeit fast linear mit der Atomkonzentration. Die Abweichungen von der Linearität sind höchstens 2,5 Proz. Keine Diskontinuität bei $v = 600$ ist hier zu sehen. Der Verlauf der Kurve ist derselbe wie bei den Metallegierungen, die aus Konglomeraten der beiden Komponenten bestehen (z. B. Cadmium-Bleilegierungen).

C. G. Knott³⁾ hat den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bei Palladium-Wasserstofflegierungen gemessen. Wenn Palladium sukzessiv mehr Wasserstoff aufnimmt, steigt zuerst der Temperaturkoeffizient, um dann allmählich niedrigere Werte zu bekommen.

1) L. Troost und P. Hautefeuille, l. c.

2) C. Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chemie 17. p. 1. 1895.

3) C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33. p. 171. 1886.

In der vorliegenden Arbeit habe ich den Einfluß von Druck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit bei reinem Palladium und 13 Palladium-Wasserstofflegierungen gemessen. Als Material diente reiner Palladiumdraht von 0,2 mm. Diameter von C. A. F. Kahlbäum, Berlin-Adlershof. Der Draht wird elektrolytisch mit Wasserstoff geladen;

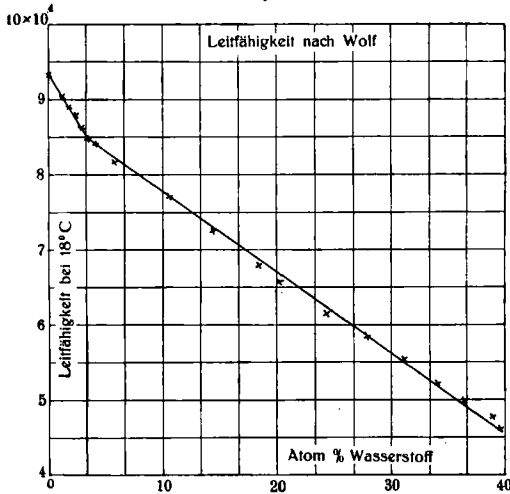


Fig. 2.

die Stromstärke war dabei höchstens 0,0015 Amp. Den Gehalt an Wasserstoff habe ich aus den Resultaten von Fischer berechnet, da ich das Verhältnis W'/W gemessen habe. Mein Material und meine Anordnung für Ladung ist ähnlich wie bei Fischers Versuchen. Als Wert bei Sättigung habe ich für zwei Drähte Pd 13 und Pd 14 $W'/W = 1,71$ gefunden was mit Fischers Resultaten bis auf 1 Proz. übereinstimmt.

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) der metallischen Leiter wird als Funktion des Druckes (p) durch die Formel

$$(2) \quad \sigma = \sigma_1 e^{ap + bp^2}$$

dargestellt; σ ist die Leitfähigkeit bei 1 Atm. Druck; a, b zwei Konstanten. Das Glied bp^2 ist ein Korrektionsglied. Die Konstante a ist der Druckkoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.¹⁾

1) Bengt Beckman, Diss. 1911. Upsala Univ. Årsskrift (1911). Ark. Mat. Astr. Fys. Stockholm 7. Nr. 42. 1912.

Wenn ein Metalldraht, dessen elektrischer Widerstand bei dem Druck von 1 Atm. mit W_1 bezeichnet wird, einem hohen allseitigen Druck (p) ausgesetzt wird, so nimmt sein Widerstand bis $W_1 - \Delta W$ ab. Dann ist

$$(3) \quad a + bp = \frac{x}{3} + \frac{D}{p} = \frac{x}{3} + a' + bp,$$

worin x die Volumenelastizität, a' eine Konstante und

$$D = \frac{\Delta W}{W_1} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W_1} \right]$$

ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich der Draht wie ein isotroper Körper verhält, daß sich also sein Volumen bei der Kompression nach der Relation

$$(4) \quad v = v_1 e^{-xp}$$

verändert. Bei den Versuchen wird die Größe $\Delta W/W_1$ direkt gemessen; daraus erhält man gleich die Konstante a' . Dann ist

$$(5) \quad a = a' + \frac{1}{3} x.$$

In den meisten bisher untersuchten Fällen ist das Glied $\frac{1}{3} x$ klein im Vergleich mit a' . Bei den Palladium-Wasserstofflegierungen ist x nicht bekannt. Im folgenden wird bei den Legierungen also nur von der Konstante a' die Rede sein.

Der Druck wird bis etwa 2100 Atm. erhöht.¹⁾ Als Manometer dient nach der Angabe E. Lisells²⁾ eine Manganinspule, deren Druckkoeffizient bekannt ist und deren Widerstandsänderungen gemessen werden. Der Versuchsdraht wird genau auf 0° C. gehalten. Die Widerstandsänderung $\Delta W/W_1$ wird mit einer Genauigkeit von 5×10^{-6} gemessen. Der Temperaturkoeffizient wird innerhalb des Intervalles 0°—100° C. gemessen.

Das Resultat ist in Tab. 1—14 ersichtlich. Die Druckeinheit ist eine Atmosphäre. In den Tabellen bezeichnet W'/W das Verhältnis des Widerstandes zum Widerstande des reinen Palladiums, v die okkludierte Menge Wasserstoff in Volumteilen des Drahtes, w_0 den spezifischen Widerstand bei 0° C. in Ohm/cm, σ_0 den reziproken Wert von w_0 . Über die Berechnung von w_0 und σ_0 siehe p. 500.

1) Vgl. Bengt Beckman, Diss. Upsala 1911. p. 19.

2) E. Lisell, Öfvers. Vetensk. Akademiens Förhandlingar, Stockholm 55. p. 697. 1898. Upsala Univ. Årsskrift 1903.

Tabelle 1. Pd 1.

Palladium. Rein von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

$$\sigma_0 = 9,73 \times 10^4; w_0 = 10,27 \times 10^{-6}.$$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
567	$12,8 \times 10^{-4}$	$22,55 \times 10^{-7}$	$22,55 \times 10^{-7}$
749	16,8	22,4	22,50
964	21,7	22,5	22,45
1095	24,6	22,45	22,40
1234	27,7	22,45	22,35
1318	29,3	22,25	22,35
1560	34,7	22,25	22,30
1603	35,9	22,4	22,25
1882	41,6	22,1	22,20
1990	44,45	22,3	22,15
2002	44,4	22,15	22,15
2072	45,9	22,15	22,15
2075	45,95	22,15	22,15

$$a' = 22,70 \times 10^{-7}; b = -2,55 \times 10^{-11}.$$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$	t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,566	—	60°	1,889	343×10^{-5}
20	1,675	342×10^{-5}	70	1,943	344
30	1,728	345	80	1,996	343
40	1,782	345	90	2,052	342
50	1,836	345	100	2,105	344

Tabelle 2. Pd 2.

$W'/W = 1,021; v = 10.$ Atom-% H = 0,8. $\sigma_0 = 9,6 \times 10^4; w_0 = 10,4 \times 10^{-6}.$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
545	$12,5 \times 10^{-4}$	$22,9 \times 10^{-7}$	$22,65 \times 10^{-7}$
732	16,55	22,6	22,6
1083	24,4	22,5	22,45
1273	28,5	22,4	22,4
1484	33,1	22,3	22,3
1546	34,75	22,45	22,3
1643	36,45	22,2	22,25
1717	38,1	22,2	22,2
1843	40,85	22,15	22,15
1914	42,3	22,1	22,15
1961	43,3	22,1	22,15
2018	44,7	22,15	22,1
2030	45,0	22,15	22,1

$$a' = 22,85 \times 10^{-7}; b = -3,7 \times 10^{-11}.$$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,838	—
47,3	0,975	346×10^{-5}
50,5	0,985	347
53,2	0,993	348
63,7	1,025	350
68,0	1,040	354
97,1	1,226	354

Tabelle 3. Pd 3.

$W' / W = 1,030$; $v = 20$. Atom-% H = 1,6.

$\sigma_0 = 9,39 \times 10^4$; $w_0 = 10,65 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
617	$13,8 \times 10^{-4}$	$22,35 \times 10^{-7}$	$22,6 \times 10^{-7}$
864	19,35	22,4	22,55
1050	23,60	22,5	22,5
1125	25,45	22,6	22,45
1294	29,1	22,5	22,4
1402	31,45	22,45	22,35
1508	33,95	22,5	22,35
1787	39,8	22,25	22,25
1872	41,55	22,2	22,2
1960	43,1	22,0	22,2
2004	44,2	22,05	22,2
2060	45,85	22,25	22,15

$a' = 22,8 \times 10^{-7}$; $b = - 3,05 \times 20^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,900	—
35,8	1,016	360×10^{-5}
48,5 ^b	1,061	369
60,6	1,101	368
66,8	1,121	368
69,7	1,131	368
97,9	1,219	372

Tabelle 4. Pd 4.

$W'/W = 1,055$; $v = 35$. Atom-% H = 2,7.
 $\sigma_0 = 9,25 \times 10^4$; $w_0 = 10,8 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
564	$12,15 \times 10^{-4}$	$21,5 \times 10^{-7}$	$21,45 \times 10^{-7}$
584	12,5	21,4	21,45
809	17,3	21,35	21,35
1095	23,25	21,25	21,25
1221	25,9	21,2	21,2
1348	28,62	21,2	21,2
1550	32,5	20,95	21,1
1762	36,9	20,95	21,05
1822	38,1	20,9	21,0
1954	41,05	21,0	20,95
2048	42,85	20,9	20,95
2052	43,0	20,95	20,95

$a' = 21,65 \times 10^{-7}$; $b = - 3,5 \times 10^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,8105	—
34,0	0,9103	362×10^{-5}
50,7	0,961	366
68,4	1,011	362
72,0	1,022	365
96,9	1,0915	358

Tabelle 5. Pd 5.

$W'/W 1,072$; $v = 65$. Atom-% H = 4,9. $\sigma_0 = 9,03 \times 10^4$; $w_0 = 11,1 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
714	$15,05 \times 10^{-4}$	$21,05 \times 10^{-7}$	$20,95 \times 10^{-7}$
878	18,15	20,65	20,9
1038	21,55	20,75	20,85
1132	24,45	20,7	20,75
1234	25,5	20,65	20,75
1419	29,3	20,65	20,65
1620	33,45	20,65	20,6
1864	38,1	20,45	20,5
1866	38,1	20,5	20,5
1983	40,5	20,4	20,45
2040	41,5	20,35	20,4

$a' = 21,25 \times 10^{-7}$; $b = - 4,05 \times 10^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,7725	—
41,3	0,883	346×10^{-7}
48,2	0,901	345
54,4	0,919	350
60,6	0,938	354
68,0	0,945	354
97,5	1,040	355

Tabelle 6. Pd 6.

$W'/W = 1,106$; $v = 115$. Atom-% H = 8,4.

$\sigma_0 = 8,73 \times 10^4$; $w_0 = 11,45 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
692	$14,7 \times 10^{-4}$	$21,25 \times 10^{-7}$	$21,45 \times 10^{-7}$
925	19,55	21,15	21,2
1152	24,3	21,1	21,1
1288	27,05	21,1	21,0
1469	30,75	20,95	20,9
1620	33,7	20,8	20,85
1883	38,9	20,65	20,7
1957	40,45	20,65	20,65
2028	42,0	20,7	20,65
2080	43,0	20,65	20,6

$a' = 21,7 \times 10^{-7}$; $b = -5,3 \times 10^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,656	—
43,4	1,896	334×10^{-6}
46,1	1,911	333
72,4	2,070	346
77,0	2,101	349
97,6	2,230	355

Tabelle 7. Pd 7.

$W'/W = 1,158$; $v = 190$. Atom-% H = 13,2.

$\sigma_0 = 8,27 \times 10^4$; $w_0 = 12,1 \times 10^{-6}$.

p	D	D/p beob.	D/p ber.
658	$13,66 \times 10^{-4}$	$20,75 \times 10^{-7}$	$20,65 \times 10^{-7}$
847	17,47	20,6	20,6
1074	22,03	20,5	20,5
1253	25,48	20,35	20,45
1515	30,93	20,4	20,4
1825	36,94	20,25	20,3
1954	39,63	20,25	20,25
1970	39,96	20,3	20,25
2065	41,66	20,15	20,2

$a' = 20,85 \times 10^{-7}$; $b = - 3,05 \times 10^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,0235	—
37,7	1,148	329×10^{-5}
54,2	1,206	330
55,7	1,213	333
65,7	1,246	332
68,4	1,259	337
98,1	1,370	346

Tabelle 8. Pd 8.

$W'/W = 1,239$; $v = 315$. Atom-% H = 20,0.

$\sigma_0 = 7,63 \times 10^4$; $w_0 = 13,1 \times 10^{-6}$.

p	D	D/p beob.	p	D	D/p beob.
547	$10,90 \times 10^{-4}$	$19,95 \times 10^{-7}$	1517	$29,95 \times 10^{-4}$	$19,75 \times 10^{-7}$
740	14,7	19,85	1645	32,25	19,6
808	15,85	19,6	1747	34,4	19,7
1016	20,0	19,7	1797	35,55	19,8
1074	21,2	19,75	1923	37,95	19,75
1198	23,8	19,85	2017	39,75	19,7
1377	27,05	19,65	2048	40,55	19,8

$a' = 19,75 \times 10^{-7}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,775	—
37,6	1,991	324×10^{-5}
51,3	2,071	325
63,4	2,141	325
78,6	2,231	327
97,6	2,363	339,5

Tabelle 9. Pd. 9.

$$W'/W = 1,383; v = 530. \text{ Atom-}\% \text{ H} = 29,7.$$

$$\sigma_0 = 6,62 \times 10^4; w_0 = 15,1 \times 10^{-6}.$$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	p	D	$D/p_{\text{beob.}}$
580	$10,5 \times 10^{-4}$	$18,1 \times 10^{-7}$	1771	$32,1 \times 10^{-4}$	$18,15 \times 10^{-7}$
826	14,85	18,0	1788	32,05	17,95
1024	18,0	17,55	1910	34,7	18,15
1135	20,3	17,9	1918	35,05	18,25
1293	23,15	17,9	1964	35,8	18,25
1493	27,6	18,5	2276	41,3	18,15
1587	28,2	17,75	2288	41,45	18,1
1600	28,4	18,15			

$$\alpha' = 18,05 \times 10^{-7}.$$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,898	—
33,1	2,057	253×10^{-5}
51,2	2,151	260
78,6	2,301	270
97,9	2,423	282

Tabelle 10. Pd 10.

$W'/W = 1,557$; $v = 790$. Atom-% H = 38,7.

$\sigma_0 = 5,78 \times 10^4$; $w_0 = 17,3 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
542	$8,77 \times 10^{-4}$	$16,15 \times 10^{-7}$	$16,3 \times 10^{-7}$
757	12,3	16,25	16,2
985	15,9	16,15	16,2
1174	18,85	16,05	16,15
1306	20,95	16,05	16,1
1540	24,8	16,1	16,05
1726	27,85	16,15	16,0
1753	28,2	16,1	16,0
1883	29,95	15,9	15,95
1960	31,35	16,0	15,9
2016	32,05	15,9	15,9
2052	32,7	15,9	15,9

$a' = 16,45 \times 10^{-7}$; $b = -2,7 \times 10^{-11}$.

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	1,530	—
40,6	1,651	195×10^{-5}
54,2	1,691	194
59,0	1,711	201
61,7	1,721	202
72,0	1,751	201
98,6	1,852	213

Tabelle 11. Pd 11.

$W'/W = 1,628$. $v = 895$.

Atom-% H = 41,7. $\sigma_0 = 5,41 \times 10^4$. $w_0 = 18,5 \times 10^{-6}$.

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
596	$9,2 \times 10^{-4}$	$15,45 \times 10^{-7}$	$15,45 \times 10^{-7}$
774	12,05	15,55	15,4
956	14,5	15,15	15,4
1146	17,65	15,4	15,4
1310	20,15	15,4	15,35
1410	21,7	15,4	15,35
1586	24,4	15,4	15,35

Tabelle 11. (Fortsetzung).

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
1764	$26,95 \times 10^{-4}$	$15,3 \times 10^{-7}$	$15,3 \times 10^{-7}$
1860	28,45	15,3	15,3
1991	30,6	15,35	15,3
1993	30,45	15,3	15,3
2074	31,6	15,25	15,3

$$a' = 15,5 \times 10^{-7}. \quad b = -1,0 \times 10^{-11}.$$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,661	—
53,2	0,721	170×10^{-5}
64,3	0,733	169
69,5	0,741	176
79,1	0,7505	171
97,5	0,773	174

Tabelle 12. Pd 12.

$$W'/W = 1,658. \quad v = 940.$$

$$\text{Atom-}\% \text{ H} = 42,8. \quad \sigma_0 = 5,31 \times 10^4. \quad w_0 = 18,85 \times 10^{-6}.$$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	p	D	$D/p_{\text{beob.}}$
611	$9,3 \times 10^{-4}$	$15,2 \times 10^{-7}$	1607	$24,12 \times 10^{-4}$	$15,0 \times 10^{-7}$
886	12,65	15,15	1888	28,25	14,95
908	13,6	15,0	1944	29,25	15,05
1080	16,2	15,0	2036	30,65	15,05
1266	19,25	15,2	2078	31,25	15,05
1458	21,85	15,0			

$$a' = 15,05 \times 10^{-7}.$$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,4845	—
29,6	0,5067	154×10^{-6}
55,2	0,5265	157
66,2	0,5355	159
73,5	0,5415	160
97,0	0,5608	162

Tabelle 13. Pd 13.

$W'/W = 1,71. \quad v = 1000.$

Atom-% H = 44,4. $\sigma_0 = 5,17 \times 10^4. \quad w_0 = 19,3 \times 10^{-6}.$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	$D/p_{\text{ber.}}$
554	$9,1 \times 10^{-4}$	$16,45 \times 10^{-7}$	$16,65 \times 10^{-7}$
735	12,05	16,4	16,6
960	15,75	16,4	16,5
1198	19,65	16,4	16,4
1348	22,1	16,4	16,35
1536	25,35	16,5	16,3
1585	25,9	16,35	16,3
1712	27,8	16,25	16,25
2027	32,6	16,1	16,15
2090	33,55	16,05	16,1

$a' = 16,85 \times 10^{-7}. \quad b = -3,55 \times 10^{-11}.$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,844	—
36,1	0,884	131×10^{-5}
41,6	0,893	139
50,2	0,904	142
61,7	0,921	148
68,1	0,931	151
78,8	0,946	153
97,9	0,977	161

Tabelle 14. Pd 14.

$W'/W = 1,71. \quad v = 1000.$

Atom-% H = 44,4. $\sigma_0 = 5,17 \times 10^4. \quad w_0 = 19,3 \times 10^{-6}.$

p	D	$D/p_{\text{beob.}}$	t	D	$D/p_{\text{beob.}}$
566	$9,51 \times 10^{-4}$	$16,8 \times 10^{-7}$	1693	$28,85 \times 10^{-4}$	$17,05 \times 10^{-7}$
872	14,65	16,8	1848	31,3	16,85
1010	17,0	16,85	1932	32,55	16,85
1215	20,45	16,85	1938	32,5	16,85
1445	24,05	16,65	1991	33,9	17,0
1464	24,4	16,65	2053	34,4	16,75

$a' = 16,85 \times 10^{-7}.$

t	W	$\frac{W - W_0}{W_0 t}$
0°	0,2978	—
37,2	0,3142	148×10^{-5}
50,4	0,3205	151
53,1	0,3215	150
75,7	0,3325	154
97,2	0,3438	159

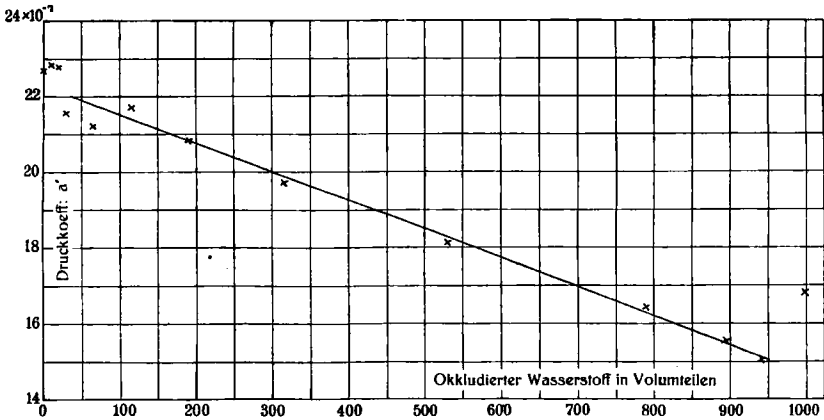


Fig. 3.

In Figg. 3, 4 sind die Werte der Konstante a' als Ordinaten abgetragen und Abzissen in Fig. 3 die Werte der Volumteile v , in Fig. 4 diejenigen der Atomprozent Wasserstoff.

Bei sehr kleinem Gehalt Wasserstoff scheint der Druckkoeffizient a' fast konstant zu sein. Die Drähte Pd 2, 3 geben $a' = 22,85 \times 10^{-7}$ bzw. $22,80 \times 10^{-7}$, also eine kleine Erhöhung von weniger als 1 Proz. im Vergleich mit dem Werte des reinen Palladiums. Von $v = 20$ bis $v = 35$ sinkt die Konstante a' von $22,80 \times 10^{-7}$ bis $21,65 \times 10^{-7}$. Von etwa $v = 35$ ist der Druckkoeffizient a' eine lineare Funktion der Volumenkonzentration Wasserstoff. Der Wert von a' sinkt bis $a' = 15,05 \times 10^{-7}$ für Pd 12. Die beiden Drähte Pd 13 und Pd 14 sind mit Wasserstoff gesättigt; sie geben beide den Wert $a' = 16,85 \times 10^{-7}$. Bei Sättigung tritt also plötzlich eine

Vermehrung des Druckkoeffizienten von $15,05 \times 10^{-7}$ bis $16,85 \times 10^{-7}$ ein.

E. Grüneisen¹⁾ hat auf elektronentheoretischen Grundlagen folgenden Ausdruck für den Druckkoeffizienten a abgeleitet:

$$(6) \quad a = -\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s - x_s + \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p (1 + \alpha_T T).$$

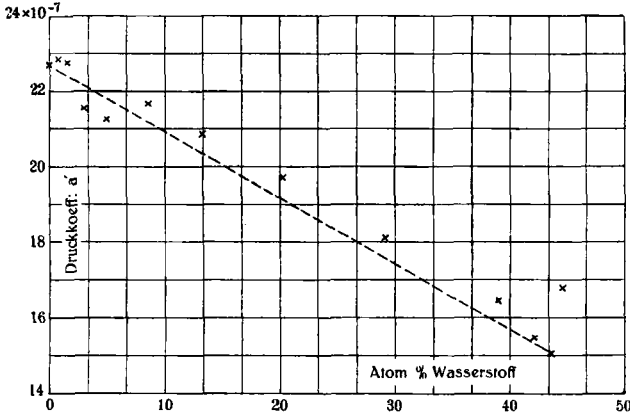


Fig. 4.

Hier ist u die Geschwindigkeit der Elektronen, N die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit, x_s die adiabatische Kompressibilität, c_p die Atomwärme, v das Atomvolumen, $\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T}$ der Ausdehnungskoeffizient, $\alpha_T = \frac{1}{W} \cdot \frac{\partial W}{\partial T}$ der Temperaturkoeffizient des Widerstandes bei der absoluten Temperatur T .

Das Glied $\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s$ ist unbekannt; nach W. Wien²⁾ könnte man dies Glied einfach vernachlässigen oder

$$(7) \quad \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{2} \frac{1}{c_p} \frac{\partial v}{\partial T}$$

setzen.

1) E. Grüneisen, Verh. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 186. 1913.

2) W. Wien, Sitzungsber. d. Berl. Akad. p. 184. 1913.

Das zweite Glied kann man wenigstens approximativ nach den Messungen von E. Wagner¹⁾ über die Änderung der Thermokraft bei Druck schätzen. Dies Glied ist für die meisten Metalle im Vergleich mit dem Wert von a sehr klein. Die zwei letzten Glieder enthalten physikalische Größen, die wenigstens für die Metalle bekannt sind.

Diese Formel gibt für Gold, Silber, Kupfer und Aluminium mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmende Resultate, wie von Grüneisen gezeigt ist. Für Platin ist der berechnete Wert 15 Proz. niedriger als der beobachtete. Dies ist auch für Palladium der Fall.

In die Formel habe ich eingeführt:

$$\begin{aligned}x &= 5,7 \times 10^{-13} \text{ C.G.S.} \\c_p &= 25,4 \times 10^{-7} \\ \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} &= 35 \times 10^{-6} \\v &= 8,9 \\ \alpha_{273} &= 34,2 \times 10^{-4} \\ \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial p} &= 2,55 \times 10^{-13}.\end{aligned}$$

Hieraus folgt für $T = 273$ $a_{\text{ber.}} = 20,9 \times 10^{-7}$ (auf die Druckeinheit eine Atmosphäre reduziert). Aus den Beobachtungen geht hervor: $a_{\text{beob.}} = 24,6 \times 10^{-7}$.

Der Temperaturkoeffizient α_0^{100} steigt bei kleinem Gehalt von Wasserstoff von dem Werte $\alpha_0^{100} = 344 \times 10^{-6}$ bis $\alpha_0^{100} = 372 \times 10^{-6}$ für $v = 20$. Diese Vermehrung des Temperaturkoeffizienten ist von Knott beobachtet. Von $v = 35$ bis $v = 315$ sinkt die Konstante α_0^{100} langsam bis $\alpha_0^{100} = 340$. Bei größerem Gehalt von Wasserstoff ist α linear der Volumkonzentration v . Fig. 5 zeigt den Zusammenhang zwischen α_0^{100} und v ; dort sind auch die Werte der Konstante α_0^{50} von Knott eingelegt.²⁾

Zu bemerken ist, daß bei sehr kleiner Konzentration die Konstanten a' und α eine Erhöhung vom Werte des reinen Palladiums zeigen. Der Druckkoeffizient a ist nach der For-

1) E. Wagner, Ann. d. Phys. 27. p. 955. 1908.

2) Aus den Werten des Verhältnisses W'/W von C. G. Knott ist hier v nach Formel (1) berechnet.

mél von Grüneisen linear dem Temperaturkoeffizienten α_T , muß also ceteris paribus mit α_T wachsen.

Der Druckkoeffizient zeigt bei Sättigung mit Wasserstoff ein Diskontinuität; er steigt von $15,05 \times 10^{-7}$ bei 43 Atomprozent bis $16,85 \times 10^{-7}$ für 44,4 Atomprozent. Da der Druckkoeffizient von den elastischen Konstanten¹⁾ abhängig ist, ist es wohl möglich, daß man eine Erklärung dieser Diskontinuität in einer Veränderung der elastischen Konstanten, im ersten Range der Kompressibilität, finden könnte. Nach

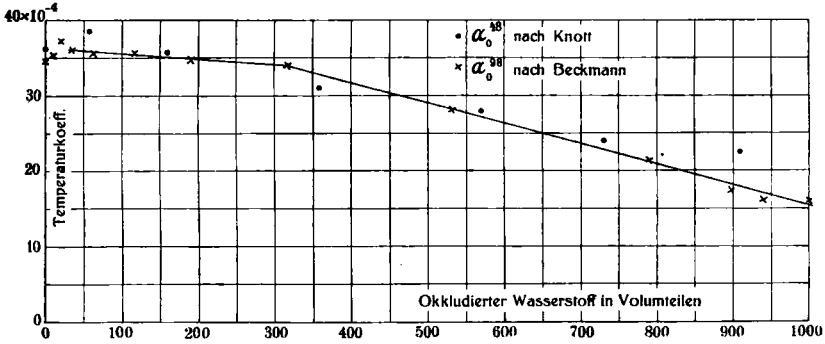


Fig. 5.

Fischer geht die Verlängerung des Palladiumdrahtes bei Beladung mit Wasserstoff bis $v = 1000$ streng linear dem Wasserstoffvolumen; bei höherem Wert von v dehnt sich der Draht viel stärker aus. Die relative Verlängerung ist 2,5 Proz. bei $v = 1000$; bei $v = 1030$ aber schon 3 Proz. Diese schnelle Erhöhung des Wertes könnte man vielleicht als eine Dehnung zufolge des geänderten Elastizitätsmoduls erklären. Bei diesen Versuchen von Fischer war der Draht, dessen Diameter 0,3 mm war, mit einem Gewicht von 166 gm gespannt. Wird der Draht dann entladen, verkürzt er sich so, daß er schließlich kürzer als vor dem Versuche ist. Nimmt aber Fischer als Belastung 296 gm, so wird die größte Verlängerung größer (= 3,3); nach Entladung ist der Widerstand größer als vor dem Versuch und der Draht hat eine permanente Verlängerung erlitten. Der gesättigte Draht hat andere elastische Eigen-

1) Vgl. z. B. die Formel von E. Grüneisen, in der die Kompressibilität als ein Glied enthalten ist.

schaften als das Palladium und die Palladium-Wasserstofflegierungen mit nicht so hohem Gehalt an Wasserstoff. Die einzigen Messungen von elastischen Konstanten sind von N. Hesehus¹⁾ gemacht. Er hat gefunden, daß der Elastizitätsmodus bei reinem Palladium 15540 ist und bei gesättigtem bis 14000 sinkt. Eine ausführliche Untersuchung von den elastischen Eigenschaften der Palladium-Wasserstofflegierungen wäre sehr wünschenswert.

Die Thermokraft der Palladium-Wasserstofflegierungen zeigt, wie der Druckkoeffizient, eine große Variation in der Nähe der Sättigungskonzentration. Die Resultate von Knott²⁾ finden sich in Tab. 15; hier ist E die Thermokraft zwischen Platin und Palladium-Wasserstofflegierung, wenn die Thermokraft zwischen Platin und reinem Palladium gleich eins gesetzt ist. W'/W hat dieselbe Bedeutung wie früher.

Tabelle 15.

$\frac{W'}{W}$	E	$\frac{W'}{W}$	E
1,000	1,00	1,302	0,61
1,043	0,88	1,395	0,53
1,121	0,76	1,504	0,44
1,189	0,70	1,78	- 1,58
1,26	0,65		

Im Gebiet $1,50 < \frac{W'}{W} < 1,78$ hat sich die Thermokraft gewaltig geändert. Ich habe schon eine nähere Untersuchung hierüber angefangen.

Ich habe versucht die elektrische Leitfähigkeit der Palladium-Wasserstofflegierungen zu berechnen. Dabei habe ich aus Dewars Resultaten die Volumvergrößerung und dann aus Fischers Beobachtungen über Widerstand und Verlängerung den spezifischen Widerstand (w) und die elektrische Leitfähigkeit (σ) berechnet. Die auf die Weise gefundenen Werte sind nur approximativ. Freilich beziehen sich Fischers Beobachtungen auf ein Material, das dem Meinigen ähnlich ist; dies

1) N. Hesehus, Almeidas Journal 9. p. 365.

2) C. G. Knott, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33. p. 171. 1886.

ist aber bei Dewars Resultaten nicht in so hohem Maße der Fall.

Die Resultate, die Wolf mit sehr stark gespannten Drähten bekommen hat, sind kaum mit den Meinigen vergleichbar. Zu bemerken ist jedoch, daß das Aussehen der Kurven, die der Druckkoeffizient als Funktion von spezifischem Widerstand und Atomkonzentration darstellt, ganz dieselbe ist, wenn ich

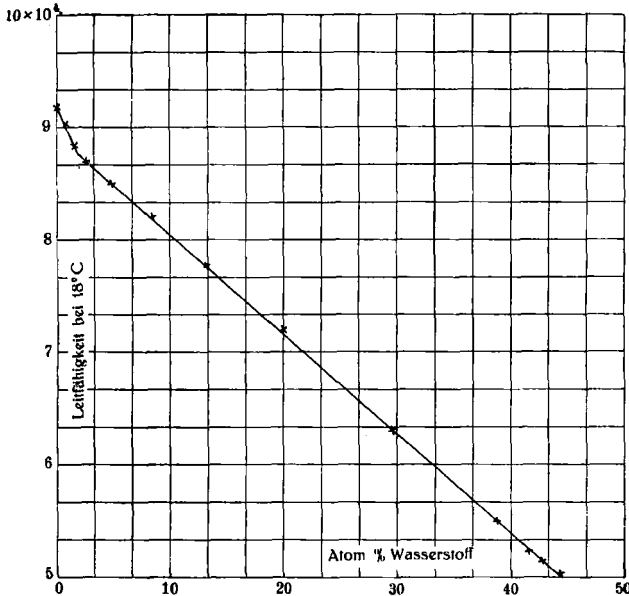


Fig. 6.

mit Dewars und Fischers oder mit Wolfs Werten rechne. Dies gilt auch von den Kurven Leitfähigkeit-Atomkonzentration. In Fig. 6 sind die von mir berechneten Werte der elektrischen Leitfähigkeit als Ordinaten und die Werte der Atomprocente als Abzissen abgetragen. Von 2 Atomprozent ab ist σ streng linear der Atomkonzentration¹⁾; approximativ ist dies auch der Fall bei den Legierungen, die aus einer Mischung von zwei Kristallarten bestehen. Die Leitfähigkeit kann man aus der Formel:

$$(8) \quad \sigma = \frac{y}{100} \sigma_{Pd}$$

berechnen.

1) Von 40 Atom-% ab ist der Verlauf der Kurve unsicher.

σ_{Pd} ist die Leitfähigkeit bei reinem Palladium und y ist die Atomkonzentration Palladium. Die Leitfähigkeit geht aus der gewöhnlichen Mischungsregel hervor, wenn man die Leitfähigkeit bei Wasserstoff gleich Null setzt.

Fig. 7 stellt den Druckkoeffizienten a' als Funktion des spezifischen elektrischen Widerstandes w dar. Für die Drähte, die von 40—980 Volumina Wasserstoff enthalten, ist

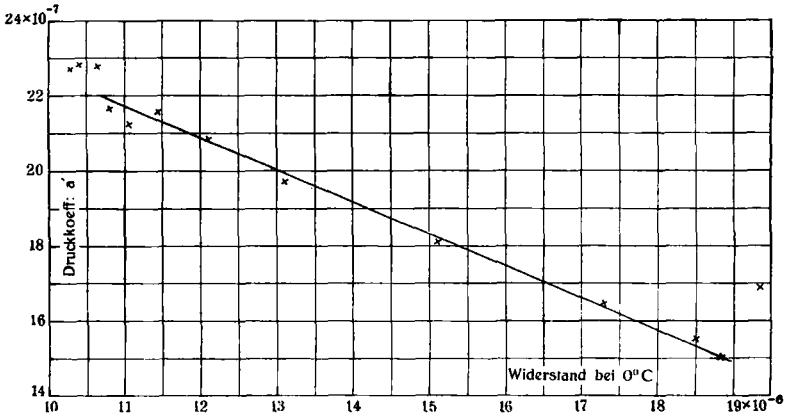


Fig. 7.

die Konstante a' eine lineare Funktion des spezifischen Widerstandes bei 0° C. (w_0). Die Abweichungen sind höchstens 2 Prozent.

Der Zusammenhang zwischen a' und w_0 erinnert an denjenigen bei den Legierungen, die aus Konglomeraten zweier Kristallarten bestehen.¹⁾ Zu bemerken ist, daß die Drähte 4, 5 die am meisten von der Geraden abweichen, stärker gegläht sind, als die anderen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität,
Oktober 1914.

1) Bengt Beckman, Dissert. Upsala p. 100. 1911; Ark. f. Mat. Astr. Fys. Stockholm 7. Nr. 42. 1912.

(Eingegangen 19. November 1914.)