

Zustandsdiagramm des Palladium-Hydrids und -Deuterids bei tieferen Temperaturen.

E. Wicke, Münster/Westf.

Unterhalb etwa 100 °C nimmt kompaktes Palladium praktisch keinen Wasserstoff aus der Gasphase auf und gibt Palladiumhydrid keinen Wasserstoff ab. Da die H-Atome im Gitter des Pd wie auch des Hydrids verhältnismäßig leicht beweglich sind, beruht die Hemmung auf Vorgängen an der Oberfläche beim Durchtritt des Wasserstoffs durch die Phasengrenze. Bei normalen Temperaturen nimmt kompaktes Pd Wasserstoff aus Elektrolytlösungen auf (insbesondere im Zusammenhang mit kathodischer H₂-Abscheidung); aus der Gasphase nur bei Behandlung mit H-Atomen. Lediglich Pd-Mohr vermag bei Raumtemperatur Wasserstoff unmittelbar aus der Gasphase aufzunehmen. Diese Prozesse verlaufen jedoch verhältnismäßig langsam, die Durchtrittshemmungen sind zwar herabgesetzt, aber noch geschwindigkeitsbestimmend.

Neuerdings wurde festgestellt [1], daß eine Reihe fester Stoffe, die Wasserstoff atomar adsorbieren, die Wasserstoffaufnahme

[1] A. Küssner u. E. Wicke, Z. physikal. Chemie N.F. 24, 152 [1960]; (Dissertation A. Küssner, Hamburg 1959).

des Pd (und die Wasserstoffabgabe des Hydrids) ausgezeichnet katalysieren. Wasserstoff-Übertragungskatalysatoren dieser Art sind z. B. Uranhydrid, Titan-, Thorium-, Cerhydrid u. a. Bringt man ein solches Hydrid in einer H₂-Atmosphäre mit kompaktem Pd in Berührung, so nimmt das Metall Wasserstoff aus der Gasphase ungewöhnlich schnell auf, noch bei

100 °C mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Durchtrittshemmung ist in diesem Falle soweit aufgehoben, daß nunmehr die Diffusion der H-Atome von den Berührungsstellen ins Innere des Pd-(bzw. Hydrid-)Gitters geschwindigkeitsbestimmend wird.

Mit UH₃ als Übertragungskatalysator wurde das für kompaktes Pd bisher vorliegende Zustandsdiagramm des Systems Pd/H₂ zu tieferen Temperaturen hin vervollständigt [2] (-50 bis -78 °C; H/Pd = 0,2 bis 0,8). Messungen gleicher Art wurden für Pd/D₂ durchgeführt. Die Ergebnisse gestatten eine Deutung der zwischen den Aufbau- und Abbauisothermen auftretenden Hysterese. Die thermodynamische Auswertung (Enthalpie- und Entropiewerte, Konzentrationsabhängigkeit) läßt Rückschlüsse auf den Bindungszustand des Wasserstoffs im Hydridgitter und auf die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens von Wasserstoff und Deuterium zu.

[VB 542]

[2] Diplomarbeit G. H. Nernst, Münster 1961.

Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie

Vom 24. bis 27. September 1961 fand in der Universität Kiel die 10. Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V. statt. Entsprechend dem international vereinbarten Turnus handelte es sich in diesem Jahr um eine nationale Tagung, die zwischen der regionalen europäischen Tagung 1960 in Delft und der internationalen Tagung 1962 in Philadelphia liegt. Zum allgemeinen großen Bedauern mußte eine Anzahl interessanter Vorträge mitteldeutscher Autoren ausfallen; lediglich einige wenige konnten verlesen werden.

Aus den Vorträgen:

In der Entwicklung der Elektronenmikroskope zeichnen sich z. Zt. drei Arbeitsrichtungen ab. Man benötigt:

1. Hochleistungsmikroskope, die möglichst universell anwendbar sind und von denen höchstes Auflösungsvermögen erwartet werden kann.
2. Routine-Durchstrahlungsmikroskope hoher Leistung, die bei annehmbaren Preisen möglichst betriebssicher arbeiten und einen hohen Bedienungskomfort aufweisen.
3. Emissions-Mikroskope (Auflicht-Mikroskope), vorwiegend für metallurgische Untersuchungen.

Wie W. Dowell (Berlin) zeigte, kann durch elektronische Stabilisierungseinrichtungen für Hochspannungs- und Linsenströme die Leistungsfähigkeit des Elmiskops I (Siemens & Halske) weiter gesteigert werden. Bei schräger Beleuchtung und optimaler Justierung des Gerätes konnten Netzebenenscharen mit einem Abstand von nur 4,4 Å einwandfrei abgebildet werden.

Über ein neues Elektronenmikroskop (Zeiss), das praktisch allen Anforderungen im Routinebetrieb genügen wird, berichtete E. Gütter (Oberkochen). Es handelt sich um ein dreilinsiges magnetisches Gerät mit einer Auflösungsgrenze von bisher 10–12 Å. Dieses Mikroskop, das bereits auf der Achema 1961 ausgestellt worden war, weist eine Anzahl neuer Einrichtungen auf, die eine große Betriebssicherheit erwarten lassen, z. B. eine Doppelbelichtungssperre, automatische Filmnumerierung, und Belichtungs- sowie Pumpautomatik.

Die Anwendbarkeit der Auflicht-Mikroskope (Emissions-Mikroskope), bei denen die Abbildung mit ionenausgelösten Sekundärelektronen erfolgt, war bisher auf Metalle be-

schränkt. Nun konnte G. Cavales (Tübingen) zeigen, daß durch partielle Bedämpfung von isolierenden Oberflächen mit gut leitenden Materialien auch die Untersuchung von Isolatoren möglich ist. Die Vorteile der Oberflächen-Elektronenmikroskopie sind: Wegfall umständlicher Präparationsverfahren, leichte Aufheizmöglichkeit für das Objekt, Verfolgung von Oberflächenreaktionen unter Einwirkung chemisch aktiver Gase.

Über ein neues Zusatzgerät zum Elmiskop I berichtete H. Neff (Karlsruhe). Bei der Bestrahlung der Präparate mit Elektronenstrahlen werden im Objekt charakteristische Röntgenstrahlen angeregt, deren Wellenlänge für die jeweiligen chemischen Elemente typisch ist. Diese Erscheinung wird bereits seit längerer Zeit im Mikroanalysator ausgenutzt, bei dem allerdings kompakte Materialien mit Hilfe von Elektronenstrahlen zur Fluoreszenz angeregt werden. Das Zusatzgerät nützt die im Durchstrahlverfahren angeregten Röntgenstrahlen zur chemischen Analyse. Dazu wird in das Elmiskop I eine spezielle Röntgenpatrone eingesetzt, bei der die entstehenden Röntgenstrahlen ins Freie geführt und dort analysiert werden. Die einzelnen Röntgenstrahlintensitäten werden durch ein Proportionalzählrohr mit Impulshöhenanalysator (Impulsspektroskop) gemessen. Mit dieser Anordnung lassen sich Elemente mit den Ordnungszahlen 13 bis 40 analysieren. Dabei können Elemente, die sich in den Ordnungszahlen um 3 unterscheiden, ohne Schwierigkeiten getrennt werden. Sind die zu analysierenden Elemente im Periodensystem näher benachbart, so ist die Analyse mit Hilfe von Selektivfiltern möglich. Der Zeitaufwand für die Aufnahme eines Spektrums liegt in der Größenordnung von 1 Minute. Bei Anwendung des Feinstrahlkondensors können noch Objektbereiche von 2 μ Durchmesser analysiert werden. Man kann nunmehr mit einem einzigen Elektronenmikroskop folgende Untersuchungen an einem Präparat ausführen:

1. Hochvergrößerte Abbildungen im Vergrößerungsbereich zwischen 1000- und 120000-fach (ohne photographische Nachvergrößerung).
2. Übersichtsbeugungs-Aufnahmen.
3. Bei Benutzung der Feinbereichs-Beugungseinrichtung Feinbereichsbeugungsaufnahmen kleiner Teilchen. Hierbei beträgt der kleinste Durchmesser, der ausgebendet werden kann, etwa 2 μ. Durch die Beugungsaufnahmen lassen sich Kristalle identifizieren.