

$$S_l = i \frac{k}{2} \left\{ \frac{(2w)^3}{3!} + \frac{(2w)^5}{5!} + \dots \right\} - i m w + l w^2 \left\{ \frac{w^2}{4!} + \frac{w^4}{6!} + \dots \right\}.$$

und P wie in (7). Durch die Substitution

$$w = \delta \tau^{1/2}, \quad \delta = \left(\frac{2}{l} \right)^{1/2} \quad (14)$$

$$J_n(k, l, m) = B_n l^{-\frac{n-1}{2}} g_n(k, l, m) e^{-(k+m)\frac{\pi}{2}-l}, \quad (l \gg 1; k, m \ll k); \quad B_n = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{n+1}{2}} \frac{2\pi}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)};$$

$$g_n(k, l, m) = 1 + \delta m \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} + \frac{\delta^2}{2!} \left(\frac{n+1}{4} + m^2 \right) \frac{n-1}{2} + \left[\frac{\delta^3}{3!} 4k + m \left(\frac{3}{4} n + 1 + m^2 \right) \right] \frac{n-2}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} + o(\delta^4).$$

Die B_n sind nebst den Vierteln ihrer Quadrate ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Die Γ -Funktionen in der Entwicklung von f_n und g_n lassen sich mit Hilfe von

$$z\Gamma(z) = \Gamma(z+1) \text{ mit } \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} = 1,772454,$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2,678938 \text{ und } \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) = 1,354118 \text{ leicht be-}$$

wird auch hier der Integrationsweg im Sinne von Abb. 2 b in die τ -Ebene verlegt. Das neue Integral

$$J_n(k, l, m) = \frac{e^{-(k+m)\frac{\pi}{2}-l}}{2 i^n} \left(\frac{l}{2} \right)^{\frac{n-1}{2}} \int_{+\infty}^{(0+)} \frac{e^{-\tau}}{\tau^{\frac{n+1}{2}}} g_n(\tau; k, l, m) d\tau \approx \tilde{g}_n(\tau; k, l, m) d\tau \quad (15)$$

mit der aus (13) durch die Substitution (14) folgenden Funktion \tilde{g}_n wird dann bei Benutzung von (10)

$$B_n = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{n+1}{2}} \frac{2\pi}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}; \quad (16)$$

rechnen. Man überzeugt sich mühelos, daß die Entwicklung des Integrals (2 b), die als Spezialfall mit $n = k = 0$ aus (16) gewonnen wird, mit der bekannten asymptotischen Darstellung der Hankel-Funktion übereinstimmt.

Lichtelektrische Untersuchungen über die elektronische Wechselwirkung zwischen einer Platinoberfläche und adsorbierten Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen und -molekülen sowie N₂O-Molekülen*

Von R. SUHRMANN und W. SACHTLER **

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. 9a, 14—27 [1954]; eingegangen am 7. September 1953)

Die Veränderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Platinfolie bei Elektronenbombardement und Adsorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Distickstoffmonoxid wird untersucht unter Ermittlung des Elektronenaustrittspotentials Φ und der Mengenkonzentration M . Aus der Veränderung von Φ und M wird auf den Adsorptionszustand der Fremdmoleküle und die Art der elektronischen Wechselwirkung zwischen ihnen und der Metalloberfläche geschlossen.

I. Problemstellung

Während die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat bei der durch van der Waalssche Kräfte bewirkten Adsorption nur geringfügig ist, treten bei der *Chemosorption* Adsorptions-

wärmern auf, die in der Größenordnung der bei der chemischen Bindung beobachteten Energiebeträge liegen, die also durch eine elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat erklärt werden müssen, ähnlich der beim Zustandekommen

* Auszugsweise wurde über die Ergebnisse dieser Arbeit berichtet auf der Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin 1952, und auf dem

International Symposium on the Reactivity of Solids, Gothenburg 1952.

** Jetzt Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam.



einer chemischen Verbindung wirksamen. Da hiermit eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften der adsorbierenden Oberfläche verbunden sein muß, ermöglicht deren Untersuchung, die Elektronenbeanspruchung bei der Adsorption von Molekülen an Katalysator-Oberflächen zu studieren^{1,2}.

Eine hierfür besonders geeignete Methode ist bei leitenden Adsorbentien die Untersuchung, der lichtelektrischen Elektronenemission, die bei Zunahme der Elektronenaffinität des Adsorbens durch die Adsorption von Fremdmolekülen eine Verringerung, bei Abnahme eine Erhöhung erfährt. Ein Maß für die Wechselwirkung stellt die Veränderung des Elektronenaustrittspotentials Φ des Adsorbens dar, das man durch Ermittlung der spektralen Empfindlichkeitskurve (vor und nach der Adsorption) und Anwendung der Fowlerschen Formeln berechnen kann³. Man erhält hierbei gleichzeitig die Mengenkonstante M , die ein Maß für die Zahl der emittierenden Zentren liefert. Die Größe von Φ ist maßgebend für die Lage der langwelligen Grenze λ_0 nach der Beziehung:

$$\Phi = \frac{h v_0}{e_0} = \frac{h c}{e_0} \cdot \frac{1}{\lambda_0} = \frac{1238,9}{\lambda_0 [\text{m}\mu]} [\text{V}].$$

Je kleiner Φ und je kleiner dem absoluten Betrag nach $\log M$ ist, um so größer ist die Photoelektronenemission der betreffenden Oberfläche.

In der vorliegenden Arbeit wird die Veränderung der lichtelektrischen Elektronenemission einer Platinoberfläche bei Adsorption von molekularem und atomarem Wasserstoff und Sauerstoff sowie von N_2O -Molekülen studiert und hieraus auf die Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat geschlossen.

Lichtelektrische Untersuchungen über den Einfluß von Wasserstoff und Sauerstoff auf den Photoeffekt von Platinoberflächen sind von verschiedenen Autoren unternommen worden¹⁻⁷; sie ermöglichen jedoch nicht so eindeutige Schlüsse über das Verhalten der Fremdmoleküle wie die vorliegenden Versuche, die mit neuzeitlicher Vakuumtechnik durchgeführt wurden unter Anwendung eines schon früher benutzten Verfahrens⁴, bei dem die adsor-

bierten Moleküle durch Elektronenbeschuß desorbiert werden können.

II. Versuchsanordnung

Um die im folgenden zu beschreibenden Versuche einwandfrei durchführen zu können, ist nicht nur die Vermeidung von Fett- und Quecksilberdämpfen in dem Teil der Apparatur erforderlich, in dem sich das Untersuchungsgefäß befindet, sondern auch eine vorzügliche Dichtigkeit. Es genügt nicht, daß das McLeodsche Manometer bei laufender Pumpe Klebvakuum zeigt; der Druck muß vielmehr auch bei abgesperrter Pumpe innerhalb 24 Stdn. unter 10^{-6} Torr bleiben. Dies wird dadurch erreicht, daß sich hinter dem Quecksilberverschluß, der die Trennung der eigentlichen Apparatur vom Pumpensystem ermöglicht, keinerlei Hähne oder Schlitte befinden. Quecksilberdämpfe werden durch zwei Ausfriertaschen und ein versilbertes Durchgangs-Dewargefäß, das mit flüssiger Luft gefüllt wird, unmittelbar vor der Zelle ferngehalten. Zwischen Quecksilberverschluß und McLeod wurde bei den Wasserstoffversuchen ein elektrisch heizbares, mit H_2 umspülbares Palladiumröhrchen⁸ angeschmolzen, das zur Erhöhung der Dichtigkeit an der Einschmelzstelle (E in Fig. 1 der unter⁸ zitierten Arbeit) mit einem angeschweißten Platinröhrchen versehen war.

Die Photozelle ist in Abb. 1 dargestellt. Die als Kathode benutzte Platinfolie B ($58 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^2$) wird durch ein aufgeschmolzenes Quarzfenster A belichtet.

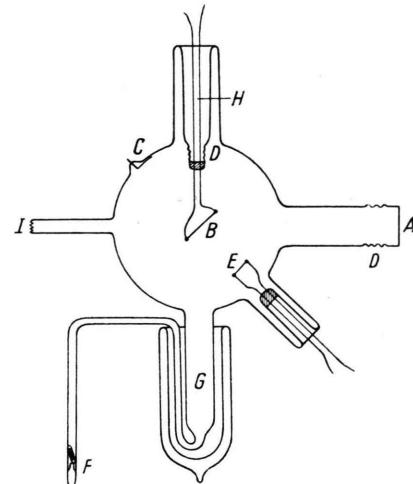


Abb. 1. Photozelle für die Untersuchung der elektronischen Wechselwirkung zwischen Fremdmolekülen und adsorbierender, elektrisch leitender Oberfläche.

¹ R. Suhrmann, Z. Elektrochem. **35**, 681 [1929]; Z. anorg. allg. Chem. **203**, 235 [1931].

² R. Suhrmann, Z. Elektrochem. **56**, 351 [1952].

³ R. Suhrmann u. H. Csesch, Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 215 [1935].

⁴ R. Suhrmann, Physik. Z. **30**, 939 [1929].

⁵ E. Schaaff, Z. physik. Chem., Abt. B **26**, 413 [1934].

⁶ A. K. Brewer, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1888 [1932].

⁷ Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten bei

R. Suhrmann, Ergebn. exakt. Naturwiss. **13**, 148 [1934].

⁸ Abbildung bei R. Suhrmann u. W. Kundt, Z. Physik **121**, 118 [1943].

Als Anode dient ein mit einer Zuführung C versehener Metallbelag auf der Innenseite des Zellengefäßes. B kann elektrisch geheizt werden; die Zuführungen sind in Quarz eingeschmolzen. Bei D befinden sich Quarz-Glas-Übergangsstücke. B gegenüber, an der Stelle E, sind elektrisch glühbare Drähte angebracht, und zwar ein thoriertes Wolframdraht als Glühelektronenquelle, von dem aus die Platinoberfläche mit Elektronen beschossen werden kann sowie ein reiner Wolframdraht bzw. ein Platindraht zur thermischen Erzeugung von atomarem Wasserstoff bzw. Sauerstoff. In F befindet sich, durch eine magnetisch zerstörbare Glashaut abgetrennt, Sauerstoff oder N_2O , deren Moleküle über G nach B gelangen können. G und B, letztere von H aus, können mit flüssiger Luft gekühlt werden. Bei J ist das oben erwähnte Durchgangs-Dewargefäß angeschlossen.

Vor Beginn eines Versuches werden die aus Duranglas gefertigte Zelle und die anschließenden Teile der Vakuumapparatur bei 400 bis 450°C ca. 12 Std. lang ausgeheizt.

Zur Ermittlung der spektralen Empfindlichkeitskurve wird das Licht einer Quarzquecksilberlampe Q 500 der Firma Osram in einem Quarz-Doppelmonochromator zerlegt und gelangt über ein Quarz-Umlenkprisma⁹ entweder durch A auf die Platinfolie oder in eine als Vergleichzelle dienende Cadmiumzelle, deren spektrale Empfindlichkeitskurve mittels Thermosäule und Zernicke-Galvanometer an einer anderen Apparatur in Elektronen pro Lichtquant ermittelt wurde. Netzschwankungen werden durch einen in den Lampenkreis eingebauten Stabilisator nach Betzler unterdrückt.

Zur Messung der Photoelektronenströme nach der Auflademethode¹⁰ dient ein Einfadenelektrometer nach Wulff. Die Zuleitung zwischen der Photokathode B und dem Elektrometer ist elektrostatisch geschützt. Die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit der Platinfolie wird in Elektronen pro Lichtquant gemessen. Die Absorption der UV-Strahlung vom Umlenkprisma bis zur Platinfolie in den im Strahlengang befindlichen Quarzlinsen sowie im Quarzfenster der Zelle wurde experimentell ermittelt und bei der Berechnung der spektralen Empfindlichkeitskurve berücksichtigt. Die im folgenden angeführten Werte stellen also die Empfindlichkeit der Folienoberfläche für auffallende Strahlung dar.

III. Versuchsergebnisse

Für das Verständnis der Versuchsergebnisse ist es zweckmäßig, zunächst auf die bei der Adsorption

⁹ Vgl. Simon-Suhrmann, Lichtelektrische Zellen, Berlin 1932, S. 232.

¹⁰ Vgl. Simon-Suhrmann, l. c.⁹, S. 120.

¹¹ An Stelle des Austrittspotentials Φ sollte in den folgenden Betrachtungen besser das Gitterpotential C/e_0 benutzt werden (e_0 Elementarladung), das mit Φ und der Fermischen Grenzenergie ε_0 der Elektronen durch die Beziehung $C/e_0 = \varepsilon_0/e_0 + \Phi$ verknüpft ist, wobei

von Molekülen an Metallen zu erwartende Wechselwirkung kurz einzugehen.

Die Art und Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen Fremdmolekül und Trägermetall hängt von der Elektronenaffinität beider sowie von der Verschiebbarkeit der äußeren Elektronenhülle der Fremdmolekül ab. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Das Elektronenaustrittspotential¹¹ Φ_0 des reinen Trägermetalls ist groß und die Molekül gibt leicht Elektronen ab. In diesem Fall werden die Elektronen der Molekül anteilig an den Katalysatorelektronen entsprechend Abb. 2a. Die Elektronenaffinität des Metalls wird daher teilweise abgesättigt und das Austrittspotential Φ der mit Molekülen besetzten Metalloberfläche ist kleiner als Φ_0 . Bei dichter Belegung befindet sich an der Oberfläche eine Doppelschicht, deren positive Seite nach außen zeigt.

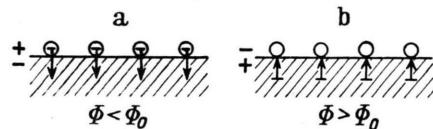


Abb. 2. Schematische Darstellung der Elektronenverschiebung bei elektronischer Wechselwirkung zwischen Fremdmolekül und Trägermetall. a: Φ_0 des Trägermetalls groß, Elektronenaffinität der Fremdmolekül klein; b: Φ_0 klein, Elektronenaffinität der Fremdmolekül groß.

2. Φ_0 ist klein und das Bestreben der Molekül, Elektronen aufzunehmen, groß. In diesem Fall werden die Metallelektronen anteilig an der Elektronenhülle der Molekül entsprechen Abb. 2b; die Elektronenaffinität der Metalloberfläche wird durch die Adsorption der Fremdmolekül erhöht: $\Phi > \Phi_0$. Die negative Seite der bei dichter Belegung vorhandenen Doppelschicht zeigt nach außen.

Zwischen diesen Grenzfällen sind natürlich Übergänge möglich; insbesondere kann ein und dieselbe Molekül an ein Metall mit großem Φ_0 Elektronen abgeben (H-Atome an Platin) und dadurch dessen Austrittspotential erniedrigen, während sie an

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{(3zN_L \varrho)}{\pi M_A} \right)^{2/3} = 25,96 (z \varrho/M_A)^{2/3} [\text{eV}],$$

(\hbar Plancksche Konstante, m Masse des Elektrons, N_L Loschmidttsche Zahl, ϱ Dichte, M_A Atomgewicht, z Zahl der Elektronen, die im Metall pro Atom abgegeben werden). Da z jedoch zumeist unbekannt ist, vermag man ε_0 und damit C/e_0 im allgemeinen nicht zu berechnen. Deshalb benutzten wir im folgenden Φ an Stelle von C/e_0 .

einem Metall mit kleinem Φ_0 Elektronen aufnimmt (Hydridbildung der H-Atome an Alkalimetall-Oberflächen) und bei Adsorption dessen Austrittspotential erhöht³.

Da verschiedenartige Kristallflächen desselben Metalls häufig verschiedene Werte Φ_0 aufweisen¹², kann die Stärke der elektronischen Wechselwirkung und damit auch das Adsorptionsvermögen für die Fremdmoleküle an den einzelnen Kristalliten polykristallinen Materials verschieden groß sein. Dies wird sich um so deutlicher äußern, je ausgeprägter die elektronische Wechselwirkung ist. Bei in sich abgesättigten Molekülen, wie z. B. H₂ oder O₂, wird kein großer Unterschied in der Bedeckung verschiedenartiger Kristallite bestehen. Vermag die Molekel jedoch beim Vorhandensein der erforderlichen Aktivierungsenergie in Bruchstücke zu zerfallen, wie H- oder O-Atome, die zur Vervollständigung ihrer Edelgasschale in stärkere elektronische Wechselwirkung mit dem Trägermetall zu treten vermögen, so werden sich besonders die Kristallite *großer* Wechselwirkung mit Molekelbruchstücken bedecken, insbesondere bei schwacher Besetzung und ausreichender Beweglichkeit des Adsorbats. Die Verhältnisse können dann durch die Potentialkurven in Abb. 3 dargestellt werden: An

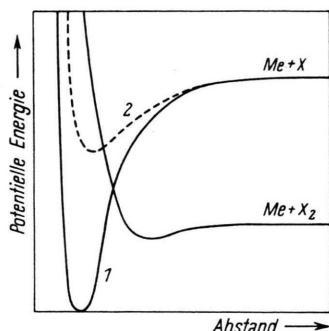


Abb. 3. Potentielle Energie bei Adsorption von X₂-Molekülen sowie X-Atomen an Kristalliten starker (1) und schwacher (2) elektronischer Wechselwirkung.

den Kristalliten 1 und 2 verschieden starker Wechselwirkung sind die Kurven 1 und 2 für Me + X verschieden tief; gelangt ein Atom X, das durch Zerfall von X₂ am Kristallit 1 entstanden ist, infolge der Wärmebewegung auf den Kristalliten 2,

¹² Vgl. hierzu I. N. Stranski u. R. Suhrmann, Ann. Physik (6. Folge) 1, 169 [1947]; R. Suhrmann, Naturwiss. 37, 329 [1950].

so vermag es sich dort als solches nicht zu halten, sondern vereinigt sich entweder mit einem zweiten zu X₂, oder gleitet (bei schwacher Besetzung) auf einen Kristalliten 1, wo es stärker gebunden wird.

1. Wasserstoff als Adsorbat

a) Innere Wasserstoffbeladung

Glüht man eine elektrolytisch mit Wasserstoff beladene Platinfolie wenige Sek. lang im Vakuum, so werden schwach adsorbierte Moleküle wie CO₂ und H₂O entfernt, und die im Innern befindlichen H-Atome treten an die Oberfläche, wo sie teilweise rekombinieren und als H₂-Moleküle entweichen. Bei ausreichender Wasserstoffbeladung bleiben einige H₂-Moleküle beim Abkühlen an Kristalliten kleinen Austrittspotentials haften, während die Kristallite großen Austrittspotentials mit H-Atomen besetzt sind. An diesen wird Φ erniedrigt, an den Kristalliten kleinen Austrittspotentials jedoch sollte Φ nicht oder nur wenig geändert, die Mengenkonstante wegen der Behinderung der Photoelektronen durch die H₂-Moleküle etwas verkleinert werden.

Bombardiert man nun die mit H-Atomen und H₂-Molekülen bedeckte Platinoberfläche mit Elektronen geringer Energie (10^{-4} A, 20 bis 300 V), so werden die Atome teilweise abgeschossen; da aber gleichzeitig Moleküle zur Dissoziation gebracht werden und die hierbei entstehenden Atome auf Kristallite größeren Austrittspotentials gleiten können, sinkt die lichtelektrische Empfindlichkeit der Oberfläche nicht sofort bei Beginn des Bombardements, sondern steigt zunächst an, überschreitet ein Maximum und nimmt dann erst ab, wie in einer früheren Arbeit⁴ gefunden wurde. In dieser wurde ferner festgestellt, daß das Maximum noch auftrat, wenn die Elektronenenergie 6 eV, d. h. 138 kcal betrug, jedoch bei 4,5 eV, d. h. 104 kcal, nur noch eben beobachtet werden konnte (vgl. Fig. 5 in ⁴); es wird also offenbar durch die Dissoziation von (adsorbierenden) H₂-Molekülen hervorgerufen, die einen Energiebetrag von 103 kcal erfordert.

Auch bei den vorliegenden Versuchen steigt die lichtelektrische Empfindlichkeit der wenige Sek. im Vakuum geglühten Folie beim Bombardieren mit Elektronen zunächst an und nimmt dann kontinuierlich ab. Wird der als Elektronenquelle dienende thorierte Wolframdraht ohne Anlegen eines Beschleunigungspotentials erhitzt, so bleibt die Emp-

findlichkeit auch bei 10 Min. dauerndem Glühen des Drahtes konstant¹³.

Die Empfindlichkeitsabnahme $-\Delta I$ nach dem Überschreiten des Maximums ist proportional der Bombardementsdauer Δt und der Zahl der pro Zeit-einheit auftreffenden Elektronen. Unterbricht man andererseits das Elektronenbombardement längere Zeit, so steigt I wieder etwas an; im vorliegenden Fall nahm I innerhalb von 36 Std. von $4,93 \cdot 10^{-5}$ auf $6,16 \cdot 10^{-5}$ Elektronen pro Lichtquant zu, um bei erneutem Einsetzen des Bombardements wieder in der gleichen Weise abzufallen wie vorher. Der Wiederanstieg ist wahrscheinlich auf H-Atome zurückzuführen, die entweder aus dem Innern oder von der nicht bombardierten Rückseite der Folie durch Diffusion auf die an der Vorderseite befindlichen Kristallite gelangten.

Um den zeitlichen Abfall der Empfindlichkeit durch Elektronenbombardement nach dem Überschreiten des Maximums darzustellen, bezeichnen wir die Zahl der zur Zeit t an der Folienoberfläche befindlichen H-Atome mit n' , die der H₂-Molekülen mit n'' . Da erstere die Empfindlichkeit I für eine bestimmte Wellenlänge begünstigen, letztere I benachteiligen, ist

$$I = \alpha n' - \beta n'', \quad (1)$$

falls man die Empfindlichkeit proportional der Zahl der adsorbierten H-Atome annimmt. Ferner ist die zeitliche Abnahme $d n'/dt$ der H-Atome

$$\frac{dn'}{dt} = -\alpha n' + 2b n'', \quad (2)$$

da durch das Elektronenbombardement pro H₂-Molekel 2 H-Atome entstehen; α und b sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß durch ein Elektron ein H-Atom abgeschossen, bzw. eine H₂-Molekel in Atome zerlegt wird. Die zeitliche Abnahme $d n''/dt$ der H₂-Molekülen ist also

¹³ Vgl. l. c.², Abb. 9a. — R. L. Stewart (Physic. Rev. **45**, 488 [1934]) beobachtete, daß in Entladungsrohren, die Dämpfe organischer Substanzen enthielten, bei Drucken von 10^{-5} Torr durch Elektronen- und Wasserstoffionenbombardement isolierende Schichten auf den Elektroden erzeugt wurden. Er vermutete, daß sich solche Schichten auch bei den oben erwähnten, früheren Versuchen (l. c.⁴) gebildet hätten. Hierauf wurde bereits in den Ergebn. exakt. Naturwiss. **13**, 148 [1934] S. 163 erwidert. Da jedoch kürzlich auch H. König u. G. Helwig (Z. Physik **129**, 491 [1951]) auf Grund von Kathodenzerstäubungsversuchen in Dämpfen organischer Substanzen die Bildung von Kohleschichten bei den früheren Versuchen des einen von uns für wahrscheinlich halten, sei an dieser Stelle aus-

$$\frac{dn''}{dt} = -b n''; n'' = n_0'' \cdot e^{-bt}, \quad (3)$$

wobei n_0'' die Zahl der H₂-Moleküle zur Zeit $t = 0$ bedeutet.

Aus Gl. (1), (2) und (3) erhält man

$$\frac{dI}{dt} = -aI + ke^{-bt}, \quad (4)$$

wobei $k \equiv n_0''(2\alpha b + \beta b - \beta a)$. (5)

Die Integration von (4) ergibt

$$I = \left(I_0 - \frac{k}{a-b} \right) \cdot e^{-at} + \frac{k}{a-b} \cdot e^{-bt}. \quad (6)$$

Wendet man Gl. (6) auf die Kurve in Abb. 9a der zitierten Arbeit² an, so erhält man für die Konstanten

$$I_0 = 8,945 \cdot 10^{-5} \text{ Elektr./Quantenzahl};$$

$$a = 0,07157 \text{ min}^{-1}; b = 0,01712 \text{ min}^{-1};$$

$$k = 0,29376 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \cdot \text{Elektr./Quantenzahl}.$$

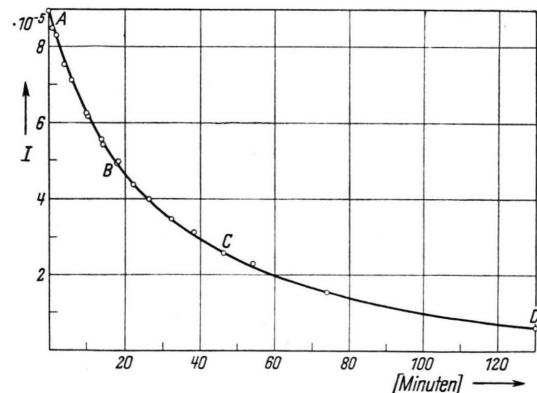


Abb. 4. Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit für $\lambda = 265,5 \text{ m}\mu$ einer mit H-Atomen besetzten Platinoberfläche bei Elektronenbombardement ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ A}, 280 \text{ V}$); $T = 293^\circ \text{K}$. Kurve berechnet nach Gl. (6). Ordinate: Lichtelektr. Empfindlichkeit I in Elektronen pro Lichtquant; Abszisse: Bombardementsdauer t .

drücklich darauf hingewiesen, daß auch die früheren Versuche unter den für die damalige Zeit besten Vakuumbedingungen (mit fl. Luft gekühlte Ausfrier-taschen; der für einen Quarzschliff verwendete Wachs-Kolophoniumkitt war im Vakuum ausgekocht!) vorgenommen wurden. Ebenso wie bei den früheren ist auch bei den vorliegenden Versuchen die Bildung einer Kohlenstoffschicht durch das Elektronenbombardement vollkommen ausgeschlossen, wie aus der Schilderung der verwendeten Apparatur und der Vorbereitung der Versuche hervorgehen dürfte. Auch der in Abb. 8 der vorliegenden Arbeit dargestellte Versuch zeigt, daß die von Stewart, König und Helwig herangezogene Deutung der Wirkung des Elektronenbombardements durchaus abweig ist.

Die hiermit berechnete Kurve ist in Abb. 4 dargestellt, in der die eingezeichneten Punkte die gemessenen Empfindlichkeitswerte bedeuten. Wie man sieht, lassen sie sich durch Gl. (6) sehr gut wiedergeben. Aus dem Verhältnis von a zu b erkennt man, daß die Wahrscheinlichkeit des Abschusses eines H-Atoms etwa 4-mal so groß ist wie die der Dissoziation einer adsorbierten H_2 -Molekeln. Ferner ergibt sich aus Gl. (5), daß

$$\frac{a}{\beta} > \frac{a-b}{2b}; \quad a > 1,6\beta$$

sein muß. Die Begünstigung der Photoelektronenemission durch H-Atome ist also größer als ihre Benachteiligung durch H_2 -Molekülen.

Da an den Stellen A, B, C und D von Abb. 4 der spektrale Verlauf der lichtelektrischen Empfindlichkeit gemessen wurde, vermag man zu berechnen, in welcher Weise sich Austrittspotential Φ und Mengenkonstante M während des Bombardements ändern.

Wellenlänge [mμ]	Spektrale Empfindlichkeit I in 10^{-6} Elektronen pro Lichtquant			
	A	B	C	D
226,7	485,0	401,0	364,2	278,0
230,0	440,5	346,0	312,0	240,1
234,5	375,0	290,6	247,8	176,1
237,8	327,6	248,8	206,0	139,0
239,9	292,3	230,0	180,1	123,0
244,7	248,8	183,5	142,4	88,0
246,3	236,5	171,2	130,0	79,3
248,2	210,6	150,5	108,6	67,0
254,0	161,0	110,1	71,6	36,42
257,6	130,7	87,45	54,6	24,77
260,0	121,0	75,6	43,01	16,57
265,5	84,5	49,3	23,62	5,57
269,9	66,9	34,03	12,28	1,856
276,0	40,95	17,40	4,105	—
280,3	27,19	9,92	0,717	—
289,3	10,07	1,283	—	—
292,5	5,45	0,596	—	—
296,7	1,689	0,1349	—	—
302,2	0,2052	—	—	—

Tab. 1. Spektrale Empfindlichkeit I der mit H-Atomen und H_2 -Molekülen besetzten Pt-Oberfläche in den Besetzungszuständen A, B, C, D von Abb. 4; $T = 293^\circ K$.

Zu diesem Zweck trägt man $\delta \equiv h\nu/(kT)$ als Abszisse, $\log I/T^2$ als Ordinate in ein Koordinatensystem ein (T = absolute Temperatur) und ermittelt die Horizontal- und Vertikalverschiebung der so erhaltenen Kurve gegen eine von Fowler berechnete universelle Funktionskurve gleicher Gestalt. Die Horizontalverschiebung δ_0 liefert

$$\delta_0 = \frac{h\nu_0}{kT} \quad (\nu_0 \text{ langwellige Grenzfrequenz}),$$

aus der sich Φ berechnet zu

$$\Phi = \frac{h\nu_0}{e_0} = \frac{\delta_0 kT}{e_0},$$

während die Vertikalverschiebung gleich $\log M$ ist.

Die spektrale Empfindlichkeit I in Elektronen pro Lichtquant der mit H-Atomen und H_2 -Molekülen besetzten Pt-Oberfläche in den Besetzungszuständen A, B, C und D von Abb. 4 ist aus Tab. 1 zu entnehmen.

Aus den Werten der Tab. 1 wurden die Fowler-Kurven ermittelt, von denen die den Zuständen A und D zugehörigen in Abb. 5 eingezeichnet sind.

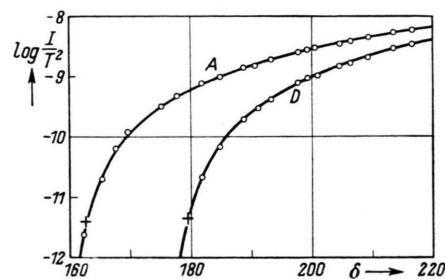


Abb. 5. Fowler-Kurven in den Empfindlichkeitszuständen A und D von Abb. 4. $T = 293^\circ K$.

Wie man sieht, liegen die Meßpunkte sehr gut auf den nach der Fowlerschen Theorie berechneten Kurven. Der Koordinatenanfang der theoretischen Kurve ist jeweils durch ein Kreuz gekennzeichnet. Er gibt die Verschiebungen δ_0 und $\log M$ wieder. Die aus den Werten δ_0 berechneten Werte der langwelligen Grenze λ_0 und des Austrittspotentials Φ sowie die logarithmischen Werte der Mengenkonstante M in den Zuständen A, B, C und D sind in Tab. 2 enthalten:

Zustand	A	B	C	D
λ_0 [mμ]	301,6	294,0	284,0	273,6
Φ [V]	4,11	4,22	4,36	4,53
$\log M$	-11,40	-11,44	-11,35	-11,35

Tab. 2. Langwellige Grenze λ_0 , Austrittspotential Φ und $\log M$ in den Besetzungszuständen A, B, C und D von Abb. 4.

Wie man aus Tab. 2 ersieht, ist die Empfindlichkeitsabnahme, die durch das Abschießen der an der Folienoberfläche befindlichen Wasserstoffatome hervorgerufen wird, auf die hiermit verbundene Erhöhung des Austrittspotentials zurückzuführen;

nicht etwa auf eine Herabsetzung der Mengenkonstante, denn $\log M$ bleibt fast unverändert und nimmt eher ein wenig zu als ab. Offenbar sind zu Anfang an der Emission hauptsächlich die Kristallite beteiligt, welche die H-Atome am stärksten zu polarisieren vermögen, während mit der Verminderung der durchschnittlichen Besetzung auch die übrigen Kristallite zur Emission beitragen, so daß die Mengenkonstante insgesamt sich wenig ändert, das Austrittspotential jedoch wegen des Vorherrschens der weniger stark polarisierten H-Atome zunimmt.

Das Austrittspotential im Zustand D von 4,53 V stimmt mit dem überein, das in einer früheren Arbeit³ bei einer mit Elektronen bombardierten Platinoberfläche gemessen wurde (4,54 und 4,51 V). Nach der Einwirkung atomaren Wasserstoffs auf die bombardierte Oberfläche wurde damals ein Wert von 4,07 V erhalten, der dem jetzt im Zustand A ermittelten nahe kommt.

b) Zusätzlich adsorbiertes Wasserstoff

Wird eine Platinoberfläche mit Wasserstoff-Gas in Berührung gebracht, so hängt die Wechselwirkung von dem Besetzungszustand der Oberfläche ab. Es können hierbei 3 Fälle unterschieden werden.

1. Fall: Die Oberfläche ist vollkommen mit „nativem“ Wasserstoff beladen, wie dies bei kurzdauerndem Glühen im Vakuum einer elektrolytisch mit Wasserstoff versehenen Pt-Folie der Fall ist.

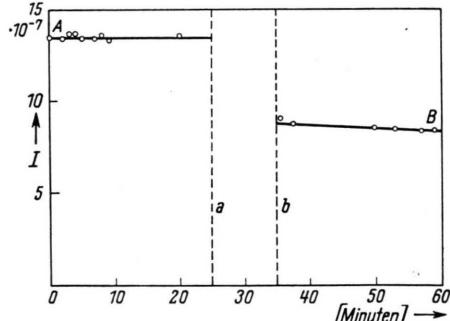


Abb. 6. Einfluß von molekularem Wasserstoff auf die lichtelektrische Empfindlichkeit I einer mit H-Atomen besetzten Pt-Oberfläche (Fall 1). Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: H_2 zugelassen, $p_{\text{H}_2} = 10^{-2} \text{ Torr}$; b: H_2 abgepumpt.

Zusätzlich adsorbiertes Wasserstoff findet keine Kristallite, an denen er in Atome dissoziieren könnte. Er wird molekular adsorbiert und hindert den Elektronendurchtritt. Einen entsprechenden

Versuch stellt Abb. 6 dar. Der Anfangszustand A ist durch eine hohe Empfindlichkeit I und ein kleines Austrittspotential von $\Phi = 4,05 \text{ V}$ gekennzeichnet. Bei der Einwirkung des molekularen Wasserstoffs geht I bei $302,2 \text{ m}\mu$, also dicht an der langwelligen Grenze, um 30% zurück. Die Auswertung der in A und B gemessenen spektralen Empfindlichkeitskurven ergibt jedoch in B das gleiche Austrittspotential wie in A; dagegen hat die Mengenkonstante von $\log M = -11,85$ in A bis $-12,00$ in B abgenommen, weil ein Teil der hoch emittierenden Zentren durch zusätzlich adsorbierte H_2 -Moleküle überdeckt wurde.

2. Fall: Die Folie ist durch längeres Glühen im Vakuum schon teilweise von nativem Wasserstoff befreit. Die Empfindlichkeit ist daher geringer als im 1. Fall, was durch eine kleinere Mengenkonstante ($\log M = -12,30$) bewirkt wird. Für die Empfindlichkeitsmessung in Abb. 7 wurde daher

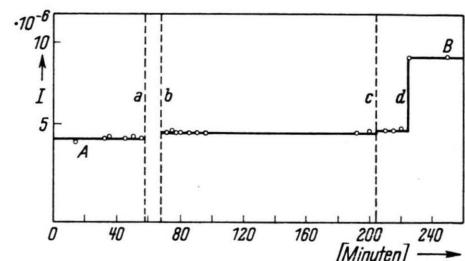


Abb. 7. Einfluß von molekularem Wasserstoff und durch thermische Dissoziation erzeugten H-Atomen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit I einer durch längeres Glühen im Vakuum von Wasserstoff teilweise befreiten Pt-Oberfläche (Fall 2). Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 280,3 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: H_2 zugelassen, $p = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$; b: H_2 abgepumpt; c: H_2 zuge lassen, $p = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$; d: W-Draht 10 sec ge glüht.

$\lambda = 280,3 \text{ m}\mu$ verwendet. Die vorübergehende Berührung der Pt-Oberfläche mit H_2 -Gas ruft jetzt eine geringe Erhöhung von I hervor, da offenbar ein Teil des zusätzlich adsorbierten Wasserstoffs Gelegenheit findet, in Atome zu dissoziieren. Werden anschließend durch 10 sec dauerndes Glühen einer Wolframwendel H-Atome im Gasraum erzeugt, so erhält man sofort einen beträchtlichen Empfindlichkeitsanstieg. Außerdem sinkt der Druck momentan auf 10^{-6} Torr , da die auf den Silberbelag der Gefäßwandung aufprallenden H-Atome dort festgehalten werden. Die Zunahme der Empfindlichkeit ist auf die Abnahme des Austrittspotentials von 4,04 V im Zustand A bis 3,94 V im Zustand B

der Abb. 7 zurückzuführen. Die Mengenkonstante nimmt nur wenig zu ($\log M = -12,30$ in A, $-12,25$ in B).

Aus der Beobachtung, daß molekularer Wasserstoff nicht die beträchtliche Zunahme von *I* hervorrief wie H-*Atome*, folgt, daß an den für die Dissociation der H₂-Moleküle geeigneten Kristalliten nicht mehr die hierfür erforderlichen Freiplatz-Paare¹⁴ verfügbar waren, sondern nur noch einzelne Freiplätze für *Atome*, an denen sie nach der Adsorption das Austrittspotential in gleicher Weise herabsetzen, wie die bei der Dissoziation von H₂-Molekülen an Freiplatzpaaren entstandenen Atome.

3. Fall: Wie wir gesehen hatten, erzielt man eine besonders gründliche Befreiung der Pt-Oberfläche von *ad-sorbiertem* Wasserstoff durch Elektronenbombardement. Läßt man daher auf eine in dieser Weise vorbehandelte Oberfläche H₂-Gas einwirken, so finden die auftreffenden Moleküle zahlreiche Freiplatzpaare, an denen sie in Atome zerfallen können. Tatsächlich zeigt Abb. 8, daß die Empfindlichkeit

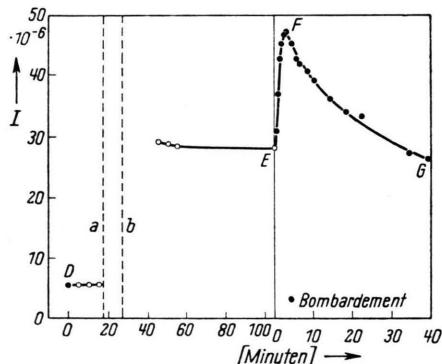


Abb. 8. Einwirkung von molekularem Wasserstoff auf eine Pt-Oberfläche, die durch Elektronenbombardement von adsorbiertem Wasserstoff befreit wurde (D). E, F, G Einfluß des anschließenden Elektronenbombardements (Fall 3). Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 265,5 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: H₂ zugelassen, $p_{\text{H}_2} = 1,35 \text{ Torr}$; b: H₂ abgepumpt.

der durch Elektronenbombardement von H-Atomen befreiten Pt-Oberfläche (Zustand D, der identisch ist mit dem Zustand D in Abb. 4 und 5) durch Einwirkung von (molekularem) Wasserstoffgas auf das 5-fache anwächst (Zustand E). Das Austrittspotential nimmt hierbei von 4,53 auf 4,35 V ab (Tab. 4).

¹⁴ Vgl. hierzu A. Eucken, Z. Elektrochem. **53**, 274 [1949]; **54**, 108 [1950].

Um zu prüfen, ob der adsorbierte Wasserstoff im Zustand E der Abb. 8 quantitativ in Atome dissociiert ist oder ob neben Atomen noch H₂-Moleküle vorhanden sind, wurde die Oberfläche nun vorsichtig mit Elektronen bombardiert. Wie man sieht, steigt die Empfindlichkeit hierdurch zunächst an (Zustand F) und fällt erst nach dem Überschreiten eines Maximums ab (Zustand G). Im Zustand E müssen also neben H-Atomen auch H₂-Moleküle in größerer Menge an der Oberfläche vorhanden sein, die unter der Einwirkung der auftreffenden Elektronen in Atome zerfallen.

Die spektrale Empfindlichkeit der Pt-Folie in den Zuständen D, E, F, G der Abb. 8 enthält Tab. 3.

Wellenlänge [mμ]	Spektrale Empfindlichkeit <i>I</i> in 10^{-6} Elektronen pro Lichtquant			
	D	E	F	G
226,7	278,0	358,2	359,5	320,0
230,0	240,1	285,5	289,5	243,4
234,5	176,1	234,5	215,0	193,4
237,8	139,0	203,7	194,4	153,2
239,9	123,0	185,0	183,7	163,0
244,7	88,0	183,0	161,9	145,0
246,3	79,3	150,1	141,2	136,9
248,2	67,0	117,8	128,9	102,3
254,0	36,42	84,3	96,2	70,1
257,6	24,77	57,0	66,1	46,9
260,0	16,57	48,0	63,1	39,9
265,5	5,57	28,0	44,63	23,92
269,9	1,856	13,84	29,40	12,71
276,0	—	5,68	14,62	4,165
280,3	—	1,712	6,85	0,730
289,3	—	0,260	0,305	—

Tab. 3. Spektrale Empfindlichkeit *I* der von adsorbiertem Wasserstoff durch Elektronenbombardement befreiten Pt-Oberfläche (D) bei Einwirkung von Wasserstoffgas (E) und anschließendem Elektronenbombardement (F und G) entsprechend Abb. 8; $T = 293^\circ\text{K}$.

In Tab. 4 sind die Austrittspotentiale und Mengenkonstanten angegeben, die mit Hilfe der Fowler-Kurven aus den Werten der Tab. 3 berechnet wurden:

Zustand	D	E	F	G
λ_0 [mμ]	273,6	284,8	291,4	281,5
Φ [V]	4,53	4,35	4,25	4,40
$\log M$	-11,34	-11,40	-11,45	-11,40

Tab. 4. Langwellige Grenze λ_0 , Austrittspotential Φ und $\log M$ in den Besetzungszuständen D, E, F und G von Abb. 8.

Der durch das Elektronenbombardement hervorgerufene Zerfall eines Teils der adsorbierten H₂-

Molekülen in Atome ($E \rightarrow F$) setzt also das Austrittspotential noch etwas herab. Bei weiterem Elektronenbombardement überwiegt das Abschießen der H-Atome, verbunden mit einer Erhöhung des Austrittspotentials ($F \rightarrow G$). Die Mengenkonstante nimmt von D nach E und F ab, weil durch die H-Atome die Emission bestimmter Kristallite bevorzugt erhöht wird, und steigt entsprechend mit dem Abschießen der H-Atome von F nach G wieder etwas an.

2. Sauerstoff als Adsorbat

a) Molekularer Sauerstoff

Den Einfluß *molekularen* Sauerstoffs auf die lichtelektrische Empfindlichkeit einer mit Wasserstoff sensibilisierten Pt-Oberfläche bei 293°K zeigt Abb. 9.

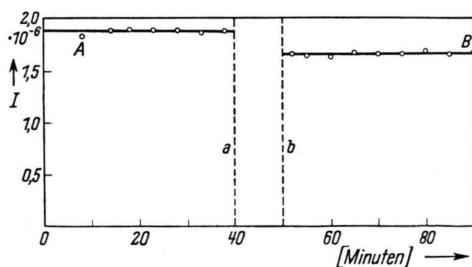


Abb. 9. Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf eine mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierte Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 293^{\circ}\text{K}$. a: O_2 zugelassen, $p = 0,38 \text{ Torr}$; b: O_2 abgepumpt.

Die adsorbierten O_2 -Moleküle bewirken lediglich eine geringe Verminderung der Empfindlichkeit, die sich in einer schwachen Abnahme der Mengenkonstante äußert: $\log M$ nimmt von $-11,80$ (A) bis $-11,85$ (B) ab, während das Austrittspotential unverändert bleibt ($\Phi = 4,00 \text{ V}$; $\lambda_0 = 310 \text{ m}\mu$).

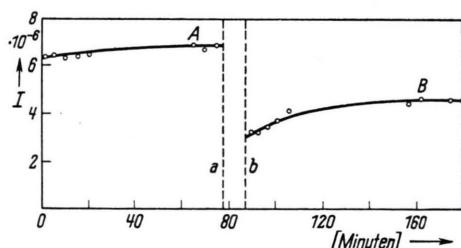


Abb. 10. Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf eine mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierte Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 83^{\circ}\text{K}$. a: O_2 zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Torr}$; b: O_2 abgepumpt.

Ist die Pt-Folie bei der Adsorption des O_2 auf 83°K abgekühlt, so ist die Abnahme der Mengenkonstante größer (von $\log M = -11,55$ auf $-11,65$), obwohl der Sauerstoffdruck bei diesem Versuch um eine Zehnerpotenz kleiner ist, wie man aus Abb. 10 ersieht. Tab. 5 gibt die spektrale Empfindlichkeit vor (Zustand A in Abb. 10) und nach (Zustand B) der Einwirkung des O_2 an.

Wellenlänge [mμ]	Spektrale Empfindlichkeit I in 10^{-6} Elektronen pro Lichtquant	
	A	B
226,7	465,0	377,5
230,0	432,3	350,0
234,5	370,0	319,0
237,8	334,0	269,0
239,9	324,2	258,0
244,9	288,5	224,5
246,3	199,9	204,2
248,2	194,5	156,8
254,0	151,7	116,2
257,6	132,9	103,7
260,0	119,2	93,2
265,5	89,8	71,1
269,9	89,0	64,9
276,0	50,1	45,1
280,3	43,3	30,81
289,3	25,29	17,10
292,5	16,70	10,34
296,7	13,68	8,55
302,2	6,94	4,46

Tab. 5. Spektrale Empfindlichkeit I einer mit Wasserstoff sensibilisierten Pt-Oberfläche vor (A) und nach (B) der Einwirkung von molekularem Sauerstoff; $T = 83^{\circ}\text{K}$.

Die daraus berechneten Werte für Φ sind $3,92 \text{ V}$ vor und $3,935 \text{ V}$ nach Einwirkung von O_2 . Offenbar wird bei 83°K mehr molekularer Sauerstoff adsorbiert als bei Zimmertemperatur, weshalb Φ etwas zu- und $\log M$ stärker abnimmt als bei 293°K .

Wie adsorbieter Wasserstoff verändert also auch molekularer Sauerstoff die Photoelektronen-Emission nur unwesentlich, indem er die Mengenkonstante etwas herabsetzt. Eine größere Veränderung des Austrittspotentials ist in beiden Fällen nicht zu beobachten, sofern nicht eine Dissoziation in Atome erfolgt. Eine stärkere elektronische Wechselwirkung zwischen den undissozierten adsorbier-ten Gasmolekülen und der Metallocberfläche tritt also nicht ein.

b) Atomarer Sauerstoff

Die in Abb. 11 dargestellte Meßreihe geht von einer mit Wasserstoff sensibilisierten Pt-Folie aus (A), deren Austrittspotential $3,91 \text{ V}$ beträgt ($\lambda_0 = 317 \text{ m}\mu$)

und deren Mengenkonstante $\log M = -11,5$ ist. Durch eine 10 Min. dauernde Einwirkung von molekularem Sauerstoff von 0,34 Torr sinkt die Empfindlichkeit nur wenig (B). Nach dem Abpumpen wird Sauerstoff von 10^{-2} Torr zugegeben und die in der Zelle befindliche Pt-Wendel E (in Abb. 1) 2 Min. lang zur Erzeugung von O-Atomen geglüht. Hierdurch sinkt die Empfindlichkeit sofort auf den Wert Null innerhalb des Quarzultravioletts (C). Die elektronische Wechselwirkung zwischen der Pt-Oberfläche und O-Atomen ist also viel stärker als zwischen ihr und O₂-Molekülen.

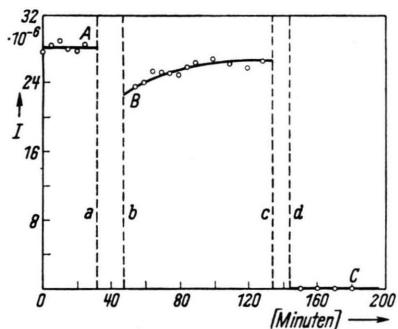


Abb. 11. Einwirkung von atomarem Sauerstoff auf eine mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierte Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: O₂ zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 0,34 \text{ Torr}$; b: O₂ abgesaugt; c: O₂ zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 10^{-2} \text{ Torr}$, Pt-Wendel 120 sec geglüht; d: O₂ abgesaugt.

Um die Art der Wechselwirkung zwischen O-Atomen und der Pt-Oberfläche verfolgen zu können, wurde der in Abb. 12 dargestellte Versuch bei nur $3 \cdot 10^{-5}$ Torr O₂-Druck durchgeführt. 7 sec dauerndes Glühen der Pt-Wendel E (in Abb. 1) im Vakuum verringerte die Empfindlichkeit I der Pt-Folie nur unwesentlich (B) (durch Abgabe adsorbierten Sauerstoffs von E). Wurde E hingegen nur 1 sec lang bei einem O₂-Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr geglüht, so nahm I um das Mehrfache ab (C). Nach weiterem 5 sec dauerndem Glühen von E war das Austrittspotential von 4,00 V auf 4,09 V angewachsen und $\log M$ hatte sich von $-11,70$ auf $-11,75$ verringert (D).

Um zu prüfen, ob die Einwirkung der O-Atome bei den bisher geschilderten Versuchen vielleicht in

einer Entfernung der an der Oberfläche der Folie befindlichen H-Atome durch Bildung von desorbierenden H₂O-Molekülen bestand, wurden noch die folgenden beiden Versuche unternommen.

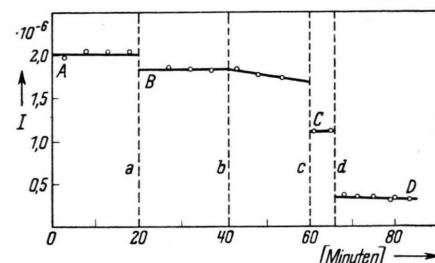


Abb. 12. Einwirkung sehr geringer Mengen atomaren Sauerstoffs auf eine mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierte Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: Pt-Wendel 7 sec geglüht; b: O₂ zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$; c: Pt-Wendel 1 sec geglüht; d: Pt-Wendel 5 sec geglüht.

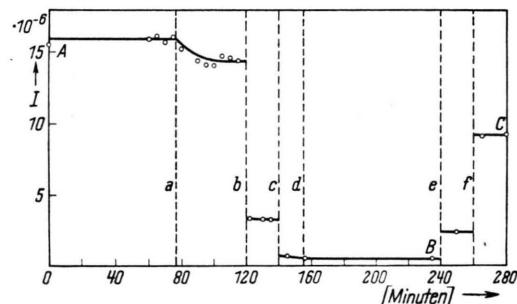


Abb. 13. Länger dauernde Einwirkung geringer Mengen atomaren Sauerstoffs auf eine mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierte Pt-Oberfläche bei 83°K und nachfolgendes Elektronenbombardement. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 265,5 \text{ m}\mu$. a: O₂ = zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$; b: Pt-Draht 20 sec geglüht; c: Pt-Draht 20 sec gebrannt; d: O₂ abgepumpt; e: W_{th}-Draht 40 sec geglüht; f: 20 sec Elektronenbombardement.

Bei dem aus Abb. 13 ersichtlichen Versuch wurde eine mit Wasserstoffatomen besetzte Oberfläche (Zustand A) bei tiefer Temperatur¹⁵ (83°K) einer länger dauernden Einwirkung von O-Atomen bei geringem Sauerstoffdruck ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) ausgesetzt. Durch die längere Einwirkungsdauer sinkt die Empfindlichkeit stark ab (Zustand B), wie man aus Abb. 13 und Tab. 6 ersieht. Eine Entfernung des

¹⁵ Die Abkühlung der Pt-Folie erfolgte durch Einfüllen von flüssiger Luft in H (Abb. 1). Die in dieser in der Nähe der Zuführungsdrähte ab und zu aufsteigenden Gasblasen verursachten geringe elektrostatische Aufladungen und damit Schwankungen des Elek-

trometerfadens. Aus diesem Grunde streuen die Meßwerte in Tab. 6 und Abb. 14 stärker als bei den bei Zimmertemperatur aufgenommenen Empfindlichkeitskurven.

Wasserstoffs durch Bildung von H_2O -Molekülen kommt also nicht in Betracht, denn die entstandenen H_2O -Moleküle würden bei der tiefen Temperatur der Folie adsorbiert bleiben und ihre Empfindlichkeit erhöhen, wie Schaffa⁵ nachgewiesen hat.

Wellenlänge [mμ]	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-6} Elektronen pro Lichtquant		
	A	B	C
226,7	122,8	68,9	88,1
230,0	104,2	63,3	74,2
234,5	97,4	53,9	63,5
237,8	76,3	45,2	59,9
239,9	51,7	46,7	39,2
244,7	62,4	18,9	40,5
246,3	47,1	19,83	—
248,2	41,9	10,85	37,61
254,0	35,0	6,06	22,82
257,6	23,20	4,82	16,29
260,0	20,65	—	13,34
265,5	16,39	—	9,26
269,9	15,70	—	—
276,0	9,70	—	2,58
280,3	5,47	—	1,529
289,3	2,699	—	—
296,7	1,425	—	—
302,2	0,311	—	—

Tab. 6. Spektrale Empfindlichkeit I einer mit Wasserstoff sensibilisierten Pt-Oberfläche vor (A) und nach (B) der Einwirkung von O-Atomen bei tiefer Temperatur sowie nach anschließendem Elektronenbombardement (C); $T = 83^\circ\text{K}$.

Daß der adsorbierte atomare Wasserstoff durch die Einwirkung der O-Atome nicht entfernt wurde, erkennt man an der Wirkung des anschließenden Elektronenbombardements, das jetzt eine *Erhöhung* der Empfindlichkeit hervorruft (Zustand C). Die adsorbierten O-Atome werden also durch das Elektronenbombardement abgeschossen, während die H-Atome wegen der kurzen Dauer des Bombardements (20 sec) größtenteils adsorbiert bleiben.

Die Richtigkeit dieser Deutung erkennt man durch Berechnung der in Tab. 7 wiedergegebenen

Zustand	A	B	C
λ_0 [mμ]	308,8	267,7	289,8
Φ [V]	4,01	4,63	4,275
$\log M$	—12,16	—11,75	—12,02

Tab. 7. Langwellige Grenze λ_0 , Austrittspotential Φ und $\log M$ in den Zuständen A, B und C von Tab. 6 und Abb. 13.

¹⁶ Auch aus den Untersuchungen mit dem Feldelektronenmikroskop (E.W. Müller, Z. Physik **106**, 541 [1937]) geht hervor, daß Sauerstoff bevorzugt an

Austrittspotentiale mit Hilfe der Fowler-Kurven in Abb. 14.

Durch die Einwirkung der O-Atome hat Φ um 0,6 V zugenommen; durch ihre teilweise Entfernung mit Hilfe des Elektronenbombardements ist es wieder um 0,4 V verringert worden; das Austrittspotential hat damit bis auf 0,2 V den Ausgangswert erreicht. Der adsorbierte Wasserstoff wurde also durch die Einwirkung der O-Atome auch nicht etwa in (die Emission verringernde) OH-Radikale umgesetzt, die durch das Bombardement abgeschossen wurden; denn dann hätte sich Φ im Zustand C dem Werte des reinen Platins (5,36 V) genähert und nicht dem des mit H-Atomen besetzten.

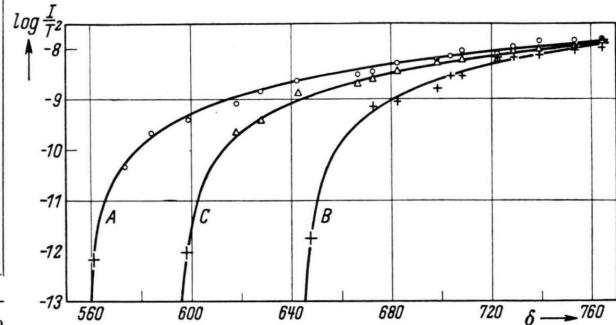


Abb. 14. Fowler-Kurven in den Empfindlichkeitszuständen A, B und C von Abb. 13 und Tab. 6. A: Pt-Oberfläche mit H-Atomen besetzt; B: nach Einwirkung von O-Atomen; C: nach anschließendem Elektronenbombardement; $T = 83^\circ\text{K}$.

Aus dem Anwachsen der Mengenkonstante durch den Einfluß der O-Atome (B) kann man schließen, daß letztere bevorzugt an denjenigen Kristalliten adsorbiert werden, deren Austrittsarbeit durch H-Atome herabgesetzt ist¹⁶, die also leichter Elektronen abgeben. Ihr Austrittspotential nähert sich durch die Adsorption der O-Atome mehr dem Φ -Wert der übrigen Kristallite, deren Austrittspotential durch H-Atome weniger stark vermindert wird. Mit dem Abschießen der O-Atome verlagert sich die Emission wieder mehr nach den durch H-Atome begünstigten Kristalliten, so daß $\log M$ wieder abnimmt (C).

Bei dem in Abb. 15 dargestellten Versuch wurde eine von Wasserstoff weitgehend *befreite* Pt-Oberfläche (A), deren Austrittspotential entsprechend hoch war (4,88 V) bei einem O_2 -Druck von $9 \cdot 10^{-5}$

den Kristallflächen kleinen Austrittspotentials des Wolframs und Molybdäns (den 001-Flächen) adsorbiert wird und dort die Emission herabsetzt.

Torr einer länger dauernden Einwirkung von O-Atomen ausgesetzt. Die Messung des Emissionsvermögens erfolgte wegen der geringen Empfindlichkeit bei $239,9 \text{ m}\mu$.

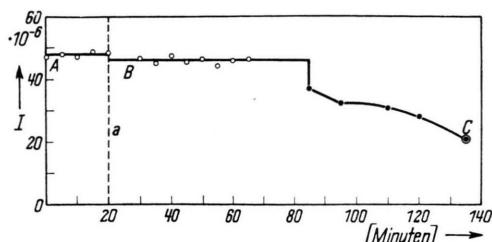


Abb. 15. Einwirkung geringer Mengen atomaren Sauerstoffs auf eine von Wasserstoff weitgehend befreite Pt-Oberfläche. Ordinate wie in Abb. 4; $\lambda = 239,9 \text{ m}\mu$; $T = 293^\circ\text{K}$. a: O₂ zugelassen, $p_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-6}$ Torr; • Pt-Wendel 30 sec auf Rotglut gebracht; ○ Pt-Wendel 30 sec auf Gelbgut gebracht.

Molekularer Sauerstoff erniedrigt die Empfindlichkeit wiederum nur wenig (B). Die Empfindlichkeitsabnahme durch die Einwirkung der O-Atome ist auf das Anwachsen des Austrittspotentials von 4,88 V (Zustand A) auf 4,97 V (Zustand C) zurückzuführen. Trotz der langen Einwirkungsdauer ändert sich Φ nur um 0,1 V, weil die Elektronen bei der Adsorption der O-Atome von der Metallocberfläche größeren Austrittspotentials (4,88 V) fester gehalten werden als von der mit H-Atomen besetzten in Abb. 13, deren Austrittspotential 4,07 V betrug. Daher ist auch die Zunahme der Mengenkonstante nur gering (von $\log M = -11,13$ auf $-11,10$).

3. Distickstoffmonoxyd als Adsorbat

Nach Wagner¹⁷ nimmt das beim Zerfall der N₂O-Molekel am metallischen Kontakt frei werdende O-Atom zwei Metallelektronen auf. Das adsorbierte O²⁻-Ion reagiert mit einer weiteren auftreffenden N₂O-Molekel unter Bildung einer freien N₂- und O₂-Molekel, wobei die beiden Elektronen wieder an das Metall abgegeben werden. Die Beobachtung von Hinshelwood und Prichard¹⁸, nach der die Aktivierungsenergie des N₂O-Zerfalls an Platin 32,5 kcal beträgt, an Gold hingegen nur 29,0 kcal, könnte man nach dieser Theorie und nach Überlegungen und Untersuchungen von Schwab¹⁹ durch die größere Zahl freier Elektronen im Gold

deuten. Da jedoch auch die Elektronenaustrittsarbeit der beiden Metalle verschieden ist, besteht die Möglichkeit, die kleinere Aktivierungsenergie des Goldes auf das kleinere Austrittspotential zurückzuführen [$\Phi(\text{Au}) = 4,71 \text{ V}$ gegenüber $\Phi(\text{Pt}) = 5,36 \text{ V}$], zumal die prozentualen Zunahmen der Aktivierungsenergie (12,1%) und des Austrittspotentials (13,8%) sehr ähnlich sind, wenn man vom Gold zum Platin übergeht.

Ist die Größe des Elektronenaustrittspotentials für die Herabsetzung der Aktivierungsenergie am Katalysator entscheidend, so sollte die elektronische Wechselwirkung nicht erst während des N₂O-Zerfalls, sondern bereits zwischen der adsorbierten N₂O-Molekel und der Metallocberfläche zustande kommen, indem das O-Atom der (adsorbierten) N₂O-Molekel seinen Elektronenbedarf teilweise aus dem Metall zu decken versucht und nur teilweise aus dem einsamen Elektronenpaar der gebundenen N₂-Molekel. Die Bindung zwischen N₂ und O wird hierdurch gelockert und damit die Aktivierungsenergie für den Zerfall der N₂O-Molekel erniedrigt, um so mehr, je leichter die Metallelektronen herausgezogen werden können.

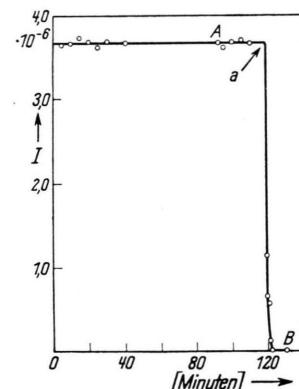


Abb. 16. Adsorption von N₂O an einer mit adsorbierten H-Atomen sensibilisierten Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 302,2 \text{ m}\mu$; $T = 83^\circ\text{K}$. a: N₂O zugelassen, $p_{\text{N}_2\text{O}} < 10^{-6}$ Torr.

Die Richtigkeit dieser Theorie vermag man zu prüfen, indem man den Einfluß adsorbieter N₂O-Moleküle auf die Elektronenaustrittsarbeit einer Pt-Oberfläche bei so *tiefen* Temperaturen untersucht, daß ein thermischer Zerfall des N₂O noch nicht in Betracht kommt.

¹⁷ C. Wagner, J. chem. Physics **18**, 69 [1950].

¹⁸ C. N. Hinshelwood u. C. R. Prichard, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **168**, 211 [1925].

¹⁹ G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc. **42**, 689 [1946].

In einem ersten Versuch wurde N_2O an einer mit H-Atomen sensibilisierten Pt-Folie bei 83°K adsorbiert, deren Austrittspotential 3,97 V betrug (Zustand A in Abb. 16). Zur Beobachtung der Photoelektronenemission diente zuerst die Hg-Linie $302,2 \text{ m}\mu$. Nachdem die in F (Abb. 1) befindliche, auf 83°K gekühlte N_2O -Ampulle zertrümmert war, so daß N_2O bei $p_{\text{N}_2\text{O}} < 10^{-6}$ Torr auf die Pt-Oberfläche gelangte, sank die Empfindlichkeit bei $302,2 \text{ m}\mu$ auf den Wert Null ab (Zustand B). Das oben erwähnte McLeod-Manometer zeigte während des ganzen Versuches Kleibvakuum. Der Verlauf der Empfindlichkeit bei $265,5 \text{ m}\mu$ ist aus Abb. 17 zu ersehen*. Beim Entfernen der flüssigen Luft von der Kühlzelle G in Abb. 1 sinkt auch hier die Empfindlichkeit auf Null ab (C).

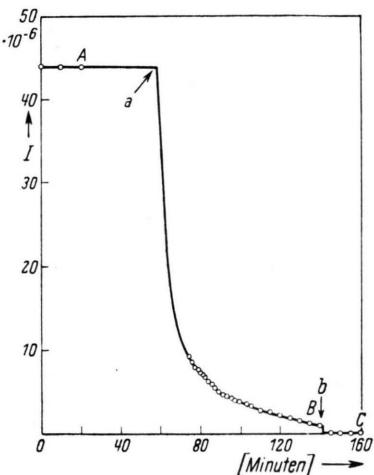


Abb. 17. Adsorption von N_2O an einer mit adsorbierteren H-Atomen sensibilisierten Pt-Oberfläche. Ordinate: wie in Abb. 4; $\lambda = 265,5 \text{ m}\mu$; $T = 83^\circ\text{K}$. a: N_2O zugelassen; b: flüssige Luft vom N_2O entfernt.

Wie bei der Einwirkung atomaren Sauerstoffs ist zu erwarten, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen den adsorbierten N_2O -Molekülen und der Metallocberfläche und damit die Zunahme von Φ bei der Adsorption geringer ist, wenn das Austrittspotential der Pt-Oberfläche vor der Einwirkung des N_2O einen relativ hohen Wert hat. Um dies zu prüfen wurde ein zweiter Versuch durchgeführt, bei dem das anfängliche Austrittspotential der Pt-Oberfläche durch Entfernen von adsorbierten H-Atomen auf 4,41 V erhöht worden war. In der Tat sinkt die Empfindlichkeit jetzt nicht auf Null ab,

sondern bleibt meßbar. Tab. 8 gibt die spektrale Empfindlichkeit vor und nach der Einwirkung des N_2O wieder; Abb. 18 die zugehörigen Fowler-Kurven.

Wellenlänge [mμ]	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-6} Elektronen pro Lichtquant	
	A	B
226,7	493,0	327,8
230,0	381,8	252,2
234,5	306,5	202,0
237,8	288,5	179,9
239,9	252,0	159,3
244,7	205,0	143,4
246,3	182,3	112,0
248,2	132,9	57,6
254,0	86,3	55,0
257,6	61,0	30,8
260,0	53,7	23,30
265,5	20,02	5,02
269,9	13,07	1,516
276,0	3,435	—
280,3	0,313	—

Tab. 8. Spektrale Empfindlichkeit I einer mit wenig H-Atomen besetzten Pt-Oberfläche vor (A) und nach (B) der Einwirkung von N_2O ; $T = 83^\circ\text{K}$.

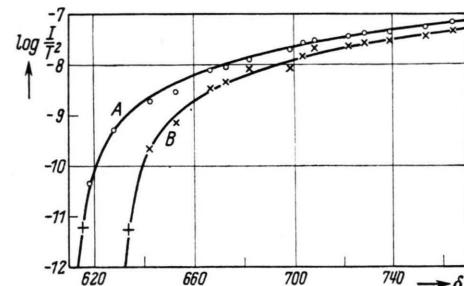


Abb. 18. Fowler-Kurven vor (A) und nach (B) der Adsorption von N_2O an einer Pt-Oberfläche hohen Austrittspotentials bei $T = 83^\circ\text{K}$.

Abb. 18 ist zu entnehmen, daß das Austrittspotential durch die Einwirkung des N_2O von 4,40 auf 4,53 V, also nur um 0,13 V anwächst. Die Mengenkonstante nimmt nur wenig ab ($\log M = -11,21$ im Zustand A und $-11,26$ im Zustand B).

Die Wechselwirkung zwischen der Pt-Oberfläche und den N_2O -Molekülen besteht also in der Tat in einer Polarisation der Metallelektronen, die dadurch zustande kommt, daß das Bestreben der N_2O -Molekülen, Elektronen aufzunehmen, die Elektronenaffinität der Oberfläche überwiegt.

Auch der von Hedvall²⁰ und Mitarbeitern gefundene *magnetokatalytische Effekt* findet hierdurch

* Die I -Werte bei 60 Min. in Abb. 17 und bei 120 Min. in Abb. 16 sind also zur gleichen Zeit gemessen worden.

²⁰ J. A. Hedvall, R. Hedin u. O. Persson, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 196 [1934].

seine Deutung. Bei ihm nimmt die Aktivierungsenergie des N₂O-Zerfalls an Nickel beim Überschreiten des Curie-Punktes plötzlich zu, entsprechend einer schwächeren elektronischen Wechselwirkung. Andererseits ist die Elektronenaustrittsarbeit von Ni oberhalb des Curie-Punktes nach Cardwell²¹ um 0,2 eV größer als unterhalb. Die Polarisation der Metallelektronen wird also durch das Überschreiten des Curie-Punktes erschwert, so daß die Bindung

²¹ A. B. Cardwell, Physic. Rev. 76, 125 [1949].

zwischen O und N₂ in der adsorbierten N₂O-Molekel weniger gelockert wird als unterhalb des Curie-Punktes. Für die Aktivierung der adsorbierten N₂O-Molekülen muß daher eine größere thermische Energie aufgewendet werden.

Die Durchführung der Versuche wurde durch Mittel ermöglicht, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Niedersächsische Ministerium für Wirtschaft und Verkehr (ERP-Mittel) sowie der Verband der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten.

Über den Volumeneffekt in binären Gemischen einiger organischer Flüssigkeiten

Von HANS-GÜNTHER MARKGRAF und ALEXANDER NIKURADSE

Aus dem Institut für Elektronen- und Ionenforschung an der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 9a, 27—34 [1954]; eingegangen am 20. September 1953)

Der Volumeneffekt einer Reihe binärer Gemische organischer Flüssigkeiten wurde untersucht, um festzustellen, inwieweit der Volumeneffekt allein bzw. in Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches Aussagen auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Teilchen A und B der Gemischpartner zuläßt.

Es lassen sich allgemeine Gesichtspunkte für die Einteilung von Gemischttypen in Verbindung mit dem zu erwartenden Volumeneffekt herleiten. Die untersuchten Gemischpaare entsprechen in den meisten Fällen den Folgerungen. Insbesondere konnten große Kontraktionen bei den Gemischen festgestellt werden, in denen die Wirkung von Wasserstoffbrücken naheliegt. Die Volumenbeanspruchung verschiedenartiger Gemische mit den untersuchten Chlorkohlenwasserstoffen liegt immer in der Reihenfolge CH₂Cl₂, CCl₄, CHCl₃, Cl₂=CHCl. In Sonderfällen läßt der Volumeneffekt einige Aussagen auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und B eines binären Gemisches zu. In Verbindung mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches, wie der Verschiebung der Raman-Valenzfrequenzen und der elektrischen Polarisation, werden die aus dem Volumeneffekt gewonnenen Aussagen erhärtet.

1. Problemstellung

Wird das Volumen V_A einer Flüssigkeit A mit dem Volumen V_B einer Flüssigkeit B gemischt, so ist im allgemeinen das Volumen V_{AB} des Gemisches nicht gleich der Summe der Einzelvolumina V_A und V_B , und es gilt

$$V_A + V_B = V_{AB} \pm \Delta V.$$

Diese Volumenänderung wird hervorgerufen durch das Zusammenspiel eines geometrischen Packungseffektes mit zwischenmolekularen Kraftwirkungen. Ein positiver Volumeneffekt (Dilatation) tritt dann in Erscheinung, wenn das Gemisch aus indifferenten Molekülen mit vollständig abgesättigten Valenzen (z. B. den Paraffinen) besteht und wenn sich die beiden Molekülsorten in ihrer Größe nicht allzusehr voneinander unterscheiden. Bei Gemischen, zwi-

schen deren Komponenten zwischenmolekulare Kraftwirkungen z. B. infolge von Wasserstoffbrücken bestehen, wird man meistens eine Volumenkontraktion beobachten. Hier wird die Auswirkung der zwischenmolekularen Nahewirkungskräfte der beiden Flüssigkeiten den geometrischen Packungseffekt überwiegen. Wenn eine selbst assoziierte Komponente im Gemisch entassoziiert wird, so kann es zu einem positiven Volumeneffekt kommen.

Aus dem Volumeneffekt allein lassen sich allerdings keine bindenden Schlüsse auf die zwischenmolekulare Wechselwirkung im Gemisch ziehen; wird er aber mit anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches in Verbindung gebracht wie z. B. mit dem Brechungsindex, den Veränderungen der Schwingungsfrequenzen bestimmter Gruppen, der elektrischen Polarisation und der Mi-