

Anstiegsflanke des Impulses wichtig. Es gilt, einen kritischen Feldbereich unmittelbar vor der einsetzenden Ionisation rasch zu durchlaufen. Das ist in einem Bruchteil der vollen Anstiegszeit möglich. Daher werden die Ergebnisse durch diejenigen Reaktionen beeinflußt, die während kleinerer Zeit als 10^{-8} bis 10^{-9} s vollzogen sind. Diese Reaktionszeiten gelten nur für Vorgänge, die der Ionisation vorgelagert sind. Reaktionen bereits ionisierter Adsorbate lassen sich, wie in der Literatur^{15, 16} beschrieben, aus der durch Zerfallsprozesse veränderten Signalform kinetisch auf 10^{-12} s analysieren. Die Struktur der beim Feldimpuls erhaltenen Signale schließt diese Zerfallsprozesse aus, wenn auch wegen der anders bedingten Signalverbreiterung nur auf Prozesse $> 10^{-11}$ s.

Während der Desorptionszeit t_d von 10^{-6} s stellt sich ein neuer Zustand ein, der gleichfalls zur Analyse gelangt. Die während dieser Zeit auf die Emitteroberfläche auftreffenden Molekülen werden ionisiert, bevor sie die Metalloberfläche erreichen. Da die Geschwindigkeit der Ionisierung größer ist als die der Diffusion zur Spitze, bleiben Adsorptionsprozesse während der Zeit t_d aus. Es wird hauptsächlich HCOOH^+ gebildet, das die Meßergebnisse nicht stört.

Die Verfasser danken den Union Carbide European Research Associates s. a. für die Genehmigung zur Publikation dieser Untersuchung.

¹⁵ H. D. BECKEY u. H. KNÖPPEL, Z. Naturforschg. **21a**, 1920 [1966].

¹⁶ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **16a**, 505 [1961].

Adsorption von Sauerstoff an spektralreinem Platin: Messungen nach der „flash-filament“-Methode im Feldionen-Massenspektrometer *

R. VANSELOW und W. A. SCHMIDT

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **22a**, 717—723 [1967]; eingegangen am 20. Februar 1967)

Mit einem Feldionen-Massenspektrometer als Partialdruckmesser wurden nach der „flash-filament“-Methode adsorptionskinetische Daten für das System Sauerstoff—Platin bestimmt. Es wurde die Bedeckung und der Haftkoeffizient in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer ermittelt. Bei einem Gleichgewichtsdruck von $8 \cdot 10^{-7}$ Torr betrug die Zahl der bei Sättigung adsorbierten O_2 -Moleküle $N_{\text{ad}} = 2,1 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², die Zahl der beim Erhitzen auf 1500°C desorbierten O_2 -Moleküle dagegen nur $N_{\text{des}} = 5,8 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Der maximale Haftkoeffizient bei beginnender Adsorption ergab sich zu $s_{\text{max}} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ für $T_{\text{Pt}} \approx 400^\circ\text{C}$.

Daneben wurde die Adsorption der Restgaskomponenten CO , H_2O und CO_2 untersucht. Für CO wurden an dem bereits für Sauerstoffadsorptionsmessungen benutzten Pt-Draht bei einem Druck von $6 \cdot 10^{-7}$ Torr — in Gegenwart von ca. 4% O_2 — $N_{\text{ad}} \approx N_{\text{des}} = 4,4 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und für $T_{\text{Pt}} \approx 150^\circ\text{C}$ $s_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Es konnte die Chemisorption von H_2O , nicht aber die von CO_2 an Platin nachgewiesen werden.

Bei Adsorptionsuntersuchungen nach der „flash-filament“-Methode (vgl. ^{2, 3}) wird die Druckänderung während des plötzlichen Erhitzen eines Adsorbens und in der anschließenden Abkühlperiode gemessen. Daraus lassen sich die Zahl der desorbierten Moleküle N_{des} , der adsorbierten Moleküle N_{ad} sowie der Haftkoeffizient s in Abhängigkeit von der Adsorp-

tionsdauer t bestimmen. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der bekannten Gleichungen ^{4, 5}:

$$N_{\text{des}} = \frac{n V \Delta p_{\text{des}}}{a_{\text{Ad}}} \text{ Moleküle/cm}^2, \quad (1)$$

$$N_{\text{ad}} = \frac{3,5 \cdot 10^{22}}{V M T} \cdot \frac{a_p}{a_{\text{Ad}}} \int_0^t [p_{\text{GI}} - p(t)] dt \text{ Moleküle/cm}^2, \quad (2)$$

* Teil der Dissertation von R. VANSELOW¹. Vorgetragen auf dem 12th Field Emission Symposium, University Park, Pa., USA, 1965.

¹ R. VANSELOW, Diss., Technische Univ. Berlin 1965.

² D. O. HAYWARD u. B. M. W. TRAPNELL, Chemisorption, Butterworths, London 1964.

³ G. EHRLICH, Gen. Electric Rep. No. 63-RL-(3375 M) 1963.

⁴ J. A. BECKER u. C. D. HARTMANN, J. Chem. Phys. **57**, 156 [1953].

⁵ J. EISINGER, J. Chem. Phys. **30**, 412 [1959].



$$s(t) = \frac{a_p}{a_{Ad}} \left(\frac{p_{G1}}{p(t)} - 1 \right) \quad (3)$$

M Molekulargewicht; T Temperatur im Gasraum [$^{\circ}$ K]; a_p Fläche der Abpumpöffnung [cm^2]; a_{Ad} Oberfläche des Adsorbens [cm^2]; p_{G1} Gleichgewichtsdruck [Torr]; $p(t)$ Druck [Torr] nach der Adsorptionsdauer t ; n Teilchendichte im Gasraum bei 1 Torr [Moleküle/ $\text{cm}^3 \cdot \text{Torr}$]; V Systemvolumen [cm^3]; Δp_{des} Druckanstieg bei Erhitzen des Adsorbens [Torr].

Meßergebnisse nach diesem Verfahren liegen bisher fast ausschließlich für die Adsorption von N_2 , H_2 , CO und O_2 an Wolfram vor; zur Druckmessung wurden meist Ionisationsmanometer verwendet (vgl. ²). Die Anwendung von Massenspektrometern als Partialdruckmesser zeigte jedoch, daß einige Sorbenden, wie z. B. O_2 und H_2 , an den auf hoher Temperatur befindlichen Kathoden der Ionisationsmanometer und auch der Elektronenstoßionenquellen der Massenspektrometer unter Bildung von Fremdgasen reagieren. Dadurch kann eine erhebliche Verfälschung der Meßergebnisse eintreten ^{6, 7}.

Für die im folgenden beschriebenen „flash-filament“-Messungen am System $\text{O}_2 - \text{Pt}$ wurde daher ein Massenspektrometer mit Feldionenquelle ⁸ verwendet, das keinerlei heiße Teile benötigt. Auf diese Weise konnte die Adsorption von Sauerstoff bei einem CO-Anteil von nur 0,8% gemessen werden.

Neben Sauerstoff wurden in geringerem Umfang auch die Restgase CO , CO_2 und H_2O hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens an Platin untersucht.

Versuchsbedingungen

Eine detaillierte Beschreibung des Feldionen-Massenspektrometers (FIMS) erfolgte bereits in einer früheren Veröffentlichung ⁸. In Erweiterung der dort beschriebenen Anlage wurde zusätzlich zu den Hg-Diffusionspumpen zur Herabsetzung des Restgasdruckes in der Ionenquellenkammer eine Ionengetterpumpe (VacIon 1 l/s) verwendet.

Die Feldemissionsspitzen wurden aus spektralreinem Platindraht hergestellt. Das Ätzen erfolgte elektrolytisch in 20-proz. wäßriger KCN-Lösung. Nach Einbau in die Ionenquellenkammer wurden die Spitzen im Ultrahochvakuum kurzzeitig geglüht, dabei gereinigt und verrundet.

⁶ R. E. SCHLIER, J. Appl. Phys. **29**, 1162 [1958].

⁷ G. E. MOORE u. F. C. UNTERWALD, J. Chem. Phys. **40**, 2626 [1964].

⁸ W. A. SCHMIDT, Diss., Freie Univ. Berlin 1962, und Z. Naturforschg. **19a**, 318 [1964].

⁹ R. VANSELOW, Phys. Stat. Sol. **4**, 697 [1964].

Unmittelbar neben der Spitze war das zu untersuchende Adsorbens, ein 2 cm langer Draht aus spektralreinem Platin ($\phi = 0,01 \text{ cm}$; $a_{Ad} = 6,28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$), angeordnet. Der Draht wurde entsprechend den Reinigungsvorschriften für Pt-Spitzen ⁹ vorbehandelt. Aufgrund von Beobachtungen im Feldelektronenmikroskop (FEM) können nach dieser Vorbehandlung neben verrundeten Drahtbereichen nur die Gleichgewichtsformflächen {111} und {100} auftreten. Die Umgebung von {100} ist durch Wechselwirkung mit Sauerstoff stark gestuft und durch Anlagerung metallischer Verunreinigungen (Fe, Cu) beeinflußt ¹⁰.

Die beim plötzlichen Erhitzen durch vorgegebene Heizströme erzeugten Adsorbenstemperaturen – wenn nicht besonders vermerkt, so wurden 1500°C erreicht – wurden mit Hilfe einer Strom-Temperatur-Eichkurve bestimmt. Die Eichwerte wurden durch Pyrometrieren sowie durch Widerstandsmessungen erhalten. Gleichfalls durch Widerstandsmessungen wurde der zeitliche Temperaturabfall nach dem Abschalten des Heizstromes ermittelt. Zur Bestimmung der Desorptionstemperaturen der Sorbenden wurde das Adsorbens durch mechanische Regelung des Heizstromes in etwa 30 s von Zimmertemperatur auf 1500°C aufgeheizt.

Die Sorbenden O_2 bzw. CO wurden durch ein Leckventil kontinuierlich in die Ionenquellenkammer ($V = 1750 \text{ cm}^3$) eingelassen und durch eine Öffnung bekannter Größe abgepumpt. Dabei konnten verschiedene Gleichgewichtsdrücke p_{G1} eingestellt werden. Es wurden die folgenden Abpumpöffnungen verwendet:

$$a_{pI} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \quad \text{und} \quad a_{pII} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2.$$

Sauerstoff wurde entweder durch ein elektrisch beheiztes Silberröhrchen oder wie CO aus einem Vorratsbehälter ¹¹ eingelassen. Durch Inbetriebnahme eines Bayard-Alpert-Manometers in der Ionenquellenkammer in Gegenwart von O_2 konnten CO , CO_2 und H_2O erzeugt werden, so daß es möglich war, das Adsorptionsverhalten der jeweiligen Gase auch in Gegenwart von Adsorptionspartnern zu untersuchen. Die vorhandene Gaszusammensetzung ergab sich aus den FI-Massenspektren.

¹⁰ R. VANSELOW, Phys. Status Solidi **21** [1967], im Druck.

¹¹ Sauerstoff: Knapack-Griesheim AG; Verunreinigungen $< 0,0002\%$. Kohlenmonoxid (99,6%): Air Reduction Sales Comp.; stärkste Verunreinigung CO_2 mit 0,3%.

Die beim Erhitzen und anschließenden Abkühlen des Adsorbens hervorgerufenen Druckänderungen wurden als Intensitätsänderungen einzelner Massen mit einem Schreiber registriert. Der jeweilige Intensitätswert in Skalenteilen [Skt] ergab nach Multiplikation mit einem Druckfaktor f_p den entsprechenden Partialdruck in Torr. f_p wurde aus dem Vergleich der Gesamtintensität eines FI-Massenspektrums mit der Druckanzeige des Bayard-Alpert-Manometers bestimmt. Die Abhängigkeit der Druckanzeige des Manometers von der Gasart wurde dabei berücksichtigt. Für ein typisches Restgas ergab sich der Mittelwert $f_p = 1,8 \cdot 10^{-9}$ Torr/0,1 Skt. Die Feldstärke an der Feldemissionsspitze war stets so hoch gewählt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit aller vorhandenen Gase zu etwa 1 angenommen werden konnte.

Vor Einlaß der Gase betrug der Restgasdruck in der Ionenquellenkammer $p \leq 2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Das Restgas bestand im wesentlichen aus CO und H₂O. Sollte eine Fremdgaserzeugung vermieden werden, so blieben während der *flash-filament*-Messung Bayard-Alpert-Manometer und Ionengetterpumpe ausgeschaltet (vgl. ¹).

Meßergebnisse

Form der Intensitätskurven

Ein idealer Kurvenverlauf mit Desorptionspeak und Adsorptionsmulde wurde für O₂, CO und H₂O

gefunden. Die Desorptionspeaks des O₂ waren stets kleiner als die der anderen Gase. Abweichungen traten hauptsächlich dann auf, wenn Sauerstoff und CO nebeneinander adsorbiert wurden. Unter diesen Bedingungen traten je nach Konzentration des Adsorptionspartners für O₂ bzw. CO keine oder nur schwach ausgeprägte Desorptionspeaks auf, statt dessen wurde die Desorption von CO₂ beobachtet. Am Intensitätsverlauf von CO₂ konnten auch bei hohen Partialdrucken keine Adsorptionsmulden nachgewiesen werden. Bei Masse 16 (O) wurden keinerlei Intensitätsänderungen beobachtet.

Sauerstoff

Bei den ausgewerteten Meßreihen betrug der mittlere Gleichgewichtsdruck bei O₂-Einlaß $\bar{p}_{GI} = 8 \cdot 10^{-7}$ Torr. Als Restgase waren H₂O und CO mit je 0,8% vorhanden. Bei diesen Meßreihen betrug $f_p = 1,3 \cdot 10^{-9}$ Torr/0,1 Skt; es wurde die Abpumpöffnung a_{PI} verwendet.

Abb. 1 zeigt als Beispiel einen Intensitätsverlauf für die Masse 32 (O₂), der während Desorption und Adsorption aufgezeichnet wurde. Unter Verwendung der Gl. (2) erhält man daraus mit $M = 32$ und $T = 300$ °K bei graphischer Integration der Adsorptionsmulde die Zahl der adsorbierten O₂-Moleküle in Abhängigkeit von der Adsorptionsdauer $N_{ad} = f(t)$. Abb. 2 zeigt die entsprechende graphische Darstellung. Die Störung der Adsorption im Bereich

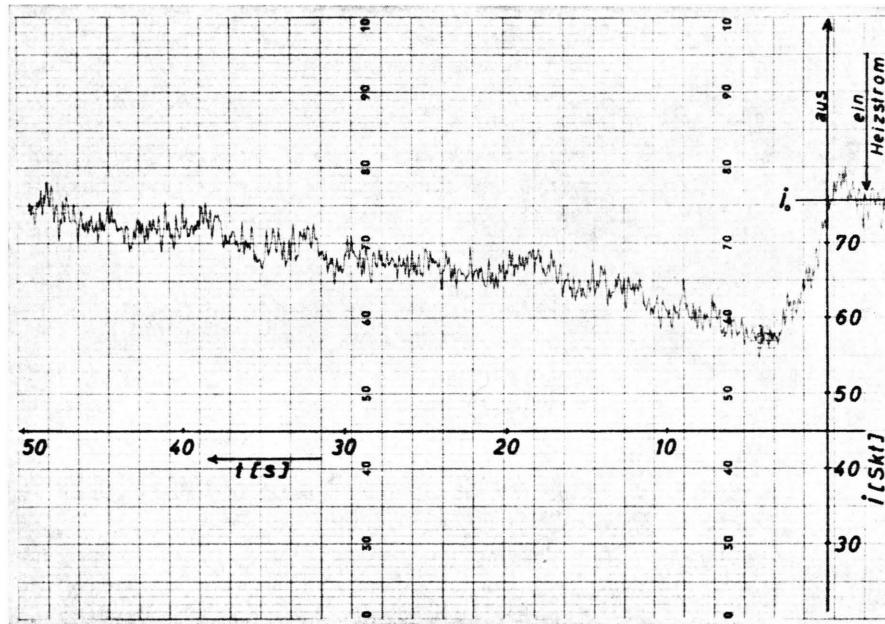


Abb. 1. Zeitliche Intensitätsänderung der Masse 32 (O₂) bei und nach dem plötzlichen Erhitzen des Pt-Adsorbens auf 1500 °C. Gleichgewichtsdruck bei O₂-Einlaß $\bar{p}_{GI} \approx 1 \cdot 10^{-6}$ Torr.

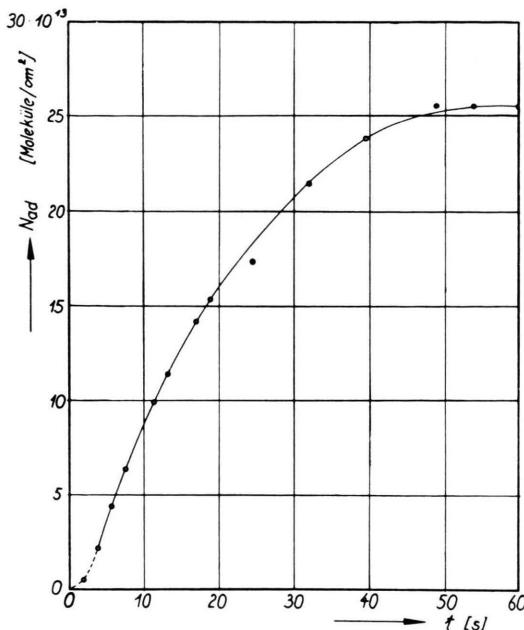


Abb. 2. Zahl der an Platin adsorbierten O_2 -Moleküle als Funktion der Adsorptionsdauer, ermittelt aus den Meßwerten in Abb. 1.

kurzer Adsorptionszeiten (gestrichelter Kurvenabschnitt) ist auf die nach dem Abschalten des Heizstromes noch erhöhten Adsorbenstemperaturen zurückzuführen. Der aus der Gesamtzahl von Einzelkurven der in Abb. 2 gezeigten Art bestimmte Mittelwert für die Zahl der maximal adsorbierten O_2 -Moleküle ergab sich zu

$$N_{ad(max)} = 2,1 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2.$$

Aus den Desorptionspeaks wurde nach Gl. (1) mit $n = 3,22 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle/cm}^3 \cdot \text{Torr}$ die Zahl der desorbierten O_2 -Moleküle (Mittelwert) zu

$$N_{des} = 5,8 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^2$$

bestimmt.

Für die Adsorptionspartner aus dem Restgas ergab sich¹²:

$$H_2O: N_{des} = 0,4 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^2,$$

$$CO: N_{des} = 0,9 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^2,$$

$$CO_2: N_{des} = 2,0 \cdot 10^{13} \text{ Moleküle/cm}^2.$$

Die Bestimmung von Temperaturen für den Beginn der O_2 -Desorption hatte folgendes Ergebnis: Bei lan-

¹² Da f_p nur für O_2 bestimmt worden war, mußten die N_{des} -Werte der anderen Gase unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Massen, Polarisierbarkeiten und Dipolmomente korrigiert werden.

gen Adsorptionszeiten (einige Minuten) betrug die Desorptionstemperatur ca. 1100°C , bei Adsorptionszeiten im Bereich weniger Sekunden trat ein weiterer Desorptionspeak bei ca. 800°C auf. Bei Adsorbenstemperaturen $\geq 1300^\circ\text{C}$ fiel der O_2 -Druck auf Werte unterhalb des Gleichgewichtsdruckes ab.

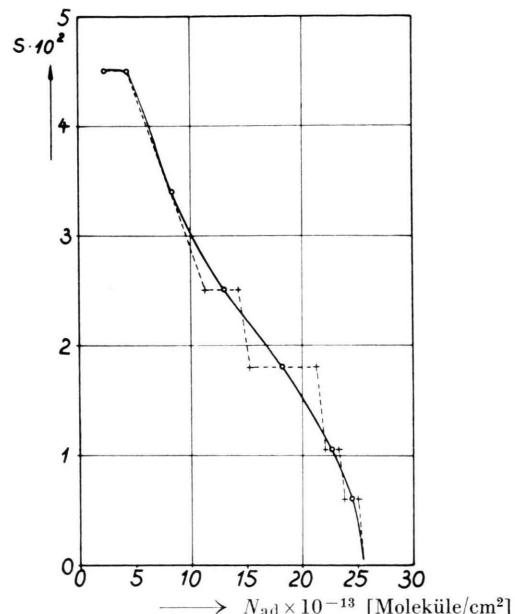


Abb. 3. Haftkoeffizient s von Sauerstoff an Platin in Abhängigkeit von der Bedeckung (nach Werten Abb. 1, Abb. 2). Die gestrichelte Kurve berücksichtigt den stufenförmigen Verlauf der Intensitätskurve (Abb. 1), die ausgezogene entspricht einer Mittelwertbildung.

Nach Gl. (3) wurde aus dem Verlauf der Intensitätskurve Abb. 1 während der Adsorption der Haftkoeffizient s für verschiedene Adsorptionszeiten t bestimmt. Unter Benutzung der Kurve Abb. 2 ergab sich daraus die in Abb. 3 dargestellte Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung. Die gestrichelte Kurve berücksichtigt den stufenförmigen Verlauf der Intensitätskurve (Abb. 1), die ausgezogene Kurve entspricht einer Mittelwertbildung. Der Mittelwert für den maximalen Haftkoeffizienten bei beginnender Adsorption, bestimmt aus der Gesamtzahl der Messungen, betrug

$$s_{max} = 4,6 \cdot 10^{-2}.$$

Dieser Wert gilt für eine Adsorbenstemperatur von $T_{Ad} \approx 400^\circ\text{C}$, da nur wenige Sekunden nach dem Abschalten des Heizstromes das Muldenminimum der Intensitätskurve, dem der Wert s_{max} entspricht, erreicht wurde.

Kohlenmonoxid

Zusätzlich zu den Adsorptionsdaten für O_2 wurden am gleichen Pt-Draht einige Werte für CO ermittelt. Die Messungen wurden sowohl mit $CO - O_2$ -Mischungen als auch mit reinem CO durchgeführt.

Die bei gesättigter Adsorption in Gegenwart von 4% O_2 bei einem mittleren Gleichgewichtsdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ Torr durch plötzliches Erhitzen des Adsorbens freigesetzte Anzahl von CO-Molekülen betrug (Mittelwert):

$$N_{\text{des}} = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2.$$

Eine Desorption des Adsorptionspartners O_2 konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden. Dagegen trat stets CO_2 -Bildung auf:

$$N_{\text{des}} = 0,4 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle } CO_2/\text{cm}^2.$$

Folgende Temperatur für den Beginn der CO-Desorption wurde ermittelt: Die Einsatztemperatur für den Hauptdesorptionspeak lag bei 450°C (für H_2O bei 700°C). Bei Adsorbenstemperaturen $\geq 1300^\circ\text{C}$ fiel, wie bei O_2 , der CO-Druck auf Werte unterhalb des Gleichgewichtsdruckes.

Der Mittelwert des maximalen Haftkoeffizienten für CO bei beginnender Adsorption in Gegenwart von 4–40% O_2 betrug ($T_{\text{Ad}} \approx 150^\circ\text{C}$):

$$s_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Als Mittelwert für CO aus dem Restgas ($p = 4 \cdot 10^{-8}$ Torr) wurde bei Abwesenheit von O_2 gefunden ($T_{\text{Ad}} \approx 50^\circ\text{C}$):

$$s'_{\text{max}} = 3,6 \cdot 10^{-1}.$$

Bei Adsorptionsuntersuchungen mit reinstem CO aus Vorratsbehältern und einem neu eingesetzten und nur zur Reinigung im UHV geglühten Platindraht ergab sich als Mittelwert von 14 Messungen

$$s''_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-1}.$$

Diskussion der Meßergebnisse

Sauerstoff

Nimmt man an, daß Sauerstoff bei der Chemisorption an Platin weitgehend disoziert – Anzeichen dafür liefern z. B. FIMS-Analysen feldverdampfter Pt-Oberflächenkomplexe nach Adsorption

von Sauerstoff¹³ –, so erhält man aus dem Mittelwert $N_{\text{ad(max)}}$:

$$N'_{\text{ad(max)}} = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2.$$

Durch Addition der adsorbierten Begleitgase (H_2O , CO) erhält man die Gesamtzahl der adsorbierten Teilchen:

$$\Sigma N_{\text{ad}} = 4,5 \cdot 10^{14} \text{ Teilchen/cm}^2.$$

Bei einem mittleren Flächenbedarf von $8,1 \text{ \AA}^2$ für ein Pt-Atom in der Drahtoberfläche (gemittelt wurde über die Flächen $\{111\}$, $\{100\}$ und $\{110\}$ – letztere Flächenart soll die verrundeten Kristallbereiche repräsentieren –) ergeben sich¹⁴ $1,24 \cdot 10^{15}$ Atome / cm^2 . Damit erhält man ein Verhältnis zwischen Pt-Oberflächenatomen und chemisorbiertem Sauerstoff Pt : O = 3 : 1. Berücksichtigt man noch die durch Begleitgase belegten Adsorptionsplätze, so kommt man mit ΣN_{ad} auf 2,7 : 1. Nach FEM-Aufnahmen¹⁰ kann der Anteil der verrundeten Bereiche an der Drahtoberfläche größer sein als der der Gleichgewichtsformflächen $\{111\}$ und $\{100\}$. In diesem Falle wären die obigen Verhältnisse kleiner.

Bei Adsorptionsuntersuchungen nach anderen Methoden unter vergleichbaren Bedingungen sind folgende Chemisorptionsverhältnisse ermittelt worden: TUCKER¹⁵ fand bei der Untersuchung der Chemisorption von Sauerstoff an Platin durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) auf $\{111\}$ -Flächen Strukturen, denen zwei Chemisorptionsverhältnisse zugeordnet werden können: Pt : O = 4 : 1 bzw. 2 : 1. Der Autor hält das Verhältnis 2 : 1 für wahrscheinlicher. Zur Erzeugung der Strukturen wurde Platin mit 99,999% Reinheit auf ca. 300°C erwärmt und bei einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr wieder abgekühlt.

Aus den bereits erwähnten Oberflächenanalysen eines $\{100\}$ -Bereiches von Platin im FIMS¹³ in Gegenwart von Sauerstoff ($p_{O_2} = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr) wurde für 700°C ein Pt : O-Verhältnis von 1,9 : 1 ermittelt. Dieses Verhältnis blieb bis 1050°C angenähert konstant. – Zur Auswertung wurden Maximalwerte aus Intensitätsmessungen der auftretenden Ionenarten über mehrere Feldverdampfungsperioden herangezogen. Metastabile Ionenkomplexe wurden vernachlässigt und angenommen, daß jeweils nur eine Netzebene feldverdampft. Der Sauerstoffdruck war

¹³ H. CHON, R. A. FISHER u. J. G. ASTON, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1055 [1960].

¹⁵ CH. W. TUCKER, J. Appl. Phys. **35**, 1897 [1964].

¹³ R. VANSELOW u. W. A. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **21a**, 1690 [1966].

groß genug, um innerhalb eines Verdampfungsintervalls die Bedeckung mit einer Monoschicht zu gewährleisten. —

Bei der Adsorption von Sauerstoff an Platinfilmen wurde ein Bedeckungsgrad $\Theta = 0,62$ gefunden¹⁶, der einem Pt : O-Verhältnis von 1,6 : 1 entspricht.

Die Ergebnisse weisen auf ein bevorzugtes Chemisorptionsverhältnis von 2 : 1 hin. Bei dem Vergleich der verschiedenen Werte ist jedoch zu berücksichtigen, daß ein Teil an einzelnen Flächen (LEED: {111}; FIMS-Analyse: {100}), der andere an zusammengesetzten Oberflächen (Pt-Draht, Pt-Film) gemessen wurde.

Der Vergleich von $N_{\text{ad(max)}}$ und N_{des} zeigt, daß stets weniger O₂ desorbierte als zuvor adsorbiert worden war. Berücksichtigt man noch die Menge O₂, die die Oberfläche nach Reaktion mit CO als CO₂ verläßt ($\approx 1 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm²), so erhöht sich N_{des} auf: $N'_{\text{des}} = 6,8 \cdot 10^{13}$ Moleküle/cm². Danach werden bis 1100 °C, der gemessenen maximalen Desorptionstemperatur, nur 33% des adsorbierten Sauerstoffs als O₂ (28%) bzw. CO₂ (5%) freigesetzt. Oberhalb 1100 °C beträgt das Verhältnis zwischen Pt-Oberflächenatomen und den restlichen, fester gebundenen Sauerstoffatomen 4,4 : 1.

Auch die FIMS-Analysen von {100}¹³ zeigen bei 1150 °C eine sprunghafte Abnahme des in den feldverdampften Ionen enthaltenen Sauerstoffs, entsprechend einem Anstieg des Pt : O-Verhältnisses von 1,9 : 1 auf etwa 3,7 : 1. Nach diesen Ergebnissen kann damit gerechnet werden, daß der restliche Sauerstoff zusammen mit Pt als Pt-Oxid verdampft¹⁷.

Beim System O₂ – Pt liegen danach ähnliche Verhältnisse vor wie beim System O₂ – W, das von SCHLIER⁶ eingehend untersucht worden ist. Dort betrug jedoch der Bruchteil, der als O₂ desorbierte, nur 0,2%.

Nimmt man an, daß die Adsorption von Sauerstoff an Pt ohne eine nennenswerte Aktivierung erfolgt, so kann man aus den ermittelten Desorptionstemperaturen von etwa 800 °C und 1100 °C nach REDHEAD¹⁸ (vgl. auch¹⁹) die Adsorptionswärmen abschätzen ($E \leqq T_{\text{des}}/20$). Man erhält 54 und

68 kcal/Mol. Bei der Adsorption von O₂ an Pt-Filmen wurden 70 kcal/Mol gemessen (vgl.²).

Im Zusammenhang mit dem Vergleich zwischen N_{des} und N_{ad} muß noch die Frage nach einer möglichen Desorption von atomarem Sauerstoff beantwortet werden. Nach BRENNAN und FLETCHER²⁰ sollten bei einer möglichen Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes (O₂ \rightleftharpoons 2 O) am über 1000 °C heißen Pt-Draht etwa 6% des Sauerstoffs als O desorbieren. Bei den hier beschriebenen Untersuchungen konnte atomarer Sauerstoff nicht nachgewiesen werden, entweder weil $N_{\text{des}}(\text{O})$ von vornherein unterhalb der Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^{12}$ Atomen/cm² lag, oder weil Ionenkammerteile wegen des großen Haftkoeffizienten für atomaren Sauerstoff so viel O abfingen, daß die Nachweisgrenze unterschritten wurde.

Der hier bei etwa 400 °C bestimmte Haftkoeffizient für O₂ an Pt $s_{\text{max}} = 4,6 \cdot 10^{-2}$ hat etwa die gleiche Größe wie der von BRENNAN und FLETCHER²⁰ nach der Methode der O₂-Dissoziation bei 1500 °C gefundene Wert von $5,8 \cdot 10^{-2}$. Dieser eigenartige Befund kann auch bei anderen Adsorptionssystemen festgestellt werden, wenn man *flash-filament*-Ergebnisse ($T \approx 25$ °C) mit Ergebnissen nach der Dissoziationsmethode ($T \approx 1500$ °C) vergleicht: H₂ – Pt $1 \cdot 10^{-3}$ (vgl.¹⁹) bzw. $2,4 \cdot 10^{-1}$; H₂ – W $1 \cdot 10^{-1}$ bis $3 \cdot 10^{-1}$ (vgl.^{21, 22}) bzw. $3 \cdot 10^{-1}$. Deutungsmöglichkeiten für diese Erscheinungen wurden bereits von WIESENDANGER¹⁹ angegeben.

Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser

Im Gegensatz zu Sauerstoff wird bei Kohlenmonoxid die gesamte adsorbierte Menge beim Erhitzen wieder als Gas freigesetzt. Aus der Meßreihe CO mit 4% O₂ ergibt sich für die Zahl der desorbierten CO-Moleküle unter Berücksichtigung des CO-Anteils, der im desorbierten CO₂ enthalten ist: $N'_{\text{des}} = 4,8 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Außerdem sind im CO₂-Anteil noch $0,4 \cdot 10^{14}$ Sauerstoffatome/cm² enthalten, so daß man auf eine Gesamtzahl von $5,2 \cdot 10^{14}$ adsorbierten Teilchen pro cm² schließen kann. Danach beträgt das Pt : CO-Verhältnis 2,6 : 1, das Verhältnis Pt : (CO + O) 2,4 : 1. Die genannten Werte stimmen

¹⁶ D. BRENNAN, D. O. HAYWARD u. B. M. W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. London A **256**, 81 [1960].

¹⁷ Wird der sehr fest gebundene Sauerstoff beim stoßartigen Erhitzen des Pt-Adsorbens nicht in jedem Fall vollständig von der Oberfläche entfernt, so ist mit einer mehr oder weniger starken Streuung der Meßergebnisse zu rechnen. Die mittlere Abweichung vom Mittelwert betrug bei den hier ausgewerteten Messungen etwa ± 7 bis $\pm 10\%$.

¹⁸ P. A. REDHEAD, J. P. HOBSON u. E. V. KORNELSEN, Adv. Electronics Electron Phys. **17**, 323 [1962].

¹⁹ H. U. D. WIESENDANGER, J. Catalysis **2**, 538 [1963].

²⁰ D. BRENNAN u. P. C. FLETCHER, Trans. Faraday Soc. **56**, 1662 [1960].

²¹ J. EISINGER, J. Chem. Phys. **29**, 1154 [1958].

²² T. W. J. HICKMOTT, J. Chem. Phys. **32**, 810 [1960].

verhältnismäßig gut mit den bei der O_2 -Adsorption ermittelten überein. Man kann daher annehmen, daß beiden Gasen die gleiche Zahl Adsorptionsplätze zur Verfügung stand.

Ein von TUCKER²³ durch Beugung langsamer Elektronen an {100}-Flächen gefundenes Pt : CO-Verhältnis betrug 1,5 : 1 (für die sogenannte L-Form). Er beobachtete weiterhin, daß bei 200 °C die Beugungsbilder verschwanden und deutete diese Erscheinung mit einer hohen Beweglichkeit bzw. Desorption des CO. Die bei den hier beschriebenen *flash-filament*-Messungen ermittelte Desorptionstemperatur betrug 450 °C. WIESENDANGER¹⁹ fand für CO in Gegenwart von H_2 370 °C.

Die maximalen Haftkoeffizienten für reines CO liegen um etwa eine Größenordnung höher als die für O_2 . Dagegen wurde Übereinstimmung gefunden, wenn an dem für die Sauerstoffadsorption benutzten Pt-Draht gemessen wurde und das CO mit O_2 unreinigt war. Bei einem Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Haftkoeffizienten für CO ist jedoch zu berücksichtigen, daß nicht nur unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen vorlagen, sondern daß auch die Adsorbenstemperaturen variierten.

Eine Adsorption von CO_2 wurde nicht beobachtet. Obwohl bei Gleichgewichtsdrücken bis $\bar{p}_{G1}(CO_2) = 3 \cdot 10^{-7}$ Torr gemessen wurde, konnten keine Adsorptionsmulden festgestellt werden. Desorptionspeaks traten nur dann auf, wenn als Adsorptions-

partner sowohl Kohlenmonoxid als auch Sauerstoff vorlagen. Desorbierendes CO_2 wurde demnach nur durch Reaktion zwischen den letztgenannten Gasen am Platin gebildet. Im Einklang mit dieser chemischen Wechselwirkung steht auch die beobachtete Anreicherung von CO an der Pt-Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff (H_2O zeigte diesen Effekt nicht). Bei Desorptionsversuchen, in denen Sauerstoff im Überschuß vorlag, verließen 70% des adsorbierten Kohlenmonoxids die Oberfläche als CO_2 , der Rest desorbierter als CO.

Auch bei Messungen an Platinfilmen konnte eine Chemisorption des CO_2 nicht festgestellt werden^{24,25}.

Im Gegensatz zu CO_2 wurde H_2O adsorbiert. Da das Verhältnis von gemessenem Dampfdruck p zum Sättigungsdruck p_s bei 300 °C $p/p_s \approx 1 \cdot 10^{-9}$ betrug und Kapillarkondensation bei dem hier verwendeten Pt-Adsorbens nicht möglich war, kann die beobachtete H_2O -Adsorption als echte Chemisorption bezeichnet werden. Wegen der Gegenwart von Sauerstoff und Kohlenmonoxid muß jedoch mit einer Beeinflussung der Adsorption gerechnet werden.

Für förderndes Interesse danken wir unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI, sowie Herrn Prof. Dr. R. BRILL. Herrn Prof. Dr. G. BORRMANN, Herrn Dr. J. H. BLOCK und Herrn Dr. M. DRECHSLER sei für Hinweise bei Diskussionen gedankt.

Den ERP-Dienststellen der Stadt Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Mittel, die die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben.

²³ C. W. TUCKER, Surface Sci. **2**, 516 [1964].

²⁴ B. M. W. TRAPNELL, Trans. Faraday Soc. **52**, 1618 [1956].

²⁵ A. C. COLLINS u. B. M. W. TRAPNELL, Trans. Faraday Soc. **53**, 1476 [1957].