D I P L O M A R B E I T

des

cand. chem. Geerd Diercksen

T. H. Hannover

1961

INFRAROTSPEKTREN VON KOHLENMONOXYD NACH ADSORPTION AN IM HOCHVAKUUM AUFGEDAMPFTEN PLATIN- UND KUPFERFILMEN.

Diplomarbeit
des
cand. chem. Geerd Diercksen
geb. 25.03.1936 in Hamm

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 6. Juni bis 5. Oktober 1961 unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Suhrmann

im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt

Referent: Prof. Dr. R. Suhrmann
Korreferent: —
Tag der Prüfung: 31.10.1961

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Suhrmann
danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit
und für seine Ratschläge während ihrer
Ausführung.

Herrn Dozent Dr. G. Wedler
danke ich für seine Anleitung zur Durch-
führung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

			Seite
1.		Einleitung	3
2.		Versuchsanordnung	4
	21.	Vakuumapparatur	4
	22.	Meßzelle	5
	23.	Vorbereitung und Durchführung der Versuche	7
	231.	Darstellung des Kohlenmonoxyds	7
	232.	Vorbereitung der Meßzelle	8
	233.	Infrarotspektrograph und Zusatzgeräte	9
	234.	Ausführung einer Messung	10
3.		Versuchsergebnisse	11
	31.	Infrarotspektren des an Platinfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds	11
	32.	Infrarotspektren des gasförmigen und des an Kupferfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds	12
	33.	Diskussion	13
4.		Zusammenfassung	17

Literaturverzeichnis

[1] R.P.Eischens, W.A.Plikin and S.A.Francis,
J.Chem.Phys. 22 , 1786 (1954)

[2] R.P.Eischens, S.A.Francis and W.A.Pliskin,
J.Phys.Chem. 60 , 194 (1956)

[3] R.P.Eischens,
Z.f.Elektrochem. 60 , 782 (1956)

[4] R.P.Eischens,
Infrared Spectra of Chemisorbed Molecules,
presented before the Devision of Petroleum Chemistry,
San Francisco , April 1958

[5] R.P.Eischens and W.A.Pliskin,
Advances in Catalyses , Vol.X , 1958

[6] R.P.Eischens,
The Present Status of the Infrared Study of
Chemisorbed Molecules,
1959 Fifth World Petroleum Congress,
Section V - Paper 3

[7] Y.T.Yates and C.W.Garland,
J.Phys.Chem. 65 , 617 (1961)

[8] A.Rathe,
Diplomarbeit , T.H.Hannover 1959

[9] A.Heinemann
Dissertation , T.H.Hannover 1962 (unveröffentlicht)

[10] R.Suhrmann und G.Barth,
Z.f.Phys. 103 , 133 (1936)

[11] R.Suhrmann und W.Berndt,
Z.f.Phys. 115 , 17 (1940)

1. Einleitung

Wenn ein Gasmolekül, wie z.B. das Kohlenmonoxyd, an eine aktive Oberfläche tritt, etwa an Eisen, Nickel, Kupfer oder Platin, so wird es mehr oder weniger fest adsorbiert. Durch elektronische Wechselwirkung kommt dabei eine Art von chemischer Bindung zustande. Diesen Vorgang bezeichnet mann als Chemisorption .

Bei Gasmolekülen mit Dipolcharakter, die im infraroten Spektralbereich absorbieren, beobachtet man bei der Chemisorption eine Verschiebung der Banden des adsorbierten Gases gegenüber denen des freien Gases, denn durch die elektronischen Wechselwirkungen bei der Chemisorption werden die Bindungsverhältnisse innerhalb des adsorbierten Moleküls verändert. Durch die Bindung zum Metall hin wird die Bindung innerhalb des Moleküls geschwächt; das entspricht einer Verschiebung der Bande des adsorbierten Kohlenmonoxyds gegenüber der Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds nach längeren Wellenlängen (kleineren Frequenzen) hin.

Infrarotspektren von Gasen, die an Metallen chemisorbiert sind, wurden bisher fast ausschließlich von R. P. Eischens und Mitarbeitern (Texas Oil Company, Beacon, N. Y.) [1, 2, 3, 4, 5, 6] sowie J. T. Yates, Jr. und Mitarbeitern (Massachusetts Institute of Technology, M.) [7] aufgenommen. Beide haben fast nur mit Metallen gearbeitet, die auf Aluminiumoxyd bzw. Silicagel durch Reduktion der entsprechenden Metallsalze aufgebracht waren. Lediglich Eischens berichtete von einem Versuch an aufgedampften Platinfilmen [4, 5, 6]. Die Adsorption fand unter verhältnismäßig hohen Drucken statt (1 atm.); die Messungen selbst wurden im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} Torr vorgenommen.

A. Rathe [8] nahm das Infrarotspektrum von Kohlenmonoxyd, adsorbiert an Platinfilmen, unter Hochvakuumbedingungen auf; die Messungen selbst wurden bei 10^{-1} Torr und höheren Drucken durchgeführt. Er bestätigte qualitativ die Ergebnisse von Eischens.

Doch ist die Lage der Bande bei 10^{-1} Torr Gleichgewichtsdruck von 4.9 μ nach 5.0 μ verschoben, was der Autor auf die größere Reinheit seiner Filme zurückführt. Bei hohen Zugabedrucken beobachtet er wieder eine Verschiebung der Bande von 5.0 μ nach 4.9 μ, dem von Eischens angegebenen Wert.

2. Versuchsanordnung

21. Vakuumapparatur

Zur Ausführung der Messungen war es nötig, eine Hochvakuumapparatur zu verwenden, mit deren Hilfe das Kohlenmonoxyd dargestellt und dosiert sowie die Filme aufgedampft werden konnten. Diesen Anforderungen wurde eine vorhandene Anlage durch einige Umbauten angepaßt.

Diese Apparatur ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei Teilen, dem Vorvakuumteil und dem Meßteil. Zum Vorvakuumteil gehören die Ölpumpe ÖP, der Vorvakuumkolben VVK und die Quecksilberdiffusionspumpe P 1. Zum Meßteil gehören die Quecksilberdiffusionspumpe P 2, die Meßzelle MZ, das Mc Leodsche Manometer McL, der Vorratskolben VK und die Gasentwicklung GE. Vor der Meßzelle sind zwei Kühlfallen K 1 und K 2 eingebaut, vor der Gasentwicklung drei weitere Kühlfallen K 3, K 4 und K 5. Durch sechs Quecksilberventile V 1 - V 6 und einem Zertrümmerungsventil mit parallelem Abschmelzstutzen V 7 können die einzelnen Teile der Anlage gegeneinander abgesperrt werden.

Das Ventil V 5 sperrt die Gasentwicklung einschließlich der Kühlfallen K 3 bis K 5 gegen die übrige Apparatur ab. Wenn die Ventile V 4 und V 1 geschlossen sind, kann das Gas für die Messung im Vorratskolben durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils V 2 auf einen bestimmten Druck gebracht werden; der Druck wird mit dem Mc Leodschen Manometer gemessen.

Die Apparatur ist aus Jenaer Geräteglas 20 gebaut, bis auf die Quecksilberdiffusionspumpen und Teile der Meßzelle, die aus Jenaer Duranglas 50 bestehen. Die ganze Anlage ist auf

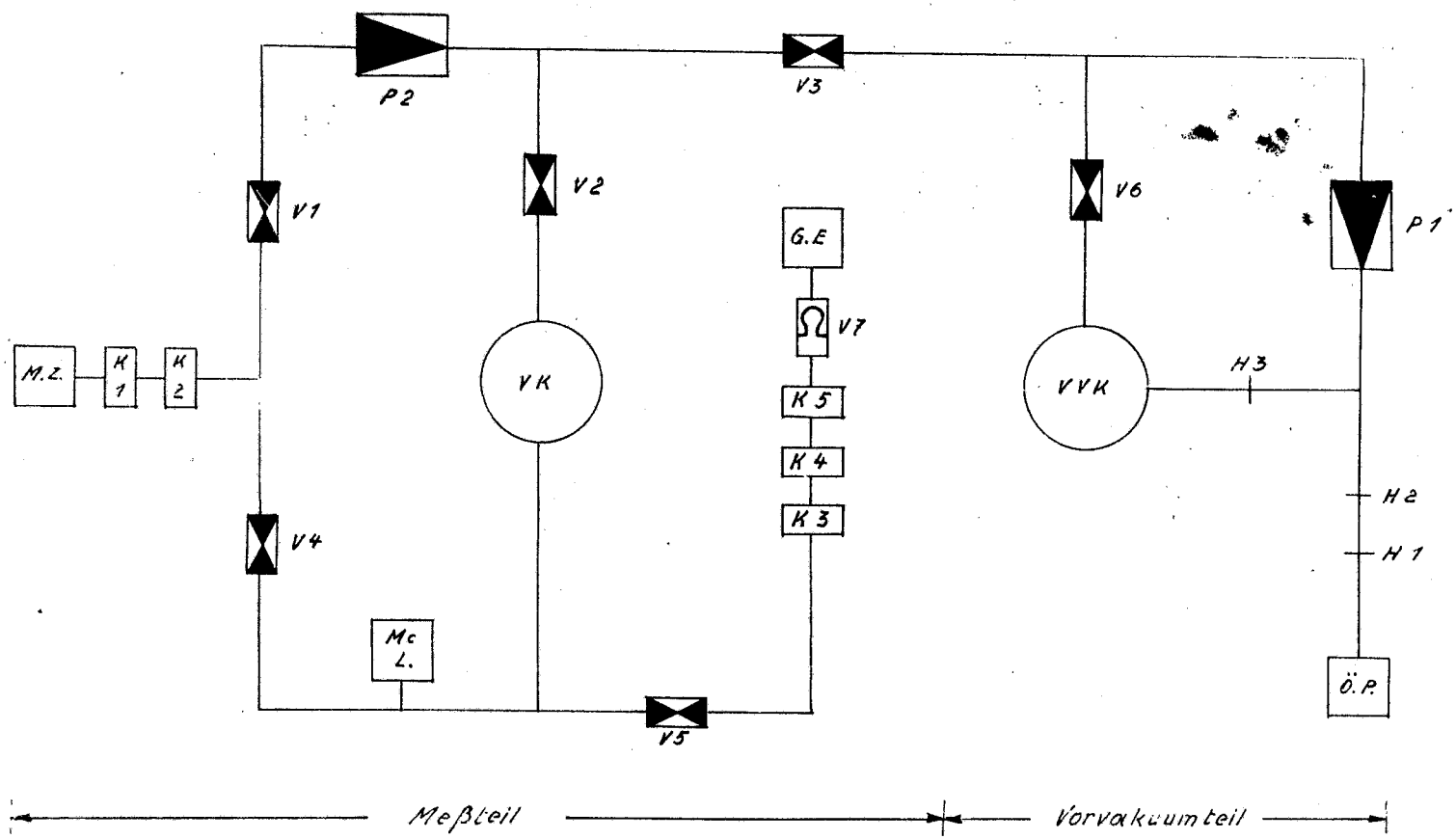

Abb.1 Hochvakuumapparatur

einem Tisch mit Rollen angeordnet und wird vor jeder Messung an den Spektrographen herangefahren.

22. Meßzelle

An die Meßzelle müssen vor allem zwei Forderungen gestellt werden: (a) Sie selbst soll die Lichtintensität nur wenig schwächen und (b) es sollen sich möglichst viele an Metall adsorbierte Gasmoleküle im Strahlengang befinden.

Eischens benutzte für seine Messungen eine Küvette, die mit zwei CaF_2 - Fenstern versehen war. Durch einen Schliff konnte eine weitere CaF_2 - Platte eingebracht werden, auf der sich eine dünne Schicht des mit einem Metallsalz getränkten Trägermaterials (SiO_2 oder Al_2O_3) befand. Vor jeder Messung wurde das Metallsalz durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur reduziert und so reines Metall auf dem Trägermaterial in feiner Verteilung abgeschieden. Nach Angaben von Eischens ist es schwierig, genügend kleine Metallpartikel zu erhalten, um möglichst wenig Strahlung durch Streuung zu verlieren. Für die Proben wurde nur eine Durchlässigkeit von 4 - 5 % (bei 5μ) erreicht [2].

Arbeitet man mit aufgedampften Metallfilmen, dann fallen die oben genannten Schwierigkeiten fort; vor allem aber kann die Adsorption des Gases am Unterlagematerial nicht mehr stören [4, 5, 6]. Allerdings ist die Zahl der adsorbierten Moleküle im Strahlengang bei einem Metallfilm kleiner als bei Metall, das auf einem Träger fein verteilt ist. Dies stellt eine gewisse Schwierigkeit dar [3].

Eischens, der auch mit Platinfilmen gearbeitet hat, verwendete zwei CaF_2 - Platten, die im Vakuum beidseitig bedampft und dann in die Meßzelle eingebracht wurden. Während der Überführung in die Meßzelle waren die Filme der Atmosphäre ausgesetzt. Die hierdurch hervorgerufene Belegung sollte dann in der Zelle durch Kohlenmonoxyd bei verhältnismäßig hohem Druck wieder von der Oberfläche verdrängt werden [5].

Rathe verwendete bei seinen Messungen eine Küvette, die mit zwei NaCl - Fenstern versehen und in die eine weitere NaCl -

Platte eingebaut war. In dieser Zelle wurden kurz vor der Messung im Hochvakuum die Platinfilme aus einer Wolframwendel beidseitig auf die in der Zelle befindliche NaCl - Platte sowie auf die Innenseiten der NaCl - Fenster aufgedampft. Die Filmdicke wurde so gewählt, daß jeder Film etwa 2.5 % der Strahlung absorbierte. Die Versuchsanordnung gestattete es ferner, während der Messung die Filmdicke durch Nachdampfen von Metall zu verstärken [8].

Für die in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen wurde eine von A. Heinemann verwendete Zelle nach einigen kleinen Veränderungen wiederbenutzt [9]. Sie ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Die Zelle besteht aus zwei Teilen, die sich mit Hilfe eines Normalschliffs von 70 mm Ø ineinandersetzen lassen.

Die Hülle ist aus Jenaer Duranglas 50 gefertigt. Sie trägt zwei mit Bienenwachs-Kolophonium Kitt auf Flansche vakuumdicht aufgeklebte NaCl - Fenster F zum Ein- und Austritt der IR - Strahlung, zwei vakuumdicht eingeschmolzene Stromdurchführungen Z für die beiden Wolframwendeln W und einen Stutzen A zum Anschluß an die Hochvakuumapparatur. Die Anordnung zeigt der linke Teil der Abbildung 2.

Der Kern besteht im Prinzip aus zwei konzentrischen, oben miteinander verschmolzenen Rohren aus Jenaer Geräteglas 20. Das äußere Rohr trägt eine Stromdurchführung Z für das Thermoelement T. Das innere Rohr teilt sich in zwei dünnere Rohre. An diese beiden Glasrohre ist über Kovar eine unten kreisförmig gebogene Silberröhre so angesetzt, daß es möglich ist, sie mit einem Kühlmittel, z.B. flüssigem Stickstoff, zu füllen. Auf diese Kühlschleife ist eine gleichfalls aus Silber gefertigte Halterung für die zu bedampfende NaCl - Platte P von 30 mm lichter Weite aufgelötet. Die Anordnung ist im rechten Teil der Abbildung 2 skizziert.

Zum Aufdampfen der Metallfilme sind Wendeln aus Wolframdraht verwendet worden, die an die unteren Enden der Stromzuführung mit Hilfe eines Punktschweißverfahrens angesetzt wurden. Ein kleiner Schirm aus Nickelblech, über eine Halterung aus Wolfram an einen Draht der Stromzuführung "angepunktet", deckte die Wendel in Richtung auf die NaCl - Fenster ab und verhinderte somit ihr bedampfen.

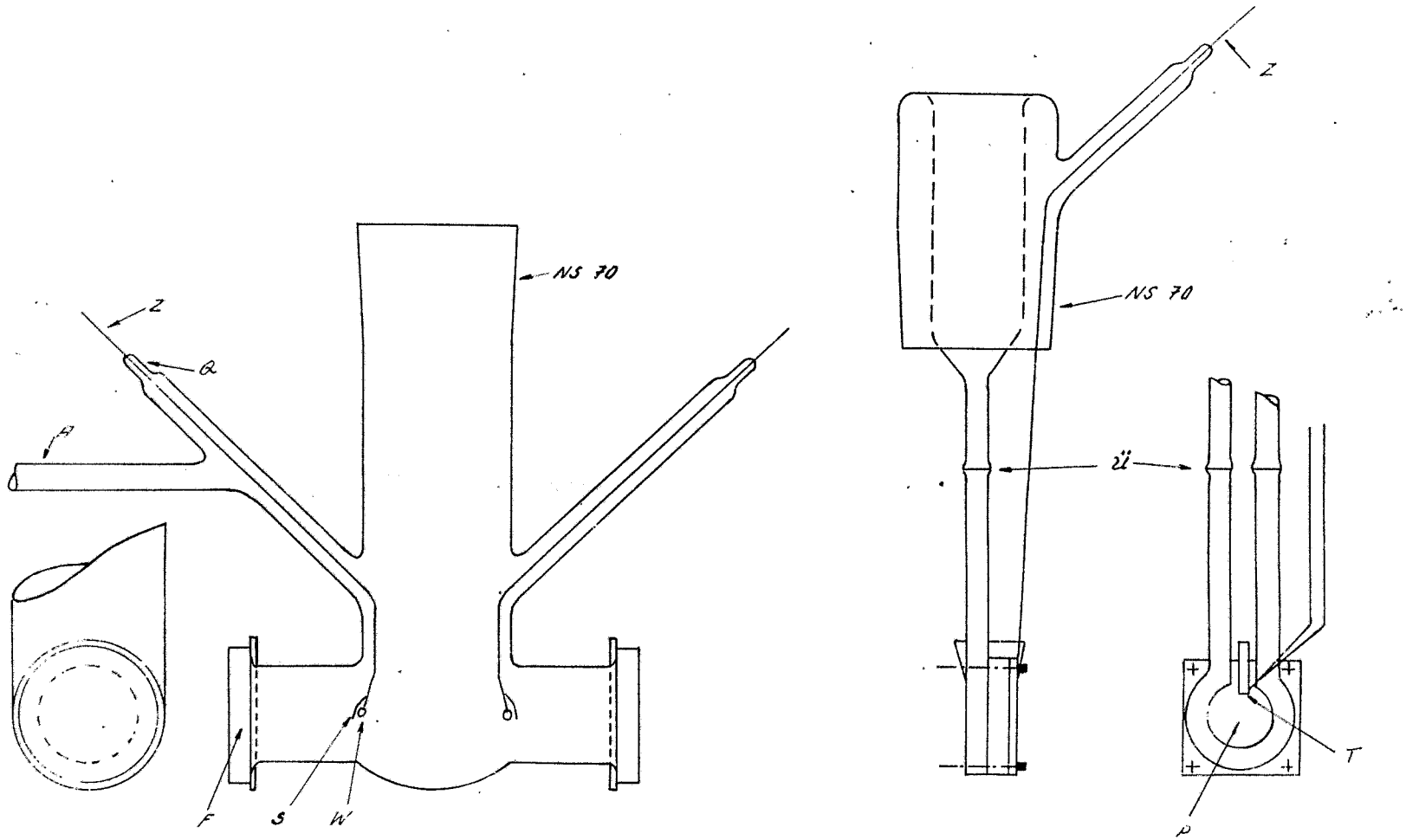

Abb. 2 Meßzelle

Die Wolframwendeln bestanden aus einem Draht von 0.17 mm ø. Zum Aufdampfen des Platins[+)] wurde dieser zuerst mit etwa 50 mm 0.05 mm starkem Platindraht in engen Spiralen gewickelt. Sodann wurde das bewickelte Stück des Wolframdrahtes über einem Dorn zu einer Spirale von 4 bis 5 Windungen mit 4 mm ø geformt.
Etwas anders ist beim Aufdampfen des Kupfers vorgegangen worden. Der Wolframdraht wurde zuerst über einem Dorn zu einer trichterförmigen Wendel geformt. In diese wurden zwei sehr kleine Stücke des zu verwendenden Kupfers[+)] gegeben.

23. Vorbereitung und Durchführung der Versuche

231. Darstellung des Kohlenmonoxyds

Das für die Messung benötigte Kohlenmonoxyd wurde durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat bei ~420 °C entwickelt. Da Calciumoxalat p. a. im Handel nicht zu haben ist, wurde es aus Calciumchlorid und Ammoniumoxalat dargestellt: 18 g (0.1 Mol) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ wurden in destl. Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer siedenden Lösung von 14 g (0.1 Mol) $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ nach und nach versetzt. Am nächsten Tag wurde vom Calciumoxalatniederschlag dekantiert und dieser mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgekocht. Das Calciumoxalat wurde abfiltriert und zwei Stunden lang im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Etwa 5 g des so erhaltenen Calciumoxalats werden an der mit GE bezeichneten Stelle in die Hochvakuumapparatur eingebracht. Sodann wird die Anlage auf Vakuum gebracht und bei laufender Ölpumpe und laufenden Quecksilberdiffusionspumpen das Calciumoxalat langsam auf etwa 250 °C erhitzt und bei dieser Temperatur etwa drei Stunden gehalten. Daraufhin wird durch weiteres langsames Erhitzen auf etwa 380 °C eine kleine Menge Kohlenmonoxyd entwickelt und dann das Calciumoxalat sofort auf etwa 250 °C

[+)] Spektralreines Platin und Kupfer der Firma Johnson, Mathey a. Co., London

abgekühlt. Ist im Meßteil der Hochvakuumapparatur wieder Klebvakuum erreicht, so wird das Calciumoxalat auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend die Anlage abgestellt. Das "Gasen" des Calciumoxalats ist nun so gering geworden, daß es über einen Zeitraum von 12 Stunden lediglich einen Druckanstieg von Klebvakuum auf $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Torr bewirkt. Das aus diesem Calciumoxalat entwickelte Kohlenmonoxyd ist für die beabsichtigten Messungen rein genug. Der zum Zertrümmerungsventil V7 parallel liegende Absaugstutzen wird abgeschmolzen und die Gasentwicklung damit von der Vakuumapparatur bis zum Versuchsbeginn abgesperrt.

232. Vorbereitung der Meßzelle

Nach jeder Messung wird die Zelle von der Hochvakuumapparatur abgetrennt. Kern und Hülle werden auseinandergenommen, die beiden Stromzuführungen, die die Aufdampfwendeln tragen, von der Hülle abgesprengt, das Thermoelement sowie die bedampfte NaCl - Platte ausgebaut und die NaCl - Fenster abgelöst.

Die NaCl - Platten werden auf einem Leder mit Döllauers Poliertonerde, angefeuchtet mit etwas Toluol, abgeschliffen und sind darauf wieder gebrauchsfertig.

Die Zelle wird gesäubert, mit destl. Wasser ausgespült und im Trockenschrank von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Dann werden die Stromzuführungen, die die Wolframwendeln tragen, wieder an die Hülle angeschmolzen. Anschließend können die NaCl - Fenster aufgekittet werden. Hierzu geht man folgendermaßen vor: Die NaCl - Platte wird auf einer regelbaren, mit Asbestpappe abgedeckten, elektrischen Heizplatte langsam auf 70 - 80 °C erwärmt. Währenddessen wird auf den plangeschliffenen Flansch der Meßzelle unter vorsichtigem Erwärmen mit kleiner Flamme eine dünne Schicht von Bienenwachs-Kolophonium aufgebracht. Die Zelle wird auf die heiße Kochsalzplatte aufgesetzt. Durch drehende Bewegung kann man es erreichen, daß die Klebfläche gleichmäßig benetzt und frei von Luftbläschen wird. Sie ist dann auch vakuumdicht. Man läßt die Kochsalzplatte langsam erkalten.

Nun setzt man die zu bedampfende NaCl - Platte in ihre Halterung und baut das Thermoelement so ein, daß es die Temperatur der NaCl - Platte mißt. Jetzt kann Kern und Hülle ineinandergesetzt werden. Dies geschieht folgendermaßen: Der Schliff des Kerns wird vorsichtig erwärmt und Bienenwachs-Kolophonium aufgetragen. Dann werden beide Teile ineinandergesetzt und der Schliff der Hülle mit fächelnder Flamme von außen solange erhitzt, bis das Bienenwachs-Kolophonium schmilzt. Durch einige leichte Drehungen entfernt man die Luftbläschen zwischen den Schliffen, bringt Kern und Hülle in die richtige Lage zueinander und läßt erkalten. Der Schliff ist vakuumdicht. Die Zelle ist jetzt gebrauchsfertig und kann wieder an die Apparatur angesetzt werden. Ein Druckanstieg von Klebvakuum auf 10^{-5} - 10^{-4} Torr während 12 Stunden muß wegen der Klebstellen und des Schliffes in kaufgenommen werden.

233. Infrarotspektrograph und Zusatzgeräte

Die Spektren wurden an einem Infrarotspektrographen der Firma Leitz aufgenommen . Er besteht aus Strahlungsquelle mit anschließendem Doppelwegstrahlengang, Monochromator, Strahlungsempfänger, Verstärker und Schreiber für die automatische Registrierung. Als Strahlungsquelle dient ein Nernststift, als Strahlungsempfänger eine empfindliche Thermosäule und zur Zerlegung des Lichtes ein NaCl - Prisma; mit diesem kann in dem Wellenlängenbereich von 1 - 15 μ gemessen werden. Die Änderung der Wellenlänge geschieht automatisch durch Drehen des "Littrow-Spiegels", der mit der Registriertrommel gekoppelt ist.

Der Abgleich der beiden Strahlengänge erfolgt über eine veränderliche Sektorenblende, mit der die Lichtintensität im Vergleichsstrahlengang um denselben Betrag vermindert werden kann, um den das Licht im Meßstrahlengang durch Absorption geschwächt wird.

Ferner stand ein Spreizgerät der Firma Leitz mit angeschlossenem Kompensographen der Firma Siemens als Schreiber zur Verfügung. Es ermöglichte, von der Ordinatenachse (Durchlässigkeit) beliebige Abschnitte von 10 % oder vielfachen davon zu strecken.

Bei der Spreizung eines Abschnittes von 10 % der Ordinatenachse betrug die Vergrößerung etwa das 8-fache.

234. Ausführung einer Messung

Gasentwicklung sowie Meßzelle seien vorbereitet, die Apparatur auf Hochvakuum ($p < 10^{-7}$ Torr) gebracht, wie vorhergehend beschrieben und sämtliche Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff eingekühlt.

Sodann fährt man die Apparatur an den IR - Spektrographen heran und justiert die Zelle im Strahlengang. Nun wird die Meßzelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Zeigt das Thermoelement an, daß die NaCl - Platte die tiefstmögliche Temperatur erreicht hat, kann man die Metallfilme aufdampfen: Die beiden Wendeln werden nacheinander kurzzeitig bis auf Weißglut geheitzt, sodaß das Metall anfängt zu verdampfen. Die erforderliche Stromstärke liegt bei 2.7 - 3.0 Amp. Die Abnahme der Durchlässigkeit wird am IR - Spektrographen laufend verfolgt. Von jeder Wendel wird soviel Metall verdampft, daß die Durchlässigkeit je um ~5 % abnimmt, insgesamt also ~10 % der Strahlung durch die zwei Filme absorbiert wird.

Jetzt nimmt man das Untergrundspektrum auf. Anschließend wird das Ventil 7 zertrümmert und wie schon beschrieben, Kohlenmonoxyd entwickelt, dosiert, auf den Film gegeben und die gewünschten Spektren aufgezeichnet.

Sind die Messungen beendet, so wird die Zelle langsam entkühlt. Man läßt den flüssigen Stickstoff verdampfen, bläst mit einem Föhn warme Luft durch die "Kühlschleife", bis die NaCl - Platte mit Film eine Temperatur von ~0 °C angenommen hat und läßt etwa drei Stunden stehen. Der Film wird getempert und ordnet sich. Dabei nimmt die Durchlässigkeit eines Films um 12 - 15 % ab und zwar bei höheren Wellenlängen stärker. Dann werden die gewünschten Messungen wie schon beschrieben bei ~0 °C durchgeführt.

Nach abermaligem Einkühlen der Zelle kann man auch die Spektren des Kohlenmonoxyds an getemperten Filmen bei tiefer Temperatur aufnehmen.

3. Versuchsergebnisse

31. Infrarotspektren des an Platinfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds

Kohlenmonoxyd wurde bei ~ - 120 °C an ungetemperten und an getemperten Platinfilmen sowie bei ~ 0 °C an getemperten Platinfilmen unter verschiedenen Gasdrucken adsorbiert und die Infrarotspektren aufgenommen.

Die erhaltenen Spektren sind in den Abb. 3 - 5 dargestellt. In diesen Skizzen sind auf der Abzizze die Wellenlänge und auf der Ordinate die Durchlässigkeitsänderung aufgetragen. (Die Ordinate sagt also nichts über den Absolutwert der Durchlässigkeit aus.) Die Darstellungen zeigen in der unteren Hälfte die vergrößerten Originalspektren. In den Abbildungsbeschriftungen finden sich die Angaben über Temperatur und CO Gleichgewichtsdruck.
Oft war es schwierig, die Banden sicher zu erkennen, da der Filmuntergrund sehr unruhig war und eine gewisse "Wellung" zeigte. Deshalb wurden am oberen Querbalken die Differenzen der Durchlässigkeiten der Spektren von reinem Film und zu betrachtenden, mit Kohlenmonoxyd belegtem Film aufgetragen. Es gelang hierdurch, die Banden in ihrer Form und Lage besser darzustellen.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxyd an getemperten Platinfilmen findet man bei Temperaturen von ~ - 120 °C sowie ~ 0 °C je zwei scharfe Banden bei den Wellenlängen 5.00 μ und 5.05 μ (Abb. 3 u. 4). Dabei sind die Banden bei ~ - 120 °C stärker ausgeprägt als bei ~ 0 °C, wenn vergleichbare CO Gleichgewichtsdrucke betrachtet werden. Bei einem CO Gasdruck von ~ 10 Torr beobachtet man das Auftreten der Absorptionsbande des gasförmigen Kohlenmonoxyds. Allerdings erscheint sie nicht aufgespalten (Abb. 4). Pumpt man das überstehende Kohlenmonoxyd ab und läßt anschließend die Pumpen noch für längere Zeit weiterlaufen, so lassen sich die beiden Banden bei 5.00 μ und 5.05 μ nicht zum Verschwinden bringen. Das erhaltene Spektrum ähnelt dem am entsprechenden Film bei etwa 10^{-1} Torr aufgenommen. Die Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds wird erwartungsgemäß nicht mehr beobachtet.

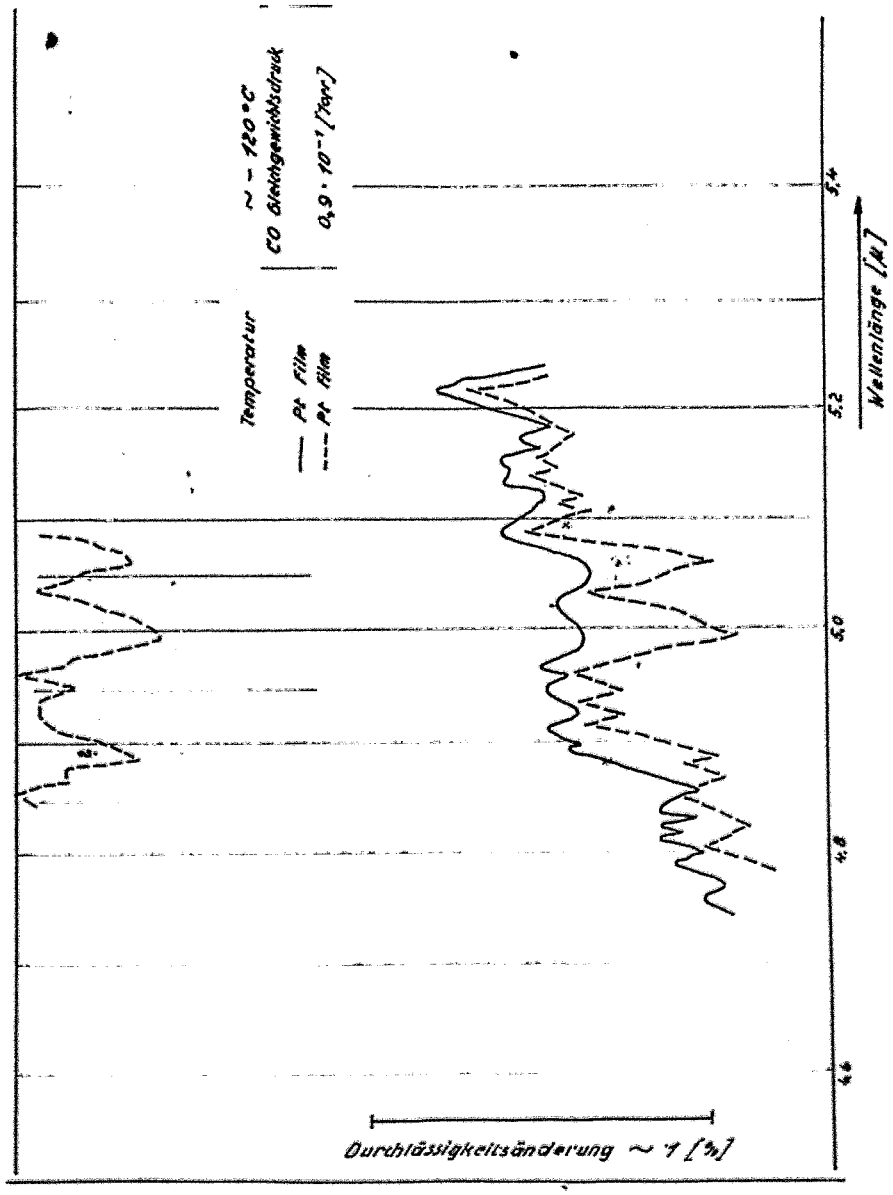

Abb. 3 JR-Spektren von an getemperten Pt-Filmen adsorbiertem CO

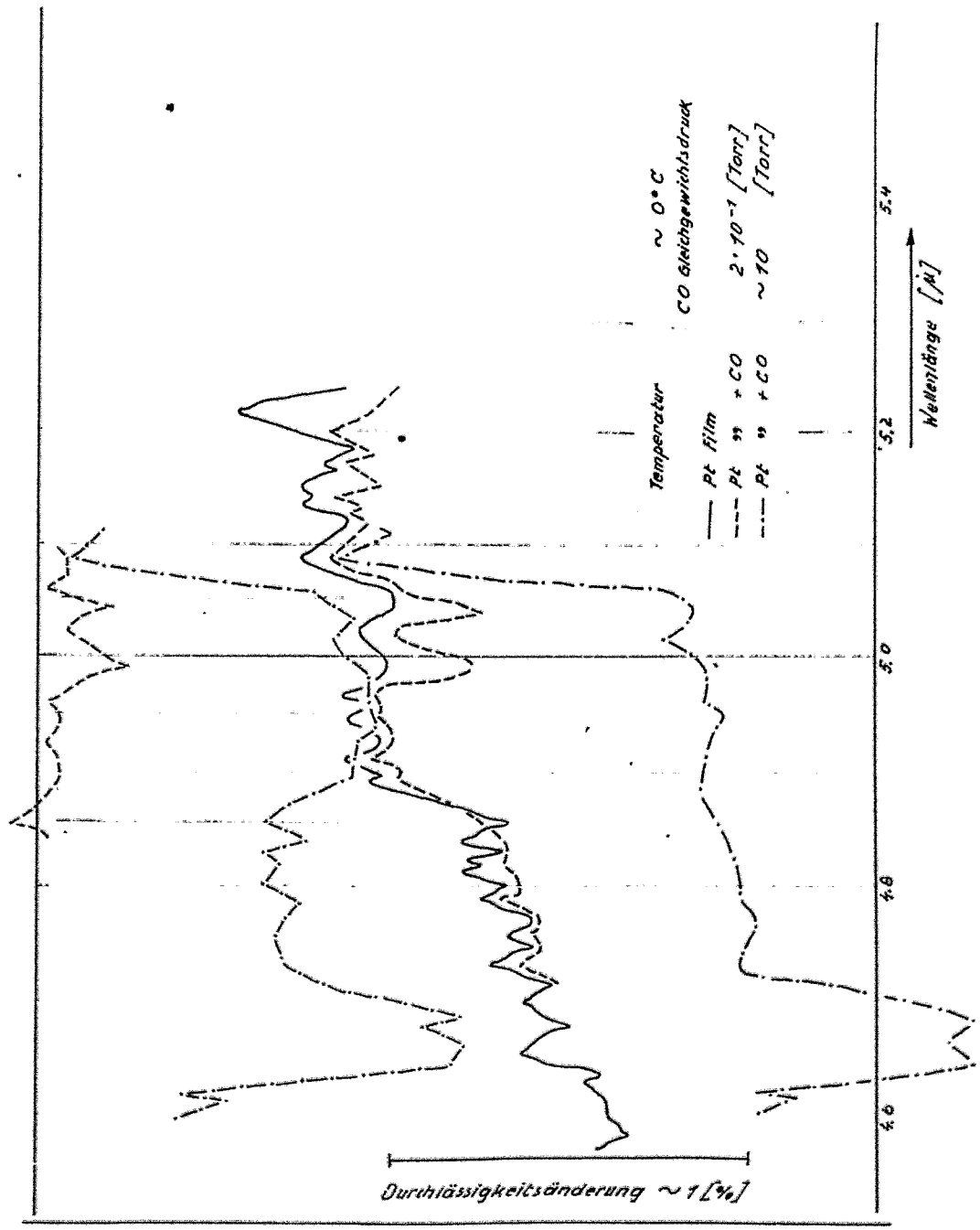

Abb. 4 IR-Spektren von gasförmigem und an getemperten Pt-Filmen adsorbiertem CO

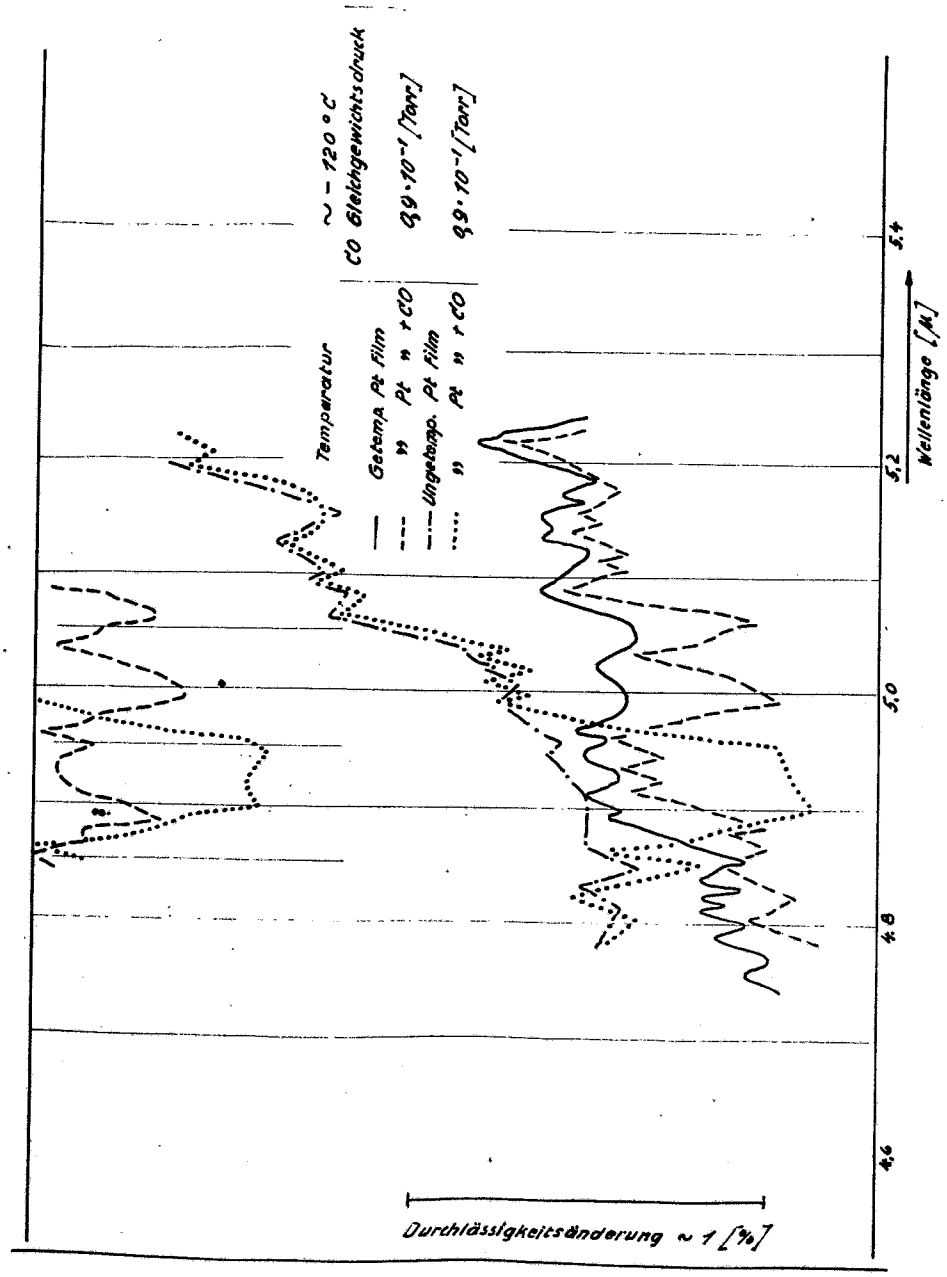

Abb. 5 JR-Spektren von an ungetemperten und getemperten Pt-Filmen adsorbiertem CO

Eine Messung an ungetemperten Platinfilmen und bei tiefen Temperaturen zeigt im Gegensatz zu den Messungen an getemperten Platinfilmen und bei gleichen Temperaturen nur eine, aber etwa doppelt so starke und breite Bande zwischen 4.90 μ und 4.95 μ (Abb. 5). Hierbei handelt es sich offensichtlich um ein Ineinanderübergehen der an getemperten Platinfilmen beobachteten beiden Banden unter gleichzeitiger Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin. Auch diese Bande läßt sich durch Abpumpen des überstehenden Kohlenmonoxyds nicht zum Verschwinden bringen.

32. Infrarotspektren des gasförmigen und des an Kupferfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds

Es wurden dieselben Messungen ausgeführt wie mit Kohlenmonoxyd und Platinfilmen. Zusätzlich konnte bei einem Versuch die aufgespaltene Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds aufgenommen werden. Die erhaltenen Spektren sind in den Abb. 6 - 8 dargestellt.

Bei der Adsorption von Kohlenmonoxyd an ungetemperten und getemperten Kupferfilmen bei einer Temperatur von ~ - 130 °C sowie an getemperten Kupferfilmen bei einer Temperatur von ~0 °C erhält man jedesmal vier scharfe Banden bei den Wellenlängen 4.80 μ, 4.85 μ, 4.90 μ und 4.95 μ.

An ungetemperten Kupferfilmen und ~ - 130 °C erscheinen die vier Banden schon bei einem CO-Gleichgewichtsdruck von ~ 10^{-2} Torr sofort nach der Gaszugabe. Bei einer Messung eine Stunde nach der Gaszugabe haben sich die drei Banden der Wellenlänge 4.80 μ, 4.85 μ und 4.90 μ zu einer breiten, gleichstarken vereinigt (Abb. 6). Auch an getemperten Kupferfilmen und ~ - 130 °C findet man die drei Banden der Wellenlänge 4.85 μ, 4.90 μ und 4.95 μ schon bei sehr kleinen CO-Gleichgewichtsdrucken und sofort nach der Gaszugabe. Die Bande bei 4.80 μ bildet sich bei einem CO-Gleichgewichtsdruck von $0.6 \cdot 10^{-2}$ Torr erst eine Stunde nach der Gaszugabe voll aus (Abb. 8).

Bei Messungen an getemperten Kupferfilmen und einer Temperatur von ~0 °C findet man die vier Banden nur bei CO-Gleichgewichtsdrucken von ~2 Torr und höher (Abb. 7). Auch hier bildet sich

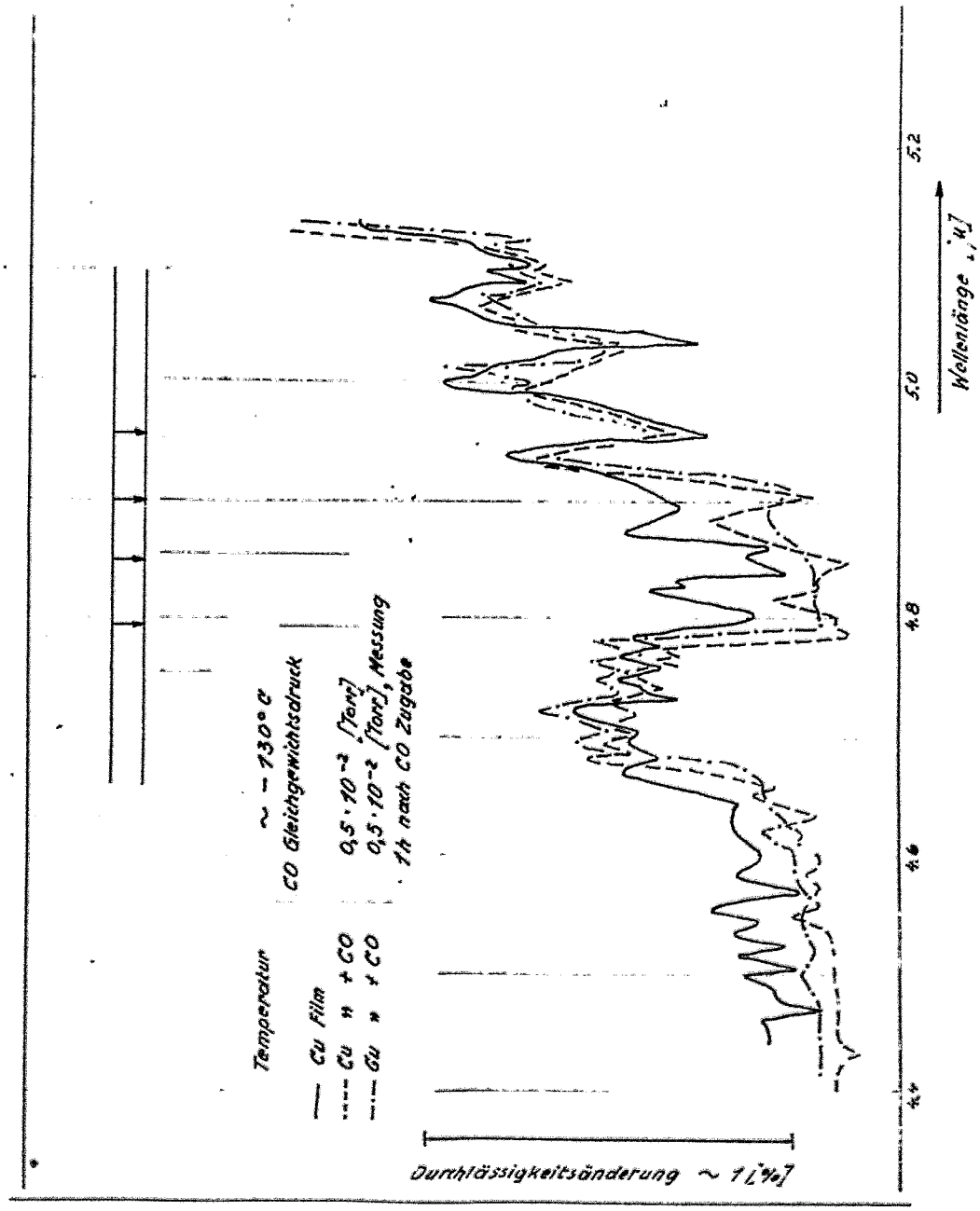

Abb. 6 IR-Spektren von an ungetemperten Cu-Filmen adsorbiertem CO

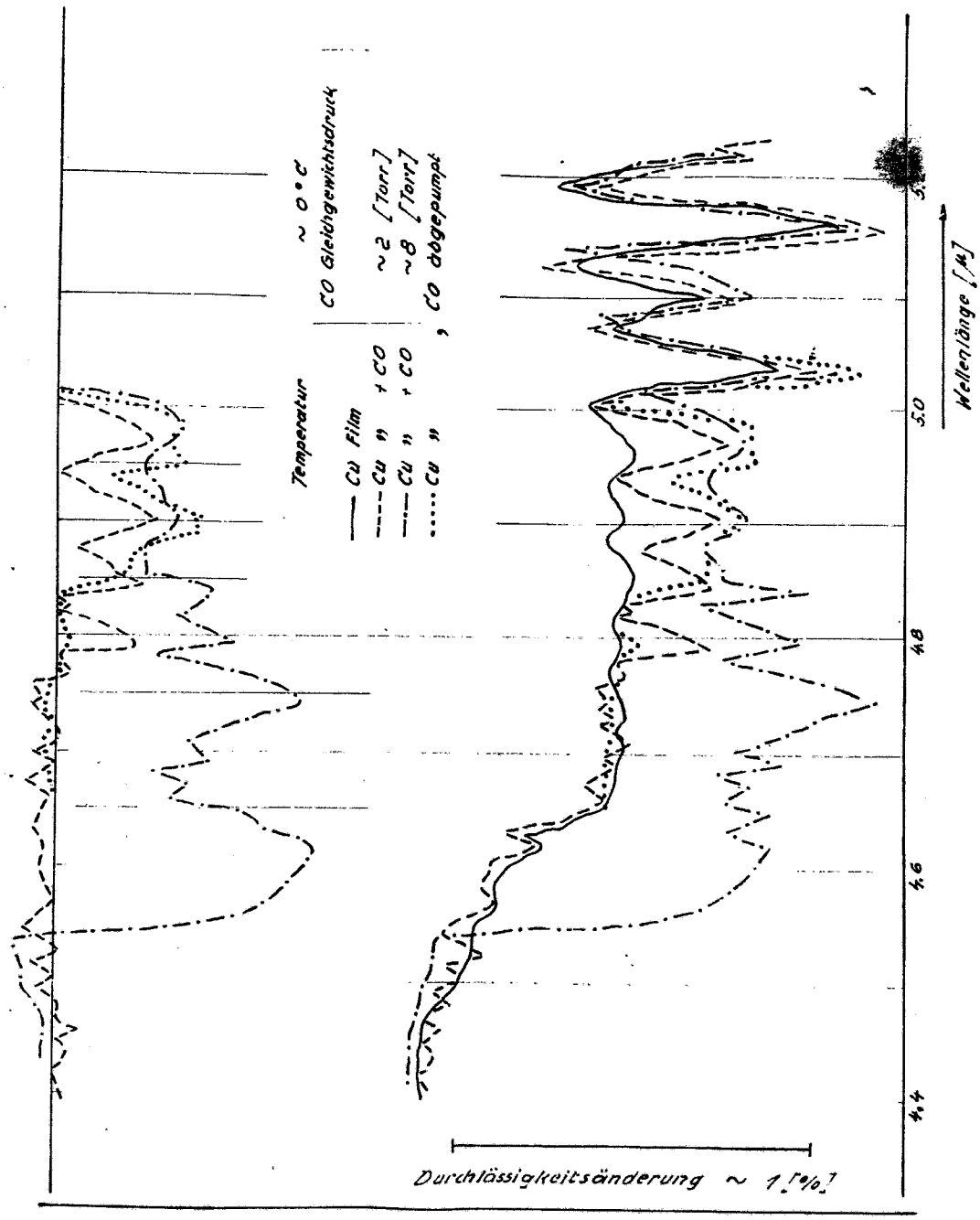

Abb. 7 IR-Spektren von gasförmigem und an getemperten Cu-Filmen adsorbiertem CO

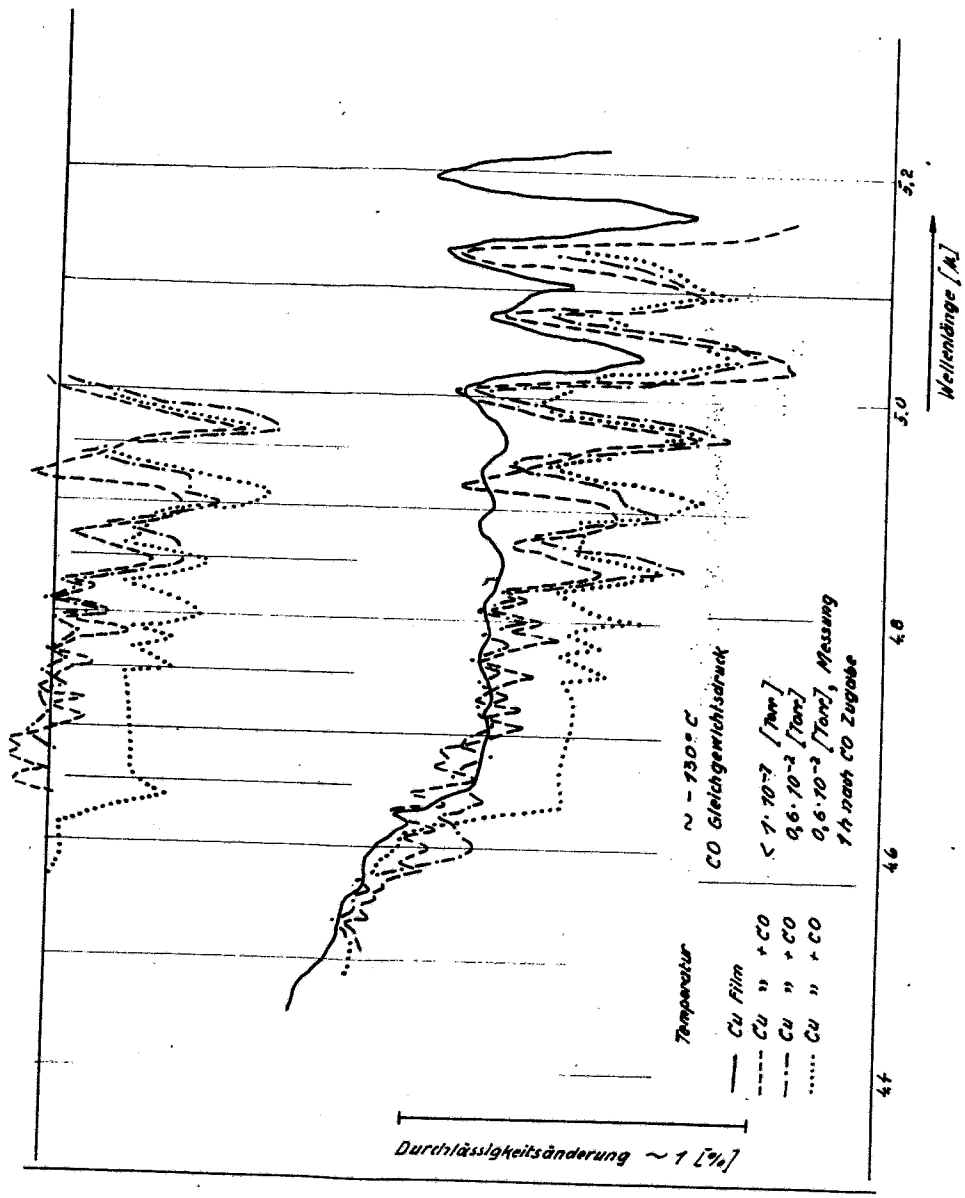

Abb. 8 IR-Spektren von an getemperten Cu-Filmen adsorbiertem CO

die kurzwellige Bande bei 4.80 μ erst nach einiger Zeit aus. Eine Gaszugabe bis zu einem CO-Gleichgewichtsdruck von ~ 8 Torr verstärkt die beiden kurzwelligen Banden der Wellenlänge 4.80 μ und 4.85 μ fast auf das Doppelte, die anderen dagegen kaum. Gleichzeitig tritt die aufgespaltene Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds auf mit den Absorptionsmaxima bei 4.62 μ und 4.74 μ. Beim Abpumpen des überstehenden Kohlenmonoxyds findet man, daß neben der Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds auch die kurzwellige Bande der Wellenlänge 4.80 μ ganz verschwindet. Dies ist insofern plausibel, als sie sich auch nur zuletzt und langsam ausbildet.

33. Diskussion

Es wurden die IR - Spektren von Kohlenmonoxyd adsorbiert an Platin- und Kupferfilmen verschiedener Oberflächenbeschaffenheit bei zwei Temperaturen aufgenommen.

Zahlreiche Banden, die dem am Metall adsorbierten Kohlenmonoxyd zuzuschreiben sind, konnten beobachtet werden. Ihre Lage ist in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse anderer Autoren angegeben.

	Filmtemp. [°C]	Lage der Banden [μ]		
		Verfasser	Eschens+) [4]	Rathe [8]
Pt-Film				
ungetemp.	-120	4.90-4.95		
getemp.	-120	5.00,5.05		
"	0	5.00,5.05	4.90	5.00++)
Cu-Film				
ungetemp.	-130	4.80,4.85		
getemp.	-130	4.90,4.95		
"	0			

+) Eschens [4,5] teilt ferner folgende Ergebnisse mit:
Lage der Banden des Kohlenmonoxyds adsorbiert an
Pt auf SiO_2 als Träger bei : 4.8 μ
Pt " Al_2O_3 " " " : 4.9 μ
Cu " SiO_2 " " " : 4.75 μ

++) Rathe gibt an, daß sich die Bande bei hohen CO Gaszugabedrucken nach 4.9 μ verschiebt.

Auffällig ist die Verschiebung der Banden sowie ihr Ineinanderübergehen von 5.00 μ und 5.05 μ bei getemperten Platinfilmen und ~-120 °C nach 4.90 - 4.95 μ bei ungetemperten Platinfilmen und gleicher Temperatur.

Nach den hier erhaltenen Ergebnissen wird Kohlenmonoxyd an Platinfilmen durch zwei verschieden starke Bindungen adsorbiert und an Kupferfilmen sogar durch vier. Die Banden des an Kupferfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds liegen dabei alle kurzwelliger, als die des an Platinfilmen adsorbierten Kohlenmonoxyds; dies deckt sich mit den allgemeinen Anschauungen.

Gewisse Bindungen können unter bestimmten Bedingungen ineinander übergehen. Das heißt, daß die adsorbierten Kohlenmonoxydmoleküle sich gegenseitig beeinflussen, und die Bindungsstärken sich dabei so verändern, daß im betroffenen Bereich Bindungen jeder Stärke auftreten.

Bei fast allen Versuchen bildeten sich die Banden schon bei geringen CO - Gaszugabedrucken ($< 10^{-1}$ Torr) voll aus. Das einmal am Metallfilm adsorbierte Kohlenmonoxyd war nicht "abzupumpen". Dies weist auf eine sehr feste Bindung zwischen adsorbierten Kohlenmonoxyd und Metall hin. Lediglich bei getemperten Kupferfilmen und einer Temperatur von ~ 0 °C traten die Banden erst bei einem CO - Gleichgewichtsdruck von ~2 Torr auf, und die Ausbildung der kurzwelligsten, beobachteten Bande erfolgte nur sehr langsam. Außer dieser kurzwelligen Bande, die beim "Abpumpen" wieder verschwindet, ließ sich aber auch das an getemperten Kupferfilmen bei ~ 0 °C adsorbierte Kohlenmonoxyd nicht durch Abpumpen des überstehenden Kohlenmonoxyds entfernen. Das Verhalten der kurzwelligen Bande bei 4.80 μ ist erklärlich, da sie durch das am schwächsten adsorbierte Kohlenmonoxyd hervorgerufen wird.

Beim Tempern der Filme nimmt ihre Durchlässigkeit um 12 - 15 % ab und zwar im langwelligen Spektralbereich stärker als im kurzwelligen. Dies stimmt mit Beobachtungen von R. Suhrmann und Mitarbeitern überein. Sie kondensierten zahlreiche Metalle bei tiefen Temperaturen und wärmten die Schichten langsam auf. Dabei stellten sie mit zunehmender Erwärmung und damit zunehmender Ordnung der Schichten eine Zunahme der Reflektion von polarisiertem Licht im Bereich von 300 - 600 mμ fest. Ferner fanden sie, daß bei Metallen mit hohen

charakteristischen Temperaturen Θ (Cu, Ag, Au, Cd, Pt) die stärkste Zunahme der Reflektion im langwelligen Spektralbereich liegt [10, 11].

Einer sicheren und eindeutigen Auswertung der aufgenommenen Spektren stellten sich zwei Schwierigkeiten in den Weg:

(a) Es treten starke Linien auf, die dem Wasser zuzuschreiben sind. Sie beginnen auf der kurzwelligen Seite bei 5 μ und kommen damit in das Spektralgebiet, in dem Banden als Folge der Adsorption von Kohlenmonoxyd an Metallfilmen vermutet werden.

(b) Die erhaltenen Banden haben nur eine Stärke von maximal bis zu 1 % Absorption, bezogen auf eine Messung bei 100 % Durchlässigkeit, während die sogn. "0 - Punktschwankungen" des IR - Gerätes schon bis zu 0.25 % Absorption betragen können. -
Die Schwankungen im Untergrund scheinen sich bis zu einem gewissen Grade reproduzieren zu lassen; dies legt die Vermutung nahe, daß es sich um Absorptionsbanden handelt, die von gegetterten Verunreinigungen (eventuell aus dem Bienenwachs-Kolophonium) stammen können.

Die sogn. "Wasserlinien" traten schon bei den ersten aufgenommenen Spektren auf. Es ist versucht worden, sie dadurch zum Verschwinden zu bringen, oder zu schwächen, daß in das IR - Gerät Stickstoff eingeleitet wurde. Der verwendete Stickstoff +) ist mit Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd getrocknet und mit Natronkalk vom Kohlendioxyd befreit worden. Bei einer Messung mit leerem IR - Gerät (ohne Zelle) wurde eine sehr starke Schwächung der "Wasserlinien" erreicht. Dies konnte mit justierter Zelle im Gerät nie wieder reproduziert werden, obwohl auch Versuche mit zusätzlich eingebauter Vergleichszelle gemacht worden sind. Die Spektren von einzelnen NaCl - Platten, die bei in das IR - Gerät geleitetem Stickstoff aufgenommen wurden, zeigten gleichfalls die "Wasserlinien" und zwar immer in etwa gleicher Stärke. Dies legt die Vermutung nahe, daß die NaCl - Platten eventuell Wasser eingeschlossen enthalten.

+) Nachgereinigter Stickstoff der Firma Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.G.

Um die Banden des Kohlenmonoxyds, adsorbiert an Metallfilmen, sicherer zu erkennen, könnte man daran denken, die "O - Punktsschwankungen" des Gerätes zu verkleinern. Eischens erreicht dies dadurch, daß er die Impulse in eine Rechenmaschine gibt und diese die Schwankungen glättet [6].

Ein anderer Weg bestände darin, die Banden zu verstärken. Es wäre zu prüfen, ob bessere Ergebnisse mit einer mehrfachen Reflektion an den zu untersuchenden Metallfilmen erreicht werden könnten. Am besten eignete sich dafür eine Mehrfachreflektion zwischen zwei sich gegenüberstehenden, planparallelen, mit dem zu untersuchenden Metall bedampften Platten. Messungen mit Hilfe von Reflektion an Rhodiumspiegeln sind von Eischens veröffentlicht worden. Sie führten aber zu keinen besseren Ergebnissen, als bei dem in der vorliegenden Arbeit angewandten Verfahren. Leider findet sich bei Eischens keine Angabe über die Anzahl der Reflektionen, die er verwendete. Weitere Literaturhinweise über Versuche mit Mehrfachreflektionen sind bei Eischens aufgeführt [6].

4. Zusammenfassung

Durch IR - spektroskopische Messung wurden die Bindungsverhältnisse von einem an Metalloberflächen adsorbierten Gas untersucht. Die Metalloberflächen bestanden aus im Hochvakuum aufgedampften Metallfilmen. Als Systeme wurden Kohlenmonoxyd an Platin sowie Kupfer verwendet.

Die Hochvakuumapparatur einschließlich Meßzelle und die Durchführung der Versuche wird beschrieben. Die Meßergebnisse werden mitgeteilt:
Bei der Adsorption von Kohlenmonoxyd an Platinfilmen treten zwei, an Kupferfilmen vier Banden auf; letztere vier liegen im kurzwelligeren Spektralbereich als erstere. Diese dem adsorbierten Kohlenmonoxyd zuzuschreibenden Banden finden sich gegenüber der Bande des gasförmigen Kohlenmonoxyds alle im langwelligeren Spektralbereich.

Die Schwierigkeiten bei den Messungen und ihrer Auswertung werden mitgeteilt. Mehrere Hinweise zur Verbesserung werden gegeben.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich bei der Durchführung der vorliegenden Diplomarbeit nur die oben angegebene Literatur benutzt und keine fremde Hilfe in Anspruch genommen habe.

Hannover, den 5.10.1961

Gerd Dinckson