Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Über die Sorption von Wasserstoff an Wolfram.

In der wissenschaftlichen Literatur über die Gasadsorption an festen Oberflächen sind in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten über die Effekte erschienen, die im Anschluß an H. S. TAYLOR¹ als „aktivierte Adsorption“ angesprochen und als charakteristischer Teilprozeß der Oberflächenkatalyse betrachtet werden. Diese Effekte bestehen im wesentlichen in einer deutlichen Verlangsamung der Gasaufnahme, verbunden mit einer vom „regulären“ Schema einer Adsorption abweichenden Zunahme der bei konstanten Drucken aufgenommenen Gasmengen mit steigender Temperatur. Sie werden mit einer Zufuhr von Aktivierungsenergie erfordernden Spaltung bzw. Lockerung der adsorbierten Gasmolekeln im Kraftfeld der Oberfläche gedeutet.

An Wolframpulver definierter Oberfläche ausgeführte, reproduzierbare Versuche zeigen (Fig. 1) in zwei Temperaturgebieten (–80 bis –10° bzw. 60–180°) die Phänomene

Fig. 1. Spezielle Wasserstoffsorption (Isobare: 1,3 mm) an Wolfram.

Fig. 2. Spez. Wasserstoffsorption (Isosteren) an Wolfram.

Versuch I: Wasserstoffzugabe bei 300°; daran anschließend:

Kurve a: Temperaturerniedrigung auf 20° und sofortige Umkehr auf 300°.

Kurve b: Temperaturerniedrigung auf –84° und sofortige Umkehr auf 300°.

Kurve c: Temperaturerniedrigung auf 20° und, nach 12 stündigem Stehen bei 20°, Rückkehr auf 300°.

Versuch II: Wasserstoffzugabe bei –110°; daran anschließend:

Kurve d: Temperaturerhöhung auf 300°.

¹ J. amer. chem. Soc. 53, 578 (1931) und weitere Publikationen.

einer „aktivierten Adsorption“¹. Die weitere Beobachtung, daß diese Effekte abhängig sind von der Wartezeit zwischen Beendigung der Entgasung des Metalls und Versuchsbeginn (Wasserstoffzugabe), von Art und Dauer einer Abkühlung und Wiedererwärmung des Adsorptionssystems („Hysteresiseffekte“, Fig. 2) sowie von der Art der verwendeten Meßapparatur, ließ jedoch auf das Mitwirken noch anderer Faktoren schließen. Eine genaue Prüfung aller Versuchsbedingungen ergab, daß die Phänomene der „aktivierten Adsorption“ nach Extremreinigung des Wolframmetalles und des Wasserstoffes völlig verschwinden², daß sie aber willkürlich wieder herbeigeführt werden können, sobald man dafür sorgt, daß minimale Mengen von organischen Dämpfen (z. B. von Hahnfett, Picein) und von Sauerstoff gleichzeitig auf dem Wolframpulver anwesend sind. Die organischen Stoffe allein sowie Sauerstoff (Oberflächenoxyd) allein geben die Erscheinungen der aktivierten Adsorption nicht. Somit sind die in diesem Falle beobachteten Effekte der „aktivierten Adsorption“ keine Eigenschaften des reinen Systems Wolfram/Wasserstoff. Sie beruhen vielmehr allem Anschein nach auf einer „fraktionierten“, in bestimmten Temperaturgebieten einsetzenden „Selbstreinigung“ der Metalloberfläche mittels Oxydation der an der Oberfläche sorbierten Spuren organischer Verbindungen durch das Oberflächenoxyd. Meßbar gemacht wird diese Selbstreinigung der Metalloberfläche durch die großen Unterschiede, welche bereits minimal verunreinigte gegenüber völlig reinen Oberflächenpartien in ihrer Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff besitzen.

Die Adsorptionsmessungen am völlig reinen Wolfram zeigen (Fig. 3) ein relativ einfaches Bild. Die maximal adsorbierbare Menge bedeckt etwa $\frac{1}{5}$ der Oberfläche, vermutlich nur bestimmt indizierte Kristallflächen. Die in einem Abfall

Fig. 3. Spez. Wasserstoffsorption (Isobaren) an reinem Wolfram.

der Adsorptionswärme sich kundgebenden energetischen Unterschiede in den Affinitätsverhältnissen der Metalloberfläche gehorchen einer einfachen mathematischen Beziehung. Das ganze sorptive Verhalten des reinen Wolframs gegen reinen Wasserstoff läßt sich mit einer einzigen, auf einfachen Überlegungen beruhenden sowie Materialkonstanten des Wolframs enthaltenden Formel wiedergeben.

Über die Versuche wird in Kürze ausführlich berichtet werden.

Ludwigshafen a. Rh., Wissenschaftliches Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., den 21. Juni 1935. W. FRANKENBURGER. A. HODLER.

¹ Vgl. auch W. FRANKENBURGER u. A. HODLER, Trans. Far. Soc. 28, 229 (1932).

² Gewisse Anzeichen (die Änderung des Isobarenverlaufes im Temperaturgebiet von –170 bis –100°; vgl. Fig. 3) sprechen dafür, daß eine „echte aktivierte Adsorption“ des Wasserstoffes in einem beträchtlich tieferen Temperaturgebiet (~–170°) einsetzt.