

der unoxydierten, so muß diese Behandlung zu einer Verkürzung der Polystyrol-Ketten durch unbekannte intramolekulare Cyclisierungen geführt haben (Tab. 18).

| Produkt | \bar{M} | \bar{P} | Z_{η} | $K_m \cdot 10^4$ |
|-----------------|-----------|-----------|------------|------------------|
| Ausgangsprodukt | 525 000 | 5150 | 0,477 | 0,93 |
| oxydiert | 600 000 | 5900 | 0,300 | 0,51 |
| Ausgangsprodukt | 425 000 | 4150 | 0,376 | 0,90 |
| oxydiert | 400 000 | 3900 | 0,217 | 0,56 |

Tabelle 18
Vergleich der Molekulargewichte und K_m -Werte von oxydierten Polystyrolen mit ihren Ausgangsprodukten

Diese Beispiele zeigen, daß bei makromolekularen Stoffen infolge der Größe der Makromolekeln auffallende Reaktionen eintreten können, die man bei niedermolekularen Stoffen nicht kennt, und deren weiteres Studium von wissenschaftlichem wie technischem Interesse ist.

Schlußbemerkung

Die Technik der Gewinnung von Kunst- und Faserstoffen steht also viel schwierigeren Problemen gegenüber, als dies bei der Herstellung von einheitlichen niedermolekularen Verbindungen, wie Farbstoffen und Arzneimitteln der Fall ist. Dies ist im makromolekularen Aufbau dieser Produkte begründet. Es ist infolge der Polymolekularität dieser Verbindungen und des in vielen Fällen starken Einflusses kleiner Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien

auf die Eigenschaften der vollsynthetischen Produkte prinzipiell nicht möglich, Kunst- und Faserstoffe von völlig gleichen Eigenschaften herzustellen⁷³). Es kann weiter bei keinem dieser Kunststoffe eine genaue Konstitutionsformel wie bei einer einheitlichen niedermolekularen Verbindung aufgestellt werden, sondern es wird durch eine Formel nur das allgemeine Bauprinzip wiedergegeben. Da aber die physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe, wie jedes organischen Stoffes von der Konstitution und der Zusammenlagerung seiner Molekeln bzw. Makromolekeln abhängen, so ist es zur weiteren Beherrschung dieses Gebietes von großer Bedeutung, genauer in den Bildungsmechanismus und den komplizierten Aufbau dieser neuen Stoffgruppe einzudringen.

Die bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie haben der Technik wesentliche Richtlinien für die Darstellung und Beurteilung der Eigenschaften dieser Stoffe geben können. Aber gerade auf Grund dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse zeigt es sich, eine wie große chemische Arbeit im einzelnen noch zu leisten ist, bis das genaue Aufbauprinzip eines Kunststoffes feststehen wird. Mit jedem weiteren Schritt in dieser Hinsicht wächst aber auch die Zahl neuer technischer Möglichkeiten auf diesem Gebiet, welches dazu berufen ist, eine ungeahnte große neue stoffliche Mannigfaltigkeit zu liefern.

Eingeg. am 30. Januar 1952 [A 412]

⁷³) Vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. u. allgem. physik. Chem. 54, 17 [1950].

Orientierte Kristallabscheidung (Epitaxie)

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS

Mineralogisches Institut der TH. Darmstadt*)

Es wird ein Überblick über Phänomene und Theorie des „orientierten Stoffabsatzes auf kristallinen Trägerflächen“ gegeben. Solche Orientierungsvorgänge sind für zahlreiche Reaktionsabläufe in Forschung, Technik und Natur von großer Bedeutung. Es werden 3 Entwicklungsabschnitte unterschieden: 1) Vorstrukturelle Forschungsperiode. 2) Systematische Ausweitung des Versuchsgutes auf Orientierungspartner verschiedenster Stoffgruppen, Gitterarten und Bindekräfte, sowie erste, im wesentlichen statisch-metrische Gesetzmäßigkeiten. 3) Bemühungen zur Klärung der Reaktionskinetik und Energetik orientierter Stoffabscheidung.

Einführung

Bis vor kaum 20 Jahren war die orientierte Abscheidung kristalliner Materie auf kristallinen Unterlagen lediglich ein Interessengebiet der reinen Mineralogie. In den beiden letzten Jahrzehnten hat dieser Problembereich jedoch in steigendem Maße allgemein-naturwissenschaftliches und vielfältiges technisches Interesse erlangt (Kristallzüchtung, eutektische Strukturen, Korrosion und Korrosionsschutz, Galvanotechnik, Flotation, heterogene Katalyse, strukturbedingte Mitreißreaktionen aller Art, Inhibitoreffekte), so daß ein knapper Überblick über die Grundlagen des Orientierungsphänomens wohl allgemeineres Interesse beanspruchen dürfte. Machen wir uns zunächst Erscheinung und Begriff der orientierten Kristallabscheidung klar:

Läßt man z. B. auf einer frischen Steinsalz-Spaltfläche einen Tropfen NaCl- oder KCl- oder NaBr-Lösung auskristallisieren, so setzen sich, bei geeigneten Versuchsbedingungen, die ausfallenden, würflichen Gastkriställchen (Gastphase, dépôt, deposit) auf dem Träger (Unterlage,

cristal porteur, substrate crystal) streng kantenparallel zueinander und zum Träger ab. Solche „Orientierungen“ beobachtet man nun keineswegs nur zwischen „isomorph“ bzw. „isotypen“ Partnern, wie den vorstehend genannten, sondern in großer Zahl und Vielfalt auch zwischen Partnern, die chemisch und strukturell gänzlich verschiedenartig sind. Gerade die letzteren sind nun besonders interessant. Wir wollen sie als Verwachsungen zwischen „artfremden“ Partnern bezeichnen.

Beispiele hierfür sind: KJ auf Glimmer¹); Hydrochinon auf Calcit²); Thioharnstoff auf Zinkblende^{3, 4}); CsCl auf Silber⁵); Harnstoff auf NaCl⁶); Alizarin und zahlreiche andere organische Partner auf NaCl, Sb₂S₃, Silber und anderen Trägern⁷) (dazu Bild 1 u. 2) Ag, Cu auf NaCl, KCl, Calcit^{8, 9}); Alizarin, C₆Cl₆ u. a. auf Rohrzucker¹⁰); Anthrazen mit Chloranil, Pikrinsäure u. a.^{11, 12});

¹) L. M. Frankenheim, Pogg. Ann. Chem. 37, 516 [1836].

²) T. H. Barker, Z. Kristallogr. 45, 1 [1908].

³) L. Royer, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 196, 282, 552, 709 [1933].

⁴) A. Neuhaus, Naturwiss. 32, 34 [1944].

⁵) Sloat u. Menzies, J. phys. Chemistry 35, 2005 [1931].

⁶) C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 141, 567—593 [1933].

⁷) A. Neuhaus, Z. physik. Chem. 192, 309 [1943].

⁸) Naturwiss. 31, 387 [1943]. ⁹) 32, 76 [1944].

¹⁰) L. Brück, Ann. Physik. 26, 233 [1936].

¹¹) O. Rüdiger, Ann. Physik. 30, 505 [1937].

¹²) A. Neuhaus, Z. Elektrochemie u. allgem. physik. Chem. 52, 17 [1948].

¹³) J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 17 [1944].

¹⁴) M. Brandstätter, Microchimia 33, 184 [1947]; 34, 142 [1949].

*) Nach einem Vortrag auf der Berliner Woche der Exakten Naturwissenschaften, Mai 1951. — Monographische Behandlung des Gesamtproblems s. Fortschr. Mineralogie 29/30 [1950/51] (i. Druck).

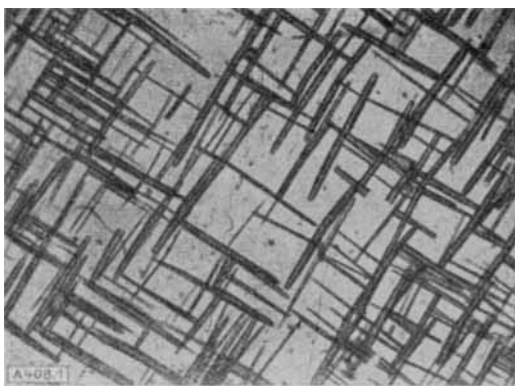


Bild 1. Alizarin auf (001)-NaCl mit 3 gleichwertigen Stellungen (Neuhaus 1943)

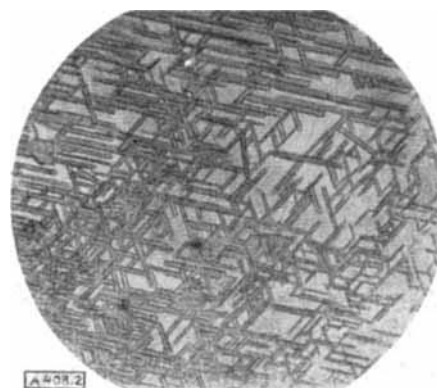


Bild 2. Alizarin auf (001)-Glimmer mit 3 scheinbar gleichwertigen Stellungen (Neuhaus 1943)

zahlreiche flüssige Kristalle auf NaCl, KCl, Glimmer u. a. Träger^{13, 14}; C₆Cl₆ u. a. org. Substanzen auf (001)-Schwefel(rhb.)¹⁵.

In allen diesen Fällen vermag die Trägerebene offenbar richtende Kräfte auf die sich absetzenden Elementarteilchen der Gastphase auszuüben. Sie tut dies gemäß unseren heutigen Erfahrungen dann, wenn das Kristallgitter der sich absetzenden Gastphase wenigstens eine und zwar eine niedrig-indizierte, Strukturebene besitzt, die der vorgegebenen Trägerebene metrisch und energetisch genügend analog (affin) ist. Nach diesem affinen Netzebenenpaar erfolgt die Verwachsung. Die übrigen Netzebenen beider verwachsenden Partner kommen beim Verwachsungsvorgang überhaupt nicht ins Spiel. Sie brauchen demgemäß nicht die geringsten strukturellen oder chemischen Beziehungen zueinander aufzuweisen. Partner mit solchen „partiellen“ Strukturbeziehungen bezeichnet man als „partiell-isomorph“ oder „partiell-heteromorph“¹⁶. Solche „partiell-isomorphen“ Abscheidungen fest-kristalliner oder flüssig-kristalliner Phasen aller Schichtdicken (Makroschichten bis monomolekulare) auf „artfremden“ Trägerflächen wollen wir als Orientierte Kristallabscheidungen „im engeren Sinne“ bezeichnen und sie von den orientierten Kristallabscheidungen auf „arteigenen“ Trägerflächen, also vom reinen Eigenwachstum, abgrenzen. Hier soll vornehmlich von ersteren Abscheidungen die Rede sein unter Gruppierung der wichtigsten Erscheinungen und Ergebnisse in 3 Entwicklungsphasen.

Wichtigste Ergebnisse und Erkenntnisse

Erster Entwicklungsabschnitt

Als I. Entwicklungsphase wollen wir die Zeit von der ersten Problemstellung durch M. L. Frankenheim (1835) bis zur Formulierung der ersten allgemeinen Aufwachsungsgesetze durch L. Royer (1928) und ihre Einordnung in die allgemeine Gesetze kristallchemischer Verwandtschaftslehre durch K. Spangenberg und A. Neuhaus (1930) ansehen. Wichtigste Arbeiten aus diesem Zeitabschnitt sind: 1) M. L. Frankenheim: Orientierung von KJ, KBr, KCl und NaNO₃ auf Glimmer. 2) Th. Barker: Orientierung zahlreicher Alkalihalogenide u. a. salzartiger anorganischer Verbindungen aufeinander und auf Mineraloberflächen. Hierauf aufbauend hat dann 3) L. Royer¹⁷ unter Heranziehung der inzwischen bekannt gewordenen Kristallstrukturen einfacher Salze die ersten allgemeinen, insbes. metrischen Gesetze orientierter Kristallverwachsungen aufgestellt (Forderung der quasi-Identität der Netzmuster der verwachsenden Partner). Ferner hat er den bei Barker bereits vorgebildeten, wichtigen Begriff der „Toleranzgrenze“ – das sind die bei Verwachsungen maximal erträglichen Abweichungen der „korrespondierenden“ Gitterperioden – geprägt. 4) Nach C. H. Sloat und W. C. Menzies läßt sich die To-

leranzweite im allg. erheblich vergrößern, wenn man die Abscheidung der Gastphase aus einem Medium mit geringer Dielektrizitätskonstante, z. B. aus Benzol ($\epsilon = 2$) statt aus Wasser ($\epsilon = 80$), vornimmt. Dieser Effekt ist aus dem Coulombschen Kraftansatz

$$K = \frac{1}{\epsilon} \frac{e_1 \cdot e_2}{a^2}$$

leicht zu verstehen. Seine äußerste Konsequenz ist die später vielfältig benutzte Gastabscheidung aus dem Dampf ($\epsilon \sim 1$). 5) Spangenberg und Neuhaus¹⁸ und später H. Seifer¹⁹ haben das Orientierungsphänomen als ein- bis zweidimensionalen Sonderfall in die allgemeine kristallchemische Verwandtschaftslehre eingeordnet und den Bildungsmechanismus orientierter Kristallabscheidungen als Kristallwachstumsvorgang vom Standpunkt der Molekulartheorie (W. Kossel; I. N. Stranski) diskutiert. Sie leiten damit bereits zu späteren Entwicklungen über.

Zweiter Entwicklungsabschnitt

Eine wirkliche Aufklärung des Orientierungsphänomens war naturgemäß nur von Aufwachsungsexperimenten zu erwarten, d. h. von künstlichen Aufwachsungen unter beobachtbaren, definierten und beherrschbaren Bedingungen. Der Schatz an gesicherten künstlichen Aufwachsungen war bis etwa 1932 jedoch recht gering und hinsichtlich der Partnerauswahl sehr einseitig. Partner waren zunächst nur leicht lösliche ionogene Substanzen und einige wenige natürliche Kristallarten. Nur ganz vereinzelt wurden Beispiele anderer Stoff- und Strukturgruppen bekannt, so Hydrochinon auf Calcit^{2, 3}), Thioharnstoff auf Zinkblende^{3, 4}), NH₄Br und CsCl auf Silber⁵), Harnstoff auf NaCl und NH₄Cl⁶). Die wichtigste Aufgabe war daher die Ausweitung des Erfahrungsgutes an künstlichen Orientierungsbeispielen auf Partner der verschiedensten stofflichen Gruppen und Bindungszustände. Die wesentlichsten diesbezüglichen Arbeiten seien im folgenden kurz aufgeführt:

a) Brück und Rüdiger^{8, 9}) erzeugten orientierte Abscheidungen verschiedener Metalle (Ag, Cu, Au, Al, Fe u. a.) mittels Hochvakuumsublimation und Trägererwärmung auf NaCl, KCl, CaCO₃, Glimmer und anderen Mineralen. Sie schufen damit zugleich die ersten Grundlagen für die moderne Verspiegelungstechnik der Optik (Vollverspiegelung; halbdurchlässige Spiegel; Linsenvergütung) und für das Verständnis ihres Molekularmechanismus.

b) Finch und Mitarb. (Quarrel, Wilman u. a.²⁰) sowie Mehl und Mitarb.²¹) orientierten zahlreiche Metalle (Ag, Cu, Fe, Mg, Zn, Al, Co, Ni, Pt) durch Hochvakuumsublimation oder auf elektrolytischem Wege^{20c}) aufeinander und

¹⁸) K. Spangenberg u. A. Neuhaus: Chem. d. Erde 5, 437–528 [1930].
¹⁹) H. Seifer, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. 20 [1936] bis 22 [1937].

²⁰) a) G. J. Finch u. A. G. Quarrel, Proc. Roy. Soc. [London] (A) 141, 398 [1933]; 146, 148 [1934]. b) Quarrel u. Wilman, Nature [London] 131, 877 [1933]. c) G. J. Finch, diese Ztschr. 63, 52 [1951].

²¹) Mehl, Candless u. Rhines, Nature [London] 134, 1009 [1934]; 137, 702 [1936].

¹³) O. Lehmann: Das Kristallisationsmikroskop, 1910.

¹⁴) F. Granjean, Bull. Soc. franc. Minéral. 39/40, 164 bzw. 69 [1916/17].

¹⁵) A. Neuhaus, Vorbericht d. Diskuss.-Tagg. d. Bunsen-Ges., Berlin, Jan. 1952, S. 55–60.

¹⁶) A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) 105, 161 [1943].

¹⁷) L. Royer, Bull. Soc. franc. Min. 51, 7–154 [1928].

stellten mittels Elektroneninterferenz fest, daß die bei der Verwachsung notwendige Anpassung von Wirt- und Gast-Netzebene fast ausschließlich zu Lasten des Gastes geht. Es passen sich also die Gastperioden den ziemlich unverändert bleibenden Wirtperioden mehr oder weniger an (Verspannung der Gastperioden!). Anpassung und Verspannung klingen mit wachsender Entfernung von der Trägeroberfläche schnell ab. Die Bedeutung dieser Untersuchungen für das Verständnis der molekularen Vorgänge und des Haftverbandes beim Lötten, Schweißen und Herstellen galvanischer Überzüge liegt auf der Hand.

c) A. Neuhaus²²⁾ studierte in Gestalt seiner „partiell-isomorphen Mischsysteme“ Orientierungen zwischen extrem verschiedenartigen Substanzgruppen. Es verwachsen: 1) Anorganische Molekelgitter mit anorganischen Ionengittern ($\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit NH_4Cl). 2) Anorganische Ionengitter mit organischen Dipolgittern (K_2SO_4 mit Ponceaurot). 3) Organische Dipolgitter verschiedenster Struktur miteinander (Phthalsäure mit Methylrot).

Bei diesen Vertretern orientierter Verwachsungssysteme geht die Abscheidung der Gastphase gern in eine hochdisperse, orientierte Wechsellagerung von Gast und Träger über¹⁸⁾. Dadurch entstehen hochdisperse, strukturbedingte, aber nicht isomorphe Mischsysteme, bei denen einer der beteiligten Partner (Gast) mengenmäßig stark zurückzutreten pflegt (meist $< 1\%$). „Partiell-isomorphe“ Beziehungen dieser Art sind es vor allem, die die Ursache bilden für die vielfältigen „Mitreißvorgänge“ bei Kristallisationen anorganischer, wie besonders organischer Substanzen. Auf Mischsysteme dieses Typs geht ferner eine wichtige Gruppe der modernen „Kristallzähler“ zurück.

d) Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich mit orientierten Reaktionshäuten auf Metallen (Anlaufhäute), insbesondere Oxydations- und Halogenid-Häuten auf Cu, Al, Zn, Fe und Ag. Man erzeugt sie teils durch gesteuerte Temperaturoxydation bzw. Behandlung mit Halogen-Dampf, teils elektrolytisch (Näheres s. Anmerk.¹⁾ S. 158). Die Bedeutung dieser Versuche für die Klärung der molekularen Vorgänge bei Korrosion und Schutzhautbildung liegt vor allem darin, daß „orientierte“ Anlaufhäute einen differenzierteren Einblick in den Molekularmechanismus gestatten als strukturunspezifische! Die zahlreichen Arbeiten über das System Cu-Cu₂O dienten ferner der Aufklärung des „Sperreffektes“, der irgendwie auf die Zugehörigkeit der obersten Netzebene des Trägers zu Träger und Gast zugleich (Cu-Simultanebene) zurückzuführen sein dürfte.

e) Besonders intensiv wurde über Orientierungen organischer Substanzen untereinander und mit Ionengittern, Kovalenzgittern und Metallgittern gearbeitet (A. Neuhaus, I. Willems).

Beispiele: Alizarin u. v. a. Anthrazen-Abkömmlinge mit den aktiven Gruppen OH, NH₂, Cl, Br, O·CH₃, NH·CH₃ orientieren auf NaCl, KCl, NaNO₃, BaSO₄, CaF₂²³⁾ Thioharnstoff orientiert sich auf ZnS, Sb₂S₃, PbS u. a.⁴⁾ Alizarin, Bromanil u. a. auf Ag und Cu²⁴⁾, c), zahlreiche organische Dipol- und dipolfreie Stoffe auf (100)-Rohrzucker¹⁰⁾, Chloranil auf Anthrazen, Anthrazen auf Pyren und Hexaäthylbenzol auf Phenanthren^{11, 12)}.

Hierbei gelang es in zahlreichen Fällen, die Lage der einzelnen Gastmolekel zur Trägerebene festzulegen und damit den tatsächlichen Verknüpfungsverband Träger-Gast festzustellen^{4, 7, 10)}.

Gerade die Ergebnisse dieser Gruppe von Orientierungen sind von vielfältigem Interesse für wichtige Vorgänge in Wissenschaft, Natur und Technik, so

der „Mitreißvorgänge“, der „Inhibitoreffekte“²³⁾, der „Trachtbeeinflussungen“^{16, 19)} und der „Glänzung“ galvanischer Überzüge. Orientierungen organischer Dipolstoffe auf Metalloberflächen haben z. B. „Modellcharakter“ für die Haftvorgänge beim Aufbringen von Kunststoffschichten auf Metallen (Elektrotechnik). Orientierungen festkristalliner und flüssig-kristalliner organischer Substanzen auf Mineral- und Kristalloberflächen aller Art sind Modelle für wichtigste Teilvorgänge der Flotation, wobei beim Vorgang des „Sammelns“ flüssig-kristalline Häute überwiegen dürften, beim Vorgang des „Drückens“ festkristalline. Insbesondere bei Orientierungen dieser Gruppe ist mit sehr verschiedenen Graden „partiell-isomorpher“ Verwandtschaft zu rechnen, insbesondere auch mit nur noch „endlichen Analogiebezirken“ (Näheres s. Anmerk.¹⁾ S. 158).

Allgemeine Ergebnisse dieses Entwicklungsabschnittes

1) Orientierungen der vorstehenden Art, also „azimutal“ definierte Orientierungen, sind, im Gegensatz zur „total“- bzw. „partiell-isomorphen“ Mischbarkeit, lediglich ein zweidimensionales Problem. Das gilt in aller Schärfe, wenn die verwachsenden Partnerebenen „vollkommene“ Netzebenen im Sinne Stranskis sind²⁴⁾. Wir wollen solche Verwachsungen als „Einschicht“- oder „Royer“-Verwachsungen bezeichnen. Sie bilden den Normalfall. Anders Verwachsungen nach „unvollkommenen“ Netzebenen²⁴⁾. Bei ihnen sind beiderseits mehrere Schichtebenen am Verwachsungsverband beteiligt, so daß eine gewisse Mitwirkung der dritten Dimension vorliegt. Wir wollen sie als „Mehrschicht“-Verwachsungen bezeichnen. Beispiele: Harnstoff auf (111)-NaCl¹⁶⁾; $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf (211)-NH₄Cl; NiO auf (1120)-Al₂O₃²⁵⁾.

Noch unentschieden ist die Frage nach dem notwendigen Analogiegrad der Netzebenen. Darf er bis zur bloßen eindimensionalen Gitteranalogie herabsinken, ohne daß die Orientierungsfähigkeit erlischt? Genügen gar endliche Längen- oder Flächenbezüge? Die allgemeinen Erscheinungen bei Orientierung flüssig-kristalliner Substanzen auf Ionengittern^{13, 14)} und ihre vielfache Ähnlichkeit mit manchen festkristallinen Orientierungspartnern lassen eine solche Möglichkeit durchaus zu. (Näheres s. Anmerk.¹⁾ S. 158).

2) Das gesamte natürliche und künstliche Verwachsungsgut zeigt, daß als verwachsende Netzebenen bzw. Gittergeraden nur solche mit kleinsten Indizes auftreten. Indizes > 2 sind äußerst selten und dann meistens nicht gesichert. Das ist vom Blickpunkt der für den Gast aufzubringenden „zwei-dimensionalen“ Keimbildungsarbeit²⁶⁾ gut verständlich. Sie muß kleiner sein als die Arbeit zur Bildung freier Raumkeime. Hinreichende Herabsetzung der Keimbildungsarbeit ist im allgem. aber nur von den niedrigst indizierten Netzebenen zu erwarten.

3) Die „Toleranzweiten“, das sind die gerade noch erträglichen linearen Gitterabweichungen zwischen Träger und Gast, sind für die einzelnen Substanzgruppen sehr verschieden. Sie sind allgemein groß für Verknüpfungen von Ion-Ion-, Dipol-Dipol- und Ion-Dipol-Partnern ($\sim 25\%$). Sie pflegen mittelgroß zu sein für Verwachsungen metallischer Partner miteinander (10–15%) und klein bis sehr klein für Verwachsungen von Coulomb-Partnern mit unpolaren oder metallischen Partnern bzw. zwischen metallischen und unpolaren Partnern.

²³⁾ H. Fischer, Z. Metallkunde 39, 204 [1948].

²⁴⁾ I. N. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 259 [1928]; 261, 173 [1931].

²⁵⁾ Thirsk u. Whitmore, Trans. Faraday Soc. 36, 565, 862 [1940].

²²⁾ A. Neuhaus, Z. Kristallogr. (A) 97, 28 [1937]; 97, 112 [1937]; 104, 197 [1942]; 103, 297 [1941].

Dritter Entwicklungsabschnitt

Als III. Entwicklungsphase können wir die Bemühungen zur Klärung der Energetik und Reaktionskinetik des Orientierungsvorganges zusammenfassen. Sie basieren auf den grundlegenden Arbeiten über das Molekulargeschehen und die Keimbildung an festen Oberflächen von *M. Volmer*²⁶⁾, *W. Kossel* und *I. N. Stranski*. Von *Spangenberg* und *Neuhaus*, *Stranski* und *Seifert* wurden sie schon frühzeitig auf das Orientierungsproblem angewendet, erlangten aber erst in den allerletzten Jahren weiteres Interesse und eine breitere experimentelle Grundlage. So fanden *Brück* und *Rüdiger*^{8, 9)}, daß Metalle sich im allgemeinen nur bei geeigneter Aufheizung der benutzten Träger (NaCl , KCl , CaCO_3) auf diesen orientiert abscheiden ließen. Sie stellten auch bereits fest, daß die Orientierung einer Gastsubstanz auf ein- und derselben Trägerebene in Abhängigkeit von der Temperatur wechseln kann. *R. Uyeda*²⁷⁾ erweiterte den Kreis der erst nach Trägeraufheizung orientiert verwachsenden Partner um die Orientierung von Ag auf MoS_2 , PbS , ZnS , Sb_2S_3 und FeS_2 . *Elleman* und *Wilman*²⁸⁾ orientierten PbS auf verschiedenen, geeignet angewärmten NaCl -Flächen (Spalt-, Wachstums- und Anschliff-Flächen), *Rhodin*²⁹⁾ Al auf Glimmer, NaCl und LiF . All diese Orientierungsangaben gelten allerdings zunächst nur für geringste Schichtdicken ($< \sim 100 \text{ \AA}$), bei denen Orientierungen so erstaunlich allgemein aufzutreten pflegen, daß sie z. T. gänzlich struktur-unspezifisch scheinen. Im Gegensatz hierzu züchteten *Neuhaus* und Mitarbeiter³⁰⁾ die Gastschichten bei geeigneter Trägeraktivierung homogen fort bis zu mikroskopischen Dicken. Sie haben somit sicher stabile Phasen und Orientierungen. Als Gastsubstanzen dienten ihnen NaCl , NaBr , KCl und KBr ; Träger war (001)-Orthoklas. *Rhodin* und *Neuhaus* bestätigten ferner den Befund von *Brück* und *Rüdiger*, daß ein und dieselbe Gastsubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur auf der gleichen Trägerebene mehrere Orientierungen besitzen kann und verschärften insbesondere die Temperaturangaben beginnender Orientierung bzw. des Orientierungsumsprunges.

Neuhaus und Mitarb. stellten schließlich noch fest, daß das Maß der Trägererwärmung entscheidend abhängt von der Trägerhärte, der Natur der Bindekräfte im Trägerkristall und dem Anregungszustand, auch der Gastsubstanz. Vergleicht man z. B. die *Moß*-Härte (*H*) der bisher benutzten Träger mit ihrer Neigung, Orientierungseinflüsse auf Fremdstoffen auszuüben, so findet man, daß weiche Träger bis $H \sim 3\frac{1}{2}$, bei sonst geeigneten Voraussetzungen (reine Oberfläche, geeignete Metrik), allgemein orientierungsgeneigt sind, daß Orientierungen auf Trägern von *H* zwischen $3\frac{1}{2}$ und 5 spärlich und daß Orientierungen auf Trägern mit $H > 5$ nur unter ganz besonderen Umständen gelungen sind. Das ist energetisch und reaktionskinetisch auch leicht verständlich. Die Oberflächenbausteine der Träger sind infolge ihrer einseitigen Valenzbeanspruchung allgemein in einem andern Zustand als jene im Kristallinnern. Sie sind depolarisiert, verfestigt, und damit reaktionsträge. Sie bedürfen der Aktivierung, etwa durch Wärmezufuhr (Erhöhung der Schwingungsamplituden) und zwar um so mehr, je größer die Trägerhärte bzw. die Bindungsfestigkeiten der mit dem Gast jeweils in Wechselwirkung tretenden Trägerbausteine sind. Es liegen also echte Trok-

kenreaktionen vor, die bei allen härteren Trägern einer besonderen Aktivierung bedürfen, um die notwendigen Reaktions- und Platzwechselvorgänge zu ermöglichen. Hiernach kann der Befund von *Neuhaus* und Mitarb. nicht mehr überraschen, daß auch die Gastphase im allgem. der Aktivierung bedarf. Auch für sie besteht eine klare Abhängigkeit der Orientierungsbereitschaft vom Auflockerungszustand der Dampfteilchen, wie die in Tabelle 1 aufgeführten Temperaturen beginnender Orientierung und ihre klare Abhängigkeit von der Gitterenergie zeigen.

| Gast- | OT *) | Verwachsungsebene des Gastes |
|-------|--------|------------------------------|
| KBr | 340° C | (100) |
| KBr | 360° C | (110) |
| KCl | 360° C | (111) |
| KCl | 400° C | (110) |
| NaBr | 380° C | (111) |
| NaBr | 420° C | (110) |
| NaCl | 500° C | (100) |

*) OT — Trägertemp. beginnender Orientierung.

Tabelle 1
Alkalihalogenide auf (001)-Orthoklas

Nehmen wir die *Tammann*-Quotienten beginnenden Platzwechsels für metallische, ionogene und unpolare Substanzen ($T_x/T_S = 0,33$ bzw. $= 0,57$ bzw. $= 0,9$; $T_x = T$ beginnenden Platzwechsels; $T_S = \text{abs. Schmelzpunkt}$) auch für die vorliegenden zweidimensionalen Trockenreaktionen prinzipiell als gültig an und korrigieren sie mit Hilfe der tatsächlich gemessenen für NaCl auf NaCl ($\sim 250^\circ \text{C}$), NaCl auf Orthoklas ($\sim 500^\circ \text{C}$), Ag auf Ag ($\sim 40^\circ$), Ag auf NaCl ($150\text{--}200^\circ \text{C}$) und NiO (ionogen) auf Al_2O_3 (semipolar; $\sim 900^\circ \text{C}$), so würden sich die folgenden Werte für den Fall zweidimensionaler Trockenreaktionen ergeben:

T_x/T_S (Metall-Metall) $\sim 0,25$; T_x/T_S (Ion-Ion) $\sim 0,5$; T_x/T_S (unpolar-unpolar) $\sim 0,75$.

Mit diesen Quotienten ergeben sich dann allgemein für harte Träger und besonders für harte unpolare bzw. semipolare Träger, Aktivierungstemperaturen, die die bisherigen Orientierungsmißerfolge für diese Träger leicht verstehen lassen. Das ergibt z. B. für ionogene Partner auf Quarz $\sim 830^\circ \text{C}$, auf Korund $\sim 1000^\circ \text{C}$ und auf Diamant $\sim 2000^\circ \text{C}$. Weit günstiger liegen die Dinge natürlich, wenn innerhalb silicatischer Strukturen einzelne leicht reaktionsfähige Gitterpositionen vorhanden sind, vor allem K, Na, Ca, in zweiter Linie auch Mn, Fe, Mg.

Mit den Ergebnissen dieses Entwicklungsabschnittes ist es also möglich geworden, erste quantitative Unterlagen beizubringen für die Abschätzung der energetischen und reaktionskinetischen Vorgänge bei Bildung eines orientierten Reaktionskeimes! Das ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber der im wesentlichen qualitativen und sammelnden Forschungshaltung des zweiten Entwicklungsabschnittes, ein Fortschritt, der vor allem auf der Überlegenheit der Hochvakuum-Dampfstrahl-Abscheidung mit ihren definierten Bedingungen, gegenüber der Lösungs-Abscheidung mit ihren vielfältigen und z. Zt. nicht beherrschbaren Lösungsmittel-einflüssen beruht.

Abschließender Überblick

Mit den nunmehr erreichten allgemeinen Ergebnissen und Erkenntnissen dürfte das Problem der orientierten Kristall-Abscheidung im engeren Sinne, d. h. das Problem der Keimbildung auf artfremden Trägerflächen, über das allgemein-naturwissenschaftliche Interesse hinausgewachsen sein und grundsätzliche Bedeutung erhalten

²⁶⁾ *M. Volmer*: Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff 1939.

²⁷⁾ *Uyeda*, Proc. physico-math. Soc. Japan 23, 1049 [1941].

²⁸⁾ *A. I. Ellemann* u. *H. Wilman*, Proc. phys. Soc. 61, 164 [1948].

²⁹⁾ *T. N. Rhodin*, Cristal, growth Discussion, Faraday Soc. S. 215 [1949].

³⁰⁾ a) *A. Neuhaus*, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. 28, 58 [1949]; 29/30, 18–23 [1950/51]. b) *A. Neuhaus* u. *W. Noll*, Naturwiss. 37, 374 [1950].

haben für zahlreiche Reaktionsprobleme in Natur und Technik. Das gilt z. B. für die vielen Reaktionen im festen Zustand, die, zum wenigsten in erster Phase, sämtlich über Oberflächenprozesse verlaufen. Das gilt ferner für die heterogene Katalyse, soweit sie nicht ausschließlich energetischer Natur ist, sondern morphologisch-strukturelle Einflüsse zweidimensionaler oder eindimensionaler, unendlicher oder endlicher Art einschließt. Strukturelle Einflüsse dürften aber gerade bei der heterogenen Katalyse in den weitaus meisten Fällen mitwirken, obwohl sie bisher noch wenig diskutiert wurden. Weitere zahlreiche Anwendungsbeispiele für morphologisch-strukturell gebundene Keimbildungen und Reaktionsabläufe wurden bereits erwähnt, so z. B. die Eutektstrukturen, Mitreißvorgänge, chromatographische Selektionen^{30a}), Inhibitoren-Effekte, Trachtbeeinflussungen, Metallkorrosion, Anlaufhäute, Metallverlackung, Bildung galvanischer Überzüge.

Großes Interesse erweckten neuerdings zwei weitere Anwendungen des Prinzips der strukturelbundenen Keimbildung bzw. des strukturelbundenen Reaktionsansatzes auf festen Oberflächen, nämlich die künstliche Regenbildung und die Entstehung der Silicose.

Die neueren Forschungen über die Regenbildung haben ergeben, daß die Entspannung einer übersättigten Regenwolke über eine sehr kurzzeitige Bildung von α -Eis-Kernen bzw. ihrer instabilen Vorformen verläuft und sich erst dann Kondenströpfchen bilden³¹). Es lag also nahe, die Keimbildung von α -Eis durch feinste Verteilung eines dem α -Eis zweidimensional-analog gebauten Feststoffes anzuregen. Als solcher Feststoff erschien hexagonales AgJ geeignet. Entsprechende Versuche verliefen bisher sehr aussichtsreich. Strukturgebundener Reaktionsansatz wird neuerdings für die Entstehung der Silicose mehr und mehr diskutiert³²). Doch scheint dem Verfasser, daß bei strukturelbundenen Reaktionen auf biologischen Festoberflächen ein Schritt weiter zu gehen und der im allgemeinen enantiomorphe Bau der biologischen Materie zu berücksichtigen ist. Dieser Gedanke liegt gerade bei der Silicose besonders nahe, da der Tiefquarz das Hauptagens der Silicoseerkrankungen zu sein scheint³³).

Eingeg. am 17. Dezember 1951 [A 408]

³¹) S. E. Reynolds, W. Hume II u. McWhirter, Vorbericht d. Diskuss.-Tagg. d. Bunsen-Ges. Berlin, Jan. 1952, S. 44-52.

³²) Staublungsforschung u. Gewerbehygiene, Münster 1951 (Tagung).

³³) A. Neuhaus, Diskussionsbemerkung Tagg. d. Sektion f. Kristallkunde, Frankfurt, Mai 1951.

Untersuchungen zur Klärung einiger chemischer Wirkungen des Ultraschalls

Von Dr. HANS HEINRICH RUST, Hamburg

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg

Es wird nachgewiesen, daß die durch Ultraschall bewirkte Sauerstoff-Bildung in wasserhaltigen Flüssigkeiten und der Bruch der Molekel-Bindung von in Wasser gelöstem CCl_4 an das Vorhandensein von in Resonanz schwingenden Gasbläschen gebunden ist. Bei entgasteten Flüssigkeiten sowohl wie auch bei Verhinderung stehender Wellen finden die erwähnten chemischen Ultraschallwirkungen nicht statt.

Bekanntlich wird Jodkaliumstärke-Lösung unter dem Einfluß von Ultraschall blau gefärbt¹), wobei die abgeschiedene Jod-Menge bzw. die Extinktion der Lösung eine Funktion der Ultraschallenergie ist²). Weissler, Cooper und Snyder³) haben nachgewiesen, daß die Jod-Abscheidung nicht von in der Flüssigkeit befindlichem gelöstem oder adsorbiertem Sauerstoff abhängt; es ist lediglich erforderlich, daß sich in ihr überhaupt eine Gasphase befindet (mit Ausnahme von CO_2 ³), N_2O , SF_6 , CCl_2F_2 ⁴), Äther-Dampf). Es kommt demnach zu einer Sauerstoff-Genese, die an das Eintreten von Kavitation⁵) gebunden ist. Wird Tetrachlorkohlenstoff in wäßriger Lösung beschallt, so entsteht freies Chlor^{2, 3}), und zwar bei Ultraschalleinstellungen, die weit unter dem Leistungsschwellwert, bei dem Kavitation in Wasser einsetzt, liegen²). So gelingt es, mittels Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Jodkaliumstärke-Lösung eine Empfindlichkeitssteigerung zu erzielen. Ob dabei das entstandene Chlor infolge der höheren Affinität zum Kalium gegenüber Jod das letztere direkt ersetzt oder ob über unterchlorige Säure Sauerstoff gebildet wird, der das Jod substituiert, ist hierbei von sekundärer Bedeutung.

Es ist nicht einfach, zu verstehen, wie es zum Bruch der Tetrachlorkohlenstoff-Molekel kommt. In reinem Tetrachlorkohlenstoff wird selbst bei erheblichen Ultraschallintensitäten kein Chlor in Freiheit gesetzt. Weissler und Mitarbeiter³) vermuten ein Zerreißen der Chlor-Bindungen in der Tetrachlorkohlenstoff-Molekel durch mechanische Schallwirkung. Dies ist jedoch nicht sehr einleuchtend, müßte es doch auch im reinen Tetrachlorkohlenstoff zu beobachten sein. Es ist also naheliegend anzunehmen, daß die Gegenwart von Wasser eine maßgebliche Rolle spielt. Außerdem ist zu bedenken, daß Resonanzüberhöhungen der Molekel-schwingungen ausgeschlossen sind, da deren Eigenfrequenz im

Ultraroten liegt. Auch der Gedanke, daß möglicherweise so hohe harmonische Frequenzen im Ultraschallspektrum enthalten sind, daß Resonanzanregung der Molekel stattfindet, ist abwegig. Selbst wenn im Ultraschall derart hohe Frequenzanteile auftreten würden, blieben sie ohne Wirkung, da ihre Reichweite infolge der mit der Frequenz quadratisch zunehmenden Absorption minimal wäre. Prudhomme und Grabard^{6, 7}) deuten die chemische Wirkung derart, daß Ultraschall-Lumineszenz photochemisch im Wasser eine Molekeltrennung hervorrufen könnte, wobei gleichzeitig nebenher mechanische Effekte beim Zusammenfallen der Kavitationsblasen eine Rolle spielen. Weyl und Marboe^{8, 9}) erklären die chemische Wirkung wie folgt: Sie setzen voraus, daß flüssiges Wasser nicht aus Einheiten in Form diskreter Wassermolekeln analog zur Langmuirschen¹⁰) Auffassung besteht (Langmuir bezeichnet in drastischer Weise den ganzen Ozean als einzige lockere Molekel). Infolge der Kavitation kommt es zum Bruch der Makromolekel Wasser, wobei Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome freigelegt werden. Nicht polare Substanzen, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff in Wasser, bilden schwache Stellen (Lockerstellen) in der Wassermakromolekel, die die Ultraschall-Kavitation erleichtern.

Haul, Studt und Rust²) nehmen an, daß es in dem System Wasser-Tetrachlorkohlenstoff nicht zu einem molekeldispersen Zustand kommt, sondern daß die Tetrachlorkohlenstoff-Molekeln in lose gebundenen Aggregaten vorliegen. Eine derartige Konzeption läßt es als möglich erscheinen, daß es bei Aggregaten passender Größe zu Resonanzschwingungen derselben kommt, die eine Bindungsstrennung innerhalb der Molekel bewirken.

¹) F. O. Schmitt, C. H. Johnson u. R. A. Olson, J. Amer. Chem. Soc. 51, 370 [1929].

²) R. Haul, H. J. Studt u. H. H. Rust, diese Ztschr. 62, 186 [1950].

³) A. Weissler, H. W. Cooper u. S. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1769 [1950].

⁴) V. Griffing, J. Chem. Physics 18, 997 [1950].

⁵) R. O. Prudhomme, J. Chim. Physique 46, 318 [1949].

⁶) R. O. Prudhomme u. P. Grabard, ebenda 46, 323 [1949].

⁷) W. A. Weyl u. E. C. Marboe, Research 2, 19 [1949].

⁸) E. C. Marboe, Chem. u. Engng. News 27, 2198 [1949].

⁹) I. Langmuir, zitiert in J. Kendall: Structure and Molecular Forces in Pure Liquids and Solutions, London 1936, S. 3.