

Konferenz über Struktur und Eigenschaften fester Oberflächen

Lake Geneva (Wisconsin) USA, 29. September bis 1. Oktober 1952

Das National Research Council der National Academy of Science (USA) veranstaltete mit Unterstützung der amerikanischen Luftwaffe und der Internationalen Union für reine und angewandte Physik eine Konferenz über Struktur und Eigenschaften fester Oberflächen. Anwesend waren nur die 48 geladenen Teilnehmer, Physiker, Kristallographen und Chemiker, von denen hier genannt seien (außer dem Vortragenden): J. A. Becker (Bell Telephone Co.), R. Brill (Polytechnic Inst. Brooklyn, früher Darmstadt), St. Brunauer (Portland Cement Ass.), N. Cabrera (Virginia Univ.), R. C. Gibbs (National Research Council), R. Gomer (Chicago Univ.), A. Guinier (Paris und Urbana, Ill.), G. D. Halsey jr. (Univ. Washington), G. Jura (Berkeley), J. E. Mayer (Chicago Univ.), E. W. Müller (Pennsylvania State Coll., früher T.U. Berlin-West), C. S. Smith (Institute of Metals, Chicago), J. N. Stranski (T.U. Berlin-West), C. Wagner (Mass. Inst. Technol., früher Darmstadt). Es wurden 14 bestellte und vorher vervielfältigt vorliegende Vorträge gehalten und ausgiebig diskutiert, die sich auf folgende Gebiete verteilen: Die Natur von Oberflächen, Kristallwachstum und -Auflösung, Adhäsion an Oberflächen, Adsorption und Katalyse. Im folgenden wird eine kurze Inhaltsangabe gegeben.

C. HERRING, Murray Hill: Anwendung klassischer makroskopischer Begriffe auf Fragen der Oberflächenenergie.

Es wird zunächst auf den Unterschied zwischen der spezifischen freien Oberflächenenergie und der (mechanischen, positiven oder negativen) Oberflächen„spannung“ hingewiesen. Diese Begriffe sind in Flüssigkeitsoberflächen identisch, können aber an festen Oberflächen verschieden sein, z. B. wenn die kristallographische Orientierung der Oberfläche wechselt oder wenn mechanische Spannungen angelegt werden. I. allg. muß das vektorielle Oberflächenspannungs-Diagramm eines Kristalls scharfe Minima in Richtung der Normalen einfach indizierter Flächen und Rundungen über den Kanten und Ecken aufweisen, was auf eine bestimmte Gleichgewichtsform kleiner Teilchen führt, die keineswegs immer von ebenen Flächen begrenzt werden (z. B. „Rasierklingen-Kristalle“). Es werden die Konsequenzen dieser Vorstellungen für die thermische Ätzung, Sinterung, Korngrenzenwanderung und die Feldelektronen-Mikroskopie angedeutet. — In der Diskussion wies Stranski darauf hin, daß seine atomistische Betrachtungsweise einfacher und allgemeingültiger auf dieselben Gleichgewichtsformen führe. Gomer und Müller zeigten schöne einschlägige Feldelektronenmikroskopische Bilder.

G. P. THOMSON, London: Das Studium fester Oberflächen.

Auf die Struktur von Oberflächen kann aus Elektronenbeugungs-Versuchen bei streifendem Einfall geschlossen werden. Es können folgende Interferenzbilder auftreten: 1) Scharfe oder diffuse Kreisbögen, die einem Röntgen-Pulver-Diagramm entsprechen, 2) Intensitätsschwankungen oder Unterbrechungen auf den Kreisbögen infolge mehr oder weniger vollkommener Orientierung der bis zu 10^3 Å großen Rauhigkeitskristallite, 3) Kreuzgitterbilder mit oder ohne Kikuchi-Linien, herrührend von Vorsprüngen in rauen Einkristall-Oberflächen, 4) Verlängerungen der unter 3) genannten Flecken infolge Refraktion im Kristallinneren. Die Aufschlüsse sind hinsichtlich der Kristallstruktur ähnlich denen aus Röntgeninterferenzen. Hinsichtlich der Kristallgröße aus Liniendichten ist Vorsicht am Platze, weil u. U. nicht die wahre Kristallgröße, sondern die Eindringtiefe der Strahlung gemessen wird. Verzerrungen innerhalb der Kristallite sind an unscharfen Kikuchi-Linien erkennbar. Die wichtigsten Ergebnisse betreffen die Topographie der Oberfläche. Rauigkeit und Form der Vorsprünge können durch eingehende Diskussion der Bilder erkannt werden. Im einzelnen konnte gezeigt werden, daß die Beilby-Schicht polierter Oberflächen nicht flüssigkeitsähnlich ist, sondern aus einer Zone von Kristalliten besteht, die von innen nach außen kleiner werden. Wirklich glatte Oberflächen sind sehr selten. Die dünne nachweisbare Schicht einer Bedeckung, etwa Oxydschicht, beträgt auf glatten Oberflächen etwa eine Atomlage, auf ganz rauen etwa 30 Å.

A. J. SHALER, Massachusetts: Die mechanischen Eigenschaften kristalliner Metallocerflächen.

Messungen mechanischer Oberflächeneigenschaften betreffen entweder Oberflächenspannungen unter mechanischem, aber nicht thermodynamischem Gleichgewicht, oder den umgekehrten Fall, meist jedoch den ersteren. Es wird wiederum auf den Unterschied

zwischen spezifischer freier Oberflächenenergie und Oberflächenspannung hingewiesen, und der Sinn verschiedener Beobachtungsergebnisse diskutiert, z. B. der von Benedicks gefundenen Verlängerung von Fäden beim Eintauchen. Eigene Versuche über die Verlängerung belasteter Fäden bei konstanter Temperatur infolge Verschwindens der mechanischen Spannung im thermischen Gleichgewicht werden beschrieben.

H. JURETSCHKE und P. P. EWALD, Brooklyn: Atomare Theorie der Oberflächenenergie.

Theoretische Arbeit; es wird die Coulomb-Energie eines Halbkristalls aus punktförmigen Atomen in ein „Mesopotential“ und ein „Epipotential“ (Oberflächenpotential) eingeteilt und zunächst durch eine klassische Summation berechnet. Das Ergebnis wird mit v. Laues Berechnung verglichen und der Unterschied durch die v. Lauesche Annahme größerer Stufen in hk-Flächen erklärt. Sodann wird das Problem der Oberflächenenergie von Metallkristallen durch wellenmechanische Behandlung der Elektronen im nicht unendlichen Kristall angegriffen. Insbesondere ergibt sich dabei, daß besondere Oberflächenzustände der Elektronen nur für aufgefüllte Energiebänder Einfluß auf die Oberflächenenergie haben können. Dieser Einfluß ist aber noch nicht berechnet worden.

H. E. BUCKLEY, Manchester: Einige Bemerkungen über Struktur und Eigenschaften fester Oberflächen.

Es wurden viele eindrucksvolle und teilweise neue Aufnahmen der eigenartigen Wachstumsspiralen gezeigt, die insbes. auf der Oberfläche von aus der Schmelze gewachsenen Carborundum-Kristallen beobachtet werden. Wegen der makroskopischen Dimensionen dieser Gebilde und der Art, wie sie Einschlüsse, Zwillinge usw. durchsetzen, wird die Franksche Deutung als Auswirkung von Schraubenversetzungen im wachsenden Gitter in ihrem Anspruch auf Allgemeinheit abgelehnt und weitere Beobachtungen gefordert. Weiter wird empfohlen, Beobachtungen über den Habitus biologisch entstandener Kristalle exakter kristallographisch zu beschreiben, damit die Deutung an die Verhältnisse der Aufwachung und Verzwilligung, z. B. in Rosetten, anknüpfen könne. — In der Diskussion gab Cabrera eine Möglichkeit an, aus Schraubenversetzungen auch makroskopische Spiralen durch Keimbildung auf der Treppen-Senkrechten zu entwickeln.

A. F. WELLS, Manchester: Kristallwachstum und chemische Struktur.

Anknüpfend an sein Buch über anorganische Strukturchemie diskutiert Vortr. allgemein die Zusammenhänge zwischen Gittertyp (im Sinne nicht der Symmetrie, sondern der Koordinationsverhältnisse) und chemischer Struktur und gibt dann einen höchst interessanten und Entwicklungsfähigen Ansatz zu einer Theorie der organischen Kristalle, die auf allgemeiner Grundlage die Möglichkeiten behandelt, Moleküle mit abzählbaren Haftstellen (z. B. Wasserstoff-Brücken) im Raum anzurordnen und zu vernetzen. Für einige der so theoretisch erhaltenen Verknüpfungstypen und Netzwerke werden experimentelle Beispiele angeführt. Im besonderen wird für gewisse organische Farbstoffe eine Käfigstruktur gefunden, die Wasser permutoid-pseudomorph aus dem Netzwerk abgeben kann, ohne daß dieses zusammenbricht.

H. SEIFERT, Münster i.W.: Epitaxie.

Es wird die orientierte Aufwachung verschiedener Kristallgitter aufeinander in der Natur und im Experiment historisch und kritisch besprochen. Auf die älteste „mineralogische Epoche“, die sich auf die Feststellung rationaler Aufwachungsge setze beschränkte, folgte die „statische Epoche“, die das Vorhandensein „affiner Netzebenen“ betonte. Die neue „physikalisch-chemische Epoche“ betrachtet die Natur der zur Aufwachung führenden Kräfte im Zusammenhang mit der Temperatur, der Härte und der Adsorption. Nach Seifert genügt für Epitaxie bereits das Vorhandensein von Bausteinreihen, die als eindimensionale Keime im Stranskischen Sinne wirken können.

In der Diskussion erwähnte L. G. Schulz, Chicago, mit Elektronenbeugung aufgefundene Aufwachungen zwischen Alkalihalogeniden mit erzwungenen instabilen Gittern, z. B. CsCl auf NaCl im NaCl-Gitter. G.-M. Schwab beschrieb Versuche, die er gemeinsam mit Th. Skoulikidis über die topochemische Reaktion von AgBr mit Cl₂ angestellt hatte. Zuerst bildet sich eine isomorphe orientierte Aufwachung von Mischkristallen. Diese

Schicht bricht, wenn sie Chlorid-reich geworden ist, in unorientierte AgCl -Kristallite auf, zwischen denen das Chlor zur AgBr -Oberfläche diffundiert. Diese Diffusion wird durch das gebildete Brom gehemmt, da dieses AgBr -Oberflächen stark, aber AgCl nicht benetzt. Dies führt zum vorzeitigen Stillstand der Reaktion.

F. P. BOWDEN und D. TABOR, Cambridge (England): *Die Adhäsion an festen Stoffen.*

Es werden meist einfache, aber eindrucksvolle Experimente beschrieben, die die Verhältnisse beim Kontakt zweier belasteter und/oder bewegter Oberflächen beleuchten. Eine verbesserte Tolanskische Interferenzmethode, Elektronenmikroskopie unter streifendem Einfall und eine neuartige Elektronenschattenmikroskopie werden benutzt, um die Rauigkeit der Oberfläche zu studieren. Beim Kontakt zwischen zwei solchen rauen Flächen tritt ein Verschweißen der wenigen Kontaktstellen ein, und der Gleitwiderstand ist dann tatsächlich numerisch gleich der Zerreißfestigkeit der Schweißstellen. (So kann Stahl durch mäßigen Druck auf Indium aufgeschweißt werden.) Adsorbierte Gashäute verhindern oft die Haftung, adsorbierte Flüssigkeitshäute können starke Adhäsion wegen der beim Abreißen zu überwindenden Oberflächenspannung und Flüssigkeitsviscosität hervorbringen. Molekular ebene Glimmerflächen weisen untereinander Kontaktzonen auf, die mit der Belastung wachsen, deren Festigkeit aber denjenigen des kompakten Materials gleichkommt.

W. A. WEYL, Pennsylvania: *Benetzung von festen Stoffen unter dem Einfluß der Polarisierbarkeit der Oberflächenionen.*

Es wird postuliert, daß der regelmäßige Gitteraufbau in der Oberfläche eines Ionenkristalls modifiziert ist; a) weil das Feld der Anionen durch ihre Polarisierung von seiten der darunterliegenden Kationen geschwächt ist und b) weil die Kationen sich hinter die Oberfläche zurückziehen und von den polarisierbaren Anionen abgeschirmt werden. Um auf Grund dieser Vorstellungen das verschiedene Verhalten von Quarzsand-Wasser-Mischungen und Ton-Wasser-Mischungen zu interpretieren, muß jedoch eine unerwartete Tiefenwirkung dieser Effekte postuliert werden.

T. L. HILL, New Haven: *Physikalische Adsorption von Gasen an festen Körpern.*

Physikalische Adsorption wird an einigen neueren Meßergebnissen thermodynamisch behandelt mit dem Ergebnis, daß in der Nähe der einmolekularen Schicht ein Minimum der molaren integralen Adsorptionsentropie auftritt. Die BET-Theorie wird besprochen und Hütting's Modifikation verworfen. Es wird ein statistischer Ansatz versucht, der die empirischen S-Kurven ohne die sehr speziellen Annahmen der BET-Theorie (Molekelsäulen) wiedergeben soll. Die Frage der Heterogenität der Oberflächen und die Möglichkeit, diese aus Adsorptionsmessungen zu ermitteln, wird durch die Einführung einer Wechselwirkung der adsorbierten Molekülen kompliziert. Auch in der Diskussion (Halsey) konnte keine Klarheit über diesen Punkt erzielt werden.

A. WHEELER, Wilmington Del.: *Chemisorption und Oberflächenreaktionen.*

Vortr. gab einen zusammenfassenden Überblick über die Versuche, die unter Leitung des früh verstorbenen Beeck im Laboratorium der Shell Developping Co. in Emeryville (Cal.) über Chemisorption und katalytische Reaktionen an der Oberfläche dünner aufgedampfter Metallschichten ausgeführt wurden und die, neben Roberts Drahtversuchen und denen mit dem Feldelektronenmikroskop, wohl die einzigen katalytischen und Adsorptionsversuche an wirklich reinen Oberflächen darstellen. Sie zeigen durchweg die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Belegungsdichte und darüber hinaus charakteristische Unterschiede zwischen im Vakuum erhaltenen ungeordneten und den in Störgasen aufgedampften orientierten Schichten.

P. H. EMMETT, Pittsburgh: *Physikalische und chemische Adsorption an Katalysatoren.*

Es wird ein allgemeiner Überblick gegeben über die Messungen der Emmett'schen Schule über physikalische und chemische Adsorption von CO , H_2 , N_2 und CO_2 an Eisenkatalysatoren mit oder

ohne Verstärkung durch Al_2O_3 und K_2O . Die Ergebnisse, einschließlich der Kinetik der Ammoniak-Synthese, lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Verstärker nicht nur strukturell, also die Sinterung verhindern, wirken, sondern auch durch ihre Anwesenheit in der Oberfläche in erhöhter Konzentration das Absorptionsverhalten der Eisenoberfläche beeinflussen.

M. BOUDART, Princeton: *Oberflächenstruktur vom Standpunkt der Chemisorption und Katalyse.*

Es wird rechnerisch gezeigt, daß die einfache Langmuir-Hinselwood-Schwabsche Deutung der Antimonwasserstoff-Zersetzung nach Stock und Bodenstein (Langmuirsche Adsorptionsisotherme an einer homogenen Oberfläche und Zersetzung mit konstanter Aktivierungsenergie) zu unmöglichen Werten für die Absolutgeschwindigkeit und Adsorptionsdichte und -Energie führt. Sie muß daher aufgegeben werden zugunsten einer Auffassung von Temkin, nach der die empirische Freundlich-Isotherme durch enge Auswahl zwischen unter sich ursprünglich gleichen Zentren zustande kommt, deren wirksamer Bruchteil eine durch die bereits eingetretene Bedeckung modifizierte Aktivierungsenergie aufweist. Es wird allgemein gefordert und durch fünf Beispiele der Literatur belegt, daß eine Abhängigkeit der Elektronen-Austrittsarbeit von der Belegungsdichte und ein direkter Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Aktivierungsenergie besteht. — In der Diskussion wird von Smith die Frage aufgeworfen, wieweit überhaupt schon durch solche elektronischen Betrachtungen eine Vorhersage geeigneter Katalysatoren gemacht werden kann. Sie wird von Wheeler im negativen, von Schwab im Hinblick auf neuere Ergebnisse über Metallkontakte im gemäßigt positiven Sinne beantwortet.

G.-M. SCHWAB, E. ROTH, CH. GRINTZOS und N. MAVRAKIS, München und Athen: *Die katalytische Wirkung von Spinellen.*

Es werden ein normaler Spinell, ZnFe_2O_4 , und ein inverser Spinell, $\text{Fe}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_4$, hinsichtlich ihrer katalytischen Wirkung auf H_2O_2 sowie auf $\text{CO} + \text{O}_2$ verglichen. Im ersten Falle ist der Magnesium-Spinell, im zweiten der Zink-Spinell der bessere Katalysator. Im zweiten Falle besitzt dieser auch die kleinere Aktivierungsenergie. Da beide Spinnelle Elektronenüberschuß-Leiter sind, kann ihr unterschiedliches Verhalten nur verstanden werden, a) wenn die H_2O_2 -Spaltung als Elektronenakzeptor-Reaktion, die CO-Verbrennung aber als Donator-Reaktion angesehen werden, wofür anderweitige Beweise vorliegen, b) wenn bei CO die Fe^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen katalytisch wirken, bei H_2O_2 jedoch die in thermischer Fehlordnung vorwiegend auf Tetraederplätzen zu erwartenden Fe^{3+} -Ionen. Ergebnisse an Magnetit bestätigen diese Auffassung. Das Beispiel zeigt, daß die katalytische Wirkung von Halbleitern vorteilhaft unter Betrachtung der elektronischen Fehlordnung entsprechenden Ionenarten interpretiert wird.

In der Diskussion gab auf Bitte der Versammlung Schwab auch einen Überblick über die Arbeiten, in denen ein definierter Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration von Legierungen und ihrer katalytischen Wirkung gefunden wurde. Die Ameisensäure-Dehydrierung hat eine um so geringere Aktivierungsenergie, je mehr unbesetzte Elektronenniveaus in der ersten Brillouin-Zone des Metalls vorliegen, in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß Wasserstoff unter partieller Aufnahme seiner Elektronen in das Fermi-Gas des Metalls aktiviert wird. In ähnlicher Weise, wie die Leitfähigkeitsniveaus, wirken die Lücken der Übergangselemente. Bei der H_2O_2 -Spaltung sowie bei der Stickstoff-Aktivierung ist der Einfluß umgekehrt, so daß diese Vorgänge als Akzeptor-Reaktionen anzusehen sind. Es ist bemerkenswert und hoffnungsvoll, daß hier eine Deutung der Oberflächenvorgänge aus Volumeneigenschaften heraus möglich ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Zweck der Veranstaltung, eine fruchtbare Aussprache in einem engen Kreis von Physikern, Chemikern und Mineralogen über die Verhältnisse an den Oberflächen fester Körper herbeizuführen, voll erreicht worden ist, indem viele Probleme geklärt, viele andere aber erst einmal klar formuliert werden konnten.

G.-M. Schwab [VB 423]