

## Zur Forschung der Metallkorrosion mit Elektronenbeugung.

Von Shigeto YAMAGUCHI.

(Eingegangen 20. November 1942.)

### Inhalt.

I	Elektronenbeugung und Leichtmetalle .....	S. 54
II	Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen, die in der Luft eben ihren metallischen Glanz verloren haben .....	S. 57
III	Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts .....	S. 59
IV	Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung .....	S. 76
V	Beständigkeit der dünnen Haut .....	S. 80

**Vorwort.** Mittels der Elektronenbeugung hat der Verfasser seit einigen Jahren Forschungen über die Metallkorrosion angestellt. Teils veröffentlichte er schon die Forschungsergebnisse, teils bringt er sie erst in dieser Mitteilung. Diese Abhandlung fasst alle erhaltenen Experimentalergebnisse zusammen, so dass man davon eine Übersicht der Arbeiten des Verfassers erhält.

**Elektronenbeugungsapparat.** Der Apparat für die hier ausgeführten Elektronenbeugungsexperimente ist nach dem üblichen Typus von Prof. Seishi Kikuchi\* gebaut (siehe Photo. 1). Er benutzt die erhitzte Filamentkathode. Die Broglie-Wellenlänge (0.05~0.07 Å.) lässt sich bei

---

\* Dr. Shizuo Miyake führte mit diesem Apparat viele Versuche aus und veröffentlichte schon viele wichtige Experimentalergebnisse.

jedem Versuch durch Mitphotographieren der Beugungsringe aus dem Blattgold bestimmen (Kameralänge: 57 cm).

Das Beugungsexperiment wurde noch mit einem anderen Apparat (siehe Photo. 2), der von dem Verfasser entworfen worden war, durchgeführt\*. Er benutzt ebenfalls die erhitzte Kathode. Das Experimentalprinzip ist überhaupt demjenigen des älteren Apparates ähnlich, aber in dem neuen Apparat (Kameralänge: 25 cm) ist die freie Bewegung der Aufnahmeplatte etwas verbessert.

### (I) Elektronenbeugung und Leichtmetalle.

Die verschiedenen Oberflächen der Leichtmetalle (Be, Mg und Al) liessen sich in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Elektronenbeugung messen. G. D. Preston und L. L. Bircumshaw<sup>(1)</sup> haben schon darüber berichtet, dass die Anwendung der Reflexionsmethode der Elektronenbeugung für die Leichtmetalloberfläche ungeeignet wäre. Nach ihren Forschungsergebnissen blieb das auf 500°C in der Luft an der Oberfläche des Aluminiums gebildete  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch die Reflexionsmethode unentdeckt, und nur durch die Transmissionsmethode konnten sie den nach den physikalischen bzw. chemischen Verfahren isolierten Film des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  erkennen. Ihre Versuchsmethode ist bei solchen Fällen nicht recht zufriedenstellend, denn sie ist erstens zu mühsam und zweitens kann sich die originale Substanz schon während desselben Verfahrens verändern.

**Experimente.** Die Schwierigkeit der Messung der Elektronenbeugung für eine Leichtmetalloberfläche besteht zum Teil darin, dass man auf der Oberfläche dieses Metalls nur mit Schwierigkeit die für Beugung geeigneten Stacheln herstellen kann\*\* und das Streuvermögen des Leichtmetalls für das Elektron schwach ist. Andererseits ist empirisch bekannt, dass je leichter das Metall, desto grösser die Permeabilität des Elektrons ist<sup>(2)</sup>. Die folgende Bearbeitung wäre für eine Leichtmetalloberfläche geeigneter: die Oberfläche des Magnesiums z.B. liess sich in der Tat

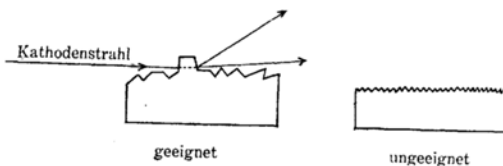


Abb. 1.

\* Dieser Apparat ist auch entworfen, um die Beugung des Gases zu versuchen. An dieser Stelle möchte ich Herrn Tadasu Tokumitsu meinen Dank für seine Ratschläge bei diesem Entwurf aussprechen.

(1) G. D. Preston und L. L. Bircumshaw, *Phil. Mag.*, **22**(1936), 654.

\*\* Bei dem Leichtmetall geht die gewöhnlich verwendete Ätzung zu schnell vor sich, als dass die Stacheln auf der Oberfläche stehenbleiben sollten.

(2) S. Kikuchi, *Inkyoku-Sen* (Ryoshi-Butsurigaku, Kyoritsusha), Showa 13, S. 31.

erst dann messen, nachdem sie mit einem verhältnismässig groben Schmirgelpapier ("Riken Corundum B6") poliert worden war, und nachdem auf der Oberfläche des Be und Al mit einem Glass-Schneider\* viele Stacheln errichtet worden waren (cf. Abb. 1). Dieses Verfahren machte die folgenden Beobachtungen möglich:

(1) Die Beugungsbilder aus den frischen Oberflächen von Be, Mg und Al.

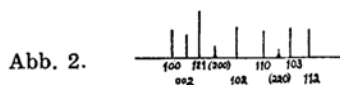
Photo. 3: Be (Kahlbaum)

Photo. 4: Mg ("Standard Sample" von "Department of Commerce, Bureau of Standards", Washington)

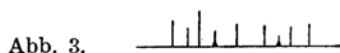
Photo. 5: Al ("Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards", Washington)

Tab. 1, 2 und 3 zeigen unter Bezugnahme auf die Röntgenstrahlenangaben die Gegenwart dieser reinen Metalle.

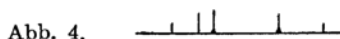
(2) Auf der Oberfläche des Mg, die man der Luft eine kurze Weile (30 Minuten sind wenigstens nötig, um die Versuchsprobe zu bereiten.) ausgesetzt hatte, bildete sich schon die dünne Haut (Dicke: ca.  $10^2$  Å.) des MgO-Kriställchens (siehe Tab. 2). Der bessere Beweis dafür war dadurch durchführbar, dass die Beugungsbilder, die die auf  $100^\circ$ ,  $200^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $400^\circ$  und  $500^\circ\text{C}$  erhitzten Mg-Oberflächen ergaben, miteinander verglichen wurden (siehe Abb. 2, 3, 4, 5, 6, 7 und Photo. 4, 6, 7, 8, 9, 10).



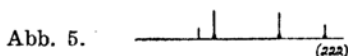
In der Luft, auf Zimmertemperatur.  
(200), (220): MgO.



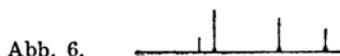
In der Luft, auf  $100^\circ\text{C}$ .



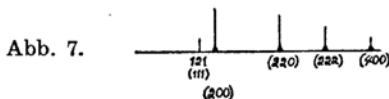
In der Luft, auf  $200^\circ\text{C}$ .



In der Luft, auf  $300^\circ\text{C}$ .



In der Luft, auf  $400^\circ\text{C}$ .



In der Luft, auf  $500^\circ\text{C}$ .  
Mg-Oberfläche ist vollständig  
mit MgO bedeckt.

(3) Be, Mg und Al sind vollkommen in der Luft bei  $500^\circ\text{C}$  mit

\* Wegen der Härte des Be war der Glass-Schneider erforderlich.

Tabelle 1. (Be).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(3)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>
1.97 A.	1.97	100	s	m
1.77	1.79	002	sch	m
1.73	1.73	101	s	s
1.33	1.328	102	s	m
1.13	1.137	110	sch	m
1.02	1.022	103	sch	m

s =stark.

sch=schwach.

m =mässig.

BeO, MgO und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überzogen (siehe Photo. 10, 11, 12, 13 und Tab. 4, 5, 6). Diese Oxyde spielen eine gewisse Rolle als Schutzbedeckung für Mutterboden, indem die Korrosion dort ungemein langsam vor sich geht.

(4) Auf der Oberfläche des Al in der Luft findet sich bei ungefähr 500°C die Umwandlung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (siehe Photo. 13, 14 und Tab. 6, 7).

Tabelle 2. (Mg, MgO).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>	Substanz
2.75 A.	2.77	100	s	m	Mg <sup>(5)</sup>
2.59	2.60	002	s	m	Mg
2.45	2.45	101	s	s	Mg
2.10	2.10	200	s. sch	s	MgO <sup>(6)</sup>
1.90	1.90	102	m	m	Mg
1.60	1.60	110	m	m	Mg
1.94	1.49	220	s. sch	s	MgO
1.47	1.471	103	m	m	Mg
1.37	1.378	112	m	m	Mg
1.34	1.341	201	sch	m	Mg
1.29	1.303	004	s. sch	sch	Mg
1.22	1.225	202	s. sch	sch	Mg

s=stark; sch=schwach; s. sch=sehr schwach; m=mässig.

Tabelle 3. (Al).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(7)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>
2.30 A.	2.33	111	s	s
2.02	2.02	200	m	m
1.43	1.430	220	m	m
1.21	1.219	311	m	m
1.17	1.168	222	sch	sch

Tabelle 3.—(Fortsetzung)

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(7)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>
1.01	1.011	400	sch	sch
0.929	0.928	331	sch	sch
0.905	0.905	420	s. sch	sch
0.826	0.826	422	s. sch	sch

(3) M. C. Neuburger, *Z. Krist.*, **85**(1933), 325.(4) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal., Ed.* **10**(1938), 457.(5) W. Stenzel und J. Weets, *Z. Krist.*, **84**(1932), 20.(6) R. W. G. Wyckoff, "Structure of Crystals," **1**(1931); **2**(1935).(7) A. Schulze, *Metallwirtschaft*, **12**(1933), 667.



Tabelle 4. (BeO).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(9)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.30 A.	2.34	100	s	s
2.20	2.19	002	s	m
2.06	2.06	101	s	s
1.59	1.59	102	m	m
1.35	1.350	110	m	m
1.24	1.239	103	m	m
1.17	1.170	200	sch	sch
1.15	1.150	112	m	m
1.13	1.130	201	sch	sch
1.03	1.032	202	sch	sch
0.914	0.915	203	sch	sch
0.885	0.884	120	sch	sch
0.870	0.870	121	sch	sch
0.822	0.822	122)	m	sch
		105)		
0.780	0.780	300	sch	sch
0.758	0.758	123	sch	sch

Tabelle 5. (MgO).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(9)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.42 A.	2.42	111	s. sch	sch
2.10	2.10	200	s	s
1.49	1.485	220	s	s
1.21	1.213	222	m	m

Tabelle 5.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(9)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.05	1.050	400	sch	sch
0.941	0.940	420	m	m
0.860	0.860	422	sch	sch

Tabelle 6. ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(8)}$	$h^2+k^2+l^2$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(8)}$
2.80 A.	2.79	8	s	m
2.38	2.38	11	s	s
2.00	1.98	16	s	s
1.40	1.40	32	s	s

Tabelle 7. ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
3.47 A.	3.47	m	m
2.54	2.55	m	m
2.37	2.37	m	m
2.08	2.08	s	s
1.74	1.74	m	s
1.58	1.59	s	s
1.54	1.54	sch	sch
1.50	1.50	sch	sch

(II) Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen,  
die in der Luft eben ihren metallischen  
Glanz verloren haben.

Sobald man die frische glänzende Oberfläche von K, Na, Li und Ca der Luft aussetzt, nimmt sie matte Farbe an. Die Oberfläche unter solchem Zustand liess sich hier mit der Elektronenbeugungsmethode gut untersuchen. Diese Methode ist für eine solche Aufgabe sehr geeignet, insofern dass man mit ihr nicht nur die dünne Haut auf dem Metall zu behandeln vermag, sondern auch in der Elektronenkamera, die im Hochvakuum (ca.  $10^{-4}$  mm Hg) erhalten ist, die fernere Korrosion auf der Metalloberfläche geschickt unterdrücken kann. Falls die Korrosion dabei weiter stattfindet und damit das Oberflächenprodukt (Isolator) zu dick werden sollte (mehr als ca.  $10^6$  A.), dann würden die Elektronen in dem Isolator so geladen, dass der Beugungsversuch unter solchen Umständen nicht mehr möglich ist. In der vorliegenden Arbeit konnte der Verfasser die folgenden Erscheinungen beobachten.

(1) Auf der Oberfläche des metallischen Kaliums, die in der Luft matte Farbe angenommen hatte, waren verhältnismässig grosse Kristalle (ca.  $10^5$  A.) des KHCO<sub>3</sub> gebildet (siehe Photo. 15 und Tab. 8).

(8) R. Brill, Z. Krist., **83**(1932), 323.

(2) Die auf der Na-Oberfläche auftretende Erscheinung war von der auf der K-Oberfläche erkannten zu unterscheiden; die Na-Oberfläche war an der Luft nur mit NaOH-Kristallen von minder Grösse bedeckt, wenn sie auch unter denselben Beziehungen wie die K-Oberfläche mit der Luft in Berührung kam (siehe Photo. 16 und Tab. 9).

(3) Die Oberfläche des Lithiums von matter Farbe war mit  $\text{Li}_2\text{O}$  in hohem und mit  $\text{LiOH}$  in untergeordnetem Grade bedeckt (siehe Photo. 17 und Tab. 10). Diese Kriställchen zeigten keine Orientierung auf dem Mutterboden des metallischen Lithiums (siehe Photo. 17).

(4) Auf der Oberfläche des Calciums, die in der Luft glanzlos wurde, befand sich  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dessen Kriställchen regellos voneinander auf dem Grundmetall lagen (siehe Photo. 18 und Tab. 11).

(Die Kristallgrössen der Korrosionsprodukte —  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —sind eingehend im Paragraphen (III) der vorliegenden Abhandlung beschrieben.)

Tabelle 8. ( $\text{KHCO}_3$ ).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(9)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(9)</sup>
3.65 A.	3.63	400	s	m
2.84	2.84 <sub>5</sub>	020	s	s
2.63	2.62	220	s	m
2.40	2.38	401	m	m
2.25	2.25	221	m	m
2.04	2.04	221	m	m
1.82	1.82	800	m	m
1.79	1.79	402	sch	sch

‡ Tabelle 9. ( $\text{NaOH}$ ).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>
5.83 A.	5.8	sch	m
2.85	2.85	m	m
2.34	2.35	s	s
2.02	2.03	m	m
1.92	1.90	m	sch
1.72	1.70	m	m
1.65	1.65	m	m
1.46	1.46	sch	m

Tabelle 10. ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub>	Substanz
4.60 A.	4.61	001	m	m	$\text{Li}_2\text{O}$ <sup>(10)</sup>
4.32	4.33	001	sch	—	$\text{LiOH}$ <sup>(11)</sup>
3.30	3.26	110	s	s	$\text{Li}_2\text{O}$
2.75	2.75	101	sch	—	$\text{LiOH}$
2.66	2.66	111	m	m	$\text{Li}_2\text{O}$
2.50	2.51	110	Spur	—	$\text{LiOH}$
1.64	1.63	220	m	m	$\text{Li}_2\text{O}$
1.39	1.39	311	sch	sch	$\text{Li}_2\text{O}$
1.15	1.15	004	sch	sch	$\text{Li}_2\text{O}$
1.06	1.06	331	Spur	sch	$\text{Li}_2\text{O}$

(9) J. Dhar, *Indian J. Phys.*, **11**(1937), 187.

(10) E. Zintl, A. Harder und B. Dauth, *Z. Elektrochem.*, **40**(1934), 588.

(11) T. Ernst, *Z. phys. Chem.*, **B20**(1933), 65.

Tabelle 11.  $\text{Ca(OH)}_2$ .

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.91 Å.	4.93	001	s. sch	s
3.10	3.11	100	m	m
2.63	2.63	101	s	s
1.92	1.93	102	s	s
1.79	1.79	110	m	s

Tabelle 11.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.69	1.69	111	sch	m
1.55	1.55	200	sch	sch
1.48	1.485	201	sch	m
1.46	1.450	103	sch	m
		112		
1.32	1.315	202	sch	m

## (III) Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts.

Die "Netzmethodode", die hier zur Forschung der Metallkorrosion benutzt werden soll, beruht auf dem Entwurf des Verfassers. Wenn man auf einem Platindrahtnetz\* den Film des Aetzmittels (Wasser, Säure usw.) spannt und dann darauf ein Stückchen bzw. Pulver des Metalls bringt, so findet die chemische Reaktion zwischen dem Aetzmittel und dem Metall statt. Die auf diese Weise dargestellte Haut des Korrosionsprodukts ist von geeigneter Dicke für die Transmissionsmethode der Elektronenbeugung, so dass die Beugung günstig durch dieselbe geschieht, wie man aus den vorliegenden Experimentalergebnisse ersieht. Es ist also möglich, die innere Struktur der Haut des Korrosionsprodukts so gut wie die Kristallgrösse der die Haut aufbauenden Teilchen kennenzulernen. Die "Netzmethode" scheint dem Verfasser zur umfangreichen Anwendung für die Erforschung der verschiedenen Häute zu kommen.

## Experimental-Ergebnisse.

*Korrosion des Kaliums durch Wasser (flüssig) und Luft.* Setzte man ein Stückchen des metallischen Kaliums (Kahlbaum), das mit einem sauberen Messer ausgeschnitten worden war, auf den Film des Wassers, den man vorher auf dem Platindrahtnetz gebildet hatte, so wirkte das Wasser heftig auf das Metall ein. Und das Korrosionsprodukt liess sich auf dem Netze als Film\*\* herstellen. Das Beugungsbild aus diesem Präparat zeigte stets deutlich das Vorhandensein des zweidimensionalen Einkristalls (siehe Photo. 20 und 21). Dass diese Einkristallhaut nichts anderes als die Spalthaut des  $\text{KHCO}_3$ -Einkristalls ist, kann man beweisen, wenn man Bezug auf die Forschungsergebnisse der Röntgenstrahlen über das  $\text{KHCO}_3$ -Kristall nimmt. Das betreffende Beugungsbild ("N-Bild") prägt sich im allgemeinen durch die zwei Konstanten aus, die den zwei Seiten dieses N-Bild gestaltenden Einheitsrechtecks entsprechen. Sie bestimmen nach der Braggschen Reflexionsbedingung die folgenden zwei Netzebenenabstände: In Photo. 20 wurde gemessen:  $d_{\text{beob}} = 15.01 \text{ Å.}$  und

(12) G. Natta, *Gazz. chim. ital.*, **58**(1928), 344.(13) L. Pauling, *Pro. Natl. Sci.*, **15**(1929), 709.(14) L. Pauling, *Z. Krist.*, **74**(1930), 546; "Nature of Chemical Bond," 189 (1940).

\* Das Netz (siehe Photo. 19. Lochgrösse: ca. 0.5 mm) muss vorher zwecks Reinigung, Befreiung von Fettresten usw. gewaschen werden.

\*\* Er war anscheinend trocken.

$d'_{\text{beob}} = 5.69 \text{ \AA}$ . Nach Röntgenstrahlenmessungen<sup>(3)</sup> sind als Gitterkonstanten des  $\text{KHCO}_3$ -Kristalls\*  $a = 15.01 \text{ \AA}$ . und  $b = 5.69 \text{ \AA}$ . angegeben. Dass sich unter diesen Werten die genügende Übereinstimmung befindet, macht sowohl die Bildung von  $\text{KHCO}_3$  als auch die Tatsache klar, dass der Kathodenstrahl annähernd rechtwinklig die ab-Ebene eingefallen ist. Die Ausbreitungskugel (Radius:  $1/\lambda$ ) schneidet das reziproke Gitter, wie das in Abb. 8 mit den Millerschen Indices gezeichnet ist. In Photo. 21 wurden gemessen  $d_{\text{beob}} = 14.5 \text{ \AA}$ . und  $d'_{\text{beob}} = 5.69 \text{ \AA}$ . Nach den Röntgenstrahlenmessungen sind  $a \sin \beta = 14.5 \text{ \AA}$ . ( $\beta^{**}: 104^\circ 30'$ ) und  $b = 5.68 \text{ \AA}$ . angegeben. Also geht der Elektronenstrahl zu der c-Achse parallel. Abb. 9 zeigt die Projektion des reziproken Gitters des zweidimensionalen  $\text{KHCO}_3$ -Einkristalls auf der Aufnahmeplatte.

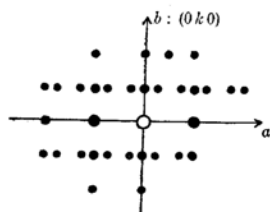


Abb. 8.

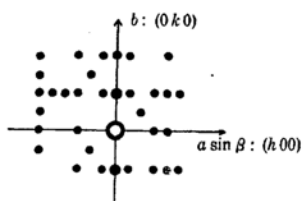


Abb. 9.

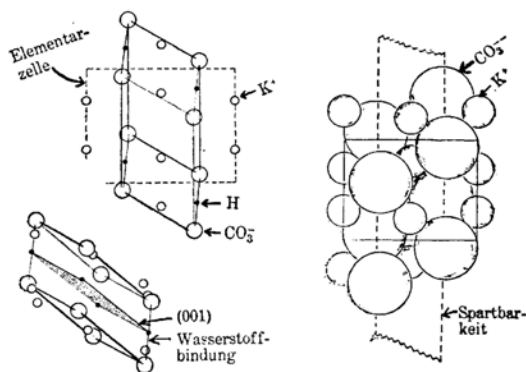


Abb. 10.

Aus diesen Beobachtungen und Betrachtungen kann man schliessen, dass der auf dem Netz durch die chemische Reaktion hervorgebrachte  $\text{KHCO}_3$ -Einkristall stets längs der Ebene (001), d.h. nach der Richtung (001) zweidimensional gespalten ist. Diese Ebene soll durch die Wasserstoffbindung (O-H-O) zueinander verbunden werden, wie Abb. 10 zeigt. Die Spaltung dieser schwachen Bindung hat die Bildung des zweidimensionalen Einkristalls, die man nach den Photo. 20 und 21 erkennt, veranlasst.

Die einigen Beugungsringe, die natürlich aus den  $\text{KHCO}_3$ -Kriställchen hervorgerufen sind, treten in Photo. 20 und 21 wegen der Unvollkommenheit des Einkristalls auf. Da sie mit den Ringen in Photo. 15 aus der matten K-Oberfläche völlig übereinstimmen, dienen Photo. 20 und 21 zum Nachweis der Bildung (cf. Paragraph (II)) des  $\text{KHCO}_3$  auf der K-Oberfläche.

*Korrosion des Natriums\*\*\* durch Wasser (flüssig).* Die Art der Kor-

\* Er hat die monokline Struktur.

\*\* Achsenwinkel.

\*\*\* Konishi-Fabrikat.

rosion war derjenigen des Kaliums ganz ähnlich. Die folgenden Experimentalergebnisse wurden erhalten:

Korrosionsprodukt:  $\text{NaOH}^*$  (siehe Tab. 12)

Kristalle des Korrosionsprodukts zeigen die bemerkbare Orientierung (siehe Photo. 22, 23 und 24).

Tabelle 12. ( $\text{NaOH}$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(1)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.90	5.8	sch	m
2.83	2.85	m	m
2.34	2.35	s	s
2.03	2.03	m	m
1.90	1.90	m	sch

Tabelle 12.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(1)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.72	1.70	m	m
1.65	1.65	m	m
1.44	1.460	m	m
1.35	1.346	sch	sch
1.27	1.266	sch	sch

### Korrosion des Zinks\*\* durch Salzsäure.

1) Die Korrosion durch verdünnte Salzsäure.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt:  $\text{ZnCl}_2$  (siehe Tab. 13).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: (siehe Photo. 25).

Das Korrosionsprodukt brachte niemals Beugungsringe, sondern stets Beugungshöfe hervor. Dem beobachteten Bild sind die folgenden

Tabelle 13. ( $\text{ZnCl}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(13)}$
5.93	5.95	111	m	m
3.22	3.22	100	s	s
1.83	1.80	210	m	m
1.20	1.24	210	sch	m

Tatsachen charakteristisch: 1. Die Kriställchen des  $\text{ZnCl}_2$  sind ungemein klein (30~50 Å.)\*\*\* und liegen in einer Haut regellos voneinander (siehe Photo. 25). 2. Innerhalb dieses einzelnen Kriställchens baut sich beträchtlich die Ebene (111)—die van der Waalssche Bindung\*\*\*\*<sup>(4)</sup> auf (siehe Tab. 13 und Abb. 11).

\* Dies beweist noch besser das Experimentalresultat über Na in "Oberfläche von Alkali- und Erdalkalimetallen usw." (cf. Photo. 16 und Tab. 9).

\*\* Kojima (Shika Chemicals).

\*\*\* Größenbestimmung des Kristallteilchen ist später eingehend beschrieben.

\*\*\*\* In dem  $\text{ZnCl}_2$ -Kristall ist die Ebene (111) durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte miteinander angehäuft. Nicht nur dieser Kristall, sondern auch jeder andere Kristall vom  $\text{CdCl}_2$ -Typus im allgemeinen hat die van der Waalssche Bindungsebene, die mit (111) indiziert werden soll.

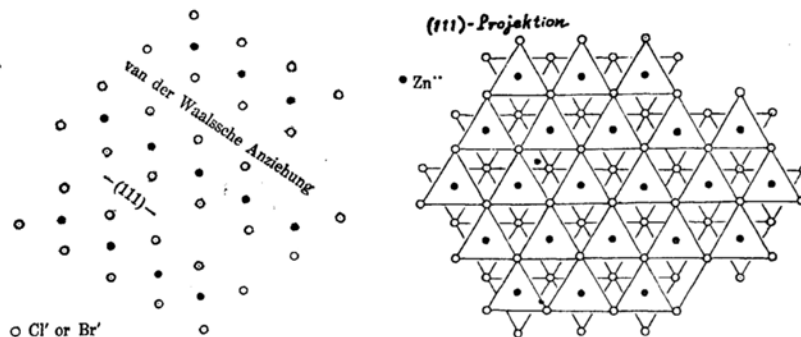


Abb. 11.

## 2) Die Korrosion durch konzentrierte Salzsäure.

Experiment: Netzmethode. Das nach der Korrosion hergestellte Präparat muss in der Kamera baldmöglichst eingeschlossen werden, um das Einwirken des Wasserdampfes in der Luft auf dieses zu vermeiden. Sonst erreicht man nur dasselbe Resultat, das bei der Korrosion mit der verdünnten Säure erreicht worden ist, da das Präparat eigentlich sehr hygroskopisch ist.

Ätzmittel: 12 N-HCl.

Korrosionsprodukt:  $\text{ZnCl}_2$  (Tab. 14 und Photo. 26 und 27).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Auch Photo. 28 und 29 zeigen das Vorhandensein des  $\text{ZnCl}_2$ . Die Millersche Indizierung (siehe Abb. 12) für die reziproken Gitter der zwei  $\text{ZnCl}_2$ -Kristalle, die sich mit Photo. 28 identifizieren, macht die gegenseitige Beziehung zwischen

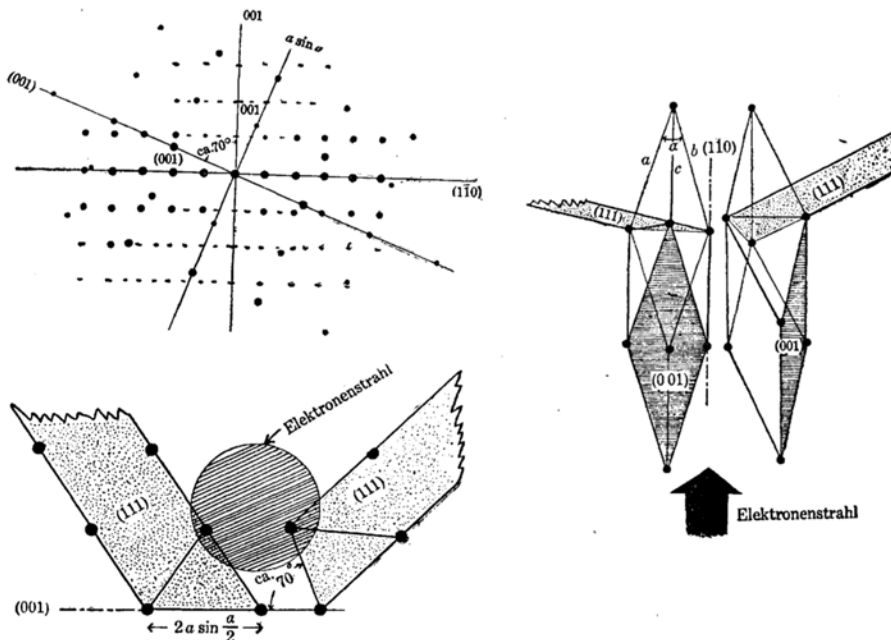


Abb. 12.

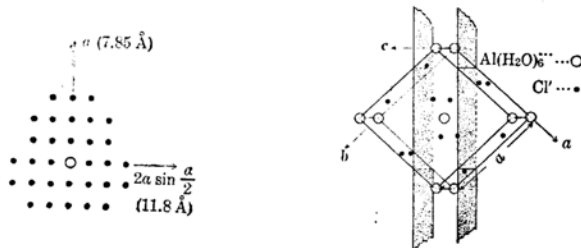


Abb. 13.

den zwei Häuten des  $\text{ZnCl}_2$ -Einkristalls und dem Kathodenstrahl klar, wie sie in Abb. 13 zu ersehen ist\*. Man soll sich hier daran erinnern, dass jeder betreffende Kristall (Photo. 26, 27, 28 und 29) immerhin längs der Ebene (111) gespalten ist.

Tabelle 14. ( $\text{ZnCl}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(15)(6)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(15)(6)(14)}$
4.88	4.82	$(221)_{1/2}$	m	**
3.22	3.22	100	s	s
2.41	2.41	221	m	m
2.00	2.01	322	m	m
1.81	1.83	210	m	m

\*\* Umwegreflex.

Tabelle 14.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}$
1.60	1.63	111	m	m
1.56	1.54	220	s. sch	m
1.24	1.24	210	sch	m
1.07	1.08	221	sch	m

*Korrosion des Zinks durch die wässrige HBr-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 10 N-HBr-Lösung. Sie wurde hergestellt, indem man die vorher berechnete Menge der Schwefelsäure auf die berechnete Menge des  $\text{BaBr}_2$  (Kahlbaumsches Präparat) einwirken liess. Der dabei entstandene Niederschlag des  $\text{BaSO}_4$  wurde abfiltriert.

Korrosionsprodukt:  $\text{ZnBr}_2$  (siehe Tab. 15 und 16).

Tabelle 15. ( $\text{ZnBr}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	hkl <sup>(15)</sup>	$I_{\text{beob}}$
6.25 A.	111	m
3.34	100	s
1.87	210	m
1.28	210	sch

Tabelle 16. ( $\text{ZnBr}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	hkl <sup>(15)</sup>	$I_{\text{beob}}$
5.25	$(221)_{1/2}$	m
3.34	100	s
3.19	110	sch
2.58	221	m
2.10 <sub>5</sub>	322	sch
1.87	210	m
1.69	111	sch
1.60	220	sch
1.28	210	sch

\* Wir erkennen nach Photo. 28, dass zwei Einkristalle auf einer Masche des Platindrahtnetzes gebildet sind; Photo. 28 besteht aus den zwei N-Bildern, die sich durch die beobachteten Netzebenenabstände  $d_{\text{beob}} = 3.22 = d_{001}$ ,  $d'_{\text{beob}} = 3.61 = a \sin \alpha$  und  $\bar{d}_{\text{beob}} = 1.87 = d_{110}$ ,  $\bar{d}'_{\text{beob}} = 3.22 = d_{001}$  kennzeichnen ( $a:6.31 \text{ \AA}$ ,  $\alpha:34^\circ 48'$ ).

(15) S. Yamaguchi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research*, **39**(1942), 291; **39**(1942), 357.

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Das Korrosionsprodukt mit der verdünnten Säure lieferte das Hof-Bild von Photo. 30. Dieses Bild und Photo. 25 ähneln sich weitgehend; innerhalb des Photo. 30 hervorzurufenden kleinen Kriställchens ist die Ebene (111) durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte so viel wie die anderen angehäuft (cf. Tab. 15 und Photo. 30).

Die Beugungsbilder aus den Korrosionsprodukten, die mit der konzentrierten Säure hergestellt wurden, bestanden stets aus den scharfen Ringen (siehe Photo. 31), im Gegensatz zu den diffusen Beugungshöfen aus den sehr kleinen Kriställchen. Die  $\text{ZnBr}_2$ -Kristalle sind dabei grösser als die in Photo. 30, aber sie orientieren sich nicht in der Haut. In diesem Kristall man erkennt keine (111)-Ebene von der van der Waalsschen Bindung (siehe Photo. 31 und Tab. 16).

*Korrosion des Zinks durch die HJ-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N und 10 N-HJ-Lösung. Sie wurde auf dieselbe Weise wie die HBr-Lösung bereitet ( $\text{BaJ}_2$ : Kahlbaumsches Präparat).

Korrosionsprodukt:  $\text{ZnJ}_2$  (siehe Photo. 32, 33, 34 und Tab. 17, 18).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die verdünnte Säure erzeugte die Korrosionsprodukte, deren Aufnahmen in Photo. 32 und 33 gezeigt sind. Sie geben an, dass die Produkte aus sehr kleinen Kriställchen des  $\text{ZnJ}_2$  bestehen (siehe Photo. 32 und Tab. 17). Die Korrosionsprodukte mit der konzentrierten Säure ergaben Photo. 43. Sie beweisen das Vorhandensein der grösseren Kristalle des  $\text{ZnJ}_2$  (siehe Tab. 18). Man kann zwar nicht in den ersteren Bildern die (001)-Beugung, die die Bildung der van der Waalsschen Bindung bedeutet, finden\*, aber in dem letzteren (Photo. 34) ist sicher die (004)-Beugung sehr schwach zu erkennen.

Tabelle 18. ( $\text{ZnJ}_2$ ).

Tabelle 17. ( $\text{ZnJ}_2$ ).					
$d_{\text{beob}}$	$hkl^{(15)}$	$I_{\text{beob}}$	$d_{\text{beob}}$	$hkl^{(15)}$	$I_{\text{beob}}$
			3.68 A.	100	s
			3.21	101	m
			2.13	110	s
3.70 A.	100	s	1.88	103	s
2.10	110	m	1.84	200	sch
1.85	103	m	1.64	004	s. sch
1.25	300	sch	1.60	202	s. sch
			1.39	120	m
			1.36	121	sch
			1.28	122	m
			1.23	300	sch

\* Es ist schwer, die (001)-Beugung in den gegenwärtigen Bildern zu finden, da in dem vorliegenden Apparat die Kameralänge zu kurz ist, um diese Beugung von sehr kleinem Radius vom Mittelpunkt zu unterscheiden.



*Korrosion des Aluminiums\* durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 12 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$  (siehe Tab. 19 und 20).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Je nach der Konzentration des Ätzmittels geben die Korrosionsprodukte bald Photo. 35 (Korrosion mit verdünnter Säure), bald Photo. 36, 37, 38 und 39 (Korrosion mit konzentrierter Säure). Die Analyse des N-Bildes (Photo. 38) wurde auf dieselbe Weise, die bei dem N-Bild aus  $\text{KHCO}_3$ -Einkristall beschrieben worden ist, ausgeführt. Abb. 13 mit den Millerschen Indices ist die Projektion des reziproken Gitters des  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3^{**}$ , die mit Photo. 38 übereinstimmt. Die hier beobachteten Kantenlängen sind  $d=7.85 \text{ \AA}$ . und  $d'=5.91 \text{ \AA}$ , indem nach Röntgenstrahlen die der Elementarzelle  $a=7.85 \text{ \AA}$ . und  $a \sin\left(\frac{97^\circ}{2}\right)=5.88 \text{ \AA}$ . (Achsenwinkel:  $97^\circ$ ) angegeben sind.<sup>(5)</sup>

Tabelle 19. ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.20 A.	5.2	sch	m
3.72	3.69	m	m
3.30	3.29	s	s
2.60	2.57	sch	m
2.05	2.05	m	s

Tabelle 20. ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
5.95	6.0	sch	m
5.20	5.2	sch	m
3.89	3.89	sch	m
3.69	3.69	m	m
3.41	3.41	sch	m
3.29	3.29	s	s
2.95	2.95	sch	m
2.75	2.75	sch	m
2.57	2.57	m	m
2.30	2.30	m	s
2.18	2.18	sch	m
2.05	2.05	m	s

Photo. 39 zeigt ein Beugungsbild von dem sehr langen und dünnen Einkristall, das man als ein Bild aus Fasertextur betrachten darf, obwohl es unvollkommen ist. Dabei handelt es sich nur um die einzige Konstante, die dem Abstand zwischen den in parallelen gestellten Beugungslinien entspricht (cf. Photo. 39 und Abb. 14). Sie lässt sich nach der Braggschen Gleichung berechnen:  $d_{\text{beob}} = 7.85 \text{ \AA}$ . Da  $d_{\text{beob}}$  mit der Kantenlänge der Elementarzelle übereinstimmt, so besitzt die betreffende Substanz von langer und dünner Gestalt die in Abb. 15 skizzierte Textur.

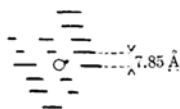


Abb. 14.

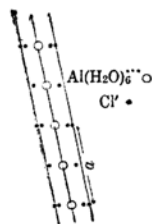


Abb. 15.

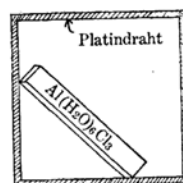


Abb. 16.

\* "Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards," Washington.

\*\* Dieser Kristall besitzt die rhomboedrische Struktur.

(16) K. R. Andress und C. Carpenter, *Z. Krist.*, **87**(1934), 446.

In Photo. 39 zeigen sich sowohl das Beugungsbild als auch die Maschen\* des Platindrahtnetzes. Wir können damit verstehen, wie der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ -Einkristall von der langen und dünnen Form an der Masche haftet; die Faserachse stimmt nicht mit der Richtung der Drähte des Netzes selbst überein, sondern sie steht zur Diagonale der Masche parallel (siehe Abb. 16).

*Korrosion des Nickels\*\* durch Salzsäure.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 1 N- und 12 N-Salzsäure.

Korrosionsprodukt:  $\text{NiCl}_2$ \*\*\* (siehe Photo. 40, 41 und Tab. 21).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Photo. 40: Korrosion mit der verdünnten Säure. Kristalle orientieren sich nicht. Photo. 41: Korrosion mit der konzentrierten Säure. Kristalle orientieren sich nicht. In den beiden Aufnahmen treten die (111)-Beugung, die die Gegenwart der van der Waalsschen Bindung bedeutet, auf, wenn es auch zwischen den Kristallgrößen der beiden Korrosionsprodukte ein deutlicher Unterschied gibt.

Tabelle 21. ( $\text{NiCl}_2$ , kristallinisch).

Tabelle 21. ( $\text{NiCl}_2$ , amorph).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$	$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(13)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
					5.71	5.7	111	m	s
					4.58	—	$(221)_{1/2}$	m	—
					2.96	2.96	100	m	m
5.75 A.	5.7	111	m	m	2.46	2.46	112	m	m
2.95	2.96	100	s	s	2.29	2.27	221	m	sch
1.70	{1.74	$\bar{1}\bar{1}0$	sch	m	1.92	1.91	322	sch	sch
	{1.66	210}			1.74	1.74	$\bar{1}\bar{1}0$	m	m
					1.66	1.66	210	m	m
					1.50	1.495	111	sch	sch

*Korrosion des Nickels durch die wässrige HJ-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 10 N-Lösung. cf. "Korrosion des Zn durch die wässrige HJ-Lösung."

Korrosionsprodukt:  $\text{NiJ}_2$ † (siehe Tab. 22 und Photo. 42).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Orientierung der Kriställchen ist gewiss nicht vorhanden (siehe Photo. 42). Man entdeckt aber nach Photo. 42 die bemerkenswerte Kristallform; die beobachteten Beugungsringe sind überhaupt scharf, aber nur die (222)-Beugung‡ ist insbesondere diffus (siehe Tab. 22 und Photo. 42). Die Form des  $\text{NiJ}_2$ -Kristalls, die man nach Photo. 42 schematisch skizzieren darf, ist etwa platt, da

\* Die Maschen sind dabei elektronenmikroskopisch vergrößert (cf. Photo. 19).

\*\* Merck.

\*\*\* Dieser Kristall ist von  $\text{CdCl}_2$ -Typus.

† Dieser Kristall ist von  $\text{CdCl}_2$ -Typus.

‡ Die (III)-Beugung kann man in Photo. 42 wegen ihres zu kleinen Beugungswinkels nicht erkennen.

die (111)-Ebene von der van der Waalsschen Bindung nur wenig ausgebildet ist (siehe Abb. 17).

Tabelle 22. ( $\text{NiJ}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(17)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(17)}$	Breite der Beugungsringe
3.32	3.32	100	s	s	scharf
3.27	3.27	222	s	s	sehr diffus
2.16	2.16	322	m	m	scharf
1.93	1.94	$\bar{1}\bar{1}0$	s	s	scharf
1.86	1.86	210	m	m	scharf
1.68	1.68	$1\bar{1}\bar{1}$	sch	sch	scharf
1.64	1.64	444	sch	sch	sehr diffus
1.27	1.27	$2\bar{1}0$	sch	sch	scharf
1.05	1.06	$2\bar{2}\bar{1}$	sch	sch	scharf

*Korrosion des Berylliums\* mit Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 12 N-Säuren.

Korrosionsprodukt: Die Struktur der Be-Halogenide ist uns völlig unbekannt. Die Bildung des  $\text{BeF}_2$  allein liess sich mit Hilfe von Röntgenstrahlenangaben nachweisen (siehe Tab. 23).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Jedes Korrosionsprodukt bestand stets aus sehr kleinen Kriställchen, die nach den beobachteten Bildern (Photo. 43, 44, 45, 46, 47, 48) etwa amorph scheinen und in der Haut voneinander regellos liegen. Die beobachteten Netzebenenabstände, die in Tab. 24, 25, 26, 27, 28 angegeben sind, werden zur zukünftigen Untersuchung über die Struktur bzw. zur Materialprüfung der Berylliumhalogenide dienen.

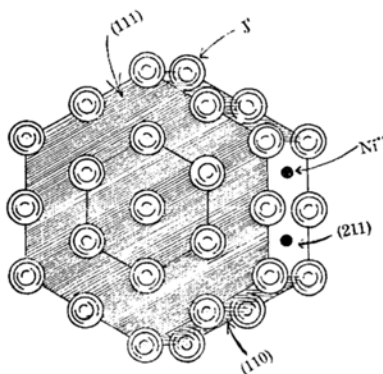


Abb. 17.

Tabelle 23. ( $\text{BeF}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(17)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$
4.70	4.70	101	m
4.67	4.67	110	m
3.80	3.82	111	m
2.70	2.70	121	sch
2.34	2.34	220	s
2.20	2.20	300	sch
1.22	—	—	s

Tabelle 24.

(Be-Korrosionsprodukt durch  $\text{HCl}$ )

$d_{\text{beob}}$	$I_{\text{beob}}$
3.25	s
2.25	m
1.73	m
1.60	sch
1.30	m

(17) J. A. A. Ketelaar, *Z. Krist.*, **88**(1934), 26.

\* Kahlbaum.

Tabelle 25.

(Be-Korrosionsprodukt durch HBr)

d <sub>beob</sub>	I <sub>beob</sub>
3.40	s
2.33	m
1.81	m
1.18	sch

Tabelle 27.

(Be-Korrosionsprodukt durch HNO<sub>3</sub>)

d <sub>beob</sub>	I <sub>beob</sub>
3.71	s (besonders scharf)
3.06	m
2.13	m
1.24	sch

Tabelle 26.

(Be-Korrosionsprodukt durch HJ)

d <sub>beob</sub>	I <sub>beob</sub>
3.46	s
2.60	sch
1.86	s
1.30	sch

Tabelle 28.

(Be-Korrosionsprodukt durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

d <sub>beob</sub>	I <sub>beob</sub>
2.52	s
2.17	sch
1.89	sch
1.49	m
1.33	sch

*Korrosion des Magnesiums\* durch die wässrige HJ-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 10 N-HJ-Lösung.

Korrosionsprodukt: MgJ<sub>2</sub>\*\*. (Tab. 29).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Photo. 49 bedeutet die Existenz des pulverartigen MgJ<sub>2</sub>-Kristalls. Bemerkbar ist hier, dass sich die (001)<sup>n</sup>-Ebenen nicht entwickelt. Die Anhäufung dieser (001)-Ebenen sollen durch die van der Waalsschen Anziehungskräfte erhalten werden.

Tabelle 29. (MgJ<sub>2</sub>).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(18)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>
3.55	3.58	100	s
3.18	3.18	101	m
2.07	2.07	110	s
1.91	1.93	103	s
1.80	1.79	200	sch
1.72	1.72	004	s. sch
1.59	1.59	202	s. sch

Tabelle 30. (NaCl).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> <sup>(1)</sup>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub> <sup>(4)</sup>
3.25	3.25	111	m	s. sch
2.81	2.81	200	s	s
1.99	1.99	220	s	s
1.70	1.70	311	m	s. sch
1.63	1.63	222	m	m
1.41	1.410	400	sch	sch
1.29	1.293	331	sch	sch
1.26	1.260	420	sch	m
1.15	1.150	422	s. sch	m
1.08	1.080	511	sch	sch
		333		

\* "Standard Sample" vom "Department of Commerce, Bureau of Standards," Washington.

\*\* Dsr Kristall vom CdJ<sub>2</sub>-Typus<sup>(6)</sup>.

(18) H. Blum, *Z. phys. Chem.*, **22B**(1933), 298.

### Korrosion des Natriums\* durch Salzsäure.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: 12 N-Salzsäure. Um die Reaktion in der sauren Lösung durchzuführen, wurde die Säure etwas mehr als das Äquivalent benutzt.

Korrosionsprodukt: NaCl vom ziemlich grossen Kristalle (siehe Photo. 50 und Tab. 30 und 37).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die beobachteten Netzebenenabstände, die in Tab. 30 angegeben sind, entsprechen den allen Beugungsringen, die der Kristall des Steinsalzes von ausgebildeter Form (Idiomorph) ergeben soll, z.B. der nach Photo. 50 beobachtete NaCl-Kristall ist ein Vorbild des Steinsalzes (cf. Abb. 19). Ihm mangelt es an der Netzebene keineswegs so wie den  $\text{ZnCl}_2$ -,  $\text{ZnBr}_2$ -,  $\text{NiJ}_2$ -Kristallen, wenn sich der erstere auch schön orientiert (siehe Photo. 50 und Abb. 19).

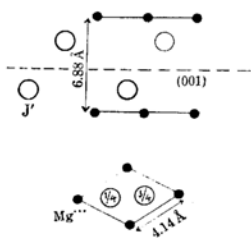


Abb. 18.



Abb. 19.

### Korrosion des Calciums\*\* durch Salzsäure.

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: Salzsäure (12 N).

Korrosionsprodukt:  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \*\*\*.

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: N-Bild (siehe Photo. 51). Das Entstehen dieses Bildes besteht aufs engste darauf, dass es innerhalb des  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls schwache Bindungen gibt†. Dieser Kristall besteht aus den Molekülen (Molekülgitter). Der zweidimensionale Einkristall des  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , wie ihn Photo. 51 angibt, ist aus Abb. 20 zu ersehen. In ihm sind die a- und b-Achse allein vorhanden (Kantenlängen: 7.20 Å. resp. 5.88 Å.), während die c-Achse nicht zum Vorschein kommt.

\* Konishi.

\*\* Merck.

\*\*\* Diese Zusammensetzung wurde durch die übliche chemische Analyse nachgewiesen. Die Versuchsprobe wurde mit 12N-HCl und Ca hergestellt und dann auf einer Schale in der Elektronenkamera getrocknet. Die Bestimmung des Ca-Gehalts (Calciumoxalatkalzinationsmethode) führt sofort zu der des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts in der Probe.

† Calcium hat eine Elektronenstruktur, die mit Kupfer isomorph ist, und infolgedessen besitzt  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristall die  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Struktur, wo die  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch die schwachen Bindungskraften (Wasserstoffbindung bzw. van der Waalsche Bindung) miteinander geknüpft sind<sup>(19)</sup>. Die hier beobachteten Kantenlängen ( $a=7.20$  Å.,  $b=5.88$  Å.) der Elementarzelle sind zufriedenstellend anerkennbar, selbst wenn man auch die Radien jedes zusammensetzenden Atoms bzw. Ions berücksichtigt.

*Korrosion des Ca durch die wässrige HBr-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: ca. 7 N-Lösung. Das Zubereiten derselben ist schon in "Korrosion des Zn" beschrieben worden.

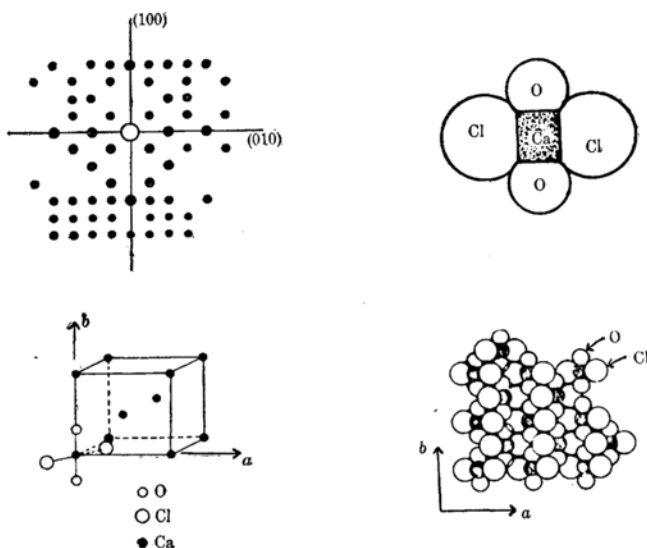


Abb. 20.

Korrosionsprodukt:  $\text{CaBr}_2^*$ .

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: N-Bild (siehe Photo. 53, 54, 55). Nach diesem Bild kann man die Spaltfläche des  $\text{CaBr}_2$ -Einkristalls\*\* mit (111) indizieren (siehe Abb. 21). Auch hier mangelt es ihm an der van der Waalsschen Bindung.

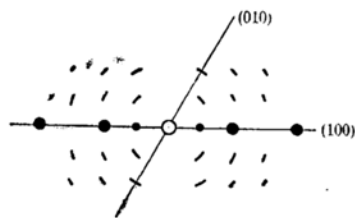


Abb. 21.

*Korrosion des Ca durch die wässrige HJ-Lösung.*

Experiment: Netzmethode.

Ätzmittel: ca. 7 N-Lösung.

Korrosionsprodukt:  $\text{CaJ}_2$  (siehe Tab. 31).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts: Die beobachteten Aufnahmen (siehe Photo. 56) waren stets von denen aus  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und

\* Diese Zusammensetzung wurde auf dieselbe Weise wie für  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bestimmt.

\*\* Das Calciumion gehört zu den zweiwertigen Kationen. Wir dürfen also für  $\text{CaBr}_2$ -Kristall den  $\text{CdCl}_2$ -Typus annehmen; in der Tat ist das beobachtete N-Bild (Photo. 53) ähnlich der Projektion des reziproken Gitters des Kristalls von  $\text{CdCl}_2$ -Typus, wie man nach Abb. 21 mit der Indizierung versteht.

(19) L. Pauling, "Nature of Chemical Bond," 104 (1940); D. Harker, Z. Krist., 93(1936), 136.

$\text{CaBr}_2$  verschieden, da Photo. 56 die Bildung von kleineren Kristalle als  $\text{CaBr}_2$ -,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle beweist.

Tabelle 31. ( $\text{CaJ}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(18)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$
6.96	6.96	001	s. sch
3.83	3.85	100	s
3.39	3.39	101	s
2.59	2.59	102	sch
2.24	2.24	110	s
2.13	2.13	111	sch

Tabelle 31.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(18)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$
1.99	1.99	103	sch
1.94	1.94	200	sch
1.88	1.88	112	sch
1.87	1.87	201	sch
1.70	1.70	202	sch

*Korrosion des Mg durch Wasser, Alkali und Cl'-haltiges Wasser.* Magnesium ist bekanntermassen beständig gegen reines Wasser bzw. alkalische Lösung. Auf der sich gegen die beiden Mitteln beständig verhaltende Oberfläche bildeten sich, wie nach der Reflexionsmethode zu ersehen, die  $\text{MgO}$ - und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristalle (siehe Photo. 57, 58 und Tab. 32). Ihre Grössen waren aber nach den beiden Entstehungsweisen zu unterscheiden; das durch Wasser gebildete Oberflächenprodukt bestand aus kleineren Kristallen als dasselbe durch Alkali.

Tabelle 32. ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}$	Substanz
4.75	4.75	001	s. sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2^{(20)}$
2.70	2.69	100	s	—	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
2.34	2.35	101	m	s	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
2.10	2.10	111	m	s	$\text{MgO}$
1.79	1.79	102	m	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.56	1.57	110	m	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.49	1.485	220	m	s	$\text{MgO}$
1.48	1.490	111	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.36	1.370	103	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
1.30	1.306	112	sch	m	$\text{Mg}(\text{OH})_2$

Das Cl'-haltige Wasser greift heftig das Mg an, wobei man die ungeheuerere Entwicklung des Wasserstoffs beobachtet\*. In der vorliegenden Arbeit stellte man einen Versuch mit obigen Verfahren behandelte Oberfläche an, um die Bildung des  $\text{MgO}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auf ihr zu finden (siehe Photo. 59 und Tab. 33)\*\*. Dieses Oberflächenphänomen ist zwar ganz gleich dem auf den mit Wasser und Alkali behandelten Oberflächen. Aber man muss die Verschiedenheit der Kristallgrösse des Korrosionsprodukts in Betracht ziehen, dass diese als jene mit reinem Wasser hergestellte bedeutend grösser ist.

\* Cl' spielt hier eine Rolle als Katalyst<sup>(20)</sup>.

(20) I. Iitaka, *Proc. Imp. Jap. Acad.*, **6**(1930), 363; *Tetu to Hagane*, **16**(1930), 437, 655, 1057, 1184.

\*\* NaCl war zu gering, als dass der Beugungsring aus diesem Salz in Photo. 59 auftrat.

Tabelle 33. (MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub>	hkl	I <sub>beob</sub>	I <sub>Rönt</sub>	Substanz
2.69	2.69	100	s	—	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>(12)</sup>
2.35	2.35	101	sch	s	Mg(OH) <sub>2</sub>
2.10	2.10	111	m	s	MgO
1.79	1.79	102	m	m	Mg(OH) <sub>2</sub>
1.57	1.57	110	m	m	Mg(OH) <sub>2</sub>
1.49	1.49	220	m	s	MgO

*Korrosion des Ca durch Wasser und Cl'-haltiges Wasser.*

Experiment: Transmissionsmethode.

Ätzmittel: Reines Wasser und Cl'-haltiges Wasser. (NaCl: 2~3%).

Korrosionsprodukt: Ca(OH)<sub>2</sub>. Das ist von dem Ätzmittel unabhängig (siehe Tab. 34, 35 und Photo. 60, 61 und 62).

Kristallzustand des Korrosionsprodukts:

Wasser: Photo. 60, 61. Ca(OH)<sub>2</sub>-Kriställchen liegen voneinander regellos in der Haut. Die Kriställchen, die in Photo. 60 auftreten, sind ungemein klein. In Photo. 61 befindet sich die (001)-Beugung, die sich als van der Waalssche Bindung\* kennzeichnet, jedoch tritt in dieser Aufnahme nur schwach zum Vorschein\*\* (cf. Tab. 35). Das war auch der Fall bei der Bildung des NiJ<sub>2</sub>.

Cl'-haltiges Wasser: Photo. 62. Ca(OH)<sub>2</sub>-Kriställchen liegen gesetzmässig orientiert. Gesetzmässigkeit der Orientierung lässt sich nach folgendem mathematischem Verfahren\*\*\* erkennen: Wäre das "Bogen-Bild" (siehe Abb. 22 und Photo. 62) aus den regelmässig liegenden Kriställchen erhalten, so müsste jeder Bogen die Gleichung

$$\cos \psi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2}}$$

erfüllen, wo der betreffende Kristall von hexagonaler Struktur\*\*\*\* sein soll (siehe Abb. 22). Also kann man die Bogenlagen vorherwissen und sie ( $\psi_{\text{ber}}$ ) mit den beobachteten ( $\psi_{\text{beo}}$ ) vergleichen. Nach Tab. 36 ersieht man die Gesetzmässigkeit der Orientierung der Ca(OH)<sub>2</sub>-Kriställchen.

\* Diese Anziehungskräfte folgen daraus, dass OH', das den permanenten Dipol besitzt, in Wechselwirkung miteinander steht.

\*\* Die (001)-Beugung ist eigentlich stark, wenn der Ca(OH)<sub>2</sub>-Kristall ausgebildet ist (siehe Tab. 35).

\*\*\* Auch das Bogen-Bild aus den NaCl-Kristallen, die in "Korrosion des Na" hergestellt wurden, kann man bequem auf dieselbe Weise behandeln.

\*\*\*\* a und c sind die Gitterkonstanten des Ca(OH)<sub>2</sub>-Kristalls.



Tabelle 34. ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
2.9	3.11	100	s	m
	2.63	101	s	s
1.85	1.93	102	m	s
	1.79	110	m	m

Tabelle 35.—(Fortsetzung)

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
1.69	1.69	111	m	s
1.55	1.55	200	sch	sch
1.48	1.485	201	sch	m
1.46	1.450	103	sch	m
		112		

Tabelle 35. ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(12)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.90	4.93	001	s. sch	s
3.10	3.11	100	s	m
2.63	2.63	101	s	s
1.92	1.93	102	m	s
1.79	1.79	110	s	s

Tabelle 36.

hkl	$\psi$ (berechnet)	$\psi$ (beobachtet)
100	Grundlage	—
101	32°	auftreten
102	51°	auftreten
110	29°	auftreten
111	36°	auftreten

Die Entwicklung des Wasserstoffs bei der Korrosion des Ca mit der Kochsalzlösung ist anscheinend heftiger als bei der Korrosion mit reinem Wasser; dies ist demselben Vorgang, der mit Mg beobachtet worden ist, ganz ähnlich.

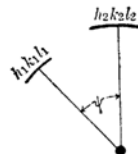


Abb. 22.

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

*Hautstruktur des Korrosionsproduktes.* Die in diesem Paragraphen erhaltenen Experimentalergebnisse sind in Tab. 37 zusammengefasst. Auf dieser Tabelle lässt sich die Kristallzustände der Häute der Korrosionsprodukte, etwa Hautstrukturen verstehen. Diese Tabelle zeigt uns deutlich die Tatsache, dass die Elektronenbeugungsmethode imstande ist, selbst solche als Häute hergestellten Korrosionsprodukte, wenngleich sie auch chemisch miteinander identisch sind, submikroskopisch betreffs Kristallform bzw. Kristallstruktur zu unterscheiden; z.B. bei den Korrosionen des K, Na, Zn, Ca, Ni, Mg, Al. Die Häute der Korrosionsprodukte, die bald aus den idiomorphen Kriställchen (z.B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnX}_2$  bei der Korrosion mit verdünnten Säuren), bald aus den allotriomorphen Kristallen bestehen (z.B.  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{ZnX}_2$  bei der Korrosion mit konz. Säuren), sind in die zwei folgenden Typen einzuteilen;

Tabelle 37.

Metall	Ätzmittel	Experimental-methode	Korrosionsprodukt	Photo.	Kristallgrösse (A.)	Kristallzustand
K	Luft	Reflexionsmethode	$\text{KHCO}_3$	15	$5 \cdot 10^5$	Die bedeutende Grösse
K	$\text{H}_2\text{O}$ , Luft	Transmission	$\text{KHCO}_3$	20, 21	$\infty$ (Einkristall Typus B)	
Na	Luft	Reflexion	$\text{NaOH}$	16	$10^4$	—
Na	$\text{H}_2\text{O}$ , Luft	Transmission	$\text{NaOH}$	22, 23, 24	$10^5$	Die bedeutende Grösse

Tabelle 37.—(Fortsetzung)

Metall	Ätzmittel	Experimental- methode	Korrosios- produkt	Photo.	Kristall- grösse (A.)	Kristall- zustand
Na	12N-HCl	Transmission	NaCl	50	10 <sup>1</sup>	Typus A. ge- setzmässig orientiert
Li	Luft	Reflexion	Li <sub>2</sub> O, LiOH	17	5.10 <sup>3</sup>	ohne Orient- ierung
Ca	Luft	Reflexion	Ca(OH) <sub>2</sub>	18	10 <sup>3</sup>	Typus AB
Ca	H <sub>2</sub> O	Transmission	Ca(OH) <sub>2</sub>	60	10 <sup>3</sup>	Typus AB
Ca	H <sub>2</sub> O, über- flüssig	Transmission	Ca(OH) <sub>2</sub>	61	10 <sup>2</sup>	—
Ca	H <sub>2</sub> O, Cl'	Transmission	Ca(OH) <sub>2</sub>	62	5.10 <sup>3</sup>	Typus AB Orientiert
Ca	12N-HCl	Transmission	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	51	∞	Typus B
Ca	10N-HBr	Transmission	CaBr <sub>2</sub>	53, 54, 55	∞	Typus B
Ca	10N-HJ	Transmission	CaJ <sub>2</sub>	56	10 <sup>4</sup>	—
Mg	Luft	Reflexion	MgO	10	5.10 <sup>2</sup>	Typus A
Mg	H <sub>2</sub> O	Reflexion	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>	57	5.10 <sup>3</sup>	—
Mg	H <sub>2</sub> O, Cl'	Reflexion	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>	59	10 <sup>4</sup>	—
Mg	OH'	Reflexion	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>	58	10 <sup>6</sup>	—
Mg	10N-HJ	Transmission	MgJ <sub>2</sub>	49	10 <sup>5</sup>	Typus B
Al	Luft	Reflexion	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	10 <sup>4</sup>	—
Al	1N-HCl	Transmission	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	35	10 <sup>2</sup>	—
Al	12N-HCl	Transmission	Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub>	36, 37, 38, 39	∞	Typus B
Zn	1N-HCl	Transmission	ZnCl <sub>2</sub>	25	5.10	Typus A
Zn	12N-HCl	Transmission	ZnCl <sub>2</sub>	26, 27, 28, 29	10 <sup>6</sup>	Typus B
Zn	1N-HBr	Transmission	ZnBr <sub>2</sub>	30	5.10	Typus A
Zn	10N-HBr	Transmission	ZnBr <sub>2</sub>	31	5.10 <sup>3</sup>	Typus B
Zn	1N-HJ	Transmission	ZnJ <sub>2</sub>	32	10 <sup>2</sup>	—
Zn	10N-HJ	Transmission	ZnJ <sub>2</sub>	33, 34	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	—
Be	Luft	Reflexion	BeO	12	10 <sup>5</sup>	—
Be	Säuren	Transmission	?	43-48	5.10	—
Ni	1N-HCl	Transmission	NiCl <sub>2</sub>	40	5.10	Typus A
Ni	12N-HCl	Transmission	NiCl <sub>2</sub>	41	5.10 <sup>2</sup>	Typus A
Ni	10N-HJ	Transmission	NiJ <sub>2</sub>	42	10 <sup>3</sup>	Typus AB

Typus A: NaCl (Photo. 50), ZnCl<sub>2</sub> (Photo. 25), ZnBr<sub>2</sub> (Photo. 30), NiCl<sub>2</sub> (Photo. 40), NiCl<sub>2</sub> (Photo. 41). Diese zeigten sich als Häute mit der van der Waalsschen Bindung bzw. Wasserstoffbindung. Jeder Kristall tritt idiomorph auf.

Typus B: KHCO<sub>3</sub> (Photo. 20, 21), ZnCl<sub>2</sub> (Photo. 26, 27, 28, 29), ZnBr<sub>2</sub> (Photo. 31), Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> (Photo. 37, 38, 39), MgJ<sub>2</sub> (Photo. 49). Diese Kristalle zeigen sich allotriomorph, und zwar ist die Haut häufig der zweidimensionalen Einkristall selbst (N-Bild).

Typus AB: NiJ<sub>2</sub> (Photo. 42), Ca(OH)<sub>2</sub> (Photo. 18, 61), ZnJ<sub>2</sub> (Photo. 34). Die Netzebene von der van der Waalsschen Bindung bleibt in ihm noch ein wenig bestehen.

Wenn die Kriställchen bei dem Typus A auch in der dünnen Haut zu liegen gezwungen werden, so sind sie doch durch dieses Verfahren nicht beeinflusst, sondern bleiben sich eigen; d.i. idiomorph. Im Gegensatz zu diesem Falle findet im Typus B Kristallumformung bei der Hautbildung statt. Dies ist das Spalten längs den durch die schwachen Bindungskräfte verbundenen Ebenen. Dieses Phänomen findet man nicht bloss bei der Bildung der freien Oberfläche, die auf dem Platindrahlnetz gespannt wird, sondern auch bei der Darstellung der Haut auf Mutterboden, wie man in Photo. 18 entdeckt.

*Kristallgrösse des Korrosionsprodukts.* Wir ersehen anschaulich aus den verschiedenen beobachteten Beugungsbildern die Verschiedenheit der Kristallgrösse des Korrosionsprodukts. Die Kristallgrösse lässt sich aus den beobachteten Beugungsringen bzw. Höfen nach der Laueschen Gleichung<sup>(21)</sup> berechnen:

$$B = \frac{0.9 \lambda}{t \cos \theta}$$

Wobei  $B$ : die im Bogenmass gemessene Halbwertsbreite;  $\lambda$ : Broglie-Wellenlänge;  $t$ : Kristallgrösse;  $\theta$ : Beugungswinkel; vorausgesetzt, dass die Kristallstruktur zum kubischen System gehört. Man darf wohl an die Absolutwerte der Grössenangabe mit Elektronenbeugung keine zu grossen Genauigkeitsansprüche stellen, aber bei Relativbestimmung an verschiedener Grösse des Kriställchens liefert dieses Verfahren sicher eine gute Klassifizierung der Grösse. Die Angaben der verschiedenen Kristallgrössen in Tab. 37 führen uns zu folgenden Kenntnissen:

1) Der Kristall, der Typus A verwirklicht, ist im allgemeinen klein. Aber  $\text{NaCl}^*$ , das keine schwache Bindung in seiner inneren Struktur besitzt, zeigt sich als Typus A auch mit bedeutender Kristallgrösse.

2) Bedeutende Kristallgrössen und Orientierung der Teilchen scheinen bei der heftigen Korrosion aufzutreten: z.B.  $\text{KHCO}_3$ , das in der Luft und mit Wasser erhalten wird (cf. Photo. 15, 20);  $\text{NaOH}$ , das in der Luft und mit Wasser erhalten wird (cf. Photo. 16, 22);  $\text{ZnX}_2$ , das mit der verd. Säure und mit der konz. Säure hergestellt wird (cf. Photo. 25, 26, 27 usw.);  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ , das mit der Säure von verschiedenen Konzentrationen hergestellt wird (Photo. 35, 36, 37, 38); Die Korrosion des Mg und Ca, die mit der Luft, nur mit Wasser und mit Katalyst durchgeführt werden (Photo. 57, 58, 59, 60 usw.).

Wenn sich das Korrosionsprodukt, in dessen Kristallstruktur die schwache Bindung (z.B. van der Waalssche Bindung, Wasserstoffbindung) vorliegt, als dünne Haut zeigt, so spaltet sich mit Notwendigkeit der Kristall des Korrosionsprodukts, dessen Grösse bedeutender ist, längs der Ebene von schwacher Bindung, während das Kriställchen des Korrosionsprodukts, dessen Grösse genügend klein ist (kleiner als  $10^3 \text{ \AA}$ .), ohne

(21) M. v. Laue, *Z. Krist.*, **64**(1926), 115; R. Brill, *Z. Krist.*, **72**(1929), 398; **74**(1930), 147; **75**(1930), 217.

\* Es hat den Prototyp des Ionengitters.

Spaltung bleibt. Die Kristallgrösse, die die Spaltung des Kristalls veranlasst, beträgt  $10^3 \text{ \AA}$ ., wie man bei  $\text{NiJ}_2$ - und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristall ansehen hat (siehe Tab. 37).

#### (IV) Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung.

(1) **Ferrosilizium (Duriron).** Bekannt ist es allerdings, dass Ferrosilizium (Si: 14.5%, Fe: 85.5%) oder Duriron eine von den gegen Schwefelsäure festen Legierungen ist, doch durchaus unbekannt ist der Zustand dieser säurefesten Oberfläche. Die Haut dieser Oberflächenzustand ist immer zu dünn, als dass sie durch die üblichen chemischen Methoden untersucht werden könnte. Mit Elektronenbeugung möchte die vorliegende Arbeit das Wesen der Schutzbedeckung erfassen, die sich an der Oberfläche des säurefesten Ferrosiliziums bildet.

*Experimentalverfahren.* Zum Versuch wurde ein Stück von Duriron (Si: 14.5%, Fe: 85.5%) verwendet, dessen Makrostruktur nach dem üblichen Mikroskop aus Mischkristallen des Fe und Si besteht. Die Proben wurden in Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen (10~30 N) eingetaucht, und jede brachte dasselbe Versuchsergebnis.

Beim Eintauchen der Probe in Schwefelsäure beobachtete man auf derselben eine schwache Entwicklung von Gasblasen, die jedoch nur vorübergehend war. Die Oberfläche der Probe, die sich einmal diesem Verfahren unterzog, war von grauer Farbe und besass eine praktisch genügend säurefeste Eigenschaft. Für diese Oberfläche wurde der Elektronenbeugungsversuch angestellt, aber es war schwer, deutliches Beugungsbild zu bekommen. Die häufig wiederholten Experimente waren aber imstande, die für das Oberflächenprodukt charakteristischen vier Netzebenenabstände zu bestimmen. Der Kristall, der diese vier Beugungsringe zu ergeben vermöchte, ist am wahrscheinlichsten  $\alpha$ -Christobalit, indem man die für  $\alpha$ -Christobalit charakteristischen Netzebenenabstände,

Tabelle 38. ( $\text{SiO}_2$ :  $\alpha$ -Christobalit).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(4)}$	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(4)}$
4.00	4.04	s	s
—	3.13	—	m
2.84	2.85	sch	m
2.50	2.48	sch	m
—	2.11	—	sch
—	2.02	—	sch
1.90	1.93	sch*	m
	1.87		m

\* Diffus.

die durch Röntgenstrahlenuntersuchung vorher bestimmt wurden, mit den beobachteten vier Netzebenenabständen vergleicht und dazwischen eine zufriedenstellende Übereinstimmung findet (siehe Tab. 38). Dass sich unter den gegenwärtigen Bedingungen  $\alpha$ -Christobalit bildet, ist chemisch und physikalisch auch anzuerkennen. (Dieses ist unter  $\text{SiO}_2$  als Niedertemperaturmodifikation bekannt.) Wird Duriron in Schwefelsäure säurefest, so bildet sich  $\alpha$ -Christobalit auf der Oberfläche als Schutzbedeckung.

*„Selektive Oxydbildung“* Die Erscheinung, dass an der Oberfläche von Duriron nur  $\text{SiO}_2$  in Schwefelsäure gebildet wird, möchte der Verfasser „selektive Oxydbildung“ nennen. Diese Oxydbildung scheint aus den folgenden Prozessen zu erfolgen: 1. Fe, der gegen Säure unfeste

Bestandteil, tritt von der Oberfläche in die Lösung;  $\text{Fe}^{++}$  kann man in der Tat in der Lösung mit Ferrizyankalium nachweisen. 2. Si, der säurefeste Bestandteil, bleibt im Gegensatz zu Fe an der Oberfläche stehen, und dieses Si verbindet sich teils zu dem  $\text{SiO}_2$ , teils kristallisiert es sich um. Das Modell des säurefesten Durirons lässt sich damit wie Abb. 23 skizzieren.

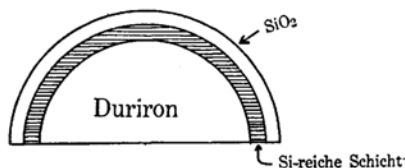


Abb. 23.

(2) **Legierung Fe-W (Ferrowolfram).** Dass die gegen Salzsäure feste Oberfläche der Legierung Fe-W mit den kleinen Kristallen des  $\text{WO}_2$  (Wolframdioxyd) kompakt bedeckt ist, wurde in der vorliegenden Arbeit entdeckt. Diese Legierung ist wohl nicht genügend säurefest, aber sie ist eine von den salzsäurefesten Legierungen. Ein augenscheinliches Beispiel der "selektiven Oxydbildung" wurde hier wieder erhalten, die man erst mit Duriron erkannte. Es war in dieser Untersuchung auch möglich, die Mikrostruktur der Grenze zwischen dem Grundmetall und dem sich auf demselben bildenden Oxyd ( $\text{WO}_2$ ) aufzuklären.

**Experimentalverfahren.** Zum Versuch wurde ein Stückchen der bearbeiteten Legierung Fe-W (W: 3~10%)\*-sozusagen Ferrowolfram verwendet. Wenn die Legierung in Salzsäure (ca. 10%) bei Zimmertemperatur eingetaucht wurde, entwickelten sich schwach und nur sehr vorübergehend Gasblasen (Wasserstoff). Seine Oberfläche wurde nach diesem Verfahren sowohl etwas grau als auch säurefest, so dass man vermuten konnte, dass nicht das Metall an sich, sondern sich etwas Beständiges darauf aufs neue gebildet hat. Solche Oberfläche untersuchte man mit der Elektronenbeugung, und konnte die in Tab. 38 angegebenen Netz-

Tabelle 39. ( $\text{WO}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(6)}$	$hkl^{(6)}$	$l_{\text{beob}}$
3.44	3.44	110	sch
2.78	2.77	001	m
2.41	2.41	101	m
2.16	2.16	111	sch
1.72 <sub>n</sub>	1.72	220	s
1.72	1.70	121	s
1.62	1.62	300	s. sch
1.28	—	—	s. sch*

\* diffus.

ebenenabstände, die das Oberflächenprodukt identifizieren, beobachten. Dass es nichts anderes als  $\text{WO}_2$  (Wolframdioxyd) ist, wurde unter Bezugnahme auf die nach Röntgenstrahlenforschung bestimmten Netzebenenabstände des  $\text{WO}_2$ -Kristalls nachgewiesen (siehe Tab. 39). Die Bildung von  $\text{WO}_3$ , Fe, W,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist hier natürlich wahrscheinlich, aber der Vergleich der beobachteten Netzebenenabstände mit denen von diesen Kristallen wurde umsonst durchgeführt.

**"Selektive Oxydbildung".** Chemisch bekannt ist bereits, dass das metallische Wolfram bei Zimmertemperatur in HCl jeder Konzentration unlöslich und auch bei 100°C nur sehr wenig angegriffen ist. Eisen ist dagegen in HCl verhältnismässig löslich. Wie schon auf Duriron aus-

\* Solches Schwanken des W-Gehalts gibt dem Versuchsergebnis keinen Unterschied.

geführt worden ist, löst sich der leicht angegriffene Bestandteil der Legierung im Ätzmittel vom Grundmetall, während der säurefeste an derselben Stelle fest bleibt. Nach dem vorliegenden Experiment entspricht Wolfram dem letzteren Bestandteil, und es bleibt als  $\text{WO}_2$  auf dem Mutterboden stehen, wenn es auch Korrosion durch Ätzmittel erlitten hat. Dies ist ein Beispiel der selektiven Oxydbildung.

$\text{WO}_3$  bildet sich natürlich beständig, aber  $\text{WO}_2$  ist ebensowohl stabil. Trotzdem tritt  $\text{WO}_2$  dabei beständig auf, wo das Oxyd im Berühren mit dem Mutterboden hergestellt wird.

Nach Tab. 39 versteht man, dass an dem betreffenden Kristalle\* des  $\text{WO}_2$  die c-Achse vorhanden ist, da die Netzebene (001) nicht so beträchtlich, aber sicher ein wenig aufgebaut ist. Dass das  $\text{WO}_2$ -Kristall in der Form von Prismen mit der Grundfläche (001) auf dem Mutterboden auftritt, ist also wahrscheinlich. Der Abstand zwischen zwei  $\text{W}^{+++}$  längs der c-Achse, d.i. Gitterkonstante des  $\text{WO}_2$ -Kristalls, ist 2.77 Å. Die Gitterkonstante des Fe mit körperzentriertem Gitter ist 2.86 Å. Die Adhäsion des Oxyds mit dem Grundmetall wird unter bei Ferromolybdän und Hastelloy diskutiert immer stärker (cf. Abb. 24).

(3) **Legierung Fe-Mo (Ferromolybdän).** Um die Erscheinung der selektiven Oxydbildung und der Oberflächenlegierung noch weiter zu studieren, wurde die Legierung Fe-Mo (5~10%)\*\* zum Versuch verwendet. Nach vorübergehender Entwicklung (5~10 Minuten) von Gas-

blasen ( $\text{H}_2$ ) in Salzsäure (2~5 N) wurde die Oberfläche der Probe säurefest. Man prüfte sie durch Reflexionsmethode und klärte das Wesen des Korrosionsprodukts auf. Dass sich auf der Oberfläche  $\text{MoO}_2$  (Molybdändioxyd) bildet, ist aus Tab. 40 zu erschliessen.

Tabelle 40. ( $\text{MoO}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(1)}$	$hkl^{(2)}$	$I_{\text{beob}}$
3.44	3.44	110	m
2.79	2.79	001	sch
2.42	2.42	101	s
2.16	2.16	111	sch
1.72	1.72	220	m
1.70	1.71	121	sch
1.62	1.62	300	sch

*Diskussion der Versuchsergebnisse.* Dass sich nur  $\text{MoO}_2$ , das gegen Salzsäure fest ist, auf der Oberfläche

bildet, beruht auf der selektiven Oxydbildung.

Die Tatsache, dass nicht  $\text{MoO}_3$ , sondern  $\text{MoO}_2$  auf dem Mutterboden gebildet wird, darf man unter demselben Begriff wie für die Erscheinung<sup>(22)</sup> verstehen, die sich bei der Oxydation der Fe-Oberfläche  $\text{FeO}$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zuerst auftritt (siehe Abb. 25). Beim Berühren mit dem Reduktionsmittel vom Grundmetall zeigt sich  $\text{MoO}_2$  als die beständigere Modifikation als  $\text{MoO}_3$ .

Es kommt auch hier viel darauf an, dass eine Gitterkonstante 2.79 Å. dieses  $\text{MoO}_2$ -Kristallst† mit der 2.86 Å. des Grundmetalls (Fe von körper-

\* Er ist tetragonal, von  $\text{SnO}_2$ -Typus.

\*\* Die kleine Schwankung des Mo-Gehalts oder W-Gehalts übte keinen Einfluss auf das Experimentalresultat aus; alle Proben wiesen dasselbe Resultat auf.

(22) S. Miyake, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), 31 (1937), 101.

† Er ist tetragonal, vom  $\text{SnO}_2$ -Typus.

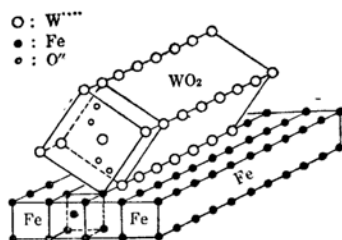


Abb. 24.

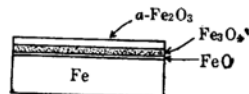


Abb. 25.

zentriertem Raumgitter) beinahe übereinstimmt. (Raumgitter des Mutterbodens muss im strengen Sinne von dem des reinen Fe unterschieden werden, aber in diesem Falle ist dies zu vernachlässigen, weil Mo-Gehalt zu gering ist). Infolgedessen verwirklicht sich wahrscheinlich eine bemerkenswerte Anziehung zwischen dem Mutterboden und dem Oxyd. Diese Beziehung ersieht man in Abb. 24.

(4) **Hastelloy (Legierung Ni-Mo-Fe).** Hastelloy ist bekanntermaßen die einzige Legierung, die gegen Salzsäure sehr fest ist. Diese hier benutzte Legierung wurde in unserem Laboratorium hergestellt\*. Sie entsprach nach ihren Bestandteilen dem, was im allgemeinen man "Hastelloy A" nennt. Sie enthält 60% -Ni, 20% -Mo, 20% -Fe und ein wenig Mn (ca. 0-4%).

*Experimentalverfahren.* Die Versuchsprobe wurde mit 7 N-Salzsäure bei 80°C 8~10 Stunden behandelt, um das Oberflächenprodukt in geeigneter Menge zu bilden. Sonst liess die Elektronenbeugung nur die Struktur des Mutterbodens erkennen, obwohl sie, wie später in dieser Abhandlung beschrieben werden soll, für diese gegenwärtige Untersuchung nötig ist. Die betreffende Oberfläche wurde nach der Behandlung etwas grau und hatte noch ein wenig Metallglanz. Diese Oberfläche ergab Photo. 63, und demnach liessen sich die Netzebenenabstände in Tab. 41 berechnen. Sie stimmten mit denen des MoO<sub>2</sub>-Kristalls überein, wie man in Tab. 41 sieht.

Tabelle 41. (MoO<sub>2</sub>).

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> (°)	hkl(°)	I <sub>beob</sub>	Breite der Beugungsringe
3.44	3.44	110	m	scharf
2.79	2.79	001	sch	diffus
2.42	2.42	101	s	scharf
2.15	2.16	111	sch	diffus
1.72	1.72	220	m	scharf
1.70	1.71	121	sch	diffus
1.62	1.62	300	sch	diffus
1.54	1.54	130	m	scharf

Tabelle 41.—(Fortsetzung)

d <sub>beob</sub>	d <sub>Rönt</sub> (°)	hkl(°)	I <sub>beob</sub>	Breite der Beugungsringe
1.45	1.46	221	m	scharf
1.40	{ 1.40 1.395 }	{ 301 002 }	s	doppelt
1.35	1.35	230	m	scharf
1.20	{ 1.21 1.20 }	{ 202 231 }	sch	scharf
1.18	1.18	140	sch	diffus
1.17	1.17	122	sch	diffus
1.15	1.15	330	m	—

\* Ich möchte Herrn Ryuzo Shiota meinen Dank für die Herstellung dieser Liege-  
rung aussprechen.

*Diskussion der Versuchsergebnisse.* Trotzdem Hastelloy eine Legierung des ternären Systems ist und aus Ni, Mo und Fe besteht, existiert  $\text{MoO}_2$  allein auf der Oberfläche infolge der selektiven Oxydbildung, da nicht nur Fe, sondern auch Ni den Angriff der Salzsäure nicht widerstehen können.

Das Beugungsbild (Photo. 63) aus der Oberfläche von Hastelloy war so genügend deutlich, dass es möglich war, die Oberflächenstruktur ziemlich eingehend zu betrachten und zu erörtern. Wenn man die Schärfe der Beugungsringe, die in Tab. 41 angegeben ist, ersieht, so wird die Kristallform des betreffenden  $\text{MoO}_2$  an sich klar. Nach Tab. 41 sind die Beugungen aus Prismenebenen immer scharf, während die aus Achsen- und gewöhnlichen Ebenen diffus sind. Sofort kann man also die Kristallform desselben modellieren (siehe Abb. 26). Spaltflächen dieses Kristalls sind im allgemeinen mit (110), (101), (001) zu indizieren, d.i. dieser Kristall wird infolge der Kombination dieser Ebenen modelliert. (Diese Kristallform stimmt beinahe mit der des auf die anderen Weisen hergestellten Kristalls überein.) In dieser Netzebene (110) entfernen sich voneinander zwei  $\text{Mo}^{4+}$  um 3.72 Å., während an dem Mutterboden Metallatome im Abstand von 3.62 Å. gestellt sind.\* Diese beiden Werte sind annähernd gleich.

Auf der Oberfläche bzw. Spaltfläche des  $\text{MoO}_2$ -Kristalls ist der Abstand 3.72 Å. zwischen zwei  $\text{Mo}^{4+}$  so viel verwirklicht, dass die enge Berührung des Oxyds mit dem Grundmetall sehr wahrscheinlich und möglich erscheint (siehe Abb. 26). Diese Erscheinung findet zwar auch in den Fällen von Fe-W und Fe-Mo statt, aber sie ist nicht ebenso zufriedenstellend wie in dem Falle von Hastelloy, da der Abstand 2.77 bzw. 2.79 Å. längs c-Achse in den ersteren Fällen, nicht so viel wie der Abstand in der (110)-Ebene in dem letzteren Falle verwirklicht ist. Die Ursache dafür, dass die ersteren Legierungen der letzteren an Säurefestigkeit nachstehen, besteht überhaupt darin.

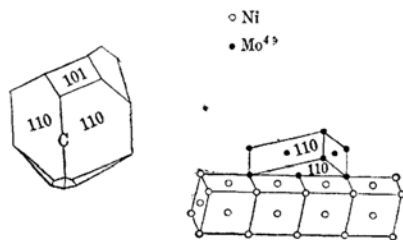


Abb. 26.

### (V) Beständigkeit der dünnen Haut.

Was dem Phänomen der "Exfoliation" des gegen Ätzmittel festen Oxydes aus dem Grundmetall ähnlich war, entdeckte hier der Verfasser durch die Untersuchung an verschiedenen zweidimensionalen Einkristallen des Cadmiumhalogenides. "Exfoliation" geschähe mit dem Verschwinden der Anziehung zwischen dem Oxyd und dem Grundmetall, um zugleich die weitere Korrosion des Grundmetalls zu veranlassen. Dieses Phänomen

\* Die Gitterkonstante des Grundmetalls wurde hier mit der Jungfernoberfläche von Hastelloy bestimmt. Die verschiedenen Gitterkonstanten der Systeme F-Mo und Fe-Ni und Ni-Mo sind ausführlich aus Messung mit Röntgenstrahlen bekannt. Daher kann man auch die Gitterkonstante von Hastelloy leicht als ca. 3.6 Å. vermuten.



möchte er wieder experimentell mit den anderen Versuchsproben weiter studieren.

**Experimente.** Die Netzmethode kam auch hier wieder in Anwendung, aber sie unterschied sich ein wenig von der bisherigen.

$\text{CdCl}_2$ . In das bei ca.  $700^\circ\text{C}$  geschmolzene  $\text{CdCl}_2$ -Salz wurde ein Platindrahtnetz (siehe Photo. 19) eingetaucht. Beim Herausziehen bildeten sich dann in allen Maschen des Netzes dünne Filme. Der auf diese Weise hervorgebrachte Film diente erfolgreich als Versuchsprobe für Elektronenbeugung (siehe Photo. 64). Diese Aufnahme und Tab. 42 zeigen, dass die Versuchsprobe aus pulverartigen  $\text{CdCl}_2$ -Kristallen\* bestehen.

Tabelle 42. ( $\text{CdCl}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$	hkl	$I_{\text{beob}}$	$I_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$
5.82	5.82	111	m	s
3.28	3.28	100	s	s
3.12	3.12	110	m	—
2.91	2.91	222	sch	—
2.41	2.41	221	sch	m
2.14	2.15	210	sch	—
1.94	1.94	333	sch	m
1.93	1.93	110	s	m

Tabelle 43. ( $\text{CdBr}_2$ ).

$d_{\text{beob}}$	$d_{\text{Rönt}}^{(13)(14)}$	hkl	$I_{\text{beob}}^{(13)(14)}$
6.22	6.22	111	sch
3.37	3.37	100	s
3.22	3.215	110	s
3.11	3.11	222	sch
2.52	2.52	221	sch
2.07	2.07	333	sch
1.98	1.98	110	s

$\text{CdBr}_2$ . Die aus dem geschmolzenen  $\text{CdBr}_2$ -Salz mit dem Platindrahtnetz ausgeschnittene Haut ergab die Beugung von Photo. 65, die die Existenz des zweidimensional gespaltenen  $\text{CdBr}_2$ -Einkristalls\* beweist.

Die Spaltfläche desselben ist mit (111) zu indizieren, da der beobachtete Netzebenenabstand  $d_{\text{beob}} = 1.98 \text{ \AA}$ . mit dem durch Röntgenstrahlen bestimmten  $d_{110} = 1.98 \text{ \AA}$ . übereinstimmt und die Ausbreitungskugel annähernd das reziproke Gitter schneidet, das mit Abb. 27 oder Photo. 65 identisch ist. Die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls ist annähernd rechtwinklig der Ebene (111).

Wenn man diesen  $\text{CdBr}_2$ -Einkristall ungefähr 10 Stunden in der Luft stehen liess, so lieferte er kein N-Bild mehr, sondern Photo. 66, d.i. das Beugungsbild, das die Gegenwart der pulverartigen unorientierten  $\text{CdBr}_2$ -Kristalle beweist (siehe Tab. 43). Diese Beobachtung zeigte, dass sich der zweidimensional gespalte  $\text{CdBr}_2$ -Einkristall leicht zum Pulver zersetzte.

$\text{CdJ}_2$ . In diesem Falle war es schwer, das Salz zu schmelzen, weil es sich bei höheren Temperaturen leicht zum Zersetzen neigte. Für die Herstellung des zweidimensionalen  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls wurde eine wässrige

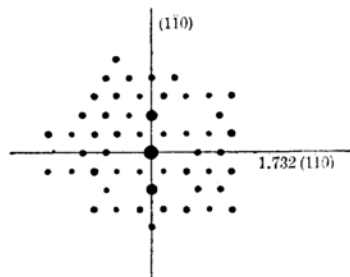


Abb. 27.

\* Die Kristallstruktur des  $\text{CdBr}_2$  ist von  $\text{CdCl}_2$ -Typus.

$\text{CdJ}_2$ -Lösung (ca. 5 N) in der Elektronenkamera auf dem Platindrahtnetz trocken gemacht (siehe Photo. 67). Die Spaltfläche dieses  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls (hexagonal,  $\text{CdJ}_2$ -Typus) ist die Netzebene (001), da der in Photo.

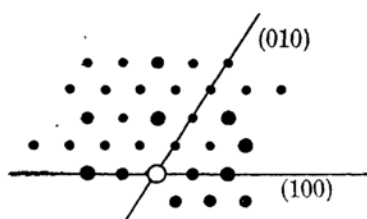


Abb. 28.

67 beobachtete Netzebenenabstand  $d_{\text{beob}} = 3.68 \text{ \AA}$ . dem mit Röntgenstrahlen bestimmten Netzebenenabstand  $d_{100} = 3.68 \text{ \AA}$ . vollständig übereinstimmt. Das reziproke Gitter des hier dargestellten  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls kann man mit der Millerschen Indizierung in Abb. 28 zeigen. Der Elektronenstrahl fällt auf die Ebene (001) annähernd rechtwinklig.

Dieser zweidimensionale Einkristall muss darin von dem zweidimensionalen  $\text{CdBr}_2$ -Einkristall unterscheiden werden, dass der erstere viel beständiger als der letztere ist; in der Tat blieb der erstere Einkristall wenigstens drei Wochen unverändert, denn selbst nach solchen Zeitlauf blieb das Beugungsbild unverändert.

**Diskussion I.** Nicht nur der aus dem geschmolzenen  $\text{CdBr}_2$ -Salz dargestellte  $\text{CdBr}_2$ -Einkristall und der aus der wässrigen  $\text{CdJ}_2$ -Lösung kristallisierte zweidimensionale  $\text{CdJ}_2$ -Einkristall, sondern auch der aus dem geschmolzenen  $\text{CdCl}_2$ -Salz mit dem Netz hervorgebrachte Film hatten einen charakteristischen Glanz der Spaltfläche. Dieser bemerkenswerte Glanz ist zweifellos der Spaltflächen (111) bzw. (001) von  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ , und  $\text{CdJ}_2$ -Einkristallen zu zuschreiben. Folglich muss sich auch der  $\text{CdCl}_2$ -Film wohl zuerst als zweidimensionaler Einkristall gezeigt haben, jedoch aus sehr zersetzbaren Gründen liess sich in der Elektronenbeugungsmethode nur das aus pulverartigen  $\text{CdCl}_2$ -Kristallen stammende Bild beobachten (siehe Photo. 64). Die Zeit, die nach der Darstellung der Versuchsprobe bis zur Beugungsbeobachtung nötig ist, beträgt wenigstens 30 Minuten.

Die van der Waalsschen Anziehungskräfte, die die Ebenen (111) oder (001) in Cd-Halogenidkristallen miteinander zusammenknüpfen, sind am schwachsten bei  $\text{CdCl}_2$ , und am stärksten bei  $\text{CdJ}_2$ \*. Also kann man unter diesen Kristallen den  $\text{CdCl}_2$ -Einkristall am leichtesten längs den van der Waalsschen Bindungsebenen spalten. Die Wärmeenergie  $kT$ , welche bei  $800^\circ\text{C}$  ca. 2 kcal. beträgt, ist genügend, um diese Bindung locker zu machen.

#### Diskussion II.

zweidimensionaler $\text{CdCl}_2$ -Einkristall.....	leicht zersetzbar
zweidimensionaler $\text{CdBr}_2$ -Einkristall.....	mässig beständig
zweidimensionaler $\text{CdJ}_2$ -Einkristall.....	sehr beständig

Diese zweidimensionalen  $\text{CdX}_2$ -Einkristalle (X: Halogen) kann man mit Recht als isolierte Makromoleküle betrachten (siehe Abb. 29).

\* Dies ist abhängig von der Polarisierbarkeit des Halogenidions:  $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ .

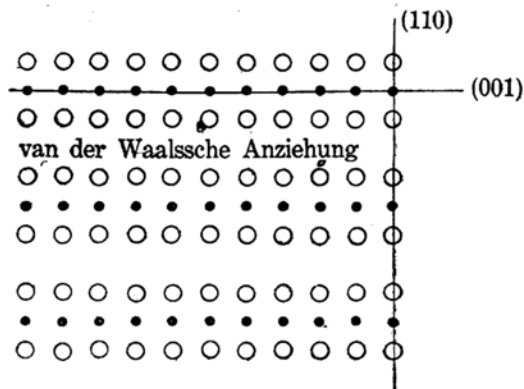


Abb. 29.

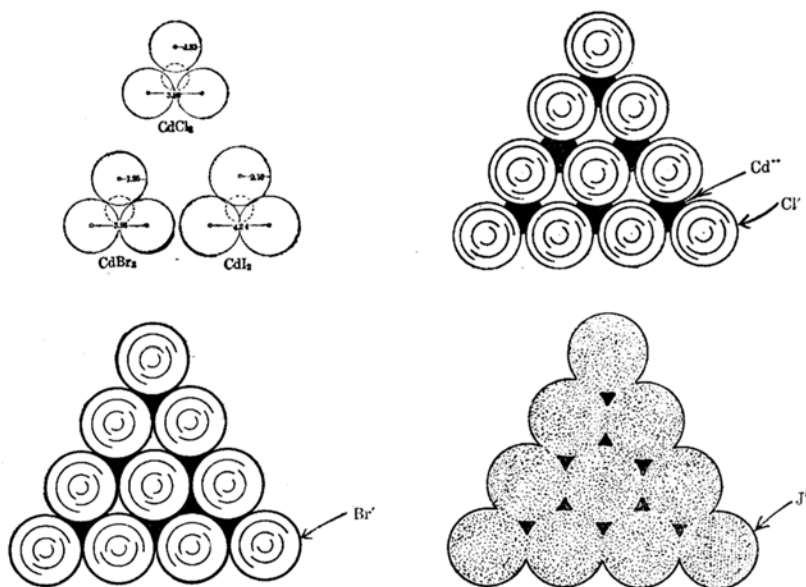


Abb. 30.

Jeder Einkristall ist mit einer nur aus den Kationen ( $\text{Cd}''$ ) bestehende Schicht und nur aus den Anionen ( $\text{X}'$ ) bestehende zwei Schichten zusammengesetzt (siehe Abb. 29). Die Konfiguration dieser Schichten ist genau in Abb. 30 gezeichnet. Der Abstand zwischen den an denjenigen Schichten liegenden zwei Anionen ist bei  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  und  $\text{CdJ}_2$  3.86 Å,<sup>(14)</sup> 3.95 Å,<sup>(14)</sup> bzw. 4.24 Å.<sup>(23)</sup> und die Ionenradien von  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{J}'$  sind nach L. Pauling 1.81 Å, 1.98 Å, resp. 2.16 Å.

$\text{CdCl}$	.....	$3.86 > 1.81 \times 2 = (3.62 \text{ Å.})$
$\text{CdBr}_2$	.....	$3.95 \approx 1.95 \times 2 = (3.90 \text{ Å.})$
$\text{CdJ}_2$	.....	$4.24 < 2.16 \times 2 = (4.32 \text{ Å.})$

(23) O. Hassel, *Z. physik. Chem.*, 22B(1933), 333.

Diese Tabelle und Abb. 30 lassen uns erkennen, dass bei  $\text{CdCl}_2$  die gegenseitige Wirkung des  $\text{Cl}'$  sehr schwach ist, bei  $\text{CdJ}_2$  dagegen sehr stark ist. In dem letzteren Falle geschieht unter den  $\text{J}'$ -Ionen das Ineinandergreifen der Elektronenwolken stark (siehe Abb. 30). Ein solcher zweidimensionaler Einkristall zersetzt sich nicht leicht wie der  $\text{CdCl}_2$ -Einkristall, trotzdem der erstere wegen beträchtlicher Dünne zum Zersetzen neigt. Diese Beständigkeit des zweidimensionalen  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls entspricht der schon erkannten Tatsache, dass das auf der säurefesten Legierung gebildete Oxyd aus dem Mutterboden nicht abblättert. Dass  $\text{CdCl}_2$ - und  $\text{CdBr}_2$ -Einkristalle sich zum Pulver zersetzen, entspricht der "Exfoliation" bei der Oberflächenlegierung.

**Diskussion III.** Nur mit "Diskussion II" sind wir natürlich nicht zufrieden, denn dort gibt es noch etwas Fragliches. Die Aufnahme wie Photo. 64, die die aus dem geschmolzenen Salz des  $\text{CdCl}_2$  abgeschnittene Haut wiedergibt, kann man auch mit der aus der wässrigen Lösung des  $\text{CdCl}_2$  (ca. 5 N) auf dem Platindrahtnetz kristallisierten Haut herstellen (siehe Photo. 68). Beim Kristallisieren der wässrigen Lösung des  $\text{CdCl}_2$  bei Zimmertemperatur bildet sich unvermeidlich einmal  $\text{CdCl}_2$ -Hydrat, und es entwässert sich in der Elektronenkamera durch Auswitterung zum  $\text{CdCl}_2$ -Kristall, wie er auf Photo. 68 nachgewiesen wird. Eine solche Substanz, die durch Auswitterung gebildet wird, soll pulverartig sein. Es ist zu vermuten, dass  $\text{CdCl}_2$  in Photo. 64 und  $\text{CdCl}_2$  in Photo. 68 nach demselben Verlauf gebildet worden sind, denn man kann diese beiden Bilder überhaupt nicht unterscheiden. Dass  $\text{CdCl}_2$  etwas hygroskopisch ist, ist chemisch bekannt. Wenn man auch den zweidimensionalen Einkristall des  $\text{CdCl}_2$  aus dem geschmolzenen Salz darstellt, so mag er sich doch in der nassen Luft, besonders unter dem japanischen Klima zu einer neuen Verbindung, d.i.  $\text{CdCl}_2$ -Hydrat, verändern.

Dagegen ist  $\text{CdBr}_2$  nur ein wenig hygroskopisch, nicht so stark wie  $\text{CdCl}_2$ . Man kann allerdings eine kleine Weile den Zustand des zweidimensionalen Einkristalls des  $\text{CdBr}_2$  bewahren (Photo. 65). Aber falls sich  $\text{CdBr}_2$  aus der wässrigen Lösung kristallisiert, oder falls der zweidimensionale Einkristall desselben eine Weile mit der nassen Luft in Berührung kommt, so beobachtet man dieselbe Erscheinung, die im Falle des  $\text{CdCl}_2$  stattfindet (siehe Photo. 66 und 69).

Sogar nach dem Kristallisieren aus der wässrigen Lösung zeigt sich  $\text{CdJ}_2$  als Einkristall von Zweidimension, und zwar zersetzt er sich keineswegs selbst bei längerer Zeit in der Luft. Dies kommt daher, dass er gegen Wasser indifferent ist; kein Hydrat des  $\text{CdJ}_2$  ist uns bekannt. Diese experimentellen Tatsachen sind wie unten zusammenzufassen:

$\text{CdCl}_2$ -Einkristall.....	durch $\text{H}_2\text{O}$ angegriffen
$\text{CdBr}_2$ -Einkristall.....	durch $\text{H}_2\text{O}$ langsam angegriffen
$\text{CdJ}_2$ -Einkristall.....	durch $\text{H}_2\text{O}$ kaum angegriffen

Jeder zweidimensionale Einkristall setzt der Luft seine nur aus Anionen bestehenden Schichten aus. Diese Schichten oder Oberflächen spielen bei  $\text{CdJ}_2$  eine Rolle als Schutzschicht gegen  $\text{H}_2\text{O}$ , während sie bei  $\text{CdCl}_2$  nicht als solche dienen. Die Konfiguration dieser Schichten

ist genau in Abb. 30 gezeichnet. Für den letzteren zweidimensionalen Einkristall ist an der Oberfläche oder der Anion-Schicht eine etwa solche Verbindung vorhanden, die sich mit Wassermolekülen in der Luft nicht verbinden kann.

Ob  $\text{CdCl}_2$ - und  $\text{CdBr}_2$ -Einkristalle rein mechanisch (wie in "Diskussion" II) oder durch den Angriff des Wassermoleküls zersetzt wurden, d.h. aus welcher Ursache Photo. 64, 66, 68 und 69 entstanden sind, kann man nicht ohne weiteres sagen. Auf jeden Fall spielt aber der Verbindungszustand des J'-Ions in dem zweidimensionalen  $\text{CdJ}_2$ -Einkristall eine grosse Rolle, um die Oberfläche beständig zu machen.

### Zusammenfassung.

(I) **Elektronenbeugung und Leichtmetall.** Um das Beugungsbild durch die Leichtmetalloberfläche zu beobachten, hat der Verfasser die grösseren Stacheln auf der Oberfläche künstlich hergestellt. Dieses Verfahren war auf die Oberflächen des Be, Mg, Al und die Oxydhäute auf denselben erfolgreich anzuwenden.

Die Elektronenbeugung enthüllte dem Verfasser den Bildungsgang der Oxydfilme, der beim Erhitzen des Be, Mg und Al auf ihren Oberflächen geschah.

(II) **Die Oberflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen, die in der Luft eben ihren metallischen Glanz verloren haben.** Durch die Elektronenbeugung beobachtete der Verfasser auf den Oberflächen des K, Na, Li und Ca, die sich eben durch das Berühren mit der Luft matt färbten, die Entstehung der  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ .

(III) **Hautstruktur und Kristallgrösse des Korrosionsprodukts.** Durch die „Netzmethode“ liessen sich die verschiedenen Häute des Korrosionsprodukts herstellen. An den Beugungsbildern aus diesen Häuten konnte er die innere Struktur, Orientierung und Kristallgrösse der die Haut bildenden Teilchen untersuchen. Die die Haut bildenden Kristalle wurden in zwei Typen eingeteilt:

Typus A: Die idiomorphen Kristalle bilden die Haut.

Typus B: Die allotriomorphen Kristalle bilden die Haut (häufig ein zweidimensionaler Einkristall).

Typus AB: Die Kristalle, die weder idiomorph noch allotriomorph sind und deren bestimmte Netzebenen nur ein wenig angehäuft sind, bilden die Haut.

Die Dimension der Kristalle in der Haut des Typus A ist kleiner als  $10^3$  Å., mit Ausnahme vom  $\text{NaCl}$ -Kristall mit dem Ionengitter. Diejenige der Kristalle in der Haut des Typus B ist grösser als  $10^3$  Å., und zwar ist sie ein zweidimensionaler Einkristall von bedeutender Grösse.

(IV) **Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung.** Die schwefelsäurefeste Oberfläche der Legierung Fe-Si (Si: 14.5%, „Duriron“) ist nur mit  $\text{SiO}$  ( $\alpha$ -Christobalit) überzogen.

Die salzsäurefeste Oberfläche der Legierung Fe-W (W: ca. 3%) ist nur mit  $\text{WO}_2$  (Wolframdioxyd) überzogen.

Die beiden salzsäurefesten Oberflächen der Legierungen Fe-Mo (Mo: ca. 4%) und Hastelloy A (Ni: 60%, Mo: 20%, Fe: 20%) sind nur mit  $\text{MoO}_2$  (Molybdändioxyd) überzogen. Eine solche Erscheinung, dass nur das Oxyd eines Bestandteils in der Legierung auf der Oberfläche gebildet wird, nennt der Verfasser die „selektive Oxydbildung“.

Die Tatsache, dass sich die säurefesten Substanzen  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  aus dem Grundmetall nicht abblättern lassen, scheint davon abzuhängen dass die Abstände  $\text{W}^{\text{III}}-\text{W}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$  in diesen Kristallen mit den Gitterkonstanten der Grundmetalle übereinstimmen.

**(V) Beständigkeit der dünnen Haut.** Die zweidimensionalen Einkristalle des  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  und  $\text{CdJ}_2$  liessen sich herstellen, wie sie bei der Beugung das N-Bild ergaben. Unter diesen drei Häuten war die  $\text{CdCl}_2$ -Haut am leichtesten zu zersetzen. Die  $\text{CdJ}_2$ -Haut war sehr beständig. Das  $\text{Cl}'$ -Ion in der Oberfläche des  $\text{CdCl}_2$ -Einkristalls ist von den benachbarten  $\text{Cl}'$ -Ionen unabhängig, während die  $\text{J}'$ -Ionen in der Oberfläche des  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls ineinandergreifen. Auf diese Weise ist sogar die dünnste Haut des  $\text{CdJ}_2$ -Einkristalls ungemein beständig.

Diese Arbeit führte ich im „Institut für physikalische und chemische Forschung“ unter der Leitung von Herrn Dr. Ichiro Iitaka durch. Herrn Prof. San-ichiro Mizushima möchte ich für das aufrichtige Interesse an meiner Forschungsarbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenfalls möchte ich nicht verfehlen der „Nippon Gakujutsu Shinkôkwai“ für die Finanzierung dieser Arbeit meine Dankbarkeit zum Ausdruck zu bringen.

*Institut für physikalische und chemische Forschung.*

---

Photo. 1. (Apparat).



Photo. 2. (Apparat).

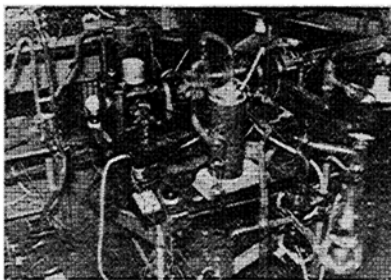


Photo. 3. (Be).



Photo. 9.

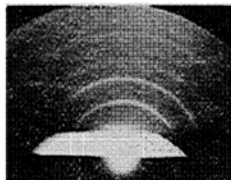
Photo. 13. ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Photo. 4. (Mg).

Photo. 14. ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Photo. 5. (Al).



Photo. 10. (MgO).

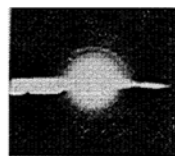
Photo. 15. ( $\text{KHCO}_3$ ).

Photo. 6.

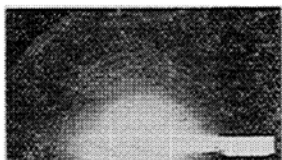
Photo. 11.  
(Be-Oberfläche)  
auf  $300^\circ\text{C}$ .

Photo. 16. (NaOH).



Photo. 7. (Mg, MgO)

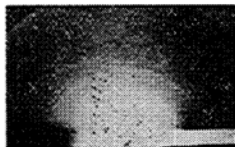
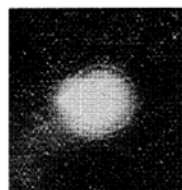
Photo. 12.  
(Be-Oberfläche)  
auf  $500^\circ\text{C}$ .Photo. 17.  
( $\text{Li}_2\text{O}$ , LiOH).

Photo. 8.

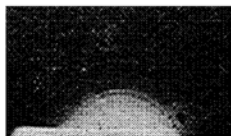
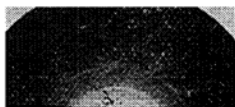


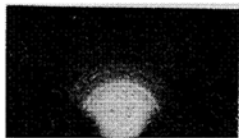
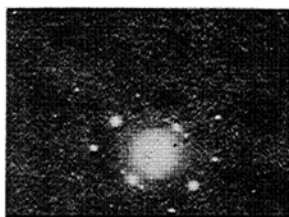
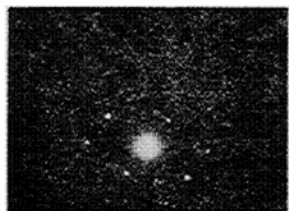
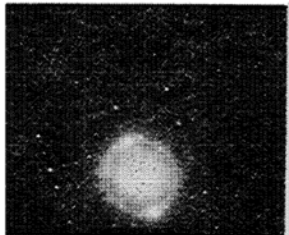
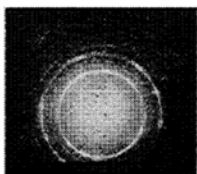
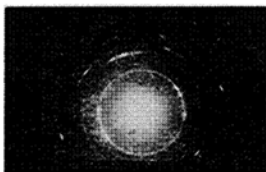
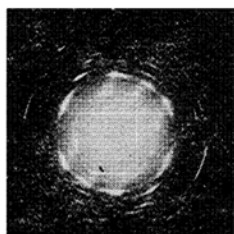
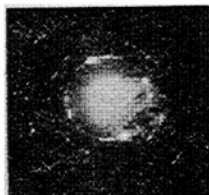
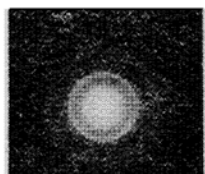
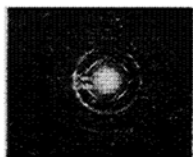
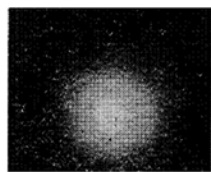
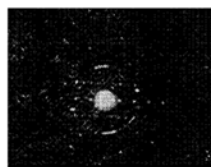
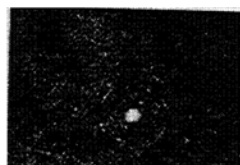
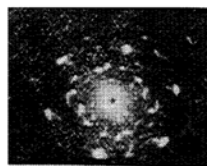
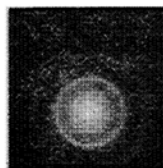
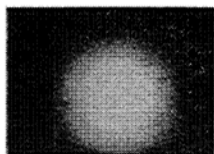
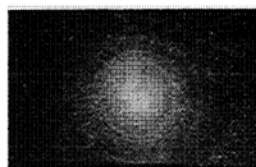
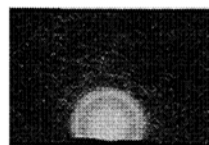
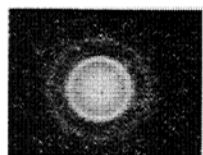
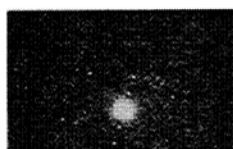
Photo. 18.  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ .Photo. 19.  
(Platindrahtnetz).Photo 20.  $(\text{KHCO}_3)$ .Photo. 20.  $(\text{KHCO}_3)$ .Photo. 21.  $(\text{KHCO}_3)$ .Photo. 22.  $(\text{NaOH})$ .Photo. 22.  $(\text{NaOH})$ .Photo. 23.  $(\text{NaOH})$ .Photo. 24.  $(\text{NaOH})$ .Photo. 25.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 26.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 27.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 27.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 28.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 28.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 29.  $(\text{ZnCl}_2)$ .Photo. 30.  $(\text{ZnBr}_2)$ .Photo. 30.  $(\text{ZnBr}_2)$ .



Photo. 31. ( $\text{ZnBr}_2$ ).Photo. 35. ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).Photo. 41. ( $\text{NiCl}_2$ ).Photo. 31. ( $\text{ZnBr}_2$ ).Photo. 36.  
( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).Photo. 42. ( $\text{NiJ}_2$ ).Photo. 32. ( $\text{ZnJ}_2$ ).Photo. 37. ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Bengungsbild aus dem  
Korrosions produkt des  
Mg durch Salzsäure.

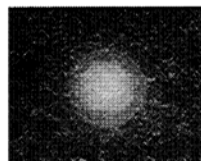
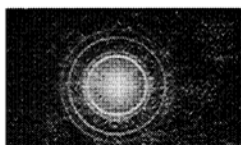
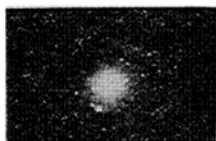
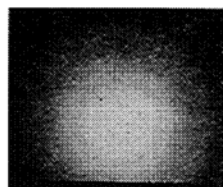
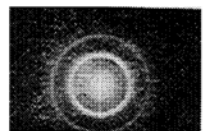
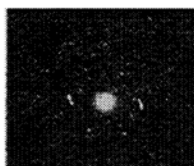
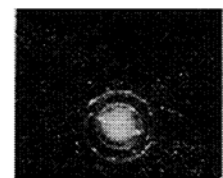
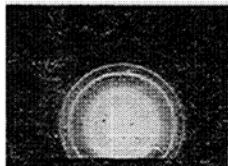
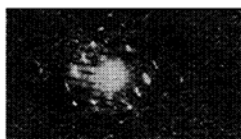
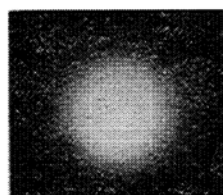
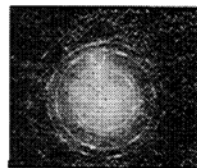
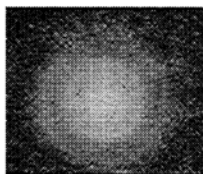
Photo. 33. ( $\text{ZnJ}_2$ ).Photo. 38. ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).Photo. 43. ( $\text{Be} + \text{HF}$ ).Photo. 33. ( $\text{ZnJ}_2$ ).Photo 39. ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).Photo. 44. ( $\text{Be} + \text{HCl}$ ).Photo. 33. ( $\text{ZnJ}_2$ ).Photo. 39. ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).Photo. 45. ( $\text{Be} + \text{HBr}$ ).Photo. 34. ( $\text{ZnJ}_2$ ).Photo. 40. ( $\text{NiCl}_2$ ).

Photo. 46. (Be+HJ).

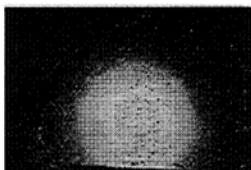
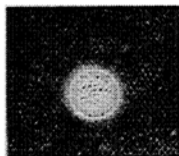
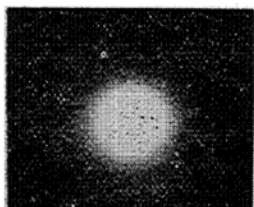
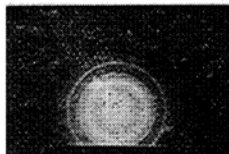
Photo. 47. (Be+HNO<sub>3</sub>).Photo. 48. (Be+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).Photo. 49. (MgJ<sub>2</sub>).

Photo. 50. (NaCl).

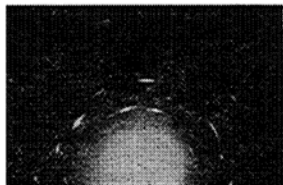


Photo. 50. (NaCl).

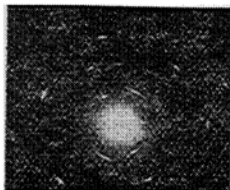
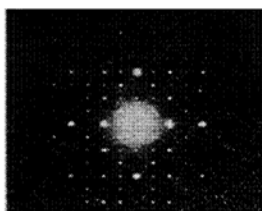
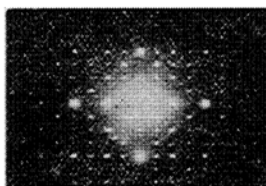
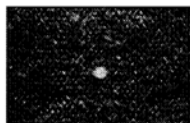
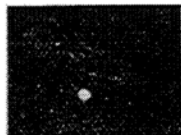
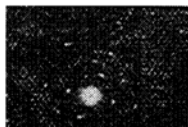
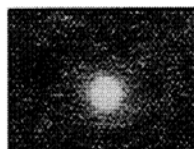
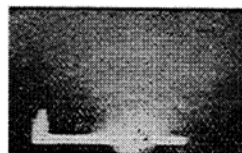
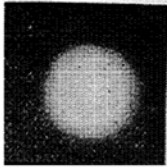
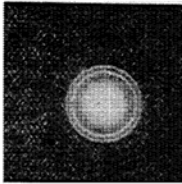
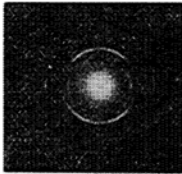
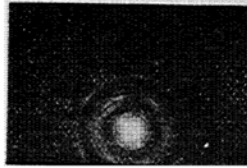
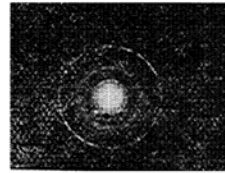
Photo. 51. (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).Photo. 52. (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).Photo. 53. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 54. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 55. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 55. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 55. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 55. (CaBr<sub>2</sub>).Photo. 56. (CaJ<sub>2</sub>).Photo. 57.  
[MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>].Photo. 58.  
[MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>].Photo. 59.  
[MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>].

Photo. 60.  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ .Photo. 61.  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ .Photo. 62.  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ .Photo. 63.  $(\text{MoO}_3)$ .Photo. 64.  $(\text{CdCl}_2)$ .Photo. 67.  $(\text{CdJ}_2)$ .Photo. 65.  $(\text{CdBr}_2)$ .Photo. 68.  $(\text{CdCl}_2)$ .Photo. 66.  $(\text{CdBr}_2)$ .Photo. 69.  $(\text{CdBr}_2)$ .