

plexe sind starke Inhibitoren. Wenn n-Decan in Gegenwart von Kupferstearat und *N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin oxidiert wird, kommt die Reaktion erst lange nach dem vollständigen Verschwinden des Inhibitors über die Induktionsperiode hinaus<sup>[61]</sup>. Bei Ausgangskonzentrationen von  $[\text{CuSt}_2]_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  und  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_5]_0 = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  wird der Inhibitor innerhalb von zwei Std. vollständig ver-

braucht, wogegen die Induktionsperiode ungefähr 16 Std. dauert. Ähnliche Effekte wurden bei Mischungen von Kupferacetylacetonat und Bis(trioctylamin)kupfer(II)-chlorid mit *N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin beobachtet.

Aus den hier beschriebenen Befunden geht hervor, daß die Salze und Komplexverbindungen der Übergangsmetalle in alle Oxidationsschritte eingreifen.

[61] V. N. Vetchinkina, Z. K. Maizus, I. P. Skibida u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 177, 625 (1967).

Eingegangen am 1. April 1968 [A 679]  
Übersetzt von Dr. C. Lafrenz, Burg/Fehmarn

## Elektrokristallisation von Metallen unter idealen und realen Bedingungen

Von Hellmuth Fischer[\*]

*Ideale Bedingungen bei der Elektrokristallisation – die sich nur angenähert realisieren lassen – würden zu einem fehlerlosen Einkristall führen, während unter realen Bedingungen ein von zahlreichen Baufehlern durchsetzter mono- oder polykristalliner Körper wächst. Für die elektrolytische Herstellung quasi-idealer Einkristalle muß man eine Überspannung zulassen, die mindestens die Aktivierungsenergie zur Bildung zweidimensionaler Keime aufbringt; andernfalls entsteht durch Wachstum über Schraubenversetzungen ein Realkristall. Die Potentialabweichung bei der Elektrokristallisation unter realen Bedingungen ist durch elektrochemische und/oder Kristallisationsüberspannung gegeben, die getrennt bestimmt werden können. Die Erforschung der Elektrokristallisation bietet auch gute Möglichkeiten für ein systematisches Studium der Entstehung von Fehlstrukturen in Realkristallen.*

### 1. Realkristall und Idealkristall

Die Frage nach der Entstehung der festen kristallisierten Materie ist ein sehr altes und fundamentales Problem. Anfang der Zwanzigerjahre glaubte man noch mit Volmer<sup>[1]</sup>, Becker und Döring<sup>[2]</sup>, Kossel und Stranski<sup>[3]</sup> – um nur einige der bekanntesten Forscher zu nennen – Kristalle könnten nur über eine ständig wiederholte Bildung zweidimensionaler Flächenkeime wachsen. Die Bildung zweidimensionaler Keime verlangt aber eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Wird sie nicht aufgebracht, so müßte das Kristallwachstum bereits nach Auswachsen der ersten Netzebene aufhören.

Die Natur bringt es aber immer wieder fertig, Kristalle ohne einen solchen Aufwand an Keimbildungsarbeit wachsen zu lassen. Erst 1949 gelang Burton, Frank und Cabrera<sup>[4]</sup> mit ihrer Versetzungstheorie eine plausible

Erklärung dafür. Grundlage der Theorie ist das Vorhandensein von Schraubenversetzungen, die ein ständiges Weiterwachsen des Kristalls bei vernachlässigbar geringer Übersättigung erlauben.

In Abbildung 1 sei an dieses Wachstumsprinzip erinnert. Unter fortgesetzter Anlagerung von Gitterbausteinen schraubt sich die Versetzung mit einer Gang-

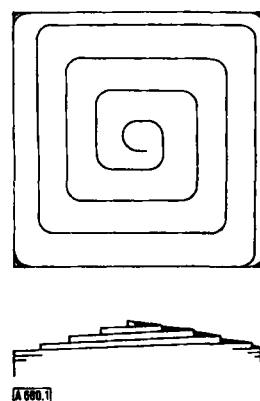


Abb. 1. Schema einer Schraubenversetzung (nach Frank et al. [4]).

höhe von einem Atomabstand aus der Gitterebene heraus. So können z. B. Pyramiden entstehen. Das Wachstum einer solchen Schraubenversetzung spielt sich folgendermaßen ab<sup>[5]</sup>: Ausgehend vom Durchstoßpunkt

[\*] Prof. Dr. Hellmuth Fischer  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Universität  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[1] M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf, Dresden 1939.

[2] R. Becker u. W. Döring, Ann. Physik (5) 24, 719 (1935).

[3] a) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1927, 135; b) J. N. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 239 (1928).

[4] W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, Nature (London) 163, 398 (1949).

[5] R. Kaischew, E. Budewski u. J. Malinowski, Z. physik. Chem. 204, 348 (1955).

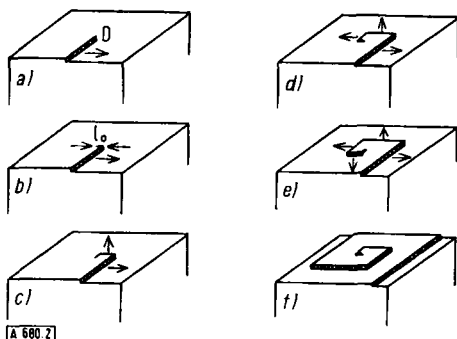


Abb. 2. Wachstum einer Schraubenversetzung (nach Kaischew et al. [5]).

D der Versetzung (Abb. 2a) ragt die Kante eines Teiles der versetzten Netzebene aus der Oberfläche heraus. An diese Kante lagern sich reihenweise Metallatome parallel zu ihr an. Infolgedessen schiebt sich die so entstandene Netzebenenstufe in Richtung senkrecht zur Kante vor. Erreicht der sich gleichzeitig verlängernde seitliche Rand der Stufe dabei eine kritische Länge  $l_0$ , d. h. die „Randlänge“ des Flächenkeimes (Abb. 2b), so beginnen sich auch an diesem Rand die Atome parallel zu ihm anzulagern. Auch diese seitliche Stufe breitet sich daher senkrecht zur Kante im Winkel von  $90^\circ$  gegenüber der zuerst erwähnten Stufe aus (Abb. 2c). Hat sich dieser Vorgang schließlich ein drittes und viertes Mal wiederholt, so ist die erste Windung der Schraube fertig. Während alle Stufen weiterhin in den vier eingeschlagenen Richtungen senkrecht auswachsen, bilden sich jetzt nach dem gleichen Prinzip die zweite, dann die dritte, vierte Schraubenwindung usw. So entsteht eine sehr flache Pyramide. Zur Verminderung der Randenergie können sich ihre Ecken mehr oder weniger runden.

Schraubenversetzungen kann man selbst unter dem Elektronenmikroskop nur undeutlich erkennen. Bei der Elektrokristallisation lassen sie sich aber sichtbar machen, indem man sie in „Wachstumsspiralen“ umwandelt. Diese unterscheiden sich von den Schraubenversetzungen nur durch ihre Ganghöhe, die nicht mehr einen Atomabstand, sondern mehrere hundert bis tausend Atomabstände beträgt. Solche nunmehr unter dem Lichtmikroskop erkennbare Spiralen aus Makrostufen, die z. B. bei kathodischer Kupferabscheidung mit pulsierendem Gleichstrom erhalten wurden, zeigt Abbildung 3 [6]. Am Orte der Schraubenversetzung bilden sich unter dem Einfluß der Impulse fortlaufend neue Versetzungen. Sie überlagern sich zur Wachstumsspirale, deren Ent-

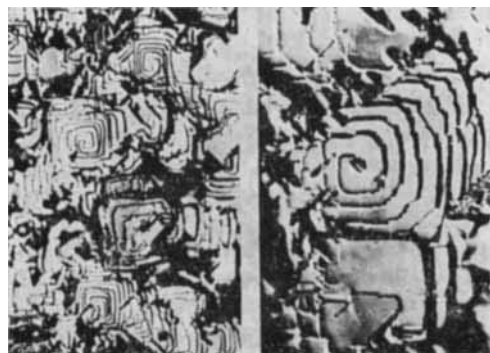


Abb. 3. Spiralenwachstum bei der Elektrokristallisation des Kupfers (nach Seiter u. Fischer [6]).

[6] H. Seiter u. H. Fischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 249 (1959); H. Seiter, H. Fischer u. L. Albert, Electrochim. Acta (London) 2, 97 (1966).

stehung im einzelnen noch ungeklärt ist und die der Bildung von „Wachstumsschichten“ zu ähneln scheint, die ebenfalls aus Makrostufen vergleichbarer Höhe bestehen (s. Abschnitt 4.4.).

Die Versetzungstheorie hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Dem völlig fehlerlosen Idealkristall sei daher der mehr oder weniger fehlgeordnete Realkristall gegenübergestellt. Die Fehlordnungsdichte im Realkristall beeinflusst nicht nur die Art seines Weiterwachsens oder seines Wiederabbaus; auch viele physikalische und chemische Eigenschaften des kristallisierten Festkörpers hängen wesentlich von den vorhandenen Gitterstörungen ab.

Außer Schraubenversetzungen können andere Störungen im Kristallgitter auftreten. Fehlstellen null-dimensionaler Ordnung, sogenannte Punktfehler, sind einzelne Gitterbausteine, die vom Platz, an dem sie sich im Idealfall aufhalten sollten, entfernt sind. Man trifft sie entweder an der Oberfläche oder auf Zwischen-gitterplätzen. Sie lassen entsprechende Leerstellen zurück. Punktfehler, einzeln oder aufgereiht zu Stufen, sind auch Bestandteil der „thermischen Aufrauung“ [7]. Die mehrdimensionale Fehlordnung umfaßt Stufenversetzungen und Schraubenversetzungen. Abbildung 4 zeigt das Modell eines Realkristalls [8] mit mehreren

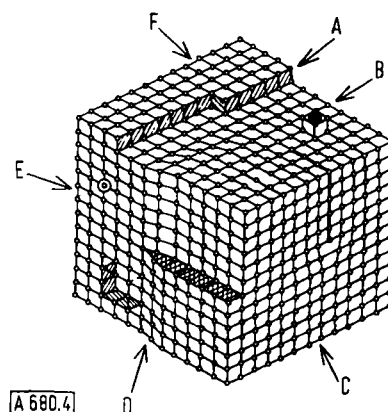


Abb. 4. Schema der Oberfläche eines Realkristalls. A: Stufe; B: adsorbiertes Ion; C: Stufenversetzung; D: Schraubenversetzung; E: Verunreinigung in der Oberfläche; F: Halbkristallage (nach Gilman in [8]).

Arten von Baufehlern. Zu den Punktfehlern gehören auch adsorbierte oder eingebaute Fremdatome, -ionen oder -moleküle. Eine Stufenversetzung besteht aus einer Gitterebene, die sich, abweichend vom Bauprogramm des Idealkristalls, zwischen zwei Gitterebenen eingeschoben hat. An der Kristalloberfläche zeigt sie sich durch eine Versetzungslinie an. Weiterhin ist auch die Anfangsstufe einer Schraubenversetzung dargestellt (s. ihren Durchstoßpunkt in der Mitte der linken Seitenfläche). Die oben gezeichnete atomare Stufe einer unvollendeten Gitterebene trifft man sowohl im Real- als auch im Idealkristall an. Hier findet sich auch, als einspringende Ecke, die Halbkristallage. Bei Anlagerung eines Gitterbausteines wird hier eine besonders hohe Anlagerungsenergie frei. Sofern die Atomreihe der Stufe noch unvollendet ist, entsteht mit dem Ein-

[7] J. Frenkel, Z. fiz. Chim. 9, 392 (1945).

[8] H. Gatos: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. J. Wiley, New York 1960.

bau des Atoms sogleich wieder eine neue Halbkristallage („wiederholbarer Schritt“<sup>[9]</sup>).

„Ideale“ Bedingungen des Kristallwachstums führen zu einem fehlerlos nach dem theoretischen Bauplan gewachsenen Gebilde, während unter realen Bedingungen ein von zahlreichen Baufehlern durchsetzter Körper wächst. Aufgrund des Habitus der Kristalle kann man noch zwischen Bedingungen unterscheiden, die entweder zur Gleichgewichtsform des Kristalls in unendlicher Ausdehnung führen oder eine im Habitus von der Gleichgewichtsform abweichende Begrenzung beliebiger Ausdehnung – auch in polykristallinen Aggregaten – entstehen lassen. Die ideale Bedingung bedeutet einkristallines Wachstum nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, die reale hingegen mono- oder polykristallines Wachstum fern vom Gleichgewicht.

Die Gleichgewichtsform etwa von Metallen des kubisch flächenzentrierten Gittertyps, z.B. von Silber, Kupfer und Blei, besteht unter den Bedingungen einer Kondensation aus der Gasphase bekanntlich aus einem Würfel, dessen Ecken durch Oktaederflächen und dessen Kanten durch Rhombendodekaederflächen abgestumpft sind.

## 2. Elektrokristallisation im Vergleich mit der Kondensation aus der Dampfphase

Alles bisher Gesagte bezog sich auf jede Art von Kristallisation. Gehen wir nun zum Sonderfall der Elektrokristallisation von Metallen über, so lassen sich phänomenologische Unterschiede besonders deutlich erkennen, wenn man ihren modellmäßigen Ablauf mit dem einer nichtelektrischen Kristallisation, etwa aus der Dampfphase, vergleicht.

In Abbildung 5 ist die Kristallisation von Metaldampf auf einer festen Oberfläche des gleichen Metalls vereinfacht dargestellt. Bei der Oberfläche des Substrat-

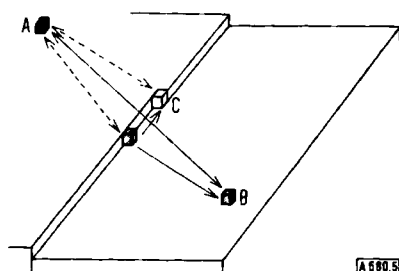


Abb. 5. Schema der Kristallisation aus der Gasphase. A: Metallatom im Dampf; B: Ad-Atom; C: Gitteratom in Halbkristallage.

kristalls handele es sich um eine Gleichgewichtsfläche (etwa {100}), auf der sich eine atomare Stufe befindet, wie sie vielfach infolge thermischer Aufräuhung entstehen mag. An diese Stufe hat sich eine neue, noch unfertige, Atomreihe angelagert, an deren Ende sich eine Halbkristallage befindet. Dem Metallatom, das aus der Dampfphase auf das feste Substrat übertritt, bieten sich drei Möglichkeiten, bei Gleichgewichtsnähe die energetisch günstige Halbkristallage zu erreichen: Entweder lagert es sich direkt an, oder es scheidet sich an der Stufe ab und diffundiert von dort längs des Stu-

fenrandes bis zur Halbkristallage, oder es trifft irgendwo auf der Fläche auf und diffundiert zur Stufe und von dort wieder zur Halbkristallage.

Bei günstiger Lage auf der Fläche kann es auch ohne den Umweg über die Stufe zur Halbkristallage gelangen. In allen drei gezeichneten Positionen ist das Metallatom weniger fest an das Substrat als ein Metallatom im Innern des Gitters gebunden. Man bezeichnet das an der Oberfläche befindliche Atom als Ad-Atom, d.h. man faßt es als adsorbiertes Metallatom auf. Das Ad-Atom in der Halbkristallage hat drei erstnächste Nachbarn. Es ist in dieser Lage am festesten gebunden. Das Ad-Atom an der Stufe hat zwei, das auf der Fläche nur einen nächsten Nachbarn<sup>[\*]</sup>.

Das formal gleiche, einfache Schema wird oft auch für die Elektrokristallisation von Metallen benutzt. Wenn auch die Wege zur Einordnung des Ad-Atoms in die Halbkristallage hier grundsätzlich die gleichen sein können<sup>[10]</sup>, so verführt doch eine solche Vereinfachung leicht dazu, die tatsächlich sehr bedeutenden Unterschiede zwischen den beiden Kristallisationsarten zu verwischen.

Der wichtigste Unterschied besteht zweifellos darin, daß über die Phasengrenze Metall/Elektrolyt nicht, wie bei der Kristallisation aus der Dampfphase über die Phasengrenze Metall/Dampf, neutrale Metallatome in beiden Richtungen übergehen, sondern solvatisierte oder komplexierte Metallionen (oder sogar Elektronen in entgegengesetzter Richtung, wenn z.B. komplexe Anionen oder Neutralkomplexe mit einem Metall als Zentralatom an die Phasengrenze gelangen). Auf jeden Fall bilden sich die zur Kristallisation erforderlichen Bausteine in der Halbkristallage oder an Stufen oder Flächen hier erst über eine vorgeschaltete elektrochemische Neutralisation mit Ladungsaustausch.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied besteht darin, daß die Metalloberfläche an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt meist eine elektrische Ladung trägt. An ihr bildet sich eine kondensatorähnliche elektrische Doppelschicht, die sich aus einem starren Anteil und einem diffusen Anteil (nach Art einer Ionenwolke) zusammensetzt<sup>[11]</sup>.

Die elektrisch geladene Phasengrenze festes Metall/Elektrolyt ist daher zum Unterschied von der Phasengrenze festes Metall/Metaldampf mit fremden Partikeln entgegengesetzter Ladung bedeckt. Zusätzlich werden an ihr auch noch grenzflächenaktive Bestandteile des Elektrolyten chemisorbiert<sup>[12]</sup>. Diese Fremdstoffe gehören der elektrischen Doppelschicht an.

[\*] Hier liegen also bereits drei energetisch verschiedene Zustände von Ad-Atomen vor. Ihre Zahl läßt sich selbst am Idealkristall noch erheblich vermehren, wenn man die unterschiedliche Wechselwirkung von Ad-Atom mit verschiedenen indizierten Flächen, Stufen und Halbkristallagen in Betracht zieht. Eine weitere Vermehrung erfährt die Zahl der Ad-Atomarten schließlich auf dem Realkristall (z.B. Ad-Atome in deformierten Gitterbereichen).

[10] W. Lorenz, Z. physik. Chem. 202, 275 (1953); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 382 (1953).

[11] Vgl. K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik. Springer, Berlin 1961, S. 68ff.

[12] H. Fischer: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Springer, Berlin 1954, S. 210ff.

[9] Siehe [3a].

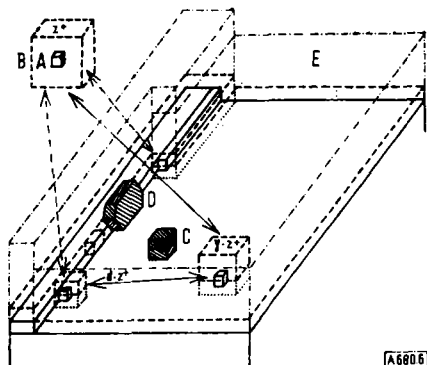


Abb. 6. Schema der Elektrokristallisation. A: Metall; B: Wasser; C: Anion; D: organisches Sorbat; E: Grenze der starren Doppelschicht.

Verfolgen wir nun den Weg eines zunächst gelösten, z. B. hydratisierten, Metallions in der sehr vereinfachten Abbildung 6: Als Unterlage ist auch hier wieder ein Ausschnitt aus der Oberfläche des Substratkristalls (gleiches Metall), etwa eine {100}-Fläche, mit atomarer Stufe (unvollendete Atomreihe) und Halbkristallage, gezeichnet.

Das hydratisierte Metallion folgt der Anziehung eines starken elektrischen Feldes, das sich unter dem Einfluß einer von außen angelegten Gleichspannung zwischen der Phasengrenze Metall/Elektrolyt und einer Gegenelektrode aufgebaut hat. Das Metallion wandert daher aus der Elektrolytphase zur Metallphase. Beim Übertritt zur Oberfläche des Substratkristalls muß das Metallion die vorgelagerte elektrische Doppelschicht durchqueren. Die starre Doppelschicht (Helmholtz-Schicht) schließt zugleich den Sorptionsfilm auf der Metalloberfläche mit ein. Hier soll der Sorptionsfilm überwiegend aus Wassermolekülen bestehen, die die Metalloberfläche meist zusammenhängend bedecken (nur teilweise eingezeichnet). Im Unterschied zur ungehinderten Abscheidung des Metallatoms aus der Gasphase muß das Metallion also noch ein sorbiertes Wassermolekül oder mehrere davon aus der Metalloberfläche verdrängen<sup>[\*]</sup>, ehe es mit Oberflächenatomen der Metallphase in direkte Wechselwirkung treten kann.

Der Wasserfilm kann aber auch teilweise oder ganz von grenzflächenaktiveren Elektrolytbestandteilen verdrängt werden. Ist z. B. anstelle eines Wassermoleküls ein festes gebundenes organisches Molekül oder ein organisches Kation sorbiert, so kann der hier zu übersteigende Aktivierungsberg für den Durchtritt des Metallions unter Umständen zu hoch sein, so daß das Metallion dieses Hindernis umgehen muß.

Kommt das Metallion nach Verdrängung der Solvatbelegung mit der Metallphase in Berührung, so findet der Ladungsaustausch statt. Gleichzeitig wird die Hydrathülle des Ions gesprengt. Wo können nun diese Vorgänge stattfinden? Prinzipiell bieten sich hier wie bei der Kristallisation aus der Dampfphase die Ad-

Atomlage auf der Kristallfläche, die Stufenlage oder die Halbkristallage an. In allen drei Lagen sollte das Metallion bei seinem Übertritt mehr oder weniger neutralisiert und dehydratisiert werden. Die so entstehenden Ad-Atome, Stufenatome oder Halbkristallagenatome sind jedoch recht verschieden von den entsprechenden aus der Dampfphase kondensierten Spezies. Ein Ad-Atom der Elektrokristallisation ist weder vollständig desolvatisiert noch vollständig entladen. Trotz der Neutralisation bleibt an der Elektrolytseite noch ein Anteil der Hülle aus Solvat oder Komplexligand an das Metallatom gebunden<sup>[14, 15]</sup>. Da der noch verbleibende Ligandenrest aus Ladungsträgern oder Dipolen einen polaren Bindungszustand an der – geladenen – Metallfläche begünstigt, bleiben die Ad-Atome partiell geladen. Sie sind wegen Ligandenkopplung naturgemäß voluminöser als die aus der Dampfphase abgeschiedenen „nackten“ Ad-Atome und ragen in die Doppelschicht hinein. Zum Unterschied von den neutralen Ad-Atomen der Kondensation soll diese partiell geladene Spezies der Elektrokristallisation im folgenden Ad-Ionen genannt werden.

Die Metallionen durchlaufen also bei ihrem Übertritt zur Ad-Ionenlage noch nicht die volle an der Phasengrenze mögliche Potentialdifferenz. Das Ad-Ion verhält sich nach der Metallseite wie ein Metallatom, das am Elektronengas des metallischen Substrates teilnehmen kann, nach der Elektrolytseite hingegen noch wie ein solvatisiertes oder komplexiertes Ion.

Auch das Stufenatom trägt noch die Merkmale des Ad-Ions, doch dürfte es wegen seiner bereits stabileren Bindung an das Substratmetall weniger hydratisiert und weniger geladen sein als das Ad-Ion. Der Zustand der Bindung an die Unterlage, die Hydratation und die Teilladung werden in beiden Fällen je nach kristallographischer Orientierung der Unterlage und je nach ihrer Oberflächenladung variieren. Die Zahl der Spezies von Ad-Ionen und Stufenatomen dürfte daher noch merklich größer sein als bei Ad-Atomen und Stufenatomen der Kondensation.

Das Halbkristallagen-Atom kommt dem fest eingebauten Gitteratom der Metalloberfläche am nächsten. Es dürfte nahezu vollständig neutralisiert und weniger hydratisiert sein als die Ad-Ionen oder Stufenatome. Nach Rechnungen von Bockris und Conway<sup>[16]</sup> unterscheidet sich die Aktivierungsenergie für den direkten Übergang eines voll hydratisierten Silberions aus dem Elektrolyten in die Halbkristallage (35 kcal) praktisch nicht mehr von derjenigen eines entsprechenden Überganges in eine Leerstelle in der Oberfläche. Ein direkter Übergang des Silberions an eine Stufe verlangt danach eine um etwa 14 kcal geringere Aktivierungsenergie. Beim Übertritt in die Ad-Ionenlage ermäßigt sich die Aktivierungsenergie sogar um etwa 25 kcal.

Um ein Mehrfaches größer dürften jedoch die Unterschiede in den Aktivierungsenergien für den Übertritt

[\*] Bockris und Conway schätzen die zur Verdrängung von sorbiertem Wasser nötige Arbeit auf durchschnittlich 15 bis 20 kcal/mol, je nach Art des Metalls [13].

[13] J. O'M. Bockris u. B. E. Conway, Mod. Aspects Electrochem. 1966, Nr. 3, S. 228.

[14] H. Gerischer u. R. P. Tischer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 819 (1954); H. Gerischer, ibid. 62, 256 (1958); Analyt. Chem. 31, 33 (1959).

[15] W. Mehl u. J. O'M. Bockris, Proc. Roy. Soc. (London) 248, 394 (1958); Electrochim. Acta (London) 3, 340 (1966).

[16] Siehe [13], dort S. 232.

von Metallionen mit bedeutend festerer Solvatbindung auf die verschiedenen Stellen der Oberflächen ausfallen, z. B. für Nickel- oder Kupferionen. Hier werden noch merkliche Unterschiede selbst für den Übertritt auf Halbkristallagen oder Leerstellen zu finden sein.

Das Ziel des Weges, den das Metallion bei seinem Übertritt auf das Substratmetall zu verfolgen hat, ist – von einer Ausnahme abgesehen, – stets die Halbkristallage. Nur der Einbau in die Halbkristallage hält das Weiterwachsen einer Schraubenversetzung oder einer Stufe in Gang. Die Ausnahme ist das Auffüllen einer Leerstelle in der Oberfläche, mit dem kein „wiederholbarer Schritt“ verbunden ist.

Die Einordnung in das Gitter ist bei der Elektrokristallisation beschwerlicher als bei der Kristallisation aus der Dampfphase. Selbst bei direkter Anlagerung an die Halbkristallage muß das Metallion, das seine Solvathülle abstreift, erst ein dort adsorbiertes Wassermolekül oder ein anderes Sorbat verdrängen. Sind stärker grenzflächenaktive Sorbate angelagert, so gelingt dies oft nicht mehr. Die Halbkristallage bleibt dann blockiert.

Bei einer Oberflächendiffusion des Ad-Ions auf der Fläche oder des Stufenatoms längs des Stufenrandes muß das diffundierende Teilchen den Adsorptionsfilm beiseiteschieben. Gegenüber wesentlich stärker grenzflächenaktiven Sorbaten vermag es dies sicher nicht mehr. Dann ist auch der Weg zu den Halbkristallagen blockiert.

Die Frage, ob sich das Metallion direkt an der Halbkristallage einordnet oder ob es dazu den Umweg über die Ad-Ionenlage und die Stufenlage wählen muß, ist oft diskutiert worden<sup>[17, 19]</sup>. Nach neuen überschlägigen Rechnungen von Gerischer<sup>[18]</sup> an zwei Modellen (einer punktförmigen, isolierten Halbkristallage und einer linienhaften Stufe mit eng aneinandergereihten Halbkristallagen) scheidet sich das Metallion aus genügend konzentrierter Lösung in Gleichgewichtsnähe bevorzugt direkt aus dem Elektrolyten an den Halbkristallagen ab (Beispiel: Silberabscheidung aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösung).

Umgekehrt erscheint bei Abscheidung aus sehr verdünnter Lösung und/oder bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht der Umweg einer Oberflächendiffusion von der Ad-Ionen- oder Stufenlage zur Halbkristallage wahrscheinlicher (Beispiele: Nickelabscheidung aus  $\text{NiSO}_4$ -Lösung, Metallabscheidung in Gegenwart stark grenzflächenaktiver, inhibierender Sorbate).

Diese Überlegungen stehen auch mit Auffassungen anderer Autoren im Einklang<sup>[19]</sup>.

### 3. Elektrokristallisation unter idealen und quasi-idealen Bedingungen

Wie lassen sich nun bei der Elektrokristallisation die idealen Bedingungen zur Abscheidung eines fehlerlosen Einkristalls in der Gleichgewichtsform erreichen?

Allgemein wird sich ein idealer Metallkristall mit seinem Elektrolyten im Gleichgewicht befinden, wenn das chemische Potential der Metallphase an ihrer gesamten Oberfläche gleich dem chemischen Potential des Elektrolyten ist. Wir verlangen dabei noch, daß sich der

ideale Kristall nicht in beliebiger Tracht, sondern in seiner Gleichgewichtsform, und zwar in unendlicher Ausdehnung, befinde. Ferner sollten die Teilschritte der Umwandlung des Metallions in das Ad-Ion, Stufenatom oder Halbkristallagen-Atom und auch alle Teilschritte der Kristallisation ohne jede Hemmung ablaufen.

Alle diese Bedingungen dürften erfüllt sein, wenn an sämtlichen Begrenzungsflächen des Kristalls die Gleichgewichtsgalvanispannung  $\varepsilon_0$  herrscht. Vetter und Bachmann<sup>[20]</sup> formulieren hierfür die einfache Nernst-Gleichung in der Form:

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_0^*} \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $E_0$  die Standardgalvanispannung,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $z$  die Wertigkeit der Metallionen,  $a_{\text{M}^{z+}}$  die Aktivität der Metallionen im Elektrolyten,  $a_0^*$  die „Oberflächenaktivität“ der Metallphase.  $a_0^*$ , die für unsere Betrachtung wichtigste Größe, hat im Gleichgewichtszustand den Wert 1. Es ist allgemein:

$$a^* = \sum_{j=1}^{j=n} K_{j+} \cdot n_{j+} / \sum_{j=1}^{j=n} K_{j-} \cdot n_{j-} \quad (2)$$

Zähler und Nenner summieren alle energetisch unterscheidbaren Oberflächenlagen des Kristalls ( $j = 1$  bis  $j = n$ ) für die Zahl  $n_{j+}$  der Oberflächenzustände der Ad-Ionen, Stufen-, Halbkristallagen- und Gitter-Atome und die Zahl  $n_{j-}$  der unbesetzten Atomlagen (z. B. unbesetzte Halbkristallagen, Oberflächenlöcher usw.) sowie für die Geschwindigkeitskonstanten  $K_{j+} > K_{j-}$  jeder Lagensorte. Dabei gilt das positive Vorzeichen für die anodisch wirksamen Größen, das negative für die kathodisch wirksamen. Im Gleichgewicht sind Zähler und Nenner gleich,  $a^*$  ist gleich  $a_0^*$ .

Bei der Kristallisation aus der Dampfphase hat man zwar das Auftreten der vorausberechneten Gleichgewichtsform experimentell bestätigen können; ob sich aber im System festes Metall/Elektrolyt experimentell diejenige Gleichgewichtsform eingestellt hat, die den Versuchsbedingungen, vor allem der Zusammensetzung des Elektrolyten, entspricht, läßt sich bislang noch nicht nachprüfen, denn man kennt in diesen Fällen die theoretisch möglichen Gleichgewichtsformen noch nicht.

Jedenfalls dürfte sich der Habitus dieser Formen merklich von dem der Gleichgewichtsform – entstanden aus der Dampfphase – unterscheiden, denn es herrschen an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt andere und weit differenziertere Oberflächenzustände als an der Phasengrenze Metall/Dampf.

Wie jede Kristallisation verlangt auch die Elektrokristallisation eines Metalls für ihren kontinuierlichen Ablauf stets eine mehr oder weniger große Übersättigung, d. h. eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Experimentell dürfte man also elektrolytisch einen Einkristall abscheiden, dessen Form zunächst mehr oder weniger von der Gleichgewichtsform abweicht. Erst wenn man diesen Einkristall genügend lange stromlos in Kontakt mit dem Elektrolyten beließe, sollte sich die – noch empirische – Gleichgewichtsform angenähert einstellen. Dies dürfte über einen Abbau und Umbau der äußeren Begrenzung mit Hilfe von Lokalströmen geschehen<sup>[20]</sup>. Dabei wird das Elektrodenpotential  $\varepsilon$ , das an mehreren in Habitus oder anteiliger Größe von der Gleichgewichtsform abwei-

[17] Siehe [12], dort S. 118 ff., 127, 156; [13], dort S. 224 ff.

[18] H. Gerischer: Proc. int. Conf. Protection against Corrosion by Metal Finishing, Basel 1966. Forster-Verlag, Zürich 1967, S. 11, 15 ff.

[19] M. Fleischmann u. J. A. Harrison, Electrochim. Acta (London) 11, 749 (1966).

[20] K. J. Vetter u. J. Bachmann, Z. physik. Chem. N.F. 53, 9 (1967).

chenden Flächen des Einkristalls herrscht, vom Gleichgewichtspotential  $\varepsilon_0$  (nach der negativen Seite hin) abweichen. Während des Abbaus oder Umbaus wird sich  $\varepsilon$  mehr und mehr  $\varepsilon_0$  nähern.

In diesem Zusammenhang sind z. B. Ergebnisse von Messungen an hkl-Flächen von Kupfereinkristallen bemerkenswert. Bei völliger Sauerstofffreiheit einer Wasserstoffatmosphäre fanden *Jenkins* und *Bertocci* [21] zwischen den Flächen (110) und (100) sowie (110) und (111) zunächst Potentialdifferenzen von maximal etwa -1,5 mV, die sich nach 1 Std. auf etwa -0,2 mV verringerten. Der Habitus der Flächen blieb sichtbar unverändert. Offenbar änderten sich nur die submikroskopischen Fehlstellen.

In der Elektrochemie definiert man bekanntlich die Abweichung der Galvanispannung von der Gleichgewichtsgalvanispannung  $\varepsilon_0$  als Überspannung  $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$ . Bei der Elektrokristallisation kann diese Überspannung zwei Hauptursachen haben: 1. Hemmungen im Ablauf des vorgeschalteten elektrochemischen Vorganges einer Umwandlung des Metallions, ausgehend vom Elektrolyten, in ein Halbkristallgitter-Atom. Stufenatom oder Ad-Ion auf der Metalloberfläche. Die Hemmungen mögen eine „elektrochemische“ Überspannung  $\eta_e$  hervorrufen[\*]; 2. Hemmungen bei der Kristallisation, die zu einer Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  führen. Diese Überspannung kann auf einer Hemmung der Einordnung in das Gitter (z. B. infolge Oberflächendiffusion und/oder Verdrängung von Sorbaten) auf der Bildung zweidimensionaler Netzebenenkeime oder der Bildung dreidimensionaler Keime beruhen. Der direkte Übertritt in die Halbkristallgitter erfordert praktisch keine Kristallisationsüberspannung, wenn nur eine schwachgebundene Wassermolekel zu verdrängen ist. Wohl kann er aber elektrochemisch gehemmt sein ( $\eta_e$ ).

Die Gesamtüberspannung der Elektrokristallisation läßt sich also hiernach formulieren:

$$\eta = \eta_e + \eta_k \quad (3)$$

Im Gleichgewichtszustand sollten keinerlei Hemmungen auftreten, also beide Überspannungen gleich null sein.

Für die elektrolytische Präparation von Einkristallen muß man aber, wie erwähnt, eine gewisse Übersättigung, der eine Überspannung  $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0$  entsprechen kann, zulassen. Soll der Einkristall nicht über Schraubenversetzungen wachsen, also nicht bereits von vornherein zu einem Realkristall werden, muß die Überspannung mindestens die Aktivierungsenergie zur Bildung zweidimensionaler Keime aufbringen.

Das elektrolytische Wachstum eines möglichst ungestörten Einkristalls kann also nicht unter streng idealen Bedingungen ablaufen. Für das Experiment müssen dabei elektrochemische Bedingungen zugelassen werden, die man zwar noch als

[21] L. H. Jenkins u. N. Bertocci, J. electrochem. Soc. 112, 517 (1965).

[\*] Sie läßt sich gegebenenfalls noch in andere Überspannungsarten (Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionsüberspannung) unterteilen.

gleichgewichtsnah ansehen, aber höchstens als „quasi-ideal“ bezeichnen darf. Man wird zwar  $\eta_e = 0$  beibehalten, muß aber eine merkliche Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  in Kauf nehmen. *Vetter* und *Bachmann* [20] definieren eine solche Kristallisationsüberspannung unter quasi-idealen Bedingungen folgendermaßen:

$$\eta_k = \varepsilon - \varepsilon_0 = -(RT/zF) \ln(a^*/a_0^*) \quad (4)$$

wobei  $a^*$  die Oberflächenaktivität, z. B. bei der elektrolytischen Präparation des Einkristalls, und  $a_0^*$  die Oberflächenaktivität im Gleichgewichtszustand bedeuten. Mit dieser Beziehung läßt sich die Kristallisationsüberspannung für alle Fälle formulieren, die unter noch quasi-idealen Bedingungen auftreten können, z. B. die Ausbildung von Nichtgleichgewichtsflächen, die Entstehung eines kleinen Kristalls anstelle des unendlich ausgedehnten, makroskopisch rauhe Oberflächen, Gitterstörungen und nicht zuletzt zweidimensionale Keime.

$\varepsilon - \varepsilon_0$  wird dabei nicht unter äußerem Stromfluß, sondern im Ruhezustand gemessen, wobei  $\varepsilon$  langsam in  $\varepsilon_0$  übergehen sollte. Die  $\eta_k$ -Werte, die noch unter solchen quasi-idealen Bedingungen auftreten sollten, liegen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Volt.

In den letzten vier Jahrzehnten hat es nicht an erfolgreichen Versuchen zur elektrolytischen Präparation von Einkristallen gefehlt. Allerdings handelte es sich stets um das elektrolytische Weiterwachsenlassen eines „Keimkriställchens“, das nicht elektrochemisch hergestellt worden war.

Nur in wenigen Fällen entsprechen jedoch die Versuchsbedingungen unseren quasi-idealen. In Betracht kommt etwa die Abscheidung von Silberkriställchen aus konzentrierten Lösungen von Silbersalzen mit einem relativ wenig grenzflächenaktiven Anion, z. B. dem Nitration. Die der Kristallisation vorgelagerten elektrochemischen Vorgänge sind hier kaum gehemmt;  $\eta_e$  ist also vernachlässigbar klein. Da die Gleichgewichtstromdichte, die „Austauschstromdichte“  $i_0$ , der kathodischen Silberabscheidung relativ hoch liegt[\*\*], entfernt man sich noch nicht allzusehr vom Gleichgewicht, wenn man den Kristall bei Stromdichten von  $> 10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup> wachsen läßt. Unter solchen Bedingungen können sich ohne weiteres zweidimensionale Keime bilden. Schließlich ist das Silberion nur schwach hydratisiert. Das Ad-Ion des elektrolytisch abgeschiedenen Silbers sollte daher dem Ad-Atom des aus der Dampfphase abgeschiedenen Silbers relativ ähnlich sein.

Die geschilderten quasi-idealen Präparationsbedingungen fanden sich angenähert in einer Arbeit von *Kaischew*, *Budewski* und *Malinowski* [22]. Die Autoren schieden Silber aus salpetersauren Silbernitratlösungen (3–6 N) bei 30 °C an Kathoden aus kugelförmigen Silber-einkristallen (5 bis 6 mm Durchmesser) mit Stromdichten zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $7,5 \cdot 10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup> ab.

Die unter diesen Umständen abgeschiedene „gleichgewichtsnah“ Form unterscheidet sich in ihrem Habitus nicht allzusehr von der theoretischen Gleichgewichtsform für Silber, das aus der Dampfphase abgeschieden wurde. Wie dort entsteht ein Würfel, dessen Ecken durch Oktaederflächen abgestumpft sind, nur fehlen ihm die Rhombendodekaederflächen, die noch seine Kanten abstumpfen sollten. Bekanntlich bilden

[\*\*] *Gerischer* und *Tischer* [14] fanden mit der Doppelimpulsmethode in einer Lösung von 0,1 mol/l AgClO<sub>4</sub> eine hohe Austauschstromdichte  $i_0$  von  $4,5 \pm 0,5$  A/cm<sup>2</sup>.

[22] R. Kaischew, E. Budewski u. S. Malinowski, Doklady bolgarskoj Akad. Nauk 2, 29 (1949).

sich die Würfel- und Oktaederflächen unter der besonders starken Wechselwirkung erstnächster Nachbarn aus. Für die weniger stabilen Rhombendodekaederflächen ist hingegen die weit schwächere Wirkung zweitnächster Nachbarn verantwortlich. Mit abnehmender Übersättigung, d.h. mit zunehmender Annäherung an das Gleichgewicht, treten aber in geringerem Umfang auch Flächen auf, die die Gleichgewichtsform nicht hat. Diese Abweichungen könnten auf den erwähnten Unterschieden im Oberflächenzustand der Einkristallflächen beruhen, die nach den beiden Kristallisationsverfahren hergestellt wurden. Wesentlich kann bei elektrolytisch abgeschiedenem Silber auch eine Adsorption von Nitrationen sein.

Sicher dürften aber die damals hergestellten Kristalle keineswegs frei von Versetzungen gewesen sein. Auch bestehen gegen die elektrolytische Abscheidung auf kugelförmigen Einkristallen noch insofern experimentelle Bedenken, als der gefundene Habitus z. T. auch von einer ungleichmäßigen Stromlinienverteilung beeinflusst sein kann.

Diese Problematik führte in jüngster Zeit dazu, den Einkristall nicht mehr im Ganzen elektrolytisch weiterwachsen zu lassen, sondern in einer besonderen Anordnung nur eine Fläche des Einkristalls auszubilden. Unter solchen Bedingungen läßt sich eine gleichmäßige Stromlinienverteilung erreichen. So verwendeten *Budewski, Kaischew et al.* [23] als Substrat elektrolytisch abgeschiedene Würfelflächen von einkristallinem Silber, die den Querschnitt eines Glasröhrchens ausfüllten.

Auch diese Einkristallfläche hat zunächst noch eine relativ hohe Versetzungsdichte; die Schraubenversetzungen werden aber hier durch eine Vorelektrolyse mit Silberabscheidung aus einer  $\text{AgNO}_3$ -Lösung ausgeheilt werden. Die Vorelektrolyse wird mit einer Spannung durchgeführt, die unterhalb der Kristallisationsüberspannung  $\eta_{k2}$  (etwa 10 mV) liegt, die zur Bildung zweidimensionaler Keime nötig ist. Im Laufe dieser Vorelektrolyse, bei der die Versetzungen aus der Fläche herauswandern, geht die Stromdichte bis auf null zurück. Damit ist die Fläche praktisch versetzungsfrei geworden.

Durch eine perfekte Einkristallfläche fließt kein Strom mehr, sofern die Keimbildungsüberspannung (etwa 10 mV) noch nicht erreicht wird. Überschreitet man diese Überspannung, z.B. mit einem vorgegebenen Gleichstrom (galvanostatische Bedingung), so beginnt die Überspannung periodisch zu schwanken (siehe Abb. 7). Jede Periode entspricht dem Keimbildungsvorgang einer monoatomaren Schicht (Netzebene). Die Periodendauer ist der vorgegebenen Stromdichte umgekehrt proportional.

Beim Einschalten des Stromes finden die entsprechenden Ad-Ionen noch keine Möglichkeit zur Einordnung.



Abb. 7. Überspannungsschwankungen beim Wachstum einer versetzungsfreien Einkristallfläche ( $i = 5,8 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ ; Abszisse: 0,2 sec/cm, Ordinate: 5,2 mV/cm) [nach *Budewski et al.* [23]].

[23] E. Budewski, W. Bostanoff, T. Witanoff, Z. Stoinoff, A. Kotzawa u. R. Kaischew, *Electrochim. Acta* (London) 11, 1697 (1966).

Die Überspannung steigt daher bis zu einem kritischen Maximalwert an. Erst bei diesem Wert bildet sich aus der Ansammlung von Ad-Ionen an der Oberfläche ein Keim der neuen Netzebene. Er wächst nun unter fortlaufender Anlagerung von Ad-Ionen zur Netzebene aus. Entsprechend der Ausbreitung dieser Netzebene auf der Oberfläche fällt die Überspannung. Ist die Netzebene am Flächenrand angelangt, so hat sie den niedrigsten Überspannungswert erreicht. Dann muß die Überspannung erneut bis zum kritischen Wert anwachsen, und es entsteht dort der nächste Flächenkeim, der wieder auswächst und so fort. Der nächste Keim entsteht also immer erst, wenn die vorausgehende Netzebene vollständig ausgewachsen ist.

Nach einer Beziehung von *Volmer* ist die Keimbildungsgeschwindigkeit, d.h. die Zahl der Flächenkeime pro Zeiteinheit [\*]

$$J_2 = c \cdot \exp(-K_{hkl}/\eta_{k2} \cdot RT), \quad J_2 = 1/\tau \quad (5)$$

wobei  $c$  und  $K_{hkl}$  Konstanten und  $\tau$  die Zeit zur Bildung eines Keimes bedeuten. Wesentlich ist hierbei, daß  $\ln \tau$  der Keimbildungsüberspannung  $\eta_{k2}$  umgekehrt proportional ist.

Nach *Budewski et al.* [23] läßt sich nun auch mit einer fortgesetzten Folge von Spannungsimpulsen (potentiostatische Bedingung), die die Keimbildungsüberspannung stets überschreiten und die jeweils gerade zur Bildung je eines Keimes ausreichen, beliebig oft eine Netzebene nach der anderen anlegen. Die gemessene Impulsdauer muß dabei der Keimbildungszeit  $\tau$  proportional und der Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$  umgekehrt proportional sein.

Daß unter diesen Bedingungen tatsächlich zweidimensionale Keime entstehen, wird mit der Proportionalität von  $\log \tau$  und  $1/\eta_{k2}$  begründet.

Abbildung 8 läßt die lineare Abhängigkeit der reziproken Überspannung, die zur Bildung zweidimensionaler Keime notwendig ist, vom Logarithmus der Keimbildungszeit  $\tau$  erkennen.

Damit ist die Entstehung zweidimensionaler Keime bei der Elektrokristallisation unter diesen allerdings

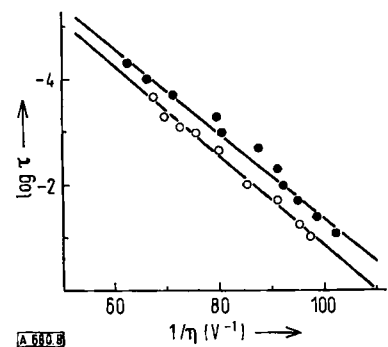


Abb. 8. Logarithmus der Keimbildungszeit  $\tau$  als Funktion der reziproken Überspannung bei der zweidimensionalen Keimbildung an einer versetzungsfreien Einkristallfläche (nach *Budewski et al.* [23]).

[\*] Anders und genauer formuliert ist

$$J_2 = c \cdot \exp(-\pi \cdot f \cdot e^2(hkl)/z \cdot e_0 \cdot kT \eta_{k2}),$$

wobei  $f$  die Fläche, die ein Atom annimmt,  $e(hkl)$  die spezifische freie Randenergie,  $z$  die Wertigkeit,  $e_0$  die Elementarladung bedeuten.

ganz speziellen Bedingungen erstmalig nachgewiesen worden. Eine Zeitlang hatte man sogar geglaubt, derartige Keime träten bei dieser Kristallisationsart überhaupt nicht auf. Mit den zur Verfügung stehenden Daten ergab sich die Arbeit zur Bildung eines Flächenkeimes bei einer Überspannung von 10 mV zu  $8,6 \cdot 10^{-13}$  erg.

#### 4. Elektrokristallisation unter realen Bedingungen

##### 4.1. Ursachen der Potentialabweichungen

Wie sich bisher zeigte, lassen sich elektrolytisch in Gleichgewichtsnähe entweder Einkristalle mit einem Habitus abscheiden, der wohl der Gleichgewichtsform ähnelt, aber sicher keineswegs versetzungsfrei ist, oder es gelingt, wenigstens eine Gleichgewichtsfläche annähernd versetzungsfrei auszubilden, was aber mit einer geringen Keimbildungsüberspannung erkauft werden muß.

Kennzeichnend für die „realen“ Bedingungen soll eine relativ große Entfernung vom Gleichgewicht sein, d. h. die Spannung  $\epsilon$  ist entweder sehr viel größer oder sehr viel kleiner als  $\epsilon_0$ . Hinsichtlich der Natur der Potentialabweichung  $\epsilon - \epsilon_0$ , die für Art und Konzentration der Ad-Atome und damit auch für den Ablauf des Kristallisationsvorganges bestimmend wird, können wir theoretisch drei Fälle unterscheiden: Im ersten Fall geht die Potentialabweichung allein von der Kristallisation aus, die gehemmt oder beschleunigt wird. Wir wollen diese Abweichung mit  $\epsilon_k - \epsilon_0$  bezeichnen, wobei  $\epsilon_k$  die Galvanispannung bezeichnen soll, die der veränderten Kristallisation entspricht. Dieser Fall läßt sich experimentell, wenn auch selten, realisieren. Im zweiten Fall bestimmt allein der vorgelagerte elektrochemische Vorgang die Potentialabweichung. Die Abweichung vom Gleichgewichtspotential ist hier mit  $\epsilon_e - \epsilon_0$  zu formulieren, wobei  $\epsilon_e$  die Galvanispannung des veränderten elektrochemischen Prozesses bedeutet.

Nun führt aber eine Hemmung oder Beschleunigung des elektrochemischen Vorganges fast immer zu einer Veränderung der Ad-Ionen-Konzentration auf der Oberfläche des Metalles, d. h. nach Gl. (7) zu einer Abweichung der Oberflächenaktivität  $a^*$  von der Gleichgewichtsaktivität  $a_0^*$ . Damit käme es bereits zu einer kristallographischen Veränderung.

Bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht überschreite man mit der beträchtlichen Überspannung  $\eta_e$  auch jene Grenze, unterhalb welcher die Kristalle noch ausschließlich über Versetzungen wachsen. Oberhalb dieser Grenze wäre also mit der Entstehung von zwei- oder dreidimensionalen Keimen zu rechnen. Dies ist z. B. der Fall bei Nickelniederschlägen, die unter starker Hemmung des Metallionendurchtrittes durch die elektrische Doppelschicht (hohe Durchtrittsüberspannung) abgeschieden werden, oder bei sehr feinteiligen Metallpulvern, die sich bei stark gehemmtem Antransport der Metallionen zur Phasengrenze im Bereich der Grenzstromdichte (hohe Diffusionsüberspannung) ausbilden.

Die alleinige Hemmung des elektrochemischen Vorganges ohne Mitbeteiligung der Kristallisation läßt sich nur verwirklichen, wenn an der Metalloberfläche

ein so großes Angebot an Halbkristallagen vorliegt, daß sich der Metallionenübergang noch ausschließlich direkt zwischen diesen Halbkristallagen und dem Elektrolyten – ohne Entstehung und Mitwirkung von Ad-Ionen – abspielt. Dieser Fall beschränkt sich im allgemeinen auf Gleichgewichtsnähe sowie auf Sonderfälle (s. Abschnitt 4.2.).

Sieht man von diesen Ausnahmen ab, so erhält man anstelle des zweiten Falles gewöhnlich den dritten – den häufigsten – Fall unter realen Bedingungen, bei dem elektrochemischer Vorgang und Kristallisation die Potentialabweichung bestimmen. Diese ergibt sich hier zu  $\epsilon_e + \epsilon_k - \epsilon_0$ . Eine Trennung der beiden Einflüsse, d. h. also die Bestimmung der Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  neben den elektrochemischen Überspannungen, war bisher experimentell sehr schwierig (s. Abschnitt 4.3.).

##### 4.2. Beispiele für die Elektrokristallisation

Betrachten wir zunächst zwei Beispiele zur Beeinflussung der Kristallisation durch das Metall. Während die Bedingungen der Bildung zweidimensionaler Keime, z. B. bei der Abscheidung von Silber auf versetzungsfreier Unterlage, noch als quasi-ideal angesehen werden könnten, sofern dabei der vorgeschaltete elektrochemische Vorgang praktisch im Gleichgewicht blieb, scheint dies für die Entstehung dreidimensionaler Keime, also bei polykristallinen Niederschlägen, nicht mehr erlaubt. Da die Bildung dreidimensionaler Keime eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie und Überspannung erfordert, liegen hier eindeutig reale Bedingungen vor.

Nach *Volmer* gilt für die Bildungsgeschwindigkeit dreidimensionaler Keime  $J_3$  eine Beziehung, die derjenigen für die Bildungsgeschwindigkeit zweidimensionaler Keime [vgl. Gl. (5)] ähnelt [\*]:

$$J_3 = c' \cdot \exp(-K'/\eta_{k_3}^2 \cdot RT) \quad (6)$$

Hierin bedeuten  $c'$  und  $K'$  Konstanten und  $\eta_{k_3}$  die Überspannung, die zur Bildung dreidimensionaler Keime erforderlich ist.

Experimentell läßt sich  $\eta_{k_3}$  auf einem anderen Metall als Unterlage ermitteln. Ein Substrat wie Platin, Tantal oder rostfreien Stahl, zumeist noch bedeckt von einem inhibierenden Sauerstoff- oder Oxidfilm, kann der elektrolytisch abgeschiedene Metallniederschlag nicht einfach fortsetzen. Für ein Aufwachsen wird von vornherein die Bildung dreidimensionaler Keime aus dem niedergeschlagenen Metall erzwungen.

Einmal entstanden, wachsen die Keime unter fortlaufender Anlagerung von Ad-Ionen weiter. Die Bildung dreidimensionaler Keime ist also hier im wesentlichen nur ein sich nicht wiederholender Initialvorgang. Erst

[\*] Anders und genauer formuliert ist

$$J_3 = \exp(-16\pi\sigma^3 \cdot v^2 \cdot \Phi(\beta))/(3KT \cdot z^2 \cdot F^2 \eta_{k_3})$$

Hierin bedeuten  $\sigma$  die spezifische freie Oberflächenenergie,  $v$  das Molvolumen,  $\Phi(\beta)$  den Benetzungswinkel der Keime mit der Unterlage,  $z$  die Wertigkeit,  $F$  die Faradaykonstante.



die Zwischenlage von Keimkristallen, adhärierend am Substrat, ermöglicht ein quasi-ideales Weiterwachsen des polykristallinen Metallniederschlags auf der Unterlage aus einem anderen Metall.

Wählt man Abscheidungsbedingungen, unter denen keine nennenswerten anderen Polarisierungen oder Überspannungen auftreten können, so kann man im Initialvorgang fast reine Keimbildungsüberspannung erhalten. Ihr gegenüber ist die Überspannung, die anschließend beim Weiterwachsen der Keime auftritt, vergleichsweise gering. Für die anfängliche Bildung dreidimensionaler Keime von Silber und Blei auf (nicht oxidfreien) Platineinkristallflächen haben *Kaischew et al.* [24] die Gültigkeit der Volmerschen Beziehung experimentell bestätigt. Dreidimensionale Keime der Metalle bilden sich auf einem anderen Metall bei einem vorgegebenen kurzen kathodischen Spannungsimpuls mit einer Polarisation. Während dieses Impulses wachsen die gebildeten Keime zu mikroskopisch sichtbaren Kriställchen aus. Der Logarithmus der Keimbildungsgeschwindigkeit  $J_3$ , die man durch Auszählen der gebildeten Mikrokriställchen unter dem Lichtmikroskop erhält, wurde entsprechend der Volmerschen Gleichung (6) umgekehrt proportional dem Quadrat der Überspannung gefunden [\*].

Auch für das quasi-ideale Weiterwachsen der Keime stellt sich übrigens wieder die Frage, ob die Metallionen hier aus dem Elektrolyten direkt auf die Keime oder Keimkriställchen übergehen, oder ob die Metallionen erst außerhalb der Keime Ad-Ionen bilden. Die Ad-Ionen hätten dann ihren Weg zu den Keimen durch Oberflächendiffusion zu finden.

Wie *Mierke und Schottky* [25] zeigen konnten, bevorzugten Silberionen (aus  $\text{AgNO}_3$ - oder  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentration) eindeutig den erstgenannten Weg. Der Nachweis gelang am Beispiel der elektrolytischen Bildung dreidimensionaler Silberkeime auf Platin. Nach der Keimzahltheorie [26] war für eine direkte Abscheidung der Silberionen an den Keimen eine deutliche Abhängigkeit der Keimzahl von der Elektrolytkonzentration zu erwarten. Bei einer Oberflächendiffusion der Ad-Ionen sollten Keimzahl und Elektrolytkonzentration praktisch unabhängig voneinander sein. Die experimentelle Keimzahl-Konzentrationskurve paßte sich gut der theoretischen Kurve an.

[24] R. Kaischew, A. Scheludko u. G. Bliznakow, Ber. bulg. Akad. Wiss. physik. Ser. 1, 137 (1950); A. Scheludko u. G. Bliznakow, ibid. 2, 227 (1951); A. Scheludko u. M. Todorowa, ibid. 3, 61 (1952); B. Mutaftschiew u. R. Kaischew, ibid. 5, 77 (1955); Z. physik. Chem. 204, 334 (1955).

[\*] Träte bei der Keimbildung – wider Erwarten – neben der Keimbildungsüberspannung  $\eta_k$ , noch ein nennenswerter Anteil elektrochemischer Überspannung  $\eta_e$  (als Durchtrittsüberspannung) auf, so könnte sich die Volmersche Beziehung (6) nicht so gut bestätigen, denn statt der nachgewiesenen Proportionalität von  $\ln J_3$  mit  $1/\eta^2$  verlangte die Durchtrittshemmung eine solche von  $\ln J_3$  mit  $\eta$  (wobei  $J_3$  proportional der Stromdichte ist).

[25] G. Mierke u. W. F. Schottky †, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 516 (1967).

[26] R. Reich u. M. Kahlweit, Z. physik. Chem. N.F. 27, 80 (1961); M. Kahlweit, ibid. 28, 245 (1961); G. Tappe u. M. Kahlweit, ibid. 30, 90 (1961); J. Osterwald, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 492 (1962).

Das zweite Beispiel für eine rein kristallisationsbestimmte Potentialdifferenz [27] betrifft Änderungen des Korrosionspotentials von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer in Abhängigkeit von Gitterstörungen. Kennzeichnend für die Korrosionsbeständigkeit darf man die Ruhegalvanispannung an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ansehen. Wie in Tabelle 1 gezeigt werden wird, ändert sich die Ruhegalvanispannung deutlich, wenn sich die Struktur der Kupferoberfläche ändert. Bei dem fehlenden äußeren Strom im Ruhezustand dürfte sich der elektrochemische Prozeß angelehnt im Gleichgewicht befinden.

Geeignete Versuchsobjekte sind wegen ihrer ganz unterschiedlichen Struktur die elektrolytisch niedergeschlagenen Metalle der bekannten Strukturtypen [27], die man z. B. in Gegenwart von Inhibitoren mit abgestufter Wirksamkeit abscheiden kann. Mit zunehmender Inhibition erhält man folgende Strukturtypen: den „Basisorientierten Reproduktionstyp“ (BR-Typ) mit seinem grobkristallinen Kristallgefüge, den „Feldorientierten Texturtyp“ (FT-Typ) mit seiner feinen Faserstruktur von bevorzugter Orientierung und den „Unorientierten Dispersionstyp“ (UD-Typ) mit seinem extrem feinkristallinen, regellos orientierten Gefüge.

Wie röntgenographische Untersuchungen derartiger Niederschläge zeigten [28], weisen sie in der Reihenfolge BR, FT, UD verkleinerte kohärente Gitterbereiche auf. Die Dichte der Subkorngrenzen – und damit die Versetzungsdichten – erhöhen sich vom BR-Typ bis zum UD-Typ um einige Größenordnungen. So vervielfachen sich auch die Gitterstörungen, hervorgerufen durch diese Korngrenzeneinflüsse.

Werden die Galvanispannungen von Kupfer der genannten Gefügetypen gegen die Galvanispannung  $\epsilon_r$  einer grobkristallinen Standard-Probe des Kupfers, deren Gefüge noch zusätzlich durch Anlassen in Hochvakuum weitgehend erholt ist, in sauren  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen (unter Luftausschluß) gemessen, so treten unterschiedliche Bezugsspannungen auf. Mit zunehmender Fehlordnungsdichte, also vom BR- über den FT- zum UD-Gefügetyp, werden die Galvanispannungen, gemessen gegen die erholte Vergleichselektrode desselben Metalls, negativer, also unedler.

Diese Potentialunterschiede  $\epsilon_k - \epsilon_r$  können als Kristallisationspolarisation der Elektroden im – stromlosen – Ruhezustand aufgefaßt werden. Im Falle starker Gitterstörungen im Metall (und somit auch auf der Elektrodenoberfläche) steigt die fehlordnungsbedingte „Aktivität“ der Metallphase als Funktion der Dichte der Gitterdeformationen an.

Gitterdeformationen mehrdimensionaler Fehlordnung wurden in solchen Proben röntgenographisch untersucht. Die nach Eintritt zeitlicher Konstanz gemessenen Differenzwerte der Ruhegalvanispannungen  $\Delta\epsilon$  verschiedener Gefügetypen lassen sich mit guter Übereinstimmung auch aus den gemessenen Dichten der Gitterdeformationen berechnen, denn unter Verwen-

[27] G. Eichkorn, F. W. Schlitter u. H. Fischer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 856 (1966).

[28] Siehe [12], dort S. 422 ff.

derung der Nernst-Beziehung [vgl. Gl. (4)] kann man schreiben:

$$\Delta \varepsilon = -(RT/zF) \cdot \ln(a_{1M}/a_{2M}) \quad (7)$$

Setzt man die fehlordnungsbedingten „Aktivitäten“  $a_1$  und  $a_2$  je zweier gleicher Metalle, die aber ein unterschiedliches Gefüge aufweisen, den relativen Verzerungen (Gitterdeformationen)  $C_1$  bzw.  $C_2$  proportional<sup>[\*]</sup>, so ergibt sich

$$\Delta \varepsilon = -(RT/zF) \cdot \ln(C_1/C_2) \quad (8)$$

Mit den röntgenometrisch erhaltenen Werten  $C_1$  und  $C_2$  der Gitterdeformationen erhält man also die Potentialdifferenz  $\Delta \varepsilon_r$ . Die so mit Niederschlägen  $M_1$  und  $M_2$  ermittelten  $\Delta \varepsilon_r$ -Werte stimmen gut mit den elektrochemisch zwischen  $M_1$  und  $M_2$  gemessenen  $\Delta \varepsilon_e$ -Werten überein (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Potentialdifferenzen  $\Delta \varepsilon_r$  (aus Gitterdeformationen) und  $\Delta \varepsilon_e$  (elektrochemisch gemessen) zwischen Elektrolytkupfer unterschiedlicher Struktur [29].

Strukturtyp	$C_1/C_2$	$\Delta \varepsilon_r$ (mV)	$\Delta \varepsilon_e$ (mV)
$M_1$ UD $M_2$ BR	2,0	8,9	8,95
$M_1$ UD $M_2$ FT	1,68	6,6	6,6
$M_1$ FT $M_2$ BR	1,19	2,1	2,2

### 4.3. Bestimmung der Kristallisationsüberspannung

Wie bereits erwähnt, werden während der Elektrolyse in den meisten Fällen sowohl Kristallisation als auch vorgelagerter elektrochemischer Prozeß gleichzeitig gehemmt oder beschleunigt sein. Hier besteht die Aufgabe, die charakteristischen Folgen dieser Hemmungs- oder Beschleunigungserscheinungen, d.h. die ihnen zuzuordnenden Potentialänderungen, voneinander zu unterscheiden. Bis vor kurzem konnte man die hier interessierende Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  nur als Differenz der Gesamtüberspannung  $\eta_{ges}$  und sämtlicher anderen, im einzelnen zu bestimmenden Überspannungen (die in diesem Aufsatz unter elektrochemischer Überspannung  $\eta_e$  zusammengefaßt werden) zuzüglich des Ohmschen Spannungsabfalles an der Phasengrenze ermitteln<sup>[28]</sup>. Die Kristallisationsüberspannung ergibt sich also aus

$$\eta_k = \eta_{ges} - (\eta_e + \eta_\Omega) = \eta_{ges} - (\eta_D + \eta_d + \eta_r + \eta_\Omega) \quad (9)$$

Dieses Verfahren ist relativ ungenau und wird wegen seiner Umständlichkeit kaum angewendet.

Zwar kann man unter gewissen Bedingungen elektrochemische Überspannungen ausschalten, wenn man die zeitlichen

[\*] Erhalten durch fourieranalytische Auswertung röntgenographischer Linienprofilmessungen. Es ergeben sich die mittleren relativen Netzebenenverrückungen, aus denen die relativen Verzerrungen (Deformationen) mehrdimensionaler Fehlordnung erhalten werden. Sie sind über den größten Teil des Gitterbereichs konstant.

Potentialänderungen im Ruhezustand (d.h. ohne von außen angelegte Spannung) mißt. Man kann auf diese Weise die Kristallisationsüberspannung erhalten, wie *Vetter* und *Bachmann*<sup>[20]</sup> gezeigt haben. Auch das Beispiel von *Eichkorn* und *Fischer*<sup>[29]</sup> (s. Tabelle 1) beruht auf diesem Verfahren. Leider ist dieser Weg aber für die Elektrolyse nicht anwendbar.

Die Lösung dieses Problems bei der Elektrolyse wäre möglich, wenn man Bedingungen fände, unter denen die elektrochemischen Überspannungen und die gesuchte Kristallisationsüberspannung nacheinander auftreten. Dies gelingt, wenn das Metall auf einem reproduzierbaren Substrat aus dem gleichen Metall abgeschieden wird, das durch eine extrem hohe Konzentration an Halbkristallagen gekennzeichnet ist<sup>[29]</sup>. Dabei werden die Abscheidungsbedingungen derart gewählt, daß man mit ihnen auf einem Substrat des gleichen Metalls, jedoch mit normaler (also viel geringerer) Halbkristallagendichte, mit Sicherheit eine Kristallisationsüberspannung erwarten sollte.

Auf dem hochaktiven Substrat mit der hohen Konzentration an Halbkristallagen dürfte sich bei der Metallabscheidung unter den erwähnten Bedingungen zunächst der in Abschnitt 4.1. erwähnte Fall zwei der realen Kristallisationsbedingungen verwirklichen. Vorerst wird sich also das Metall hauptsächlich direkt an den Halbkristallagen abscheiden, wobei keine Kristallisationsüberspannung auftritt. Somit werden anfangs nur die Überspannungen des elektrochemischen Prozesses sowie der Ohmsche Spannungsabfall auftreten. Erst nach Sekunden bis Minuten wird die substratabhängige Wachstumsform in eine individuelle Form, abhängig von den Abscheidungsbedingungen, übergehen. Während die elektrochemischen Überspannungen und der Ohmsche Spannungsabfall praktisch unverändert bleiben, tritt dabei zusätzlich Kristallisationsüberspannung auf.

Wesentlich für den Erfolg mußte dabei die geeignete Wahl eines Substrates sein, das man auch im polykristallinen Zustand als hinreichend definiert ansehen kann. Während man für das Weiterwachsen eines Einkristalls unter quasi-idealen Bedingungen eine praktisch versetzungsfreie Einkristallfläche als Substrat wählte, verwendeten wir für die realen Bedingungen zur Bestimmung der Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  neben der elektrochemischen Überspannung  $\eta_e$  das andere Extrem, nämlich ein polykristallines Substrat mit besonders hoher Oberflächenaktivität (d.h. Versetzungsdichte) bei regelloser Kristallorientierung und äußerst feinem Korn. Als Substrat für unsere Versuche diente ein kathodischer Kupferniederschlag im „unorientierten Dispersionstyp“ (UD-Typ, s. Abschnitt 4.1.). Ein solcher, im Hochvakuum bei 250 °C gereinigter Niederschlag hat die zuvor erwähnte Struktur. Auf diesem Substrat wurde Kupfer in Gegenwart eines kathodisch wirksamen Fremdstoffsorbates,  $\beta$ -Naphthochinolin (1-Azaphenanthren), abgeschieden. Auf einer normalen Kupferoberfläche, die relativ arm an Halbkristallagen ist, würde sich das Kupfer unter der Einwirkung des Fremdstoffs (Konzentration zwischen  $10^{-7}$  und  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) sogleich im „Feldorientierten Texturtyp“

[29] G. Eichkorn u. H. Fischer, Z. physik. Chem. N.F. 53, 29 (1967).

abscheiden [\*]. Dem hochaktiven Substrat hingegen paßt sich der Niederschlag vorerst strukturell an. Erst bei weiterer Elektrolyse geht die substratabhängige Struktur in das feinfaserige Gefüge des FT-Typs über.

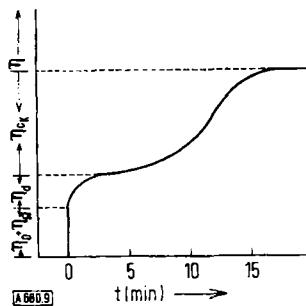


Abb. 9. Zeitliche Änderung der Überspannung  $\eta$  beim Übergang von der Reproduktion zur individuellen Wachstumsform (nach Eichkorn u. Fischer [29]).

In der Zeit der Anpassung an das Substrat dürfte die Kristallisationsüberspannung noch vernachlässigbar gering sein. Man mißt während dieser Zeit nur Anteile der elektrochemischen Überspannung  $\eta_e$ . Abbildung 9 zeigt die zeitliche Änderung der Überspannung bei konstant gehaltener Stromdichte. Folgende Überspannungsanteile treten auf: 1.  $\eta_D + \eta_a$ , die Summe der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  und des Ohmschen Spannungsabfalls sowie 2.  $\eta_d$ , die Diffusionsüberspannung, die sich mit der Zeit einstellt.

Während einer Art Inkubationszeit setzt sich das Kristallgefüge der Unterlage im Niederschlag noch fort. Die gesamte Polarisation erhöht sich mit der Zeit, bis ein zeitunabhängiges stationäres Polarisationsplateau erreicht ist. Hier hört der Bereich einer Anpassung des Niederschlages an das Substrat auf, wie sich mikroskopisch nachweisen läßt.

Der bevorzugt orientierte FT-Gefügetyp, der nunmehr entsteht, hat eine Fasertextur. Er setzt sich sehr gleichmäßig aus vielen Kristallfäden zusammen, die sämtlich parallel zu den Feldlinien, also senkrecht zur Unterlage, orientiert sind. Jeder einzelne Kristallfaden baut sich aus zahlreichen übereinander gelagerten „Wachstumsschichten“ auf. Schließlich besteht jede Wachstumsschicht wieder aus sehr vielen Gitterebenen (Größenordnung etwa 1000).

#### 4.4. Entstehung des FT-Gefügetyps

Über die Entstehung des sehr gleichmäßig aufgebauten „Feldorientierten Texturtyps“ gab es bisher noch keine genügend fundierte Theorie. Offensichtlich ist die Wachstumsschicht das wesentliche Bauelement dieser Struktur. Bisher war die Frage offen, ob die Wachstumsschicht – und damit wohl auch der FT-Typ – über zweidimensionale [30] oder dreidimensionale [31] Keime entsteht.

Wie Abbildung 9 zeigt, tritt oberhalb des Plateaus die Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  auf, entsprechend

[\*] Aus 1N CuSO<sub>4</sub> + 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C und  $2 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> Stromdichte.

[30] Siehe [12], dort S. 393 ff.

[31] L. Graf, Z. Metallkunde 42, 336 (1951).

der Ausbildung der individuellen geschichteten und bevorzugt orientierten Wachstumsform, die sich mikroskopisch erkennen läßt. Eine nennenswerte Änderung der anderen Überspannungsarten ist dabei nicht zu erwarten. Die Kristallisationsüberspannung steigt mit der Zeit in einer S-Kurve bis zu einem stationären Wert an, der dem stationären Zustand der substratunabhängigen Kristallisation unter den gegebenen Abscheidungsbedingungen entspricht. Die Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  ist somit durch die Differenz von stationärer Endüberspannung und „Plateau“-Überspannung gegeben. Die experimentelle S-Kurve stimmt mit einer solchen überein, die sich unter der Annahme berechnen läßt, daß die Schichten über zweidimensionale Keime entstehen [29].

Geht man von dieser Annahme aus, so möge X, die Zahl der Wachstumsschichten, die sich pro cm<sup>2</sup> und sec bilden, d.h. die Schichtbildungsgeschwindigkeit, der mittleren Geschwindigkeit  $J_2$  der Bildung zweidimensionaler Keime proportional sein. Ersetzt man in der Volmerschen Gleichung (5)  $J_2$  durch X, so dürfte eine lineare Beziehung zwischen  $\ln X$  und  $1/\eta_{k_2}$  als weitere Stütze für eine Bildung zweidimensionaler Keime gelten.

Die Größe X läßt sich röntgenanalytisch aus den mittleren Abmessungen der kohärenten Gitterbereiche ermitteln, die den mittleren Abmessungen der Wachstumsschichten entsprechen. Experimentell kann man die mittleren Dicken der Wachstumsschichten und damit die Schichtbildungsgeschwindigkeit durch Veränderung der Inhibitorkonzentration variieren. Damit ändert sich auch die Kristallisationsüberspannung.

Die Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  nimmt erwartungsgemäß mit der Inhibitorkonzentration zu und wird, mit im Mittel etwa 100 mV, vergleichbar mit der mittleren elektrochemischen Überspannung  $\eta_e$ . Die mittlere lineare Ausdehnung der kohärenten Gitterbereiche liegt je nach Inhibitorkonzentration zwischen 3270 und 1750 Å. Sie nimmt mit erhöhter Inhibitorkonzentration ab. Die Schichtbildungsgeschwindigkeit X wächst mit erhöhter Inhibitorkonzentration.

In Abbildung 10 sind die den Keimbildungsgeschwindigkeiten proportionalen Schichtbildungsgeschwindigkeiten X gegen  $1/\eta_{k_2}$  aufgetragen. Man erkennt, daß die lineare Beziehung, gültig für den Fall, daß die Bildung zweidimensionaler Keime geschwindigkeitsbestimmend ist, sehr gut erfüllt ist. Die aus dem Geradenanstieg berechenbare Aktivierungsenergie ergibt sich

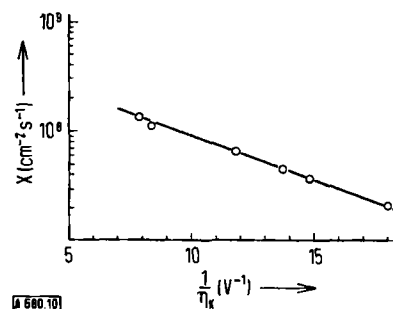


Abb. 10. Nachweis der Bildung zweidimensionaler Keime ( $X$  = Zahl der Wachstumsschichten,  $\eta_k$  = Keimbildungsüberspannung) (nach Eichkorn u. Fischer [29]).

bei einer Keimbildungsüberspannung von 10 mV zu etwa  $8 \cdot 10^{-13}$  erg. Dieser Wert stimmt gut mit dem Wert von Budewski ( $8,6 \cdot 10^{-13}$  erg) für die Bildung zweidimensionaler Keime auf Silber überein (vgl. Abschnitt 3.). Beide Metalle haben die gleiche Elementarzelle mit nicht sehr verschiedenen Abmessungen.

Wir haben also drei Kriterien gewonnen, die für eine Bildung zweidimensionaler Keime sprechen: Die Übereinstimmung der – aufgrund der angenommenen Keimbildung – berechneten S-Kurve mit der experimentell gefundenen, die Gültigkeit der Volmerschen Beziehung Gl. (5) und die Übereinstimmung der ermittelten Aktivierungsenergien zur Bildung zweidimensionaler Keime für Kupfer und Silber. So erscheint die Annahme durchaus berechtigt, daß die Netzebenen in den Wachstumsschichten unter Bildung zweidimensionaler Keime entstehen.

Die Wachstumsschicht ist eine charakteristische und bei der Elektrokristallisation (wie auch bei anderen Kristallisationsarten) häufig vorkommende Fehlordnung im Kristallgitter. Im Idealkristall treten Wachstumsschichten nicht auf. Bei quasi-idealem Wachstum kann eine neue Netzebene erst entstehen, nachdem die vorausgehende vollendet ist. Dies bestätigen die Ergebnisse von Budewski et al.<sup>[23]</sup>. Hingegen können Netzebenenkeime unter realen Bedingungen, fern vom Gleichgewicht, viel häufiger entstehen, d. h. sie warten längst nicht erst die Vollendung der zuvor entstehenden Netzebene ab.

In unserem Beispiel wird die weit höhere Keimbildungshäufigkeit einmal schon von der relativ hohen Überspannung  $\eta_e$  angeregt. Weiterhin können vorhandene Fremdstoffsorbatte auch die Aktivierungsenergie zur Keimbildung verringern. Im Realfall werden also über die erste, noch ganz unvollendete Netzebene in kurzen Abständen viele weitere Netzebenen fließen (s. Abb. 11, links, 1. Stadium).

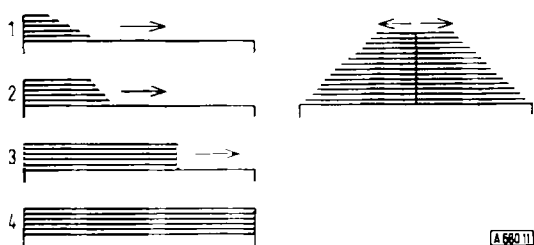


Abb. 11. Entstehung der Wachstumsschicht und der Pyramide.

Daß die einzelnen atomaren Stufen sich schließlich zu einer hohen Makrostufe (im Mittel etwa 1000 atomare Stufen) bündeln (Abb. 11, links, 3. Stadium), läßt sich folgendermaßen erklären<sup>[32]</sup>: Jeder der nacheinander entstehenden Netzebenenkeime wächst durch Anlagerung von Metall zu einer atomaren Stufe aus, die sich senkrecht zur Randfläche auf der Unterlage ausbreitet. Metall scheidet sich nur am Stufenrand mit seinen zahlreichen Halbkristallagen, nicht aber an der glatten Stufenfläche parallel zur Unterlage ab. Als Gleichgewichtsfläche bleibt diese praktisch passiv. An der Randfläche herrscht daher momentan eine sehr hohe lokale

[32] Siehe [12], dort S. 394.

Stromdichte, die aber sehr schnell zurückgehen muß. Dafür sorgt die sehr rasch zunehmende Verarmung an abscheidbaren Metallionen.

Zeitlich zunehmende Metallionenverarmung sowie zeitlich anwachsende Inhibition infolge Fremdstoff-sorption verlangsamen nun das Wachstum einer jeden vorausgehenden Netzebene etwas früher und stärker als das der folgenden. So können die folgenden Netzebenen jeweils die vorausgehenden einholen. Dabei vereinigen sie sich zu einer Makrostufe, der Wachstumsschicht. Abnehmende lokale Stromdichte (mit zunehmender Auflagerung atomarer Stufen) und zunehmende Inhibition begrenzen Dicke und Breite der Wachstumsschicht. Daß zunehmende Inhibition die mittlere lineare Ausdehnung der Schicht verringert, wurde experimentell bestätigt (s. Abschnitt 4.3.).

Der Aufbau neuer Makrostufen wird sich fortlaufend wiederholen. So dürfte die Kristallfaser des FT-Typs (entsprechend wohl auch ein isolierter Whisker) entstehen. Infolge der hohen Keimbildungshäufigkeit werden im kompakten FT-Typ zahllose Kristallfasern dicht aneinandergereiht und parallel zueinander wachsen. Ihre Zahl pro Flächeneinheit nimmt mit der vorgegebenen Spannung und Inhibition zu.

Wirken eine ausreichende Metallionenkonzentration, schwache oder fehlende Inhibition und niedrige Stromdichte zusammen, so werden aufeinanderfolgende atomare Stufen nicht mehr die vorausgehenden einholen können. Makrostufen können also nicht auftreten. Statt dessen werden dann Pyramiden entstehen (siehe Abb. 11, rechts).

In der Tat beobachtet man bei der Kupferabscheidung aus  $\text{NCuSO}_4 + \text{NH}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 22°C auf Kupfer mit (100)-Textur unterhalb  $4 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> Pyramiden, oberhalb dieser Stromdichte kubische Plättchen, die sich aus Wachstumsschichten aufbauen<sup>[33]</sup>. Die Vermutung liegt nahe, daß die Makrostufen der Wachstumsspiralen (s. Abschnitt 1.), deren mittlere Höhe mit derjenigen der Wachstumsschichten vergleichbar ist, nach einem ähnlichen Bündelungsprinzip entstehen. Hier wie dort könnten lokale Änderung der Stromdichte an den Rändern der atomaren Stufen und unterschiedliche zeitliche Verarmungserscheinungen dafür verantwortlich sein, daß vorausgehende Stufen auch hier von den folgenden eingeholt werden. Eine Inhibition kann an diesen Vorgängen jedoch kaum beteiligt sein, denn Wachstumsspiralen werden von geringsten Mengen an Inhibitoren leicht blockiert.

Die Tatsache, daß während des Wachstums keine der Flächen auf Schraubenversetzungen und Spiralen exakte Gleichgewichtsflächen sind, dürfte ebenso eine Anlagerung von Inhibitoren wie von Metallionen auch an denjenigen Flächen ermöglichen, die nicht Randflächen der Stufen sind. Vielleicht ist dies der Grund, weshalb Wachstumsspiralen in ihrem Dickenwachstum nicht aufhören und sich auch zeitlich viel weiter ausbreiten können als Wachstumsschichten.

#### 4.5. Entstehung des UD-Gefügetyps

Der „Unorientierte Dispersionstyp“ (UD-Typ), der aus regellos orientierten, sehr feinen Partikelchen<sup>[\*]</sup> besteht, wird bei besonders starker Inhibition erhalten.

[33] H. Seiter, H. Fischer u. L. Albert, *Electrochim. Acta* (London) 2, 97 (1960), dort Abb. 1 und 2.

[\*] Durchmesser im Mittel etwa 600 Å.

Während bei Zusatz von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\beta$ -Naphthochinolin zum Elektrolyten noch der FT-Typ entsteht, findet man bei  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l bereits eindeutig den UD-Typ [34]. Wie Vorversuche ergaben, gehorcht die Überspannung im Falle der höheren Konzentration nicht mehr der Volmerschen Beziehung [Gl. (5)], und die  $(X/\eta_k^{-1})$ -Kurve (Abb. 10) weicht dann deutlich von der Linearität ab. Es liegt daher nahe, für das Entstehen des UD-Typs eine Bildung dreidimensionaler Keime anzunehmen.

Die Bildung dreidimensionaler Keime konnte man bisher nur bei der kathodischen Metallabscheidung auf einem anderen, mit Sauerstoff bedeckten Metall nachweisen [24]. Hier hingegen stellt sich wieder – wie bei der Bildung zweidimensionaler Keime – die Aufgabe, die Art der Keimbildung im Metallniederschlag auf einer Unterlage aus dem gleichen Metall zu ermitteln, und zwar in Gegenwart eines stark grenzflächenaktiven Inhibitors. Ein weiterer Unterschied besteht auch in der Kontinuität der Keimbildung. Während die Bildung dreidimensionaler Silberkeime auf Platin nur ein Initialvorgang ist, den das kontinuierliche Auswachsen dieser ersten Keime ablöst, hat man bei der Abscheidung in Gegenwart starker Inhibitoren mit einer gleichmäßig fortgesetzten Keimbildung zu rechnen, die von einem geringen Auswachsen der Keime überlagert wird.

Scheidet man Kupfer in Gegenwart einer ausreichenden Menge Inhibitor ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l *o*-Phenanthrolin [\*]) auf Elektrolytkupfer im BR-Typ ab, so erhält man dabei den in Abbildung 12 dargestellten zeitlichen Verlauf der Überspannung [35]. Er ist für

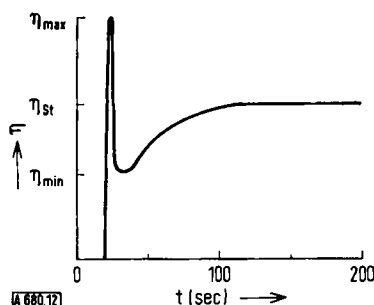


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf der Überspannung bei der Bildung dreidimensionaler Keime (nach Elchorn u. Fischer [35]).

eine Abscheidung unter den Bildungsbedingungen des feinkörnigen UD-Typs auf einer weit gröber strukturierten Unterlage charakteristisch.

Als Elektrolyt (mit dem Inhibitorzusatz) diente wieder eine Lösung von  $n \text{ CuSO}_4 + n \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Vor der Abscheidung ( $25^\circ\text{C}$ ,  $3 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ ) wurde die Einstellung des Gleichgewichtes der Inhibitorsorption an Kupfer abgewartet.

Dem Sorptionsgleichgewicht im noch stromlosen Zustande folgend belegt der Fremdstoff nahezu alle Ak-

tivstellen und auch einen großen Teil der inaktiven Oberfläche. Dieser Ausgangszustand der Oberfläche führt beim Einschalten des Stromes sogleich zu einer hohen Ad-Ionenkonzentration, verbunden mit einem sehr steilen Anstieg der Überspannung bis zum Wert  $\eta_{\max}$ . Infolgedessen bilden sich überall nahezu gleichzeitig dreidimensionale Keime aus.

Die so entstandene, noch ausgangsbedingte Front von Primärkeimen wächst aus, was mit einer wesentlichen Störung des anfänglichen Gleichgewichtes der Inhibitorsorption (infolge Verdrängung oder Einbau der Fremdmoleküle im Niederschlag) verbunden ist. Dabei fällt die Überspannung steil ab. Dies dürfte auf dem Verschwinden der primären Keimbildungsüberspannung sowie eines Anteils an Durchtrittsüberspannung beruhen. Zurück bleibt mit  $\eta_{\min}$  derjenige Anteil an Durchtrittsüberspannung, der einem nunmehr erreichten stationären Zustand der Fremdstoffsorption entspricht. Ihm folgen in einer entsprechenden zeitlichen Verschiebung erneute Keimbildung, verbunden mit dem Auswachsen der Keime. Beides geht ebenfalls in einen stationären Zustand über und setzt sich kontinuierlich fort. Dem entspricht der Wert der stationären Überspannung  $\eta_{\text{st}}$ .

Da das Auswachsen der Keime keine nennenswerte Überspannung verlangt, dürfte die Differenz  $\eta_{\text{st}} - \eta_{\min}$  der stationären Keimbildung zuzuordnen sein. Sie nimmt mit erhöhter Inhibitorkonzentration zu. An ihr wäre nun zu prüfen, ob eine Überspannung  $\eta_{k_2}$  oder  $\eta_{k_3}$  vorliegt. Damit stellt sich die Frage nach der Gültigkeit der Volmerschen Beziehung Gl. (5) oder Gl. (6). Auch hier – wie beim Nachweis zweidimensionaler Keime bei der gehemmten Elektrokristallisation – läßt sich die Keimbildungsgeschwindigkeit  $J$  nicht direkt experimentell erhalten. Gleichermäßen bietet sich aber auch hier anstelle von  $J$  eine Größe  $X$  an, die die pro sec und pro  $\text{cm}^2$  entstehenden Partikelchen (hier des UD-Typs) angibt. Diese stimmen in der Größe mit den röntgenographisch erfaßbaren, kohärent streuenden Gitterbereichen überein. Es wird angenommen, daß ein jeder solcher Bereich, dessen Durchmesser im Mittel  $600 \text{ \AA}$  beträgt, einem einzigen Keimbildungsvorgang entstammt. Dies ist eine plausible Annahme.

Für  $X$  ergibt sich unter den Versuchsbedingungen die Beziehung:

$$X = 1,08 \cdot 10^{18} / \bar{G}^3 = J \quad (10)$$

Der Zähler des Bruches gibt das Kupfervolumen in  $\text{\AA}^3$  pro  $\text{cm}^2$  an, das sich bei  $3 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$  Stromdichte in der Sekunde abscheidet.  $\bar{G}^3$  ist das mittlere Volumen eines kohärent streuenden Gitterbereiches, wenn  $\bar{G}$  die mittlere lineare Ausdehnung des Bereiches bedeutet.  $\bar{G}$  läßt sich röntgenographisch bestimmen.

In Abbildung 13 sind die nach Gl. (10) aus röntgenographischen Daten berechneten Keimbildungsgeschwindigkeiten  $J$  gegen den Kehrwert des Quadrats der Keimbildungsüberspannung  $1/\eta_k$ , für einige Inhibitorkonzentrationen aufgetragen. Im halblogarithmischen Maßstab ergibt sich reproduzierbar eine Gerade.

Damit ist nachgewiesen, daß der UD-Typ, wie vermutet über eine Bildung dreidimensionaler Keime

[34] Siehe [12], dort S. 485ff.

[\*] Wegen seiner größeren Löslichkeit besser geeignet als  $\beta$ -Naphthochinolin.

[35] G. Elchorn u. H. Fischer, Z. physik. Chem. N. F., im Druck

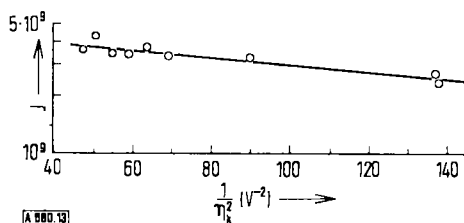


Abb. 13. Nachweis der Bildung dreidimensionaler Keime ( $J$  = Keimbildungsgeschwindigkeit,  $\eta_k$  = Keimbildungsüberspannung) (nach Eichkorn u. Fischer [35]).

entsteht. Mit den verfügbaren Daten läßt sich die Keimbildungsarbeit bei 100 mV Keimbildungsüberspannung  $\gamma_{k3}$  zu  $2 \cdot 10^{-14}$  erg, bei 10 mV Überspannung zu  $2 \cdot 10^{-12}$  erg errechnen. Diese Werte stimmen größenordnungsmäßig mit Werten überein, die auf anderem Wege für die Bildung dreidimensionaler Keime von Ag, Pb und Hg auf Platineinkristallen gefunden wurden [24].

Eingegangen am 8. März 1968 [A 680]

## ZUSCHRIFTEN

### Bildung von 1,2-Dimethyl-cyclobutadien bei der Photolyse von Dimethyl-cyclobutendicarbonsäure-anhydrid<sup>[1][\*\*]</sup>

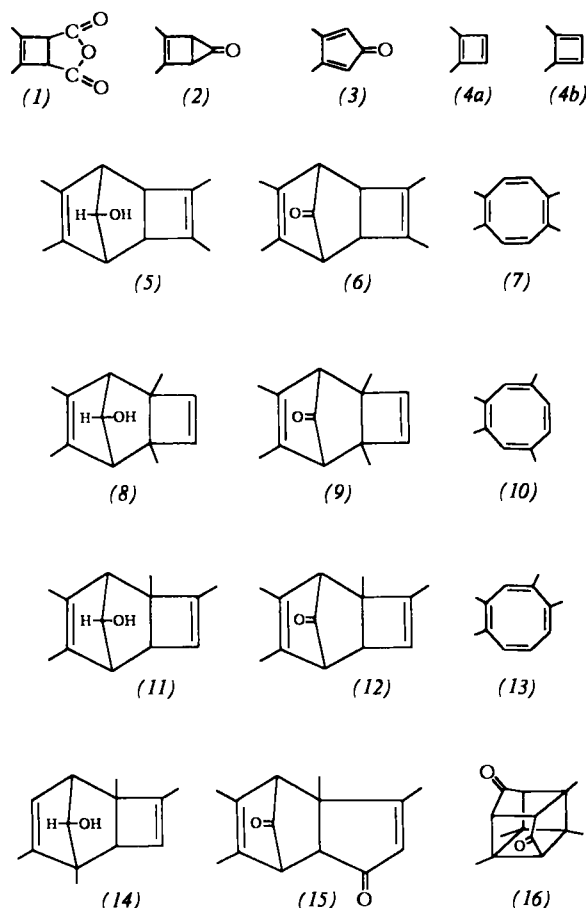
Von G. Maier und U. Mende<sup>[\*]</sup>

Das Belichten von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid führt zu Produkten [permethylierte Derivate von (6), (7), (15) und (16)], deren Entstehung sich unter Annahme von Tetramethyl-cyclobutadien als Zwischenstufe zwanglos deuten läßt. Die gefundenen Substanzen genügen jedoch nicht als Beweis für diese Hypothese<sup>[1]</sup>.

Nach der Belichtung des Anhydrids (1) (Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner, Vycor-Filter, Äther, 18 °C, 2 Std.) erhielten wir durch Chromatographie an Kieselgel ein Gemisch der drei isomeren Tetramethyl-cyclooctatetraene (7), (10) und (13)<sup>[2]</sup> (Gesamtausbeute 8,8 %, *o*-Xylol (0,6 %), Durool (1,0 %), Pseudocumol (3,0 %), ein nicht trennbares Gemisch von Ketonen (11,5 %), das Dimere (15) des Dimethyl-cyclopentadienons (3) (8,1 %) und das Käfig-Diketon (16) (6,0 %). Die entscheidenden Zwischenprodukte scheinen die Ketone zu sein, denn das isolierte Ketongemisch gab bei erneuter Belichtung die gleichen Kohlenwasserstoffe [jedoch weniger (10)] wie (1).

Die Aromaten wurden gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch identifiziert. Aus dem Gemisch der Cyclooctatetraene konnte nur (13) sauber abgetrennt werden. Nach der Analyse des NMR-Spektrums des Gemischs betrug das Verhältnis (7):(10):(13) etwa 5:2:10. Um das Ketongemisch besser analysieren zu können, wurde es mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Die entstandenen Alkohole konnten säulenchromatographisch getrennt werden. Jedes Keton gab stereospezifisch nur einen Alkohol. Die Alkohole (5) und (11) – und damit auch die Ketone (6) und (12) – lagen im Verhältnis 1:2 vor. Der Alkohol (8) wurde nicht gefunden, dafür aber eine kleine Menge des Isomeren (14) [Struktur aus dem NMR-Spektrum abgeleitet].

Die erhaltenen Verbindungen beweisen, daß bei der Photolyse von Anhydriden des Typs (1) tatsächlich Cyclobutadiene gebildet werden, denn: Photolytische Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zu (2), dessen Ringöffnung zu (3) und Addition des aus (2) durch CO-Eliminierung entstandenen Dimethylcyclobutadiens (4) an (3) sollte die Ketone (6), (9) und (12) geben. Sofern Cyclobutadien ein rechteckiges Singulett-Molekül mit lokalisierten Doppelbindungen<sup>[3]</sup> ist und einer schnellen Valenzisomerisierung unterliegt, müßten – vorausgesetzt, daß sterische Faktoren keine Selektivität bedingen – die drei Ketone im Verhältnis 1:1:2 entstehen. Auf allen anderen plausiblen Wegen [Dimerisierung von (2) oder (3) oder Reaktion von (2) mit (3) und nachträgliche Abspaltung von CO] dürften sich nur die Ketone (6) und (9) oder Verbindungen mit völlig anderer Struktur bilden. Die relativen Mengen der isolierten Tetramethyl-cyclooctatetraene, Aro-



Verb.	Fp (°C)	NMR [a]
(5)	137–139	6,04 (1) T, 7,12 (2) M, 7,75 (2) M, 8,18 (1) br. S, 8,42 (6) S, 8,53 (6) S
(11)	88–89	4,55 (1) Q, 5,92 (1) T, 7,25 (1) M, 7,75 (1) M, 8,10 (2) M, 8,40 (3) br. S, 8,46 (3) br. S, 8,49 (3) D, 8,57 (3) S
(14)	40–41,5	[b] 4,55 (2) M, 6,40 (1) M, 7,66 (1) M, 8,08 (1) M, 8,43 (3) D, 8,52 (1) S, 8,56 (3) D, 8,63 (3) S, 8,94 (3) S
(15)	142–144 [c]	3,99 (1) Q, 6,94 (1) Doppel-D, 7,36 (1) D, 7,58 (1) D, 7,95 (3) D, 8,32 (6) S, 8,65 (3) S
(16)	148–150 [d]	7,69 (2) S, 7,86 (2) S, 8,79 (6) S, 8,89 (6) S

[a]  $\tau$ -Werte, Zahl der Protonen, Art der Aufspaltung. Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard. [b] In  $\text{CCl}_4$ . [c] IR ( $\text{CCl}_4$ ): C=O-Banden bei 1705 und 1785  $\text{cm}^{-1}$ . [d] IR ( $\text{CCl}_4$ ): Bande bei 1755  $\text{cm}^{-1}$ .