

ersichtliche Änderung der NH_3 -Adsorption Δ_{NH_3} von ca. $2 \mu\text{Mol}/\text{m}^2$. Das Verhältnis $\Delta_{\text{NH}_3}/\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ist also hier < 1 , während es bei den SiO_2 -Modifikationen zwischen 1 und 2 lag und so auf die Bildung von SiOH -Gruppen an der Oberfläche schließen ließ. Der Unterschied dürfte daher kommen, daß das Wasser am Silicium nicht nur als Adsorptionsbrücke funktioniert, sondern auch als Oxydationsmittel. Der Zyklus, der zur Bestimmung der Kurven 1 und 2 führte, war daher auch nicht reproduzierbar. Die entsprechend bestimmten Kurven 3 und 4 zeigen eine geringe Erhöhung der Adsorptionswerte, die erklärlich ist durch die irreversible Oxydation der Oberfläche durch Wasser. Damit ist auch die Angleichung an die SiO_2 -Oberfläche „von unten her“ gezeigt.

Die Herstellung einer sauberen oxydfreien Si-Oberfläche durch Abrauchen mit HF gelang nicht. Nach Ausheizen bei 600°C war der Absolutwert und der irreversible Anteil der NH_3 -Adsorption so groß, daß noch die Anwesenheit von Säure an der Oberfläche wahrscheinlich ist. Eine höhere Ausheiztemperatur war aber zu vermeiden, da sonst das Quarzglaskölbchen durch die der *Boudouard* schen analogen Reaktion unter SiO -Bildung zerstört worden wäre.

Beim thermischen Abbau der Wasserbelegung von Quarz und GeO_2 wurde bisher stets eine geringe Menge Wasser-

stoff gefunden. Es handelte sich dabei um so geringe Mengen, daß man Spuren organischer Verunreinigungen dafür verantwortlich machen konnte. Andererseits soll nach Weyl³ die Möglichkeit bestehen, daß an der Oberfläche von SiO_2 Stellen von Sauerstoffunterschuss, vielleicht sogar von elementarem Silicium bestehen.

Der Wasserstoff (einige Zehntel Mikromol pro m^2) könnte dann auch von der Oxydation dieser Zentren durch adsorbiertes Wasser herrühren.

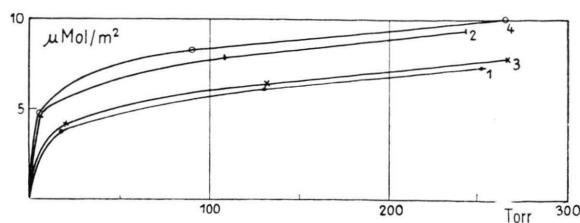


Abb. 1. Ammoniakadsorption an Si bei 25°C mit (Kurven 2 und 4) und ohne Wasservorbelegung (Kurven 1 und 3).

³ W. A. Weyl, Research Suppl. 3, 230 [1950].

Die wechselseitigen Verwachsungen von Cu und Cu_2O nach Oxydation und Reduktion

Von G. Jellinek, E. Menzel und
Chr. Menzel-Kopp

Physikalisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 10a, 802—803 [1955]; eingeg. am 9. September 1955)

Unter den gesetzmäßigen Kristallverwachsungen nehmen die Reaktionsschichten (Anlaufhäute) eine besondere Stellung ein. Das Material des Gastkristalls ist hier durch chemische Reaktion des Trägerkristalls mit dem umgebenden Medium entstanden. Am häufigsten wurden bisher derartige Verwachsungen durch Oxydation von Metallkristallen hergestellt und untersucht; aber auch Reduktionsschichten gehören in diesen Zusammenhang, sie sind bisher weniger beachtet worden.

Es interessiert nun, wie die Verknüpfungsgesetze bei Reduktionsschichten aussehen und wieweit sie den Gesetzen ähneln, die für die entsprechende Oxydation gefunden worden waren.

Wir haben hierfür das System Cu/ Cu_2O ausgewählt. Das kubische Oxydul enthält, wie das Metall, die Kupferatome in flächenzentrierter Anordnung, es besitzt aber eine größere Gitterkonstante. Die Orientierungen des thermisch entstandenen Oxyduls waren durch Versuche mit Kupfer-Kristallkugeln für alle möglichen Kupferflächen ermittelt worden^{1,2}. Es hatte sich gezeigt, daß nur zwei Typen von geordneten Verknüpfungen auftreten: Entweder liegt das Oxydul völlig parallel zum Kupfergitter, oder es ist in einer Art von Zwillingssstellung in bezug auf das Oktaeder mit dem Kupfer verwachsen. Diese zweite Orientierung, die „anti-

parallele“, kann auf der Kupferkugel in einem Oktanten zwischen drei Würfelpolen einen einheitlichen Oxydulkristall bilden. Es liegt hier im Cu und Cu_2O stets wenigstens eine Schar der Flächendiagonal-Ketten parallel, diese Ketten sind in beiden Gittern am dichtesten mit Cu-Atomen besetzt. Der visuell eindeutig antiparallele Oxydulkristall erwies sich in Röntgenaufnahmen an verschiedenen Stellen als systematisch um die mit dem Cu gemeinsame Kette verkippt. So zeigten sich etwa über allen Cu(113)-Polen $\text{Cu}_2\text{O}(110)$ -Pole und über Cu(001) $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ -Pole, während für eine un-deformierte Zwillingssverwachsung auf den genannten Cu-Polen $\text{Cu}_2\text{O}(771)$ - bzw. $\text{Cu}_2\text{O}(221)$ -Pole zu erwarten wären. Die beobachteten Verknüpfungen über Cu(113) und Cu(001) werden verständlich, wenn man die annähernde Äquidistanz der Flächendiagonal-Ketten von Cu und Cu_2O für die angegebenen Pole ins Auge faßt².

Auf den Kupferkugeln fand sich paralleles und antiparalleles Oxydul in Anordnungen, die der Symmetrie der Cu-Ulfrage entsprachen. Die Art der Anordnung wurde jeweils durch die Oberflächenmodellierung (chemische Voraussetzung) des Kupfers vor der Oxydation bedingt². Andere in der Literatur gelegentlich erwähnte Verwachsungen sind in einer früheren Arbeit¹ zusammengestellt, wir haben sie bei unserer Präparationsmethode nie beobachtet.

Für den Reduktionsversuch gingen wir von den geschilderten Oxydulschichten aus. Sie wurden schwach mit KCN geätzt und in einem evakuierbaren Ofen zwischen 300 und 600°C 2 bis 10 sec lang mit Wasserstoff von 3 bis 10 Torr reduziert. Reduktionskupfer, das unterhalb von 350°C entstanden war, konnte auf dem Cu_2O visuell nicht bemerkt werden, es zeigte sich aber bei der Elektronenbeugung. Dikere Schichten, die bei höherer Temperatur entstanden waren, hatten helle Kupferfarbe, sie waren teils blank und

¹ E. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 256, 49 [1948].

² E. Menzel, Ann. Phys., Lpz. 5, 163 [1949].



teils matt. Alle untersuchten Schichten waren so dünn, daß ihre Orientierung nur mit Elektroneninterferenzen in Reflexion untersucht werden konnte.

Die aus der Schmelze hergestellten Kupferkristalle³ zeigten bei der Elektronenbeugung meist gute Kristallqualität, sie lieferten z. Tl. auch Kikuchi-Bänder. Die darauf gewachsenen Cu₂O-Kristalle von etwa 1/10 mm Dicke geben ebenfalls Punktdiagramme und gelegentlich Andeutungen von Kikuchi-Bändern; öfter waren die Cu₂O-Reflexe im Winkel-

auf (110)-, (331)-, (111)- und (112)-Polen; es wurden Elektronenbeugungsaufnahmen unter verschiedenen Azimutengängen gemacht.

Es ergab sich, daß die typischen beim Oxydationsversuch gefundenen Orientierungen auch beim Reduktionsversuch auftreten, nämlich die parallele Orientierung und diejenigen Orientierungen, die der systematisch verkippte antiparallele Cu₂O-Kristallit in bezug auf die Unterlage annimmt. Im Reduktionskupfer traten stets alle genannten Orientierungen

Cu → Cu ₂ O				Cu ₂ O → Red.-Cu			
parallele Ketten		parallele Ebenen		parallele Ketten		parallele Ebenen	
Cu	Cu ₂ O	Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu	Cu ₂ O	Cu
a) parallel	[110] usw.	[110]	(110) usw.	a) parallel	[110] usw.	[110]	(110) usw.
b) „anti-parallel“	[110]	[110]	(111) (113) (001)	(111) (110) (111)	[110]	[110]	(111) (110) (113) (111) (001) (110) (111)?
				c) [010]	[110]	(100)	(111)?
				d) ungeordnetes Red.-Cu			
				e) nicht gedeutete Reflexe			

Tab. 1.

bereich von wenigen Graden aufgesplittet und bekundeten damit eine geringere Kristallgütigkeit des Oxyduls. Das Beugungsdiagramm der dünnen Reduktionschichten konnte gleichzeitig mit dem Diagramm der Cu₂O-Unterlage beobachtet werden; das war für die Auswertung sehr bequem. Das Reduktionskupfer lieferte fast immer ein vollständiges — manchmal sehr schwaches — System von Debye-Scherrer-Ringen und zusätzliche Reflexe auf diesen Ringen. Diese Reflexe ordneten sich bei bestimmten Stellungen des Kristalls zu Schichtlinien; die Reflexe hatten meist die Form kurzer Bogenstücke. Das Reduktionskupfer bestand demnach aus einem ungeordneten Anteil und aus zur Unterlage orientierten Kristalliten. Aus der Bogenlänge der Reflexe folgten Lageschwankungen des orientierten Anteils in einem Winkelbereich von 5 bis 10°.

Die Analyse der Elektronenreflexe zeigte, daß stets Reduktionskupfer verschiedener Orientierung an einem Diagramm beteiligt war. Bei fast allen beobachteten Orientierungen lag das Kupfer mit einer Flächendiagonal-Kette parallel zu einer solchen des Cu₂O, und zwar zu der Kette, die mit der makroskopischen Oberfläche den kleinsten Winkel bildet; jedoch bestand keine vollständige Faserstruktur mit dieser Kette als Faserachse. Die Reduktionschichten wurden auf verschiedenen Polen der Cu₂O-Unterlage untersucht, nämlich

durcheinandergriffig auf, wenn die charakteristische Cu₂O-Verwachsungsfläche keine zu großen Winkel mit der makroskopischen Cu₂O-Oberfläche bildet. Das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Orientierungen schwankte jedoch von Probe zu Probe. Daneben zeigten sich noch andere schwächerne Kupferreflexe, die zu andersartigen Verwachsungen gehören können; sie sind bisher noch nicht völlig gesichert und wurden deshalb in der vorstehenden Übersicht mit einem Fragezeichen versehen. Gelegentliche Zusatzreflexe, die nicht auf den Cu-Debye-Scherrer-Ringen lagen, weisen vielleicht auf eine neue Kupfermodifikation hin. Die obenstehende Tabelle gibt die Übersicht der bei Oxydation und Reduktion beobachteten Verknüpfungen.

Die Gleichheit der Verknüpfungsregeln bei Oxydations- und Reduktionschichten erhärtet allgemeine Überlegungen^{2,4} zur Bedeutung der Metrik beider Gitter in den Verwachungssebenen. Außerdem erweist sich eine der Regeln als nicht völlig zutreffend, die vor einiger Zeit für orientierte Reaktionsschichten gegeben worden sind⁵. Bei dem System Cu/Cu₂O hat die Anlaufschicht im Oxydationsversuch das größere Molvolumen, sie erwies sich als gut orientiert. Für den Reduktionsversuch wäre nach der genannten Regel eine Orientierung nicht zu erwarten; unsere Reduktionschichten zeigten aber Orientierungen zur Unterlage, wenngleich mit geringerem Ordnungsgrad.

Herrn Professor Dr. W. Kossel danken wir für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen.

ung der Betriebssicherheit dieser Apparate beigetragen haben, scheinen geeignet als Ausgangspunkt für die Konstruktion einer Quelle positiver Ionen.

In ein Vakuumgefäß mit einer Atmosphäre von Quecksilberdampf und einer Glüh- oder Quecksilberkathode sei eine Anode 1 eingebaut, welche wie in Abb. 1 von einer ge-

³ A. Zaddach, Tübinger Diplomarbeit 1953.

⁴ A. Neuhäusl, Fortschr. Mineralogie **29/30**, 136 [1950].

⁵ G. M. Schwab, Z. phys. Chem. B **51**, 245 [1942].

Gesichtspunkte für die Konstruktion einer Quelle positiver Ionen*

Von W. Dällenbach*

(Z. Naturforschg. **10a**, 803—805 [1955]; eingeg. am 15. August 1955)

Vorstellungen, welche seinerzeit zum Verständnis der Vorgänge im Quecksilberdampfgleichrichter und zur Verbesserung

* Bern, Hallwylstr. 46 (Schweiz).