

Aufbau von Kupferoxydnadeln und Bestimmung ihres Längenwachstums

Von W. D. DACHSELT und G. PFEFFERKORN

Aus der Abteilung für Medizinische Elektronenmikroskopie an der Universität Münster (Westf.)
(Leiter: Professor Dr. G. PFEFFERKORN)

(Z. Naturforsch. 15 a, 412–417 [1960]; eingegangen am 5. März 1960)

Es gelang, bei Anwesenheit von Silber und HCl lichtmikroskopisch vermeßbare Kupferoxydnadeln zwischen 200° und 300 °C zu züchten. Sie bilden CuO-Einkristalle nach [110]. Als Nadelbegrenzungen traten häufig sechsseitige Prismen auf.

Das Längenwachstum erfolgt linear ($L = v_{[110]} \cdot t$) bis zur Inhibition. Die Temperaturabhängigkeit der Längenwachstumsgeschwindigkeit wird angenähert durch die empirisch ermittelte Funktion $v_{[110]} = A e^{-B/T}$ bestimmt. Bei konstanter Temperatur zeigen einzelne Nadeln unterschiedliche Längenwachstumsgeschwindigkeit. Kristallwachstum und Keimbildung werden als geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge angenommen.

Es werden Möglichkeiten für eine genügend schnelle Oberflächenwanderung der „Bausteine“ zur Wachstumsstelle an der Nadelspitze diskutiert. Versetzungen können die Nadelbildung wesentlich beeinflussen und geben eine Erklärung für die beobachteten Temperaturgrenzen des Nadelwachstums.

1. Problemstellung

Die Korrosionsprodukte von Metallen bilden überwiegend Schichten parallel zur Oberfläche des Ausgangsmaterials. Abweichungen in Form von dünnen Nadeln wurden erstmalig elektronenmikroskopisch von SCHMIDT¹ auf Wolfram und lichtmikroskopisch von PAIDASSI² auf Fe₂O₃-Schichten beobachtet. PFEFFERKORN^{3–5} wies elektronenmikroskopisch nach, daß bei der Oxydation vieler Metalle an der Spitze wachsende Einkristall-Nadeln sowie -Blättchen entstehen und zeigte, daß auch bei anderen Korrosionsvorgängen nadel- und blättchenförmige sowie massive, freistehende Kristalle gebildet werden. JAENICKE und ALBERT⁶ untersuchten die Längenverteilung von CuO-Nadeln, die sich bei 500 °C auf reinem Kupfer bildeten. Sie gehen bei der Deutung des Verteilungsgesetzes davon aus, daß das Längenwachstum durch Inhibition statistisch gestoppt wird und weisen nach, daß Keimbildungsgeschwindigkeit und Art des Wachstumsgesetzes die Deutung der gefundenen Längenverteilung nur unwesentlich beeinflussen. Die Oxydnadeln gehören zur Gruppe der in der angelsächsischen Literatur als „whiskers“ bezeichneten nadelförmigen Kristalle, an denen in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt wurden. Eine zusammenfassende Darstellung der Experimente und Theo-

rien über „whiskers“ findet sich bei DOREMUS, ROBERTS und TURNBULL⁷.

Ursache der Entstehung und Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der nadel- bzw. blättchenförmigen Oxydkristalle sind noch weitgehend ungeklärt. Einen Beitrag zur Klärung dieser Frage könnten Beobachtungen des Längenwachstums von Nadeln in Abhängigkeit von der Zeit liefern. Die elektronenmikroskopische Beobachtung erlaubt zwar infolge des hohen Auflösungsvermögens eine genaue Vermessung dieser sehr kleinen Objekte, läßt jedoch, ohne den Korrosionsvorgang zu unterbrechen, eine fortwährende Beobachtung einzelner Nadeln bei höheren Gasdrücken nicht zu. Die lichtmikroskopische Beobachtung, die hier angewandt werden mußte, ist durch das relativ geringe Auflösungsvermögen des jeweiligen optischen Systems begrenzt. Versuche in dieser Richtung von HÖHLING, PFEFFERKORN und VAHL⁸ wurden an den bisher bekannten Kupferoxydnadeln durchgeführt, befriedigten jedoch nicht ganz wegen zu kleiner Objektdimensionen. Um das Längenwachstum genauer verfolgen zu können, war es erforderlich, längere und dickere Oxydnadeln zu züchten. Zur Diskussion des Bildungsmechanismus war es weiterhin wichtig, den Habitus der Nadeln zu bestimmen, ihre chemische Zusammensetzung durch röntgenographische und Elektronenbeugungs-Unter-

¹ R. W. SCHMIDT, Kolloid-Z. 102, 15 [1943].

² J. PAIDASSI, Bol. Soc. Chilena Química 4, 61 [1952].

³ G. PFEFFERKORN, Naturwiss. 40, 551 [1953].

⁴ G. PFEFFERKORN, Z. wiss. Mikroskop. 62, 109 [1954].

⁵ G. PFEFFERKORN, Techn. Mitt. 7, 452 [1954].

⁶ W. JAENICKE u. L. ALBERT, Z. Naturforsch. 14 a, 1040 [1959].

⁷ R. H. DOREMUS, B. W. ROBERTS u. D. TURNBULL, Growth and Perfection of Crystals, John Wiley and Sons, Inc. New York 1958.

⁸ H. J. HÖHLING, G. PFEFFERKORN u. J. VAHL, Freiburger Forschungshefte Bd. 37, Schiebold-Festschrift. Berlin (1959).



suchungen zu überprüfen, sowie ihre kristallographische Orientierung zu analysieren.

2. Experimente und Ergebnisse

a) Korrosionsversuche

Kupfer wurde mit Silber bedampft und oxydiert in einem Luft- bzw. Sauerstoffstrom von ca. $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$, dem bei Oxydationsbeginn 40 bis 200 cm^3 HCl-Gas mit einer Strömungsgeschwindigkeit zugesetzt werden, die nach etwa 4 min im Korrosionsvolumen eine Anfangskonzentration von rund 98 Vol.-% HCl hervorruft. Dabei erhält man schon nach 3^h bis 4^h im Temperaturgebiet zwischen 200 °C und 300 °C zahlreiche, unter dem Auflichtmikroskop gut sichtbare Nadeln. Nach 20^h bis 24^h können sie ganze Netzmaschen überwachsen und erreichen Längen bis zu 170μ (Abb. 1 *).

Bei den Versuchen wurde polykristallines Ausgangsmaterial in Form dünner Phosphorbronze- bzw. Elek-

trolitkupfernetze (Dicke ca. 20μ) und gewalzter Blättchen einer Silberlegierung mit 10% Cu (in der Arbeit als Ag-10-Cu bezeichnet) verwendet. Die Proben wurden bei Atmosphärendruck in einem Aluminiumblockofen, dessen Temperatur auf $\pm 2^\circ \text{C}$ konstant gehalten wurde, korrodiert. Die benötigten Gaskomponenten wurden über Waschflaschen — je nach Bedarf über Trockenrohre mit einer P_2O_5 -Füllung — zugeleitet und vor dem Einstromen in den Reaktionsraum gemischt. Bei den Versuchen ließ sich keine Abhängigkeit des Nadelwachstums von der Dicke der aufgedampften Silberschicht beobachten. Nadeln bildeten sich sowohl an Kupfernetzen mit Silberaufdampfschichten $> 200 \text{ \AA}$ als auch an 15μ dicken Blättchen der Ag-10-Cu-Legierung, also an Proben mit extrem verschiedenen Mengenverhältnissen und Kontaktbedingungen des Ag und Cu. Wurde eine der vier Komponenten Cu, Ag, HCl bzw. O_2 weggelassen, so erfolgte keine Nadelbildung in dem untersuchten Temperaturbereich. Vollkommen gleichartig wie bei Ag-Bedampfung

Nr.	Probenart	Behandlung	Korrosionsprodukte	Beugung
1	Cu-Aufdampfschicht, $d = 4000 \text{ \AA}$, mit Ag bedampft, $d = 200 \text{ \AA}$ mit Oxydnadeln	4 ^h bei 220 °C	CuO, AgCl, Cu_2O (Sämtliche Ringe)	RB
2	Mit Cu und Ag bedampfter Glasstab mit Oxydnadeln	48 ^h bei 220 °C	CuO, AgCl, Cu_2O (Sämtliche Ringe)	RB
3	Mit Haarpinsel abgestreifte Korrosionsprodukte, hauptsächlich Nadeln, im Markröhrchen gesammelt.	3 ^h bei 220 °C	CuO (sämtliche Ringe) AgCl, Cu_2O (nur die stärksten Ringe)	RB
4	Ag-bedampftes Cu-Netz (7% Sn), nach verschiedenen Korrosionszeiten (Nadeln)	a) 50' bei 225 °C b) 12 ^h bei 225 °C	Cu_2O (nur Hauptringe) Cu_2O , Cu_2O , AgCl (nur Hauptringe)	RB RB
5	Ag-bedampftes Cu-Netz (Keine Nadeln)	2 ^h bei 220 °C in HCl-Gas	Cu_2Cl_2 , Cu_2O (sämtliche Ringe), CuCl_2 (nur einige Ringe) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RB
6	Ag-bedampftes Cu-Netz, dichte Nadelbewachsung (Beugung an vielen Nadeln)	17 ^h bei 220 °C	CuO (sämtliche Ringe), AgCl (nur schwach die Hauptringe)	EB
7	Ag-Dünnschnitt auf Cu-Netz, Beugung an einer einzelnen Nadel	6 ^h bei 250 °C	CuO ($\tau = 2,87 \text{ \AA}$ aus Schichtlinienabstand)	EB
8	Ag-Dünnschnitt auf Cu-Netz, vernadelt, Einstellung der Kontrastblende auf innersten Ring im Beugungsbild, $d = 3,21 \text{ \AA}$	10 ^h bei 220 °C	CuO (sämtliche Ringe), AgCl (nur Hauptringe, Aufleuchten der Oberflächen- auswüchse im Dunkelfeld!)	EB
9	Ag-Dünnschnitt auf Pt-Netz (Keine Nadeln)	13 ^h bei 220 °C	AgCl (sämtliche Ringe)	EB
10	Ag-Aufdampfschicht (auf SiO-Folie) in Kontakt mit Cu (wenige Nadeln)	6 ^h bei 230 °C	CuO, AgCl (sämtliche Ringe)	EB
11	Cu-Dünnschnitt auf Pt-Netz (Keine Nadeln)	2 ^h bei 220 °C	CuO (sämtliche Ringe)	EB
12	Cu-Netzdraht ($d = 20 \mu$) (Keine Nadeln, krist. Belag)	8 ^h bei 230 °C	Cu_2O , CuO (nur die stärksten Ringe)	RB

Tab. 1. Zusammenstellung der untersuchten Korrosionsprodukte, bestimmt mittels RÖNTGEN-Strahlen- (RB) und Elektronen-Beugung (EB). (Bei Versuch Nr. 5 wurde während der gesamten Versuchsdauer ein O_2 -HCl-Gemisch eingeleitet, bei allen anderen Versuchen nur zu Beginn kurzzeitig HCl-Gas zugeführt und im Sauerstoffstrom bei Atmosphärendruck korrodiert.)

* Abb. 1 bis 5 und Abb. 8 auf Tafel S. 414 a.

verhielten sich goldbedampfte Kupfernetze, nur traten alle Effekte weniger ausgeprägt auf.

b) Gemischanalyse und kristallographische Untersuchungen

Eine Gemischanalyse der auftretenden kristallinen Korrosionsprodukte über RÖNTGEN- und Elektronen-Beugungsdiagramme gibt Tab. 1 wieder.

Die Nadeloberfläche war im allgemeinen mit zahlreichen Auswüchsen bedeckt und erschien „rau“ (Abb. 2). Es gelang jedoch, auch glatte Nadeln zu züchten, wenn man statt 200 cm³ HCl-Gas nur etwa 40 cm³ bei Versuchsbeginn einleitete und dieses durch einen stärkeren Sauerstoffstrom (ca. 2 cm³/min) in kurzer Zeit sehr verdünnte (Abb. 3).

Die Untersuchung einzelner Kristallbereiche mit definierten BRAGG-Reflexen im Dunkelfeld zeigte, daß die „Auswüchse“ im wesentlichen aus AgCl bestehen.

Die Orientierung der Nadelachsen in [110] wurde sowohl aus Elektronenbeugungsdiagrammen als auch aus Drehkristallaufnahmen einzelner Nadeln gefunden (DACHSELT UND PFEFFERKORN⁹). Einen weiteren Beweis für diese Orientierung lieferte die Feinbereichsbeugung an einem Nadelquerschnitt (Abb. 4 a und 4 b). Diese Orientierung ist für feine Oxydnadeln, die ohne HCl- und Ag-Zusatz gewachsen sind, die gleiche. Abb. 5 zeigt an einem Nadelquerschnitt die sechseckig-prismatische Begrenzung.

c) Längenwachstumsversuche

Um Längenwachstumskurven der Oxydnadeln aufstellen zu können, wurden die Korrosionsversuche im kleinen Heiztisch der Firma Leitz (bis 360 °C aufheizbar) mit jeweils konstanter Temperatur ± 5 °C bei lichtmikroskopischer Beobachtung im Auflicht durchgeführt. Das Kammervolumen wurde von ursprünglich 4 cm³ durch ein zylindrisches Ansatzstück auf 18,6 cm³ vergrößert, da in dem kleinen Reaktionsraum keine Nadeln wuchsen. Die Beobachtung erfolgte mit einem Spezialobjektiv (Vergr.: 32 \times ; num. Apertur=0,6), dessen Tiefenschärfe bei einer 870-fachen Gesamtvergrößerung $\pm 1,4 \mu$ beträgt. Die geringe Tiefenschärfe des Objektives ermöglichte es, Nadeln zu erfassen, die annähernd parallel der Bildebene aus den Netzmaschenrändern herauswuchsen.

Die Wachstumsstadien einer Oxydnadel wurden in bestimmten Zeitintervallen photographiert und die Film-

negative an einem Lesegerät bei entsprechender Nachvergrößerung vermessen. Walzspuren auf einem Pt-Blech, das zusätzlich in den Heiztisch gelegt wurde, oder die konstruierte Mittellinie des korrodierten Netzmaschensteges konnten zur Festlegung einer korrosionsunabhängigen Nullmarke der Längenmessung benutzt werden. Auf diese Weise wurde der Meßfehler infolge Wachstums des korrodierenden Metalluntergrundes eliminiert. Der maximale theoretische Fehler bei der Nadel-Längenmessung beträgt $\pm 1,5 \mu$.

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der vermessenen Oxydnadeln im Endstadium des Wachstums konnte ein mittlerer Naddeldurchmesser zur Berechnung von Volumen- und Oberflächenzunahme-

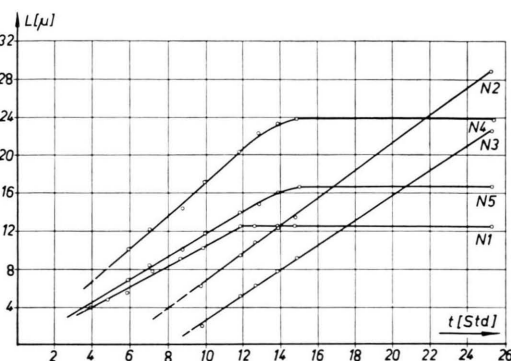


Abb. 6. Längenwachstumskurven von Kupferoxydnadeln, gewachsen an versilbertem Cu in ruhender Luft mit HCl, bei 224 ± 4 °C. Unterschiedlicher Anstieg der linearen Kurventeile.

kurven abgeschätzt werden. Dabei wurde vorausgesetzt, daß keine merkliche Dickenveränderung während des Längenwachstums erfolgte. In Sonderfällen wuchsen einige Nadeln mit stark verändertem Querschnitt weiter (Abb. 8). Die Nadelänge „L“ als Funktion der Zeit „t“ aufgetragen, liefert jeweils für konstante Temperatur charakteristische Kurven, wie die Abb. 6 und 7 zeigen. Für den linearen Kurventeil gilt $L = v_{[110]} \cdot t$. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist für den Übergang in den angenähert waagerechten

⁹ W. D. DACHSELT u. G. PFEFFERKORN, Z. Naturforschg. **14 a**, 309 [1959].

¹⁰ H. RICHTER u. H. KNÖDLER, Z. Naturforschg. **9 a**, 147 [1954].

Unterschriften zu den auf der nebenstehenden Tafel (S. 414 a) gezeigten Abbildungen:

Abb. 1. Kupferoxydnadeln, gewachsen an versilbertem Kupfernetz in O₂-HCl-Atmosphäre, Probe 13^h bei 220 °C korrodiert. Linke Probenhälfte unversilbert (Lichtmikroskopisch: 230 : 1).

Abb. 2. „Rauhe“ CuO-Nadeln auf versilbertem Cu-Netz, 8^h bei 246 °C in O₂-HCl-Atmosphäre korrodiert. O₂: 0,5 cm³/min, HCl: 200 cm³ (Elektronenoptisch: 1500 : 1).

Abb. 3. Glatte CuO-Nadeln auf versilbertem Cu-Netz, 24^h bei 220 °C in O₂-HCl-Atmosphäre korrodiert. O₂: 2 cm³/min, HCl: 40 cm³ (Elektronenoptisch 1500 : 1).

Abb. 4 a und b. Elektronenfeinbereichsbeugung an einem Kupferoxydnadelquerschnitt. Durchstrahlungsrichtung [110], U=80 kV. b) Indizierung der Reflexe aus a) nach dem Verfahren von RICHTER und KNÖDLER¹⁰.

Abb. 5. Sechseckige Begrenzung einer Kupferoxydnadel, Mikrotomschnitt senkrecht zur Nadelachse (Gesamtvergrößerung: 60 000 : 1).

Abb. 8. Im Wachstum gestörte Kupferoxydnadel N 60,1 (kurze Nadel, schräg nach rechts oben verlaufend) und N 70,1 (lange Nadel) (Elektronenmikroskopisch: 1600 : 1).



Abb. 1.



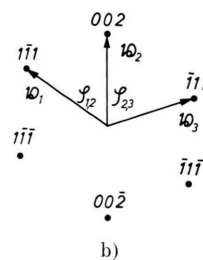
Abb. 2.



Abb. 3.



a)



b)

Abb. 4.

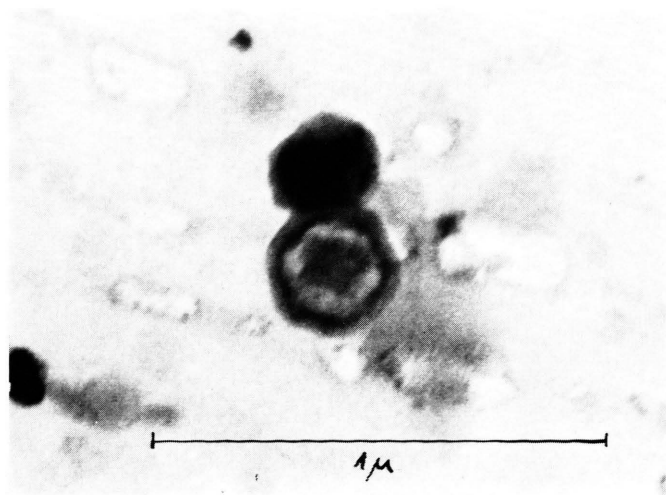


Abb. 5.



Abb. 8.

ten Verlauf bei allen Kurven sowohl eine Krümmung als auch ein Knick möglich. Bei den Kurven der Abb. 7 zeigt das zugehörige elektronenmikroskopische Bild (Abb. 8) jeweils das Aufwachsen einer dicken auf einer dünnen Nadel.

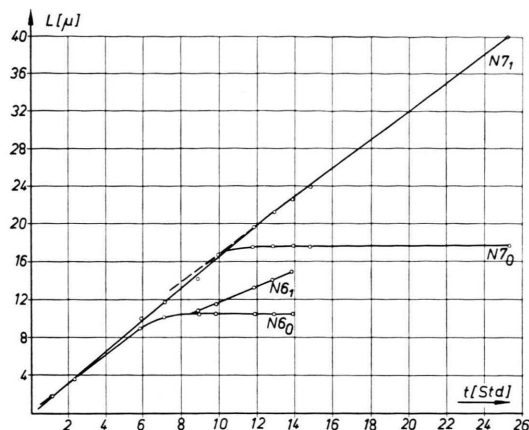


Abb. 7. Längenwachstumskurve der in ihrem Wachstum gestörten Kupferoxydnadeln N 60,1 und N 70,1 aus Abb. 8, gewachsen an versilbertem Cu in ruhender Luft mit HCl, bei $224 \pm 4^\circ\text{C}$.

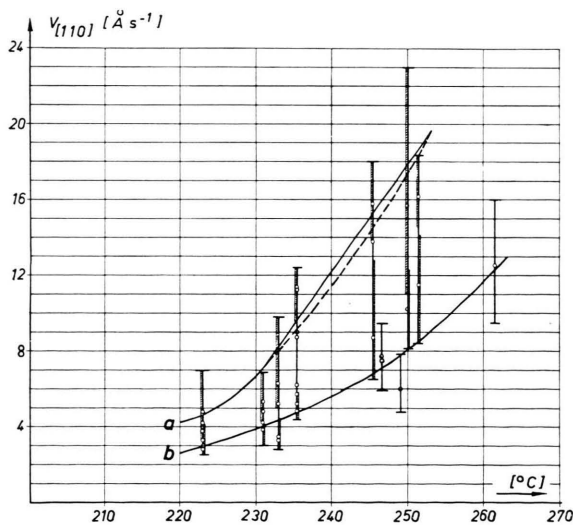


Abb. 9. Längenwachstumsgeschwindigkeit $v_{[110]}$ als Funktion der Temperatur. Von den höchsten und niedrigsten $v_{[110]}$ -Werten bei konstanter Temperatur sind die maximalen Fehlerbereiche $+\Delta v_1$ und $-\Delta v_2$ angegeben.

Die Längenwachstumsgeschwindigkeit $v_{[110]}$ variiert nicht nur stark von Versuch zu Versuch bei verschiedener Temperatur, sondern auch innerhalb einer Versuchsreihe bei konstanter Temperatur (Abb. 9).

Das Punktfeld der $v_{[110]}$ -Werte in Abb. 9 ist durch zwei ausgezogene Kurven a und b begrenzt,

welche die Temperaturabhängigkeit beschreiben. Sie wurden durch die Bedingung festgelegt, daß sie – unter Berücksichtigung des maximalen Fehlers $|\Delta v_i|$ – die größten und kleinsten $v_{[110]}$ -Werte, die bei konstanter Temperatur noch unterscheidbar sind, verbinden. Die zwei Grenzkurven a und b lassen sich im betrachteten Temperaturbereich durch eine empirische Funktion $v_i = A_i e^{-B_i/T}$ darstellen (T = absolute Temperatur; A, B = Konstanten). Nach dieser Formel ergibt sich in Abb. 9 für a die gestrichelte Kurve, für b deckt sie sich mit der ausgezogenen. Diese empirische Formel für die Temperaturabhängigkeit der Längenwachstumsgeschwindigkeit ähnelt rein formal der Gleichung für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit v einer Fläche (STRANSKI und KAISCHEW¹¹).

3. Diskussion

Für die Bildung der Kupferoxydnadeln bei niedrigen Temperaturen in Anwesenheit von Ag und HCl dürften Kristallwachstumserscheinungen maßgeblich sein. Nach FRÖHLICH¹² bildet sich bei Oxydation von versilbertem Cu unter der Silberauflage Cu_2O und CuO (höchstwahrscheinlich ist O_2 im Ag gelöst und gelangt so zur Phasengrenze Cu – Ag). Die nur wenige 100 Å dicke Ag-Schicht wird an einigen Stellen sicher „durchwachsen“. Somit sind Korngrenzen als bevorzugte Wanderungswege für Cu-Ionen bzw. Oxydmoleküle vorhanden. AgCl bildet sich nun vermutlich aus Ag und Cl_2 , das bei der Reaktion von CuO mit HCl-Gas entsteht (DEACON-Prozeß). Die Möglichkeit einer anfänglichen Mischkristallbildung AgCl – CuCl besteht. Allerdings setzt sich etwa gebildetes CuCl bzw. CuCl_2 im Sauerstoffstrom sehr rasch in CuO und Cl_2 um. Da AgCl ein Ionenleiter mit FRENKEL-Fehlordnung (Kationenleerstellen und Kationen auf Zwischengitterplätzen) ist, kann durch Einbau zweiwertiger Ionen, etwa des Cu^{2+} , die Fehlordnung noch vergrößert werden. Daraus ergibt sich auch eine begünstigte Wanderung des Cu durch das AgCl. Da in Anwesenheit von AgCl bei wesentlich niedrigeren Temperaturen dickere und längere Nadeln gebildet werden, muß dem AgCl eine besondere Bedeutung beim Wachstum zukommen. AgCl war sicherlich an den Nadelkeimstellen auf der polykristallinen Unterlage vorhanden und

¹¹ I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Ann. Phys., Lpz. 23, 330 [1936].

¹² K. W. FRÖHLICH, Z. Metallk. 28, 368 [1936].

wurde bei verstärkter HCl-Begasung auch auf den Nadeloberflächen beobachtet.

Nimmt man als Keimbildungszentren für die Nadelentstehung Schraubenversetzungen an, so schafft die große Anzahl von Versetzungen, die nach MITCHELL und WILLS¹³ im AgCl auftreten kann, an den Phasengrenzen AgCl/CuO eine breite Basis für die Nadelbildung. Zahl und Dicke der Nadeln würde in diesem Falle von der Dichte der Versetzungen und der Ausdehnung des elastisch verspannten Bereiches um die einzelnen Versetzungszentren abhängen. Das auf der Nadeloberfläche beobachtete AgCl läßt auf einen Transport durch Oberflächenwanderung schließen und dürfte ebenfalls den Transport der CuO-Moleküle bzw. Cu^{2+} - und O^{2-} -Ionen an den Grenzflächen zwischen AgCl und Kupferoxyd begünstigen.

Mit der Vorstellung, daß Versetzungen als Nadelkeimbildungszentren wirken, ließen sich die beobachteten Temperaturgrenzen deuten, innerhalb derer überhaupt Nadelbildung erfolgt. Die Versetzungen im Kristall befinden sich nach FRANK¹⁴ nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Genügend langes Erhitzen des Materials würde sie im Idealfall beseitigen. Bei Temperaturerhöhung wird also wahrscheinlich die Zahl der Versetzungen, d. h. die Zahl der Keimbildungszentren für die Nadeln, stark erniedrigt. Die untere Temperaturgrenze ergäbe sich daraus, daß die Längenwachstumsgeschwindigkeit $v_{[110]}$ wegen zu kleiner T -Werte zu gering ist, oder daß noch nicht genügend AgCl als Versetzungsquelle gebildet worden ist.

Die weniger ausgeprägte Nadelbildung an mit Gold bedampften und in O_2 –HCl-Atmosphäre korrodierten Kupferproben erklärt sich dann aus der geringeren Beständigkeit des als Versetzungsquelle dienenden AuCl_3 , das bei 250 °C bereits verdampft.

An Hand des CuO-Gitters war zu prüfen, inwieweit $[110]$ als Richtung für bevorzugtes Wachstum erklärt werden kann und welche Flächen auftreten.

Im CuO-Gitter verlaufen parallel $[110]$ Gittergeraden, die nur mit Cu^{2+} -Ionen bzw. O^{2-} -Ionen besetzt sind. Um diese Cu^{2+} -Ionen ordnen sich jeweils 4 O^{2-} -Ionen derart an, daß sie ein Rechteck bilden (Abb. 10). Die von diesen aufgespannte Ebene steht nicht genau senkrecht zur $[110]$ -Richtung, so daß deren Flächennormale und $[110]$ einen kleinen Win-

kel bilden. Nimmt man zu den 4 O^{2-} -Ionen in der von ihnen aufgespannten Ebene noch die beiden nächst benachbarten Cu^{2+} -Ionen hinzu, so entsteht ein Sechseck. Die parallel $[110]$ durch diese 6 Ionen gehenden Gittergeraden bilden die Kanten der

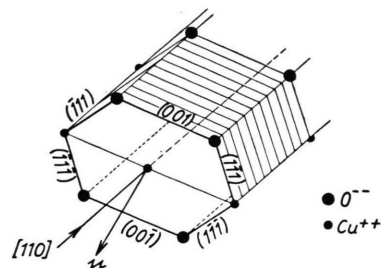


Abb. 10. Lage der sechseckig-prismatisch begrenzten Oxydnadel im CuO-Gitter.

6 Prismenflächen einer Nadel, die zu den Formen $\{111\}$ und $\{001\}$ gehören. Da niedrig indizierte, dicht mit Bausteinen belegte Flächen bevorzugt ausgebildet werden, sind diese als Begrenzungsflächen zu erwarten. Diese Überlegung steht im Einklang mit den beobachteten sechseckigen Nadelbegrenzungen bei den Habitusuntersuchungen. Bei vierseitiger Nadelausbildung, die auch beobachtet wurde, können die Formen $\{111\}$ das Prisma bilden.

Das beobachtete lineare Längenwachstum schließt den Transport der Nadelbausteine durch echte Volumen- und Oberflächendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang aus, weil sonst eine parabolische Zeitabhängigkeit vorhanden sein müßte. Aus einer Betrachtung der einzelnen Wachstumszeitgesetze, die bei der Oxydation auftreten können (HAUFFE¹⁵), ergibt sich das lineare Gesetz, wenn Phasengrenzreaktionen, Kristallwachstum oder Keimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgang bei der Oxydation sind. Wird eine Phasengrenzreaktion als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, so müßte bei konstanter Temperatur die Längenwachstumsgeschwindigkeit $v_{[110]}$ annähernd konstant sein. Dies konnte experimentell nicht bestätigt werden. Es müssen daher Kristallwachstum und Keimbildung als geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge angesehen werden. Der Transport der Bausteine zur Nadelspitze müßte also schneller erfolgen als der gerichtete Einbau. Dies ist denkbar

¹³ I. W. MITCHELL u. H. H. WILLS, in R. H. DOREMUS, B. W. ROBERTS u. D. TURNBULL (s. Anm. 7), S. 386 [1958].

¹⁴ F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc. 5, 60 [1949].

¹⁵ K. HAUFFE, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer-Verlag, Göttingen 1956.

nach einer Vorstellung von WOLF¹⁶ durch gerichtete, ohne Konzentrationsgefälle erfolgende Oberflächenwanderung von Atomen und Molekülen in Potentialmulden (nach DRECHSLER¹⁷) von einer Einkristallfläche auf eine benachbarte an den niedrigsten Potentialschwellen der Berandung. Im Falle der CuO-Nadeln müßte also demnächst unter Berücksichtigung der Ionenradienverhältnisse geprüft werden, ob die Flächen auf der Nadelspitze von den Prismenflächen durch besonders niedrige Potentialschwellen getrennt sind.

Um die unterschiedliche Längenwachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur deuten zu können, wurde geprüft, ob geometrische Zusammenhänge mit dem Nadeldurchmesser bestehen. Unter der Voraussetzung, daß pro Zeiteinheit eine konstante Teilchenzahl an der Nadelspitze eingebaut wird, müßte die Volumenzunahme verschieden dicker Nadeln bei gleicher Oxydationstemperatur konstant sein, eine dicke Nadel also eine kleinere Längenwachstumsgeschwindigkeit aufweisen als eine dünne. Die Betrachtung der Längenwachstumskurven zeigt, daß dies nicht der Fall ist (Abb. 7). Ebenfalls konnte keine Abhängigkeit der Längenwachstumsgeschwindigkeit vom Nadelumfang festgestellt werden, entsprechend einem pro Zeit- und Oberflächeneinheit konstanten Teilchentransport. Wenn der Bausteintransport nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, wie auch aus dem linearen Wachstum folgt, muß die unterschiedliche Längenwachstumsgeschwindigkeit einzelner Nadeln bei konstanter Temperatur durch verschieden schnellen Einbau der Bausteine an der

Spitze erklärt werden. Hierbei können Versetzungen in der Wachstumsfläche das Wachsen begünstigen und adsorbierte bzw. eingebaute Fremdatome das Wachsen hemmen. Daß störende Fremdatome in großer Menge vorhanden sind, geht aus dem plötzlichen Abbrechen des Wachstums durch Inhibition hervor. Fremdatome blockieren sämtliche Wachstumsstellen. Selbst bei Versuchen mit gleicher Temperatur tritt die Inhibition bei von Nadel zu Nadel verschiedenen Zeitpunkten auf. Deswegen muß JÄENICKE und ALBERT⁶ beiegepflichtet werden, daß die Inhibition zufallsbedingt statistisch verteilt ist. Diese Blockierungen sind auch die Ursache dafür, daß aus dickeren Nadeln dünne herausprießen, wie es häufiger beobachtet wurde.

Das relativ komplizierte CuO-Gitter und die Vielzahl der Komponenten, die bei der Korrosion von versilbertem Kupfer in O₂-HCl-Atmosphäre entstehen, erschweren eine Klärung sehr. Es konnten hier nur auf Grund der gefundenen Wachstumsgesetze Ansätze für die Deutung gegeben werden. Zur endgültigen Klärung sind weitere Versuche erforderlich u. a. in der Richtung, welche Rolle eine Kristallisation über die Dampfphase spielen könnte, wenn auch die Wahrscheinlichkeit, daß sie bei diesen Temperaturen schon wesentlich ins Gewicht fällt, gering ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁶ K. L. WOLF, Physik und Chemie der Grenzflächen, Springer-Verlag, Göttingen 1957.

¹⁷ M. DRECHSLER, Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem. **58**, 327 [1954].