

NOTIZEN

Mysteriöse Kriställchen

Von J. EGGERT¹

(Z. Naturforsch. 18 a, 251–252 [1963]; eingeg. am 20. Dezember 1962)

*Herrn Prof. Dr. ing. E. h. KLAUS CLUSIUS
zur Vollendung seines sechzigsten Lebensjahres gewidmet*

Es ist allgemein bekannt, daß unser verehrter Jubilar sich für die Photographie nicht nur als Wissensgebiet interessiert, sondern daß er auch selber schöne Aufnahmen macht und sich herzlich daran freut. So ist anzunehmen, daß ihn die folgende Geschichte ansprechen wird, zumal sie nebenbei seinen Jagdeifer nach seltenen Naturerscheinungen berühren dürfte.

In den Jahren 1954/1955 hat der Zürcher Rechtsanwalt Dr. CHR. HEROLD in Korea, Japan und im Pazifik einige hundert wohlgelungene Farbaufnahmen auf Kodachromfilm gemacht, die in Hawaii entwickelt und dann Mitte 1955 in der Schweiz mit Glasplatten (5 × 5 cm²), Maskenblättern und Klebestreifen in bekannter Weise montiert wurden. Drei Jahre später zeigten sich auf den Bildern „Schwärme von Vögeln“, wie der Besitzer die Erscheinung nannte. Wir wurden gebeten, uns mit diesem Phänomen zu befassen, wobei sich durch eine Rundfrage bald herausstellte, daß die Erscheinung ziemlich vereinzelt ist. Vier großen Herstellerfirmen war sie nämlich gänzlich neu, obwohl eine Anzahl ähnlicher, allmählich bei Farbfilmen auftretender Veränderungen oft untersucht worden sind.

Die „Vögel“ erwiesen sich unter dem Mikroskop als schön kristallisierte Gebilde (Abb. 1 a und b *). Die Fremdkörper sind als eine Art von Sublimat aufzufassen, denn sie haben sich auf der inneren, der Farbschicht zugewendeten Glasseite der Deckgläser abgesetzt, und zwar ausschließlich an denjenigen Flächen, die nicht durch die Maskierungsblätter abgedeckt sind, also lediglich dort, wo Farbschicht und Glasplatte sich unmittelbar gegenüberstehen, nur durch eine Luftschicht von wenigen Zehntelmillimetern voneinander getrennt.

Um dem Mechanismus der seltsamen Sublimatbildung auf die Spur zu kommen, war zunächst festzustellen, woraus die Kriställchen bestehen. Trotz umfangreicher Bemühungen ist das nur unvollständig gelungen. Immerhin erscheint es lohnend, einige der gesicherten Ergebnisse mitzuteilen.

Folgende Angaben sind einem Bericht von Herrn E. GANSEL² entnommen, der u. a. einige auch von anderer Seite gefundene Tatsachen bestätigt:

1. Die Kriställchen sind leicht wasserlöslich. In der (sauer reagierenden) Lösung sind keine Ammonium-, Erdalkali- oder Schwermetall-Ionen nachzuweisen.

Auch die Reaktionen auf die geläufigsten Anionen (SO₄²⁻..., Cl⁻..., NO₃⁻ usw.) sind negativ. Sicher ist nur das Vorhandensein von Alkali-Ionen auf mikroelektrolytischem Wege durch das Auftreten von OH⁻-Ionen festgestellt.

2. Beim Erhitzen der Kriställchen auf ihrer Unterlage, auf der sie so fest haften, daß sie von ihr nicht ohne Mitreißen von Glas entfernt werden können, beobachtet man unter dem Mikroskop weder ein Schmelzen noch eine Zersetzung noch ein Verkracken der Substanz. — Beim Nähern eines rotglühenden Chromnickeldrahtes bleiben die Kriställchen ebenfalls unverändert, obwohl der Draht die Glasoberfläche beim Berühren zum Schmelzen bringt. KBr-Kristalle schmelzen beim Annähern des Glühdrahtes (730 °C).

Wertvolle Ergänzungen zu diesem (im übrigen bestätigten) Befund verdanken wir Herrn Prof. Dr. E. WIESENBERGER³.

Zu 1. Es kann mit Sicherheit auf Na-Ionen geschlossen werden (mit der Natriumuranylacetat-Probe). Ob gleichzeitig noch K⁺-Ionen anwesend sind, ist unentschieden. Beim Eindampfen einer Lösung der Kriställchen hinterbleibt ein Rückstand ohne Anzeichen ausgebildeter Einzelkristalle der ursprünglichen Form von Abb. 1. — Ganz geheimnisvoll bleibt das Anion. Acetat scheint zwar nicht unplausibel, jedoch gelang es nicht, das Acetation in der Lösung einzelner Kriställchen nachzuweisen oder Alkalicarbonat im Glührückstand der Kriställchen als Hinweis auf eventuell vorliegendes Alkaliacetat festzustellen. Daraus ist indessen nicht eindeutig auf die Abwesenheit von Acetat zu schließen, weil für den wenig empfindlichen Essigsäure-Nachweis die Substanzmenge zu gering ist und weil ferner die aus dem Glas stammende Kieselsäure die beim Glühen des Lösungsrückstandes der Kristalle eventuell entstehenden winzigen Mengen von Alkalicarbonat bereits vor dem Nachweis zerstören könnte.

Zu 2. Stufenweises Erhitzen der Proben ergab, daß eine Sublimation bei 265 °C nicht erfolgt, obwohl die Kriställchen sich ursprünglich auf dem Weg über die Gasphase gebildet haben. Die erhitzten Kristalle behalten ihr Aussehen, werden aber stark hygroskopisch; das gleiche gilt für das Erhitzen auf 350 °C. Beim Erhitzen auf 650 °C sind die Kristalle nicht mehr hygroskopisch, haben auch ihre leichte Wasserlöslichkeit verloren, obwohl die äußere Form erhalten blieb, die

¹ Zollikon (Zch.).

* Abb. 1 a, b auf Tafel S. 252 a.

² General Aniline and Film Corporation, Binghamton, New York, Ansco-Research Lab., Dr. H. MUELLER.

³ Abteilung für Elektronenmikroskopie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin, Prof. Dr. E. RUSKA.



Farbe sich aber nach gelblich-bräunlich geändert hat. HCl-Behandlung bringt die Farbänderung zum Verschwinden, das verbleibende Kristallgerüst unveränderter Gestalt besteht vermutlich aus Kieselsäure, die kaum schon in den ursprünglichen, leicht wasserlöslichen Kriställchen enthalten war, sondern wohl erst aus der Glasunterlage beim Glühprozeß aufgenommen wurde.

Alle diese ungewöhnlichen Eigenschaften drängen natürlich zu der Frage, was das RÖNTGEN-Diagramm über unsere mysteriösen Kriställchen aussagt. Herr GUBSER⁴ hat eine Anzahl von Netzebenenabständen *d* aus einer GUINIER-DE-WOLFF-Aufnahme ermittelt. In der ASTM-Kartei der *d*-Linien ist keine definierte Zuordnung zu einer bekannten Substanz auffindbar, so daß das Verfahren einstweilen nur die Kristallnatur der Substanz bestätigt.

⁴ Institut für Kristallographie und Petrographie der E. T. H. Zürich, Prof. Dr. F. LAVES.

Ordnungsvorgang in aufgedampften Übergangsmetallschichten

Von YOSHIHIKO MIZUSHIMA und OSAMU OCHI

Electrical Communication Laboratory,
Musashino-shi, Tokio, Japan

(Z. Naturforsch. **18 a**, 252–254 [1963]; eingeg. am 30. November 1961)

Das Tempern aufgedampfter Metallschichten bewirkt bekanntlich eine Widerstandserniedrigung durch Erholung. In der vorliegenden Arbeit wird über das Verhalten von Nickel- und Eisenschichten berichtet, die im Ultrahochvakuum aufgedampft und stufenweise getempert wurden.

Das zum Aufdampfen benutzte Nickel bzw. Eisen wurde zunächst aus 99,9% reinen Ausgangsmaterialien an dünne Wolframdrähte elektrolytisch niedergeschlagen, deren Gewichte für vorbestimmte Schichtdicken im voraus geeicht wurden. Die Drähte wurden dann in der Versuchszelle (Abb. 1) eingeschmolzen. Die Vier-Zuführungen-Methode¹ ermöglicht ein Endvakuum von 10^{-11} Torr während des Aufdampfens. Als Meßelektroden dienten dünne Platinfolien, die durch Glanzplatin geschützt wurden.

Nach dem Ausheizen und Entgasen erreichte man 10^{-10} Torr; dann wurde die Schicht auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glaswand aufgedampft. Die Zelle wurde dann abgeschmolzen und in das Temperungsbad eingetaucht. Somit wurde unter Ausschluß von Luft gearbeitet. Die Aufdampfgeschwindigkeit war $> 10^3 \text{ Å/s}$, um Koagulation zu verhindern, und um möglichst viele Störstellen einzufrieren.

Unsere seltenen, seltsamen „Vögel“ sind also Kristalle, die Natrium-Ionen enthalten, leicht in Wasser löslich sind, eine erhebliche Hitzebeständigkeit aufweisen und mancherlei andere Eigenschaften besitzen, ohne daß man bisher den Anionenbestandteil angeben kann. Sicher könnte mit größerem Aufwand noch mehr über die mysteriösen Vögel aufgeklärt werden, die sich während Jahren in dem – vielleicht anomalen – Dunst über der Farbfilmschicht an der gegenüberliegenden – vielleicht auch anomalen – Glasoberfläche langsam ausgebildet haben. Aber cui bono? Es ist ja nichts in Gefahr, keine Fabrikation, kein Verfahren, nicht einmal die schönen Bilder, die durch diesen Vorgang in keiner Weise gelitten haben. Aber immerhin: wer weiterforschen möchte, dem stehen noch Deckgläser mit den mysteriösen Kriställchen zur Verfügung.

Da die Schichtdicke und die Versuchsbedingung so gewählt wurden, daß die Schicht möglichst wenig Koagulation zeigte (keine Widerstandserhöhung, keine halbleitende Eigenschaft, keine elektronenmikroskopisch nachweisbare Körnchenpalte), wird unten nur der Erholungseffekt in Betracht gezogen.

Die Schichtwiderstandsmessungen erfolgten vor und nach jeder Temperaturerhöhung. Aus den Tangenten der Widerstandskurve wurden die Aktivierungsenergien errechnet und für Nickel in Abb. 2 und für Eisen in Abb. 3 dargestellt. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Aktivierungsenergie unabhängig von der Reaktionsordnung zu bestimmen ist². Dies gilt unter der Annahme, daß der spezifische Widerstand der entsprechenden Streuzentren temperaturunabhängig ist. Diese Tatsache ist experimentell bestätigt³. Die Neigung der Widerstandskurve gegen die Zeit in log-log-Auftragung gibt nach einer Analyse die scheinbare Reaktionsordnung, die in Abb. 4 dargestellt ist.

Die Diffusion der Zentren im Kupfer nach Strahlenschädigung ist weitgehend diskutiert, und die einzelnen Vorgänge sind ziemlich geklärt worden. Eine wichtige Annahme ist dabei, daß Leerstellen und Zwischengitteratome gleich häufig sind, und daß die Diffusion der Leerstellen bei kubisch flächenzentrierten Metallen viel schneller erfolgt als die der Zwischengitteratome.

Die Gleichhäufigkeit ist bei aufgedampften Schichten nicht immer so erfüllt wie bei Strahlenschädigung und Abschreckkühlung des massiven Metalls. Trotzdem werden die vorliegenden Versuchsergebnisse versuchsweise so gedeutet, wie es unten beschrieben ist.

Es besteht Analogie zwischen massivem Cu und Ni⁴, und Edelmetallaufdampfschichten². Im Bereich der tief-

¹ Y. MIZUSHIMA, J. Phys. Soc., Japan **15**, 1614 [1960].

² Y. MIZUSHIMA u. O. OCHI, J. Phys. Soc., Japan **11**, 893 [1956].

³ R. SUHRMANN u. G. BARTH, Z. Phys. **103**, 10 [1936].

⁴ L. M. CLAREBROUGH, M. E. HARGREAVES u. G. W. WEST, Phil. Mag. **1**, 528 [1956]; Acta Met. **8**, 797 [1960]. — A. SEEGER,

P. SCHILLER u. H. KRONMÜLLER, Phil. Mag. **5**, 853 [1960]; Z. Naturforsch. **15 a**, 740 [1960]. — D. SCHUMACHER, W. SCHÜLE u. A. SEEGER, Z. Naturforsch. **17 a**, 228 [1962]. — A. VAN DEN BEUKEL, Physica **27**, 603 [1961].