**Mitteilungen aus dem metallographischen Institut
der Bergakademie Freiberg.**

Neuer Anzeiger von Hochfrequenzschwingungen.

Von W. HEIKE.

In der drahtlosen Telegraphie wurden vor dem Kriege und während desselben beim Empfange gedämpfter Schwingungen Wellen-anzeiger oder Detektoren benutzt, die, klein und unauffällig, für einen tadellosen Empfang von größter Bedeutung sind. Sie bestehen im wesentlichen aus zwei Elektroden, wovon die eine aus einem Stückchen eines dazu geeigneten Minerals, die andere aus einem zugespitzten Metallkörper besteht. Die Metallspitze liegt mit leichtem Drucke an der Bruchfläche des Minerals. Diese Art von Detektoren heißt Kontaktdetektor und war wenigstens während des Krieges ganz überwiegend im Gebrauch. Über andere Arten möge in den die drahtlose Telegraphie behandelnden Lehrbüchern nachgelesen werden.

Die geeignetsten Mineralien gehören den Gruppen der Kiese und Blenden an, nur ganz wenige sind Oxyde. Das beste von diesen ist das Rotzinkerz (ZnO), das mit einer aus Kupferkies oder Tellur bestehenden zweiten Elektrode benutzt wird.

Von einem guten Wellenanzeiger werden zunächst verlangt: hohe Empfindlichkeit gegen ankommende Schwingungen, dagegen geringe Beeinflussung durch stärkere elektrische Belastungen und durch mechanische Stöße. Bei Erfüllung dieser Bedingungen ist ein guter, lauter Empfang ankommender Zeichen und die Sicherheit des Betriebes gewährleistet. Die während des Krieges gesammelten reichen Erfahrungen haben nun dargetan, daß der Pyritdetektor allen anderen weit überlegen ist. Dessen Gegenelektrode ist ein Goldstift. Merkwürdigerweise gibt es aber nur wenige Fundorte, die diesen guten Pyrit liefern. Pyrite anderer Herkunft sind unbrauchbar. Anscheinend zeigen auch andere Mineralien ein ähnliches Verhalten.

Die Wirkungsweise der Kontaktdetektoren ist noch nicht ganz sicher aufgeklärt. Man weiß aber, daß diese kleinen, in einen Hoch-

frequenzkreis mit Telephon parallel zu diesem geschalteten Zellen den schnellschwingenden Wechselstrom meist in einen pulsierenden Gleichstrom verwandeln, dessen Stößen die Membran des Telephons zu folgen vermag und ihre Schwingungen verdankt. Die Erklärungen, durch Versuche begründet, gehen dahin, daß erstens der Widerstand der Zelle in der einen Richtung bedeutend größer ist als in der anderen, wodurch der Wechselstrom gleichgerichtet wird, und daß zweitens thermoelektrische Vorgänge im Spiele sind. Welche von diesen beiden Erscheinungen mehr hervortritt, ist von Fall zu Fall zu prüfen.

Als ich während des Krieges mit Versuchen zur Herstellung eines neuen Detektorstoffes beauftragt wurde, hielt ich es nicht für ausgeschlossen, daß man auf künstlichem Wege eine Elektrode erzeugen könne, die vielleicht den besten in Amerika vorkommenden Pyrit übertreffen, ihm mindestens aber gleichkommen würde. Weil guter Pyrit, der aus dem Auslande bezogen werden muß, nur sehr schwierig zu beschaffen war, wäre die Erreichung des bescheideneren Zieles schon ein schöner Erfolg gewesen. Meine Hoffnung ruhte darauf, daß thermoelektrische Wirkungen unter Umständen infolge der Bildung fester Lösungen beträchtlich zu beeinflussen sind, und wurde gestärkt durch eine Bemerkung REINS.¹⁾: „Bei der Prüfung derartiger Kontaktdetektoren wird man oft die Erfahrung machen, daß auch der Fundort des betreffenden Minerals insofern in Frage kommt, als gewisse fremde Beimengungen die Gleichrichterwirkung zu verstärken oder zu schwächen imstande sind.“

Ich suchte zunächst solche Stoffe herzustellen, bei denen die Thermoelektrizität eine Rolle spielen könnte, und wählte dazu Sulfide und Arsenide; diese letzteren deswegen, weil sie mit Sulfiden viel Verwandtes haben und ihre Darstellung keine großen Schwierigkeiten bereitet. Die Rohstoffe sollten leicht und billig zu beschaffen sein.

Damit die Ergebnisse nicht durch beigemischte andere Stoffe getrübt würden, wurden die Verbindungen aus chemisch reinen Elementen hergestellt. Mißlich war die Lage bei den Arseniden, weil zwar wichtige binäre Systeme schon auf ihre Konstitution geprüft, fast alle aber unvollständig und manche so gut wie gar nicht untersucht worden waren. In der Reihe von hergestellten Stoffen gab es viele, die ein wenig empfindlich waren, am meisten

¹⁾ REIN, Radiotelegraphisches Praktikum, 2. Aufl. 1912, S. 171.

noch Schwefelsilber und Schwefelwismut; von Arseniden mit geringerem Arsengehalt waren die meisten völlig unempfindlich, die Verbindung Cd_3As_2 etwas wirksam, noch etwas besser Zn_3As_2 . Zinklegierungen mit steigendem Arsengehalt ließen eine Zunahme der Empfindlichkeit zunächst nicht erkennen; eine solche mit über 75 v. H. Arsen aber war leidlich gut. Es wurde dann bald festgestellt, daß es die Verbindung ZnAs_2 war, die von allen bisher untersuchten Stoffen der beste war, wenngleich er an die Pyritzelle an Güte nicht heranreichte. Meine Zeit war sehr bemessen, und so entschloß ich mich, ohne nach weiteren vielleicht noch mehr geeigneten Schmelzerzeugnissen zu suchen, zu erproben, ob sich die Empfindlichkeit durch Zusätze anderer Art erhöhen ließe. Ich wählte dazu zunächst das Arsen selbst, mußte also an Arsen reichere Legierungen als der Verbindung ZnAs_2 entsprechend schmelzen. Zufällig wurde bei einer solchen Schmelzung, die etwa 80 v. H. Arsen hatte, ein Anflug an der Rohrwandung erhalten, der aus kleinen wohlausgebildeten Kriställchen bestand und fast ebenso empfindlich war wie die Pyritzelle; der Schmelzkönig selbst wies keine besonders hohe Empfindlichkeit auf, und es gelang mir auch nicht, durch die verschiedenartigsten Maßnahmen bei der Erstarrung und Abkühlung die Empfindlichkeit des erwähnten Anfluges zu erzielen. Immerhin hatte ich erkannt, daß in dem ZnAs_2 etwas Gutes steckte; es galt, dieses durch Zusätze anderer Art herauszuholen. Dazu nahm ich CdAs_2 , Eisen- und Manganarsenide und Schwefel und viele andere Stoffe. Schmelzen mit Eisen- und Manganarseniden zeigten wohl einzelne gute Stellen, ihre Zahl aber lag erheblich unter dem, was verlangt werden muß.

Unter den zahlreichen verschiedenartigsten Zusätzen zeichnete sich die Verbindung ZnSb aus, mit der ich den Erfolg hatte, das erste Erzeugnis mit einer ausreichenden Zahl von empfindlichen Punkten zu gewinnen. Nur diese Verbindung, nicht Zn_3Sb_2 , hatte diese Wirkung. Der Gehalt daran betrug 10 v. H. Als Gefügebestandteile treten auf: große Kristalle von ZnAs_2 und Eutektikum, das aus annähernd gleichen Teilen von ZnAs_2 und ZnSb besteht. Wenn überhaupt Löslichkeit im festen Zustande vorhanden ist, so ist sie bei ZnAs_2 — ZnSb sehr gering. Für ZnSb — ZnAs_2 können Schlüsse nicht gezogen werden, sind auch wohl hier ohne Bedeutung. Bei weniger als etwa 4 v. H. ZnSb nimmt die Empfindlichkeit des Wellenanzeigers wieder ab.

Ich glaube nun ziemlich sicher bemerkt zu haben, daß die Empfindlichkeit beim längeren Verweilen in höherer Temperatur steigt und habe deshalb später alle Mischungen 12 Stunden bei 400° gehalten, nachdem sie langsam abgekühlt waren.

Während ich, das sei kurz bemerkt, mich auf die Prüfung der Empfindlichkeit gegen elektrische Schwingungen beschränkte, wurde die Probe auf die Brauchbarkeit überhaupt, wobei noch mehrere andere Umstände wichtig sind, von der technischen Abteilung der Funkertruppen in Berlin vorgenommen.

Es ist nun wohl nicht ohne Belang, daß nach der Untersuchung der ersten eingesandten Legierungen die Meinung bestand, man könne mit der Elektrode einen Detektor bauen, dessen beide Elektroden starr miteinander verbunden seien, weil der Stoff so gut wie unempfindlich gegen Druck sei. Insbesondere sollte sich darin der Rand auszeichnen. Später aber, als ich weitere Mengen einsandte, hat sich herausgestellt, daß dieser Detektor wie fast alle anderen auch druckempfindlich war. Die Erklärung für diese sich entgegengesetzenden Angaben sehe ich in der Wärmebehandlung der Proben. Die ersten waren ziemlich schnell abgekühlt und nicht geglüht, die späteren langsam erstarrt und geglüht, weil, wie erwähnt, meiner Prüfung zufolge die Lautstärke bei dem letzten Verfahren stieg. Ich kann demnach schließen, daß bei beschleunigter Abkühlung zwar die Lautstärke leidet, die unerwünschte Druckempfindlichkeit sich aber vermindert.

In der Zwischenzeit fand ich in dem metallischen Silber einen Zusatz, der auf die Wellenempfindlichkeit den allgünstigsten Einfluß ausübte. ZnSb steht meiner Meinung nach stark dahinter zurück. Ich erzeugte Mischungen von 10 v. H. bis herunter zu $\frac{1}{2}$ v. H. Silber. Bis auf die letzterwähnte schickte ich alle zur Prüfung ein. Leider habe ich von der Prüfungsstelle nichts darüber erfahren, wie diese Legierungen beurteilt wurden. Meine Abkommandierung erreichte dann bald ihr Ende, so daß ich die Versuche, die etwas über 3 Monate Zeit beansprucht hatten, nicht völlig fertig abschließen konnte. Ich hatte noch vor, den Einfluß sehr langer Erhitzung bei höherer Temperatur festzustellen, und wie aus dem Folgenden hervorgeht, wäre es weiter nötig gewesen, das Ergebnis der amtlichen Prüfung zu verwerten.

Der Zusatz von Silber gibt Anlaß zur Bildung eines Eutektikums. Feste Lösungen mit belangreichen Beträgen an Silber gibt es nicht. Silber verhält sich also als Gefügebestandteil ganz wie ZnSb.

Im Gegensatz zu ZnSb hatte das Silber selbst bei Gehalten von $\frac{1}{2}$ v. H. ausgezeichnete Wirkung; das sei nochmals hervorgehoben. Ein gleichzeitiger Zusatz von Silber und ZnSb war ohne Bedeutung.

Bei der Erprobung der silberhaltigen Verbindung im Felde durch mich stellte sich nun eine hohe Empfindlichkeit gegen elektrische Belastung heraus, die aber seltsamerweise von dem Silbergehalte abhängig war. Silberreichere Legierungen waren empfindlicher als silberärmere. Dasselbe war hinsichtlich der Lautstärke und der Druckempfindlichkeit der Fall. Eine der Legierungen, die 10 v. H. Silber enthielten, war an einigen Stellen außerordentlich laut, so laut, daß die zum Vergleich dienende Pyritzelle erheblich übertroffen wurde. Sie wirkte aber nur in dem Augenblick, wo bei ganz vorsichtigem Aufsetzen die Spitze des Metalles soeben die Fläche der Legierung berührte. Ich hatte den Eindruck, als wäre die Erscheinung mit dem Überschlagen der menschlichen Stimme vergleichbar.

Meine an dieser Legierungsreihe gesammelten Erfahrungen stimmen völlig überein mit denen, die in der Schrift Nr. 208 der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie verzeichnet sind. Dort heißt es: „Detektoren sind im allgemeinen entweder sehr empfindlich, aber leicht elektrisch bzw. mechanisch zerstörbar, oder unempfindlich, aber betriebssicher. Weder die eine noch die andere Eigenschaft allein läßt einen Detektor brauchbar erscheinen.“

Die silberärmste Mischung mit 0,5 v. H. Silber habe ich im Vergleich mit einer Pyritzelle einer starken elektrischen Belastung ausgesetzt, indem sie an einen dicht bei einer Sendeantenne liegenden Luftleiter angeschlossen wurde. Die Energie war so groß, daß der Zelle Funken entzogen werden konnten. Bei den ersten Wellenwiderstand der ZnAs₂-Anzeiger besser als Pyrit, bei dauernder Belastung aber war dieser überlegen, obwohl er auch erheblich gelitten hatte. In einem Gestell eines anderen Detektors alter Bauart roh und notgedrungen so angebracht, wie die Verhältnisse es erforderten, sind 5 Stück davon benutzt worden. Viele der Pyritdetektoren erreichten die Lautstärke des meinigen nicht, zumal wenn sie schon einige Zeit im Gebrauch gewesen waren. Wäre ich bei meinen Versuchen über den Einfluß des Silbergehaltes vor allem und darüber unterrichtet gewesen, daß auch die Erstarrungsbedingungen eine größere Bedeutung für die Funkenfestigkeit haben, so wäre die Aufgabe, einen dem Pyrit gleichwertigen Detektorstoff zu erzeugen, voraussichtlich vollkommen von mir gelöst worden. Heute weiß

ich, daß der Silbergehalt noch hätte vermindert werden müssen und zwar auf Grund der weiter unten zu schildernden Erfahrung um so mehr, je größer die zu schmelzende Menge ist und je langsamer die Erstarrung verläuft.

Bei den Kleinstationen, mit denen ich es im Felde hauptsächlich zu tun hatte, haben sich übrigens die 5 Wellenanzeiger dauernd tadellos bewährt.

Das Zinkarsenid hat gegen den Pyrit Vor- und Nachteile. Zu diesen gehört, daß es verhältnismäßig weich und weniger fest ist als Pyrit, obwohl mir selbst die letztere Eigenschaft als nachteilig nicht aufgefallen ist und bei der Verwendung zweifellos ohne Bedeutung ist. Die geringere Härte aber macht eine gegen den Pyritdetektor veränderte Einstellung der Zelle erforderlich. Als Vorteil wäre zu nennen, daß nicht wie beim Pyrit ein sorgfältiges Heraussuchen abgeschlagener Stücke nötig ist, eine Arbeit, die zeitraubend ist und viel Abfall erzeugt; denn das Zinkdiarsenid ist durchweg von gleicher Empfindlichkeit. Der zweite wäre der, daß jeder Metallstift zu benutzen ist.

Das Schicksal, das meinen Proben nun beschieden war, ist folgendes. Nachdem einige Monate verstrichen waren, erhielt ich von der technischen Abteilung der Funkertruppen die Aufforderung, für den Bau einer größeren Zahl von Detektoren die Legierung mit 10 v. H. ZnSb herzustellen, also die Mischung, die den ersten Erfolg gebracht hatte, von mir aber der silberhaltigen nachgestellt wurde. Dabei muß ich daran erinnern, daß die im Felde von mir als brauchbar befundene silberärmste der amtlichen Prüfung nicht unterworfen gewesen ist. Während die Versuchsproben etwa 20 g schwer waren, galt es nun, die Erzeugung in anderem Maße aufzunehmen. Bei der Eigenartigkeit des Verfahrens war das keine so ganz einfache Sache und wäre überhaupt in der mir zur Verfügung stehenden Zeit von 3 Wochen unmöglich gewesen, wenn ich nicht bereits nach Beendigung meiner Voruntersuchungen Schmelzgefäße für 150—250 g Inhalt bestellt hätte. Bereits nach kurzer Zeit konnte ich täglich $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ kg gewinnen.

Es ergab sich nun bedauerlicherweise nach Angabe der maßgebenden Stelle, daß hinreichend funkenfeste Detektoren aus dem Stoff nicht zu fertigen gewesen waren, ein Ergebnis, das mich überraschte, da, abgesehen von der Menge jeder Schmelze, die aus der Versuchszeit stammende Probe nach demselben Verfahren und in einem ähnlichen Ofen erzeugt war, wie die angeforderte Legierung.

Die Erklärung muß aber doch wohl darin gesucht werden, daß die erstarrende Menge in dem einen Falle viel größer gewesen ist als in dem anderen. Sie paßt zu der Deutung, die andere Erscheinungen nahe legen. Während schnell erstarrende Schmelzen einen Mindestgehalt von 4 v. H. haben mußten, um überhaupt die Wirkung des Zusatzes erkennen zu lassen, wäre für jene großen Mengen vielleicht gerade diese Bemessung oder eine noch geringere angebracht gewesen.

Auf Grund meiner Erfahrungen halte ich mich zu dem Schlusse berechtigt, daß es durch einen nach den jeweiligen Erstarrungsbedingungen geregelten Zusatz von Silber oder ZnSb möglich ist, aus der Verbindung ZnAs_2 einen in seinen elektrischen Eigenschaften unserem besten natürlichen Kontaktdetektor ebenbürtigen zu erzeugen, und daß es gelingen muß, ihm eine bestimmte Eigenschaft in ziemlich weiten Grenzen zu erteilen. Schmelzen von größerem Gewichte dürften vorzuziehen sein.

Überblicken wir noch einmal die folgenden Tatsachen:

1. Je mehr Eutektikum, um so empfindlicher die Zelle.
2. Langsame Erstarrung und Ausglühen haben den gleichen Erfolg; Ausglühen hat wesentlich geringeren Einfluß als die Erstarrung.
3. Silber und ZnSb müssen eine besondere Wirkung haben, da Schmelzen mit Blei und Wismut z. B. zu ihrer völligen Erstarrung einer längeren Zeit bedürfen, die Empfindlichkeit aber nicht wie bei jenen gesteigert wird.
4. Mischkristalle spielen keine beachtenswerte Rolle.
5. Ein dünner, dem Zufall zu verdankender Anflug von schön kristallinischem Aussehen mit insgesamt 80 v. H. Arsen ohne Silber und ZnSb, der im oberen Teil des Schmelzgefäßes seinen Platz hatte, entsprach einem guten Detektorstoffe. Der Anflug bestand aus Kriställchen mit gerundeten Begrenzungsflächen. Schmelzkönig wenig empfindlich. Erstarrung ziemlich langsam.

Daraus schließe ich, daß außer einer besonderen Eignung des Grundstoffes, des ZnAs_2 , die vielleicht in seinen thermoelektrischen Eigenschaften zu suchen ist, für seine Güte als Wellenanzeiger der Aufbau der Kristalle sowohl wie des Gesamtgefüges von hervorragender Bedeutung ist. Auf die mehr oder weniger freie, ungehinderte Ausbildung der Kristalle und damit ihres Raumgitters scheint es wesentlich anzukommen.

Für die Verbindung ZnAs_2 sind die Erstarrungsverhältnisse zur Erfüllung dieser Forderung wenig günstig, weil sie zur Unterkühlung neigt. Fast immer beginnt sie erst etwa 20° unter der Erstarrungstemperatur fest zu werden. Da mit zunehmendem Grade der Unterkühlung gewöhnlich die Kernzahl schneller wächst als die Kristallisationsgeschwindigkeit, so fallen unter solchen Umständen die Kristalliten verhältnismäßig klein aus. Das ist auch an dem Bruche der Verbindung ZnAs_2 zu beobachten. Stoßen zwei Kristallite zusammen, so kann dadurch eine mehr oder weniger große Einwirkung auf das Raumgitter ausgeübt werden. Dabei werden kleine Kristalle mehr leiden als große. Sind Schwingungen innerhalb der Kristalliten im Spiele, so beeinträchtigen sie sich innerhalb eines Haufwerks von Kristalliten um so mehr, je stärker diese in der Orientierung abweichen und je kleiner das Korn ist. Sei dem so oder nicht, so darf aus dem vorliegenden Tatsachen doch gefolgert werden, daß ein Stoff wie der meinige in seiner Gesamtheit um so weniger empfindlich ist, je mehr er sich von dem anisotropen Zustande entfernt.¹⁾

Für große Schmelzen ist die Unterkühlung von geringerem Nachteil. Die Erstarrung beginnt an den Gefäßwänden, als Folge davon steigt die Temperatur; weil nunmehr Keime nicht mehr fehlen, erstarrt der innere Teil der Verbindung ohne wesentliche Unterkühlung. Darauf wohl ist es mit zurückzuführen, daß der im „Großen“ erzeugte Stoff nicht funkenfest genug gewesen ist im Gegensatz zu kleinen Proben derselben Zusammensetzung.

Der höchste Grad der Empfindlichkeit wäre sonach durch folgende Behandlung zu erzielen: Man läßt die Schmelze erstarren, erhitzt sofort wieder, ohne sie vollständig in den flüssigen Zustand zurückzubringen, und läßt nun langsam abkühlen. Das Verfahren ist praktisch ganz gut durchführbar, wie ich bei dem mit großer Unterkühlung erstarrenden Arsen erprobt habe. Impfen ist bei dem Schmelzverfahren nicht möglich.

Die Zusätze wirken, dem Erfolge nach zu urteilen, in demselben Sinne wie günstige Umstände bei der Erstarrung. Die einfachste und am nächsten liegende Erklärung dafür wäre,

¹⁾ Ich mache die Schlußfolgerungen so, wie sie durch meine eigenen Versuche nahegelegt werden, ohne Rücksicht darauf, daß sich vielleicht bei natürlichen Mineralien Abweichungen finden. Ich halte mich berechtigt, so zu verfahren, weil dieser Versuch, einen künstlichen Detektorstoff zu erzeugen, der erste ist, der zu einem gewissen ganzen Erfolge geführt hat, und geeignet ist, ihn zur Grundlage von Erklärungen zu benutzen.

daß die Kristallisationsgeschwindigkeit durch sie vielleicht ganz wesentlich erhöht oder die Kernbildung beeinflußt wird. Ob sie imstande sind, den Gleichgewichtszustand des Kristalles zu einem möglichst vollkommenen zu machen, ist eine Frage, die wohl aufgeworfen, aber noch nicht beantwortet werden kann.

Wie die Schmelzen hergestellt worden sind, möge aus der nachfolgenden Mitteilung erschen werden.

Fretberg Sa., Metallographisches Institut der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1921.