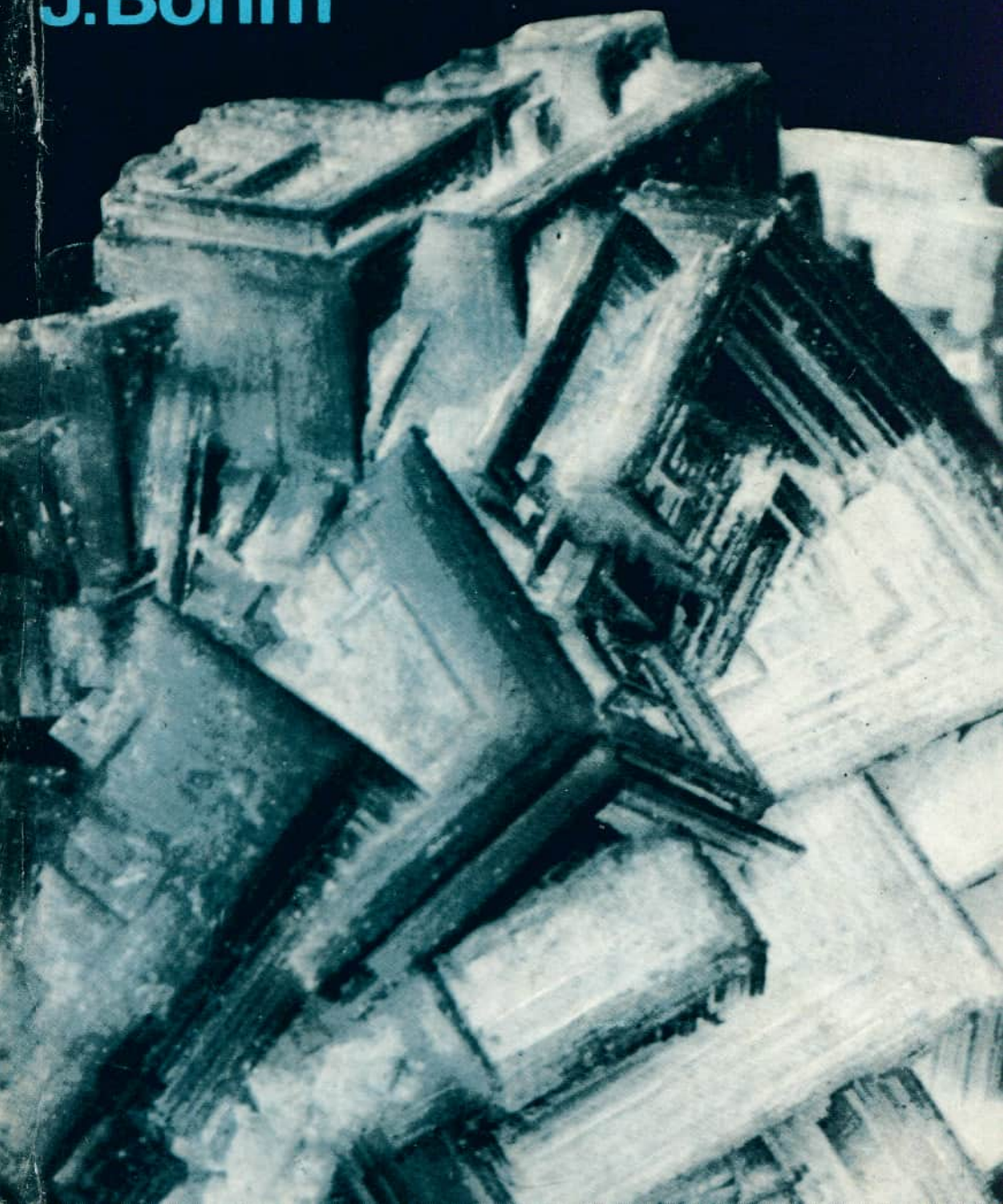


KRISTALLE

J. Bohm



KRISTALLE

Eine populärwissenschaftliche Darstellung

von Joachim Bohm

unter Mitarbeit von Klaus-Thomas Wilke

mit 143 Abbildungen

und 9 Farbtafeln



VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften
Berlin 1975



Verlagslektor: Dipl.-Phys. Helga Hammig
Einbandgestaltung: Alfred Mähler
© VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975
Printed in the German Democratic Republic
Lizenz-Nr. 206 · 435/131/75
Gesamtherstellung: IV/2/14 VEB Druckerei «Gottfried Wilhelm Leibniz»,
445 Gräfenhainichen · 4368
LSV 1189
Bestellnummer: 570 232 1
EVP 20,- Mark

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1. Kapitel

Die drei Aggregatzustände	11
Kristalle als Normalform des festen Zustandes	12
Fernordnung der atomaren Bausteine	16
Amorphe Stoffe	17
Das Kristallgitter	18
Elementarzellen	20
Das Gesetz der Winkelkonstanz	22
Beugung von Röntgenstrahlen	23

2. Kapitel

Kristallchemie	28
Atome	28
Orbitale	30
Dispersionsbindung	34
Atomradien	35
Potentiale	36
Kovalente und elektrovalente Bindungen	40
Ionenkristalle	42
Koordination	44
Komplexionen	46
Metalle	48

3. Kapitel

Anisotropie	53
Symmetrie	55
Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	56
Drehachsen, Spiegelebenen, Zentrum	62
Kristallklassen	66
Raumgruppen	67
Kristallographische Indizes	69

4. Kapitel

Kristallisation	72
Kristallwachstum	74
Das Modell von KOSSEL und STRANSKI	76
Spiralwachstum	78
Keimbildung	79
Wir züchten einen Kristall	81

5. Kapitel

Minerale	85
Edelsteine	89
Synthetische Edelsteine	96
Künstliche Diamanten	101
Kristalle in der Technik	107
Halbleiterkristalle	113
Laser-Kristalle	119

6. Kapitel

Kristallskelette und Dendriten	124
Schneekristalle	127
Whiskers	132
Kristalldefekte	134
Flüssige Kristalle	137

Anhang I: Die Translationsgitter (Bravais-Gitter) und Kristallsysteme	142
--	------------

Anhang II: Die 32 Kristallklassen	145
--	------------

Anhang III: Edelsteine und Halbedelsteine	153
--	------------

Nachwort	161
---------------------------	------------

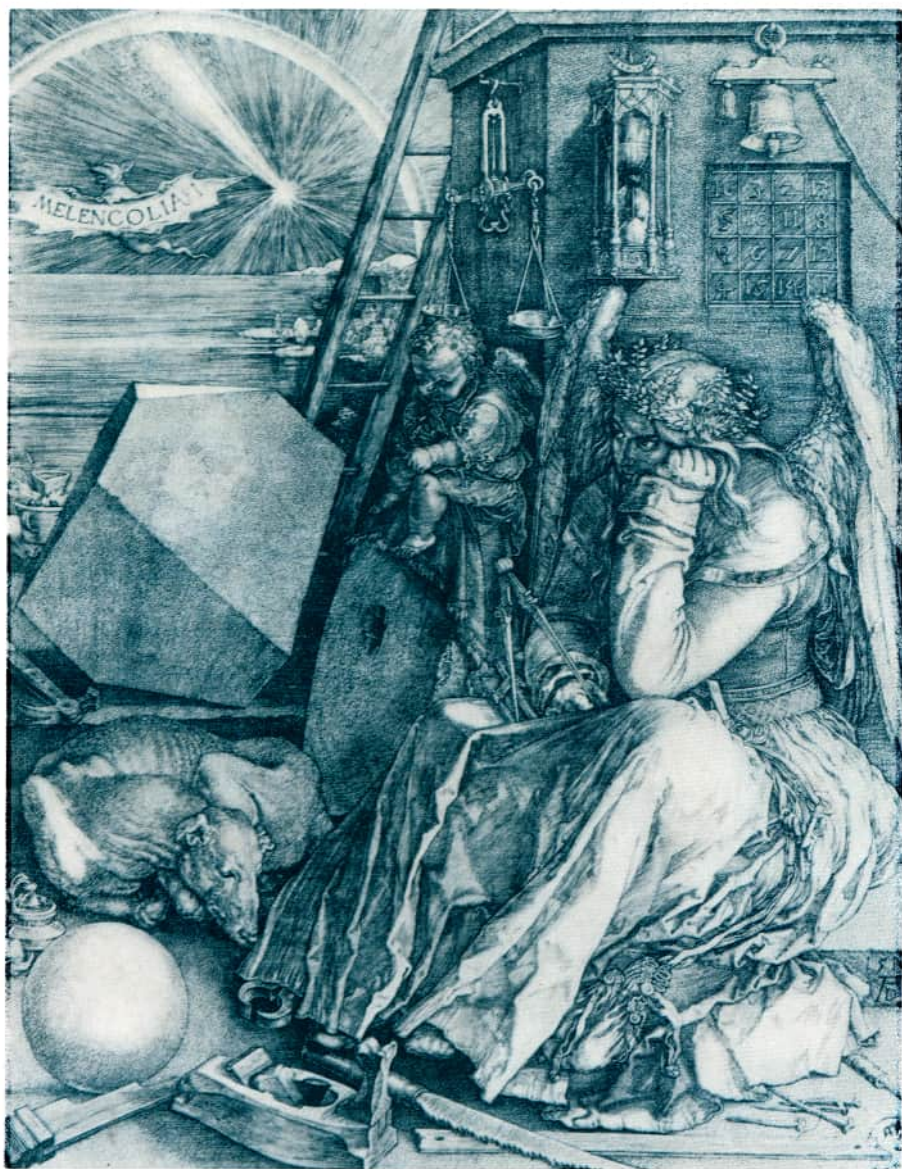
Sachverzeichnis	163
----------------------------------	------------

Bildquellen	166
------------------------------	------------



Tafel 1:
Kristalle von Flußspat

Fundort: Ehrenfriedersdorf (Sachsen); *Standort der Mineralstufe:* Museum für Naturkunde, Berlin; *Aufnahme:* STÖCKER/VOLLSTÄDT; etwa natürliche Größe



Tafel 2:

Melancholia

Kupferstich von ALBRECHT DÜRER (Deutsche Fotothek Dresden)

Einleitung

Krystallos (κρύσταλλος) nannten die Griechen des Altertums den Frost und das Eis. Das Wort übertrug sich auf den durchsichtigen Bergkristall, von dem sie annahmen, daß er hoch im Gebirge so hart gefroren sei und deshalb nicht wieder auftaue. Schließlich übertrug sich das Wort auf die mannigfaltigen Kristalle, die teils häufiger, teils als Raritäten in der Natur gefunden wurden, die die Bergmänner aus der Tiefe der Erde holten und die in die mineralogischen Museen oder in die Hände vieler privater Sammler gelangten. Das Wort übertrug sich weiter auf alle kristallisierten Stoffe, seien sie nun natürlicher oder künstlicher Herkunft, und wird in mehr oder weniger abgewandelter Form in fast allen Kultursprachen der Welt benutzt. Dachten die Griechen bei Kristallen an Eis und Kälte, so setzt sich bei den Chinesen das Schriftzeichen für Kristall 晶 (gesprochen „djing“) aus dem Grundzeichen 日 für „Sonne“ zusammen: sie wurden offenbar vom Glänzen und Funkeln der Kristalle am meisten beeindruckt. Im arabischen und persischen Sprachraum trifft man auf Worte wie „bolur“.

Die merkwürdig regelmäßige Gestalt der Kristalle, die aber andererseits in so schwierig erfaßbarer Weise variiert, schien unerklärliche Rätsel aufzugeben. Betrachten wir die „Melancholia“ von ALBRECHT DÜRER (Tafel 2), die am Be greifen der Welt resigniert – oder wie immer man den Sinn des Kupferstichs

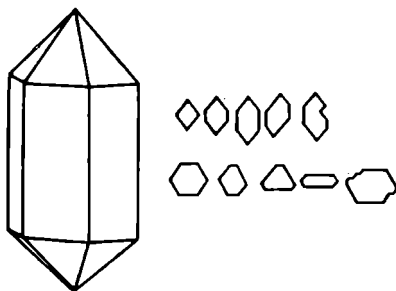


Abb. 1 Quarzkristall und Querschnitte verschiedener Quarzkristalle, die das Gesetz der Winkelkonstanz demonstrieren. Reproduktion nach den Figuren von STENO in seiner Schrift „*De Solido intra Solidum naturaliter contento Dissertationis Prodromus*“

deuten möchte – so finden wir unter den Utensilien, die die Gestalt umgeben, einen Kristall. Der Kristall als ein Symbol des Mysteriösen noch im sechszehnten Jahrhundert, dem Jahrhundert der Aufklärung! Erst 1699 entdeckte NICOLAUS STENO (NIELS STENSEN), ein vielseitiger Wissenschaftler aus Kopenhagen und seinerzeit im Dienste des Großherzogs von Florenz, daß die Winkel, die die Flächen der Kristalle miteinander einschließen, bei Kristallen derselben Art stets wieder die gleichen sind (Abb. 1). Dies war endlich ein Gesetz, dem sich all die vielen, vielen einerseits untereinander so ähnlichen, andererseits so verschiedenen Kristalle gleichermaßen unterordneten. Damit kam das erste Licht in das Dunkel der Kristallwelt, und so spricht man von dieser Entdeckung als dem Anfang der Kristallographie, der Wissenschaft von den Kristallen.

Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, daß fast alle uns umgebenden festen Stoffe aus Kristallen bestehen, oder, wie man sagt, kristallisiert sind. Ein beliebiges Stück Metall z. B. entpuppt sich bei näherer Untersuchung als aus vielen Kristallkörnern zusammengesetzt (Abb. 2). Die Kristallkörner



Abb. 2 Kristalle auf einem neuen feuerverzinkten Müllbehälter

haben allerdings keine regelmäßige Gestalt und glatte Oberflächen, sondern unregelmäßige Formen und hängen fest miteinander zusammen, wodurch der Anschein eines einheitlichen Werkstücks entsteht. Überhaupt stellt die

Erscheinung glattflächiger, regelmäßiger Kristallformen die Ausnahme dar, die nur unter bestimmten Bedingungen auftreten kann. Unter geeigneten Bedingungen können auch die Metalle als Kristalle mit glatten Flächen auftreten. Setzen sich die Metalle aus Kristallen ein und derselben Substanz zusammen, so stellen demgegenüber die Gesteine, die die Gebirge und auch die tieferen Regionen der Erdkruste aufbauen, ein Gemenge verschiedener Arten von Kristallen dar, wie man teils bereits mit bloßem Auge, teils erst mit der Lupe oder unter dem Mikroskop erkennen kann (Tafel 3). Das gleiche gilt für Erze, Schlacken, Baustoffe, wie Ziegel, Klinker und Zement – der seine Festigkeit daraus herleitet, daß beim Abbinden ein dichter Filz aus feinen Kristallen entsteht –, für Porzellan und Keramiken aller Art. Salze, Zucker, Gips, Kalk, Soda und andere Chemikalien, Düngemittel, Schwefel, Graphit und viele organische Produkte sind gleichfalls kristallisiert. Selbst solche Stoffe, wie Tone, Schlammkreide oder Ruß bestehen aus winzigen Kriställchen bis hinab zu kolloidaler Größe. Es ist vielleicht einfacher, sich die Übersicht dadurch zu verschaffen, daß man die relativ wenigen festen Stoffe aufzählt, die im Gegensatz dazu nicht kristallisiert sind. Das sind vor allem Gläser aller Art, ferner Holz, Asphalt, Harze, Pech, Hartgummi, Wachs, Paraffin und ähnliche Erzeugnisse, Seife, Bonbon und schließlich, als sehr wesentliche Stoffgruppe, die meisten Kunststoffe. Fügen wir noch Horn und Schildpatt hinzu, so dürfte diese Aufzählung schon vollständig sein. Erwähnt sei noch, daß Knochen, Zähne und weitere biologische Gerüstsubstanzen aus einer nichtkristallinen Grundsubstanz bestehen, in die kleine kristalline Körper eingebettet sind.

Bisher wurde allerdings noch nicht gesagt, worin sich kristalline und nichtkristalline Körper unterscheiden, mit anderen Worten, was das Wesen des kristallisierten Zustandes im Vergleich zu den anderen Zustandsformen der Materie ausmacht. Diese Frage wird im nächsten Kapitel zu beantworten sein. Hier bleibt noch zu bemerken, daß auch Stoffe, die erst bei tieferen Temperaturen erstarren, dabei Kristalle bilden, wie z. B. Wasser, Quecksilber, Kohlendioxid und – bei sehr tiefen Temperaturen – Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und sogar die Edelgase.

1. Kapitel

Die drei Aggregatzustände

Wie wir heute, nach einem langen naturwissenschaftlichen Erkenntnisprozeß, wissen, bestehen die uns umgebenden Stoffe und Körper aus Atomen, die in ständiger Bewegung begriffen sind und durch verschiedene Kräfte und Reaktionen miteinander in Wechselwirkung treten. Die Bewegungsenergie der Atome manifestiert sich als Temperatur; die Wechselwirkungen zwischen den Atomen führen zur Bildung von Verbindungen und Aggregaten der Atome miteinander und bestimmen die Form, in der uns die Stoffe entgegentreten. Je nach dem Verhältnis zwischen der Intensität dieser Wechselwirkungen und den atomaren Bewegungsenergien, die in der Temperatur zum Ausdruck kommen, können die Stoffe drei Aggregatzustände: gasförmig, flüssig oder fest, einnehmen.

Wir wollen kurz die Aggregatzustände vergleichen. Im gasförmigen Zustand überwiegt die Bewegungsenergie. Die Atome durchfliegen einzeln oder als Moleküle in ungeordneter, geradliniger Bewegung das gegebene Gasvolumen. Wenn sie zufällig aufeinander oder auf die Gefäßwände treffen, dann prallen sie elastisch – gleich Billardkugeln – voneinander oder von den Gefäßwänden ab. Das Abprallen der Gasatome von den Wänden bewirkt den Druck des Gases: je mehr Atome in einem Gasvolumen eingeschlossen sind und je schneller die Atome fliegen, d. h., je höher die Temperatur ist, desto größer ist der Druck. Unter sogenannten Normalbedingungen, d. h. bei einem Druck von 760 Torr = 101325 N/m^2 ¹⁾ und einer Temperatur von 0 °C, sind in einem Kubikmeter eines Gases rund $2,7 \cdot 10^{25}$ Atome oder Moleküle enthalten. Bedenkt man, daß der Durchmesser eines Atoms in der Größenordnung von 10^{-10} m liegt, dann erreicht das Volumen dieser Atome zusammen die Größenordnung von 10^{-4} m^3 , es beträgt also nur einige Zehntausendstel des betreffenden Gasvolumens. Ein Gasvolumen ist folglich weitgehend „leer“. Das erklärt auch die geringe Dichte der Gase. Zum Vergleich: ein Festkörper enthält 10^{23} bis 10^{30} Atome je m^3 . In eine intensive Wechselwirkung miteinander können die

¹⁾ Newton pro Quadratmeter, internationale Einheit des Druckes.

Atome oder Moleküle eines Gases immer nur während der kurzen Zeitspanne treten, in der sie bei ihrem Zusammenstoß in Kontakt stehen.

Im flüssigen Zustand sind die Wechselwirkungen zwischen den Atomen oder Molekülen so intensiv und führen zu so starken Bindungskräften, daß die Atome ständigen Kontakt miteinander halten. Trotzdem befinden sie sich, je nach der Temperatur, in einer intensiven Bewegung, erfolgen Verschiebungen der benachbarten Atome oder Moleküle gegeneinander, so daß die Flüssigkeit in einer ständigen Umgruppierung begriffen ist. Im Vergleich zum Gas sind die Atome in einer Flüssigkeit viel dichter angeordnet. Dennoch verbleiben zwischen den Atomen noch Hohlräume, deren Volumenanteil ungefähr dem der Atome entspricht.

Im festen Zustand sind die Atome so fest miteinander verbunden, daß die Lage der meisten Atome in bezug auf ihre Nachbarn im zeitlichen Mittel unverändert bleibt. Die Bewegung ist selbstverständlich nicht erloschen, sondern die Atome führen Schwingungen aus, so daß, wie gesagt, nur der zeitliche Mittelwert ihrer Positionen fixiert ist. Jedoch können auch in einem festen Körper einzelne Atome oder Atomgruppen durch die Wärmebewegung hin und wieder soviel Energie auf sich vereinigen, daß sie ihren Platz verlassen und eine andere Position einnehmen. Solche „Sprünge“ sind zwar – im Gegensatz zu den ständigen Veränderungen der atomaren Struktur einer Flüssigkeit – relativ selten, jedoch darf man nicht annehmen, daß etwa ein fester Körper, überläßt man ihn nur sich selbst, ewig unverändert bleibt. Auch ein fester Körper wird von den ihn zusammensetzenden Atomen nicht völlig ausgefüllt: Denken wir uns z. B. die Atome von kugelförmiger oder zumindest von abgerundeter Gestalt und bemühen wir uns, solche Kugeln oder abgerundeten Gebilde so dicht als nur irgend möglich zu packen, so bleiben dazwischen doch immer kleine Lücken. Bei einer möglichst dichten Packung aus gleich großen Kugeln (wie sie in Abb. 1.1c dargestellt ist) entfallen auf die Lücken zwischen den Kugeln immerhin noch 26% des Volumens. In den meisten festen Körpern sind die Atome nicht einmal so dicht gepackt, wie eine solche „dichte Kugelpackung“.

Kristalle als Normalform des festen Zustandes

Wir stellen nun die Frage, welche Anordnung der Atome in einem Festkörper bei Berücksichtigung der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte am günstigsten ist. Hierzu betrachten wir ein möglichst einfaches Beispiel, ein Modell, wie der Physiker sagt. Wir nehmen einmal an, daß die Atome in einem Festkörper alle gleich groß, starr und kugelförmig sind und untereinander in allen

Richtungen gleich große Anziehungskräfte ausüben. Unter diesen Voraussetzungen werden sich alle Atome so dicht wie möglich zusammenlagern. Versuchen wir zunächst, Kugeln gleicher Größe in einer Ebene so dicht wie möglich zu packen: Das Ergebnis zeigt Abb. 1.1a. Es ist die dichteste aller denkbaren Anordnungen. Diese „dichte Kugelpackung“, wie der fachliche Terminus lautet, bedeutet aber zwangsläufig eine vollkommen geordnete und regelmäßige Anordnung der Atome: ihre Mittelpunkte bilden ein Muster aus gleichseitigen Dreiecken (Abb. 1.1b). Zu einer räumlichen dichten Kugel-

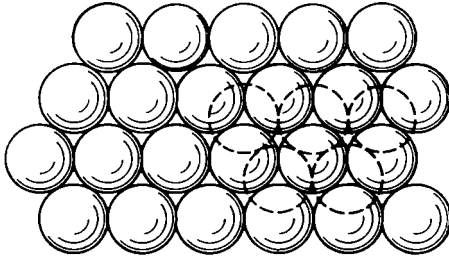


Abb. 1.1a Dichte Kugelpackung in der Ebene (gestrichelt: Positionen einiger Kugeln in der nächsten Schicht)

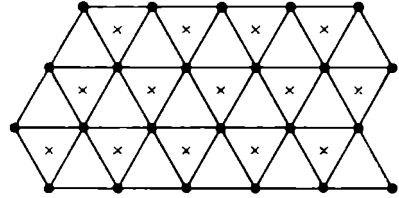


Abb. 1.1b Strukturschema einer dichten Kugelpackung in der Ebene (× Positionen der Kugeln in der nächsten Schicht)

packung gelangen wir, indem ein zweite dicht gepackte Schicht so auf die erste Schicht gelegt wird, daß ihre Kugeln gerade auf die Lücken zwischen jeweils drei Kugeln der ersten Schicht kommen, wie in Abb. 1.1a und 1.1b angedeutet; die dritte Schicht kommt auf die Lücken der zweiten und so fort (Abb. 1.1c).

Obwohl unser Modell so einfach ist, haben wir uns gar nicht weit von der Wirklichkeit entfernt: Bei vielen Metallen, wie Kupfer, Silber, Gold, Zink, Magnesium, Aluminium, sind die Atome annähernd kugelförmig, und die

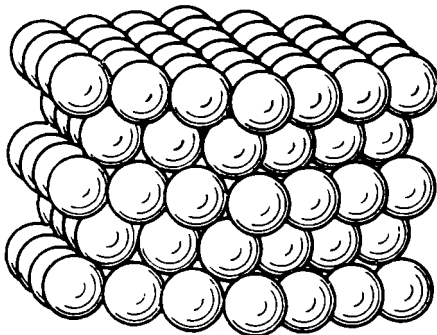


Abb. 1.1c Dichte Kugelpackung (sogenannte hexagonal dichte Kugelpackung)

Anziehungskräfte auf die benachbarten Atome wirken gleichmäßig nach allen Seiten. Damit sind die Voraussetzungen des Modells erfüllt, und in den betreffenden Metallen bilden die Atome tatsächlich dichte Kugelpackungen, so wie es Abb. 1.1c zeigt. Diese dichte Packung kommt auch in der relativ großen Dichte der Metalle zum Ausdruck. Für eine umfassende Beschreibung der atomaren Struktur der verschiedenen Metalle sind noch weitere Einzelheiten der Stapelfolge in den dichten Kugelpackungen wichtig. Wir wollen uns dafür noch nicht interessieren, sondern nur festhalten, daß die dichten Kugelpackungen als günstigste Anordnung der Atome eine streng regelmäßige Ordnung ergeben haben.

Wenden wir uns einem zweiten Beispiel zu, dem Natriumchlorid, NaCl. Diese Verbindung besteht bekanntlich aus positiv geladenen Natrium-Ionen, Na^+ , und negativ geladenen Chlor-Ionen, Cl^- . Die Ionen sind gleichfalls kugelförmig, aber unterschiedlich in der Größe: der Radius des Na^+ -Ions be-

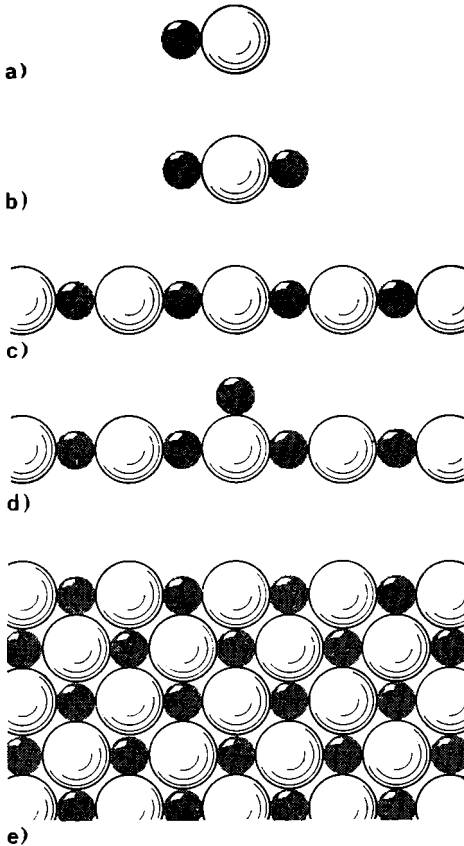


Abb. 1.2 Zusammenlagerung von Na^+ -Ionen und Cl^- -Ionen (schwarz: Na^+ ; weiß: Cl^-)

trägt $0,98 \cdot 10^{-10}$ m, der des Cl^- -Ions $1,81 \cdot 10^{-10}$ m. Entsprechend ihrer elektrostatischen Ladung ziehen sich verschiedenartige Ionen an, gleichartige stoßen sich ab. Welche Anordnung der Ionen ist unter diesen Voraussetzungen die günstigste? Ein einzelnes Na^+ -Ion und ein einzelnes Cl^- -Ion würden einfach so nahe wie möglich zusammentreten (Abb. 1.2a). Fügen wir dieser Gruppe ein weiteres Na^+ -Ion hinzu, wird es gleichfalls an das Cl^- -Ion herantreten, dabei aber möglichst weit von dem ersten, abstoßend wirkenden Na^+ -Ion entfernt bleiben. Am günstigsten ist also eine lineare Anordnung der drei Ionen (Abb. 1.2b). Fügen wir weitere Ionen – immer abwechselnd von der einen und der anderen Art – hinzu, dann ergibt sich als günstigste Anordnung eine (lineare) Ionenkette (Abb. 1.2 c). Wollen wir ein Na^+ -Ion seitlich an die Kette anfügen, dann wird es, wie in Abb. 1.2d gezeigt, wiederum an ein Cl^- -Ion herantreten, und zwar so, daß es zu den beiden nächsten Na^+ -Ionen den größtmöglichen Abstand hält. Die weitere Durchführung dieses Konstruktionsprinzips führt uns auf die NaCl-Struktur (Abb. 1.3), in der in drei

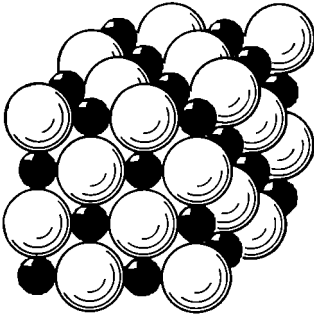


Abb. 1.3 Struktur des NaCl
(schwarz: Na^+ ; weiß: Cl^-)

aufeinander senkrechten Richtungen des Raumes die Na^+ -Ionen und die Cl^- -Ionen in abwechselnder Folge angeordnet sind. Wir finden diese Struktur nicht nur beim NaCl, sondern auch bei NaF, KCl, LiF, AgCl, MgO, CaO, CaS und einer Reihe weiterer Verbindungen, die aus positiven und negativen Ionen im Verhältnis 1:1 aufgebaut sind. Voraussetzung ist allerdings, daß das gegenseitige Größenverhältnis der Ionen den Aufbau dieser Struktur rein geometrisch zuläßt.

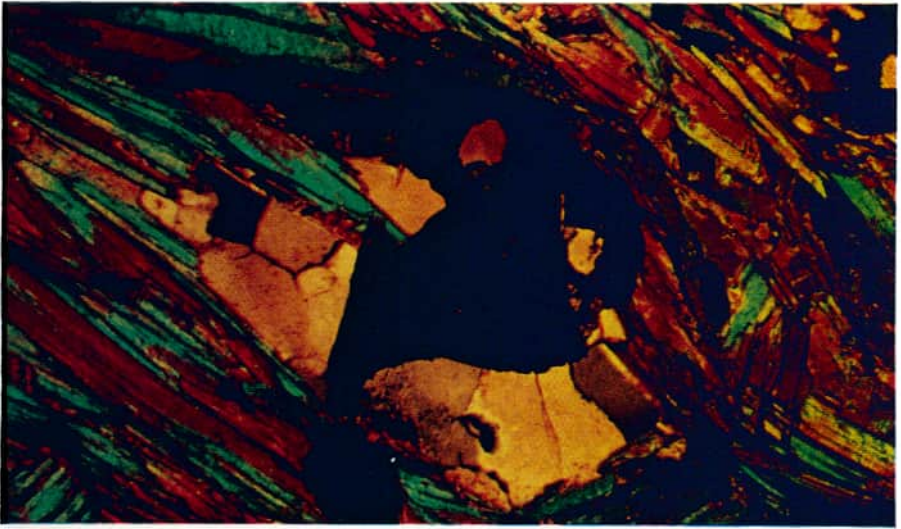
Auch dieses zweite Beispiel liefert als günstigste Anordnung der Ionen eine ganz regelmäßige und streng geordnete Struktur. Obwohl wir zwei sehr einfache Strukturen betrachtet haben, erweist sich auch bei komplizierter zusammengesetzten Festkörpern eine geordnete Struktur als die günstigste Anordnung der atomaren Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle). Diese Ordnung ist das Wesensmerkmal der Kristalle. Es überrascht uns nun nicht mehr, daß die meisten Festkörper Kristalle darstellen.

Fernordnung der atomaren Bausteine

Die Ordnung der atomaren Bausteine im Kristall hat eine wesentliche Eigenschaft: sie erstreckt sich über relativ große Bereiche, d. h. über Bereiche, die weitaus größer sind als die Reichweite der Wechselwirkungskräfte der Atome. Es existiert, wie man sagt, eine Fernordnung. Außerdem ist wesentlich, daß diese Fernordnung über eine lange – praktisch unbegrenzte – Zeit erhalten bleibt. Einen Zustand mit einer solchen Fernordnung nennen wir kristallin oder auch kristallisiert, die betreffenden Körper Kristalle.

Betrachten wir als Gegensatz noch einmal die Flüssigkeiten: Auch hier stehen die Atome bzw. Moleküle in ständigem Kontakt, und es gibt bestimmte günstige Anordnungen, die den Anordnungen in den entsprechenden Kristallen sehr ähnlich sein können. Infolge der ständigen Bewegung und Umgruppierungen kommt es in einer Flüssigkeit aber nur zu einer Nahordnung kleiner Bereiche, die in fortwährender Veränderung begriffen sind; eine Fernordnung kann sich nicht ausbilden. Die Fernordnung der Kristalle dehnt sich hingegen bis zu den Grenzen der einzelnen Kristallkörner, den Korngrenzen, aus. Normalerweise ist eine kristalline Substanz aus vielen kleinen Körnern zusammengesetzt, die manchmal erst unter dem Mikroskop sichtbar werden. Aber auch ein kleines Kristallkorn mit einem Volumen von 1 mm^3 enthält noch rund 10^{20} Atome, das sind hundert Trillionen, die alle oder doch fast alle in einer strengen Ordnung aufgereiht sind. Freilich finden sich bei der genaueren Untersuchung eines Kristalls stets einzelne Fehler und Abweichungen von der strengen, geometrisch festgelegten Ordnung. Es ist jedoch faszinierend, einen großen Kristall in der Hand zu halten, der unter günstigen Umständen ungestört wachsen konnte und aus einem einzigen Korn besteht (weshalb er als „Einkristall“ bezeichnet wird). Auf Grund der Fernordnung stehen selbst die entferntesten Teile des Kristalls in einer festen Orientierungsbeziehung zueinander. Alle Atome sind zu einem Kristallindividuum vereint, das bezüglich seiner Größe und Persistenz biologischen Individuen vergleichbar wird. Der Vergleich zwischen biologischen Individuen und Kristallen sollte aber nicht weiter als bis zu dieser Feststellung getrieben werden – es sei denn, man hat besondere Freude am Skurrilen.

Bemerken wollen wir noch, daß die Eigenschaft „fest“ im landläufigen Sinne von „hart“ oder „besonders widerstandsfähig“ nicht zu den charakteristischen Wesensmerkmalen der Kristalle gehört. Zwar sind die meisten Kristalle mehr oder weniger fest und hart, und die härtesten bekannten Stoffe, wie Diamant, Borazon und Wolframcarbid, sind kristallisiert. Jedoch gibt es auch solche Kristalle, bei denen die Atome durchaus eine regelrechte Fernordnung besitzen, die Bindungskräfte zwischen den Atomen aber so schwach sind, daß die Kristalle einer Verformung nur einen ganz geringen Widerstand entgegenzusetzen, also „weich“ erscheinen.



Tafel 3:
Glimmerschiefer

Fundort: Crottendorf (Erzgebirge). Dünnschliff unter einem Polarisationsmikroskop. Quarzkörner, umgeben von Glimmer (Muscovit); *Aufnahme:* JUBELT



Tafel 4:
Natürliche Goldkristalle

Fundort: Australien; *Standort:* Museum für Naturkunde, Berlin;
Aufnahme: STÖCKER/VOLLSTÄDT; etwa natürliche Größe



Tafel 5:
Haarsilber

Fundort: Freiberg; *Standort:* Museum für Naturkunde, Berlin;
Aufnahme: STÖCKER/VOLLSTÄDT; etwa natürliche Größe

Amorphe Stoffe

Im Gegensatz zu den Kristallen nennt man Stoffe, die keine ferngeordnete Struktur der atomaren Bausteine besitzen, amorph. In dieser Hinsicht sind also Gase und Flüssigkeiten amorph. Es gibt aber auch amorphe Stoffe, bei denen die Atome ihre Lage im zeitlichen Mittel im wesentlichen nicht verändern, sondern nur Schwingungen ausführen; diese Stoffe wären demnach zu den Festkörpern zu rechnen. Allerdings würde für die meisten amorphen Stoffe eine ferngeordnete, kristalline Struktur gleichfalls energetisch günstiger und stabiler sein. Doch die Bewegungsenergie der Atome reicht nicht aus, sich aus den einmal vorhandenen, ungünstigeren Bindungen zu lösen und die günstigere, kristalline Anordnung aufzubauen. Die Gläser sind typische Beispiele fester amorpher Stoffe. Bei ihrer Herstellung wird eine Schmelze so schnell abgekühlt, daß die Struktur der Schmelze, also einer Flüssigkeit, beibehalten, gewissermaßen eingefroren, wird. Natürlich ist „schnell“ hierbei nur ein relativer Begriff. In der Praxis der Glasfabrikation erfolgt die Abkühlung der Glasschmelzen durchaus nicht ungewöhnlich schnell. Eine Metallschmelze z. B., die mit derselben Geschwindigkeit abgekühlt wird, kristallisiert ohne weiteres. Es ist die besondere Eigenschaft der Gläser, daß bei ihnen die Kristallisationsgeschwindigkeit noch viel geringer ist als die Erstarrungsgeschwindigkeit beim Abkühlen.

Die Bezeichnung „Glas“ hat sich von den in Haushalt und Technik bekannten Gläsern auf alle solche amorphen Stoffe übertragen, die durch Unterkühlung einer Schmelze entstehen – seien sie nun durchsichtig oder nicht. Im Gegensatz zu den Kristallen besitzen die Gläser keinen festen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei einer Temperaturerhöhung allmählich und gehen kontinuierlich wieder in den flüssigen Zustand über. In bestimmten Bereichen höherer Temperatur zeigen viele Gläser die Tendenz, allmählich in einen kristallinen Zustand überzugehen, was an einer Trübung erkennbar wird.

Eine weitere Methode, amorphe Stoffe zu erhalten, besteht darin, daß man die betreffende Substanz auf eine tiefgekühlte Unterlage aufdampft. Die aus dem Dampf auf die Unterlage auftreffenden Atome verlieren so schnell nahezu ihre gesamte Bewegungsenergie, daß sie nicht mehr in die zum Aufbau einer Kristallstruktur erforderlichen Positionen übergehen können. Wird die Temperatur solcher amorpher Schichten erhöht, dann kristallisieren sie.

Schließlich können amorphe Stoffe durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf Kristalle entstehen, wie sie von radioaktiven Substanzen ausgeht oder in Atomreaktoren und den großen kernphysikalischen Beschleunigungsanlagen erzeugt wird. Die Atome des Kristalls werden bei einer Wechselwirkung mit der Strahlung regelrecht von ihren Plätzen gestoßen. Wenn sich die kristalline Ordnung nicht durch irgendeinen Mechanismus wieder einstellt, dann kann allmählich die gesamte Kristallstruktur zerstört werden, und der

Kristall wird amorph, was man in diesem Falle als isotropisiert oder metamikt bezeichnet. Solche isotropisierten „Kristalle“ können beim Erwärmen bei einer bestimmten kritischen Temperatur ihre Kristallstruktur in einer heftigen Reaktion wiederherstellen, wobei sie aufglühen. Diese Effekte der Strahlungseinwirkung muß man z. B. bei der Konstruktion von Atomreaktoren und Kernkraftwerken sorgfältig berücksichtigen.

Das Kristallgitter

Wir stellen uns nun die Aufgabe, die Ordnung der atomaren Bausteine in einem Kristall exakt zu beschreiben. Es gibt ein Ordnungsprinzip, ein Grundschema der Anordnung, das für alle Kristalle zutrifft und den kristallinen Zustand ganz allgemein charakterisiert. Wir nehmen als Beispiel wieder die NaCl-Struktur. Wie wir gesehen haben, wiederholen sich in dieser Struktur in ganz regelmäßiger Folge immer dieselben Gruppierungen der Atome bzw. Ionen. Verschieben wir z. B. die Struktur um ein Stück, wie es der Pfeil in Abb. 1.4a angibt, so kommt sie wieder ganz genau mit sich zur Deckung, beide Stellungen

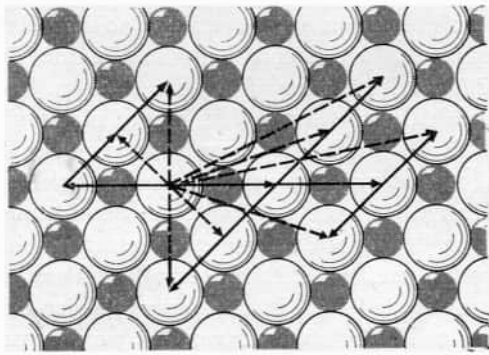
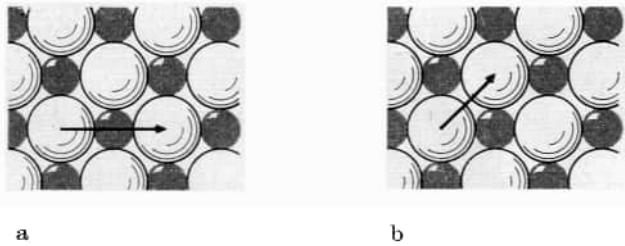


Abb. 1.4a–c Translationen in der NaCl-Struktur

sind nicht zu unterscheiden. (Wir nehmen dabei an, daß sich die Struktur unbegrenzt fortsetzt; am Rande einer Struktur würde sich die Verschiebung selbstverständlich bemerkbar machen.) Man sagt, die Struktur ist invariant gegenüber einer Translation (Verschiebung) um den betreffenden Vektor. (Ein Vektor ist eine Größe, die durch Betrag und Richtung bestimmt wird.) Verschieben wir die Struktur noch einmal um denselben Vektor, so kommt sie abermals mit sich zur Deckung. Wir können diese Translation sogar beliebig oft wiederholen oder auch in der entgegengesetzten Richtung vornehmen, stets finden wird dasselbe Resultat. Die regelmäßige Wiederholung der Atomgruppierungen in der Struktur wird demnach in sehr einfacher und gleichzeitig mathematisch exakter Weise dadurch beschrieben, daß der betreffende Translationsvektor angegeben wird.

Allerdings können wir mit einem Vektor nur die regelmäßige Wiederholung der Atomgruppierungen in einer Richtung erfassen. Derartige Wiederholungen gibt es noch in weiteren Richtungen: der in Abb. 1.4b dargestellte Vektor bringt die Struktur gleichfalls mit sich zur Deckung. Dasselbe Resultat ergeben darüber hinaus alle Kombinationen aus diesen beiden Vektoren; einige sind in Abb. 1.4c eingezeichnet. Die nähere Betrachtung zeigt, daß man mit Kombinationen dieser zwei Ausgangsvektoren sämtliche Wiederholungen von Atomgruppierungen erfassen kann, die in der dargestellten Ebene der NaCl-Struktur enthalten sind; man nennt sie Basisvektoren.

Zeichnet man für jede mögliche Translation, d. h. an die Stelle der Spitze eines jeden denkbaren Vektors einen Punkt, dann bilden diese Punkte ein regelmäßiges Muster (Abb. 1.5), das als Gitter bezeichnet wird. Die Gitterpunkte liegen alle in einer Ebene, es handelt sich um ein zweidimensionales Gitter, das durch zwei Basisvektoren „aufgespannt“ wird. Betrachten wir nun die gesamte räumliche NaCl-Struktur, nicht nur eine Ebene, dann müssen wir noch einen geeigneten dritten Basisvektor hinzunehmen, der aus der

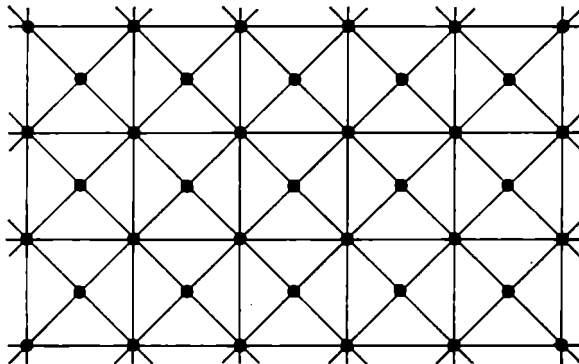


Abb. 1.5 Gitter einer Ebene in der NaCl-Struktur

ursprünglich betrachteten Ebene herausweist. Durch Kombination dieser drei Basisvektoren können wir nunmehr alle Translationen darstellen, die die Struktur mit sich zur Deckung bringen. Diesen Translationen entspricht ein dreidimensionales Gitter, welches durch drei Basisvektoren aufgespannt wird. Es ist zeichnerisch nicht so leicht darstellbar wie ein zweidimensionales Gitter. Abb. I.2n (im Anhang I) zeigt einen Ausschnitt des dreidimensionalen Gitters der NaCl-Struktur. Die Gitterpunkte besetzen die Ecken und die Flächenmitten eines Würfels. Das vollständige Gitter erhält man, wenn man solche Würfel nach allen Richtungen aneinanderreihet.

Mit der Zuordnung zu einem Gitter haben wir die regelmäßige Ordnung der atomaren Bausteine in einem Kristall in exakter Weise beschrieben. Der Gitterbau, d. h. die sich in allen drei Dimensionen periodisch wiederholende Anordnung der Atome, ist das Wesen der Kristalle.

Der Leser kann einmal selbst versuchen, das Translationsgitter der in Abb. 1.1c dargestellten (hexagonal) dichten Kugelpackung zu konstruieren. Für die Translation parallel zur dichtgepackten Ebene gibt bereits Abb. 1.1b das betreffende (zweidimensionale) Gitter wieder. Das dreidimensionale Translationsgitter dieser Kugelpackung ist in Abb. I.1h (im Anhang I) dargestellt.

Um ein Gitter vollständig zu beschreiben, müssen im allgemeinen sechs Bestimmungsstücke angegeben werden: die Längen bzw. Beträge der drei Basisvektoren – sie heißen Gitterkonstanten und werden als a_0 , b_0 und c_0 bezeichnet – sowie die Winkel zwischen den Basisvektoren, bezeichnet als α , β und γ . Die Gitterkonstanten und -winkel haben bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck für jede Kristallart bestimmte Werte; sie stellen somit ganz charakteristische Materialkonstanten dar. Durch die Bestimmung der Gitterkonstanten lassen sich kristalline Substanzen sicher identifizieren.

Wie im Anhang I näher ausgeführt, unterscheidet man 14 Typen von Translationsgittern (sogenannte Bravais-Gitter), die zu 7 Kristallsystemen zusammengefaßt werden.

Elementarzellen

Aus dem Gitterbau der Atome folgt noch eine weitere grundlegende Eigenschaft der Kristallstrukturen: Wir nehmen die drei Basisvektoren einer Kristallstruktur und konstruieren mit ihnen ein sogenanntes Parallelepiped; das ist ein Körper, der von sechs paarweise parallelen Flächen begrenzt wird. Die Flächen haben die Form von Parallelogrammen, deren Kanten in unserem Fall die Basisvektoren sind. Alle in Abb. I.2 (im Anhang I) dargestellten

Figuren sind Parallelepipede: Im Falle rechtwinkliger Gitter (Abb. I.2d–g; j–n) ist das Parallelepiped gleichfalls rechtwinklig und hat die Form eines Quaders; im Falle kubischer Gitter (Abb. I.2l–n) ist es ein Würfel (Kubus). Ein Ausschnitt aus einer Kristallstruktur in Gestalt eines solchen Parallelepedes heißt Elementarzelle. Wir können die Kristallstruktur ganz einfach dadurch aufbauen, daß wir fortlaufend eine Elementarzelle an die andere fügen, und zwar in allen drei Richtungen der Basisvektoren, ähnlich einem Stapel von Ziegelsteinen.

Um eine Kristallstruktur zu beschreiben, genügt die Angabe einer einzigen Elementarzelle: ihrer Abmessungen (Gitterkonstanten), Winkel und der Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle. Eine Elementarzelle der NaCl-Struktur ist in Abb. 1.6 in der Weise dargestellt, daß die Positionen

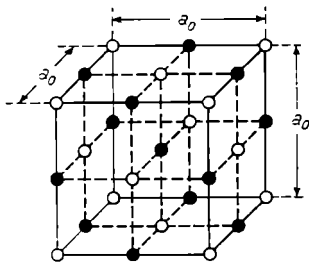


Abb. 1.6 Elementarzelle der NaCl-Struktur (schwarz: Na^+ ; weiß: Cl^-)

der Ionen durch Punkte angegeben sind. Eine solche Darstellung ist übersichtlich und wird bei der Abbildung von Kristallstrukturen häufig verwendet; allerdings kommen dabei die Ausdehnung der Ionen, ihre Packung und ihre gegenseitigen Größenverhältnisse (vgl. Abb. 1.3c) nicht zum Ausdruck. Die Elementarzelle von NaCl wäre wie folgt zu beschreiben: alle Basisvektoren rechtwinklig zueinander und gleich lang, deshalb nur eine Gitterkonstante $a_0 = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}^1$). Für die Positionen der Atome in der Elementarzelle verwendet man die Basisvektoren als Koordinatensystem und gibt die Koordinaten in Bruchteilen der Gitterkonstanten an. Legen wir den Ursprung des Koordinatensystems in den Mittelpunkt eines Cl^- -Ions (das ist willkürlich), so bekommt dieses Cl^- -Ion die Koordinaten $0;0;0$. Ein weiteres Cl^- -Ion hat dann die Koordinaten $0,5; 0,5; 0$ (bzw. $1/2; 1/2; 0$), ein drittes die Koordinaten $0,5; 0; 0,5$ (bzw. $1/2; 0; 1/2$) und ein viertes $0; 0,5; 0,5$ (bzw. $0; 1/2; 1/2$). Die Positionen der Na^+ -Ionen sind dementsprechend $0,5; 0; 0$ (bzw. $1/2; 0; 0$) – $0; 0,5; 0$ (bzw. $0; 1/2; 0$) – $0; 0; 0,5$ (bzw. $0; 0; 1/2$) – $0,5; 0,5; 0,5$ (bzw. $1/2; 1/2; 1/2$). Weitere Ionen brauchen für die Elementarzelle der NaCl-

¹ In der Fachliteratur wird noch häufig die Maßeinheit Ångström, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, verwendet, die im Internationalen Maßsystem nicht enthalten ist.

Struktur nicht angegeben zu werden, denn sie folgen automatisch durch Anwendung der Gittertranslationen. Somit haben wir eine knappe und übersichtliche Methode zur vollständigen und exakten Beschreibung einer Struktur.

Das Gesetz der Winkelkonstanz

Wir können jetzt auch das zu Anfang erwähnte Gesetz der Winkelkonstanz erklären. Es folgt gleichfalls unmittelbar aus dem Gitterbau der Kristalle. Unter günstigen Umständen wächst ein Kristall mit ebenen, glatten Flächen. Die Flächen schließen untereinander ganz bestimmte, für die einzelnen Kristallarten charakteristische Winkel ein. Die glatten Kristallflächen werden nämlich von Gitterebenen gebildet, und zwar von solchen Gitterebenen, die besonders dicht mit Atomen besetzt sind, zwischen denen die relativ stärksten Bindungskräfte innerhalb der Struktur wirken. Glatte Gitterebenen sind energetisch günstiger als irgendeine unregelmäßige Anordnung der Atome an der Oberfläche.

Wir wollen der Einfachheit halber von der speziellen Kristallstruktur keine Notiz nehmen und nur ein zweidimensionales Schema von Gitterpunkten betrachten (Abb. 1.7). Wir zeichnen nun in dieses Punktgitter die Umrisse von

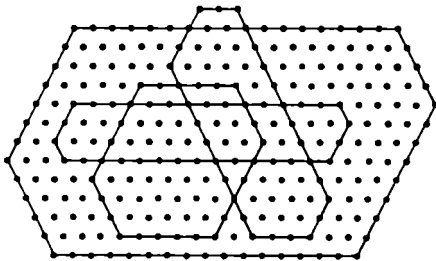


Abb. 1.7 Schema zum Gesetz der Winkelkonstanz

irgendwelchen Kristallgestalten, wobei die Umrißlinien durch Reihen von Gitterpunkten (Gittergeraden) verlaufen sollen. Welchen Umriß wir auch immer zeichnen, stets schneiden sich entsprechende Gittergeraden unter denselben charakteristischen Winkeln. Damit ist das Gesetz der Winkelkonstanz schon erklärt, denn wir können unsere Betrachtung ohne weiteres auch an einem dreidimensionalen Gitter durchführen und finden stets dieselben Winkel zwischen den betreffenden Gitterebenen.

In vielen Fällen können Kristalle durch Messung der an ihnen auftretenden Winkel identifiziert werden. Anhand einfacher geometrischer Zusammen-

hänge lassen sich aus den Winkeln zwischen den Flächen sowohl die Winkel zwischen den Basisvektoren als auch das Verhältnis der Gitterkonstanten untereinander (sogenanntes Achsenverhältnis) bestimmen, allerdings nicht der absolute Wert der Gitterkonstanten. Deshalb sind präzise Winkelmeßgeräte (Goniometer) wichtige Geräte bei der Untersuchung von Kristallen.

Beugung von Röntgenstrahlen

Das wichtigste Experiment, mit dem die Gitterstruktur der Kristalle unmittelbar nachgewiesen wird, ist die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Dieses Experiment wurde erstmals im Jahre 1912 nach Angaben MAX VON LAUES VON FRIEDRICH und KNIPPING an einem Kristall von Zinkblende, ZnS , erfolgreich durchgeführt. Seit der Entdeckung des Gesetzes von der Winkelkonstanz war die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen wohl die markanteste und bedeutungsvollste für die Entwicklung der Kristallographie. Das Experiment bewies gleich zweierlei: die Gitterstruktur der Kristalle und die Wellennatur der Röntgenstrahlen. Entsprechende Vorstellungen über den Gitterbau der Kristalle – wie auch über die Wellennatur der Röntgenstrahlen – waren seinerzeit bereits entwickelt worden. Die Entdeckung MAX VON LAUES brachte nicht nur eine Bestätigung dieser Vorstellungen, sondern eröffnete vor allem den Weg für eine systematische Erforschung der Kristallstrukturen.

Es ist eine ganz allgemeine Tatsache, daß Wellen der verschiedensten Art, die mit irgendwelchen Objekten in Wechselwirkung treten, gebeugt werden. Besonders charakteristische Beugungserscheinungen treten auf, wenn diese Objekte eine gitterartige Anordnung besitzen und die Gitterabstände in der Größenordnung der Wellenlänge der gebeugten Wellen liegen. Sowohl die Gitterkonstanten der Kristalle als auch die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bewegen sich in der Größenordnung von 10^{-10} m. Außerdem können Röntgenstrahlen Kristalle – wie auch andere Körper – durchdringen. Damit sind die Voraussetzungen gegeben, daß bei einer Durchstrahlung von Kristallen mit Röntgenstrahlen eine Beugung auftritt – womit natürlich noch nichts darüber gesagt ist, was für Beugungserscheinungen im einzelnen auftreten.

Röntgenstrahlen sind – gleich dem sichtbaren Licht – elektromagnetische Wellen, jedoch mit einer kürzeren Wellenlänge als dieses. In einem Röntgenstrahl besteht ein Wellenfeld, in welchem elektrische und magnetische Feldstärken mit der betreffenden Frequenz wechseln. Durchdringen die Röntgenstrahlen einen Kristall (oder einen anderen Stoff), dann werden durch das wechselnde elektrische Feld die Elektronen in den Atomen zum Mitschwingen

angeregt und werden als schwingende elektrische Ladung zur Quelle einer neuen elektromagnetischen Welle mit derselben Frequenz: die Röntgenwelle wird von den Elektronen gestreut. (Die Schwingung der Atomkerne im Röntgenwellenfeld bleibt wegen ihrer relativ großen Masse so gering, daß ihr Beitrag zur Streuung zu vernachlässigen ist.) Die von den Elektronen gestreuten Wellen überlagern sich und interferieren miteinander. Die Anordnung der Atome in einem Kristallgitter bedingt eine entsprechende Periodizität der Elektronendichte im Kristall, die ihrerseits eine Interferenz der gestreuten Röntgenwellen in der Weise bewirkt, daß neben dem ursprünglichen Röntgenstrahl, dem Primärstrahl, eine Anzahl abgebeugter Strahlen, sogenannte Reflexe, unter ganz bestimmten Winkeln auftreten (Abbildungen 1.8 und 1.9).

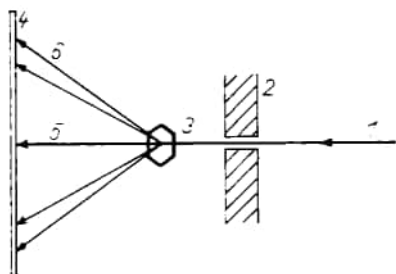


Abb. 1.8 Anordnung zur Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen
 1 Röntgenstrahl (von der Röntgenröhre); 2 Blende; 3 Kristall; 4 Film; 5 Primärstrahl; 6 abgebeugte Strahlen (Reflexe)

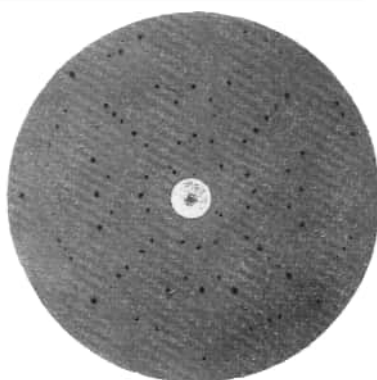


Abb. 1.9 Röntgenaufnahme eines Kristalls von Spinnell, $MgAl_2O_4$ (sogenanntes Laue-Diagramm; die Mitte des Films, in der der Primärstrahl auftreffen würde, ist ausgeschnitten)

Die exakte theoretische Behandlung der Wechselwirkungen einer Röntgenwelle mit dem Elektronenensemble eines Kristalls erfolgt mit den Methoden der Quantentheorie. Eine solche Behandlung – die hier nicht durchgeführt werden kann – liefert sowohl eine Beschreibung des elektromagnetischen Wellenfeldes, das sich infolge dieser Wechselwirkungen im Kristall ausbildet, als auch eine Beschreibung der Beugungserscheinungen, die wir hinter dem Kristall beobachten. Eine sehr instruktive Erklärung der geometrischen Zusammenhänge der Beugungserscheinungen wurde von BRAGG gegeben. Er geht von folgendem aus: Trifft eine Röntgenwelle, die einen Kristall durchdringt, auf eine Gitterebene (Netzebene) des Kristalls, dann wird ein Teil ihrer Intensität wie an einem Spiegel reflektiert. Eine entsprechende Reflexion findet

auch statt, wenn die Röntgenwelle auf die folgenden, parallelen Netzebenen trifft (Abb. 1.10). Die an den aufeinanderfolgenden Netzebenen reflektierten Wellen haben aber jeweils einen Wegunterschied, der in Abb. 1.10 fett her-

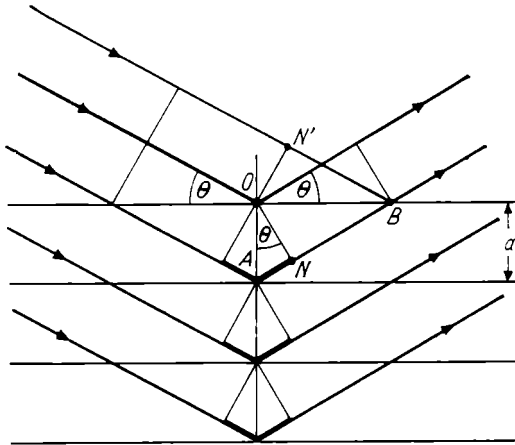


Abb. 1.10 Reflexion einer Röntgenwelle an einer Netzebenenenschar

vorgehoben ist. Offensichtlich ist $BN = BN'$, und es gilt

$$AN = d \sin \theta .$$

d ist der gegenseitige Abstand der Netzebenen und θ der sogenannte „Glanzwinkel“, der Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Netzebene. Der Wegunterschied beträgt also $2d \sin \theta$. Die an den einzelnen Netzebenen reflektierten Wellen überlagern sich alle und verstärken sich genau dann, wenn dieser Wegunterschied einer Wellenlänge der Röntgenstrahlung bzw. einem ganzzahligen Vielfachen dieser Wellenlänge entspricht:

$$2d \sin \theta = n\lambda .$$

Das ist die sogenannte Braggsche Gleichung mit λ als Wellenlänge des Röntgenstrahls und n als ganzer Zahl. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, tritt also ein „Reflex“ auf. Es ist verblüffend, daß bereits durch eine so einfache und übersichtliche Gleichung die grundsätzlichen geometrischen Beziehungen zwischen der Wellenlänge, dem Kristallgitter in Gestalt der Netzebenenenschar und der Richtung der abgebeugten Röntgenstrahlen wiedergegeben werden, denn der Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl entspricht 2θ (vgl. Abb. 1.10).

Die Braggsche Bedingung wird experimentell in verschiedener Weise verwirklicht: beim Laue-Verfahren (Abb. 1.8 und 1.9) reflektieren alle Netzebenenenscharen. Durch diese Anordnung sind d und θ für jeden Reflex vorgegeben und erfordern eine bestimmte Wellenlänge λ , die von Reflex zu Reflex unterschiedlich ist. Die einfallende Röntgenstrahlung muß also einen größeren Wellenlängenbereich umfassen („weißes Röntgenlicht“), und jede Netzebe-

nenschar reflektiert daraus eine bestimmte Wellenlänge. Damit liefert die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen gleichzeitig eine Methode, um Röntgenstrahlung einheitlicher Wellenlänge (monochromatisches Röntgenlicht) herzustellen. Bei anderen Verfahren wird monochromatisches Röntgenlicht auf den Kristall gestrahlt, also λ vorgegeben, und der Kristall solange gedreht, bis der für den jeweiligen Reflex erforderliche Winkel θ eingestellt ist. Die einzelnen Verfahren hierzu unterscheiden sich darin, auf welche Weise die Bewegung des Kristalls vorgenommen wird und die Registrierung der Reflexe erfolgt. Schließlich wird bei den Pulver-Verfahren nicht eine einkristalline Probe, sondern ein Kristallpulver vorgegeben und gleichfalls monochromatische Röntgenstrahlung benutzt. Unter den vielen Kristalliten des Pulvers finden sich stets solche mit einer derartigen Orientierung zum Röntgenstrahl, daß für die betrachtete Netzebenenschar der nach der Bragg'schen Gleichung geforderte Winkel θ eingehalten wird. Die Reflexion aller Kristallite, die den Winkel θ einhalten, liegen dann auf einem Kegel um den Primärstrahl, dessen halber Öffnungswinkel 2θ ist (Abb. 1.11a). Bringt man

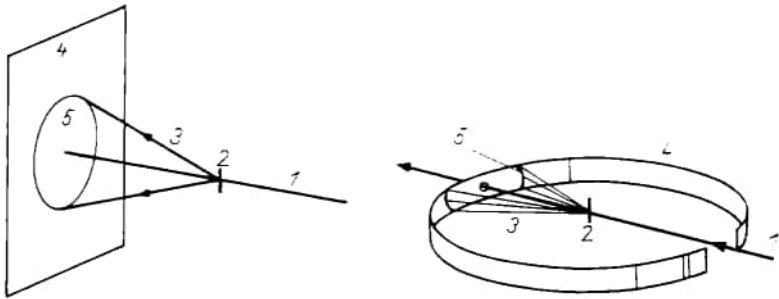


Abb. 1.11a, b Anordnung zur Röntgenbeugung nach dem Pulververfahren
a) ebener Film; b) zylindrischer Film (Debye-Scherrer-Verfahren)
1 Röntgenstrahl (von der Röntgenröhre); 2 Präparat mit Kristallpulver;
3 abgebeugte Strahlen; 4 Film; 5 Pulverlinie

diesen Kegel zum Schnitt mit einem ebenen Film, dann entsteht ein zum Primärstrahl konzentrischer Kreis. Meist benutzt man jedoch einen Film, der zylindrisch um das Präparat gelegt wird (Abbildungen 1.11b und 1.12), weil man damit einen größeren Winkelbereich erfassen kann.

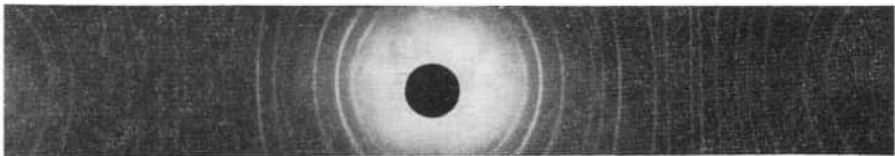


Abb. 1.12 Pulverdiagramm von Spinell, $MgAl_2O_4$ (Abzug vom Film; gegenüber Abb. 1.9 sind die Intensitäten umgekehrt)

Die einzelnen Verfahren zur Röntgenbeugung an Kristallen (Abb. 1.13) haben umfangreiche Anwendungen für die verschiedensten Zwecke gefunden.

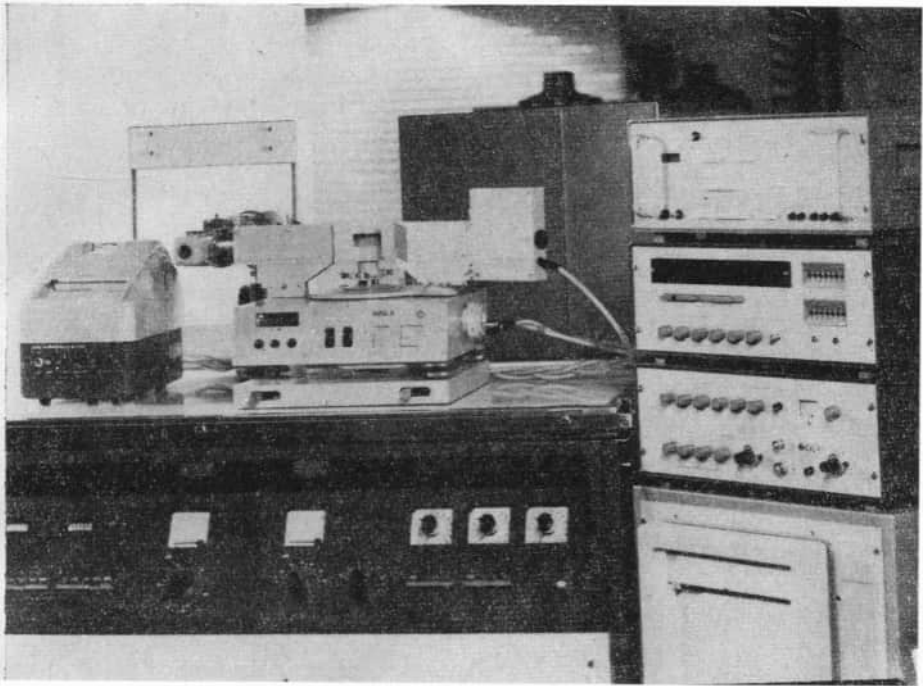


Abb. 1.13 Moderne Apparatur zur Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen

Auf dem Bild sind die Röntgenanlage (Typ M 62, VEB Transformatoren- und Röntgenwerk Dresden) mit der Röntgenröhre (über der Mitte des Schaltpultes vor der Bleiglasscheibe), ein Zählrohrgoniometer (Typ HZG3, VEB Freiburger Präzisionsmechanik, Freiberg), in dessen Zentrum die Probe angebracht wird, sowie elektronische Geräte zur Erfassung der Meßwerte zu erkennen.

Wir wollen festhalten, daß man aus dem Zusammenhang zwischen d , θ und λ der Röntgenreflexe auf relativ einfache Weise Gitterkonstanten eines Kristalls bestimmen kann. Aus der Intensität der Reflexe kann man ferner auf die Verteilung der Elektronendichte und damit auf die Anordnung der Atome im Kristall, also auf die Kristallstruktur schließen.

2. Kapitel

Kristallchemie

Heute kennt man über 100 verschiedene Elemente, die die nahezu unerschöpfliche Vielfalt von Kristallen und anderen Stoffen zusammensetzen. 90 Elemente davon kommen in der Natur vor, die anderen wurden künstlich in den kernphysikalischen Laboratorien hergestellt. Dieselben Kräfte und Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die die chemischen Reaktionen und Umsetzungen bewirken und zur Bildung von Verbindungen und Molekülen führen, bewirken auch den Aufbau der Kristallstrukturen. Der Zweig der Wissenschaft, der sich mit den speziellen Kristallen und ihrer Struktur, ihren Bildungsbedingungen und Gesetzmäßigkeiten beschäftigt, ist die Kristallchemie. Da fast alle festen Stoffe kristallisiert sind, ist es für jeden Chemiker wichtig, in der Kristallchemie Bescheid zu wissen. Aber auch kein Festkörperphysiker, kein Mineraloge, kein Werkstoffkundler kann heute ohne eingehende Kenntnisse der Kristallchemie auskommen. Bisher sind über 20 000 verschiedene kristallisierte Substanzen beschrieben worden, und ständig kommen neue dazu. Rund 2000 davon wurden als Minerale in der Natur gefunden (viele Minerale sind allerdings außerordentlich selten). Diese enorme Vielfalt der kristallisierten Substanzen ist von der Kristallchemie zu bewältigen.

Atome

Um über die kristallchemischen Grundgesetze zu sprechen, müssen wir uns zuvor kurz die wichtigsten Eigenschaften der Atome ins Gedächtnis zurückrufen. Es sind Gebilde mit Durchmessern zwischen $0,5 \cdot 10^{-10}$ m und $5 \cdot 10^{-10}$ m, also mit Volumina zwischen 10^{-31} m³ und 10^{-28} m³. Dieser Winzigkeit muß man bei allen Betrachtungen eingedenk sein! Die Masse des leichtesten Atoms, eines Wasserstoffatoms, beträgt $1,7 \cdot 10^{-27}$ kg, die eines Uranatoms, des schwersten natürlichen Elementes, beträgt $4 \cdot 10^{-25}$ kg. Die Masse des Atoms

ist im wesentlichen in einem positiv geladenen Kern vereinigt, dessen Durchmesser noch weitaus kleiner als der des Atoms ist und in die Größenordnung von 10^{-14} m fällt. Der Kern besteht aus Protonen und Neutronen. Jedes Proton steuert zur Ladung des Kerns eine positive Elementarladung, $1,6 \cdot 10^{-19}$ C (Coulomb) bei; die Anzahl der Protonen, die die Kernladung bestimmt, heißt Ordnungszahl und kennzeichnet die Elemente. Die Neutronen, die keine Ladung einbringen, sind in ungefähr gleicher Anzahl wie die Protonen vorhanden. Atome mit gleicher Ordnungszahl, aber etwas differierender Zahl der Neutronen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur sehr wenig, sie heißen Isotope.

Der Anteil des Kerns am Atomvolumen ist verschwindend klein; praktisch das gesamte Volumen wird von den Elektronen eingenommen. Ihre Anzahl stimmt normalerweise mit der Ordnungszahl überein, und da jedes Elektron eine negative Elementarladung repräsentiert, ist ein Atom elektrisch neutral. Atome, bei denen die Anzahl der Elektronen von der Ordnungszahl abweicht, die also bei irgendwelchen Vorgängen Elektronen abgegeben oder zusätzlich aufgenommen haben, sind je nachdem entsprechend positiv oder negativ geladen und heißen Ionen.

Ein Wasserstoffatom hat demnach normalerweise 1 Elektron, ein Sauerstoffatom 8 und ein Uranatom 92 Elektronen. Dieses Elektronenensemble ist nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten organisiert, wobei neben der Anzahl der Elektronen auch der Anregungszustand, d. h. der Energieinhalt des Elektronenensembles eine entscheidende Rolle spielt. Beim Fortschreiten mit der Ordnungszahl wird dem Elektronenensemble jeweils ein Elektron hinzugefügt. Bei bestimmten Elektronenzahlen – 2; 10; 18; 36; 54; 86 – kann das Elektronenensemble einen energetisch besonders günstigen und stabilen Zustand einnehmen, was so hervorstechend ist, daß man von einer Anordnung der Elektronen in „Schalen“ spricht. Die einzelnen „Schalen“ können dabei von innen nach außen eine zunehmende Anzahl von Elektronen aufnehmen. Ein energetisch besonders günstiger Zustand wird jedesmal dann erreicht, wenn die äußerste Schale jeweils mit 8 Elektronen besetzt ist. Die betreffenden Elemente sind die Edelgase. Der Zustand ihres Elektronenensembles ist so stabil, daß die Neigung der Edelgase zu chemischen und auch kristallchemischen Wechselwirkungen untereinander und mit anderen Atomen äußerst gering ist.

Bei der Anlagerung eines nächsten Elektrons ist eine auffällige Vergrößerung des Atomvolumens zu beobachten, gleichsam, als würde weiter außen eine neue Schale begonnen, die mit dem Fortschreiten der Ordnungszahl weiter aufgefüllt wird. Man kann deshalb ein Atom in einen Rumpf mit der Konfiguration eines Edelgases und die äußeren Elektronen untergliedern. Mit dem weiteren Fortschreiten der Ordnungszahl wiederholen sich mehrfach ähnliche Konfigurationen für die äußeren Elektronen. Da die Wechselwirkungen der

Atome miteinander im wesentlichen durch diese äußeren Elektronen erfolgt, ergibt sich damit eine Ähnlichkeit in den chemischen und auch den kristallchemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente, die zur Aufstellung des Periodischen Systems der Elemente geführt hat.

Orbitale

Die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten der Atome werden uns durch die quantenmechanische Theorie, kurz „Quantentheorie“ genannt, erschlossen. Diese Theorie verläßt den Rahmen der klassischen Physik makroskopischer Körper und Vorgänge und verliert damit ihre unmittelbare Anschaulichkeit. Das bedeutet nun aber nicht, daß sämtliches atomare Geschehen jeder Anschauung von vornherein verschlossen ist; für viele quantenmechanische Vorgänge gibt es praktikable und in gewissem Maße auch anschauliche Modelle. So entwarf BOHR ein Modell für den Atomaufbau, nach welchem die Elektronen als kleine Korpuskeln den Atomkern auf bestimmten Bahnen umkreisen (Abb. 2.1). Ein Atom wäre hiernach eine Art Planetensystem im kleinen.

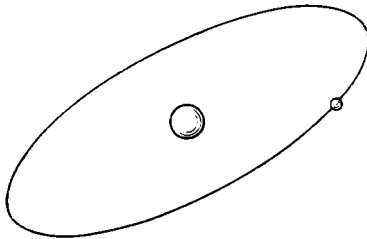


Abb. 2.1 Modell eines Wasserstoffatoms nach BOHR

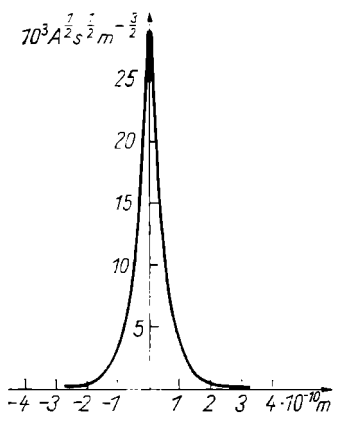
Das Bohrsche Modell brachte einen großen Fortschritt in der Erkenntnis der atomaren Gesetzmäßigkeiten. Es wurde wegen seiner Anschaulichkeit allgemein bekannt und wird auch heute noch häufig in Lehrbüchern und im Schulunterricht angeführt, obwohl schon BOHR selbst auf Unzulänglichkeiten dieses Modells hingewiesen hat, welches viele Erscheinungen nicht bzw. nicht richtig wiedergeben kann.

Um das Elektronenensemble eines Atoms und seine Eigenschaften richtig zu beschreiben, muß man von der Wellennatur der Elektronen ausgehen. Das gesamte Elektronenensemble befindet sich in einem stationären Schwingungszustand. Keinesfalls darf man dabei aber an einzelne Elektronen als schwingende oder vibrierende Korpuskeln denken. Die Elektronen werden vielmehr durch räumliche, stehende Wellen repräsentiert, die sich im elektrischen Feld

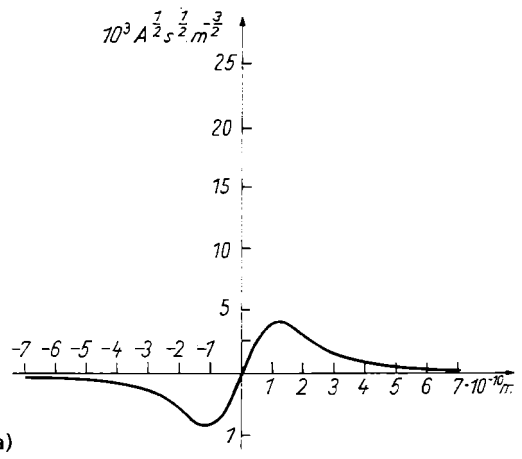
des Atomkerns über das ganze Atomvolumen erstrecken und gegenseitig durchsetzen bzw. überlagern. Die korpuskulare Natur der Elektronen tritt dabei überhaupt nicht in Erscheinung. Die Frage, was denn ein Elektron „eigentlich“ sei bzw. was denn dort schwingt, wird in der Quantentheorie weder gestellt noch beantwortet. Es kommt allein darauf an, mit einer geeigneten Funktion, der sogenannten Wellenfunktion, die Schwingungen räumlich und zeitlich richtig zu beschreiben, um auf dieser Grundlage den energetischen Zustand des Atoms und andere Eigenschaften abzuleiten oder zu erklären, u. a. auch die chemischen und kristalchemischen Eigenschaften.

Der theoretische Ausgangspunkt zur Bestimmung der Wellenfunktion, die traditionsgemäß mit Ψ symbolisiert wird, ist die Schrödinger-Gleichung. Sie ist eine Differentialgleichung, in der die Beziehung zwischen Wellenfunktion, elektrischem Feld des Atomkerns und Energie der Schwingungszustände und damit das räumliche und zeitliche Verhalten eines atomaren Systems erfaßt werden. Die theoretische Schwierigkeit besteht nun darin, daß die Schrödinger-Gleichung nur für die einfachsten Atome mit nur einem Elektron, wie das Wasserstoffatom, exakt lösbar ist. Bei den anderen Atomen muß man die Wellenfunktion über mathematisch z. T. recht komplizierte Näherungsverfahren ermitteln. Bei diesen Näherungsverfahren berechnet man im allgemeinen nicht die Wellenfunktion des gesamten Elektronenensembles, sondern die Wellenfunktion einzelner Elektronen. Für solche Wellenfunktionen einzelner Elektronen im Atom hat sich die Bezeichnung „Orbitale“ eingebürgert. Früher verband sich der Begriff des Orbitals mit der Vorstellung einer bestimmten „Planetenbahn“ des als Korpuskel gedachten Elektrons im Bohrschen Atommodell. Wie schon gesagt, tritt der korpuskulare Aspekt des Elektrons im Atom nicht in Erscheinung, so daß auch keine „Bahn“ eines Korpuskels im makroskopisch anschaulichen Sinne existieren kann. Man kann eine gewisse Vorstellung einer Wellenfunktion gewinnen, indem man die Amplitude ψ darstellt, die diese (zeitlich periodische) Funktion in ihrer räumlichen Verteilung annimmt. Die Erörterung von Einzelheiten würde hier zu weit führen, wir wollen nur noch festhalten, daß zur Charakterisierung der Wellenfunktion sogenannte Quantenzahlen angegeben werden. Je nach den vorliegenden Quantenzahlen werden zur Kennzeichnung des Charakters der Wellenfunktion bzw. des Elektronenzustandes kleine Buchstaben – s; p; d; f; ... – benutzt.

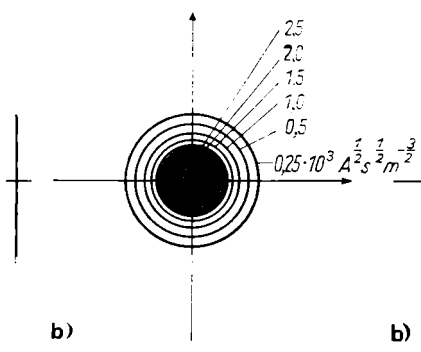
Im einfachsten Fall eines s-Zustandes ist die Wellenfunktion kugelsymmetrisch mit dem Atomkern als Mittelpunkt. Ihre Amplitude ψ (die im Zusammenhang mit ihrer Herleitung als Lösung einer Differentialgleichung als Eigenfunktion bezeichnet wird) hat im Mittelpunkt den größten Wert und fällt exponentiell nach außen ab. In Abb. 2.2a ist der Verlauf der ψ -Funktion entlang einer Koordinate durch den Atomkern und in Abb. 2.2b über einen zentralen Schnitt durch das Atom dargestellt. Sehr anschaulich sind körper-



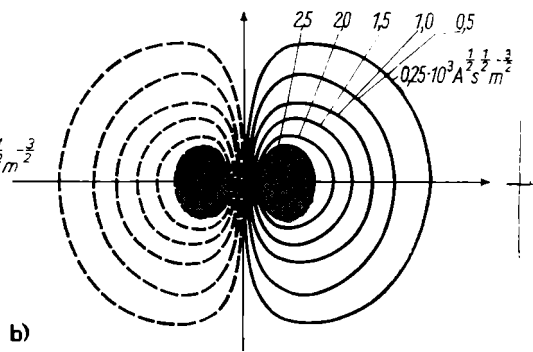
a)



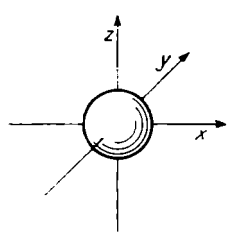
a)



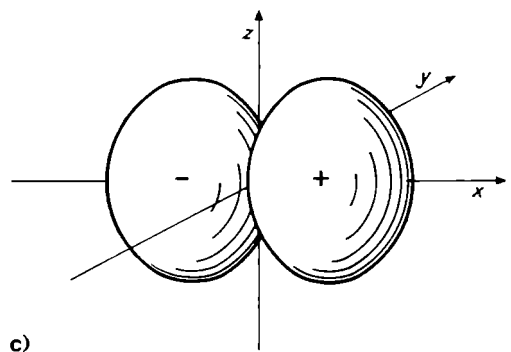
b)



b)



c)
2.2



c)
2.3

Abb. 2.2 Darstellung der Eigenfunktion eines s-Zustandes a) entlang einer Koordinate durch den Atomkern; b) als Höhenrelief über einen zentralen Schnitt; c) als körperliches Modell
Abb. 2.3 Darstellung der Eigenfunktion eines p-Zustandes a) bis c) wie bei Abb. 2.2

liche Modelle der Orbitale (Abb. 2.2c), die man gewinnt, indem man eine Fläche durch den Ort legt, an dem die ψ -Funktion auf z. B. 10% ihres Maximalwertes abgefallen ist. Man darf bei der Betrachtung dieser Modelle nur nicht vergessen, daß sich die ψ -Funktion auch über diesen Körper hinausgehend mit kleinen Werten fortsetzt.

Abb. 2.3a–c zeigt entsprechende Darstellungen der Eigenfunktion eines p-Zustandes eines Elektrons, der nicht kugelsymmetrisch, sondern axial-symmetrisch ist. (Negative Werte der Eigenfunktion bedeuten lediglich eine Phasenverschiebung der Wellenfunktion um π gegenüber den Bereichen mit positiver Eigenfunktion.) Darüber hinaus gibt es noch eine Reihe weiterer Elektronenzustände mit komplizierteren Orbitalen. In einem Atom mit mehreren Elektronen verteilen sich deren Zustände nach bestimmten, quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten. Ihre Wellenfunktionen sind selbstverständlich nicht unabhängig voneinander, so daß sich auch die Orbitale in bestimmter Weise arrangieren. Die gegenseitige Veränderung von Wellenfunktionen in Atomen mit mehreren Elektronen wird als Hybridisierung bezeichnet. Als Beispiel zeigt die Abb. 2.4 die Orbitale der vier äußeren Elektronen in einem Kohlenstoffatom.

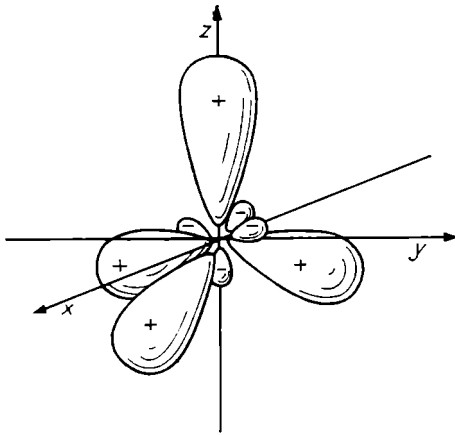


Abb. 2.4 Körperliches Modell der Orbitale der 4 äußeren Elektronen in einem Kohlenstoffatom im hybridisierten sp^3 -Zustand

Die elektronischen Wellenfunktionen sind die Grundlage jedes tiefer gehenden theoretischen Verständnisses der Wechselwirkungen zwischen Atomen. Wir können die Amplitude der Wellenfunktion bzw. die Eigenfunktion als ein Maß für die Intensität der „Anwesenheit“ des Elektrons an den betreffenden Punkten des Raumes interpretieren – exakter ausgedrückt, als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, in quantenhafte Wechselwirkungen irgendwelcher Art zu treten (diese „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“ ist proportional zu ψ^2). Das betrifft auch die chemischen bzw. kristalchemischen Wechselbeziehungen zwischen den Atomen, die dann stattfinden, wenn sich

Orbitale ihrer Elektronen gegenseitig „überlappen“. Wesentlich sind dabei die äußeren Elektronen, das sind diejenigen Elektronen, deren Orbitale am weitesten nach außen reichen. Bei gewöhnlichen chemischen Vorgängen handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen, den Molekülen. Im Gegensatz dazu erfassen die Wechselwirkungen in den Kristallen ein größeres Atomensemble. So hat z. B. in einer dichten Kugelpackung (Abb. 1.1c) jedes Atom 12 Nachbaratome, mit denen es in unmittelbarem Kontakt steht! Und je nach Reichweite der wirksam werden den Kräfte reichen die kristalchemischen Wechselwirkungen noch über die Sphäre der nächsten Nachbaratome hinaus.

Dispersionsbindung

Zwischen den Elektronenhüllen der Atome gibt es verschiedenartige Wechselwirkungen. Infolgedessen unterscheidet man in der Kristallchemie – wie in der Chemie allgemein – eine Reihe verschiedener Bindungsarten zwischen den Atomen. Wir wollen uns als erstes einer relativ schwachen Wechselwirkungsart zuwenden, aus der auch nur relativ schwache Bindungskräfte resultieren können, der sogenannten Dispersionsbindung. Konstatieren wir noch einmal, daß ein Atom ein in einem stationären Schwingungszustand befindliches System mit elektrischen Ladungen darstellt. Nähern sich Atome einander, so beeinflussen sich die Schwingungen auf elektrodynamischem Wege gegenseitig und werden in gewissem Maße miteinander gekoppelt. Durch diese Kopplung ergibt sich insgesamt ein Energiegewinn, und es resultiert eine allgemeine Anziehung zwischen den Atomen. Derartige Anziehungskräfte wirken in allen Richtungen und treten zwischen allen Atomen, Ionen oder auch Molekülen auf. Sie erklären die Tatsache, daß letzten Endes alle Stoffe bei genügend tiefen Temperaturen die Tendenz zeigen, sich zusammenzulagern, zu kondensieren. Da die Dispersionskräfte, wie gesagt, relativ schwach sind, können sie gegenüber der zerstreuenden Tendenz der Temperaturbewegung erst bei tieferen Temperaturen das Übergewicht gewinnen. Die Kristalle der Edelgase sind typische Vertreter für Kristalle, die durch Dispersionsbindung zusammengehalten werden. So liegt der Schmelzpunkt, d. h. die Kristallisationstemperatur, von Argon bei $-189,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; Helium kristallisiert sogar erst unter Druck bei $-272,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, also nur wenig oberhalb des absoluten Nullpunktes. Im Gegensatz dazu schmelzen die meisten Kristalle erst bei sehr viel höheren Temperaturen: NaCl z. B. bei $801\text{ }^{\circ}\text{C}$, Wolfram sogar erst bei $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das zeigt, daß in diesen Fällen noch andere, sehr viel stärkere kristalchemische Bindungskräfte wirksam sein müssen und die

immer gegenwärtigen Dispersionskräfte nur eine sekundäre Rolle spielen können. Wir wollen auf diese stärkeren Arten von Bindungskräften erst später zurückkommen und zunächst an den einfachen Beispielen der Edelgaskristalle einige kristallchemische Grundprinzipien erörtern.

Die Anordnung der Elektronen in den Atomen der Edelgase war dadurch gekennzeichnet, daß sich in der jeweils äußeren „Schale“ acht Elektronen befinden. Diese Anordnung ist quantenmechanisch so günstig und infolgedessen so stabil, daß es keine Tendenz zu quantenmechanischen Wechselwirkungen der Elektronen in dieser – wie man sagt – „abgesättigten“ Schale mit den Elektronen anderer Atome gibt. (Früher war man der Meinung, daß chemische Reaktionen mit Edelgasen überhaupt unmöglich seien. Inzwischen ist es aber gelungen, auch von Edelgasen einige chemische Verbindungen, wie z. B. Xenontetrafluorid, XeF_4 , darzustellen.)

Da die Dispersionskräfte ungerichtet wirken, lagern sich die Edelgasatome infolge der allgemeinen Anziehung zwischen allen Atomen bei der Kristallisation so dicht wie möglich zusammen: es resultieren die bereits im ersten Kapitel erwähnten dichten Kugelpackungen (vgl. Abb. 1.1c). Die Kristallchemie der Edelgase ist also höchst einfach! Allerdings ist noch die Frage offen, wie nahe denn die Atome überhaupt zusammenrücken.

Atomradien

Bei der Dispersionsbindung werden die Kopplung der Atomschwingungen und damit die Bindungskräfte um so größer, je näher die Atome zusammenrücken. Man kann die Abhängigkeit der Bindungsenergie vom gegenseitigen Abstand der Atome, d. h. vom Abstand ihrer Mittelpunkte, den wir mit a bezeichnen wollen, auch formelmäßig erfassen. Es zeigt sich, daß das Anwachsen der Bindungsenergie bei der Annäherung der Atome mit guter Näherung durch ein einfaches Potenzgesetz wiedergegeben wird:

$$\Phi_D = k_1/a^6.$$

Φ_D bezeichnet die Energie, und k_1 ist eine Konstante. Die Energie wächst erst bei kleinen Werten von a merklich an, allerdings dann sehr steil. Nach der Formel würde die Energie am größten werden, wenn der Abstand a überhaupt verschwindet und die Atome vollständig ineinander fließen; in diesem Fall müßte die Energie sogar unbegrenzt groß werden. Das wäre physikalisch sinnlos, aber wir brauchen solchen Überlegungen nicht nachzugehen, denn die Formel ist eben eine Näherung, sie ist nur für einen bestimmten Wertebereich von a , wie er hier in Frage kommt, richtig. Die Atome können sich

nämlich nicht beliebig nahe kommen bzw. völlig durchdringen: Wenn sich die Orbitale der abgeschlossenen bzw. abgesättigten Elektronenschalen stärker durchdringen, dann macht sich eine Abstoßung bemerkbar. Die Energie der Abstoßung folgt (näherungsweise) wieder einem Potenzgesetz in der Form

$$\Phi_B = k_2/a^n.$$

k_2 ist wieder eine Konstante und n der sogenannte Abstoßungsexponent, eine Zahl, die je nach der Art der beteiligten Atome zwischen 8 und 11 liegt. Entsprechend dieser Formel bleibt die Abstoßung für größere Werte von a unmerklich klein; innerhalb eines kleinen Bereiches von a steigt aber die Abstoßung so stark an (vgl. Abb. 2.5), daß die Anziehungskräfte weit übertroffen werden und die Atome einer weiteren Annäherung größten Widerstand entgegensetzen.

In Anbetracht dieses Verhaltens ist es berechtigt, Atomen eine bestimmte Größe zuzuordnen. Man bezeichnet den Wert von $a/2$, bei welchem der steile Anstieg der Abstoßung erfolgt, als Atomradius. Diese Atomradien liegen in der Größenordnung von 10^{-10} m und sind naturgemäß für die schweren Atome mit hoher Ordnungszahl und vielen Elektronen größer als für die leichten Atome mit wenigen Elektronen. Nach der Natur der Sache liegen die Atomradien nicht ganz genau fest, sondern sie variieren etwas, je nach den Bedingungen, unter welchen der betreffende Radius festgestellt wurde.

Wie wir gesehen hatten, gibt es für ein isoliertes Atom, für seine Orbitale, keine definierte räumliche Begrenzung. Der Begriff des Atomradius erhält erst seinen Sinn aus den Zusammenhängen bei der Wechselwirkung von Atomen, wie dem Wechselspiel von Anziehung und Abstoßung in Kristallen oder den Verhältnissen beim Zusammenprall von Atomen in Gasen, usw. Unter den gleichen Voraussetzungen, wie bei den Atomradien, spricht man bei Atomen mit veränderter Elektronenzahl, den Ionen, von Ionenradien.

Erst nach diesen Betrachtungen haben wir eigentlich die Berechtigung, uns Modelle von Kristallstrukturen zu entwerfen, in denen die Atome oder Ionen als Kugeln dargestellt werden, wie es z. B. in den Abbildungen 1.1a, 1.1c, 1.2, 1.3 und 1.4 geschehen ist.

Potentiale

Auch über eine Reihe anderer Begriffe, die wir schon wiederholt und unvoreingenommen verwendet haben, müssen wir uns noch einige Gedanken machen. So erscheint zunächst das Auftreten von Kräften zwischen Atomen,

deren Elektronenhüllen miteinander in Wechselwirkung treten, von vornherein verständlich. Bei näherer Betrachtung ergeben sich jedoch Probleme:

In einer Kristallstruktur finden ja die Wechselwirkungen nicht nur zwischen jeweils zwei Atomen statt, sondern jedes Atom steht in Wechselwirkung mit einer größeren Anzahl von Atomen in seiner Umgebung. Es ist daher schwierig überschaubar, welche Kräfte aus der Überlagerung der verschiedenen Wechselwirkungen resultieren, in welche Richtung diese Kräfte zielen und wie sie von irgendwelchen Einflußgrößen, wie etwa dem gegenseitigen Abstand der Atome in einer Struktur, abhängen. Hingegen kann man in klarer und übersichtlicher Weise angeben – sei es auf Grund theoretischer Erwägungen oder durch Auswertung experimenteller Daten –, welche Energie gewonnen wird, wenn eine bestimmte Anzahl (gleicher oder verschiedener) Atome, d. h. eine bestimmte Stoffmenge, zu einer bestimmten Kristallstruktur zusammentritt. Je größer der Betrag dieser sogenannten Gitterenergie ist, desto stabiler ist die betreffende Kristallstruktur. Man kann auch in klarer Weise erfassen, wie die Gitterenergie von solchen Einflußgrößen, wie den Atomabständen oder den Gitterkonstanten, abhängt. Der Anteil eines einzelnen Atoms an der Gitterenergie ist sein Potential.

Nun kann man allerdings mit einer solchen Feststellung noch nicht viel anfangen, denn wenn eine Struktur aus verschiedenartigen Atomen aufgebaut ist oder wenn gleichartige Atome unterschiedliche Gitterpositionen einnehmen, bleibt unklar, welcher Anteil den einzelnen Atomarten dabei zukommt. Deshalb wird das Potential auf eine andere eindeutige Weise definiert: Man denke sich aus einer bestimmten Struktur ein Atom entfernt, diese Position also leer, die Struktur ansonsten aber unverändert; dann stelle man sich vor, daß dieses Atom aus unbegrenzter Ferne auf seinen Platz in der Struktur gebracht wird; die Energie, die dabei gewonnen wird oder aufgewendet werden muß, ist das betreffende Potential. Es spielt bei diesem Gedankenexperiment, das nur zur Definition eines Begriffes dient, keine Rolle, ob sich ein solcher Vorgang überhaupt bewerkstelligen läßt, bei dem das Atom ja irgendwie von außen durch die Kristallstruktur bis an den betreffenden Platz hindurchtreten müßte. Interessant ist nur, eine theoretisch einwandfreie Definition für das Potential gewonnen zu haben. Ein Vorteil dieser Definition besteht auch darin, daß das Potential eines Atoms für jeden beliebigen Ort in einer Kristallstruktur, also z. B. auch für „Zwischengitterplätze“, angegeben werden kann.

Anhand der Diskussion der Potentiale läßt sich auch das Wechselspiel zwischen Anziehung und Abstoßung in klarer Weise beschreiben. Kehren wir zu unserem Beispiel eines Edeltgaskristalls mit der Struktur einer dichten Kugelpackung zurück. Selbstverständlich ist bei dieser Struktur das Potential auf allen Gitterplätzen gleich. Wir fragen nun, wie das Potential (und damit die Gitterenergie) vom Abstand a der Atome in der Struktur, also von den Gitterkonstanten, abhängt. Wie für die Energie der Dispersionsbindung, gilt auch für

das betreffende Potential eines Atoms eine Beziehung:

$$\varphi_D = k_1/a^6.$$

Diese Energie wird gewonnen, wenn das betreffende Atom aus der Ferne auf seinen Platz gesetzt wird, und beschreibt nicht eine Anziehung zwischen zwei irgendwie bestimmten Atomen, sondern die anziehenden Dispersionswechselwirkungen mit allen Atomen der Umgebung des Gitterplatzes, d. h. sowohl mit den nächsten Atomen als auch die (weitaus schwächeren) mit den übernächsten, drittnächsten usw. Nachbaratomen. (Die Konstante k_1 hat in diesem Zusammenhang einen anderen Wert als im vorigen Abschnitt.)

Für die abstoßende Wechselwirkung gilt wieder ein Potential gemäß

$$\varphi_B = k_2/a^n$$

mit $n = 8 \dots 11$ (und gleichfalls mit einem neuen Wert für k_2). Diese Energie muß aufgewendet werden, um ein Atom gegenüber den abstoßenden Kräften aus der Ferne auf seinen Platz zu bringen. Das insgesamt wirksame Potential ergibt sich schließlich aus einer Summation der anziehenden und abstoßenden Potentiale, wobei sie mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen werden müssen. Es hat sich allgemein eingebürgert, für Anziehungspotentiale ein negatives Vorzeichen zu verwenden, obwohl es, wie gesagt, nur darauf ankommt, entgegengesetzte Vorzeichen zu haben. Schließen wir uns dem allgemein üblichen Gebrauch an, dann erhalten wir für das Gesamtpotential:

$$\varphi_k = k_2/a^n - k_1/a^6.$$

Trägt man den Verlauf der diskutierten Potentiale in Abhängigkeit von der Größe a graphisch auf (Abb. 2.5), so wird deutlich, daß das Potential bei einem Wert a_0 , der im konkreten Fall vom Wert der Konstanten k_1 und k_2 sowie von n bestimmt wird, ein Minimum durchläuft, bei welchem das Potential und damit die Gitterenergie am größten werden, wodurch die energetisch günstigste Anordnung der Atome charakterisiert ist.

Mit Hilfe des Potentials läßt sich auch eine klarere Einsicht in die ins Spiel kommenden Kräfte gewinnen. Und zwar ist es sinnvoll, diejenigen Größen als „Kräfte“ zu bezeichnen, die durch Differentiation des Potentials nach der interessierenden Einflußgröße entstehen. Differenziert man z. B. ein gegebenes Potential nach den räumlichen Koordinaten, so erhält man die Komponenten der üblichen mechanischen Kraft. Differenziert man aber das Potential beispielsweise nach dem Abstand a , so ist der betreffende Differentialquotient $d\varphi/da$ ein Maß für die Tendenz der Struktur, den Abstand a_0 herzustellen, ohne daß dabei bekannt sein muß, welche Kräfte im einzelnen an den Atomen angreifen. Für $a = a_0$ nimmt dieser Differentialquotient den Wert Null an: Alle Kräfte sind im Gleichgewicht.

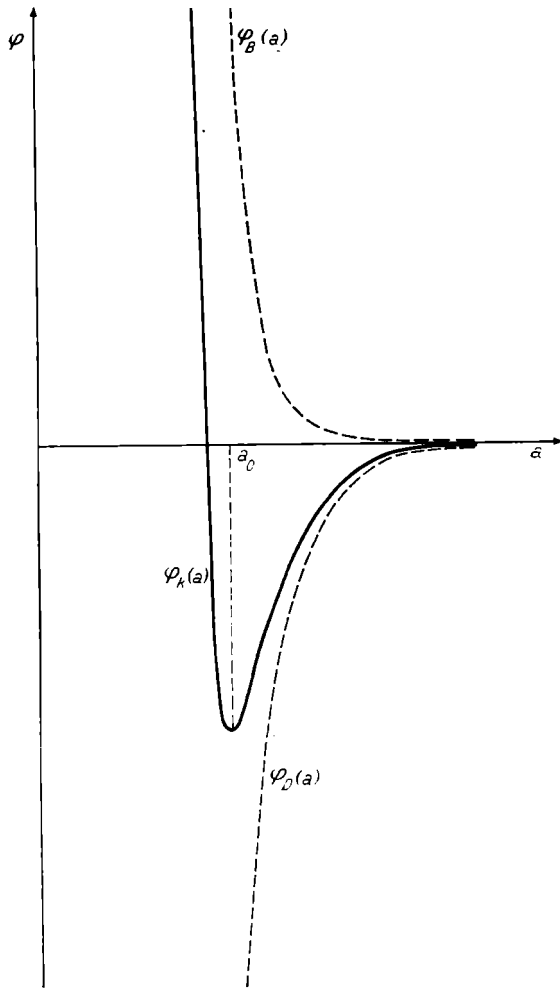


Abb. 2.5 Verlauf des Potentials in Abhängigkeit vom Atomabstand a (siehe Text)

Bisher hatten wir den Fall diskutiert, daß zwei Arten von Wechselwirkungen auftreten, nämlich solche, die die anziehenden Dispersionskräfte, und solche, die die Abstoßungskräfte bewirken. Treten noch weitere Wechselwirkungen hinzu, dann braucht man nur den Beitrag dieser weiteren Wechselwirkungen dem Potential hinzuzufügen, um die Auswirkungen auf die kristallchemischen Bindungskräfte beurteilen zu können. Das ist ein wichtiger Vorteil, der durch die Einführung von Potentialen bei der theoretischen Betrachtung gewonnen wird.

Kovalente und elektrovalente Bindungen

Die große Härte und Festigkeit vieler Kristalle sowie ihre teilweise hohen Schmelzpunkte lassen auf sehr starke Bindungskräfte zwischen den Atomen schließen, die von speziellen quantenmechanischen Wechselwirkungen zwischen den äußeren Elektronen der beteiligten Atome herrühren. Solche Wechselwirkungen sind ganz allgemein davon abhängig, welche Arten von Atomen miteinander reagieren, d. h., welche Quantenzustände ihre Elektronen einnehmen. Wenn sich die Orbitale der äußeren Elektronen in ausreichendem Maße überlappen, dann kommt es zu Wechselwirkungen zwischen ihnen, bei denen der Eigendrehimpuls der Elektronen, der sogenannte Spin, eine ausschlaggebende Rolle spielt. Die quantenmechanische Wechselwirkung zwischen Elektronen mit entgegengesetzt orientiertem Spin ergibt einen Energiegewinn, so daß man von der Bildung von Elektronenpaaren unter „Absättigung“ ihres Spins spricht. Der hauptsächliche Effekt resultiert aber nicht aus dieser Spinabsättigung, sondern daher, daß sich in diesem Fall die Wellenfunktionen auch wesentlich auf den Bereich zwischen den beteiligten Atomkernen (bzw. den Atomrümpfen aus Kern und inneren Elektronen) erstrecken. Hier haben wir ein anderes Potentialfeld als in einem isolierten Atom, da es ja nicht nur von einem Kern bzw. Rumpf allein bestimmt wird. Für die betreffenden Elektronen werden in diesem Potentialfeld energetisch besonders günstige Zustände möglich, die sehr starke Bindungskräfte bewirken können.

Da die Elektronen als solche nicht unterscheidbar sind, kann man für die Überlappungsbereiche der Orbitale (die gegenüber isolierten Atomen außerdem ihre Form verändern) nicht feststellen, welchem Atom welches Elektron zuzurechnen ist. In Anbetracht dieser Situation spricht man daher von Austauschwechselwirkungen und Austauschenergie. In einem Kristall können diese Austauschwechselwirkungen nicht nur zwischen jeweils bestimmten Atompaaren stattfinden, sondern gleichzeitig zwischen allen Nachbaratomen, die auf Grund ihrer quantenmechanischen Eigenschaften dazu geeignet sind.

Bei diesen Wechselwirkungen spielt aber noch der Umstand eine wesentliche Rolle, wie stark die gepaarten äußeren sogenannten Bindungselektronen von den jeweiligen Atomrümpfen angezogen werden. Hierin verhalten sich die verschiedenen Atomarten durchaus unterschiedlich. Infolgedessen wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen in der Umgebung des Atoms, welches die Bindungselektronen stärker anzieht, größer, und die Elektronenladung ist im zeitlichen Mittel mehr bei diesem Atom lokalisiert. Bildlich gesprochen, zieht das betreffende Atom das Elektronenpaar mehr zu sich hinüber und erhält dadurch im Verhältnis zu seiner Kernladung

einen gewissen Elektronenüberschuß, erscheint also negativ geladen. Das Atom mit der weniger starken Bindungskraft für das Elektronenpaar erscheint entsprechend positiv geladen. Dadurch entstehen durch die quantenmechanischen Wechselwirkungen auch elektrostatische Kräfte. Wenn der Beitrag dieser elektrostatischen Kräfte an der Bindung gering bleibt, spricht man von homöopolarer oder kovalenter Bindung; liefern die elektrostatischen Kräfte den überwiegenden Beitrag, spricht man von heteropolarer, elektrovalenter oder Ionenbindung. Zwischen einer „reinen“ kovalenten Bindung, die nur zwischen Atomen von ein und derselben Art auftreten kann, und einer „reinen“ elektrovalenten Bindung gibt es alle Übergänge, und häufig läßt sich der Anteil beider Bindungsarten an der Bindungsenergie, z. B. in 0_0 , angeben. Für die Bindungen mit Übergangscharakter wurde auch die Vorstellung entwickelt, daß homöopolare und heteropolare Elektronenzustände abwechseln, was – etwas irreführend – als Resonanzbindung bezeichnet wird.

Das Musterbeispiel eines Kristalls mit rein kovalenten Bindungskräften ist der Diamant. Betrachten wir noch einmal Abb. 2.4, so können wir uns ohne weiteres verdeutlichen, daß sich bei der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen je eines der großen, keulenförmigen Orbitale überlappen und jedes Kohlenstoffatom sich mit jeweils vier anderen verbindet. Wenn wir zur Anschauung den Mittelpunkt eines Kohlenstoffatoms im Zentrum eines Tetraeders (vgl. Abb. 3.15) annehmen, dann befinden sich die Mittelpunkte der vier Nachbaratome in den Eckpunkten dieses Tetraeders. Das ist das geo-

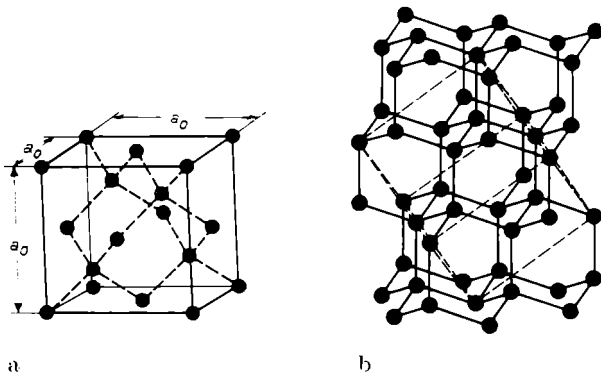


Abb. 2.6a Elementarzelle der Diamantstruktur

$a_0 = 3,567 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; die Mittelpunkte der Kohlenstoffatome befinden sich in den Positionen 000 ; $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ (vgl. S. 21).

Abb. 2.6b Die Diamantstruktur aus einer anderen Blickrichtung. Die Lage einer Elementarzelle ist gestrichelt angedeutet.

metrische Grundprinzip für den Aufbau der Diamantstruktur (Abb. 2.6), einer Struktur mit einer ähnlich hohen Symmetrie wie die NaCl-Struktur.

Einige typische elektrovalente Strukturen wollen wir im nächsten Abschnitt kennenlernen, in denen die Atome, wie gesagt, infolge der Umverteilung der Bindungselektronen eine Ladung tragen und als Ionen bezeichnet werden. Normalerweise geht man in Physik und Chemie von der Vorstellung aus, daß ein Kation ein (oder mehrere) Elektronen gänzlich verloren hat, ein Anion ein (oder mehrere) Elektronen zusätzlich aufgenommen hat. In den Kristallstrukturen ist die Umverteilung der Elektronen jedoch nur graduell, und die entgegengesetzt geladenen Ionen verbleiben in enger Nachbarschaft. Bei einem typischen Ionenkristall, wie NaCl, ist die Bindung zwar weitgehend elektrovalent; es gibt aber, wie schon erwähnt, alle Übergänge von der elektrovalenten (heteropolaren) zur kovalenten (homöopolaren) Bindung.

Ionenkristalle

Es erschien bisher beinahe selbstverständlich, daß in einem Kristall, der aus zwei Arten entgegengesetzt geladener Ionen im Verhältnis 1:1 besteht, die Ionen sich regelmäßig abwechselnd aneinanderlagern, so daß die NaCl-Struktur entsteht. In der Tat ist die NaCl-Struktur (Abbildungen 1.3 und 1.6) eine besonders günstige und oft auftretende Anordnung, aber es gibt auch noch andere Strukturen für derartige Kristalle, die allgemein als AB-Strukturen bezeichnet werden. Hier sind die Ionen zwar auch „abwechselnd“, aber eben in einer anderen Weise als in der NaCl-Struktur angeordnet. Das Auftreten dieser Strukturen können wir durch rein geometrische Betrachtungen verstehen, indem wir von der Vorstellung kugelförmiger Ionen ausgehen. Wir erinnern uns, daß in der NaCl-Struktur der Radius des Na^+ -Kations $0,98 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und der des Cl^- -Anions $1,81 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ beträgt. Blicken wir auf Abb. 1.2e und stellen uns einmal vor, daß der Radius des Kations kleiner wird. Wenn das Verhältnis zwischen dem Radius der Kationen R_K und dem Radius der Anionen R_A , der sogenannte Radienquotient $R_K : R_A$, einen bestimmten Wert

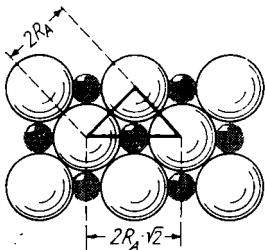


Abb. 2.7 Zum Grenzwert des Radienquotienten in der NaCl-Struktur

erreicht, dann kommen auch die Anionen miteinander zur Berührung. Für diesen Fall folgt aus Abb. 2.7 unmittelbar

$$2R_A \cdot \sqrt{2} = 2R_A + 2R_K$$

und daraus

$$R_K = R_A (\sqrt{2} - 1)$$

bzw.

$$R_K : R_A = \sqrt{2} - 1 = 0,414 .$$

Wird der Radienquotient kleiner als 0,414, dann können die Anionen nicht mehr enger zusammenrücken, und das Kation füllt die Lücke zwischen den insgesamt sechs Anionen (je ein weiteres benachbartes Anion liegt ober- und unterhalb der in Abb. 2.7 dargestellten Ebene) nicht mehr aus. Es würde sich, den elektrostatischen Kräften folgend, so dicht wie möglich an jeweils drei Anionen schmiegen, und die übrigen drei benachbarten Anionen geraten in etwas größere Entfernung. Diese Anordnung ist jedoch nicht so günstig, wie eine andere Struktur, in der das Kation vier nächste Nachbarionen erhält: die ZnS-Struktur. Der Radius des Zn^{2+} -Ions beträgt $0,74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, der des S^{2-} -Ions $1,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; mithin ist der Radienquotient $R_K : R_A = 0,402 < 0,414$. Diese Struktur ist geometrisch so aufgebaut, daß jeweils vier Anionen mit ihren Mittelpunkten die Eckpunkte eines Tetraeders besetzen, in dessen Mittelpunkt sich jeweils ein Kation befindet. Daraus ergibt sich für die ZnS-Struktur¹⁾ (Abb. 2.8 a, b) ein Aufbau analog der Diamantstruktur.

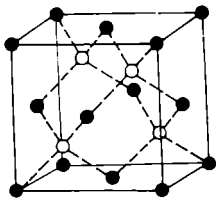


Abb. 2.8a Elementarzelle der ZnS-Struktur (Zinkblende) (schwarz: Zn; weiß: S)

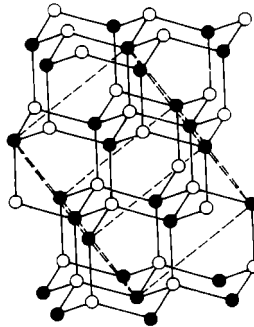
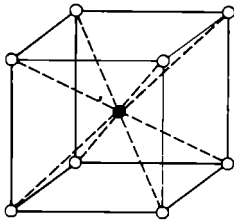


Abb. 2.8b Struktur der Zinkblende, ZnS, aus einer anderen Blickrichtung. Die Lage einer Elementarzelle ist gestrichelt angedeutet.

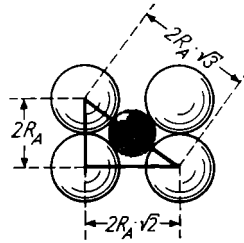
¹⁾ ZnS (Zinksulfid) tritt in zwei Modifikationen mit unterschiedlicher Struktur auf. Abbildung 2.8a, b zeigt die Struktur der auch als Mineral bekannten Zinkblende (Sphalerit). Die andere Modifikation ist der gleichfalls als Mineral vorkommende Wurtzit.

Wenden wir uns wieder der NaCl-Struktur zu, für deren Radienquotienten nicht nur ein unterer Grenzwert von 0,414, sondern auch ein oberer Grenzwert existiert. Wenn die Kationen und Anionen annähernd gleich groß sind, dann ist nämlich nicht die NaCl-Struktur, sondern die CsCl-Struktur, benannt nach dem Cäsiumchlorid, die günstigste Anordnung. In der CsCl-Struktur (Abb. 2.9) besetzen die Anionen die Positionen der Ecken eines Würfels, und ein



2.9

Abb. 2.9 Elementarzelle der CsCl-Struktur (schwarz: Cs; weiß: Cl)



2.10

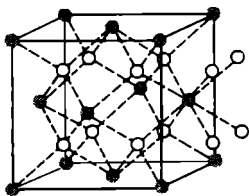
Abb. 2.10 Zum Grenzwert des Radienquotienten in der CsCl-Struktur (Diagonaler Schnitt durch eine Elementarzelle der CsCl-Struktur. Eine Würfelkante der Elementarzelle hat im Grenzfall die Länge $a_0 = 2R_A$, die Raumdiagonale hat die Länge $2R_A \cdot \sqrt{3}$. Es gilt $2R_A \cdot \sqrt{3} = 2R_A + 2R_K$, woraus sich der Radienquotient zu $R_K : R_A = \sqrt{3} - 1 = 0,732$ berechnet.)

Kation befindet sich jeweils im Mittelpunkt des Würfels. Dadurch erhalten die Kationen acht benachbarte Anionen, was elektrostatisch günstiger ist als in der NaCl-Struktur. Allerdings läßt sich die Struktur eben nur mit annähernd gleich großen Ionen (Ionenradius von $\text{Cs}^- : 1,69 \cdot 10^{-10}\text{m}$, von $\text{Cl}^- : 1,81 \cdot 10^{-10}\text{m}$) verwirklichen; bei einem Radienquotienten $R_K : R_A = 0,732$ kommen die Anionen bereits zur Berührung (Abb. 2.10), und anstelle der CsCl-Struktur wird die NaCl-Struktur stabil. Fassen wir zusammen: $R_K : R_A$ der CsCl-Struktur $> 0,732 > R_K : R_A$ der NaCl-Struktur $> 0,414 > R_K : R_A$ der ZnS-Strukturen $> 0,225$ (der untere Grenzwert von 0,225 für die ZnS-Strukturen läßt sich auf analoge Weise geometrisch ableiten).

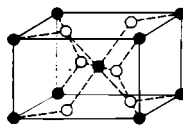
Koordination

Am Beispiel einiger AB-Strukturen haben wir kennengelernt, daß ein weitreichendes Verständnis durch geometrische Überlegungen zu gewinnen ist. Betrachten wir diese AB-Strukturen noch einmal vom Standpunkt eines einzelnen Ions innerhalb der Struktur, so unterscheiden sich die Strukturen

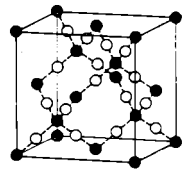
durch die Anzahl der Nachbaratome (-ionen), die jedes Atom (Ion) besitzt: Wie man ersieht, hat in der NaCl-Struktur jedes Atom 6 Nachbaratome, in der ZnS-Struktur deren 4 und in der CsCl-Struktur deren 8. Selbstverständlich muß in den AB-Strukturen jede Atomart die gleiche Anzahl von Nachbarn haben. (Übrigens hat in der dichten Kugelpackung, wie sie in Abb. 1.1c dargestellt ist, jedes Atom 12 Nachbaratome derselben Art, und zwar je 6 in der in Abb. 1.1a gezeigten Schicht und noch je 3 in der Schicht darüber und darunter.) Man bezeichnet die Zuordnung einer gewissen Anzahl von Nachbaratomen in einer Struktur als Koordination. Bei den einfachen Strukturen ist die Koordination eine triviale Angelegenheit, doch ist bei komplizierten Strukturen, an denen mehrere Komponenten beteiligt sind, die Situation schon anders. Die auf Grund der Radienquotienten der beteiligten Atome bzw. Ionen zu erwartenden Koordinationszahlen geben wichtige Hinweise für die Ergründung einer Struktur, und man gewinnt bei der Beschreibung einer komplizierten Struktur durch die Angabe der Koordinationszahlen einen guten Einblick in die kristallchemischen Beziehungen. Schon bei den nächstkomplizierteren Ionenkristallen, den AB_2 -Strukturen, aufgebaut aus zwei Atomarten im Verhältnis 1 : 2, erleichtert uns der Begriff der Koordination die Übersicht. Eine solche AB_2 -Struktur ist die CaF_2 -Struktur (Fluorit) (Abb. 2.11). Will man aus der dargestellten Elementarzelle auf die Summenformel CaF_2 schließen, so muß man beachten, daß die Ca-Atome (-Ionen) an den Ecken nur zu einem Achtel in die Elementarzelle gehören, so daß alle acht Ecken zusammen nur ein Ca-Atom beisteuern. Die 6 Atome in den Flächenmitten gehören jedes zur Hälfte in die Elementarzelle, so daß in summa 4 Ca-Atome in der Elementarzelle vorhanden sind. Die 8 F-Atome (-Ionen) liegen alle innerhalb und zählen selbstverständlich voll, so daß also die Summenformel Ca_4F_8 entsprechend CaF_2 zutrifft. Aus den Ionenradien von $1,06 \cdot 10^{-10}$ m



2.11



2.12



2.13

Abb. 2.11 Elementarzelle der Fluoritstruktur (CaF_2)

(grau: Ca^{2+} ; weiß: F^- ; um die Koordination 8 für die Ca^{2+} -Ionen zum Ausdruck zu bringen, sind zusätzlich 4 F^- -Ionen eingezeichnet, die außerhalb der Elementarzelle liegen)

Abb. 2.12 Elementarzelle der Rutilstruktur (TiO_2) (schwarz: Ti; weiß O)

Abb. 2.13 Elementarzelle von Cristobalit, SiO_2 (Hochtemperaturmodifikation) (schwarz: Si; weiß: O)

für Ca^{2+} und $1,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ für F^- ergibt sich ein Radienquotient von 0,80, also ein Wert größer als der Grenzwert 0,732, und das Ca-Ion weist dementsprechend die Koordination [8] auf. Die kristalchemisch weniger wesentliche Koordination der F-Ionen ist dementsprechend [4]. Die Fluoritstruktur findet man u. a. bei CdF_2 , ThO_2 , UO_2 .

Für Radienquotienten zwischen den Grenzwerten 0,732 und 0,414 erwarten wir für das Kation die Koordination [6], die z. B. in der Struktur des Rutil, einer Modifikation von TiO_2 (Abb. 2.12) mit dem Radienquotienten

$$R_{\text{K}} : R_{\text{A}} = 0,64 \cdot 10^{-10} \text{ m} / 1,32 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,485$$

verwirklicht wird. Die Rutilstruktur trifft man bei vielen Verbindungen, u. a. bei MgF_2 , NiF_2 , FeF_2 , SnO_2 , IrO_2 und VO_2 , an.

Für Radienquotienten kleiner als 0,414 ist dann für die Kationen die Koordination [4] zu erwarten. Derartige Strukturen werden z. B. von den verschiedenen Modifikationen des Siliciumdioxids, SiO_2 , gebildet, zu denen das häufigste und bekannteste Mineral, der Quarz, gehört. Abbildung 2.13 zeigt die Struktur der SiO_2 -Modifikation Cristobalit; die tetraedrische Koordination der Si-Ionen (Ionenradius $0,39 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) ist deutlich zu erkennen.

Komplexionen

Je mehr Atomarten zu einer Kristallstruktur zusammentreten, desto vielfältiger werden die Strukturtypen. Relativ übersichtlich ist noch der Strukturtyp des Perowskits, CaTiO_3 , aus drei Atomarten (Abb. 2.14). Entsprechend den Radienquotienten findet man für die Titanionen die Koordination [6] (Abb. 2.14a), während für die relativ großen Calciumionen sogar die Koordination [12] verwirklicht ist (Abb. 2.14b), was in einem Ionenkristall aus nur

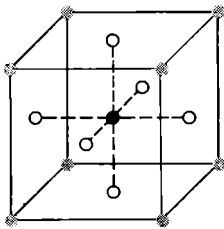


Abb. 2.14a Elementarzelle der Struktur von Perowskit, CaTiO_3 (schwarz: Ti; weiß: O; grau: Ca)

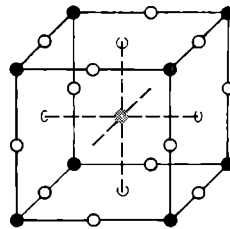


Abb. 2.14b Andere Möglichkeit für die Wahl einer Elementarzelle der Perowskitstruktur, die die Koordination der Ca^{+} -Ionen verdeutlicht

zwei Atomarten nicht vorkommt. Übrigens darf man sich durch die zeichnerische Darstellung der Mittelpunkte der Atome nicht zu einer falschen Größenvorstellung verleiten lassen: Die Ca- und die O-Ionen sind ungefähr gleich groß und bilden gemeinsam eine dichte Kugelpackung; in den betreffenden Lücken zwischen den O-Ionen sitzen dann die kleinen Ti-Ionen. Die Perowskitstruktur haben u. a. noch die Verbindungen KNbO_3 , KJO_3 , YAlO_3 , LaGaO_3 und SrTiO_3 . (Kristalle aus SrTiO_3 sind als künstliche Edelsteine mit hoher Lichtbrechung und Dispersion, die den Diamanten imitieren, gezüchtet worden.)

Ein anderer Strukturtyp aus drei Atomarten mit der gleichen Summenformel wie Perowskit ist der des Calcits, einer Modifikation von CaCO_3 . Dieser Strukturtyp ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenstoffion mit einem Radius von $0,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ besonders klein ist. Der Radienquotient bleibt unter 0,225, dem Grenzwert für tetraedrische Koordination, und das Kohlenstoffion findet in der relativ kleinen Lücke zwischen drei Sauerstoffionen Platz (Abb. 2.15). Die räumliche Ausfüllung der Struktur wird wieder durch die

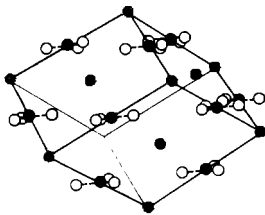


Abb. 2.15 Struktur von Calcit, CaCO_3
(schwarz: C; weiß: O; grau: Ca)

großen O- und Ca-Ionen geprägt, wobei die Ca-Ionen diesmal von 6 O-Ionen koordiniert werden.

Am CaCO_3 können wir aber noch eine neue Erscheinung studieren, die mit der Frage zusammenhängt, welche relative Stärke die Bindungskraft zwischen den unterschiedlichen Koordinationspartnern hat.

Die Anzahl derjenigen äußeren Elektronen eines Atoms, auf welche die hauptsächlichsten Wechselwirkungen zwischen den Atomen zurückgehen, ist seine Wertigkeit. Die Wertigkeit gibt uns einen Anhaltspunkt für die relative Stärke der von einem Atom ausgehenden Bindungskräfte. Ca ist zweiwertig, seine beiden äußeren Elektronen sind im CaCO_3 bei den Anionen lokalisiert, das Ca-Ion trägt somit eine zweifache positive Elementarladung. Die in diesem Fall überwiegend elektrovalenten Bindungskräfte verteilen sich im wesentlichen auf die 6 benachbarten O-Ionen. Einen Anhaltspunkt für die relative Stärke der Bindung eines Kations zu einem einzelnen Anion aus seiner Koordinationssphäre gibt uns das Verhältnis p zwischen der Wertigkeit z_K des Kations zu seiner Koordinationszahl n_K :

$$p = z_K/n_K.$$

In unserem Fall gilt also $p = 2 \cdot 8 = 16$. Wir vergleichen nun p mit der Wertigkeit z_A der Anionen – die Wertigkeit von Sauerstoff ist 2 – und finden $p = 0,125 z_A$. Das heißt, auf das betreffende einzelne Kation entfällt nur ein geringer Bruchteil der Bindungskraft eines Anions. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei allen bisher betrachteten Strukturen. Anders ist es jedoch bei der Bindung zwischen den C-Ionen und den O-Ionen im Calcit: Das C-Ion ist vierwertig, wird von drei O-Ionen koordiniert, und wir erhalten $p = 4 \cdot 3 = 12 = 1,333 z_A$. Infolge der höheren Wertigkeit des C-Ions und seiner kleinen Koordinationszahl 3 konzentriert sich der überwiegende Teil der Bindungswechselwirkung eines O-Anions auf das benachbarte C-Kation (wobei diese Bindung einen stark kovalenten Charakter trägt). Das heißt, die CO_3 -Gruppen in der Struktur des CaCO_3 sind in sich fester verbunden als mit den übrigen Teilen der Struktur. In vieler Hinsicht sind diese Gruppen mit Molekülen vergleichbar, und wir bezeichnen sie als Komplexionen. Die CO_3 -Gruppe trägt infolge Übernahme von Bindungselektronen der Ca-Ionen zwei negative Elementarladungen.

Den gleichen Strukturtyp wie Calcit haben u. a. noch die Verbindungen MgCO_3 , FeCO_3 und NaNO_3 ; man sagt, sie sind isotyp. Strukturen mit Komplexanionen bilden nicht nur die Karbonate, wie Me_2CO_3 , und Nitrate, MeNO_3 , sondern u. a. auch Sulfate, Me_2SO_4 , Phosphate, Me_3PO_4 , Chlorate, MeClO_3 , Wolframate, Me_2WO_4 , Molybdate, Me_2MoO_4 , etc. Me steht hier für ein einwertiges Kation; entsprechende Verbindungen gibt es auch mit Kationen anderer Wertigkeit.

Metalle

Seit der Bronzezeit beschäftigt sich die Menschheit mit der Herstellung und den Eigenschaften der Metalle und ist praktisch mit deren kristalchemischen Eigenschaften befaßt, und seither hat die Metallurgie einen hervorragenden Anteil an der menschlichen Arbeit. Aber erst in unserem Jahrhundert konnte ein tieferes Verständnis der Kristallchemie der Metalle durch die Erklärung der metallischen Bindung gewonnen werden. Auch in den Metallkristallen wird die Bindung von den äußeren Elektronen der Atome, den Valenzelektronen, bewirkt und ist quantenmechanischer Natur. Versuchen wir wieder, eine möglichst anschauliche Deutung dieser Bindung zu gewinnen: Wenn wir von einzelnen Atomen mit ihren Orbitalen ausgehen, dann können wir uns vorstellen, daß bei einer dichten Zusammenlagerung von Atomen mit einer geeigneten Gestalt der äußeren Orbitale sich diese so stark und in der Weise überlappen, daß sie alle miteinander zusammenhängen. Da die Elektronen

Fr	Ra	AC ^{***}												
*) <i>seltene Erden</i>														
**) <i>Actiniden</i>														

Abb. 2.16 Strukturtypen der Metalle

(◇ kubisch dicht Kugelpackung; □ kubisch raumzentrierte Kugelpackung; ◊ hexagonal dichte Kugelpackung; ○ dichte Kugelpackung mit besonderen Stapelfolgen; kein Symbol: andere Strukturtypen bzw. unbekannt; mehrere Symbole ineinander: verschiedene Modifikationen)

nicht zu unterscheiden sind, können die betreffenden Valenzelektronen weder einzelnen Atomen zugeordnet noch in bestimmten Atomgruppen lokalisiert werden; die Orbitale sind für die Valenzelektronen „durchgängig“ durch den ganzen Kristall. So kommen wir zu einem Modell einer Packung von Atomrümpfen, zwischen denen die Valenzelektronen quasi frei beweglich sind, weshalb man von einem „Elektronengas“ spricht. Man darf sich durch diese Bezeichnung jedoch nicht zu der Vorstellung verleiten lassen, daß etwa die Elektronen gleich Gasatomen durch die Lücken zwischen den Atomrümpfen sausen! Die Analogie zu einem Gas erstreckt sich nur auf bestimmte kinetische Gesetzmäßigkeiten des Elektronenensembles. Die leichte Beweglichkeit der Elektronen erklärt u. a. die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle.

Quantentheoretisch wird bei den Metallen die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Potentialfeld angesetzt, das sich über den ganzen Kristall erstreckt und von allen Atomrümpfen gebildet wird. Einen solchen Ansatz könnte man natürlich für beliebige Atomarten, also auch für Nichtmetalle oder Verbindungen annehmen: ausschlaggebend ist, daß sich aus einem solchen Ansatz energetisch günstige Zustände des Elektronenensembles ableiten lassen, d. h. Zustände, die gegenüber anderen Elektronenzuständen, wie sie uns bei kovalenten oder elektrovalenten Bindungen entgegentreten, günstiger sind.

Damit ist an sich das Grundschema der metallischen Bindung recht einfach, denn es brauchen keine speziellen Beziehungen zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen berücksichtigt zu werden. Deshalb finden wir bei den Metallen bis auf wenige Ausnahmen nur drei sehr einfache Strukturtypen (Abb. 2.16): Die dichten Kugelpackungen haben wir bereits bei den Edelgaskristallen kennengelernt, deren Kristallchemie vom gleichen einfachen Grundprinzip geleitet wird, nämlich einer allgemeinen Anziehung zwischen kugelförmigen Atomen. Neben der in Abb. 1.1c dargestellten, sogenannten hexagonal dichten Kugelpackung sind noch andere Stapelfolgen für die dichtgepackten Ebenen einer dichten Kugelpackung möglich (Abb. 2.17 und 2.18). Sehr häufig ist die in Abb. 2.18 skizzierte Stapelfolge; sie ist dadurch ausgezeichnet, daß sich eine Elementarzelle in Gestalt eines Würfels (Kubus) angeben läßt, weshalb man die Struktur als kubisch dichte Kugelpackung bezeichnet. Die würfelförmige Elementarzelle liegt so in der Struktur, daß ihre Raumdiagonale mit der Richtung senkrecht auf den dichtgepackten Ebenen zusammenfällt, und entspricht dem in Abb. 1.2n dargestellten kubisch flächenzentrierten Gitter.

Eine weitere häufige und einfache Metallstruktur ist die kubisch raumzentrierte Kugelpackung, deren Elementarzelle dem in Abb. 1.2m dargestellten kubisch raumzentrierten Gitter entspricht.

Da die Metallstrukturen, wie oben ausgeführt, an keine speziellen Beziehungen zwischen einzelnen Atomen gebunden sind, können auch Metallatome anderer Art in die Struktur eintreten, ohne daß sich die Bindungsverhältnisse

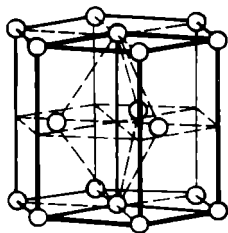


Abb. 2.17 Schichtenfolge in der hexagonal dichten Kugelpackung (vgl. Abb. 1.1b). Der Umriß einer Elementarzelle ist hervorgehoben.

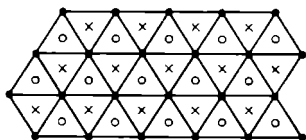


Abb. 2.18a Strukturschema der kubisch dichten Kugelpackung (× Positionen von Atomen in der 2. Schicht; ○ Positionen von Atomen in der 3. Schicht)

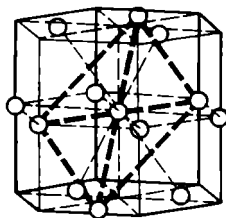


Abb. 2.18b Schichtenfolge in der kubisch dichten Kugelpackung Die Grundfläche einer kubisch flächenzentrierten Elementarzelle ist hervorgehoben.

einschneidend ändern: Viele Metalle können miteinander in beliebigen Mischungsverhältnissen Legierungen bilden. Das ist ein auffälliger Gegensatz zu den kovalenten und elektrovalenten Strukturen, deren Vermögen, fremde Atome einzubauen, entweder sehr begrenzt oder an spezielle Voraussetzungen gebunden ist. Wir dürfen jedoch die metallische Bindung und den metallischen Zustand nicht als eine den anderen Bindungsarten und Zuständen völlig fremde Qualität betrachten. Alle Bindungsarten und Zustände sind das Ergebnis von Wechselwirkungen derselben Materie, nämlich (hauptsächlich) der äußeren Elektronen. Diese Wechselwirkungen unterliegen alle den gleichen, quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten und führen je nach den quantenmechanischen Eigenschaften der beteiligten Atome zu einer Mannigfaltigkeit von Bindungsarten und anderen kristallchemischen Eigenschaften, in die sich auch die metallischen Zustände zwanglos eingliedern. So gibt es Strukturen, in denen die metallische Bindung dahingehend abgewandelt ist, daß es eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen jeweils zwischen bestimmten Nachbaratomen gibt: Damit nähern wir uns Bindungen mit kovalentem Charakter. Andererseits gibt es metallische Strukturen aus unterschiedlichen Atomarten, in denen die Elektronen im zeitlichen Mittel mehr bei der einen Atomart als bei der anderen lokalisiert sind: Das führt zu einem elektrovalenten Beitrag bei der betreffenden Bindung.

Die metallischen, die kovalenten und die elektrovalenten Bindungszustände und ihre Übergänge, die auf die äußeren Elektronen zurückgehen, liefern im allgemeinen die wesentlichen Bindungsenergien in einem Kristall und bestimmen seinen kristallchemischen Grundcharakter. Man bezeichnet sie deshalb als Hauptvalenzbindungen. Die Skala der Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die zu (weniger starken) Bindungskräften oder anderweitigen Korrelationen führen, ist damit bei weitem nicht erschöpft, und wir wollen sie hier auch nicht erschöpfend kennenlernen. Die Dispersionskräfte haben wir z. B. bei den Edelgaskristallen, die keine Hauptvalenzbindung tätigen, besprochen. Sie sind auch bei Kristallen aus solchen Molekülen wichtig, die betreffs ihrer Hauptvalenzen bereits in sich vollständig abgesättigt sind. Ferner können in Kristallen elektrische Dipolkräfte, magnetische Kräfte und andere mehr auftreten.

3. Kapitel

Anisotropie

Im vorigen Kapitel haben wir zugleich mit den grundlegenden kristallchemischen Zusammenhängen eine Reihe charakteristischer, einfacher Strukturtypen aus der Vielfalt der vielen tausend bekannten Kristallstrukturen kennengelernt. Nun wollen wir uns wieder Gesetzmäßigkeiten zuwenden, die allen Kristallen gemeinsam sind.

Die Gitterstruktur der Kristalle, d. h. die in allen drei Raumdimensionen periodische Fernordnung der Atome in einem Kristall, bedingt eine grundlegende, allgemeine Eigenschaft, welche durch zwei Begriffe zu erfassen ist: Anisotropie und Symmetrie. Anisotropie bedeutet, daß irgendwelche physikalischen Eigenschaften von Kristallen, die sich auf eine Richtung beziehen, von der Lage dieser Richtung im Kristall abhängig sind. Solche Eigenschaften sind z. B. die Wärmeleitfähigkeit, der elektrische Widerstand, die Schallgeschwindigkeit, die Lichtgeschwindigkeit (im Kristall), das Absorptionsvermögen, die magnetische Suszeptibilität u. a. m. Findet man für die betreffenden physikalischen Größen in allen Richtungen den gleichen Wert, liegt isotropes Verhalten vor; variiert dieser Wert mit der Richtung im Kristall, in der er gemessen wird, liegt anisotropes Verhalten vor. Isotropes Verhalten ist kennzeichnend für nichtkristalline Stoffe, also für Gase, Flüssigkeiten und amorphe Körper. Anisotropie ist kennzeichnend für Kristalle. Diese Anisotropie muß nicht für alle Eigenschaften gleichermaßen ausgeprägt sein; prinzipiell lassen sich aber bei jeder Kristallart Eigenschaften finden, die anisotrop sind.

Ein Beispiel: Läßt man auf einen Kristall eine mechanische Zug- oder Druckspannung einwirken, so wird er, wie jeder Körper, je nach der Größe der Spannung etwas deformiert; der Elastizitätsmodul charakterisiert dabei den Widerstand, mit dem der Kristall dieser Deformation entgegenwirkt. Messen wir nun z. B. den Elastizitätsmodul an einem der auf Tafel 1 dargestellten Flußspatkristalle, indem wir einen Druck in Richtung auf die Würfelflächen ausüben, dann finden wir einen anderen Wert, als wenn wir den Druck in Richtung auf die Würfelfkanten ausüben – wobei selbstverständlich voraus-

gesetzt ist, daß für beide Experimente Proben gleicher Form verwendet werden, die u. U. in der benötigten Weise aus einem Kristall herausgeschnitten werden, wie in Abb. 3.1b angedeutet. Und zwar finden wir bei einer Beanspruchung in Richtung auf die Würfel­flächen einen größeren Elastizitäts­

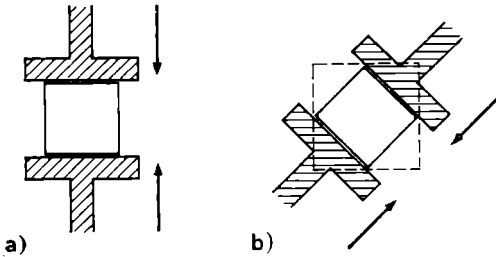


Abb. 3.1 Die Elastizität eines Flußspatkristalls ist unterschiedlich, wenn sie in verschiedenen Richtungen gemessen wird. (Die Probe *b* ist aus einem würfelförmigen Flußspatkristall in der angedeuteten Weise herausgeschnitten.)

modul, als in der Richtung auf die Würfel­kanten; in der letzteren Richtung ist also der Kristall elastisch „nachgiebiger“. In der Richtung auf die Würfel­flächen finden wir einen Wert, der proportional zur Länge der Strecke I in Abb. 3.2 ist, und in der Richtung auf die Würfel­kanten einen Wert, der proportional zur Länge der Strecke II ist. Messen wir den Elastizitätsmodul auch in den dazwischenliegenden Richtungen und tragen in jeder Richtung eine Strecke proportional zum betreffenden Wert ab, dann liegen ihre Endpunkte auf einer Kurve (Abb. 3.2), die als Elastizitätsfigur bezeichnet wird. Bezie-

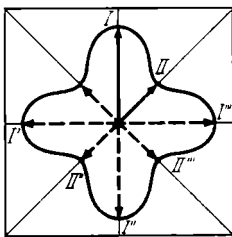


Abb. 3.2 Elastizitätsfigur auf einer Würfel­fläche von Flußspat (Fluorit)

hen wir auch noch die anderen Richtungen des Raumes ein, dann wird aus der Elastizitätsfigur ein geschlossenes, räumliches Gebilde (Elastizitätskörper).

Die Anisotropie wird uns sofort verständlich, wenn wir die Kristallstruktur in Betracht ziehen (Abb. 3.3: die Kanten der Elementarzelle von Fluorit liegen parallel zu den Kanten der würfelförmigen Kristalle): In den verschiedenen Richtungen ist die Anordnung der Ionen und damit die Verteilung und Stärke der Bindungskräfte unterschiedlich. Folglich sind auch unterschiedliche elastische Eigenschaften zu erwarten. Es würde sogar überraschend sein, fände man in allen Richtungen denselben Wert für den Elastizitäts­modul!

Symmetrie

Die Abbildungen 3.3 und 3.2 verdeutlichen auch die andere Grundeigenschaft der Kristalle, die Symmetrie. Die Figur in Abb. 3.2 ist nämlich symmetrisch: Wir messen denselben Wert des Elastizitätsmoduls, wie in der Richtung I, auch in den Richtungen I', I'' und I'''. Diese Symmetrie folgt offenbar aus

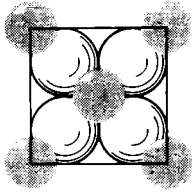


Abb. 3.3 Elementarzelle von Flußpat, CaF_2 (Fluorit), Aufsicht (grau: Ca; weiß: F; vgl. Abb. 2.11!)

der Symmetrie der Struktur (Abb. 3.3): in den betreffenden vier Richtungen finden wir dieselbe Anordnung der Atome (Ionen). Entsprechendes gilt für die Richtungen II, II', II'' und II'''. Gleich der Anisotropie ist die Symmetrie eine Grundeigenschaft der Anordnung von Atomen in einem Gitter. Beide Begriffe bilden gewissermaßen eine dialektische Einheit und spiegeln verschiedene Aspekte der gleichen Grundeigenschaft aller Kristalle wider.

Man versuche einmal in der NaCl-Struktur (Abb. 1.3 und 1.6) – die übrigens dieselbe Symmetrie aufweist wie die CaF_2 -Struktur – sämtliche Richtungen herauszufinden, in denen die Atome in derselben Weise angeordnet sind, wie in der Richtung des Pfeils in Abb. 1.4a. Offensichtlich gibt es in der dargestellten Ebene vier solcher gleichwertigen Richtungen (die ursprüngliche Richtung mitgezählt), und berücksichtigt man die räumliche Ausdehnung der Struktur, dann gehören auch noch die Richtung senkrecht zur dargestellten Ebene und ihre Gegenrichtung dazu, so daß es insgesamt 6 gleichwertige (äquivalente) Richtungen dieser Art gibt. Anders verhält es sich mit der Richtung des Pfeils in Abb. 1.4b: In der dargestellten Gitterebene gibt es offensichtlich wieder 4 solche äquivalenten Richtungen: in der räumlichen Struktur sind es aber deren 12. Man versuche einmal, alle diese zwölf Richtungen herauszufinden – wenn die räumliche Vorstellung des Gitters nicht ausreicht, anhand von Skizzen oder eines improvisierten Modells! (Hierfür kann ein Würfel dienen, auf den man die Positionen der Ionen gemäß Abb. 1.6 aufmalt.) Nach der erfolgreichen Lösung dieser kleinen Denkaufgabe wird man schon ganz gut mit dem Wesen der kristallographischen Symmetrie vertraut sein. Übrigens: äquivalente Richtungen der Art, wie sie in Abb. 1.4c gestrichelt eingezeichnet sind, finden sich in der dargestellten Gitterebene jeweils deren 8 und in der räumlichen NaCl-Struktur jeweils deren 24.

Schon aus diesen wenigen Beispielen erhellt, daß das Studium der Symmetrie von Kristallen ein wesentlicher Bestandteil der Kristallographie, der Wissenschaft von den Kristallen, ist.

Symmetrioperationen und Symmetrieelemente

Wir müssen uns nun mit der Frage beschäftigen, welche Symmetrien an Kristallen auftreten können. Was ist Symmetrie überhaupt? Betrachten wir die Abbildungen 3.4 bis 3.7! Allen Darstellungen wohnt eine gewisse Symmetrie

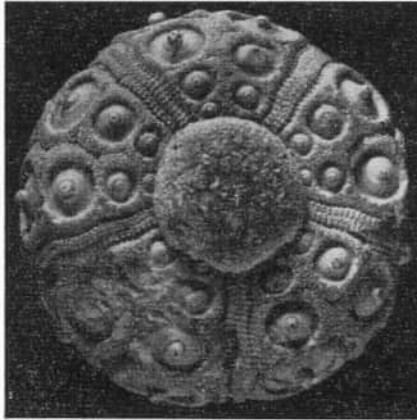


Abb. 3.4 Versteinerung eines Seeigels (*Cidarid subvesiculosus*) aus der Oberkreide, gefunden in einem eiszeitlichen Geschiebe bei Fürstenwalde (Aufnahme: HELMS)

inne, und wir kommen zu dem Schluß, Symmetrie bedeutet eine nach bestimmten Regeln erfolgende Wiederholung eines strukturellen oder morphologischen (d. h. die Gestalt betreffenden) Motivs bzw. Details. Aber nicht nur bezüglich konkreter Objekte spricht man von Symmetrie: In Physik und Mathematik wird der Symmetriebegriff auch bezüglich abstrakter Beziehungen und Gesetze verwendet, wenn diese sich invariant gegenüber bestimmten Transformationen verhalten. – Wir wollen uns hier nur mit der Symmetrie der Kristalle befassen. Grundsätzlich sind dabei zwei Arten von Symmetrien zu unterscheiden: nämlich einmal die Symmetrie einer Kristallstruktur, wie wir sie z. B. beim Betrachten der Abb. 3.3 finden, zum anderen die Symmetrie, wie wir sie bei Abb. 3.2, also bezüglich des (makroskopischen) physikalischen Verhaltens antreffen. Beide Symmetrien stehen selbstverständlich miteinander in engstem Zusammenhang, sind aber – wie wir noch sehen werden – in ihrem Wesen unterschiedlich.

Eine Art von Symmetrie der Kristallstrukturen haben wir gleich anfangs kennengelernt: die regelmäßige Wiederholung struktureller Details in allen drei Dimensionen durch Translationen. Nach jeder möglichen Translation, die

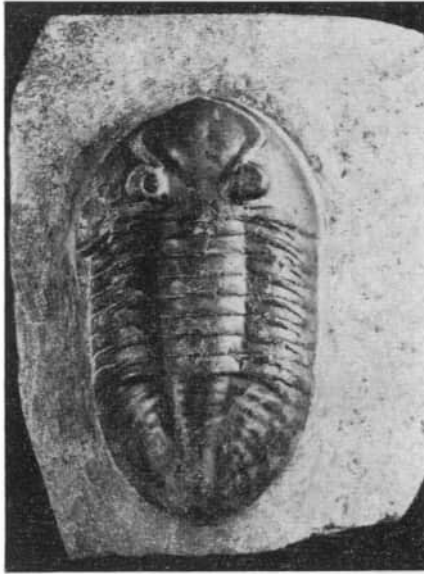


Abb. 3.5 Abdruck eines Trilobiten (*Asaphus praetextus*; ausgestorbener Gliederfüßer) aus dem Ordovizium, gefunden in einem eiszeitlichen Geschiebe bei Saßnitz (Aufnahme: HELMS)

ja eine Bewegung um einen bestimmten Betrag in einer bestimmten Richtung darstellt, kommt die Struktur mit sich zur Deckung. Eine solche Bewegung bezeichnet man deshalb allgemein als Deckoperation oder als Symmetrioperation. Am (makroskopischen) Kristall kann sich die Translationssymmetrie physikalisch nicht unmittelbar bemerkbar machen, denn es handelt sich ja um winzige Translationsbeträge in der Größenordnung von 10^{-10} m! Die Wellenlängen des Lichtes liegen vergleichsweise im Bereich von $4 \dots 8 \cdot 10^{-7}$ m, so daß man auf optischem Wege weder über die atomare Struktur der Kristalle noch über ihre Translationssymmetrie eine Aussage erhalten kann. Dazu bedarf es feinerer Sonden, wie beispielsweise der Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge die Größenordnung der Translationsbeträge erreichen und die deshalb an der Gitterstruktur der Kristalle eine Beugung erfahren.

Aber es gibt außer den Translationen noch andere Bewegungen, die eine Kristallstruktur mit sich zur Deckung bringen können: Drehen wir die NaCl-Struktur um 90° um eine Achse, die senkrecht auf der in Abb. 1.2e dargestellten Ebene steht und durch den Mittelpunkt eines Cl-Ions oder eines Na-Ions verläuft, dann kommt sie gleichfalls mit sich zur Deckung – also eine Drehung als Symmetrioperation. Zur Deckung kommt die Struktur auch bei Drehungen um 180° , 270° und – selbstverständlich – um 360° .

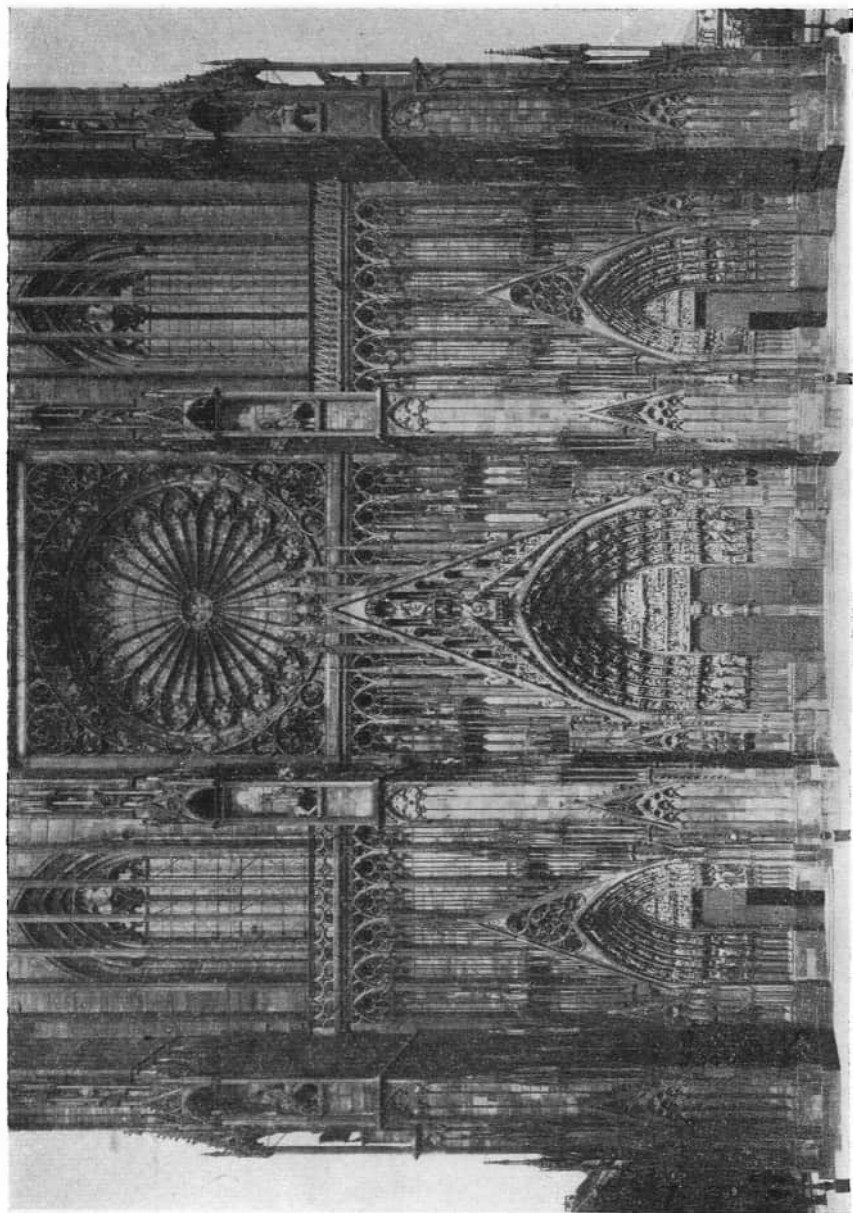


Abb. 3.6 Symmetrie in der Architektur: Straßburger Münster, Westfassade (Institut für Denkmalspflege, Berlin)

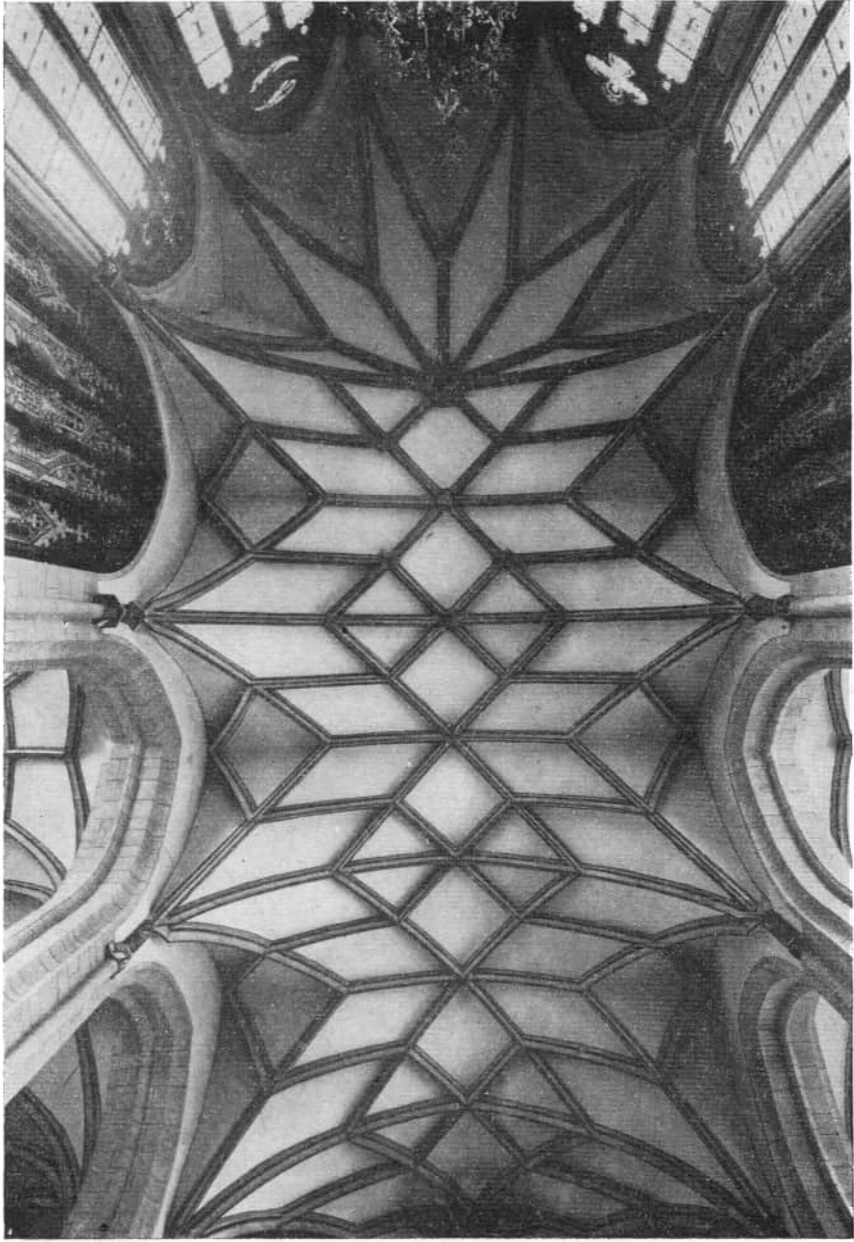


Abb. 3.7 Gewölbe der Moritzkirche in Halle (Saale) (Institut für Denkmalspflege, Berlin)

Anders ausgedrückt: während einer vollen Drehung um 360° um die genannte Achse kommt die Struktur viermal zur Deckung. Man bezeichnet diese Achse deshalb als vierzählige Drehachse, auch als vierzählige Symmetrieachse oder kurz als vierzählige Achse. Im Gegensatz zur Symmetrieoperation – der Drehung – bezeichnet man die Achse als Symmetrieelement. Charakteristisch ist, daß es eine einzelne Symmetrieachse allein in einer Kristallstruktur nicht geben kann. Die Symmetrieachsen müssen sich zumindest im Abstand der Gittertranslationen wiederholen: In der NaCl-Struktur verläuft durch jedes Ion eine vierzählige Achse (Abb. 3.8). So gibt es in einer unbegrenzt

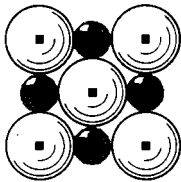


Abb. 3.8 Vierzählige Drehachsen in der NaCl-Struktur (weiß: Cl; schwarz: Na; ■ Positionen der vierzähligen Drehachsen)

ausgedehnten Struktur zwangsläufig eine Schar unendlich vieler paralleler Achsen. Vierzählige Achsen gibt es auch in der CaF_2 -Struktur (Abb. 3.3). Einmal verlaufen sie durch die Mittelpunkte der Ca-Ionen, und zum anderen? Gibt es weitere? Etwa durch die F-Ionen? Offensichtlich nicht durch diese, sondern durch Punkte in der Mitte zwischen jeweils zwei Ca-Ionen, was erst deutlich wird, wenn man einen größeren Bereich als den der Elementarzelle betrachtet (Abb. 3.9).

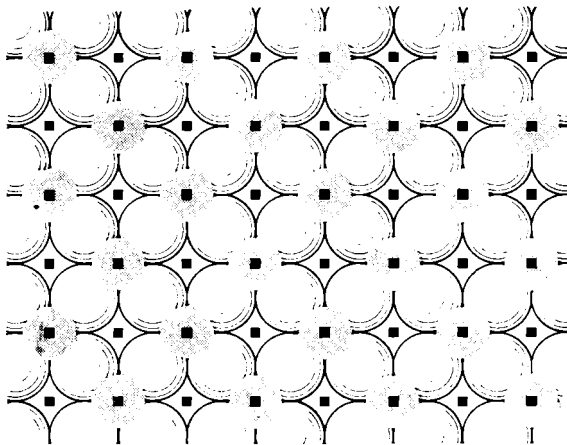


Abb. 3.9 Vierzählige Drehachsen in der CaF_2 -Struktur (weiß: F; grau: Ca; ■ Positionen der vierzähligen Drehachsen)

Im Gegensatz zur Translationssymmetrie hat eine Rotationssymmetrie der Kristallstruktur offensichtlich eine unmittelbare Bedeutung für die makroskopischen Eigenschaften des Kristalls. Zum Beispiel findet sich die vierzählige Symmetrie der CaF_2 -Struktur in einer Vierzähligkeit der elastischen Eigenschaften wieder: die Elastizitätsfigur in Abb. 3.2 hat eine vierzählige Achse durch ihren Mittelpunkt. Für einen Kristall bedeutet also Symmetrie ein gleichwertiges Verhalten anisotroper Eigenschaften in bestimmten Richtungen. Dieses symmetrische Verhalten ergibt sich aus der Symmetrie der Gitterstruktur. In der Kristallstruktur hatten wir in unserem Beispiel des CaF_2 eine Schar unendlich vieler Drehachsen angetroffen; die Vierzähligkeit der Elastizitätsfigur (Abb. 3.2) charakterisieren wir durch nur eine vierzählige Achse. Hierin wird der Unterschied im Wesen der strukturellen und der phänomenologischen (makroskopischen) Symmetrie deutlich.

Auch das Wachstum der Kristalle ist ein anisotroper Vorgang. Anderenfalls müßten die Kristalle unter ungestörten, gleichmäßigen Bedingungen in allen Richtungen gleich schnell, also in Form einer Kugel, wachsen. Sie tun es aber nicht, sondern wachsen als Polyeder, eben als „Kristalle“. Wie den anderen Eigenschaften, wird auch dem Wachstum durch die Kristallstruktur eine Symmetrie aufgeprägt, die mehr oder weniger deutlich an der Kristallgestalt zu beobachten ist. So finden wir ohne weiteres die vierzählige Achse an den Flußspat-Würfeln der Tafel 1 wieder, die den betreffenden Würfel bei einer vollen Umdrehung viermal mit sich zur Deckung bringt (Abb. 3.10). Allerdings gilt diese Symmetrie streng nur für einen geometrisch exakten Würfel (Kubus). Ein realer Kristall wird von einer ungestörten Idealgestalt stets etwas abweichen. Historisch gesehen waren es aber gerade die auffälligen Eigenheiten der Kristallgestalten mit ihrer unterschiedlichen Symmetrie, von denen die Entwicklung der Kristallographie ihren Ausgang nahm.

Drehachsen, Spiegelebenen, Zentrum

Außer vierzähligen Drehachsen gibt es an Kristallen noch zweizählige, dreizählige und sechszählige Drehachsen. Man symbolisiert sie mittels Ziffern entsprechend ihrer Zähligkeit, also 2, 3, 4 bzw. 6. An den würfelförmigen Kristallen, wie sie von NaCl oder CaF_2 gebildet werden, können wir neben den vierzähligen Achsen (es gibt offensichtlich deren drei, die aufeinander senkrecht stehen) noch zwei- und dreizählige Achsen finden. Die Raumdiagonale von einer Ecke des Würfels zur gegenüberliegenden ist eine dreizählige Achse (Abb. 3.11): Während einer vollen Umdrehung um diese Achse kommt der Würfel dreimal mit sich zur Deckung. Entsprechend der Anzahl der Raum-

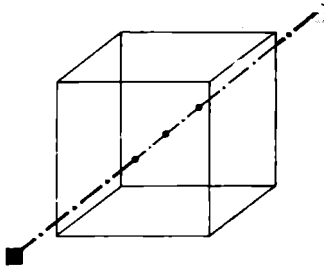


Abb. 3.10 Vierzählige Drehachse an einem Würfel

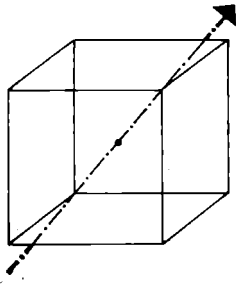


Abb. 3.11 Dreizählige Achse an einem Würfel

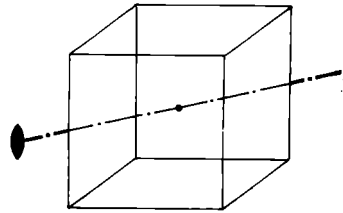


Abb. 3.12 Zweizählige Achse an einem Würfel

diagonalen hat ein Würfel vier dreizählige Achsen. Schließlich gibt es am Würfel noch zweizählige Achsen, die von einer Kantenmitte zur gegenüberliegenden verlaufen (Abb. 3.12; wie viele sind es?). Während einer vollen Umdrehung um eine solche Achse kommt der Würfel nur zweimal mit sich zur Deckung. Die dreizähligen und die zweizähligen Achsen kann man sowohl in der NaCl-Struktur als auch in der CaF_2 -Struktur in den entsprechenden Richtungen wiederfinden, wobei sie gleichfalls als Scharen unendlich vieler paralleler Achsen auftreten müssen.

Eine sechszählige Achse finden wir z. B. am Beryll, einem Silikatmineral der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (aus dunkelgrünem Beryll besteht der wertvollste Edelstein, der Smaragd). Während einer vollen Drehung um seine Längsachse kommt ein (ideal ausgebildeter) Beryllkristall sechsmal mit sich zur Deckung (Abb. 3.13).

Fünzfählige Achsen und Achsen mit Zähligkeiten größer als sechs gibt es an Kristallen nicht. Das ist eine auffällige Eigenheit kristallographischer Symmetrien. Wohl können wir uns ohne weiteres Körper mit solchen Drehachsen vorstellen: z. B. fünfseitige oder mehrseitige Säulen; ihre Längsachse wäre eine Drehachse mit der betreffenden Zähligkeit (vgl. auch Abb. 3.4: der Seeigel hat eine fünfzählige Achse). Es läßt sich aber kein Gitter konstruieren.

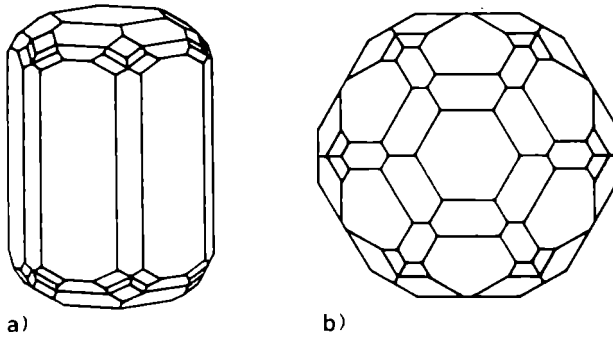


Abb. 3.13 a) Zeichnung eines ideal ausgebildeten, flächenreichen Beryllkristalls mit sechs-zähliger Symmetrie; b) Ansicht von oben (Kopfbild). (Abb. b) ist gegenüber Abb. a) vergrößert)

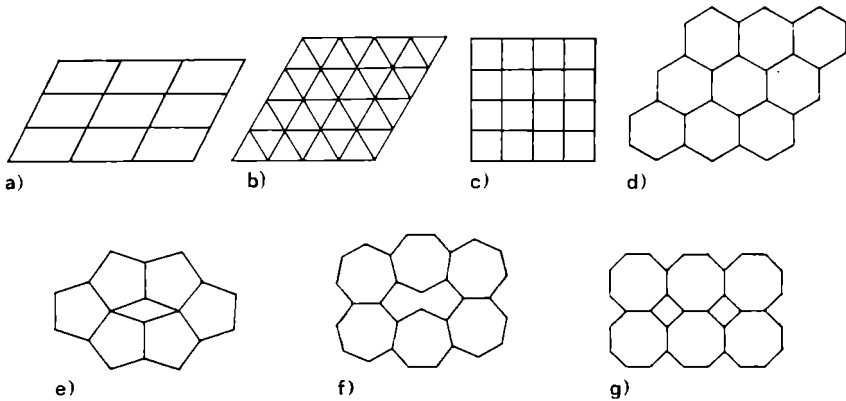
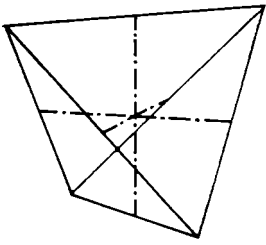


Abb. 3.14 Zweidimensionale Gitterausschnitte a) mit zweizähliger Rotationssymmetrie; b) mit dreizähliger Rotationssymmetrie; c) mit vierzähliger Rotationssymmetrie; d) mit sechs-zähliger Rotationssymmetrie. Der Versuch der Konstruktion eines Gitters mit fünfzähliger (e), siebenzähliger (f) oder achtzähliger (g) Rotationssymmetrie schlägt fehl.

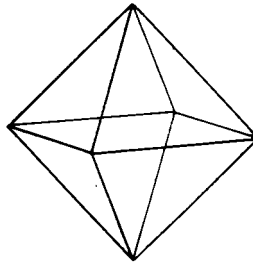
ieren, das eine fünfzählige oder mehr als sechs-zählige Rotationssymmetrie besäße, was Abb. 3.14 am Beispiel zweidimensionaler Gitter demonstriert.

Hieraus wird klar, daß die Vielfalt der Kristallgestalten ganz einschneidend beschränkt ist – jedenfalls, was ihre Symmetrie betrifft. In früherer Zeit, als man noch keine Kenntnis vom Gitterbau der Kristalle wie überhaupt von der atomaren Struktur der Stoffe hatte, mußte es rätselhaft sein, warum an Kristallen Flächen von drei-, vier- oder sechsseitigen Pyramiden und Prismen



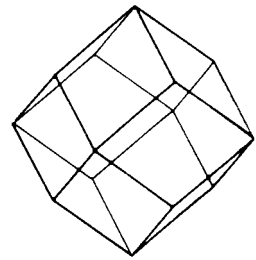
3.15

Abb. 3.15 Tetraeder (Polyeder aus vier gleichseitigen Dreiecken)



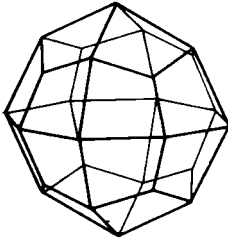
3.16

Abb. 3.16 Oktaeder (Polyeder aus acht gleichseitigen Dreiecken)



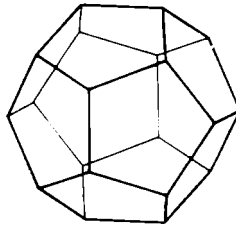
3.17

Abb. 3.17 Rhombendodekaeder (Polyeder aus zwölf Rhomben)



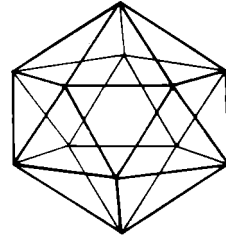
3.18

Abb. 3.18 Ikositetraeder (Polyeder aus 24 sogenannten Deltoiden, das sind drachenförmige Vierecke)



3.19

Abb. 3.19 Regelmäßiges Dodekaeder (Polyeder aus zwölf gleichseitigen Fünfecken)



3.20

Abb. 3.20 Regelmäßiges Ikosaeder (Polyeder aus 20 gleichseitigen Dreiecken)

(Säulen) auftreten können, von fünf-, acht- oder zwölfseitigen jedoch nicht. Es mußte ebenso rätselhaft sein, warum man unter den Kristallgestalten Tetraeder, Würfel (Hexaeder), Oktaeder, Rhombendodekaeder, Ikositetraeder (Abbildungen 3.15–3.18) findet, jedoch kein regelmäßiges Dodekaeder oder Ikosaeder (Abbildungen 3.19 und 3.20). Die Erklärung ist, kennt man sie erst einmal, sehr einfach: Die letzteren Polyeder haben fünfzählige Achsen – und entsprechende Kristallgitter gibt es nicht!

Außer den Drehachsen gibt es noch folgende Symmetrieelemente: Spiegelebenen, symbolisiert mit m , Symmetriezentrum, symbolisiert mit $\bar{1}$ (sprich: eins quer) und drei Arten von sogenannten Inversionsdrehachsen, $\bar{3}$, $\bar{4}$ und $\bar{6}$.

Eine Spiegelebene trennt das Objekt (also den Kristall bzw. die Kristallstruktur) in zwei spiegelbildliche Hälften. Wir finden Spiegelebenen z. B.

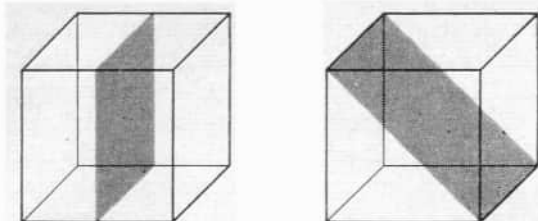


Abb. 3.21 Spiegelebenen an einem Würfel

ohne weiteres am Würfel (Abb. 3.21) sowie auch entsprechend in der NaCl-Struktur und in der CaF_2 -Struktur. Die Polyeder der Abbildungen 3.15–3.20 besitzen gleichfalls sämtlich Spiegelebenen. Die Symmetrieeoperation einer Spiegelebene ist die Spiegelung.

Ein Symmetriezentrum bedeutet für jede Richtung im Kristall ein gleichwertiges Verhalten in der Gegenrichtung. Auch diese Symmetrie ist in der NaCl-Struktur vorhanden, wobei das Zentrum in den Mittelpunkt der Ionen zu setzen ist (auch Zentrum und Spiegelebenen müssen sich selbstverständlich periodisch in der Struktur wiederholen). Und wo liegen die Positionen für das Zentrum in der CaF_2 -Struktur? Die zu einem Zentrum gehörige Symmetrieeoperation besteht in der Umkehr aller Richtungen und heißt Inversion. Am Kristall erkennen wir ein Inversionszentrum daran, daß zu jeder Fläche eine parallele Fläche auf der entgegengesetzten Seite vorhanden ist. Machen wir die Probe bei den bisher abgebildeten Körpern: Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder, Ikositetraeder haben ein Zentrum. Das Tetraeder hat keines. (Regelmäßige Dodekaeder und Ikosaeder haben gleichfalls ein Zentrum.)

Es muß den Lehrbüchern der Kristallographie – bzw. der Mineralogie, aus welcher sich die Kristallographie entwickelt hat – vorbehalten bleiben, eine vollständige und ausführliche Darstellung aller Symmetrieelemente zu geben; eine Zusammenstellung unter Einbeziehung der hier nicht näher behandelten Inversionsdrehachsen findet sich in Anhang II. Somit gibt es für die makroskopische Kristallsymmetrie insgesamt neun Arten von Symmetrieelementen! Andere Symmetrieelemente lassen sich nicht aus Gitterstrukturen ableiten und können demzufolge an Kristallen nicht auftreten.

Damit wollen wir es zunächst genug sein lassen. Nur zu oft ist es schon geschehen, daß jemand guten Mutes in den Lehrstoff der Kristallographie eindringen wollte und sehr bald in den Details der Symmetriellehre, die traditionsgemäß immer zu Anfang geboten wird, ermüdet oder gar steckenblieb. Manch einer empfindet Symmetrie als ein „Gleichmaß“ von vornherein als etwas Langweiliges und Ödes. Manch anderer hingegen ist fasziniert von den verschiedenen Verkörperungen der Symmetrie, ihrer exakten Beschreibung und Systematisierung und ist auf diesem Wege in tiefere Zusammenhänge der Mathematik und Physik eingedrungen. So oder so, die Materie, die wir zu erkennen haben, fragt nicht nach unseren Emotionen!

Es kann übrigens ganz reizvoll sein, wenn man irgendwo ohne eine sinnvolle Beschäftigung zum Ausharren gezwungen ist – sei es beim Anstehen nach Fahrkarten, auf Sitzungen oder bei Referaten –, die Gegenstände der Umgebung auf ihre Symmetrie zu prüfen: Welche Symmetrieelemente haben der Raum, das Pflaster, das Parkett, der Tisch, die Tapetenmuster, die Banane, die Uhr ohne und mit Zeiger in verschiedenen Stellungen, das Abzeichen des Gegenüber, seine Kleidungsstücke, das mit Milch gefüllte Tetraeder . . . unerschöpfliche Möglichkeiten!

Kristallklassen

Die Kristalle teilt man nach ihrer Symmetrie in Klassen ein. Da es neun Arten von Symmetrieelementen gibt, gibt es zunächst einmal mindestens 9 Kristallklassen, die jeweils das betreffende Symmetrieelement (und nur dieses eine) aufweisen. So haben z. B. Kristalle von Hilgardit, einem seltenen Bormineral mit der Formel $\text{Ca}_2[\text{Cl}|\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ (Abb. 3.22), als einziges Symmetrieelement eine Spiegelebene und gehören damit in die Kristallklasse m (die betreffenden Kristallklassen werden mit dem gleichen Symbol gekennzeichnet wie die Symmetrieelemente). Kristalle von Kandiszucker (Abb. 3.23) haben als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Achse (vorausgesetzt, sie sind ideal ausgebildet); sie gehören damit in die Kristallklasse 2.

Rechnen wir noch alle die Kristalle, die keinerlei (makroskopische) Symmetrieelemente aufweisen, in eine Klasse für sich – diese Klasse wird mit 1 symbolisiert –, dann sind es bisher 10 Kristallklassen. Nun haben wir auch schon Kristalle – wie NaCl und CaF_2 – kennengelernt, die eine ganze Reihe von Symmetrieelementen gleichzeitig besitzen; ihnen entsprechen weitere Kristallklassen. Übrigens haben NaCl und CaF_2 dieselben Symmetrieelemente in

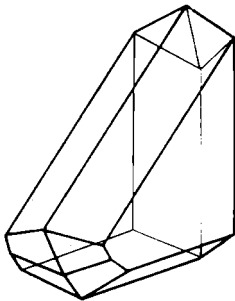


Abb. 3.22 Kristall von Hilgardit

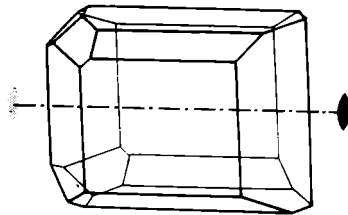


Abb. 3.23 Kristall von Rohrzucker

derselben Anordnung: Beide Kristallarten gehören in dieselbe Kristallklasse $m\bar{3}m$. (Die Symbolisierung der Kristallklassen mit mehreren Symmetrieelementen erfolgt so, daß man die wichtigsten, für die Klasse charakteristischen Symmetrieelemente in einer festgelegten Reihenfolge angibt; in diesem Fall erscheinen im Symbol zwei der Spiegelebenen und eine der dreizähligen Achsen.)

Man kann an die Frage, welche Kristallklassen es überhaupt gibt, in der Weise herangehen, daß man alle irgend möglichen Kombinationen der kristallographischen Symmetrieelemente aufzufinden sucht. Da die Symmetrieelemente in verschiedener Anzahl und auch in verschiedener Lage zueinander kombinierbar sind, könnte man vermuten, daß eine sehr große Anzahl solcher Kombinationen existiert. Durch die Bedingung, daß die Kombinationen von Symmetrieelementen, die an Kristallen auftreten können, aus der Symmetrie von Gitterstrukturen herzuleiten sind, wird diese Anzahl jedoch ganz drastisch beschränkt: Es gibt insgesamt 32 Kristallklassen. Sie sind im Anhang II im einzelnen aufgeführt. Da zehn Klassen davon bereits durch einzelne Symmetrieelemente charakterisiert waren, bleiben also nur noch 22 Kristallklassen, in denen spezielle Kombinationen kristallographischer Symmetrieelemente auftreten.

Es ist eine ganz spezifische Eigenart des kristallisierten Zustandes, daß sich die unterschiedlichsten und verschiedenartigsten Substanzen, wenn sie nur auf Grund ihrer Kristallstruktur dieselbe Symmetrie aufweisen, in vieler Hinsicht gleichartig verhalten. Die Begrenzung auf 32 Kristallklassen, die sich ihrerseits noch wieder auf sieben Kristallsysteme verteilen, versetzt uns in die Lage, eine Übersicht und Einsicht in die Zusammenhänge der praktisch unermesslich vielen Kristallarten zu gewinnen.

Raumgruppen

Wir müssen uns nun noch einmal auf den Unterschied zwischen der makroskopischen Symmetrie der Kristalle und der Symmetrie der Kristallstrukturen besinnen: Die makroskopische Symmetrie der Kristalle bezieht sich auf ein gleichwertiges (äquivalentes) Verhalten in bestimmten Richtungen des Kristalls bei der Messung anisotroper Eigenschaften; das ist gleichbedeutend mit der geometrischen Symmetrie der unverzerrten, idealisierten Kristallgestalten. Die Systematisierung dieser Symmetrie führte auf die 32 Kristallklassen, die auch Punktgruppen¹⁾ genannt werden.

¹⁾ Die Menge der zu einer Kristallklasse gehörenden Symmetrieoperationen stellt eine Gruppe im Sinne der Algebra dar.

Dem steht die Symmetrie der Kristallstrukturen gegenüber. Wie wir schon wiederholt gesehen haben, finden wir bei den Kristallstrukturen u. a. dieselben Symmetrieelemente wie bei den Kristallklassen. Jedoch beziehen sie sich hier auf die Anordnung der Atome in der Struktur (welche als unbegrenzt ausgedehnt betrachtet wird) und treten jeweils in Scharen auf, sich periodisch wiederholend (vgl. Abbildungen 3.8 und 3.9). Außerdem gibt es als weitere Symmetrieeoperationen die Translationen, deren Systematisierung zur Unterscheidung von 14 Gittertypen geführt hatte (vgl. Anhang I). Um die Symmetrien der Kristallstrukturen zu erfassen, sind also die Möglichkeiten einer Kombination der Gittertypen mit den betreffenden Scharen der anderen Symmetrieelemente zu untersuchen. Da die Scharen verschiedener Symmetrieelemente sich auf verschiedene Weise gegenseitig durchsetzen können – sie können sich schneiden oder auch aneinander vorbeilaufen –, wird die Situation komplizierter und auch vielfältiger als bei den Kristallklassen.

Zudem gibt es noch einige weitere, neue Symmetrieeoperationen, die bei den Kristallklassen nicht vorkommen. Eine solche Symmetrieeoperation ist z. B. eine Gleitspiegelung (Abb. 3.24): Die Atome wiederholen sich nach einer ge-

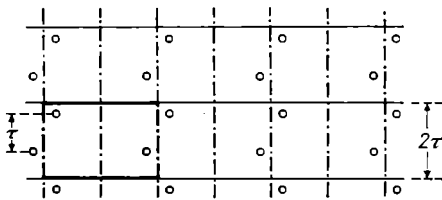


Abb. 3.24 Zweidimensionales Strukturmodell mit Gleitspiegelebenen (strichpunktiert); eine Elementarzelle ist verstärkt hervorgehoben.

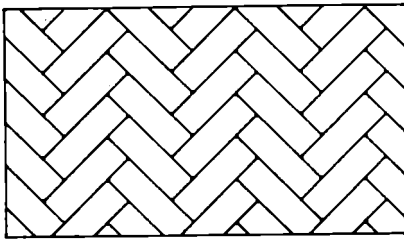


Abb. 3.25 Einfaches Tapetenmuster mit Gleitspiegelebenen. Wo verlaufen die Gleitspiegelebenen? Man gebe eine Elementarzelle an!

wissen Translation τ in einer spiegelbildlichen Anordnung bezüglich einer sogenannten Gleitspiegelebene. Die Gitterkonstante für die Wiederholung der Atome in identischer Position in der Gleitrichtung wird damit 2τ . Übrigens sieht man Gleitspiegelebenen sehr häufig in Tapetenmustern (Abb. 3.25): Ein Kristallograph aus Leidenschaft versäumt es nie, ein Tapetenmuster auf seine Gitterkonstanten, Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen etc. hin anzuschauen!

Sind bei einer Gleitspiegelung die Vorgänge einer Translation und einer Spiegelung miteinander verquickt, so gibt es auch noch die Verquickung

einer Translation mit einer der kristallographischen Drehungen: die Schraubungen. Die betreffenden Symmetrieelemente heißen Schraubenachsen; es gibt rund ein Dutzend verschiedene Arten von Schraubenachsen. Damit hätten wir nun wirklich alle Arten von Symmetrieelementen beisammen. Die Symmetrie einer Kristallstruktur wird also charakterisiert durch die Kombination eines Gittertyps mit einer Anzahl von Scharen bestimmter Symmetrieelemente (Drehachsen, Inversionsdrehachsen, Spiegelebenen, Zentrum, Gleitspiegelebenen, Schraubenachsen) in einer bestimmten Anordnung. Die Systematisierung dieser Kombinationen führt auf 230 verschiedene Möglichkeiten, die sogenannten Raumgruppen¹⁾. Jede Kristallstruktur gehört nach ihrer Symmetrie in eine der 230 Raumgruppen. Nun ist 230 schon eine relativ große Zahl, und es wird kaum jemand den Ehrgeiz entwickeln wollen, sich die Raumgruppen im einzelnen zu merken; dafür gibt es Tabellen. Gegenüber den Tausenden von Kristallstrukturen ist es jedoch eine kleine Zahl. Die Kenntnis der Symmetrie einer Kristallstruktur, also ihrer Raumgruppe, ist der Schlüssel zur Aufklärung der Struktur, der sogenannten Strukturbestimmung.

Es ist interessant, daß in der historischen Entwicklung die Kenntnis von den Raumgruppen vor der Erforschung von Kristallstrukturen gewonnen wurde. Und zwar wurden die 230 Raumgruppen gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von SCHÖNFLIESS in Göttingen und von FEDOROV im damaligen Petersburg unabhängig voneinander in recht langwierigen Studien festgestellt. Für die damalige Zeit war das eine Beschäftigung mit einem sehr abseitigen Zweig der mathematisch-geometrischen Wissenschaften. Der Weg zu einer Erforschung der Kristallstrukturen wurde dann 1912 durch die Entdeckung MAX VON LAUES eröffnet, daß die Röntgenstrahlen an Kristallen eine Beugung erfahren.

Kristallographische Indizes

Aus der Erörterung von Anisotropie und Symmetrie als den Grundeigenschaften der Kristalle wird deutlich, daß bei jeder Beschreibung und Untersuchung von Kristallen eine spezifische Kennzeichnung der Richtungen und Flächen in ihrer Beziehung zum Kristallgitter unerläßlich ist. Wer die Lektüre dieses Buches als kleinen Kursus in Kristallkunde auffaßt, möchte sich auch mit dem Formalismus vertraut machen, nach welchem Richtungen und Flächen an Kristallen gekennzeichnet werden. Andere Leser mögen diesen Abschnitt überblättern.

¹⁾ Auch die Raumgruppen sind Gruppen im Sinne der Algebra.

Wesentlich ist nicht die Kennzeichnung irgendwelcher Richtungen und Flächen, sondern von Gittergeraden als Reihe von Gitterpunkten im Kristallgitter und von Kristallflächen in Form von Netzebenen (vgl. Abb. 1.7).

In Abb. 3.26 ist ein beliebiges, schiefwinkliges Gitter dargestellt, wie es etwa der Elementarzelle von Abb. I.2a entsprechen würde. Ein Gitterpunkt wird als Ursprung gewählt, durch den die zu kennzeichnende Gittergerade

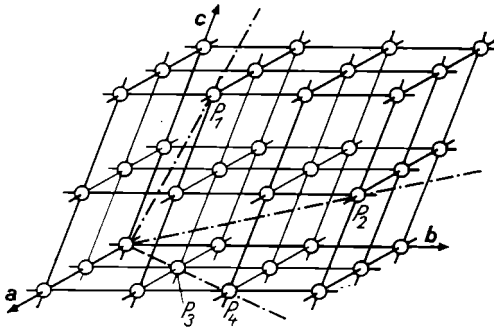


Abb. 3.26 Skizze zur Kennzeichnung von Richtungen im Kristallgitter (Gittergeraden)

verläuft. Diese Kennzeichnung erfolgt in der Weise, daß für den nächsten Gitterpunkt auf dieser Geraden die Gitterschritte entlang der Basisvektoren angegeben werden, mit der man diesen Punkt vom Ursprung aus erreicht. Also (Abb. 3.1): den Punkt P_1 erreicht man durch 2 Schritte in a -Richtung, 1 Schritt in b -Richtung und 2 Schritte in c -Richtung, und man kennzeichnet die betreffende Richtung als $[212]$ unter Anwendung eckiger Klammern. Für die Gerade durch den Punkt P_2 sind es 2 Schritte in a -Richtung, 3 in b -Richtung und 1 in c -Richtung, das ergibt $[231]$. Schließlich erreichen wir für die Gerade durch P_3 und P_4 den Punkt P_3 durch 1 Schritt in a -Richtung und 1 Schritt in b -Richtung, das ergibt $[110]$.

Diese sogenannten Indizes einer Richtung, allgemein als $[uvw]$ bezeichnet, sind nichts anderes als die Koordinaten eines Vektors bezüglich eines Systems schiefwinkliger Basisvektoren. Das Koordinatensystem ist also nicht, wie sonst üblich, rechtwinklig, sondern hat Winkel, die dem Kristallgitter angepaßt sind. Außerdem tragen die Koordinatenachsen im allgemeinen unterschiedliche Maßeinheiten entsprechend der Gitterkonstanten.

Zur Kennzeichnung einer Kristallfläche, also einer Gitterebene (Netzebene), wird folgendermaßen verfahren: Man wählt wieder einen Gitterpunkt als Ursprung und benutzt die Basisvektoren als Achsen für ein Koordinatensystem. Die betrachtete Netzebene schneidet diese Koordinatenachsen (Abb. 3.27), und es läßt sich zeigen, daß es stets die Möglichkeit gibt, den Gitterpunkt für den Ursprung so zu wählen, daß die Schnittpunkte mit den Gitterpunkten zusammenfallen. Die Gitterschritte vom Ursprung zu diesen Schnittpunkten werden abgezählt und bilden die sogenann-

ten Achsenabschnitte m, n, p ; im Falle der Abb. 3.27 haben wir $m = 4, n = 3$ und $p = 2$. Nun bildet man die Kehrwerte der Achsenabschnitte, also $1/m = 1/4, 1/n = 1/3$ und $1/p = 1/2$. Diese Brüche werden mit dem kleinsten ge-

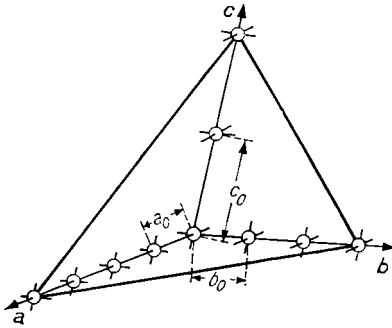


Abb. 3.27 Skizze zur Kennzeichnung einer Fläche (Gitterebene). Es sind nur Gitterpunkte auf den Koordinatenachsen gezeichnet.

meinschaftlichen Vielfachen ihrer Nenner multipliziert, so daß man ein Tripel h, k, l aus ganzen Zahlen erhält, in unserem Fall also $h = 12 \cdot 1/4 = 3, k = 12 \cdot 1/3 = 4$ und $l = 12 \cdot 1/2 = 6$. Man schließt diese Tripel in runde Klammern ein, als (346) bzw. allgemein (hkl) , und spricht von Indizes, auch Millerschen Indizes, einer Fläche. Werden in speziellen Fällen von einer Fläche eine oder zwei der Achsen nicht geschnitten, so setzt man als betreffenden Index eine Null: z. B. erhält die vordere Fläche eines Würfels, die ja nur die a -Achse schneidet, die Indizes (100) (sprich: eins – null – null). Liegt ein Schnittpunkt auf der negativen Seite einer Koordinatenachse so wird der betreffende Index negativ genommen und das Minuszeichen über die Ziffer gesetzt, also $\bar{1}00$ (sprich: minus eins – null – null) für die hintere Fläche eines Würfels, welche nur die a -Achse auf ihrer negativen Seite schneidet.

Wenn man erst ein wenig Übung hat, ist der Gebrauch der Indizes sehr einfach. Wir kennzeichnen mit den Indizes nur die Orientierung einer Fläche bzw. einer Richtung im Kristallgitter. Alle zueinander parallelen Flächen (Gitterebenen) bzw. alle zueinander parallelen Richtungen erhalten jeweils dieselben Indizes. Analytisch ist also nicht der absolute Wert der Indizes, sondern nur ihr gegenseitiges Verhältnis von Bedeutung.

4. Kapitel

Kristallisation

Kristallisation ist der Übergang eines Stoffes in den kristallisierten Zustand. Denkt man an die normale Abfolge der Aggregatzustände: gasförmig–flüssig–fest, so ist der weitaus häufigste Fall einer Kristallisation ein Übergang flüssig–fest, d. h. das Erstarren einer Schmelze bei der Abkühlung unter den Schmelzpunkt. Ein anderer häufiger Fall, das Auskristallisieren aus einer Lösung, ist gleichfalls ein Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, wenn auch nur ein Teil des betreffenden Stoffsystems daran teilnimmt. Da die Löslichkeit der meisten Stoffe mehr oder weniger stark mit der Temperatur zunimmt – es gibt auch Ausnahmen –, erfolgt auch diese Kristallisation in den meisten Fällen bei einer Absenkung der Temperatur; andere Möglichkeiten sind ein Entzug des Lösungsmittels durch Verdampfen oder die Erniedrigung der Löslichkeit durch Zugabe anderer Substanzen. Hierzu gehören auch die Fällungsreaktionen der Chemie, bei denen Lösungen solcher Stoffe zusammengemischt werden, die eine schwer lösliche Verbindung bilden. Als Lösungsmittel kommt nicht nur Wasser in Betracht, sondern die verschiedensten Flüssigkeiten. Aber auch Stoffe, die erst bei höheren Temperaturen schmelzen, können im schmelzflüssigen Zustand andere Stoffe auflösen und so als Lösungsmittel dienen. Aus solchen Schmelzlösungen sind z. B. in der Tiefe der Erde Gesteine, wie der Granit, auskristallisiert.

Unter geeigneten Bedingungen kann eine Kristallisation auch von einem gasförmigen Zustand aus stattfinden, ohne daß erst ein flüssiger Zustand durchlaufen wird. Betrachten wir daraufhin einmal das Zustandsdiagramm des Wassers (Abb. 4.1). In einem solchen Zustandsdiagramm wird dargestellt, in welchen Bereichen von Druck und Temperatur die einzelnen Aggregatzustände oder Modifikationen eines Stoffes angetroffen werden. Unter normalem Druck kristallisiert Wasser bei 0 °C und verdampft bei 100 °C (diese Temperaturen dienen ja bekanntlich zur Festlegung der Temperaturskala nach CELSIUS). Unterhalb eines Druckes von 4,579 Torr wird jedoch bei einer Abkühlung von Wasserdampf das Stabilitätsgebiet des flüssigen Zustandes überhaupt nicht berührt, und die Kristallisation findet unmittelbar aus dem

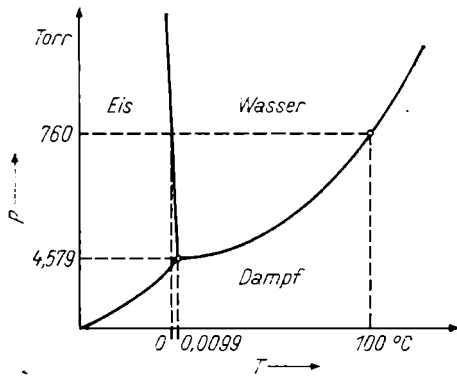
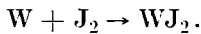


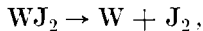
Abb. 4.1 Zustandsdiagramm des Wassers (Ausschnitt; Teilung der Koordinaten logarithmisch)

Dampf statt. Auf diese Weise entstehen die Schneeflocken durch Kristallisation des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes.

Schließlich kann eine Kristallisation auch erfolgen, wenn aus gasförmigen Stoffen durch chemische Reaktionen feste Stoffe ausgeschieden werden. Hierauf beruht übrigens das Prinzip der Halogenlampen. Eine normale Glühlampe erleidet einen gewissen Verschleiß, indem von dem aus Wolfram bestehenden Glühfaden im Laufe der Zeit ständig etwas Material verdampft, bis der Faden an irgendeiner kritischen Stelle zu dünn wird und durchbrennt. Das verdampfte Wolfram setzt sich an den Wänden der Lampe ab, wodurch sich das Glas des Kolbens allmählich verdunkelt. Die Temperatur des Glühfadens und damit die Lichtausbeute werden dadurch begrenzt, daß dieser Verschleißvorgang ein gewisses Maß nicht übersteigen darf. Bei der Halogenlampe wird eine kleine Menge eines Halogens (z. B. Jod) in den Kolben mit eingeschlossen; wenn die Lampe brennt und heiß wird, ist das Jod dampfförmig und reagiert mit dem in der Lampe abgeschiedenen Wolfram gemäß



Wolfram(II)-jodid, WJ_2 , ist bei den betreffenden Temperaturen gasförmig. Die Reaktion erfolgt jedoch nur bei mittleren Temperaturen (ca. 600 °C); bei sehr hohen Temperaturen, d. h. am Glühfaden, verläuft die Reaktion umgekehrt:



das WJ_2 wird zersetzt und das Wolfram abgeschieden. Im Endeffekt wird also das irgendwo in der Glühlampe abgesetzte Wolfram in das gasförmige Jodid überführt, gelangt als solches zum Glühfaden und wird dort wieder abgeschieden. Man nennt einen solchen Vorgang sehr treffend Transportreaktion (nach neueren Forschungsergebnissen spielen bei den Transportreaktionen in der Halogenlampe auch Wolframoxyhalogenide, z. B. WO_2J_2 , eine Rolle). Die Halogenlampen haben so eine höhere Lebensdauer als normale

Lampen, oder es lassen sich durch Steigerung der Temperatur des Glühfadens höhere Lichtausbeuten und Leuchtdichten erzielen.

Zu einer Bildung von Kristallen, einer Kristallisation, kommt es ferner, wenn sich feste Stoffe umwandeln. Noch immer sind viele Einzelheiten der verschiedenen Kristallisationsvorgänge nicht genügend erforscht, obwohl wichtige technische Prozesse auf einer Kristallisation beruhen: Nicht nur an das Kristallisieren von Zucker, Salzen, Düngemitteln und Chemikalien, nicht nur an das Erstarren von Schmelzen der Metalle und Legierungen, an die Herstellung künstlicher Edelsteine, Diamanten und anderer synthetischer Kristalle haben wir zu denken! Um Kristallisationsvorgänge handelt es sich auch, wenn ein Zement erhärtet, wenn Ziegel, Klinker, Porzellan oder Keramiken gebrannt werden, wenn ein Metall elektrolytisch abgeschieden wird, wenn im Innern einer Muschel eine Perle wächst, wenn Bauelemente für die Halbleiterelektronik präpariert werden und bei vielen anderen Prozessen.

Kristallwachstum

Es gibt viele Vorgänge, bei denen sich Stoffe umwandeln. Die Kristallisation nimmt unter den Stoffumwandlungen eine Sonderstellung ein: Es wachsen Kristalle. Jeder Kristall ist ein Individuum, dessen Atome zu einem Gitter geordnet sind. Ein Kristall wächst, indem weitere Atome in der richtigen Ordnung an das Gitter angegliedert werden. Das geschieht an der Oberfläche des Kristalls, und in jedem Moment kann immer nur ein sehr kleiner Bruchteil des gesamten Stoffsystems an dem Vorgang beteiligt sein, nämlich die Atome, die sich in der Nähe der Phasengrenze zwischen dem Kristall und seiner Umgebung befinden. Die Stoffumwandlung erfolgt also beim Kristallwachstum in einer ganz krass diskontinuierlichen Weise! Wir können das Kristallwachstum nur verstehen, indem wir uns ein Bild von den atomaren Vorgängen machen.

Wir verschaffen uns als erstes einen Überblick über die Größenordnung des atomaren Geschehens: Beim Wachstum schreitet die Phasengrenze mit einer bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit fort. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sind unterschiedlich. In der Natur gibt es Kristalle, die über Jahre gewachsen sind. Solche Zeiten sind für ein Laboratorium undiskutabel. Immerhin gibt es Verfahren zur Kristallzüchtung, die eine Dauer von Wochen und sogar Monaten für einen Züchtungsvorgang benötigen. Die Züchtung von Einkristallen aus Silicium, dem wichtigsten Grundmaterial der Halbleitertechnik, erfolgt mit Wachstumsgeschwindigkeiten von 1 . . . 10 cm je Stunde. Unterkühlte Schmelzen können bedeutend schneller erstarren; wir beobach-

ten Wachstumsgeschwindigkeiten im Bereich von cm/s und mehr, jedoch werden bei solchen Geschwindigkeiten die Kristalle unvollkommen, d. h., in ihrem Gitterbau treten viele Unregelmäßigkeiten auf. Überschlagen wir ganz grob: Ein Atom nimmt im Kristall einen Platz von rund 10^{-30} m^3 ein. Bei einer Wachstumsgeschwindigkeit von 10^{-5} m s (das sind 3,6 cm je Stunde) müssen sich auf 1 mm^2 der Kristalloberfläche in jeder Sekunde 10^{19} Atome in das Gitter einordnen!

Dabei ist das Kristallwachstum noch ein außerordentlich komplexer Vorgang, der sich aus verschiedenen Einzelschritten zusammensetzt. Je nach den Gegebenheiten kann der eine oder andere Einzelvorgang für den Ablauf des gesamten Prozesses den Ausschlag geben.

Im ersten Schritt müssen die kristallisierenden Atome zum wachsenden Kristall gelangen. Beim Wachstum eines Kristalls aus seiner Schmelze ist das kein Problem; bei einem Wachstum aus Lösungen oder aus einer Gasphase kann hingegen die Diffusion des „Nährmaterials“ zum Kristall der entscheidende Vorgang sein. An der Oberfläche des Kristalls werden die Atome meist nicht sofort auf den richtigen Platz in der Struktur eingebaut, sondern zunächst in irgendeiner Form adsorbiert. Das kann verschiedene Gründe haben. So treffen die herandiffundierenden atomaren Bausteine im allgemeinen ja nicht gleich auf ihren richtigen Platz, sondern auf irgendeine andere Stelle der Oberfläche. Oft befinden sich diese Bausteine in einem Zustand, der für einen unmittelbaren Einbau in die Kristallstruktur ungeeignet ist. So sind Ionen in wäßrigen Lösungen von Wassermolekülen umgeben, mit denen sie einen relativ festen Komplex bilden, welcher erst abgebaut werden muß. Auch in einer Schmelze bilden die Atome Aggregate, aus denen sie zum Einbau in den Kristall erst heraustreten müssen. Größere Moleküle, die als Ganzes in den Kristall eingebaut werden, können „verkehrt herum“ zur Kristalloberfläche treffen und müssen erst die richtige Lage zum Einbau gewinnen. In anderen Fällen können Atome wieder auf Grund ihres Elektronenzustandes nicht bereit sein, die Bindung zum Kristall herzustellen, und müssen erst in den passenden Elektronenzustand eintreten. Alle diese Reaktionen finden mit ihren Energieumsetzungen in der Oberflächenschicht statt. Außerdem erfolgt eine Bewegung der atomaren Bausteine entlang der Oberfläche, eine sogenannte Oberflächendiffusion, bis schließlich der endgültige Einbau auf dem richtigen Gitterplatz erfolgt.

Der Nettobetrag der Energieumsetzungen bei allen diesen Vorgängen einschließlich des endgültigen Einbaus tritt als Kristallisationswärme in Erscheinung. Wir können die Kristallisationswärme z. B. als Schmelzwärme beim Schmelzen eines Kristalls, als Sublimationswärme beim Verdampfen sowie als Lösungswärme beim Auflösen¹⁾ beobachten (wobei es sich um die der

¹⁾ Zur eigentlichen Lösungswärme tritt hier im allgemeinen noch eine Verdünnungswärme.

Kristallisation entgegengesetzten Vorgänge handelt und die betreffende Wärme aufgewendet werden muß). Die Kristallisationswärme muß vom Ort der Kristallisation abfließen; auch das kann bei sehr schnellen Wachstumsgeschwindigkeiten zum bestimmenden Vorgang werden.

Das Bild von den Vorgängen beim Kristallwachstum ist damit immer noch nicht vollständig. So haben wir z. B. noch nicht die Wirkung von Beimengungen und Verunreinigungen diskutiert, die einen großen Einfluß auf die Vorgänge beim Wachstum nehmen können. Und noch ein weiterer Gesichtspunkt ist wesentlich: Ähnlich den chemischen Reaktionen ist das Wachstum ein dynamischer Vorgang. In gewissem Umfang können auch rückläufige Reaktionen stattfinden: Einzelne Bausteine können ihren Platz im Kristall wieder verlassen und in die Adsorptionsschicht oder in die umgebende Phase zurücktreten. Das Wachstum ist dann nur das Nettoergebnis des dynamischen Reaktionsgeschehens. Es ist verständlich, daß es angesichts dieser zahlreichen, ineinandergreifenden Vorgänge außerordentlich schwierig ist, eine exakte, quantitative und allen Einzelheiten gerecht werdende Theorie des Kristallwachstums zu entwickeln. Noch heute sind viele Fragen auf diesem Gebiet ungeklärt.

Das Modell von Kossel und Stranski

So vielfältig wie die ineinandergreifenden Vorgänge beim Wachstum sind auch die Gestalten und Formen der Kristalle. Wer immer ein mineralogisches Museum aufgesucht hat, ist von dem überwältigenden Formenreichtum in der Kristallwelt überrascht. Und dabei stellen die Museen im allgemeinen nur natürliche, wohlausgebildete und interessante Kristalle aus, die schließlich nur einen Ausschnitt der Kristallwelt darstellen. Das stärkste Interesse beansprucht naturgemäß die Frage, weshalb die Kristalle in vielen Fällen mit glatten Flächen wachsen und – soweit möglich – ihre eigene, spezifische Gestalt ausbilden. Wie kommt es dazu?

Wohl weiß man seit langem um die Zuordnung der glatten, gewachsenen Kristallflächen zu bestimmten Netzebenen des Kristallgitters. Diese Zuordnung beschreibt uns zwar die Kristallgestalt, gibt aber noch keinerlei Erklärung, weshalb der Kristall diese Flächen beim Wachstum ausbildet und uns als ein Polyeder entgegentritt. Erst in den vierziger Jahren wurde von KOSSEL und STRANSKI ein Modell eingeführt, welches den Schlüssel zum Verständnis der betreffenden Grundvorgänge liefert. Das Modell geht von einfachen und übersichtlichen Voraussetzungen aus: Wir betrachten einen Ionenkristall mit NaCl-Struktur. Die Ionen werden vereinfachend als gleich große

Würfelchen angenommen, die in abwechselnder Folge aneinandergesetzt sind (Abb. 4.2). Inmitten der Struktur ist jedes Ion von 6 Ionen der anderen Art umgeben: der Hauptanteil der Bindungsenergie beruht auf den Anziehungs-

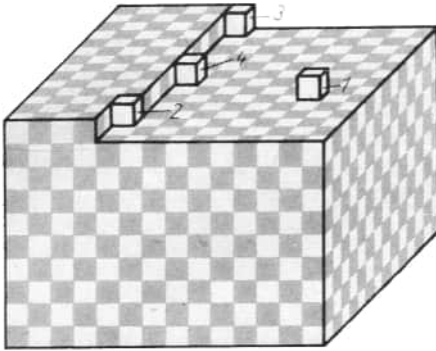


Abb. 4.2 Das Modell von KOSSEL und STRANSKI

kräften zwischen diesen benachbarten Ionen. Die zweitnächsten Nachbarn sind hingegen 12 Ionen derselben Art; durch die abstoßenden Kräfte zwischen den gleichartigen Ionen, die wegen des größeren Abstandes schwächer sind, wird die Bindungsenergie erniedrigt. Die drittnächsten Nachbarn üben wieder Anziehungskräfte aus. usw. Für ein Ion, das auf einer glatten Kristallfläche angelagert werden soll (Position 1), ist die Situation jedoch bedeutend ungünstiger als inmitten des Kristalls: Es steht nur mit einem anziehend wirkenden Nachbarn in Kontakt, hat aber bereits 4 abstoßend wirkende zweitnächste Nachbarn, so daß die Bindungsenergie gering bleibt. Wenn ein Ion auf einem solchen Platz angelagert werden sollte, wird es ihn im allgemeinen durch seine Wärmebewegung sehr schnell wieder verlassen. Analysieren wir daraufhin einmal sämtliche Positionen, die für die Anlagerung von Ionen am Kristall überhaupt denkbar sind! Ist eine Schicht einmal begonnen, wie in Abb. 4.2 angedeutet, so ist die Position 2 für die Anlagerung eines weiteren Ions am günstigsten: Es trifft auf 3 anziehende Nachbarn und bekommt 6 abstoßende zweitnächste Nachbarn. Man überzeugt sich leicht, daß jede andere Position am Kristall ungünstiger wäre. Also: am günstigsten ist die Anlagerung in einer begonnenen Reihe. Ist die Reihe voll, muß eine nächste begonnen werden, entweder mit der Position 3 oder 4; beide Positionen haben zwei nächste Nachbarn und sind immer noch weitaus günstiger als der Beginn einer neuen Schicht. So wird Reihe um Reihe angebaut, bis die ganze Schicht komplett ist. Erst dann wird die nächste Schicht begonnen.

Selbstverständlich muß das Modell für eine wissenschaftliche Auswertung exakt durchgerechnet werden. Aus den unterschiedlichen Anlagerungsenergien auf den verschiedenen Positionen wird dabei auf die Wahrscheinlichkeit

geschlossen, mit der die Anlagerung auf der betreffenden Position erfolgt. Für andere Strukturen und andere Bindungsverhältnisse ist das Modell entsprechend zu modifizieren. Jedoch auch ohne Ausführung von Einzelheiten wird verständlich, daß die Ausbreitung einer einmal begonnenen Schicht bedeutend schneller erfolgt als der Beginn einer neuen Schicht. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Beweglichkeit der auf die Kristalloberfläche auftreffenden Bausteine genügend groß ist, um die günstigsten Positionen für den Einbau zu erreichen. In groben Zügen ist damit das Auftreten von Kristallen mit glatten Flächen erklärt. Auch wenn wir irgendeinen beliebig geformten Kristallkörper vorgeben, so erkennen wir aus dem Modell, daß zunächst alle angefangenen Gitterschichten solange ergänzt werden, bis ein Polyeder mit glatten Flächen vorliegt.

Spiralwachstum

Die Geschwindigkeit eines aus mehreren Einzelschritten zusammengesetzten Vorgangs wird stets durch den langsamsten dieser Schritte bestimmt. Im Modell von KOSSEL und STRANSKI ist das der Beginn einer neuen Schicht, er bestimmt damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle. Berechnet man nach diesem Modell einmal die Geschwindigkeiten, die beim Wachstum auftreten müßten, so ergibt sich in einer ganzen Reihe von Fällen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten. In vielen Fällen beobachtet man jedoch bedeutend größere Wachstumsgeschwindigkeiten, als nach dem Modell zu erwarten wären. Folglich muß hier ein Wachstumsmechanismus vorliegen, der den langsamsten Schritt, den Beginn einer neuen Schicht, umgeht. Das bedeutet aber, daß ständig Stufen auf der Oberfläche des Kristalls vorhanden sein müssen, an die sich die Bausteine anlagern können. An einem ideal – d. h. streng nach der Gitterordnung – gebauten Kristall ist das nicht möglich: Mit der Komplettierung aller angefangenen Schichten ist der Kristall glatt, und es muß notwendig der ungünstigste Schritt des Beginns einer neuen Schicht vollzogen werden. Anders ist es mit realen Kristallen, sie weisen stets Fehler und Störungen des idealen Gitterbaus auf, auch solche, die Stufen auf der Kristalloberfläche nach sich ziehen. Besonders charakteristisch ist der Fall, daß sich auf Grund eines speziellen Gitterfehlers, der die Bezeichnung Schraubenversetzung führt, eine spiralförmige Terrasse auf der Kristalloberfläche ausbildet (Abb. 4.3). Wenn weitere Bausteine an dieser Terrasse angelagert werden, schreiten die Arme der Spirale über die Kristalloberfläche fort, die Spirale als solche kommt aber nie zum Verschwinden. Das Wachstum kann erfolgen, ohne

daß neue Schichten begonnen werden müssen: Die Arme der Spirale überstreichen immer wieder den Kristall, und die Schichten lagern sich schraubenartig nach dem Prinzip einer Wendeltreppe übereinander. Im Zentrum der

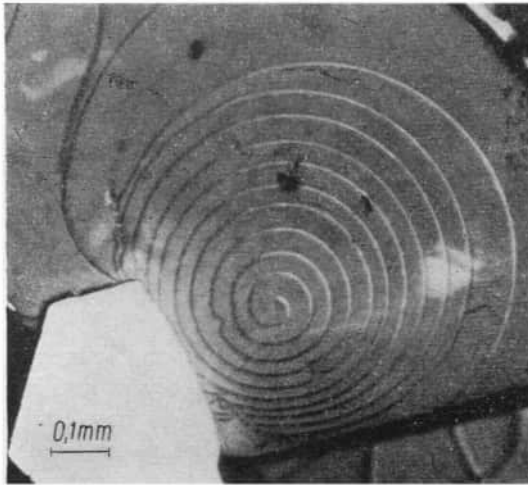


Abb. 4.3 Wachstumsspirale auf einem Kristall von Siliciumcarbid, SiC

Spirale ist der Gitterbau gestört, diese Störung pflanzt sich mit dem Wachstum von Schicht zu Schicht fort und durchzieht dann als sogenannte Versetzungslinie den Kristall. Beim Wachstum größerer Kristalle wirken häufig eine ganze Anzahl von Schraubenversetzungen – ihrer hundert je cm^2 und mehr – zusammen. Die Hypothese vom Spiralwachstum stellte in den fünfziger Jahren einen großen Fortschritt bei der Erklärung des Kristallwachstums dar und ist heute mit zahlreichen Beispielen belegt.

Keimbildung

Eine Frage wurde bisher vollkommen umgangen, die Frage nämlich, wie eine Kristallisation beginnt. Bisher hatten wir ja immer das Wachstum von Kristallen betrachtet, die bereits vorhanden waren. Wie entstehen aber die allerersten, kleinen Kristalle, die in der Wachstumstheorie Keime genannt werden?

Stellen wir uns vor, daß in einer unterkühlten Schmelze, in einer übersättigten Lösung oder einem übersättigten Dampf eine Anzahl von Atomen

zu einem Aggregat mit der Kristallstruktur, eben zu einem Keim, zusammentritt. Es bleibt hier dahingestellt, wie das im einzelnen geschieht. Die Zahl der Atome eines solchen Keimes haben wir zwischen zehn und einigen hundert anzusetzen, und so wird sich ein beträchtlicher Anteil dieser Atome an der Oberfläche des Keimes befinden. Diese Atome können ihre kristallchemischen Bindungen nur teilweise ausbilden, außerdem unterliegen sie Wechselwirkungen mit der umgebenden Phase; ihr Zustand ist energetisch ungünstiger als im Innern des Kristalls. Anders ausgedrückt: Zur Bildung einer Oberfläche muß eine bestimmte Oberflächenenergie aufgewendet werden. Bei einem kleinen Aggregat ist die Oberfläche relativ zum Volumen so groß, daß die Oberflächenenergie den Energiegewinn, der sich aus dem Übergang in die geordnete, kristalline Phase ergibt, nicht nur kompensiert, sondern sogar überwiegt: Zur Keimbildung muß sogar Energie (die sogenannte Keimbildungsarbeit) aufgewendet werden. Erst wenn ein Keim eine bestimmte kritische Größe überschreitet, überwiegt der Energiegewinn durch den Übergang in die Kristallphase den Zuwachs an Oberflächenenergie, und er kann wie ein normaler Kristall weiter wachsen. Wir haben also Wachstum und Keimbildung zu unterscheiden. Die Keimbildung ist ein energetisch ungünstiger Vorgang, und wir haben eine analoge Situation wie beim Beginn einer neuen Schicht auf einer glatten Kristallfläche, jedoch in noch stärker ausgeprägter Form: Die Keimbildung kann nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit bzw. bei größerer Unterkühlung oder Übersättigung stattfinden.

Aus diesem Grunde kann es passieren, daß der Schmelzpunkt einer Substanz längst unterschritten oder eine Lösung schon beträchtlich übersättigt sein kann, ohne daß die Kristallisation überhaupt beginnt. Mit einigem Glück gelingt folgendes einfache Experiment: Sauberes, abgekochtes Wasser wird in einem sehr sauberen (und für die Beobachtung durchsichtigen) Gefäß mit glatten Wänden in einer kalten Winternacht an einem ruhigen Ort, etwa auf dem Hausboden, aufgestellt. Unter Umständen kann man am nächsten Morgen trotz beträchtlicher Frostgrade das Wasser noch flüssig vorfinden. Allerdings muß durch eine Abdeckung dafür gesorgt sein, daß kein Staub in das Wasser fallen kann, und der Ort muß erschütterungsfrei sein, was in einem Stadthaus kaum mehr zu gewährleisten sein wird. Bei der leisesten Berührung kristallisiert das stark unterkühlte Wasser augenblicklich.

In anderen sorgfältigen Experimenten ist es z. B. gelungen, Tröpfchen aus geschmolzenem, reinsten Nickel mehr als 100 Grad unter seinen Schmelzpunkt (1454 °C) abzukühlen, bevor die Kristallisation eintrat. Damit ist auch experimentell belegt, daß die Keimbildung tatsächlich ein ganz außerordentlich ungünstiger Vorgang ist. In den meisten Fällen entstehen deshalb die Keime auch gar nicht von selbst durch das Zusammentreten einer genügenden Anzahl von Atomen irgendwo in der unterkühlten oder übersättigten Phase, sondern sie bilden sich an Staubteilchen oder irgendwelchen anderen Verun-

reinigungen und Partikelchen oder an den Gefäßwänden. Auch die Einwirkung von Erschütterungen, Schallwellen oder elektrischen Ladungen kann eine Keimbildung auslösen.

Der Vorgang der Keimbildung hat eine wesentliche Konsequenz: Nur dem Umstand, daß die Keimbildung bei geringer Unterkühlung oder Übersättigung sehr langsam oder gar nicht stattfindet, ist es zu verdanken, daß überhaupt größere Kristalle wachsen können. Anderenfalls, also bei einer großen Keimbildungsgeschwindigkeit, entstünden überall in der Ausgangsphase Keime, und wir könnten nur ein Aggregat aus vielen winzigen Kriställchen erhalten.

Wir züchten einen Kristall

Nach so vielen theoretischen Erörterungen wollen wir einmal versuchen, mit einfachen Hilfsmitteln einen Kristall selbst zu züchten. Obwohl fast alle festen Stoffe kristallisiert sind, ist es gar nicht so einfach, größere und dabei einigermaßen gut ausgebildete Kristalle zu präparieren. Deshalb erfolgt die Züchtung von Kristallen, die höheren Qualitätsansprüchen genügen sollen, in Laboratorien, die über spezielle Ausrüstungen zur Kristallzüchtung verfügen und umfangreiche Erfahrungen für diese diffizile Aufgabe erarbeitet haben.

Wir können uns mit den Möglichkeiten, wie sie in einem Haushalt realisierbar sind, nur an Substanzen versuchen, die erfahrungsgemäß leicht kristallisieren, und wollen als erstes einen Alaunkristall durch Verdunsten einer wäßrigen Lösung züchten. Alaun, ein wasserhaltiges Kaliumaluminiumsulfat, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, ist in Drogerien und Apotheken erhältlich. Als erstes müssen wir einen geeigneten Platz ausfindig machen, wo wir unser Kristallisationsgefäß, ein Konservenglas mit einem Volumen von ca. 500 ml, aufstellen wollen. Der Platz soll tags wie nachts eine möglichst konstante Temperatur haben, deshalb vor Zugluft geschützt sein, auch sind Erschütterungen ungünstig; das Gefäß darf während des Versuches auch nicht von seinem Platz genommen und gar anderswohin gestellt werden! Am besten ist eine Ecke in einem Kellerraum. Als nächstes wird eine gesättigte Lösung des Alauns in destilliertem Wasser (gleichfalls in Drogerien und Apotheken erhältlich) hergestellt. Die Löslichkeit des Alauns ist von der Temperatur abhängig. In 400 ml Wasser – soviel Lösung wollen wir uns bereiten – lösen sich bei 10 °C 16,0 g Alaun, bei 20 °C 24,0 g, bei 30 °C 33,6 g, bei 40 °C 54,4 g, bei 50 °C 84,5 g und bei 60 °C 141,2 g Alaun (Abb. 4.4). Wir messen nun die Temperatur an dem Ort, wo das Kristallisationsgefäß aufgestellt wer-

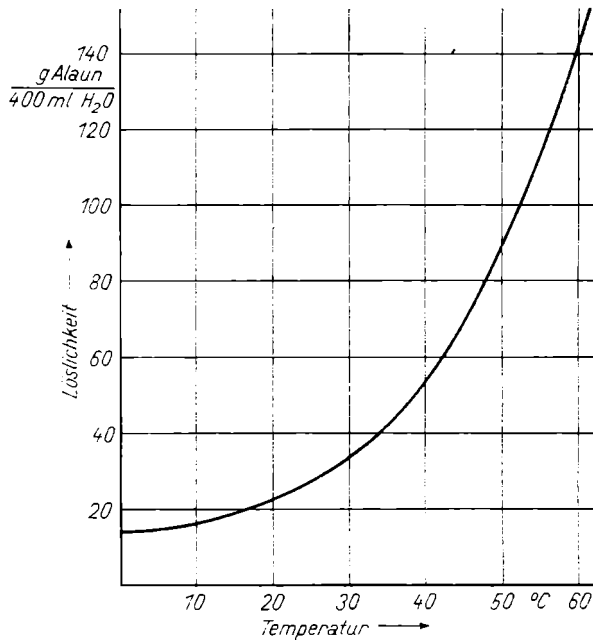


Abb. 4.4 Löslichkeit von Alaun in Wasser

den soll und wägen dann diejenige Menge Alaun ein, die der Löslichkeit bei einer Temperatur entspricht, die ca. 10 Grad über der am Aufstellungsort gemessenen Temperatur liegt. Beispiel: gemessen werden 20 °C, eingewogen werden 33,6 g Alaun für 400 ml Wasser. Zum Abwiegen benutze man eine Briefwaage. Häufig hat man keine Waage, wohl aber einen Meßbecher für Flüssigkeiten zur Verfügung. Dann geht man praktischerweise von einer gegebenen Menge Alaun aus, wie man sie sich beim Einkauf abwiegen läßt, sagen wir z. B. 50 g. In unserem Beispiel (Temperatur am Aufstellungsort 20 °C) wären diese 50 g mit 595 ml Wasser zu versetzen. Der Alaun wird nun in der betreffenden Menge Wasser zur Lösung gebracht, wobei man die Lösung nötigenfalls erwärmt, indem man das Glas mit der Lösung in einen Topf mit warmem Wasser stellt. Es versteht sich, daß alle Gefäße und Geräte, mit denen die Lösung in Berührung kommt, peinlich sauber sein müssen; jedes Stäubchen fremder Substanz, das in die Lösung gelangt, kann als Keim wirken und die Kristallisation stören. Das Gefäß mit der Lösung wird mit einem Deckel, am besten aus Kunststoff oder Glas, verschlossen und am vorgesehenen Platz aufgestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Menge Alaun, die gegenüber der Löslichkeit bei der Temperatur des Aufstellungsortes überschüssig ist, ab. Der Vorgang ist nach zwei bis drei Tagen beendet, wir können ihn unter-

stützen, indem wir die Lösung zweimal täglich vorsichtig umrühren. Nunmehr haben wir eine für die Temperatur des Aufstellungsortes gesättigte Lösung. Wir gießen diese Lösung vorsichtig in unser eigentliches Kristallisationsgefäß ab und müssen dabei sorgfältig darauf achten, daß keiner der abgeschiedenen Kristalle mit in das neue Gefäß gelangt. Aus den abgeschiedenen Kristallen suchen wir ein einzelnes, möglichst gut ausgebildetes Exemplar heraus, das als Keimkristall dienen soll, und befestigen es mit einem dünnen Kunststofffaden (synthetische Nähseide o. dgl.) an einem kleinen Ständer, den wir aus Aluminiumdraht oder besser aus einem Glas- oder Kunststoffstab gebogen haben. Selbstverständlich muß auch der Ständer sauber sein, und die Hantierungen müssen mit sauberen, fettfreien Händen ausgeführt werden. Keimkristall samt Ständer werden in die Lösung gestellt; die Lösung muß den Ständer reichlich überdecken, so daß er beim Verdunsten von Lösungsmittel nicht gleich aus der Lösung auftaucht (Abb. 4.5). Das Gefäß wird mit einem

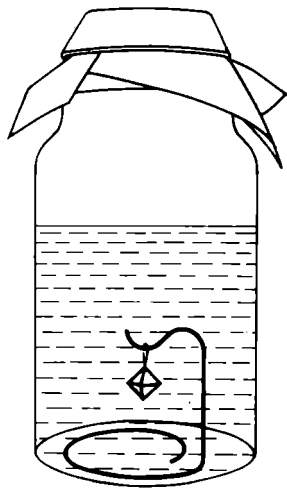


Abb. 4.5 Anordnung zur Züchtung eines Kristalls aus wässriger Lösung durch Verdunsten

leichten Tuch bedeckt, das den Staub fernhalten soll, den Luftaustausch und die Verdunstung jedoch nicht behindern darf. Durch die Verdunstung von Wasser entweicht langsam das Lösungsmittel, die Lösung wird übersättigt, unser Kristall beginnt zu wachsen. Nach zwei bis sechs Wochen – je nach Temperatur und Luftfeuchtigkeit des Aufstellungsortes – ist ein schöner Alaunkristall entstanden, an dem wir Würfel- oder Oktaederflächen beobachten können, denn Alaun gehört zum kubischen Kristallsystem. Wenn wir den Kristall aus der Lösung nehmen, müssen wir ihn sofort mit einem weichen, saugfähigen Tuch oder Fließpapier von der anhaftenden Lösung befreien. Aufbewahrt wird er in einem verschlossenen Gefäß.

In ähnlicher Weise lassen sich Kristalle von verschiedenen anderen Substanzen züchten, die gut löslich und handelsüblich sind. Im folgenden sind die Löslichkeiten einiger solcher Substanzen zusammengestellt (angegeben für 100 ml H₂O, nicht, wie zuvor, für 400 ml):

Kaliumnatriumtartrat (Seignette-Salz) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; farblos, rhombisch; 10 °C: 74,0 g, 20 °C: 99,0 g, 30 °C: 138,3 g, 40 °C: 214,0 g, 50 °C: ca. 440 g/100 ml H₂O.

Magnesiumsulfat (Bittersalz) $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; farblos, rhombisch; 10 °C: 30,1 g, 20 °C: 35,6 g, 30 °C: 40,8 g, 40 °C: 45,4 g/100 ml H₂O.

Kupfersulfat (Kupfervitriol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; blau, triklin; 10 °C: 16,3 g, 20 °C: 20,9 g, 30 °C: 25,0 g, 40 °C: 29,0 g, 50 °C: 33,3 g/100 ml H₂O.

Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; farblos, monoklin; 10 °C: 60,0 g, 20 °C: 70,0 g, 30 °C: 84,2 g, 40 °C: 102,6 g, 50 °C: 205 g/100 ml H₂O.

Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ungiftig!); rot, monoklin; 10 °C: 38,3 g, 20 °C: 46,0 g, 30 °C: 52,7 g, 40 °C: 59,5 g, 50 °C: 65,2 g, 60 °C: 70,9 g, 70 °C: 76,1 g, 80 °C: 81,8 g/100 ml H₂O.

Auch die andere Art der Versuchsführung ist möglich: Man löst eine Substanzmenge, die der Sättigung bei einer bestimmten höheren Temperatur, z. B. 50 °C, 60 °C oder 70 °C, entspricht, in der entsprechenden Menge Wasser durch Erwärmen im Wasserbad auf. Die Lösung wird sodann mit einer Temperatur, die 10 . . . 20 Grad über der Sättigungstemperatur liegt, in ein Thermosgefäß gegeben, das zuvor warm ausgespült wurde. Dann wird das Thermosgefäß mit einem Kork verschlossen und zum Abkühlen sich selbst überlassen. Will man einen Keimkristall verwenden, so muß man mittels eines Thermometers kontrollieren, wann die Sättigungstemperatur erreicht ist. Der Keimkristall wird mit einem Faden am Kork befestigt und dann eingehängt. Nach einiger Zeit muß man sich überzeugen, daß sich der Keimkristall nicht etwa aufgelöst hat, weil die Sättigungstemperatur noch nicht erreicht war; aus demselben Grund empfiehlt sich auch die Verwendung größerer Keimkristalle. Für weniger hohe Ansprüche mag es genügen, einfach einen leeren Faden einzuhängen, der als Ansatzpunkt für die Kristallisation dienen kann, damit sich die Kristallsubstanz nicht nur am Boden und an den Gefäßwänden abscheidet. Für diese Kristallisation durch Temperaturerniedrigung sind besonders Kaliumferricyanid und Alaun geeignet.

5. Kapitel

Minerale

Die in der Natur vorkommenden festen Substanzen anorganischen Ursprungs sind die Minerale. Fast alle Minerale sind zugleich Kristalle. Aus ihnen setzen sich die Gesteine der Erdkruste zusammen; auch die Erze, die Sande, Böden und Lockermassen sowie die Salzlagerstätten bestehen aus Mineralen. Organische Materialien, wie Holz und Kohle, rechnet man nicht zu den Mineralen. Hingegen kennen wir außerirdische Minerale aus Meteoriten und neuerdings vom Mond.

Großer Beliebtheit erfreut sich das Sammeln von Mineralen, wobei sich das Hauptinteresse verständlicherweise auf attraktive Mineralstufen mit wohlausgebildeten Kristallen richtet. Die Bedingungen, unter denen die Minerale in der Natur entstanden sind, gestatten nur unter besonders günstigen Umständen das Wachstum schöner Kristalle. Ihre Vorkommen sind an bestimmte Fundstätten gebunden, teils sind sie allgemein bekannt und berühmt, teils wissen um sie nur wenige Kenner. Zu den ästhetischen Wirkungen schöner Minerale gesellt sich der Charakter der Rarität: Minerale werden getauscht und gehandelt – wobei Entgleisungen durch überspitzte Sammlerleidenschaft und nicht zuletzt durch Spekulation auch auf diesem Feld nicht ausbleiben. Das Vorkommen schöner und interessanter Minerale an der Erdoberfläche ist sehr begrenzt. Seit alters her wurden viele Mineralstufen von Bergmännern gefunden und geborgen. Von ihnen gelangten sie an Sammler und Liebhaber, nicht zuletzt in die „Raritätenkabinette“ der Fürsten, die in mehreren Fällen den Grundstock für die großen, staatlichen mineralogischen Museen geliefert haben.

Die Aufgabe einer systematischen Sammlung aller Minerale, die auch nur annähernd vollständig sein soll, kann von einem einzelnen Sammler nicht mehr bewältigt werden. Es fehlten ihm nicht nur Raum und Zeit: Auch die Fund- und Erwerbsmöglichkeiten für die heute bekannten weit über 2000 und z. T. sehr seltenen Minerale sind zu gering. Der individuelle Sammler, der nicht nur von hier und dort ein Mineral als Andenken mitbringt oder der sich nicht auf das Erraffen von Raritäten beschränken will, sollte in erster Linie

an eine geographisch lokale Sammlung denken; hier liegt erfahrungsgemäß das eigentlich sinnvolle Betätigungsfeld des Sammlers. Die Möglichkeiten sind vielgestaltig. Dem Bergmann sind die Minerale zunächst Zeugnisse seines Arbeitslebens. Dem Laiensammler sind Bergwerke im allgemeinen nicht zugänglich, er ist auf andere Aufschlüsse angewiesen: Steinbrüche, Kiesgruben, Aushebungen bei Tiefbauten und Bohrungen, Bachläufe, Gerölle und Felsen, alte Halden aufgelassenen Bergbaus. Es versteht sich von selbst, daß dabei die zutreffenden Vorsichtsmaßregeln und Vorschriften nicht außer acht gelassen werden dürfen. So ist z. B. das unbefugte Betreten stillgelegter Bergbauanlagen wegen der damit verbundenen Gefahren grundsätzlich verboten. Es versteht sich erst recht von selbst, daß keine Zerstörungen in der Natur angerichtet werden dürfen und etwa wahllos im Gelände Schürfe ausgehoben und Buddellöcher hinterlassen werden! In Gegenden, die arm an gut ausgebildeten Mineralen sind, kann man die charakteristischen Gesteine sammeln; es gibt ferner die Möglichkeit, eine Mikrosammlung anzulegen, in der Stufen mit kleinsten Kristallen zusammengetragen werden.

Die Ausrüstung des Sammlers: zweckmäßige Kleidung, ein oder zwei verschieden schwere Hämmer, darunter ein „Geologenhammer“ mit einem ca. 50 cm langen Stiel, gegebenenfalls einige Flach- und Spitzmeißel und eine Schutzbrille, die beim Beschlagen von Gesteinen unbedingt getragen werden sollte, dazu ein Rucksack oder eine Tragetasche und Verpackungsmaterial. Ein versierter Sammler hat außerdem eine Lupe, Strichtafel und Ritznadel und gegebenenfalls Kartenmaterial. Unentbehrlich sind jedoch Notizbuch und Etiketten! Eine Sammlung ohne Ordnung ist keine Sammlung! Unabdingbar für jede Mineralstufe ist die genaue Angabe des Fundortes; ein Mineral ohne Fundort ist wertlos. Notiert werden neben dem Namen das Datum, die Fundumstände, begleitende Minerale oder Gesteine und andere interessante Beobachtungen.

So betrieben, erwächst aus dem „Sammeln“ fast von selbst das Bedürfnis, die Kenntnisse zur Bestimmung der Minerale, der kristallographischen und kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten, über ihre Entstehung sowie die geologischen, geographischen und kulturhistorischen Zusammenhänge zu erweitern. Aus der aktiven Beschäftigung mit der Umwelt erwachsen so Bildungswerte, die sich jeder Sammler bewußt erschließen und zur Vertiefung seines wissenschaftlichen Weltbildes ausnutzen sollte – ohne gleich die Maxime obenan zu stellen, daß jede Tätigkeit, soll sie sinnvoll sein, auch unbedingt nützlich sein muß . . . Möglichkeiten zur Vertiefung bieten einmal die einschlägige Literatur, zum anderen die Begegnung, der Austausch – und Tausch! – mit anderen Sammlern, am intensivsten durch Anschluß an eine Arbeitsgemeinschaft, insbesondere, wenn eine fachmännische Anleitung vorhanden ist.

Nicht jeder, der Blumen liebt, will einen Strauß pflücken. Nicht jeder, der

aufmerksam die Flora betrachtet, legt sich ein Herbarium an. Genausowenig muß ein Kenner von Mineralen und ihrer Vorkommen diese unbedingt sammeln und in Besitz nehmen wollen. Ob aber nun Sammler oder nicht: den Besuch eines mineralogischen Museums sollte niemand versäumen. Die Pflanzenwelt kann man am besten in der Natur studieren, in gewissem Maße auch die Gesteine und das Auftreten der geologischen Formationen. Die gesteinsbildenden Minerale können auch noch im Gelände beobachtet werden. Die gut ausgebildeten Mineralstufen, die spezielleren und selteneren Minerale müssen jedoch gefunden werden; nirgend anderswo kann man sie so zahlreich und vielfältig sehen, wie in den Museen. Nicht ohne Grund finden wir mineralogische Museen häufig in Orten, die – oft über Jahrhunderte – ein Zentrum des Bergbaus sind oder waren. In der berühmten Bergbaustadt Freiberg in Sachsen, in deren Revieren seit achthundert Jahren der Bergbau umging (1969 wurde der Bergbau eingestellt), gibt es gleich drei Sammlungen: die der 1765 gegründeten Bergakademie, die eine der größten und berühmtesten Sammlungen der Welt ist, die des Naturkundemuseums und die des Bergbaumuseums. Weitere große und hervorragende Sammlungen befinden sich im Naturkundemuseum von Berlin, in den Staatlichen Museen Dresden und im Städtischen Museum von Zwickau. Viele schöne und interessante Minerale gibt es aber auch in den Museen von Karl-Marx-Stadt, Annaberg, Ehrenfriedersdorf, Seiffhennersdorf, Altenburg, Schleusingen, Gotha, Rudolstadt, Gera, Reichenfels, Görlitz und Bernburg zu bewundern. Und die größten und reichhaltigsten Sammlungen der Welt, wo sind die? Eine Rangfolge dürfte schwer auszumachen sein, aber anführen würde man das Naturhistorische Museum in Wien, das Nationalmuseum in Prag sowie in Budapest, das Mineralogisch-Petrographische Institut der Universität in Heidelberg sowie in Bonn, die Technische Universität in Westberlin, das Fersman-Museum der Akademie in Moskau und das Berginstitut in Leningrad, das Museum of Natural History in London die Ecole National Supérieure des Mines in Paris, das Rijksmuseum in Stockholm und die Smithsonian Institution in Washington in den USA.

Nur die ganz großen Sammlungen können sich der Aufgabe zuwenden, eine Übersicht annähernd des gesamten Mineralreiches zuwege zu bringen, geordnet und systematisiert zumeist nach kristalchemischen Merkmalen. Die kristalchemische Klassifikation der Minerale beginnt mit der Klasse der Elemente. Es werden mehr Elemente „gediegen“ in der Natur gefunden, als man beim ersten Nachdenken vermutet: Neben Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, den Platinmetallen und den Legierungen der Edelmetalle kommen auch Zinn, Blei, Eisen, Nickellegierungen und sogar das sehr unedle Zink gediegen vor. Gar nicht so selten findet man gediegenes Wismut, Arsen und Antimon. In elementarer Form treten schließlich auch Schwefel, Selen, Tellur und nicht zuletzt Kohlenstoff – als Diamant und Graphit – auf.

Den Elementen folgen in der Systematik die Sulfide und Arsenide, zu denen u. a. der Hauptteil der altbekannten Erzminerale gehört, die Glanze, Kiese und Erze; die Aufzählung aller Sulfidminerale würde allein einige Seiten füllen. Weitere große Mineralklassen bilden die Halogenide, die Oxide, die Nitrate, Carbonate und Borate, die Sulfate, Chromate, Molybdate und Wolframate, die Phosphate, Arsenate und Vanadate und als bei weitem größte Mineralklasse die Silikate. Schließlich gibt es in vielen Mineralsammlungen auch einige Substanzen organischer Natur. Man kann sich darüber streiten, ob der amorphe Bernstein, der aus dem Harz fossiler Bäume entstanden ist, zu den Mineralen gezählt werden soll oder nicht. Sehr schöne Kriställchen bilden hingegen der farblose Whewellit, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Calciumoxalat) und der honiggelbe Mellit (Honigstein), $\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, das Al-Salz der Mellitsäure (Benzolhexacarbonsäure). Beide organischen Minerale wurden in Zu-



Abb. 5.1 Whewellit
Fundort: Hartenstein Erzgebirge; Standort: Bergakademie Freiberg; Aufnahme: STÖCKER, VOLLSTÄDT

sammenhang mit Kohlevorkommen gefunden, der Whewellit u. a. bei Dresden und Zwickau, der Mellit u. a. bei Artern (Thüringen), und entsprechende Stufen können durchaus der Stolz eines Sammlers einheimischer Minerale sein (Abb. 5.1).

Edelsteine

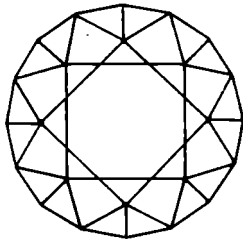
Seit ältesten Zeiten haben Mineralien und Steine, die sich durch Färbung, Glanz und Beständigkeit auszeichnen, eine besondere Wertschätzung erfahren. Schon aus der Altsteinzeit stammen mineralische Fundstücke, unbearbeitet oder bearbeitet, die als Schmuck und zur Zierde dienten. Aber nicht nur Farbe und Glanz verliehen edlen Steinen ihren Wert, vielmehr maß man ihnen geheimnisvolle, magische Kräfte bei. Als Amulette und Talismane sollten sie das Geschick der Menschen günstig beeinflussen, Schutz vor Not und Krankheit, vor Feinden und deren Waffen, vor bösen Wünschen und Verhexungen gewähren, sollten Abneigung fernhalten und Zuneigung vermitteln. Sogar zur Kurierung von Krankheiten wurde die Wunderwirkung von Edelsteinen herangezogen. Im Mittelalter ließ der Aberglaube eine komplette „Edelsteinpharmakopie“ entstehen, in der für jedes Leiden ein bestimmter Stein zur Heilung angegeben wurde. Es ist überliefert, daß im Jahre 1534 der Papst Clemens VII. in den letzten Tagen vor seinem Tode für die riesige Summe von vierzigtausend Dukaten pulverisierte Edelsteine und Perlen geschluckt hat, um sein Befinden zu verbessern.

Wer kennt nicht Legenden oder Märchen, in denen ein Ring mit einem funkelnden Stein eine Rolle spielt? Handle es sich nun um Kleinodien, die in tiefen Höhlen von Ungeheuern bewacht werden, oder um den „Stein der Weisen“: Das Juwel stattet seinen Besitzer mit großer Macht aus! Seit der Differenzierung der menschlichen Gesellschaft sind daher Edelsteine und Geschnitte das Attribut weltlicher und geistlicher Macht: Sie werden zu Gegenständen des Prunkes und des Kultes. Die Häuptlinge, Fürsten, Könige, Pharaonen und Kaiser, die Priester, Patriarchen und Pontifexen prunken mit edelsteinverzierten Ringen, Spangen und Reifen, mit Kronen, Diademen und Mitren, mit Waffen, Zeptern, Kommando- und Krummstäben, umgeben sich mit kostbaren Geräten und häufen Schätze. Throne und Altäre, Statuen und Götzen, Ikonen, heilige Schreine und Bücher wurden mit Edelsteinen besetzt. Mit der weiteren Entwicklung der Zivilisation beschenken die Würdenträger Gattinnen, Prinzessinnen und Kurtisanen mit Juwelen. Und so sieht ein Bibeltext aus dem ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung das „Neue Jerusalem“ am Ende aller Zeiten: „Das Gefüge ihrer Mauer ist Jaspisstein, die Stadt selbst ist von lauter Gold, so rein wie Glas. Die Fundamente der

Stadtmauern prangen von allerlei Edelgestein: Der erste Grundstein ist ein Jaspis, der zweite ein Saphir, der dritte ein Chalzedon, der vierte ein Smaragd, der fünfte ein Sardonyx, der sechste ein Karneol, der siebte ein Chrysolith, der achte ein Beryll, der neunte ein Topas, der zehnte ein Chrysopras, der elfte ein Hyazinth, der zwölfte ein Amethyst“ (Off. Joh. 21, 18–20). Die Zeilen bezeugen eine detaillierte Kenntnis der Edelsteine zu jener Zeit: in der Liste wird jedoch weder eine Unterscheidung zwischen Edelsteinen und Halbedelsteinen getroffen, noch können wir überhaupt eine Wertskala feststellen. Das ist für die alten Zeiten typisch, in denen vor allem die Farbe der mineralischen Schmucksteine eine Rolle spielte. Seinerzeit konnte man Schmucksteine nur gerundet-glatt schleifen (sog. Cabochon). Den Edelsteinen des Altertums und Mittelalters fehlte das „Feuer“. So wurden im alten Ägypten, wo die Verarbeitung von Schmucksteinen zu prachtvollen Kunstschätzen einen ersten Höhepunkt erreichte, neben Edel- und Halbedelsteinen gleichberechtigt Materialien wie Bergkristall, Onyx, Jaspis, Perlmutter sowie farbige Glas- und Emaille-Flüsse eingesetzt. Das bleibt so bis ins frühe Mittelalter, in welcher Zeit vor allem rote Steine geschätzt wurden. Sie werden gleichermaßen als Granate bezeichnet, ob es sich nun um Grossulare, Spessartine, Hyazinthe, Almandine, Uwarowite, Rubine, rote Topase oder andere handelt. Erst als man lernte, Fazetten an die harten Edelsteine zu schleifen, erhielten sie ihr „Feuer“. konnten sich durch Zusammenspiel von Reflexion, Färbung, Brechung und Dispersion ihre eigenartigen Lichtwirkungen entfalten. Nun heben sich die wertvollen Edelsteine, die Diamanten, Rubine, Smaragde, deutlich von den weniger wertvollen ab.

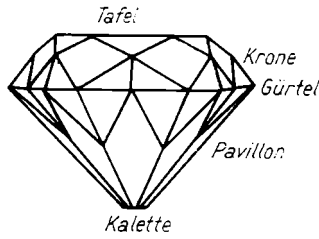
Die Edelsteine bilden innerhalb des Mineralreiches keine einheitliche Gruppe, sondern entstammen chemisch und strukturell unterschiedlichen Mineralklassen. Der Anhang III informiert tabellarisch über eine Reihe von Edelsteinen, ihre Zusammensetzung und wichtigsten Eigenschaften.

Der unbestrittene König der Edelsteine ist der Diamant. Er besteht aus chemisch reinem Kohlenstoff und ist nicht nur der härteste aller Edelsteine, sondern die härteste Substanz überhaupt, die wir kennen. Sein Name leitet sich vom griechischen ἀδάμαζ, der Unbezwingliche, ab. Nur die Hälfte aller Diamanten ist vollkommen farblos, von „reinstem Wasser“, die übrigen sind etwas gefärbt, meist schwach gelblich oder grünlich. Besonders hoch geschätzt werden blaue Farbtöne. Die hohe Lichtbrechung und starke Dispersion kommen am besten beim Brillantschliff (Abb. 5.2) zur Geltung. Der Oberteil des Brillanten, die Krone, trägt rund um die große Tafel 32 Fazetten; im Gürtel wird er gefaßt, und das Unterteil, der Pavillon, trägt 24 Fazetten und (nicht in allen Fällen) die kleine Kalette, die die Spitze abschneidet. Die hohe Lichtbrechung bewirkt, daß alle Lichtstrahlen, die durch die Tafel einfallen, die Brillanten wieder durch die Oberseite verlassen müssen (Abb. 5.3). Die Dispersion bedeutet eine etwas unterschiedliche Brechkraft für



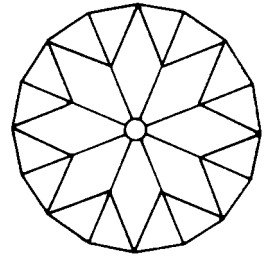
a)

Abb. 5.2 Brillantschliff
a) Oberseite;



b)

b) Seitenansicht;



c)

c) Unterseite

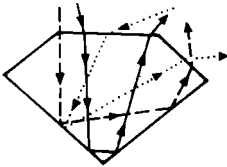


Abb. 5.3 Wege für einige Lichtstrahlen
im Brillanten

Licht unterschiedlicher Wellenlänge, so daß durch den Brillanten das weiße Licht in seine Farben zerlegt wird; hinzu kommt sein großes Reflexionsvermögen. Weitere Schliffformen für Edelsteine zeigt Abb. 5.4.

Bis ins 18. Jahrhundert kamen Diamanten fast ausschließlich aus Indien, das viele der größten und schönsten Diamanten geliefert hat, besonders auch solche des geschätzten blauweißen Farbtons: alle lebhaft gefärbten blauen, grünen und roten Diamanten stammen von dort. Heute haben die indischen Fundstätten, hauptsächlich im östlichen Dekkan, keine Bedeutung mehr. Um den größten indischen Diamanten, den Koh-i-noor, „Berg des Lichtes“, ranken sich Legenden, die einige tausend Jahre zurückreichen. Sicher verbürgt ist, daß der 800 Karat schwere Stein – ein Karat sind 0,2 g – den berühmten Pfautron der Moguln-Herrscher in Delhi schmückte. 1739 eroberte NADIR Schah Delhi und nahm den Koh-i-noor mit sich nach Persien. Nach dessen Ermordung kommt der Stein an AHMED ABDALI, den Herrscher von Afghanistan, seinen Sohn TIMUR und seinen Enkel, der mit ihm 1793 wieder nach Indien, nach Lahore, flieht, wo ihm der Stein vom dortigen Herrscher RANGIT SINGH abgenommen wird. Im Zuge der kolonialen Unterwerfung Indiens erobert die berüchtigte Ostindische Kompanie 1849 den Punjab und macht den Koh-i-noor der englischen Königin VICTORIA zum Geschenk. Für ihren Gebrauch wurde der seinerzeit größte Diamant erneut bearbeitet und so ungünstig geschnitten, daß schließlich nur ein Stein von 109 Karat verblieb, den die Königin VICTORIA als Brosche trug; später fand er einen Platz in der Krone der nachfolgenden englischen Königinnen.

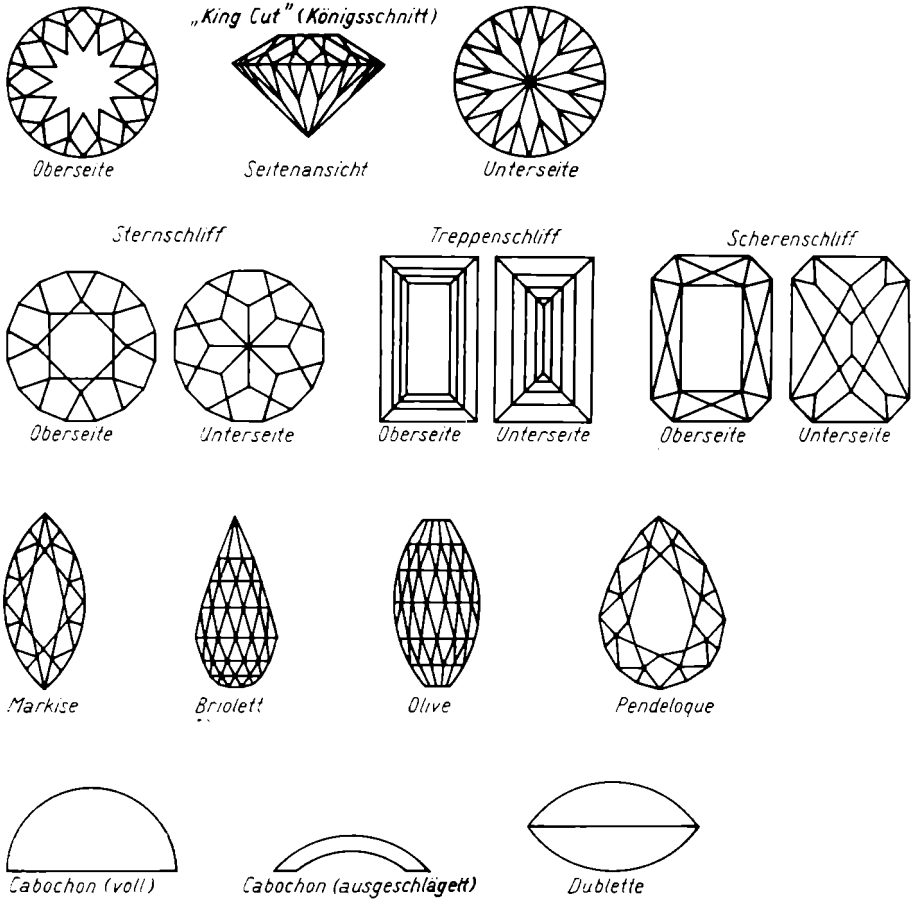


Abb. 5.4 Schliffformen für Edelsteine

Noch bewegter ist die Geschichte des „Orloff“ oder „Großmogul“, eines blaß blaugrünen Steines, ursprünglich 300 Karat schwer und gleichfalls in der Hand der Moguln-Herrscher in Delhi, wo er schon seinerzeit durch Bearbeitung auf 200 Karat reduziert wurde. Der französische Weltreisende TAVERNIER sah ihn 1665 im Schatz des Großmoguls AURANGZEB. Gleich dem Koh-i-noor nahm ihn NADIR Schah nach der Eroberung Delhis 1739 mit nach Persien. Es ist nicht erwiesen, ob der Stein jemals bis Persien gelangt ist, jedenfalls erscheint er als nächstes als Auge einer Statue des Brahma in einem indischen Tempel in Madras. Ein französischer Soldat, der zur Bewachung des Tempels ein-

gesetzt war, soll den Stein aus der Statue herausgebrochen und für 2000 englische Pfund an einen englischen Kapitän verkauft haben, der ihn seinerseits in London für 12000 Pfund weiterverkaufte. Schließlich erwirbt ihn 1773 der russische Prinz ORLOFF in Amsterdam von dem Armenier LASAREV und macht ihn der Zarin KATHARINA II. zum Geschenk. Heute befindet sich der Stein im Diamantenschatz der Sowjetunion. Dort befindet sich auch der Schah, ein farbloser Stein mit gelblich braunem Schein, 90 Karat schwer und gleichfalls indischer Herkunft. Weitere berühmte indische Diamanten sind der „Regent“ oder „Pitt“, 410 Karat, heute im Louvre, der „Nizam“, 340 Karat, heute wahrscheinlich in der Hand eines indischen Fürsten, und der tiefblaue „Hope“, 45 Karat (ursprünglich 112 Karat) und in Herzform geschliffen, befindet sich heute in der Smithsonian Institution der USA.

Seit dem 18. Jahrhundert wurde Brasilien das Hauptland für Diamanten; die Fundstätten liegen in den Provinzen Minas Gerais und Bahia. Der mit 262 Karat größte brasilianische Diamant, der „Stern des Süden“, wurde 1853 gefunden und ist heute in indischem Privatbesitz. Abgelöst wurde Brasilien von Südafrika, wo 1867 der erste Diamant gefunden wurde: Ein Burenkind las von den Sandbänken des Oranje-Flusses als „Kieselstein“ einen 22karätigen Diamanten ausgezeichneter Qualität auf. Der Fund fand keine ernsthafte Beachtung. Zwei Jahre später fand ein Hirtenjunge in derselben Gegend einen Stein von 83,5 Karat, den „Stern von Südafrika“ oder „Dudley“. Er tauschte ihn gegen 500 Schafe, 10 Ochsen und ein Pferd. In Birnenform geschliffen, kaufte ihn schließlich die Countess von Dudley. Nun setzte der Strom von Diamantsuchern ein, nicht anders als bei den Goldsuchern. 1905 wurde in der Premier Mine Südafrikas mit 3106 Karat der bisher größte Diamant, der „Cullinan“, gefunden. An seiner Form konnte man erkennen, daß er ein Bruchstück eines noch größeren Steines gewesen sein muß, doch wurden keine weiteren Teile gefunden. Er wurde für 150 000 engl. Pfund von der Transvaaler Regierung erstanden und dem britischen König EDWARD VII. zum Geschenk gemacht. Nun mußte er geschnitten werden. Das ist eine sehr knifflige Operation, denn Diamant wird nicht eigentlich geschnitten, sondern gespalten. Diamant läßt sich entlang bestimmter Gitterebenen, die in ihrer Lage den Flächen eines Oktaeders (Abb. 3.16) entsprechen, relativ leicht spalten. Zuerst muß am rohen Stein der Verlauf der Spaltrichtungen festgestellt werden. Dann wird die geplante Spaltrichtung angezeichnet, eine Stahlschneide angesetzt und auf den Rücken der Schneide ein kräftiger, jedoch nicht zu derber Schlag ausgeführt. Geht alles gut, dann zerfällt der Diamant in zwei Teile akkurat entlang der vorgesehenen Spaltfläche. Ist man zu ungeschickt oder hat man Pech, zerplatzt hingegen der Diamant kreuz und quer in unregelmäßige Stücke. Eine Sache für eiserne Nerven! Die Aufgabe, den Cullinan zu spalten, übernahm ein erfahrener Experte namens ASSCHER in Amsterdam. Am 10. Februar 1908 um 14⁴⁵ Uhr setzte er die Stahlschneide,

wie vorgezeichnet auf den Diamanten und schlug mit einem schweren Eisenstab darauf. Die Stahlschneide zerbrach, der Stein blieb unversehrt. ASSCHER nahm eine neue Schneide und schlug ein zweites Mal etwas kräftiger. Der Cullinan fiel, genau wie vorgesehen, in zwei Stücke auseinander – und Herr ASSCHER in Ohnmacht. Das größere Stück wurde mit 530 Karat der größte beschliffene Diamant der Welt und kam als „Stern von Afrika“ an die Spitze des britischen Zepters. Das zweitgrößte Stück kam mit 317 Karat als „Cullinan II“ in die Krone des britischen Imperiums. Aus den Reststücken wurden außerdem noch rund 100 größere und kleinere Steine geschliffen. In Südafrika sind mindestens noch zwei Steine mit über 1000 Karat gefunden worden, über deren Verbleib nichts bekannt ist; ferner kamen von dort der „Excelsior“ (995 Karat), der zu 21 Brillanten verarbeitet wurde, der „Jonker“ (726 Karat), der „Jubile“ (650 Karat), der „Imperial“ oder „Victoria“ (469 Karat), der „Niarchos“ (426 Karat) und andere. Weitere Diamantlagerstätten gibt es in Angola, Guinea, Südwestafrika, Liberia, Sierra Leone, Tanganjika, im Kongo, an der Goldküste, auf Borneo und in Sibirien. Von dort meldete die Presse kürzlich den Fund eines sehr großen Diamanten, des „Sterns von Jakutien“. Den Hauptanteil des Diamantenaufkommens liefern die afrikanischen Lagerstätten, an der Spitze der Kongo, in welchem rund drei Viertel aller Diamanten gewonnen werden, allerdings hauptsächlich für industrielle Zwecke.

Die neben den Diamanten am höchsten geschätzten Edelsteine sind die roten Rubine, die grünen Smaragde und die blauen Saphire. Rubin und Saphir sind Varietäten desselben Minerals, des Korunds, chemisch ganz einfach Aluminiumoxid, Al_2O_3 . In der Härte wird Korund nur vom Diamanten übertroffen, so daß auch Korund als Hartstoff und Schleifmaterial unter der Bezeichnung Smirgel ausgedehnte technische Verwendung gefunden hat. Korund ist in diesem Zusammenhang nicht zu verwechseln mit einem anderen, technisch erzeugten Hartstoff, dem Carborund, der aus Siliciumcarbid, SiC , besteht. Die Farbe der Korunde wird durch geringe Beimengungen von Metalloxiden hervorgerufen; so ist die Farbe der Rubine auf Chromoxid zurückzuführen, die blaue Farbe der Saphire auf Titanoxid und Eisenoxid. Auch gelbe und farblose Spielarten des Korunds werden als Saphir bezeichnet. Korunde mit gelbroten bis rosabraunen Tönen heißen Padparadscha. Grüne, gelbe und violette Farbvarietäten werden seltener zu Schmucksteinen verschliffen.

Fehlerfreie und tiefrot gefärbte Rubine – der Kenner spricht von „taubenblutrot“ – stehen im Preis weit über gleich schweren Diamanten erster Qualität. Solche Rubine wurden im oberen Burma gefunden, wo die berühmten Minen von Mogok als Monopol der burmesischen Könige betrieben wurden. Rubine aus Thailand zeigen etwas bräunliche oder orange Farbtöne; von dort kommen auch besonders schöne, „kornblumenblaue“ Saphire. Rubine

aus Ceylon (Srilanka) sind himbeerrot und oft fleckig, ihr Wert ist infolgedessen geringer.

Auch berühmte Rubine haben ihre Geschichte, ebenbürtig den berühmten Diamanten. „Khiraj-i-Alam“, der „Rubin des Timur“, wurde vom besagten Tatarenfürsten bei der Eroberung Delhis 1398 erbeutet. Über seine Nachfolger kam er wieder in den Schatz der indischen Moguln und teilte nun das Schicksal des „Koh-i-noor“, das wir schon kennengelernt haben. In Europa reicht die Geschichte der farbigen Edelsteine weiter zurück als die der Diamanten. Der „Rubin des Schwarzen Prinzen“ befand sich im Schatz der maurischen Könige von Granada. In den Kämpfen der Reconquista kam der Stein an DON PEDRO, den König von Castilien, der damit seinen Kampfgenossen, den Schwarzen Prinzen, auszeichnete. Durch Geschenk erhielt ihn schließlich der englische König HEINRICH V. Er wurde auf dem Helm des Königs angebracht und widerstand in der Schlacht bei Azincourt 1415, während des Hundertjährigen Krieges zwischen England und Frankreich, den wütenden Schwerthieben seines Widersachers ALARCON. Der Stein, ein daumengroßer Cabochon, wechselte in den englischen Rosenkriegen mehrfach seinen Besitzer, war dann in der Krone der TUDORS und der STUARTS und wurde in der englischen Revolution mit den anderen Kronjuwelen verkauft. Royalisten kauften ihn zurück, so daß er zur Krönung des restaurierten Königs KARL II. 1661 wieder in dessen Krone gesetzt werden konnte. Seine bewegte Geschichte designiert den „Rubin des Schwarzen Prinzen“ zum ehrwürdigsten Juwel der britischen Krone – allerdings ist es gar kein echter Rubin, sondern ein roter Spinell!

Spinell, chemisch ein Doppeloxyd des Magnesiums und des Aluminiums, $MgAl_2O_4$, liefert als Edelstein einige schöne Farbvarietäten. „Rubinspinell“ ist tiefrot, „Rubinbalais“ blaßrot, „Rubicell“ gelblichrot. Daneben werden bläulichrote, violette, blaue, farblose und grüne („Chlorospinell“) Spinelle als Edelsteine geschätzt.

Eine große Reihe von Edelsteinen sind Silikate (vgl. Anhang III). Die grünen Smaragde und hellblauen Aquamarine sind Varietäten desselben Minerals, des Berylls. Auch „Rosaberyll“ gibt es. Farbloser Beryll wurde im Altertum als Edelstein geschätzt. βήρυλλος bedeutet im Griechischen Edelstein. Beryll ist nicht ganz so hart wie die anderen Edelsteine und ließ sich deshalb besser bearbeiten. Als Linse geschliffen, wurden Berylle zur Verbesserung der Sehschärfe benutzt, aus welchem Verwendungszweck sich unser Wort Brille herleitet. – Große, fehlerfreie Smaragde sind heute die teuersten aller Edelsteine, sie kommen vor allem aus Kolumbien, Ceylon (Srilanka) und aus dem Ural. Untergeordnete Fundstätten gibt es in Südafrika, Brasilien, Ägypten, Norwegen und im Habachtal in Tirol.

Schöne Aquamarine finden sich häufiger als Smaragde, weshalb sie nicht so teuer sind. Wie das Meerwasser wechselnde Farben von bläulichgrün über

grünlichblau nach himmelblau zeigt, so ist auch die helle Farbe des Aquamarins. Große Aquamarine sind nicht selten, es gibt Stücke von 100 kg und darüber. Bemerkenswert ist ein Verfahren, Aquamarinen mit schmutzig grünlicher Färbung durch „Brennen“ einen klaren blauen Farbton zu verleihen. Ein „Brennen“ zur Verbesserung der Farbe wird auch bei anderen Edelsteinen, z. B. Zirkonen, angewendet, und es gab dafür früher spezielle Rezepte, wie Mitbacken in Broten und dergleichen.

Die Liste der Edelsteine ist damit auch nicht annähernd erschöpft. Weder über Granate, Turmaline oder Topase haben wir gesprochen noch über Skapolithe, Spodumen, Chrysoberyll, Opal, Türkis und die praktisch unerschöpfliche Zahl der Halbedelsteine. Übrigens wurden sogar schon Olivine aus Meteoriten zu Schmucksteinen verschliffen – als Edelsteine kosmischer Herkunft.

Synthetische Edelsteine

Der besondere Wert der Edelsteine beruht auf ihrer Seltenheit. Richtiger müßte man sagen, er beruhte auf ihrer Seltenheit. Das Begehren nach schönen und edlen Steinen ist groß, und so gesellen sich seit langem zu den „echten“ Edelsteinen Nachbildungen und Imitationen der vielfältigsten Art. Waren es zuerst Gläser und Varietäten häufiger Minerale, vor allem von Quarz, die als Materialien für Nachahmungen dienten, so setzten mit der Aufklärung der chemischen Natur der Edelsteine seit dem 19. Jahrhundert Versuche ein, die Edelsteine selbst zu synthetisieren. Wie man sich leicht denken kann, ist das schwierigere Problem nicht die Präparation der Edelsteinsubstanz schlechthin, sondern die Züchtung größerer, einwandfrei ausgebildeter Edelsteinkristalle.

Ein Markstein dieser Entwicklung war die Synthese des Rubins nach dem Flammenschmelzverfahren, das nach seinem Erfinder Verneuil-Verfahren genannt wird. VERNEUIL, ein Professor am „Conservatoire des Arts et Métiers“ in Paris und leidenschaftlicher Experimentator, hatte seine Erfindung bereits 1892 ausgearbeitet und erprobt. Im Jahre 1902 machte er der „Académie des Sciences“, der Pariser Akademie der Wissenschaften, offizielle Mitteilung über die Herstellung synthetischer Rubine mit Hilfe eines speziellen Knallgasgebläses. Wir haben sicher alle schon einen Schweißer mit einer Gebläseflamme arbeiten sehen: Ein brennbares Gas – meist ist es heute Acetylen, C_2H_2 – und Sauerstoff mischen sich in einem Brenner und verbrennen, wobei eine sehr heiße Flamme entsteht. In einem Knallgasgebläse, in welchem Wasserstoff und Sauerstoff verbrennen, lassen sich Temperaturen bis $2700^\circ C$ erreichen. Die Flamme ist also heiß genug, um Substanzen wie Korund, Al_2O_3



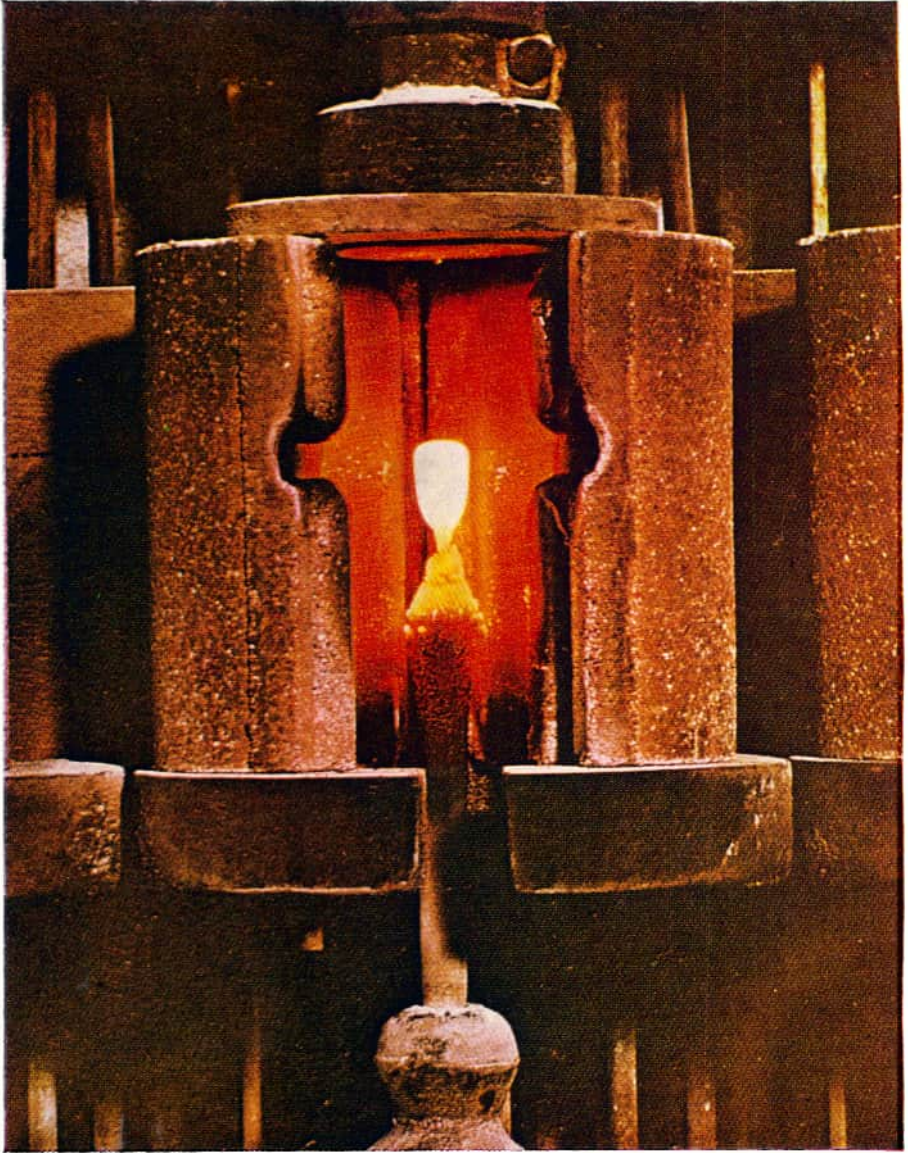
Tafel 6:

Ohrgehänge mit Almandin

Aus dem sogenannten Mainzer Goldschmuck der Kaiserin Gisela (11. Jahrhundert).

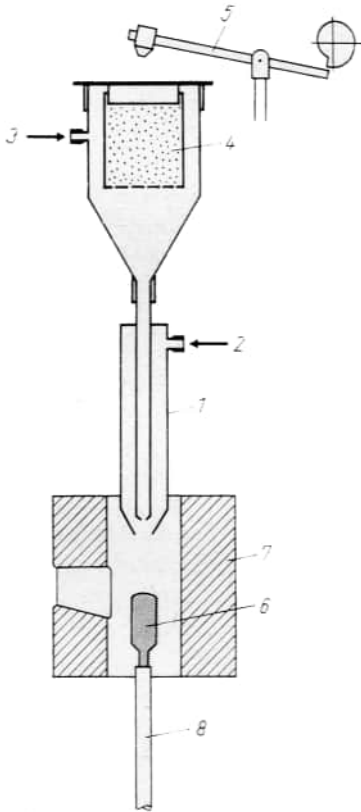
Standort: Kunstgewerbemuseum Berlin-Köpenick

Aufnahme: Staatliche Museen Berlin



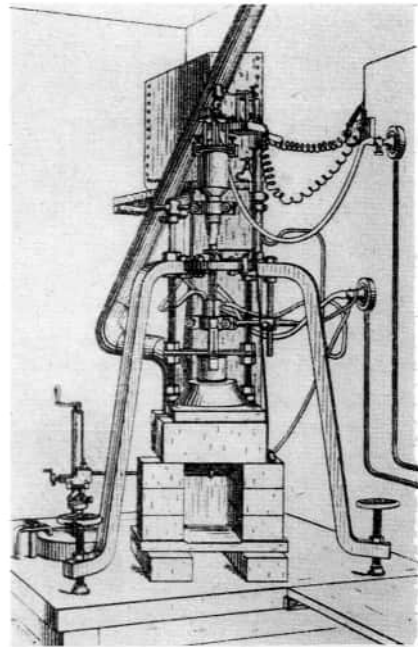
Tafel 7:
Verneuil-Ofen, geöffnet
Firma DJEVA, Schweiz

(Schmelzpunkt 2046°C), oder Spinell, MgAl_2O_4 (Schmelzpunkt 2135°C), zum Schmelzen zu bringen. VERNEUIL konstruierte eine Apparatur, in der ein Knallgasbrenner mit seiner Flamme senkrecht nach unten gerichtet ist (Abb. 5.5a). Aus einem Behälter mit einem Siebboden wird die aufzuschmelzende Substanz als ein feines Pulver in den Gasstrom des inneren Brennerrohres gebracht. Das Pulver wird in der Flamme, die auch den wachsenden Kristall umspült, aufgeschmolzen und trifft als feiner Regen auf den entstehenden Kristall, der in Form einer „Birne“ wächst. Die Kristallisation findet also aus der Schmelze statt. Zur Wärmedämmung wird der Raum, in dem der Kristall



5.5 a

Abb. 5.5a Schema einer Verneuil-Apparatur
 1 Brenner, 2 Gaszufuhr (H_2); 3 Gaszufuhr (O_2); 4 Vorratsbehälter für Pulver mit Siebboden; 5 Klopfmehanismus; 6 Kristall; 7 Ofenmuffel aus Schamotte; 8 Kristallhalter mit Dreh- und Absenkmehanismus (nicht gezeichnet)



5.5 b

Abb. 5.5b Originalapparatur von VERNEUIL

wächst, mit einer Muffel aus Schamotte umgeben. Die Originalapparatur von VERNEUIL (Abb. 5.5b), die auf einem Tisch Platz findet, läßt deutlich die konstruktiven Details erkennen: die Gaszuleitungen, den Brenner, den Pulverbehälter mit einem Hämmerchen, durch dessen Schläge das Pulver durch den Siebboden rieselt. Die Muffel ist relativ klein. VERNEUIL hatte mit seinen Züchtungsversuchen erst Erfolg, nachdem er hochreines Ausgangsmaterial verwendete, welches er durch sorgfältiges Umkristallisieren von Ammoniumalaun, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, erhielt. Dieser Alaun zersetzt sich bei höheren Temperaturen:



Die Färbung des Rubins entsteht durch Zugabe von nur 0,05 . . . 0,1% Cr_2O_3 . Es ist übrigens für alle Verfahren zur Kristallzüchtung kennzeichnend, daß sehr reine Ausgangsmaterialien verwendet werden müssen, um zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen.

Als erste Fabrik zur Herstellung synthetischer Edelsteine und damit als erste Fabrik zur Züchtung von Kristallen entstand 1914 die Firma DJEVA in der Schweiz. Eine solche Fabrik verbraucht sehr viel Wasserstoff zum Betrieb der Knallgasgebläse. In Deutschland wurde 1919 in Bitterfeld die Herstellung synthetischer Edelsteine aufgenommen, wo der Wasserstoff in den dortigen chemischen Werken bei den großtechnischen Elektrolyseverfahren als Nebenprodukt anfällt. Andere bekannte Werke befinden sich in Usti, in der ČSSR, in Kirovakan in Armenien (UdSSR), in den USA, in Japan, Frankreich, England, in der BRD und in der VR Polen.

So viele große Fabriken allein zur Produktion künstlicher Juwelen? Weit gefehlt! Die Herstellung von Schmucksteinen ist in allen diesen Werken nur eine Nebenproduktion; die Fabriken wurden aus handfesten technisch-industriellen Interessen errichtet. Die harten Edelsteine sind ein unentbehrlicher Werkstoff, hauptsächlich zur Herstellung von Lagersteinen für Uhren und andere Präzisionsgeräte. Es ist kein Zufall, daß die erste Fabrik für synthetische Edelsteine in der Schweiz, dem Land der Uhrenindustrie, gegründet wurde. Bis dahin war die Uhrenindustrie auf Rubine aus natürlichen Vorkommen angewiesen. Nunmehr war die Technik in der Lage, auch Edelsteine synthetisch herzustellen. Selbstverständlich ist die Härte, auf der die technische Nutzenanwendung beruht, eine Eigenschaft des Kristalls als solchem und hängt nicht von der Farbe ab: Der farblose Korund wie der rote Rubin haben dieselbe Härte, es gibt überhaupt keine Notwendigkeit, die synthetischen Lagersteine durch Zusatz von Chrom rot zu färben! Nun, die Uhrenindustrie war an die Verwendung von Rubinen gewöhnt und verlangte weiterhin rote Steine, und so wurden eben rote Steine gezüchtet. Eine Kuriosität, ist die Technik hier konservativ? Oder ist es der Käufer, der in seiner Uhr mit „echten“ Steinen Rubine vorfinden will?

Wie verhält es sich denn überhaupt mit den eigentlichen echten, in der Natur gefundenen, und den synthetischen Edelsteinen? Gibt es Unterschiede – oder unterscheiden sie sich nur durch ihren Preis? Die Kosten für die Produktion synthetischer Edelsteine sind übrigens relativ gering und bewegen sich bei 50,- M je kg roher, unbearbeiteter Steine (das sind immerhin 5000 Karat oder 250 cm³ Rubin!); der beträchtlich höhere Preis, den man für einen synthetischen Schmuckstein bezahlen muß, erklärt sich durch die Bearbeitung, das Schneiden, Schleifen und Polieren des harten Materials, wofür Diamantpulver verwendet wird – und nicht zuletzt durch den Gewinn der Juweliere. – Bleiben wir beim Beispiel des Rubins. Natürliche und synthetische Rubine sind in ihrer Substanz und damit in allen ihren Eigenschaften identisch: ein Musterbeispiel für die bekannte Tatsache, daß der Wert eines Gegenstandes etwas anderes ist als sein Gebrauchswert – denn der ist ja für natürliche und synthetische Rubine gleich. Ist ein Sachverständiger überhaupt in der Lage, natürliche von synthetischen Rubinen zu unterscheiden? Die sonst zur Identifizierung herangezogenen Eigenschaften, wie Dichte, Lichtbrechung, Röntgendiagramme sind – wie gesagt – identisch. Es gibt aber doch einige sekundäre Unterscheidungsmerkmale: Synthetische Rubine können auf Grund ihres Herstellungsverfahrens winzige Gasbläschen enthalten, die unter dem Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung erkennbar sind. Solche Bläschen können in natürlichen Rubinen, die sich im Erdinnern bei der Einwirkung eines Magmas auf tonerdehaltige Kalksteine (Kontaktmarmor) gebildet haben, nicht auftreten. Dafür gibt es aber in natürlichen Rubinen häufig Einlagerungen fremder Minerale, wie winzige Nadelchen aus Rutil, TiO₂. Das Wachstum natürlicher Rubine erfolgte zudem meist ungleichmäßig, so daß man einen streifenförmigen Aufbau beobachten kann. Die natürlichen Rubine erkennt man also an gewissen Unvollkommenheiten, die sich allerdings nur schwierig nachahmen lassen, was für die Unterscheidung wesentlich ist. Im Hinblick auf die kristallographische Perfektion sind einwandfreie synthetische Steine jedoch von höherer Qualität als die natürlichen!

Die Bezeichnungen der synthetischen Schmucksteine werden in Anlehnung an Namen gleich gefärbter natürlicher Edelsteine gewählt – ohne daß die Substanz in allen Fällen übereinzustimmen braucht. Hauptsächlich werden nach dem Verneuil-Verfahren (Abb. 5.6) Korund, Al₂O₃, und Spinell, MgAl₂O₄, mit verschiedenen färbenden Beimengungen synthetisiert. So ist z. B. synthetischer „Aquamarin“ ein Spinell, gefärbt durch geringe Zusätze von Kobaltoxid und Eisenoxid; synthetischer „Alexandrit“ besteht aus Korund oder Spinell, gefärbt mit Vanadinoxid.

Selbstverständlich hat es die Experimentatoren gereizt, auch die anderen Edelsteinsubstanzen zu synthetisieren, so vor allem den neben dem Diamanten wertvollsten Edelstein, den Smaragd. Smaragd, eine Varietät des Berylls, Al₂BeSi₆O₁₈, zersetzt sich beim Schmelzen, kann also nicht nach dem Verneuil-

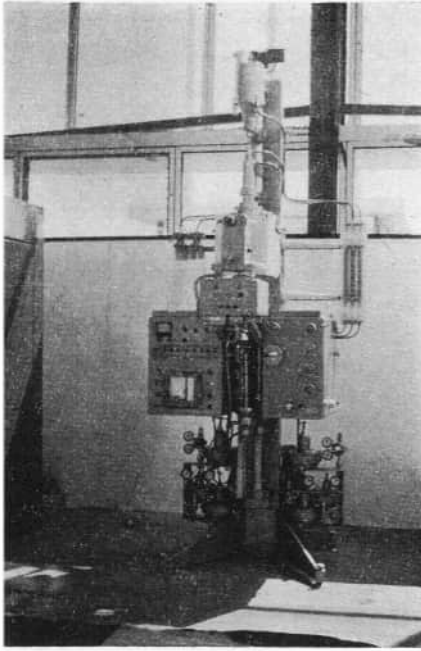


Abb. 5.6 Moderne Verneuil-Apparatur (Institut für Kristallographie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau)

Verfahren gewonnen werden. Die Synthese gelang schließlich auf folgendem Wege: Die Bestandteile des Smaragdes, Berylliumoxid, BeO , Aluminiumoxid, Al_2O_3 , und Siliciumdioxid, SiO_2 , werden in einer Schmelze von Lithiummolybdat aufgelöst; beim langsamen Abkühlen dieser Lösung kristallisiert der Smaragd aus. Es ist also eine Kristallisation aus einer Lösung, ähnlich der, wie wir sie am Ende des vorigen Kapitels durchgeführt haben. Nur dient als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern die Schmelze einer anderen Substanz, und der ganze Vorgang läuft bei höheren Temperaturen ($800 \dots 900^\circ\text{C}$) in Tiegeln aus Platin ab. Diese Züchtungsmethode aus sogenannten schmelzflüssigen Lösungen wird häufig zur Herstellung von Kristallen solcher Substanzen herangezogen, die sich nicht aus der Schmelze züchten lassen und in gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht löslich sind. Wegen der geringeren Härte des Smaragdes ist man in der Technik nicht an seiner Züchtung interessiert, und da außerdem teure Platingeräte benötigt werden, spielt die Herstellung synthetischer Smaragde als Schmucksteine keine Rolle.

Ein synthetischer Edelstein, den es in der Natur nicht gibt, ist das Strontiumtitanat, SrTiO_3 . Es wird gleichfalls nach der Verneuil-Methode synthetisiert und trägt als Schmuckstein den Namen „Fabulit“. Der Fabulit ist farblos und seine Dispersion ist größer als die des Diamanten, so daß er diesen an Brillanz noch übertrifft. Allerdings bleibt seine Härte weit hinter der des Diamanten zurück.

Künstliche Diamanten

Seit im Jahre 1788 durch LAVOISIER nachgewiesen worden war, daß Diamant nichts anderes ist als elementarer Kohlenstoff, also derselbe Stoff, wie Kohle oder Graphit, fehlte es nicht an Versuchen, Diamanten künstlich herzustellen. Auf der Jagd nach Reichtum und Ehre treffen wir nicht nur ernsthaft bemühte Wissenschaftler und Experimentatoren, sondern auch Scharlatane und Betrüger. Wohl war der jahrhundertealte Traum der Alchimisten, Gold zu machen, längst ausgeträumt; es hatte sich als unmöglich erwiesen, Elemente mit chemischen Methoden ineinander umzuwandeln. Aber verschiedene Zustandsformen ein- und desselben Stoffes lassen sich ineinander umwandeln. Wie also war es zu bewerkstelligen, ordinäre Kohle oder Graphit in funkelnde Diamanten umzuwandeln?

Als erster ernst zu nehmender Wissenschaftler behauptete der französische Chemiker CAIGNARD DE LA TOUR, der durch Untersuchungen über Gase und Flüssigkeiten unter hohem Druck hervorgetreten war, im Jahre 1828 künstliche Diamanten hergestellt zu haben, was jedoch nicht erwiesen ist. Von den verschiedenen nachfolgenden Bemühungen verdienen vor allem die Versuche von HANNAY und die von MOISSAN Erwähnung, denn es ist nach unseren heutigen Kenntnissen nicht ausgeschlossen, daß sie tatsächlich bei ihren Experimenten Diamanten erhalten haben könnten. Einen Hinweis geben die natürlichen Vorkommen der Diamanten in bestimmten vulkanischen Gesteinen: Die Bedingungen, unter denen sich Diamanten bilden, sind bei hohen Temperaturen und Drücken zu suchen. HANNAY, ein junger schottischer Gelehrter, beschäftigte sich in Glasgow mit physikalisch-chemischen Problemen und hatte ursprünglich gar nicht die Absicht, Diamanten zu machen. Er versuchte, die Alkali-Metalle in organischen Flüssigkeiten unter überkritischen Bedingungen, d. h. bei hohen Temperaturen und Drücken, in Lösung zu bringen. Zu diesem Zweck schloß er u. a. eine Mischung von Lithium, Paraffin und Knochenöl in dickwandige, gegossene Eisenrohre ein, die er sorgfältig verschweißte und in einem Ofen auf Rotglut erhitzte. Die Versuche endeten meist damit, daß die Rohre unter dem hohen Druck der überhitzten organischen Substanzen explodierten. Bei der besagten Mischung fand HANNAY in den schwarzen kohligen Rückständen einige Splitter schwach gelblicher Diamanten, mit denen er 1880 an die Öffentlichkeit trat. Die seinerzeitige Untersuchung der Hannayschen Diamanten, die seitdem im Naturhistorischen Museum in London aufbewahrt werden, sowie eine neuerliche Untersuchung in den vierziger Jahren mit modernen Methoden bestätigten, daß es sich tatsächlich um Diamanten handelte. Doch bezweifelte man, daß auf diesem Wege überhaupt Diamanten gewonnen werden können, zumal Wiederholungen der Versuche von anderer Seite keinen Erfolg brachten.

1893 behauptete MOISSAN, ein französischer Chemiker, künstliche Diamanten gemacht zu haben. Er hatte geschmolzenes Eisen mit Holzkohle angereichert und dann einen Regulus dieses Eisens durch Eintauchen in geschmolzenes Blei zur raschen Erstarrung gebracht. Das Blei gewährleistet eine rasche Wärmeableitung; tauchte man das Eisen in Wasser, würde sich um die Probe eine Dampfschicht bilden, die Wärme nur schlecht ableitet. Beim Moissan'schen Versuch schreitet die Erstarrung allseitig von außen nach innen fort, und da sich das Eisen beim Erstarren zusammenzieht und auch etwas Gas abscheidet, kommt es im Kern des Regulus zu einer beträchtlichen Erhöhung des Druckes. Nach dem Auflösen des Eisens in einer Lösung von Kaliumchlorid in rauchender Salpetersäure, welche auch den Graphit mit auflöst, wollte MOISSAN winzige Diamanten gefunden haben. Er hat sie nie herausgegeben, um sie von anderen untersuchen zu lassen, auch hinterließ er keine Proben nach seinem Tode. Wiederholungen von anderer Seite hatten gleichfalls keinen Erfolg.

Nach unseren heutigen Erkenntnissen ist es, wie gesagt, nicht auszuschließen, daß sowohl HANNAY als auch MOISSAN Diamanten erhalten haben. Bei beiden Versuchen besteht die Möglichkeit, daß gasförmige Kohlenstoffverbindungen, wie z. B. Azetylen, C_2H_2 , oder Cyan, C_2N_2 , auftreten, die sich dann unter dem herrschenden Druck zersetzen. Die Diamanten könnten sich aus dem bei der Zersetzung frei werdenden, atomaren Kohlenstoff gebildet haben, wobei die Forscher außerdem noch den Zufall auf ihrer Seite gehabt hatten – wie die vergleichlichen Wiederholungsversuche gezeigt haben. Noch eine Reihe weiterer Experimentatoren bemühten sich: FRIEDLÄNDER rührte eine Schmelze aus Olivin, einem Silikat, mit Graphitstangen, um Kohlenstoff in Lösung zu bringen; CROOKES und NOBLE arbeiteten mit Sprengstoffen, die, zusammen mit Kohlenstoff eingekapselt, zur Explosion gebracht wurden, um letzteren hohen Drücken und Temperaturen auszusetzen. PRANDTL versuchte es mit aluminothermischen Reaktionen (Umsetzung von Aluminium mit Schwermetalloxiden); sehr umfangreiche Experimente machte PARSONS, der auch die Versuche von HANNAY und MOISSAN wiederholte. Diamanten erhielt keiner, so daß es seit den zwanziger Jahren um die Synthese künstlicher Diamanten sehr still wurde.

Ein neuer, systematischer und schließlich erfolgreicher Anlauf begann erst wieder Anfang der fünfziger Jahre, nachdem eine entscheidende Entwicklung der Experimentiertechnik mit hohem Druck vorausgegangen war, die untrennbar mit den Arbeiten von BRIDGMAN an der Harvard-Universität verbunden ist. Diese Arbeiten verfolgten das Ziel, die Zustände und Umwandlungen der verschiedenen Stoffe unter hohen Drücken systematisch zu untersuchen. So kennt man heute sechs verschiedene Modifikationen von Eis, die sich je nach dem angewendeten Druck ineinander umwandeln. Das Problem besteht bei diesen Experimenten nicht in der Erzeugung des nötigen Preß-

druckes, dieser läßt sich durch Konzentration einer gewissen Kraft auf eine genügend kleine Fläche stets erreichen. So kann man z. B. mit einer Nadelspitze und der Kraft einer Hand ohne weiteres einen Druck von mehreren Millionen Atmosphären ausüben! Die Schwierigkeit besteht darin, diesen Preßdruck als hydrostatischen Druck in einem gewissen Versuchsvolumen zu erhalten, ohne daß die Druckstempel bzw. Wände der Druckkammer bersten oder nachgeben. Noch schwieriger wird es, wenn zu den hohen Drücken auch noch hohe Temperaturen treten sollen. Ein wesentlicher Fortschritt gelang hier erst durch den Einsatz neuer Werkstoffe, wie zähen Spezialstählen, Carboloy, einem superharten Werkstoff aus in Chrom gebundenem Wolframcarbid, und Pyrophyllit, einem Silikat, welches als Hochdruckdichtungsmittel einsetzt wird.

Als erste gab 1955 die General Electric Company von Amerika bekannt, in ihren Laboratorien künstliche Diamanten mittels Hochdrucksynthese erzeugt zu haben. Es verblüffte, daß unmittelbar darauf die schwedische Gesellschaft ASEA und die De-Beer-Laboratorien in Südafrika erklärten, die Züchtung künstlicher Diamanten erfolgreich zu betreiben, erstere angeblich

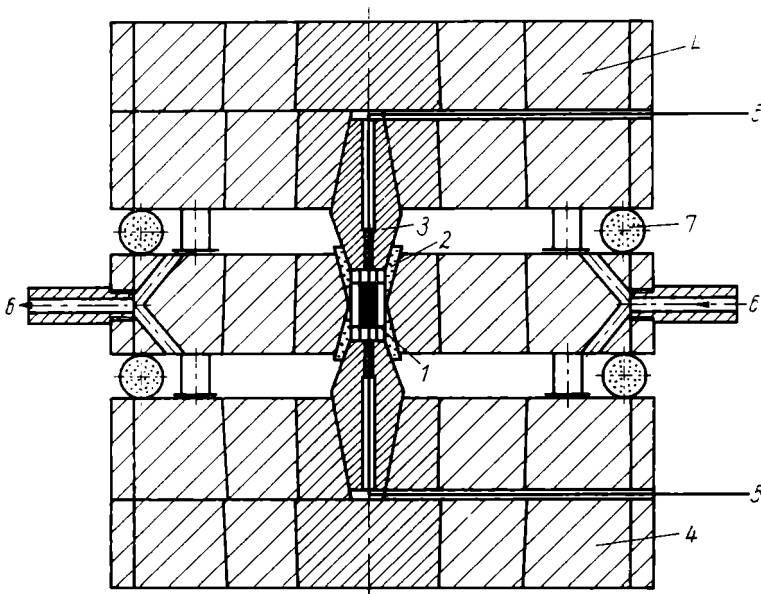


Abb. 5.7 Schema einer Apparatur für die Diamantsynthese („belt“-Presse) 1 Probe; 2 Dichtungsmasse aus Pyrophyllit; 3 innerer konischer Druckstempel aus Carboloy; 4 äußere Druckstempel aus Stahllegierungen unterschiedlicher Härte und Zähigkeit; 5 Thermolemente; 6 Kühlwasser; 7 Gummidichtungen für das Kühlwasser

bereits seit 1953. Noch mehr verblüffte jedoch, daß sich die Hochdruckapparaturen, die in diesen Laboratorien für die Herstellung von Diamanten entwickelt wurden, z. T. bis in die Einzelheiten gleichen! Abb. 5.7 gibt das Grundsche ma der berühmten „belt“-Presse wieder (engl. belt: Gürtel), die aus drei Segmenten besteht. In die obere und untere Platte sind die austauschbaren Druckstempel eingelassen, die sich aufeinander zu bewegen; sie senken sich dabei in die von beiden Seiten konisch ausgebohrte Matrize der Mittelplatte ein und pressen den Reaktionsraum zusammen. Die bei hohen Drücken plastisch nachgebende Schicht aus Pyrophyllit verleiht den spröden und empfindlichen Druckstempeln eine gleichmäßige Führung und dichtet und isoliert den Probenraum. Die Probe besteht aus einer Mischung von Graphit mit einem Metall, wie Ni, Cr, Fe, Mn oder entsprechenden Legierungen, eingeschlossen in einer Metallhülse oder als Preßling, und wird durch direkten Stromdurchgang erhitzt. Die Bildung der Diamanten erfolgt nach dem Schmelzen des Metalls bei Temperaturen von 1400 . . . 2000 °C unter Drücken von 50 . . . 70 kbar (1 kbar = $10^8 \text{ N m}^{-2} \approx 1000$ Atmosphären; Abb. 5.8).

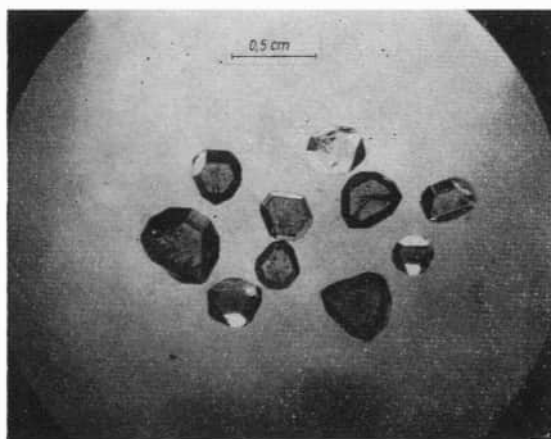


Abb. 5.8 Künstliche Diamanten

Wer nun aber meint, auf Grund der Nachrichten über die mehrerenorts gelungene Herstellung künstlicher Diamanten wäre auf den internationalen Diamantenmärkten in Amsterdam, London, Frankfurt, Johannesburg oder New York eine Panik ausgebrochen, der irrt sich: die Märkte reagierten nicht. Das lag nicht etwa daran, daß man zunächst nur kleine und durch Einlagerung von Metallearbidn unansehnliche Diamanten erhielt. Von vornherein war nur an eine technische Nutzung der künstlichen Diamanten gedacht. 90% der gewonnenen natürlichen Diamanten werden als unentbehrlicher Hartstoff technischen Zwecken zugeführt. Bohrer, Sägeblätter und andere Schneidewerkzeuge für harte Materialien aller Art werden mit kleinen Diamantsplit-

tern besetzt. Die modernen Bearbeitungstechnologien für Hartmetalle, Halbleiter, Glas, Keramiken, Beton, Gesteine und auch Kunststoffe wären ohne Diamanten undenkbar. Die Bohrerkrone für geologische Tiefbohrungen bei der Suche nach Erdöl usw. sind mit Diamanten besetzt. Die Hauptmenge der Diamanten wird in Form von Schleifpulver für die verschiedensten Zwecke verbraucht. Der Bedarf an Industriediamanten wächst jährlich um 10⁰%, eine Rate, die dem Zuwachs des Energiebedarfs in der Welt vergleichbar ist, und von den natürlichen Vorkommen nicht mehr aufgebracht werden kann. Inzwischen gibt es in allen fortgeschrittenen Industriestaaten Fabriken für die Produktion künstlicher Diamanten, die zusammen schätzungsweise eine Menge in der Größenordnung von 10 Tonnen je Jahr erzeugen. Etwa genau so groß dürfte das Aufkommen an Naturdiamanten für technische Zwecke sein. Als Schmucksteine kommen bis heute ausschließlich Naturdiamanten in Frage, das jährliche Aufkommen hierfür bewegt sich immerhin in der Größenordnung von einer Tonne. Eine Produktion künstlicher Diamanten in Edelsteinqualität wäre zu aufwendig, als daß sie sich zur Zeit lohnen würde.

Die Arbeiten zur Synthese künstlicher Diamanten brachten auch eine weitgehende Klärung des Zustandsdiagramms des Kohlenstoffs (Abb. 5.9). Ein Zustandsdiagramm gibt uns an, welche Modifikation bzw. welcher Aggregat-

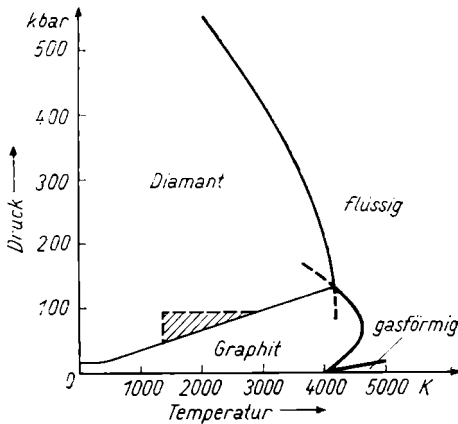


Abb. 5.9 Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (Im schraffierten Gebiet wird die Synthese künstlicher Diamanten unter katalytischer Mitwirkung von Metallen durchgeführt.)

zustand eines Stoffes je nach Druck und Temperatur am stabilsten ist, d. h. im Wechselspiel zwischen den Anziehungskräften der Atome und der zerstreuen Tendenz der Temperaturbewegung den günstigsten Zustand darstellt, in welchen jeder Stoff überzugehen bestrebt ist. Wie bei allen Stoffen (vgl. Abb. 4.1), treten auch beim Kohlenstoff bei tieferen Temperaturen der feste Zustand, bei höheren Temperaturen der flüssige und der gasförmige Zustand auf. Im Bereich des festen Zustandes ist bei hohen Drücken der Diamant stabil, d. h., am günstigsten ist eine Anordnung der Atome entsprechend der

Diamantstruktur (Abb. 2.6) mit kovalenten Bindungen eines Atoms zu jeweils vier Nachbaratomen. Aus diesem Aufbau mit gleichmäßigen Bindungen großer Stärke nach allen Seiten folgt u. a. die große Härte des Diamanten. Bei geringeren Drücken ist der Graphit stabil, der nicht nur eine andere Struktur aufweist, sondern auch anders geartete Bindungskräfte. Die Graphitstruktur (Abb. 5.10) besteht aus Schichten, in denen sich die Kohlenstoffatome zu

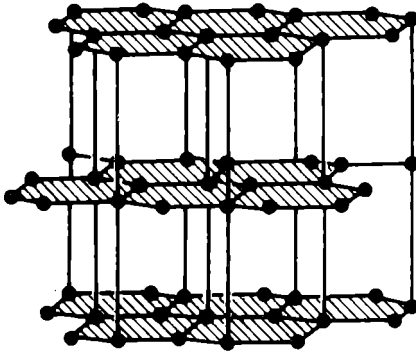


Abb. 5.10 Struktur des Graphits

Sechseringen ordnen und jedes jeweils drei nächste Nachbarn hat. Die Wechselwirkungen der Valenzelektronen spielen sich im wesentlichen innerhalb der Schichten ab, zwischen den Schichten bleiben die Wechselwirkungen und damit die Bindungskräfte gering. Daher lassen sich die Schichten leicht gegeneinander verschieben: Graphit gehört zu den weichsten Kristallen, die es gibt.

Nach dem Zustandsdiagramm erreichen wir bei Zimmertemperatur den Stabilitätsbereich des Diamanten bereits bei einem Druck von 10 . . . 20 kbar. Trotzdem macht unter diesen Bedingungen Graphit nicht die geringsten Anstalten, sich in Diamant umzuwandeln, obwohl er ja nun die ungünstigere Zustandsform darstellt. Das liegt daran, daß die Struktur und der Bindungscharakter von Graphit und Diamant so verschieden sind. Um die Diamantstruktur aufzubauen, müssen die Atome erst aus dem Verband der Graphitstruktur unter Veränderung ihres Elektronenzustandes herausgelöst werden; hierfür fehlt es bei Zimmertemperatur an Energie, der Graphit bleibt, wie man sagt, metastabil erhalten. Entsprechendes gilt übrigens – zum Glück – für Diamanten unter Normaldruck: Auch sie wandeln sich nicht in Graphit um. Wenn man, um die Umwandlung zu erreichen, die Temperatur erhöht, dann muß, entsprechend dem Anstieg der Grenzlinie zwischen Diamant und Graphit im Zustandsdiagramm, auch der Druck erhöht werden. Der Bereich der technischen Diamantsynthese wurde im Zustandsdiagramm schraffiert (die Bezeichnung „Synthese“ hat sich eingebürgert, obwohl es sich nur um eine Umwandlung handelt); auch in diesem Bereich wandelt sich Graphit noch nicht spontan in Diamant um, sondern es ist die Mitwirkung von Metallen nötig. Wir haben uns den

Vorgang im groben etwa so vorzustellen, daß sich der Kohlenstoff des Graphits im geschmolzenen Metall auflöst und die Diamanten dann aus dieser „Lösung“ wachsen. Eine spontane Umwandlung von Graphit in Diamant wurde erst bei Temperaturen von 3200 °C und Drücken von 130 kbar beobachtet. Um bei Zimmertemperatur eine spontane Umwandlung von Graphit in Diamant zu erreichen, müßten Drücke aufgewendet werden, die schätzungsweise bei 450 kbar liegen.

Kristalle in der Technik

Die Verwendung synthetischer Edelsteine und Diamanten als Hartstoffe für Schneid-, Schleif- und Bohrwerkzeuge, für Lagersteine, Ziehsteine, Tonabnehmer und dergleichen mehr ist nicht die einzige Anwendung von Kristallen in der Technik geblieben. Nächst der Züchtung künstlicher Edelsteine hat die Züchtung von Kristallen für optische Anwendungen die längste Entwicklung hinter sich. Durch die Züchtung von Alkalihalogeniden, wie Natriumchlorid, NaCl, Lithiumfluorid, LiF, Kaliumbromid, KBr, und Kaliumjodid, KJ, in optischer Qualität konnten die Grenzen, die das Glas hinsichtlich der spektralen Durchlässigkeit setzt, weit hinausgeschoben werden (Abb. 5.11). Die Spektroskopie im Infrarot und Ultraviolett wäre ohne diese Kri-

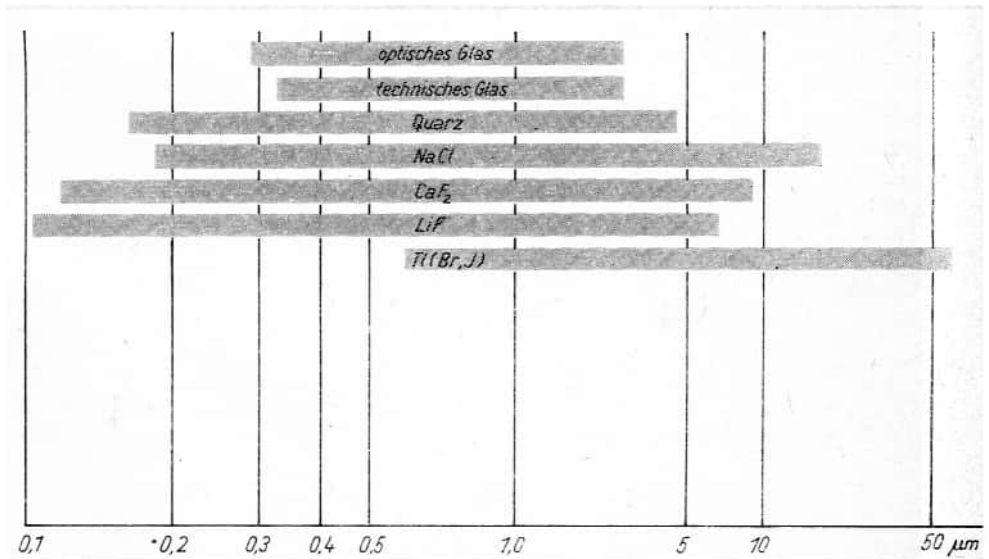


Abb. 5.11 Spektrale Durchlässigkeitsbereiche einiger optischer Materialien

stalle, zu denen noch Quarz, SiO_2 , Silberchlorid, AgCl , Thalliumjodidbromid, $\text{Tl}(\text{J},\text{Br})$, und Calciumfluorid, CaF_2 , getreten sind, undenkbar.

Die Züchtung der Alkalihalogenide sowie von AgCl , CaF_2 und $\text{Tl}(\text{J},\text{Br})$ wird aus der Schmelze vorgenommen. Beim Verfahren nach NACKEN-KYROPOULOS (Abb. 5.12) befindet sich die Schmelze in einem Tiegel. In die Schmelze taucht von oben ein recht massiver Keimkristall, der sich in einer gekühlten Halterung befindet. Durch diese Kühlung wird bewirkt, daß die Substanz an dem über die Halterung gekühlten Keimkristall ankrystallisiert, wobei mit dem Fortgang der Kristallisation die Kühlung verstärkt oder die Temperatur der Schmelze abgesenkt wird. Man gewinnt so Kristalle von mehreren kg Masse (Abb. 5.13).

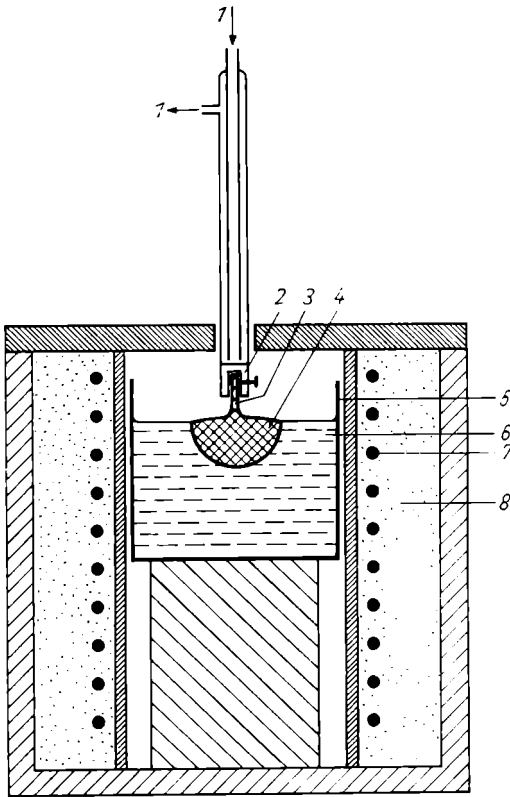


Abb. 5.12 Schema einer Züchtungsapparatur nach NACKEN-KYROPOULOS
 1 Luft- oder Wasserkühlung; 2 Keimhalter; 3 Keimkristall; 4 Kristall; 5 Tiegel; 6 Schmelze; 7 Heizung; 8 Isolationsmaterial



Abb. 5.13 Kristall von Lithiumfluorid (14 kg; gezüchtet im Institut Monokristaly, Turnov, ČSSR)

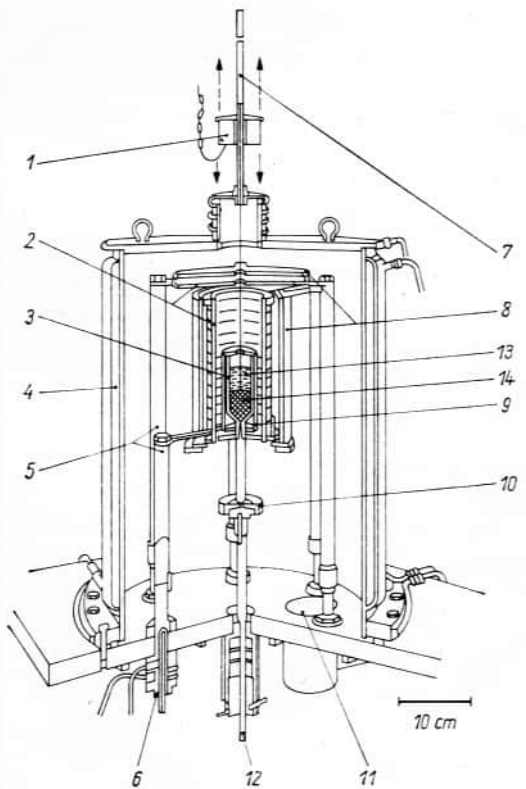


Abb. 5.14 Vakuumapparatur zur Züchtung von Kristallen aus Fluorid, CaF_2 (Flußspat), nach BRIDGMAN-STOCKBARGER

1 Magnet zum Auf- und Abbewegen eines Wolframdrahtes, der als Sonde für das fortschreitende Erstarren des Tiegelinhalts dient; 2 Heizelemente aus Graphit; 3 Platintiegel; 4 wassergekühlter Mantel; 5 Graphitstützen; 6 wassergekühlte elektrische Zuleitung; 7 mit Teilstrichen versehenes Glasrohr; 8 Strahlungsschutz aus Molybdänbleichen; 9 Tiegelhalterung; 10 isolierte Kuppung zwischen der Tiegelhalterung und der Stange zum Auf- und Abwärtsbewegen; 11 Anschluß der Vakuumpumpe und Einlaß für das Spülgas; 12 Gestänge zum Bewegen des Tiegels

Beim Verfahren nach BRIDGMAN-STOCKBARGER befindet sich die Schmelze gleichfalls in einem Tiegel (Abb. 5.14), welcher langsam nach unten abgesenkt wird, so daß er in kältere Bereiche des Ofens gelangt. Wenn dabei die Erstarrungstemperatur unterschritten wird, beginnt in der Tiegelspitze die Kristallisation und schreitet mit der Absenkgeschwindigkeit des Tiegels nach oben fort.

So erfolgreich der technische Einsatz von Kristallen in der Optik ist – die Jahresproduktion bewegt sich in der Welt in der Größenordnung von hundert Tonnen –, muß doch erwähnt werden, daß die intensiv betriebenen Versuche zur Züchtung von Kristallen für polarisationsoptische Bauelemente noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt haben. Noch heute müssen die Kristalle für diesbezügliche Anwendungen, wie Kalkspat, Gips und Glimmer, aus den begrenzten natürlichen Vorkommen gewonnen werden. Synthetischer Glimmer wird zwar hergestellt, jedoch nur als elektrisches Isoliermaterial.

In der Elektroakustik und Hochfrequenztechnik haben eine Reihe von Kristallen, wie Quarz, Ammoniumdihydrogenphosphat (ADP), Kaliumdihydrogenphosphat (KDP), Äthylendiamintartrat (EDT) und Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), seit langem einen festen Platz. Neuerdings sind weitere Substanzen mit hervorragenden piezoelektrischen Eigenschaften, wie Bleimolybdat, $PbMoO_4$, und Lithiumniobat, $LiNbO_3$, hinzugetreten.

Die wasserlöslichen Phosphate und Tartrate werden aus der Lösung gezüchtet. Hierzu sind die Methoden, wie wir sie am Ende des 4. Kapitels schon kennengelernt haben, zu höchster technischer Perfektion gebracht worden. Am häufigsten wird eine langsame und genau geregelte Abkühlung einer Lösung zur Kristallisation benutzt; die Regelung der Temperatur erfolgt auf ± 0.01 Grad genau! Abb. 5.15 zeigt einen aus der Lösung gezüchteten ADP-Kristall: in der Mitte ist ein gestörter Bereich zu erkennen, der vom Keimkristall herrührt, die seitlichen Bereiche sind klar und von einwandfreier optischer Qualität. Die Wasserlöslichkeit und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Kristalle bringt für die Anwendung gewisse Nachteile. Quarz, der nicht

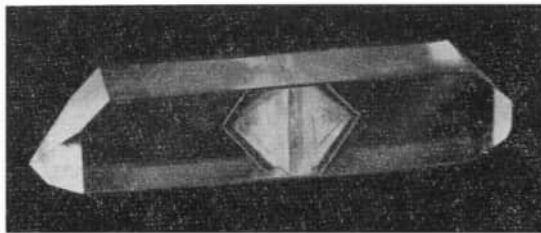


Abb. 5.15 Kristall von Ammoniumdihydrogenphosphat, $NH_4H_2PO_4$ (ADP) (Länge: 20 cm; gezüchtet im VEB Carl Zeiss, Jena)

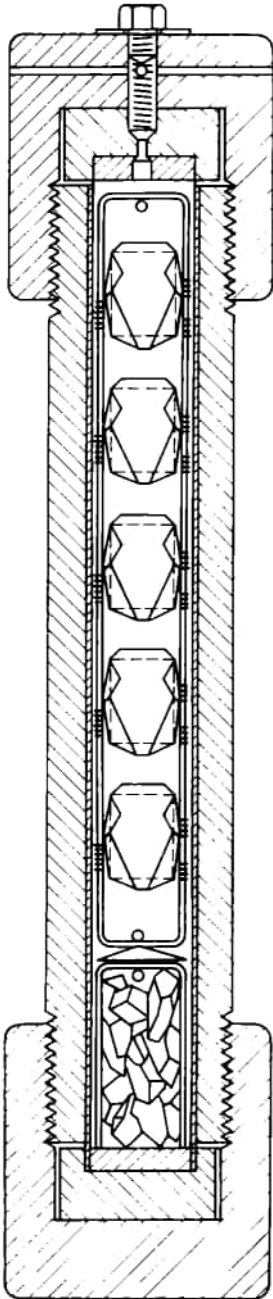


Abb. 5.16 Schema eines Autoklaven für die Züchtung von Quarzkristallen (Länge rd. 2 m; im unteren Teil befindet sich das polykristalline Ausgangsmaterial)

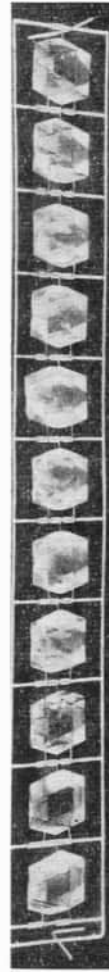
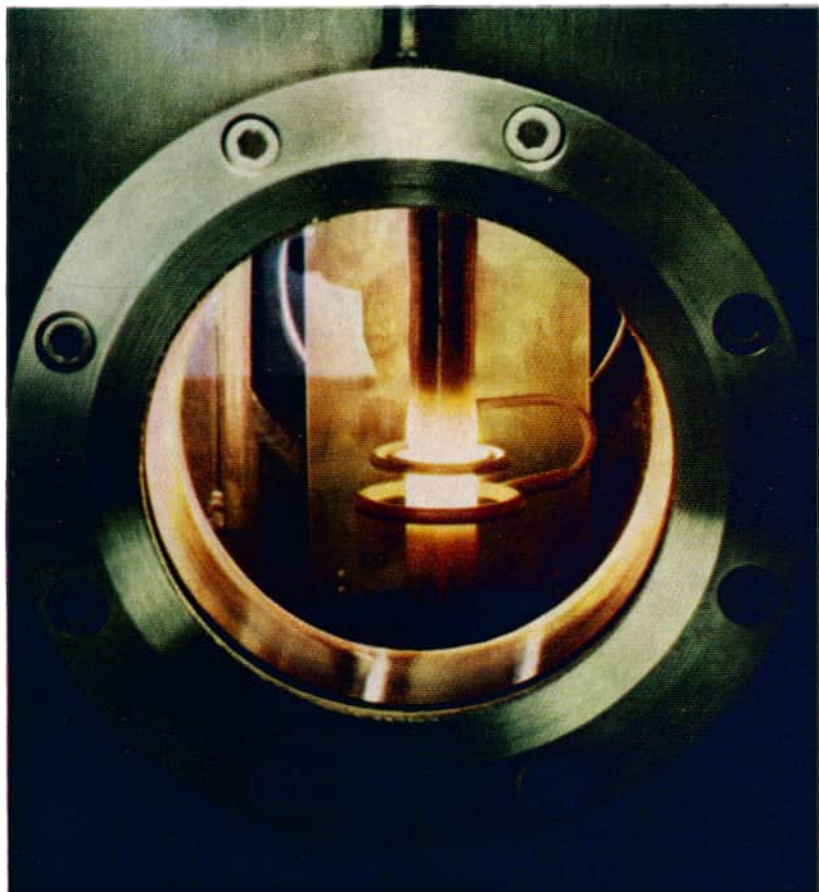


Abb. 5.17 Quarzkristalle aus einem Autoklaven

wasserlöslich ist, kann unter normalen Bedingungen natürlich nicht aus wäßrigen Lösungen gezüchtet werden; auch beim Erstarren der Schmelze entstehen keine Kristalle, sondern Quarzglas. Zunächst wurden Quarzkristalle aus natürlichen Vorkommen verwendet. Diese Kristalle entstanden unter sogenannten hydrothermalen Bedingungen aus überhitzten wäßrigen Lösungen, die wegen des hohen Druckes im Erdinnern nicht verdampfen konnten. Unter solchen Bedingungen besitzt Quarz eine merkliche Löslichkeit. Seit den vierziger Jahren wird diese Hydrothermalsynthese im technischen Maßstab nachgeahmt: Polykristalliner Quarz wird als Ausgangsmaterial zusammen mit dem Lösungsmittel – eine alkalische wäßrige Lösung – in einem dickwandigen Autoklaven aus hochzähem Stahl eingeschlossen (Abb. 5.16). Durch eine Überhitzung der Lösung auf 300 . . . 500 °C entsteht im Autoklaven ein Druck von 200 . . . 2000 bar, je nach dem Füllungsgrad. Die Kristallisation findet an relativ großen, plattenförmigen Keimkristallen statt, die in den Autoklaven eingehängt werden und über einen Zeitraum von mehreren Wochen weiterwachsen (Abb. 5.17).

Die Grundlage für die elektroakustischen Anwendungen von Kristallen ist der piezoelektrische Effekt: Übt man auf bestimmte Kristalle einen Druck oder Zug aus, so erscheinen an ihrer Oberfläche elektrische Ladungen. Auch der umgekehrte Effekt tritt auf: Legt man ein elektrisches Feld an, dann ziehen sich die Kristalle etwas zusammen oder dehnen sich aus – je nach der Feldrichtung. Piezoelektrische Kristalle werden als Ultraschallgeber, als Druckdetektoren, zur Stabilisierung von Schwingungsfrequenzen in Sendeanlagen, Uhren (Quarzuhren) und anderen Geräten eingesetzt. Der Piezoeffekt kann nur an solchen Kristallen auftreten, die kein Symmetriezentrum aufweisen. Die meisten Substanzen kristallisieren allerdings in Kristallklassen, zu deren Symmetrieelementen ein Symmetriezentrum gehört (vgl. Anhang II). Das ist die Erklärung, weshalb für piezoelektrische Anwendungen Kristalle von Substanzen gezüchtet werden, die anderweitig recht ungebräuchlich sind.

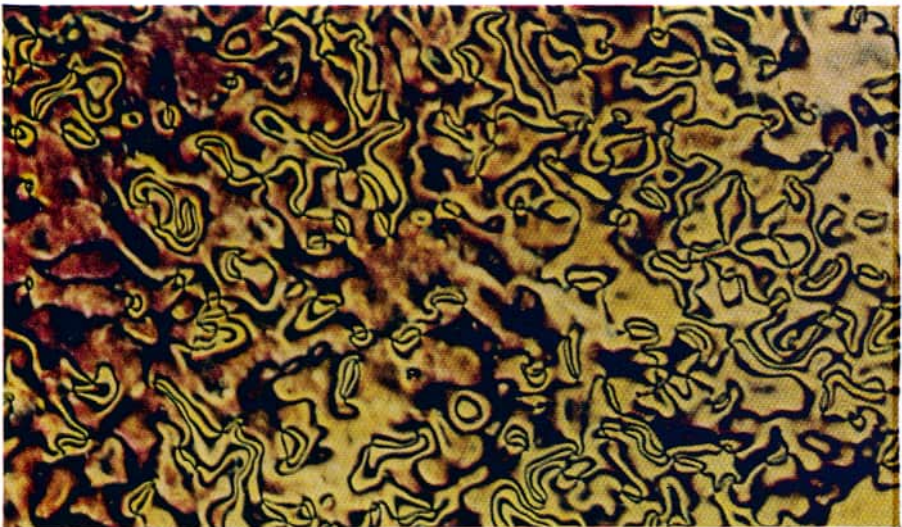
Charakteristisch für viele technische Anwendungen ist, daß die Kristalle unter Ausnutzung ganz spezieller kristallphysikalischer Eigenschaften als relativ kleine Bauelemente in größeren Geräten und Anlagen eingesetzt werden. Für die Funktion spielen sie jedoch die ausschlaggebende Rolle und können nicht durch irgendwelche andere Materialien ersetzt werden. Wer die benötigten Kristalle nicht in der erforderlichen Qualität zur Verfügung hat, ist außerstande, die betreffenden Apparaturen herzustellen. Deshalb hat die Kristallzüchtung eine große technische Bedeutung für die Elektronik, die Elektrotechnik, den wissenschaftlichen Gerätebau einschließlich der Optik und die Datenverarbeitung, auch wenn der Umfang der Produktion von Kristallen vergleichsweise klein ist.



Tafel 8:

Rezipient einer Zonen-*floating*-Apparatur

VEB Steremat Berlin (Typ ZFA 69); *Aufnahme*: ROYÉ. Im Innern des unter Hochvakuum stehenden Rezipienten sind der Siliciumstab und die Hochfrequenzspule zu erkennen.



Tafel 9:

Flüssige Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop
a) smektischer Typ b) nematischer Typ

Aufnahme: SACKMANN/DEMUS

Im Strahlengang des Polarisationsmikroskops befindet sich ein Polarisationsfilter vor der Probe und ein weiteres Polarisationsfilter hinter der Probe, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zum ersten Filter eingestellt ist. Ohne die Polarisationsfilter würden keine Farberscheinungen zu sehen sein, man würde nur eine Trübung erkennen.

Halbleiterkristalle

Die Züchtung von Halbleiterkristallen steht nach Wert und Produktionsumfang an der Spitze der im technischen Maßstab betriebenen Kristallzüchtung. Wie der Name sagt, nehmen die Halbleiter eine Mittelstellung zwischen den guten elektrischen Leitern, also den Metallen, und den elektrischen Isolatoren ein, die eine sehr geringe Leitfähigkeit haben. Substanzen, deren elektrische Leitfähigkeit in den Bereich der Halbleiter fällt, gibt es viele und man kennt sie schon sehr lange. Sie spielten in der Elektrotechnik früher nur eine ganz untergeordnete Rolle: man verwendete entweder richtige Leiter oder aber Isolatoren; lediglich zur Fertigung von Widerständen wurden manchmal halbleitende Materialien herangezogen. Im Laufe der Erforschung der Halbleiter stellte man fest, daß ihre elektrischen Eigenschaften nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die geringsten Mengen fremder Stoffe einschneidend verändert werden. Im Gegensatz zu den Metallen, bei denen alle Valenzelektronen leicht beweglich sind und die Leitung eines elektrischen Stromes übernehmen können, es sind rund 10^{30} Elektronen/m³, gibt es in einem Halbleiter sehr viel weniger Ladungsträger. Nehmen wir als Beispiel den technisch wichtigsten Halbleiter, das Silicium. Silicium hat dieselbe Struktur wie Diamant (Abb. 2.6) mit kovalenten Bindungen zwischen den benachbarten Si-Atomen. Die Valenzelektronen sind in diesen Bindungen lokalisiert und normalerweise nicht beweglich: Silicium müßte demnach ein Isolator sein. Das gilt jedoch nur für ganz reines Silicium bei sehr tiefen Temperaturen. Mit steigender Temperatur gelangt eine wachsende Anzahl Elektronen durch Aufnahme von Wärmeenergie in Zustände höherer Energie, in denen sie beweglich sind und zur elektrischen Leitung beitragen können („freie“ Elektronen). Es sind nur relativ wenige: bei Zimmertemperatur rund 10^{17} Elektronen/m³, also auf etwa 10^{13} Atome erst ein Elektron! Jedes dieser Elektronen, das sich im Gitter weiterbewegt, hinterläßt ein „Loch“ in der elektronischen Struktur, in welchem ein Elektron fehlt und infolgedessen eine entsprechende positive Ladung überschüssig bleibt. Auch diese Löcher können zur elektrischen Leitung beitragen, indem sie von Atom zu Atom weiterrücken. Bei der Bewegung freier Elektronen handelt es sich um eine Verschiebung negativer Ladungen (sogenannte n-Leitung), bei der Bewegung von Löchern im Endeffekt um eine Verschiebung positiver Ladungen (sogenannte p-Leitung).

Die Anzahl der freien Elektronen und Löcher und damit die Leitfähigkeit ändert sich stark mit der Temperatur. Die Anzahl der Ladungsträger ändert sich jedoch auch dann ganz drastisch, wenn bestimmte Fremdatome im Kristall enthalten sind. So können z. B. einzelne Atome mit fünf Valenzelektronen, wie Phosphor, Arsen oder Antimon, anstelle von Si-Atomen, die

ja vier Valenzelektronen besitzen, in das Gitter eingebaut werden; von den fünf Valenzelektronen des Fremdatoms stellen dann vier die kovalenten Bindungen mit den vier Nachbaratomen her (vgl. Abb. 2.6), während ein Elektron je Fremdatom überschüssig bleibt. Diese Elektronen nehmen Zustände ein, in welchen sie im Gitter beweglich sind und zur elektrischen Leitung beitragen können. Man bezeichnet Fremdatome, die überschüssige Elektronen in das Gitter bringen, als Donatoren. Vergegenwärtigen wir uns einmal, welche geringen Mengen an Fremdatomen schon von Einfluß sind: Eine Substanz, die etwa 1% an fremden Stoffen enthält, also zu 99% ihrer nominellen Zusammensetzung entspricht, wird im technischen Gebrauch noch als „rein“ bezeichnet. Der Chemiker ist anspruchsvoller; eine Substanz, die „analytisch rein“ sein soll, darf nur noch $10^{-3} \dots 10^{-2}\%$ an fremden Beimengungen enthalten, was etwa den Nachweisgrenzen der normalen chemischen Analysemethoden entspricht. Es sind dann aber immer noch rund 10^{25} Fremdatome je m^3 in der Substanz anwesend! Wenn nur ein Millionstel dieser Menge Phosphoratome im Silicium enthalten ist, ergibt das bereits eine Ladungsträgerdichte von 10^{19} Elektronen/ m^3 . Demgegenüber fällt die thermische Eigenhalbleitung des Siliciums bei Zimmertemperatur überhaupt nicht ins Gewicht. Durch die große Überzahl der freien Elektronen werden auch alle Löcher, die durch thermische Anregung entstehen, sehr schnell wieder besetzt; das betreffende Silicium ist praktisch ausschließlich n-leitend.

Einen entgegengesetzten Effekt rufen Atome mit drei Valenzelektronen, Bor, Aluminium oder Gallium, bei ihrem Einbau in das Siliciumgitter hervor. Gegenüber den Siliciumatomen fehlt ihnen ein Elektron, es resultiert ein Loch in der elektronischen Struktur. Das betreffende Silicium ist p-leitend. Da die durch thermische oder andere Anregungsvorgänge auftretenden freien Elektronen mit den durch die dreiwertigen Atome in das Gitter gebrachten Löchern rekombinieren und dadurch verschwinden, bezeichnet man diese als Akzeptoren.

Fügen wir ein Stück n-leitendes und ein Stück p-leitendes Silicium zusammen, so haben wir schon ein elektronisches Bauelement, eine sogenannte Diode, vor uns: Man könnte zunächst auf den Gedanken kommen, daß die freien Elektronen aus dem n-leitenden Stück in das p-leitende abfließen, dort mit den Löchern rekombinieren und so verschwinden. Das geschieht jedoch nicht, denn wenn Elektronen den n-leitenden Bereich verlassen, der ja insgesamt elektrisch neutral ist, bedeutet das im Endeffekt eine positive Aufladung. Umgekehrt bedeutet der Zustrom von Elektronen zum p-leitenden Bereich für diesen eine negative Aufladung. Infolgedessen treten nur aus einer schmalen Schicht entlang dem p-n-Übergang Elektronen aus dem n-leitenden in das p-leitende Material über und rekombinieren mit den Löchern; dadurch baut sich entlang dem p-n-Übergang ein elektrisches Feld auf, das dem weiteren Übertritt von Elektronen entgegenwirkt. Schalten wir eine Diode

in einen Stromkreis ein, so daß der Strom über den p-n-Übergang fließen muß, dann verhält sie sich je nach der Stromrichtung ganz unterschiedlich: Schalten wir die p-leitende Seite positiv, die n-leitende negativ, dann wird die Potentialstufe am p-n-Übergang, die der Bewegung der Ladungsträger entgegenwirkt, verringert, und der Strom kann ungehindert fließen: im n-leitenden Bereich werden die zufließenden Löcher aufgefüllt, die dafür benötigten Elektronen sowie die abfließenden Elektronen werden aus der Stromzuführung ersetzt; im p-leitenden Bereich werden von der Stromzuführung Elektronen aufgenommen und so neue Löcher gebildet, die den Verlust durch den Abfluß von Löchern sowie durch Rekombination mit den über den p-n-Übergang zufließenden Elektronen wieder ergänzen. Wollen wir die Stromrichtung jedoch umkehren, dann wird die Potentialstufe erhöht, die Ladungsträger können den p-n-Übergang nicht überschreiten, und die Diode wirkt als Isolator – jedenfalls in bestimmten Spannungs- und Temperaturbereichen. In diesen Bereichen kann eine Halbleiter-Diode z. B. als Gleichrichter verwendet werden.

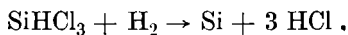
Der Siegeszug der Halbleiter in der Elektronik begann nach der Entdeckung des Transistors im Jahre 1948 durch BRATTAIN, BARDEEN und SHOCKLEY. Ein Transistor ist eine Halbleiter-Triode und besteht aus einem p-leitenden Bereich (Emitter), einem schmalen n-leitenden Streifen (Basis) und wieder einem p-leitenden Bereich (Kollektor). Die elektronische Funktion des Transistors und der vielen anderen Halbleiter-Bauelemente soll hier nicht beschrieben werden, auch weiß wohl heute jeder um die Bedeutung der Halbleiter, denn praktisch alle elektronischen Geräte enthalten solche Bauelemente. So werden aus Halbleitern winzig kleine Bauelemente gefertigt, nicht größer als ein Stecknadelkopf, die die Funktionen komplizierter elektronischer Schaltkreise in sich vereinigen. Halbleiter-Gleichrichter finden wir nicht nur in der Schwachstromtechnik, sondern auch als Leistungsgleichrichter auf Elektrolokomotiven und Kränen und bei großtechnischen Elektrolyseverfahren. Mit Halbleitern arbeiten Thermistoren und Infrarotdetektoren, die zur Messung und Überwachung von Temperaturen und Infrarotstrahlung dienen. Es gibt Halbleiter-Übergänge, die sich beim Stromdurchgang je nach der Richtung abkühlen oder erwärmen und entsprechend angewendet werden. Auf Halbleitern basieren auch Photozellen zur Registrierung und Messung von Licht sowie Sonnenzellen zur Umwandlung von Licht in elektrische Energie, die für die Raumfahrt unentbehrlich geworden ist. Für den umgekehrten Vorgang, die Erzeugung von Licht durch Elektrolumineszenz, dienen gleichfalls spezielle Halbleiter.

Das ist nur eine ganz knappe Liste. Das Ausgangsmaterial für die meisten Halbleiter-Bauelemente muß in Form von hochreinen Einkristallen präpariert werden. Die Hauptprobleme bei der Herstellung von Halbleitern erwachsen aus der erforderlichen hohen Reinheit, denn die elektronischen Eigen-

schaften werden durch die Ladungsträger, ihre Konzentrationen, Beweglichkeiten, Lebensdauern (bis zur Rekombination) und Wechselwirkungen bestimmt, die ihrerseits – wie wir gesehen haben – von geringsten Gehalten an fremden Beimengungen abhängen. Die Entwicklung der Halbleitertechnik machte in dem Maße Fortschritte, wie es gelang, die Reinheit der Halbleitermaterialien zu beherrschen und so reproduzierbare elektronische Eigenschaften zu erhalten. Durch die Zugabe bestimmter Beimengungen zu hochreinem Material in genauer Dosierung (sogenannte Dotierung) werden dann die Eigenschaften der Halbleiter in gezielter Weise modifiziert. Auch die zur Dotierung benutzten Materialien müssen in höchster Reinheit zur Verfügung stehen. Der Begriff „halbleiterrein“ ist der höchste jemals gestellte Reinheitsanspruch. Heute ist die Angabe einer Reinheit von $99,9999\%$ für Halbleitermaterial nicht ungewöhnlich (man spricht im technischen Jargon unter Bezug auf die Anzahl der Neunen von „sechs-neuner“ Material). Der Gehalt an elektronisch wirksamen Verunreinigungen muß noch deutlich unter diesem Niveau bleiben!

Das erste Material, was in der für elektronische Anwendungen erforderlichen Form präpariert werden konnte, war Germanium, ein relativ seltenes und anderweitig recht ungebräuchliches Element. Heute entfällt der weit überwiegende Anteil der Produktion an Halbleitermaterial auf das dem Germanium sehr ähnliche Element Silicium. Weitere interessante Halbleiter sind Indiumantimonid, InSb, Galliumarsenid, GaAs, Galliumphosphid, GaP, Cadmiumsulfid, CdS, Zinksulfid, ZnS, Siliciumcarbid, SiC, Selen, Se und Tellur, Te, die aber nur für spezielle Zwecke und in weitaus geringerem Umfang Anwendung finden.

Ausgangspunkt für die Herstellung von Halbleiter-Silicium sind Verbindungen wie Trichlorsilan, SiHCl_3 (Silicochloroform), die unter normalen Bedingungen flüssig sind und durch Destillationsverfahren sorgfältig gereinigt werden. Das Silicium wird aus diesen Verbindungen durch thermische Zersetzung in einem Gasstrom von Wasserstoff dargestellt:



Um jede Verunreinigung des Siliciums durch Kontakt mit fremdem Material zu vermeiden, wird für diese Zersetzung ein dünner Siliciumstab vorgegeben, der mittels Stromdurchgang erhitzt wird und auf welchem sich das neue Silicium abscheidet. Nunmehr erfolgt erst die eigentliche Hochreinigung durch das sogenannte Zonenschmelzen. Die Erfindung des Zonenschmelzens 1952 durch PFANN war der Schlüssel, der den Zugang zu hochreinen Materialien öffnete. Ursprünglich für Germanium ausgearbeitet, wird es heute in zahlreichen Varianten zur Reinigung der verschiedensten Materialien – nicht nur für Halbleiter – angewendet. Grundlage des Zonenschmelzens ist der Effekt, daß bei einer Kristallisation aus der Schmelze die meisten der in der Schmelze

vorhandenen Verunreinigungen in weitaus geringerer Konzentration in den wachsenden Kristall eingebaut werden, als sie in der Schmelze vorliegt. Nach der Erfindung von PFANN wird an einem Ende eines Stabes oder Barrens des zu reinigenden Materials eine schmale Zone aufgeschmolzen und dann die Wärmequelle längs der Stabes bewegt, so daß die geschmolzene Zone von einem Ende zum anderen wandert (Abb. 5. 18). Das hinter der Schmelzzone

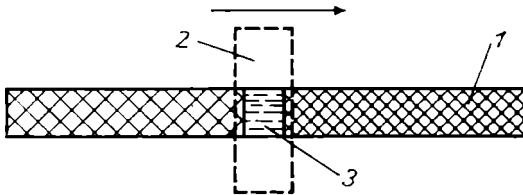


Abb. 5.18 Prinzip des Zonenschmelzens
1 Stab; 2 Wärmequelle; 3 Schmelzzone

auskristallisierende Material ist reiner als das aufschmelzende; die Verunreinigungen wandern mit der Schmelzzone durch den Stab, um sich im zuletzt erstarrenden Teil anzureichern. Der Witz des Verfahrens beruht darauf, daß diese Prozedur sehr oft wiederholt und so die Reinheit immer weiter gesteigert wird – jedenfalls im ersten Teil des Stabes. Zwar gibt es auch beim Zonenschmelzen eine prinzipielle theoretische Grenze für die Reinheit, die praktisch nach 20 bis 30 Zonendurchgängen erreicht wird. Das hängt damit zusammen, daß die Schmelzzone eine bestimmte Dicke und der Stab nur eine

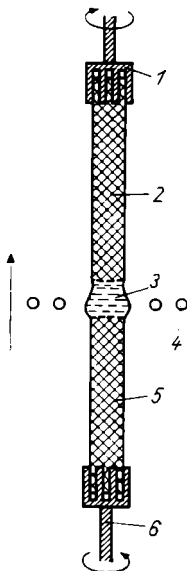


Abb. 5.19 Schema der Zonen-floating-Methode
1 obere Halterung; 2 oberer Stabteil; 3 Schmelzzone; 4 Windungen der Hochfrequenzspule; 5 unterer Stabteil; 6 untere Halterung



Abb. 5.20 Zonen-floating-Apparaturen zur Produktion von Halbleitersilicium im VEB Spurenmetalle, Freiberg (Typ ZFA 69, hergestellt im VEB Steremat, Berlin; Aufnahme: KASTEX)

endliche Länge hat: Früher oder später wird ein Punkt erreicht, an welchem das Konzentrationsverhältnis zwischen dem vor der Zone aufschmelzenden unreinen Material und dem hinter der Zone auskristallisierenden reineren Material gerade dem Reinigungseffekt beim Kristallisieren entspricht. Weitere Zonendurchgänge bleiben dann ohne Wirkung. Der Reinigungseffekt wird durch den Verteilungskoeffizienten k erfaßt, der das Verhältnis zwischen der Konzentration c_S einer Beimengung im Kristall und der Konzentration c_L in der Schmelze wiedergibt: $k = c_S / c_L$. Die Verteilungskoeffizienten sind für die einzelnen Beimengungen und die verschiedenen Materialien unterschiedlich.

Silicium schmilzt bei 1410°C . seine Schmelze greift praktisch alle bekannten Materialien an. Man führt deshalb das Zonenschmelzen in Form des Zonen-floating-Verfahrens aus, das jede Berührung des geschmolzenen Siliciums mit einem Gefäß oder Tiegel vermeidet (Abb. 5.19): Der Stab wird in senkrechter Position nur an seinen beiden Enden gehalten: die geschmolzene Zone hängt vermöge der Oberflächenspannung der Schmelze frei zwischen

beiden Stabteilen, gewissermaßen als Tropfen. Zur Heizung ist die Schmelzzone von den Windungen eines Kupferrohres umgeben, das mit einem Hochfrequenzgenerator (Sender) in Verbindung steht. Fließt durch die Windungen ein hochfrequenter Strom, dann werden durch die begleitenden, wechselnden elektrischen und magnetischen Felder im Siliciumstab so starke Wirbelströme erzeugt, daß das Material durch die Widerstandswärme geschmolzen wird. Die von Kühlwasser durchflossene Spule wird längs des Stabes bewegt und so die Schmelzzone durch den Stab hindurchgeführt. Besteht der Anfangsteil des Stabes, der nicht mit aufgeschmolzen wird, aus einem einkristallinen Stück, dann wächst unter geeigneten Bedingungen der ganze Stab als Einkristall. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Rezipienten unter Hochvakuum oder Wasserstoff (Tafel 8). Das Zonen-floating-Verfahren wird heute auf hochentwickelten, komplizierten Apparaturen weitgehend automatisch durchgeführt (Abb. 5.20). Die einzelnen Arbeitsgänge erfordern eine so hohe Präzision und so umfangreiche Überwachungs- und Regelinrichtungen, daß die Kosten für eine einzige derartige Anlage heute eine halbe Million Mark erreichen.

Laser-Kristalle

Im Jahre 1960 wurde – nach theoretischen Voraussagen – an Rubinkristallen der Laser-Effekt nachgewiesen, und sehr rasch verbreiteten sich in der Folgezeit Vorstellungen über spektakuläre Anwendungen des geheimnisvollen Laser-Lichtes, gipfeln in Spekulationen über unwiderstehliche „Laser-Waffen“, sei es im großen Stil gegen feindliche Raketen, Panzer oder Sputniks oder im kleinen Stil in der Hosentasche von Agenten. Tatsächlich leitete die Entdeckung des Lasers (das Wort ist eine Kurzbezeichnung aus dem Englischen) eine stürmische und revolutionierende Entwicklung der Optik ein, die schon nach kurzer Zeit eine ständig wachsende Anzahl wichtiger technologischer Anwendungen auf den verschiedensten Gebieten gebracht hat. Über die physikalischen Grundlagen des Laser-Effekts, die Natur des Laser-Lichtes und die Entwicklung der Laser-Geräte sowie der Anwendungsgebiete gibt es ausführliche, auch populärwissenschaftliche Bücher¹⁾.

Wie überall, wurden auch auf dem Gebiet der Laser-Forschung die Ergebnisse nicht durch Verwirklichung von Spekulationen, sondern durch eine

¹⁾ z. B. SANDERS, H.: Laser – allgemeinverständlich. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1973; BRUNNER, W., W. RADLOFF und K. JUNGE: Quantenelektronik. Eine Einführung in die Physik des Lasers. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975.

intensive und folgerichtige wissenschaftlich-technische Entwicklungsarbeit erreicht. Mit eng gebündelten Laserstrahlen können heute feine Löcher in Diamanten und andere Materialien gebohrt, harte und spröde Materialien abgeschritten oder feinste Details, z. B. an elektronischen Mikro-Bauelementen, ausgearbeitet werden. In ähnlicher Weise werden Laser-Strahlen in der Chirurgie als feines Skalpell eingesetzt. Besonders hervorzuheben sind chirurgische Eingriffe im Auge, bei denen das Laser-Licht von außen durch die Pupille eingestrahlt und erst auf der Netzhaut, wo es zur Wirkung kommen soll, zu einem kleinen Punkt fokussiert wird. Einen optisch analogen Aufbau besitzt der Laser-Mikroanalysator: Durch ein Mikroskop wird der Laser-Strahl auf die zu untersuchende Stelle der Probe fokussiert und dort eine winzige Menge des Materials verdampft; dieser Dampf wird dann spektroskopisch analysiert.

Andere umfangreiche Anwendungen haben Laser für optische Messungen und Fluchtungen im Ingenieurbau, in der Geodäsie und im Markscheidewesen gefunden. Mittels reflektierter Laser-Strahlen können Entfernungen sehr genau gemessen werden, so die Entfernung des Mondes oder von Sputniks. Eine wichtige und zukunftssträchtige Anwendung stellt auch die optische Maßkontrolle bei Bearbeitungsvorgängen dar, da sie berührungslos erfolgt und den Bearbeitungsvorgang nicht stört oder unterbricht. In der Messung von Entfernungen und Peilung liegt auch die militärtechnische Bedeutung der Laser, z. B. im Zusammenhang mit gelenkten Geschossen.

Nicht zuletzt finden Laser breite Anwendungen als Quellen für intensives, extrem monochromatisches (einfarbiges) und kohärentes Licht in der Spek-

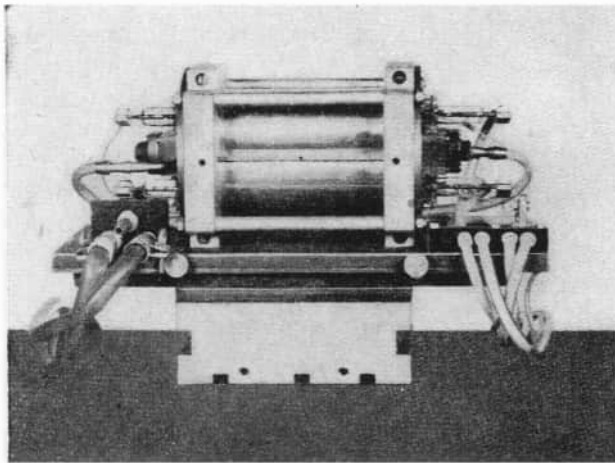


Abb. 5.21 Ansicht eines Festkörper-Lasers (aufgeklappt).
Im Innern ist der Laser-Stab aus Rubin zu erkennen.

roskopie und bei optischen Experimenten und Prüfmethode aller Art. Laser dienen ferner zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse (Lichtblitze) von der unvorstellbar kurzen Dauer von nur 10^{-9} s, die für bestimmte wissenschaftliche Zwecke interessant sind. Schließlich arbeitet man auch daran, mit intensiver Laser-Strahlung ein Plasma von derart hoher Temperatur zu erzeugen, daß in ihm eine kontrollierte Fusion (Verschmelzung) von Atomkernen erfolgen kann. Bekanntlich schöpfen die Sterne ihre Energie aus Kernfusionen, und man hofft, mit Hilfe der Laser-Strahlen diesen Vorgang nachahmen und zur Gewinnung von Atomenergie ausnutzen zu können.

Der Laser-Effekt kann mit verschiedenen Medien verwirklicht werden. So gibt es Festkörper-Laser, Gas-Laser, Halbleiter-Laser u. a. Der erste Laser war, wie gesagt, ein Festkörper-Laser mit einem Rubinkristall. Ausschlaggebend für den Laser-Effekt der Rubine ist ihr Chromgehalt (ca. 0,05%). Das Laser-Licht wird in einem stabförmigen Rubin-Einkristall von 5 . . . 10 cm Länge bei einem Durchmesser von 5 . . . 10 mm erzeugt (Abb. 5.21). Für die ersten Laser-Experimente benutzte man Rubine, wie sie nach der Verneuil-Methode (vgl. S. 97) für die Verwendung als Schmucksteine oder Lagersteine gezüchtet wurden. Für die Anforderungen der Laser-Technik wurde das Verneuil-Verfahren durchgreifend vervollkommenet. Die Laser-Stäbe müssen von höchster optischer Qualität sein. Ihre polierten Endflächen müssen mit höchster Präzision gefertigt werden; die Toleranzen für die Ebenheit der Endflächen liegen bei $0.05 \mu\text{m}$, d. h. rund $1/10$ der Wellenlänge des Laser-Lichtes.

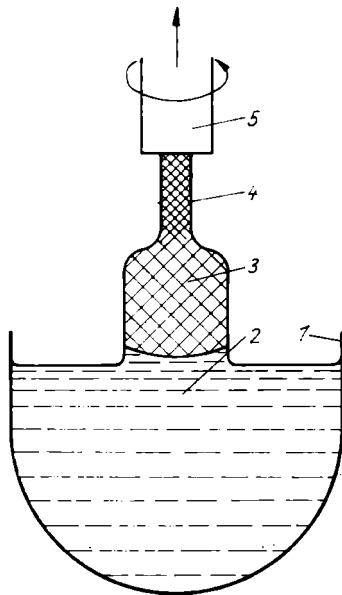


Abb. 5.22 Schema der Züchtungsmethode nach CZOCHRALSKI
 1 Tiegel; 2 Schmelze; 3 Kristall;
 4 Keimkristall; 5 Keimhalter

Inzwischen werden für große Laser-Geräte Rubinstäbe mit Abmessungen bis 50 cm Länge bei 20 mm Durchmesser hergestellt.

Um die Qualität der Laser-Kristalle weiter zu steigern, wurde auf eine andere Züchtungsmethode, das sogenannte Czochralski-Verfahren, zurückgegriffen. Bei dieser Methode (Abb. 5.22) befindet sich die Substanz als Schmelze in einem Tiegel auf einer Temperatur wenig oberhalb des Schmelzpunktes. In diese Schmelze taucht von oben ein Keimkristall, an dem die Substanz ankrystallisiert. Mit fortschreitender Kristallisation wird der wachsende Kristall langsam nach oben gezogen, wobei er außerdem eine Rotation ausführt. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der Kristall frei wächst – im Gegensatz zu den Methoden, bei denen die Schmelze in einem Tiegel erstarrt, wodurch strukturelle Störungen in den Kristallen verursacht werden. Gegenüber der Verneuil-Methode kann die Temperaturverteilung gleichmäßiger gestaltet werden, wodurch sich die thermischen Spannungen reduzieren. Die Czochralski-Methode war bereits für die Züchtung von Halbleiterkristallen, wie Germanium (Schmelzpunkt 958 °C) und Silicium

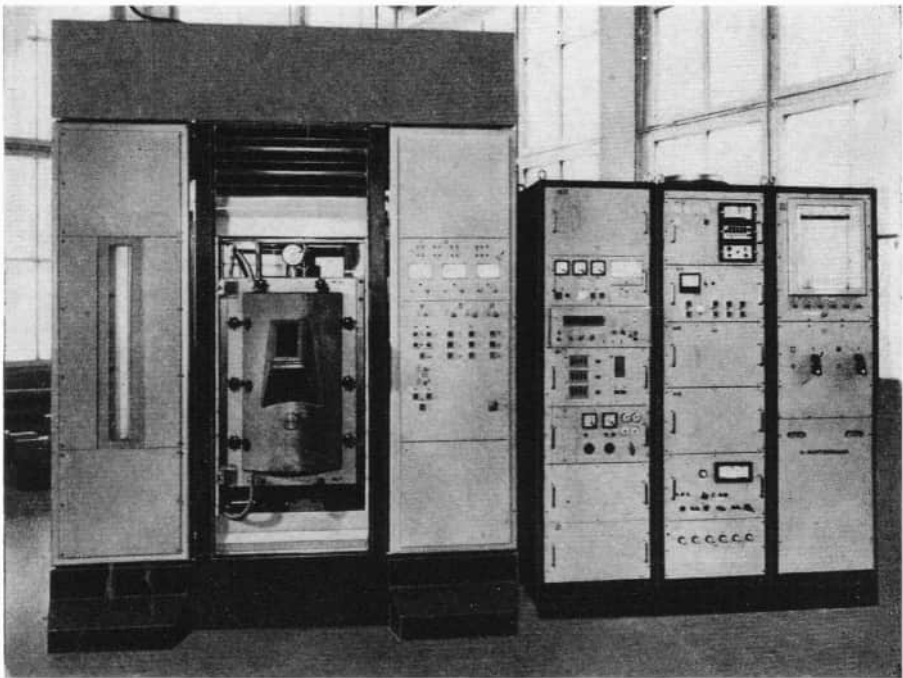


Abb. 5.23 Moderne Kristallzüchtungsapparatur nach der Czochralski-Methode (Typ KC 70, hergestellt im VEB Steremat, Berlin; Aufnahme: KASTEX)

(Schmelzpunkt 1410 °C), ausgearbeitet worden, das Problem stellte der hohe Schmelzpunkt des Rubins (2050 °C) dar. So müssen Tiegel aus Wolfram, welche schwierig herzustellen sind, oder aus teurem Iridium verwendet werden. Um einen gleichmäßigen Wachstumsprozeß zu gewährleisten, sind präzise Bewegungsmechanismen und eine aufwendige Regeltechnik erforderlich. Die Kosten moderner Czochralski-Anlagen (Abb. 5.23) erreichen die Größenordnung einer halben Million Mark.

Im Laufe der Zeit sind zahlreiche Materialien für Festkörper-Laser erprobt worden. Neben dem Rubin hat vor allem der Yttriumaluminiumgranat (YAG), $Y_3Al_5O_{12}$, dotiert mit Neodym, Bedeutung gewonnen. Er emittiert eine Laser-Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,06 \mu\text{m}$, die im nahen Infraroten liegt (gegenüber dem roten Rubinlicht mit $0,6943 \mu\text{m}$). Yttriumaluminiumgranat hat einen Schmelzpunkt von 1950 °C und wird gleichfalls nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet.

6. Kapitel

Kristallskelette und Dendriten

Beginnen wir das Kapitel mit einem Versuch! Wir geben eine Lösung von 2,5 g Zinnchlorid, SnCl_2 , in 100 ml Wasser in ein durchsichtiges Gefäß. In diese Lösung legen wir etwas metallisches Zink, entweder ein paar Körnchen oder am besten ein Stückchen Zinkdraht; wenn nicht anders, mag auch ein stark verzinkter Eisendraht genügen. Das Zink reduziert das Zinnchlorid:



Das Zink geht in Lösung, und es wachsen Kristalle aus metallischem Zinn. Jedoch wachsen keineswegs Kristalle mit glatten Flächen, wie wir sie am Ende des Kapitels 4 gezüchtet haben oder wie sie viele der schönen Mineralstufen zeigen, sondern aus dem Zinkdraht sprießen kleine Äste hervor; aus den Ästen wachsen seitliche Zweige und an diesen abermals Seitenzweige. Wir können das Wachstum über Stunden beobachten, und am nächsten Tag ist ein Gebilde entstanden, das am ehesten einem Busch aus Farnkraut vergleichbar ist (Abb. 6.1). Die Alchimisten des Mittelalters nannten ihn „Baum des Jupiter“ (*arbor jovis*). Heute bezeichnet man derart geformte Kristalle als Dendriten, nach $\delta\acute{\epsilon}\nu\delta\rho\upsilon$, dem griechischen Wort für Baum. Wir können

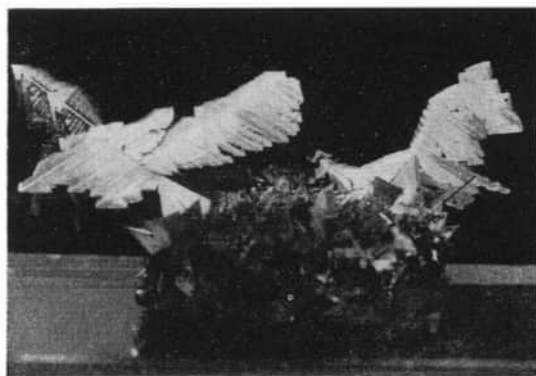
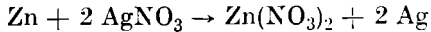
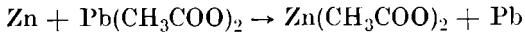


Abb. 6.1 Dendriten aus Zinn („Baum des Jupiter“)

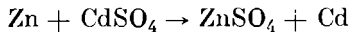
den Versuch mit anderen Metallen wiederholen: Aus einer Lösung von Silbernitrat, AgNO_3 (2,5 g auf 100 ml H_2O). wächst der „Mondbaum“ (*arbor lunae*, auch *arbor diana*):



Die Alchimisten verwendeten allerdings anstelle des Zinks meist ein Tröpfchen Quecksilber. Aus einer Lösung von Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, (2,5 g auf 100 ml H_2O) wächst der „Baum des Saturns“ (*arbor saturnii*):



Schließlich können wir auch aus einer Lösung von Cadmiumsulfat, CdSO_4 (2,5 g auf 100 ml H_2O). Dendriten wachsen lassen:



Cadmium kannten die Alchimisten freilich noch nicht, denn es wurde ja erst 1817 von STROHMEYER entdeckt. Deshalb trägt das Bäumchen keinen Namen, und wer es immer erstmals hat wachsen lassen, vergaß, es zu taufen. Wir könnten es ja *arbor neptunii* nennen, denn der nach dem Neptun benannte Planet ist auch ungefähr in jener Zeit (1846) entdeckt worden. Und wer züchtet dem Uranus noch ein Bäumchen? Genug der Alchimie!

Dendritisches Wachstum tritt immer dann auf, wenn die Kristallisation sehr schnell erfolgt. „Schnell“ ist natürlich ein relativer Begriff, wuchs doch unser kleines Zinnbäumchen über Stunden und Tage. Ausschlaggebend ist die Beweglichkeit der auf den Kristall auftreffenden Bausteine (Atome, Moleküle) entlang seiner Oberfläche. Die meisten Bausteine treffen auf die Ecken und Kanten eines wachsenden Kristalls auf, da sie am weitesten nach außen ragen. Von dort müssen sich die Bausteine entlang der Kristalloberfläche weiterbewegen, um an jene Positionen zu gelangen, an denen sie mit dem größten Energiegewinn eingebaut werden. Dieser Mechanismus führt, wie wir in Kapitel 4 gesehen haben, zum Wachstum von Kristallpolyedern mit glatten Flächen. Reicht die Beweglichkeit hierzu nicht aus, dann wachsen bevorzugt die Ecken und Kanten des Kristalls, während seine Flächen nicht ausgefüllt werden und hohl bleiben; man bezeichnet solche unvollständigen Kristallformen als „Skelette“. Im Extremfall wachsen Dendriten.

Dendritisches Wachstum ist auch häufig bei der Kristallisation von Schmelzen zu beobachten, wenn die Abkühlung rasch vorgenommen wird. Das ist praktisch bei allen Verfahren der Gießertechnik der Fall: Infolge der raschen Abkühlung wachsen bei der Erstarrung Dendriten in die Schmelze hinein (Abb. 6.2), während die zwischen den Dendritenästen verbleibende Schmelze dann anschließend kristallisiert (Abb. 6.3). Den Ausschlag bei einer raschen Kristallisation von Schmelzen gibt die Ableitung der freiwerdenden Kristallisationswärme: Die Spitzen der Dendriten ragen in die unter den Schmelzpunkt abgekühlten Bereiche der Schmelze, während die Temperatur

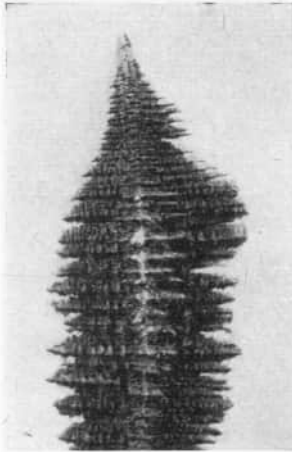


Abb. 6.2 Dendrit von Eisen aus einer erstarrenden Schmelze (Aufnahme: ECKSTEIN/SPIES)

zwischen den Ästen durch die Kristallisationswärme etwas ansteigt, so daß diese Bereiche zuletzt erstarren.

Auch zur Erstarrung von Schmelzen können wir mit einfachen Mitteln Beobachtungen vornehmen. Allerdings sind Metalle wegen ihrer meist hohen Schmelzpunkte und ihrer Undurchsichtigkeit hierfür nicht geeignet. Wir verwenden für unsere Versuche Salol, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Salicylsäurephenylester), eine handelsübliche organische Substanz. Der Schmelzpunkt des Salols liegt bei 43°C . und wir können es zum Schmelzen bringen, indem wir es in einem Reagenzglas oder einem anderen durchsichtigen Gefäß in heißes Wasser tauchen. Lassen wir die Schmelze langsam erkalten, dann können wir beobachten, wie sich zuerst winzige Kriställchen bilden, die größer werden und schließlich zusammenwachsen, bis die gesamte Schmelze erstarrt ist.



Abb. 6.3 Dendritisches Gußgefüge (Aufnahme: ECKSTEIN/SPIES)

Noch instruktivere Beobachtungen können wir mit einem Mikroskop machen. Dazu bringen wir einen Tropfen geschmolzenen Salols auf einen angewärmten Objektträger und decken mit einem gleichfalls angewärmten Deckgläschen ab. Unter dem Mikroskop können wir dann – bei schwacher Vergrößerung – sehen, wie diese dünne Schmelzschicht kristallisiert. Je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung können wir dabei auch Dendriten beobachten.

Schneekristalle

Die Schneekristalle zeigen uns skelettartige und dendritische Formen häufig in wunderschöner Vollkommenheit (Abb. 6.4). Charakteristisch ist ihre sechszählige Symmetrie, die erstmals von KEPLER klar beschrieben wurde, der sich 1611 in seiner Schrift „*Strena seu de nive sexangula*“ bemüht, diese Symmetrie durch allerlei Hypothesen zu deuten. Wir wissen heute, daß die Symmetrie der Kristalle durch ihre Gitterstruktur bestimmt wird. Die Kristallstruktur von Eis hat eine sechszählige Symmetrie, und die Eiskristalle gehören zum hexagonalen Kristallsystem. Die Grundform eines Eiskristalls,

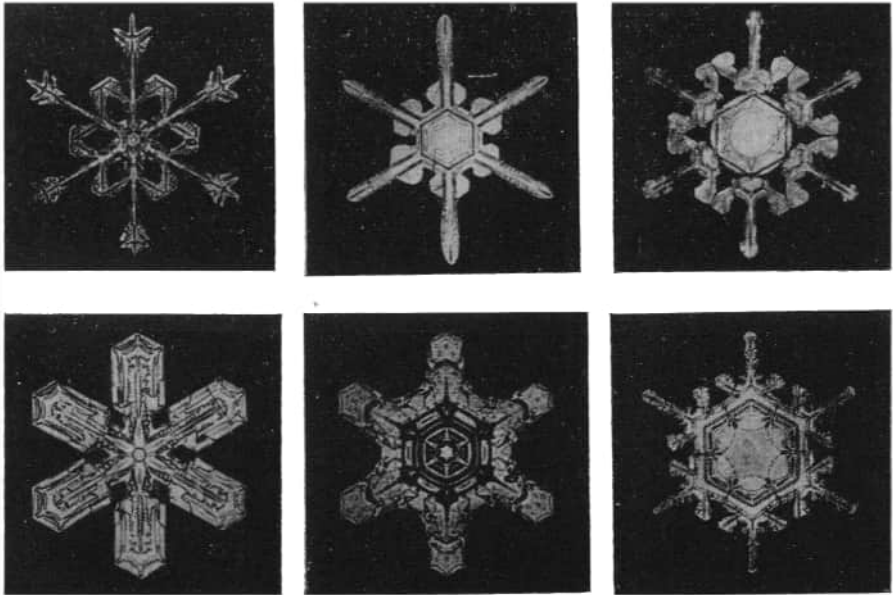


Abb. 6.4 Schneekristalle

wenn er langsam und ungestört wachsen kann, ist eine sechseckige Platte (Abb. 6.5). Die Formen der Schneekristalle entstehen durch Abwandlungen dieser hexagonalen Grundform infolge bevorzugten Wachstums der Ecken und Kanten.

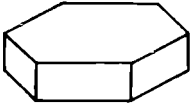


Abb. 6.5 Grundform eines Eiskristalles

Die Schneekristalle bilden sich in der Atmosphäre, wenn die Luft an Wasserdampf übersättigt ist und die Temperatur unter 0 °C liegt. Die einzelnen Vorgänge sind dabei aber doch recht differenziert. Betrachten wir einmal einen entsprechenden, modellmäßigen Wetterablauf: Durch atmosphärische Vorgänge steigen Luftmassen mit einem gewissen Gehalt an Wasserdampf in die Höhe und kühlen sich dadurch ab. Je nach dem Gehalt an Wasserdampf wird in einer bestimmten Höhe bei einer bestimmten Temperatur, die unter 0 °C liegen soll, die Sättigung der Luft an Wasserdampf erreicht; diese Höhe

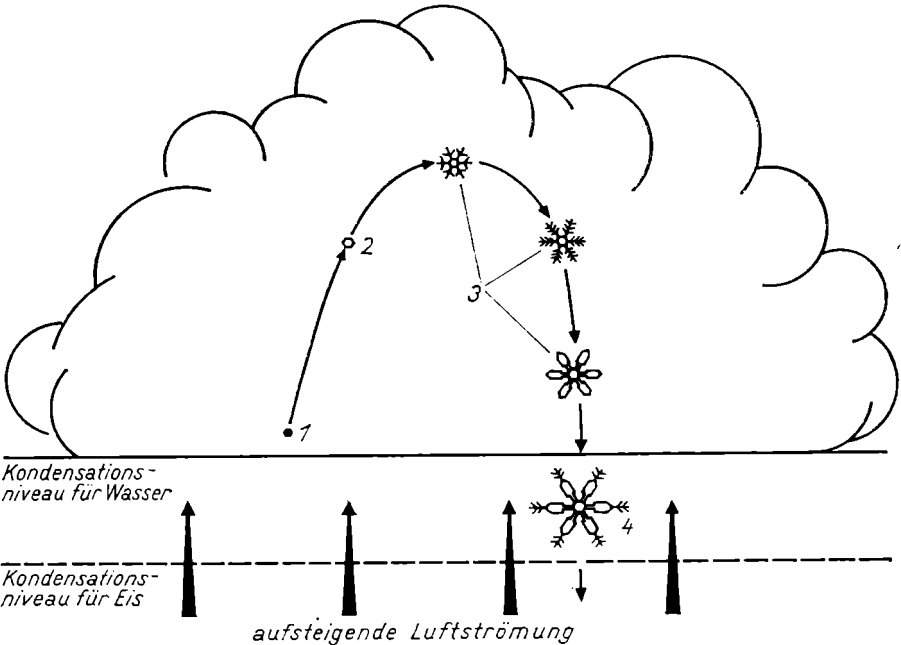


Abb. 6.6 Bildung von Schneekristallen in der Atmosphäre. 1 Bildung und Vergrößerung von Wassertropfchen; 2 Gefrieren der Wassertropfchen; 3 Wachstum der Schneekristalle in der Wolke; 4 weiteres dendritisches Wachstum der Schneekristalle oberhalb des Kondensationsniveaus für Eis

bezeichnet das Niveau für die Kondensation von Eis (Abb. 6.6). Bei weiterem Aufsteigen und entsprechender weiterer Abkühlung der Luft ist sie gegenüber der Bildung von Eis (bzw. Schnee) übersättigt. Trotzdem findet noch keine Abscheidung von Schneekristallen statt, denn es fehlt dafür an Kondensationskeimen. In einer etwas größeren Höhe wird bei entsprechend geringerer Temperatur auch das Niveau für die Kondensation von Wasser erreicht. Auch für diese Kondensation werden Keime benötigt, jedoch genügen als Keime für die Kondensation von Flüssigkeitströpfchen beliebige kleine Staubpartikel, die meist in ausreichender Menge in der Luft vorhanden sind. So bildet sich zunächst eine Wolke aus Wassertröpfchen, obwohl die Temperatur unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Im Laufe der Zeit geht ein Teil dieser unterkühlten Wassertröpfchen in Eiskriställchen über, wobei gleichfalls geeignete Fremdpartikel als Keime eine Rolle spielen. Von nun an ist wesentlich, daß unterhalb $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Dampfdruck der Wassertröpfchen größer ist als der der Eispartikel (Abb. 6.7). So wachsen in der Schneewolke die Eispartikel durch

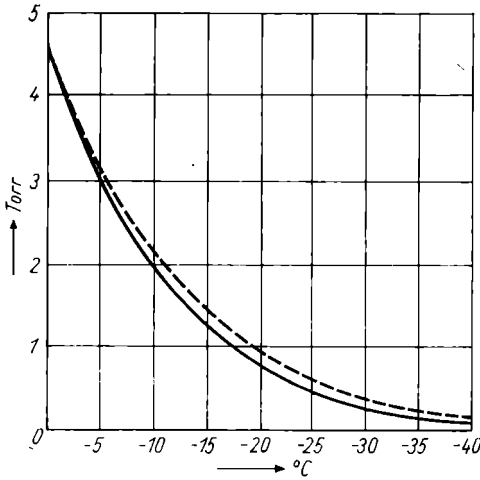


Abb. 6.7 Dampfdruck von Wasser (obere Kurve) und von Eis (untere Kurve)

Anlagerung von Wassermolekülen aus dem Dampf und werden zu den uns bekannten dendritischen Schneekristallen, während die Wassertröpfchen allmählich wieder in Dampf übergehen. Je nach der Wachstumsgeschwindigkeit und den Temperaturbereichen, in denen das geschieht, ist die Ausbildung der Schneekristalle unterschiedlich. Am schnellsten ist das Wachstum bei $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, da bei dieser Temperatur der Unterschied im Dampfdruck der Wassertröpfchen und Eispartikel am größten ist. Wenn sie größer werden, stoßen sie auch häufiger mit den in der Schneewolke immer noch vorhandenen Wassertröpfchen zusammen, die dann sofort anfrieren. Wenn die Schneeflocken groß und schwer genug sind, fallen sie schneller nach unten, als die

Luft emporsteigt, und verlassen die Schneewolke; sie wachsen jedoch noch solange weiter, bis sie auch das Kondensationsniveau für Eis durchfallen haben.

Nun wundert uns die Formenvielfalt der Schneeflocken, die unter so wechselvollen Bedingungen gewachsen sind, nicht mehr; haben wir doch außerdem den einfachsten denkbaren Wetterablauf angenommen! Wer Schneesterne beobachten will, muß allerdings kalte Finger in Kauf nehmen. Am instruktivsten sind die kleinen, leichten Schneeflocken, wie sie in windstillen, kalten Nächten fallen. An großen, verklumpten oder gar nassen Schneeflocken gibt es nicht viel zu sehen. Die Beobachtung mit dem Mikroskop muß in einem ungeheizten, kalten Raum oder draußen erfolgen. Aber auch unterhalb 0 °C verdunsten kleine Schneeflocken in trockener Luft sehr rasch, so daß nicht viel Zeit zur Beobachtung zur Verfügung steht. Am günstigsten ist es, die Schneeflocken in einer kalten Flüssigkeit aufzufangen, in der sie sich nicht lösen. Hierfür eignen sich Hexan, Kerosin oder auch reines Benzin (unverbleit). In solcher Flüssigkeit können die Schneekristalle in Ruhe (jedoch in der Kälte!) beobachtet und photographiert werden. Für Amateure gibt es aber noch ein bequemerer, wenn auch weniger anspruchsvolles Rezept zur Beobachtung der Schneesterne: Man stellt sich eine verdünnte Lösung eines löslichen Kunststoffes in einem geeigneten Lösungsmittel her (z. B. Nitrolack oder auch Fingernagellack mit dem zugehörigen Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel). Mit dieser Lösung überziehe man (in der Kälte) einige Objektträger und lasse Schneeflocken darauf fallen. Lösungsmittel und Schneekristalle verdunsten, und im Kunststoffilm verbleiben die Abgüsse der Schneesterne, die man nun in der warmen Stube unter einem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung in aller Gemütlichkeit betrachten kann.

Besonders diffizil bei den atmosphärischen Vorgängen der Schnee- und Eiseisbildung sind die Probleme der Keimbildung. An dieser Stelle greifen deshalb auch die Bemühungen an, den Ablauf des Wetters künstlich zu beeinflussen, indem die Wolken von Flugzeugen aus mit Pulver solcher Substanzen bestreut werden, die als Keime besonders wirksam sind. Hierdurch wird der Ausfall der Niederschläge angeregt bzw. beschleunigt. Diese keimaktiven Substanzen, ein Beispiel ist das Bleijodid, PbJ_2 , haben in ihrer Gitterstruktur gewisse Analogien zur Gitterstruktur des Eises, indem bestimmte Atomabstände im Gitter bzw. Gittervektoren in ihrer Länge übereinstimmen. Die Wassermoleküle, die sich an solcher Keimsubstanz anlagern, können dabei die Ordnung ihres eigenen Gitters einnehmen, und es kann gleich ein richtiger Eiskristall weiterwachsen. Dieses Aufwachsen einer kristallinen Substanz auf einer anderen, bei dem auf Grund von Gitteranalogien bestimmte Orientierungsbeziehungen eingehalten werden, bezeichnet man als Epitaxie. Die Epitaxie findet eine breite Anwendung auf einem ganz anderen Gebiet, nämlich der Halbleitertechnik. Hier läßt man auf einer geeigneten kristallinen Unterlage

dünne Schichten verschiedener bzw. unterschiedlich dotierter Halbleitersubstanzen epitaktisch übereinander wachsen und erzeugt auf diesem Wege winzig kleine Halbleiterbauelemente mit komplizierten elektronischen Funktionen.

Schnee und Eis sind hinsichtlich ihres Gitterbaus, d. h. ihrer kristallographischen Natur, identisch. Auch die massiven Eiskristalle, die beim Gefrieren von Wasser entstehen, sind von sechszähliger Symmetrie. Freilich haben die Eiskristalle, die wir unserem Kühlschrank entnehmen, um ein Experiment „on the rocks“ auszuführen, nichts mit der Symmetrie von Eiskristallen zu tun; es sind nur polykristalline Aggregate. Es erweist sich überhaupt als recht schwierig, größere Einkristalle aus Eis zu züchten, da es zu nadelförmigem Wachstum neigt. Große Einkristalle aus Eis können jedoch auf stillen, abgeschiedenen Seen entstehen, wenn sie im Winter gefrieren, ohne daß sich auch nur die geringste Welle regt. In der Eisdecke solcher Seen kann man klare Stücke finden, die sich u. U. bis in metergroße Bereiche als Einkristalle erweisen. Die sechszählige Symmetrieachse (c-Achse) dieser Kristalle ist stets senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert, da sie die Richtung des stärksten Wärmeleitvermögens darstellt. Nun ist den Eisplatten auf einem See die sechszählige Symmetrie auch nicht ohne weiteres anzusehen. Auf TYNDALL geht der folgende Demonstrationsversuch zurück: Eine einkristalline Eisplatte wird mit einer Projektionseinrichtung durchstrahlt. Die Wärme-



Abb. 6.8 Schmelzfiguren in einem Eiskristall („Negative Kristalle“)
(Aufnahme: BASS/MAGUN)

strahlung der Projektionslampe durchdringt dabei den Kristall und wird von irgendwelchen Staubpartikeln, die im Kristall eingeschlossen sind, absorbiert. An diesen Punkten kommt es zum Schmelzen des Kristalls, und in wenigen Sekunden wachsen im Innern des Kristalls sternförmige Schmelzfiguren (Abb. 6.8), negative Kristalle gewissermaßen, die eine verblüffende Ähnlichkeit mit den Schneesternen haben und die die sechszählige Symmetrie des Eiskristalls deutlich widerspiegeln.

Whiskers

Nächst den Dendriten verdient noch eine weitere ungewöhnliche Ausbildung von Kristallen erwähnt zu werden, die Whiskers. Die Übersetzung dieses englischen Wortes bedeutet „Bart“: Es handelt sich um haarförmige oder fadenförmige Kristalle. Seit langem kennt der Bergmann das Haarsilber. Das sind natürliche, fadenförmige Silberkristalle; sie gehören aber ihrer Bildungsweise nach zu den Dendriten. Die eigentlichen Whisker-Kristalle sind mikroskopisch dünne Fäden, noch zehnfach dünner als ein Haar! Ihre Durchmesser bewegen sich in der Größenordnung von einigen Mikrometern, also von tausendstel Millimetern. Man kennt heute Whiskers von den verschiedensten Substanzen, von Metallen, von Salzen und von vielen anderen Stoffen (Abb. 6.9).

Stärkeres Interesse richtete sich auf die Whiskers, als man feststellte, daß sie die Urheber von Störungen in elektrischen Bauteilen sein können. Es gibt nämlich Fälle, daß Whiskers ohne jedes äußere Zutun spontan auf Drähten oder anderen Metallteilen wachsen. Im Laufe von Wochen oder Monaten können sie Längen von mehreren Millimetern erreichen (Abb. 6.10) und unter Umständen in den betreffenden Bauteilen einen elektrischen Kurz-

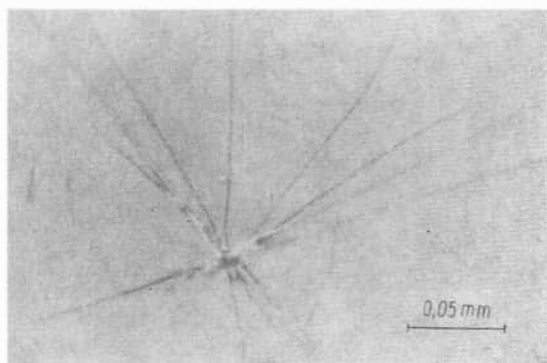


Abb. 6.9 Whiskers von Anthrachinon

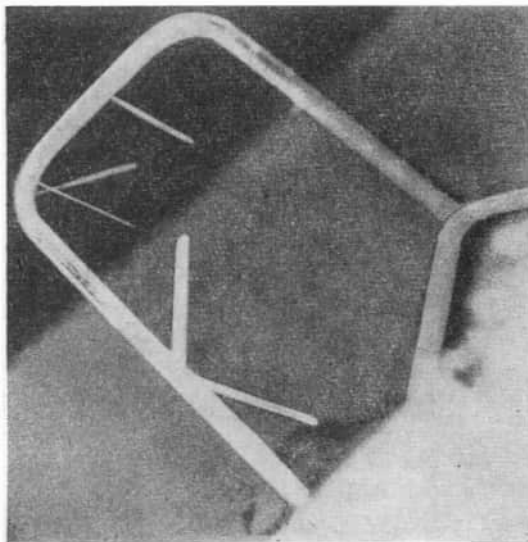


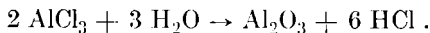
Abb. 6.10 Zinnwhiskers auf einem Draht in einem elektrischen Bauelement

schluß verursachen. Fürwahr ein merkwürdiger Vorgang! Die Atome, die den Whisker aufbauen, wandern dabei durch Diffusion aus dem Metall der Unterlage heraus und an der Oberfläche des Whiskers entlang bis zu seiner Spitze, wo sie angebaut werden. Thermodynamisch betrachtet, verlassen die Atome energetisch ungünstige Positionen in Korngrenzen oder stark verformten Bereichen des Unterlagemetalls und begeben sich in eine energetisch bevorzugte Position an der Whiskerspitze. Die energetische Bilanz ist also verständlich; trotzdem ist die Bewegung der Atome über die ganze Länge des Whiskers verblüffend. Auch wenn Whiskers aus Lösungen oder aus einer Gasphase wachsen, müssen die auftreffenden Atome entlang der Oberfläche zur Spitze diffundieren. Es gibt allerdings auch Fadenkristalle, die nicht an ihrer Spitze wachsen, sondern an ihrer Basis, den Kristall dabei emporschiebend.

Das Interesse an den Whiskers verstärkte sich seit den fünfziger Jahren abermals, als man an solchen Kristallen sensationell große Festigkeiten messen konnte. Die Streckgrenze eines Whiskers kann den tausendfachen Wert einer „normalen“ Kristallprobe aus demselben Material erreichen. Was hat es damit für eine Bewandnis? Nun, die Festigkeit eines Kristalls, die u. a. in der Härte, in der Zerreißfestigkeit und der Streckgrenze zum Ausdruck kommt, ist eine sehr komplizierte Eigenschaft. Man kann zwar abschätzen, welche Festigkeit ein Kristall auf Grund der Bindungskräfte zwischen seinen Atomen haben sollte, doch werden solche Festigkeiten, wie sie den Bindungs-

kräften entsprechen, von den normalen Kristallen auch nicht annähernd erreicht. Das kommt daher, daß alle realen Kristalle mit zahlreichen Fehlern ihres Gitterbaus durchsetzt sind. Und die Festigkeit einer Gitterstruktur wird von der schwächsten Stelle bestimmt, die bei einer Beanspruchung zuerst nachgibt oder auseinanderbricht. Diese schwachen Stellen sind die Gitterfehler. Die große Festigkeit des Whiskers rührt daher, daß nur wenige Fehler in ihrem Gitterbau vorhanden sind.

Man hat sehr bald daran gedacht, aus Whiskers Werkstoffe mit einer bisher nie erreichten Festigkeit herzustellen. So ist versucht worden, Whiskers in andere Materialien zu deren Verstärkung einzubetten, vergleichbar dem Stahl im Stahlbeton oder mit Glasfasern verstärkten Kunststoffen. Das Problem besteht darin, technisch und ökonomisch brauchbare Methoden zu finden, Whiskers in größerer Menge und gleichbleibender Qualität herzustellen, die durchweg die hohe Festigkeit besitzen. Gute Ergebnisse hat man z. B. mit Whiskers aus Aluminiumoxid, Al_2O_3 , erzielt, die in einer Gasphasenreaktion bei hohen Temperaturen erzeugt werden:



Diese Whiskers werden dann in Metalle, wie Kobalt oder Nickel, eingegossen.

Kristalldefekte

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, daß in einem cm^3 eines Kristalls rund 10^{24} Atome enthalten sind, eine geradezu unvorstellbar große Anzahl! Da überrascht es nicht, wenn hin und wieder Abweichungen von der strengen Ordnung der Kristallstruktur vorkommen, wenn im Kristall Baufehler auftreten. Denken wir noch einmal an das Wachstum der Kristalle: Eine Kristallisationsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 1 cm/h für das Fortschreiten der Wachstumsfront ist bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze üblich. Eine Atomschicht hat eine Dicke von rd. 0,1 nm. Für die Anlagerung einer Atomschicht an den Kristall gemäß dem Wachstumsmodell von Abb. 4.2 steht demnach eine Zeitspanne in der Größenordnung von nur 10^{-5} s zur Verfügung, in der z. B. auf einem cm^2 rd. 10^{16} Atome in ihre richtige Position gelangen müssen. Kein Wunder, wenn dabei Baufehler vorkommen! Eine weitere Überlegung: Im Abschnitt über die Halbleiter wurde ausgeführt, daß in jedem cm^3 einer „chemisch reinen“ Substanz immer noch rund 10^{20} Fremdatome enthalten sind. Jedes Fremdatom bewirkt in seiner unmittelbaren Umgebung eine mehr oder weniger starke Veränderung der Bindungsverhältnisse und der Anordnung der Atome, stellt also einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Baufehler dar.

Ganz am Anfang haben wir gesehen, daß die Atome je nach der Temperatur

Schwingungsbewegungen auf ihren Gitterplätzen ausführen. Wenn wir die Positionen der Atome in einer Gitterstruktur angeben oder zeichnerisch darstellen, wie z. B. in den Abbildungen 2.6, 2.8, 2.9, 2.11, 2.12 usw., dann ist das nicht die eigentliche Position des schwingenden Atoms, sondern nur seine Position im zeitlichen Mittel. Selbst am absoluten Nullpunkt kommen die Schwingungen nicht vollkommen zur Ruhe, es bleibt noch eine gewisse Schwingungsenergie („Nullpunktsenergie“) im Kristall. Je höher die Temperatur wird, desto stärker werden die Schwingungen. Dabei ist die Schwingungsenergie jedoch nicht gleichmäßig auf die Atome verteilt, sondern unterliegt einem ständigen, statistischen Austausch zwischen den Atomen. Wenn es der Zufall will, wird die Schwingungsbewegung eines einzelnen Atoms so heftig, daß die Bindungskräfte das betreffende Atom nicht mehr in seiner Gitterposition festhalten können: Das Atom verläßt seinen Platz und hinterläßt eine „Leerstelle“. Das Atom selbst bleibt als „Zwischengitteratom“ im Kristall oder wandert an seine Oberfläche. Natürlich können solche Defekte auch wieder ausheilen, wenn z. B. ein Zwischengitteratom bei seiner Wanderung (Diffusion) auf eine Leerstelle trifft. Der Gehalt an solchen Defekten in einem Kristall in Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich theoretisch berechnen. So ergibt sich, daß beispielsweise in einem Kupferkristall bei 800 °C auf je 10^5 Atome eine Leerstelle kommt. Das ist zwar nur eine geringe Konzentration an Leerstellen, immerhin sind es doch 10^{19} je cm^3 .

Fremdatome, Leerstellen und Zwischengitteratome stellen Baufehler von atomarer Ausdehnung dar, es sind gewissermaßen punktförmige Defekte. Daneben gibt es Baufehler mit linienhafter und mit flächenhafter Ausdehnung. Die systematische Erforschung der Kristallbaufehler führte auf viele differenzierte Formen solcher Baufehler; es gibt, wenn man so will, eine ausgedehnte „Pathologie“ der Kristalle. Viele Eigenschaften der Kristalle werden gar nicht von ihren Materialeigenschaften an sich, sondern von den Baufehlern bestimmt. Am auffälligsten ist das bei der Festigkeit, wird sie doch, wie schon erwähnt, durch die Baufehler um einen Faktor 10^3 gegenüber den theoretischen Werten für ungestörte Kristalle herabgesetzt.

Wir wollen uns in diesem Zusammenhang in groben Zügen den Mechanismus vor Augen führen, nach welchem ein Kristall bei Einwirkung äußerer Kräfte verformt wird. Bekanntlich unterscheidet man eine elastische und eine plastische Verformung. Wirkt eine Kraft auf einen Körper ein, dann ändert er, der Kraft nachgebend, in gewissem Maße seine Gestalt. Stellt der Körper nach Wegnahme der einwirkenden Kraft seine ursprüngliche Gestalt wieder her, handelt es sich um eine elastische Verformung. Verbleibt trotz Wegnahme der Kraft noch eine gewisse Deformation, dann enthielt die Verformung auch einen plastischen Anteil. Je größer die einwirkenden Kräfte und damit die Verformung werden, desto größer wird im allgemeinen der plastische Anteil, selbstverständlich in Abhängigkeit vom jeweiligen Material.

Es ist interessant, sich einmal die Frage vorzulegen, wie ein Kristallgitter plastisch verformt werden kann, ohne es dabei zu zerstören. Eine Modellvorstellung hierzu wurde schon in den zwanziger Jahren entwickelt: Unter Einwirkung einer Schubspannung gleiten bestimmte Ebenen des Gitters übereinander (Abb. 6.11). Wenn die Abgleitung entlang dieser Gleitebene

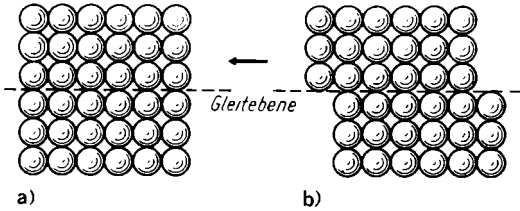


Abb. 6.11 Gleitvorgang in einem einfachen kubischen Gitter a) vor dem Gleiten; b) nach der Abgleitung um eine Gitterkonstante

eine oder mehrere Gitterkonstanten beträgt, dann ist das Gitter nach dem Vorgang soweit wieder intakt. Nehmen wir an, daß sich solche Gleitvorgänge auf zahlreichen parallelen Ebenen abspielen, dann lassen sich nach diesem Mechanismus beträchtliche plastische Verformungen erreichen, ohne daß das Gitter zerstört wird. Berechnet man jedoch die Kräfte, die theoretisch für diesen Gleitmechanismus erforderlich wären, und vergleicht sie mit dem Experiment, so erweist sich, daß in Wirklichkeit viel geringere Kräfte für eine plastische Verformung aufzuwenden sind. Der Gleitvorgang kann also nicht in der skizzierten Weise stattfinden, sondern geht schrittweise in der Form vor sich, daß immer nur eine Atomenreihe in der Gleitebene um den Betrag eines Gittervektors weiterrückt. In Abb. 6.12 wird angenommen, daß dieses schrittweise Weiterrücken am Rand des Kristalls seinen Anfang nimmt. Wir sehen: Es wird schließlich derselbe Endzustand erreicht, wie im Ergebnis von Abb. 6.11, jedoch müssen immer nur die Atome einer Gitterreihe in der Gleitrichtung bewegt werden, also nicht sämtliche Atome der Gleitebene gleichzeitig. Wie ohne weiteres einzusehen, werden für den schrittweisen Mechanis-

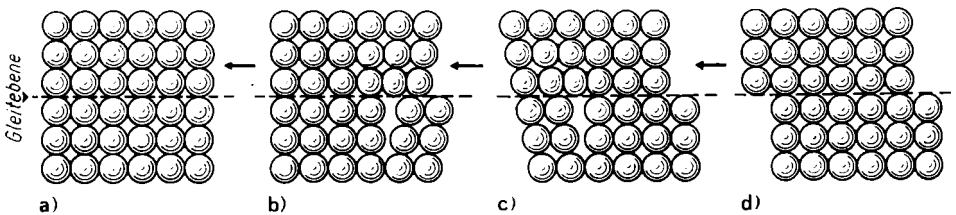


Abb. 6.12 Gleitvorgang unter Mitwirkung einer Stufenversetzung

mus relativ kleinere Kräfte benötigt. Allerdings entnehmen wir der Abb. 6.12b und 6.12c, daß dabei ein Gitterfehler eine wesentliche Rolle spielt, der als Versetzung bezeichnet wird: Eine der senkrecht verlaufenden Gitterebenen der oberen Kristallhälfte findet in der unteren Kristallhälfte keine Fortsetzung. Die Atome in der Umgebung dieses Gitterfehlers sind deshalb alle ein wenig aus ihrer richtigen Position verschoben. In einiger Entfernung von dieser Stelle ist davon jedoch kaum mehr etwas zu merken, ringsum ist das Gitter in Ordnung. Ergänzen wir Abb. 6.12b bzw. c in der dritten Dimension, erkennen wir, daß der durch eine Versetzung bewirkte Baufehler eine linienhafte Erstreckung erhält. Abb. 6.12b und c zeigen eine sogenannte Stufenversetzung. Es sind auch noch Versetzungen anderer Art in einem Gitter möglich. Der Gleitvorgang vollzieht sich also jeweils entlang der Versetzungslinie. Eine Versetzungslinie muß auch nicht immer gerade verlaufen, wie in unserem Schema zunächst angenommen, und der ganze Vorgang ist in Wirklichkeit noch verschiedentlich modifiziert. Das Grundschema bleibt aber dasselbe: Eine plastische Verformung von Kristallen erfolgt durch die Bewegung von Versetzungen.

Flüssige Kristalle

Als im Jahre 1888 der österreichische Botaniker FRIEDRICH REINITZER den Schmelzpunkt von Cholesterinbenzoesäure bestimmen wollte, machte er eine merkwürdige Beobachtung: Die Substanz schmilzt bei 145°C zu einer trüben Flüssigkeit, und erst bei 179°C entsteht eine „normale“, klar durchsichtige Schmelze. Damit hatte er das Phänomen der flüssigen Kristalle entdeckt. Lange Zeit wurde der flüssig-kristalline Zustand als Besonderheit betrachtet. Heute kennt man viele tausend organische Verbindungen, die derartige Zustände aufweisen; das Gebiet der flüssigen Kristalle ist in den letzten zehn Jahren aus dem Schattendasein einer wissenschaftlichen Kuriosität in den Brennpunkt intensiver Forschungen gerückt. Unter Verwendung flüssiger Kristalle wurden elektrooptische Anzeigesysteme konstruiert, die wenige Millimeter dick sind und nur eine sehr geringe elektrische Leistung beanspruchen. Sie finden Anwendung zur Anzeige von Ziffern in elektronischen Uhren, Rechenmaschinen und anderen Geräten, in Armaturen für Fahrzeuge etc., bei fernbedienten Verkehrs- und Hinweistafeln, Fahr- und Flugplänen, und man arbeitet an der Herstellung ebenso flacher elektrooptischer Bildschirme für das Fernsehen, die anstelle der Bildröhren treten sollen. In der medizinischen Diagnostik werden flüssig-kristalline Cholesterin-Verbindungen benutzt, deren Farbe in empfindlicher Weise von der Temperatur abhängig ist.

Sie werden auf den Körper aufgetragen und zeigen Gebiete erhöhter Körpertemperatur an, wodurch der Arzt Entzündungen und Tumore genau lokalisieren kann.

Worin besteht nun das Wesen der „flüssigen Kristalle“ oder – wie man auch sagt – der „kristallinen Flüssigkeiten“? Schon die Bezeichnung scheint ein Widerspruch in sich zu sein, sie charakterisiert aber sehr treffend das Verhalten dieser Stoffsysteme. Mit den Flüssigkeiten teilen die flüssigen Kristalle die Eigenschaft, „flüssig“ zu sein, wenngleich sie häufig eine große Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen. Hingegen haben sie mit den Kristalle keine gewisse Anisotropie, insbesondere von optischen Eigenschaften, gemeinsam. So zeigen sie (Tafel 9) Doppelbrechung und Dichroismus, das ist eine Abhängigkeit ihrer Farbe von der Polarisationsrichtung des Lichtes. Dieses merkwürdige Verhalten der flüssigen Kristalle erklärt sich daraus, daß die Moleküle einen Ordnungszustand einnehmen, der zwischen dem der Kristalle und dem der „normalen“ Flüssigkeiten liegt. Rekapitulieren wir: In einer isotropen Flüssigkeit sind die Atome oder Moleküle ungeordnet bzw. haben höchstens eine gewisse Nahordnung in kleinsten Bereichen; im Kristall gibt es eine strenge, dreidimensionale Ordnung über große Bereiche. Bei den flüssigen Kristallen lassen sich verschiedene Ordnungszustände unterscheiden. Den sogenannten smektischen Phasen (griech. $\sigma\mu\tilde{\gamma}\gamma\mu\alpha$: Schleim) liegt ein zweidimensionaler Aufbau zugrunde (Abb. 6.13); die Moleküle sind in Schichten angeordnet, wobei sich die Schichten leicht gegeneinander verschieben lassen. Je nach der Ordnung der Moleküle innerhalb der Schichten unterscheidet man noch eine Reihe einzelner smektischer Zustände. Die sogenannten nematischen Phasen (griech. $\nu\acute{\epsilon}\mu\alpha\tau\omicron\varsigma$: Faden) weisen demgegenüber nur eine Parallelorientierung der Längsachsen der Moleküle auf (Abb. 6.14), die sich normalerweise auch nur immer jeweils über kleinere Bereiche erstreckt; sie sind daher viel dünnflüssiger als die smektischen Phasen. Eine Parallelorientierung aller Moleküle über größere Bereiche läßt sich u. a. durch Einwirkung eines elektrischen Feldes erreichen. Eine spezielle Ordnung finden wir bei einer Reihe von Cholesterin-Verbindungen: Die Moleküle

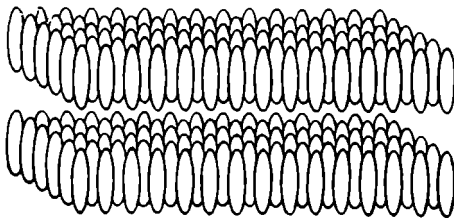


Abb. 6.13 Anordnung der Moleküle in smektischen Phasen

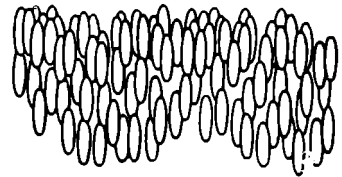


Abb. 6.14 Anordnung der Moleküle in nematischen Phasen

nehmen eine nematische Ordnung ein, die sich jeweils über schichtförmige Bereiche erstreckt; von Schicht zu Schicht ändert sich die Vorzugsorientierung jedoch um einen bestimmten konstanten Winkelbetrag (Abb. 6.15), der durch den speziellen, asymmetrischen Bau dieser Moleküle bedingt ist. In-

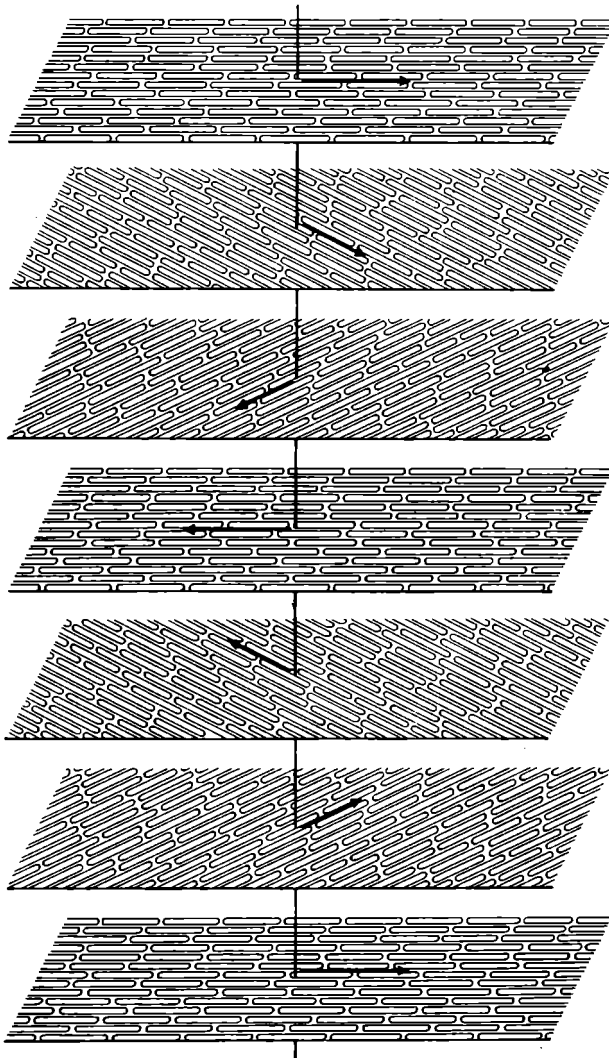
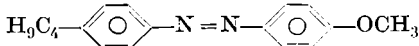


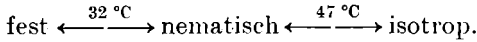
Abb. 6.15 Anordnung der Moleküle in cholesterinischen Phasen. Es ist jeweils nur etwa jede dreihundertste Schicht dargestellt.

folge dieses Aufbaus reflektieren die cholesterinischen Phasen gerade diejenige Wellenlänge des Lichtes, die der Schichtdicke entspricht. Diese Schichtdicke ändert sich mit der Temperatur.

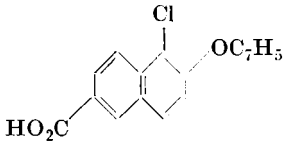
Flüssige Kristalle werden von solchen Molekülen gebildet, die flach gebaut und einigermaßen lang sind und dabei vor allem starr sein müssen. Ein typisches Beispiel liefern die Azobenzole, wie 4'-n-Butyl-4-methoxy-azobenzol



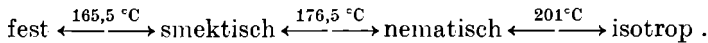
mit folgenden Umwandlungen:



Die Doppelbindung der Azogruppe, —N=N—, macht das Molekül starr. Ein Beispiel für den smektischen Typ ist die 5-Chlor-6-n-heptyloxy-2-naphthalin-säure



mit folgenden Umwandlungen:



In diesem Molekül ist der Naphthalin-Doppelring starr. Viele smektische Schmelzen gehen beim Erwärmen zunächst in eine nematische und erst dann in eine isotrope Schmelze über.

Bei den technischen Anwendungen benutzt man nematische oder cholesterinische flüssige Kristalle. Das Prinzip einer elektrooptischen Anzeigevorrichtung zeigt Abb. 6.16. Zwischen zwei Glasplatten wird eine dünne Schicht (5 ··· 50 μm) einer kristallinen Flüssigkeit eingeschlossen. Durch be-

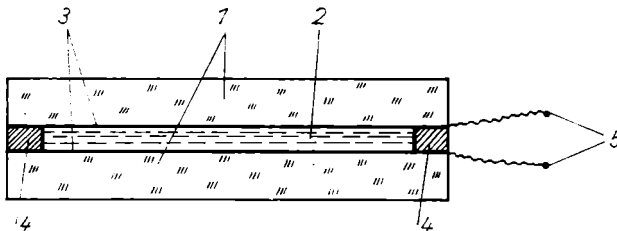


Abb. 6.16 Schema einer elektrooptischen Anzeigevorrichtung mit flüssigen Kristallen
 1 Glasplatten; 2 kristalline Flüssigkeit; 3 Elektroden;
 4 elektrisch isolierende Distanzfolie; 5 elektrische Anschlüsse

stimmte Kunstgriffe, die in manchen Fällen ein Produktionsgeheimnis darstellen, wird erreicht, daß die Orientierung der nematischen Moleküle über die ganze Schicht einheitlich ist. Auf der Innenseite tragen die Glasplatten eine durchsichtige, elektrisch leitende Schicht, z. B. aus Zinnoxid, SnO_2 , oder Indiumoxid, In_2O_3 . Mit Hilfe dieser Elektroden kann ein elektrisches Feld an die Schicht gelegt oder ein elektrischer Strom durch die Schicht geleitet werden. Dadurch ändert sich der Ordnungszustand der Moleküle im flüssigen Kristall, wobei sich die optischen Eigenschaften der Schicht ändern. Es können dabei eine ganze Reihe verschiedener Effekte auftreten. Die Veränderung der optischen Eigenschaften der Schicht kann man durch Einbau von Polarisations- und Farbfiltern ausnutzen, um in der Anzeigevorrichtung zwischen hell oder dunkel, durchsichtig oder undurchsichtig sowie zwischen verschiedenen Farben zu schalten.

Anhang I

Die Translationsgitter (Bravais-Gitter) und Kristallsysteme

Im allgemeinsten Fall wird ein Gitter durch drei Vektoren unterschiedlicher Länge (Gitterkonstanten a_0 , b_0 , c_0) aufgespannt, die untereinander beliebige Winkel einschließen können. Die Anordnung der Atome in einem Kristall kann – neben der translatorischen Wiederholung – außerdem verschiedene Symmetrien aufweisen. Dieser Symmetrie muß auch das betreffende Translationsgitter folgen. In der NaCl-Struktur liegt z. B. der Winkel zwischen den Vektoren (1) und (2) fest und beträgt 45° (Abb. I.1). Sei a_0 der Betrag des

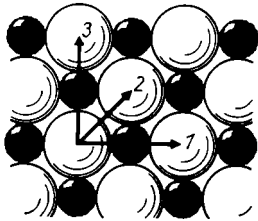


Abb. I.1 NaCl-Struktur mit Translationsvektoren

Vektors (1), dann kommt dem Vektor (2) nach dem Satz des PYTHAGORAS die Länge $a_0\sqrt{2}$ zu. Im Gitter der NaCl-Struktur ist überhaupt nur eine Gitterkonstante a_0 frei wählbar, damit sind zugleich die Beträge aller weiteren Vektoren im Gitter gegeben, und die Winkel liegen von vornherein fest. Anstelle von sechs Bestimmungsstücken im allgemeinen Fall wird das Gitter der NaCl-Struktur auf Grund seiner Symmetrie durch nur mehr ein Bestimmungsstück gegeben.

Insgesamt lassen sich nach diesen Gesichtspunkten 14 verschiedene Gittertypen unterscheiden (Abb. I.2a . . . n). Bei der geometrischen Beschreibung dieser Gittertypen sind in einigen Fällen Besonderheiten zu beachten, für die wieder die NaCl-Struktur ein Beispiel bietet: Neben den Vektoren (1) und (2) gibt es in dieser Struktur auch einen Translationsvektor (3) (Abb. I.1), der den gleichen Betrag a_0 hat wie der Vektor (1) und auf diesem senkrecht steht. Es ist nun praktikabler und bringt die Symmetrie der Struktur besser

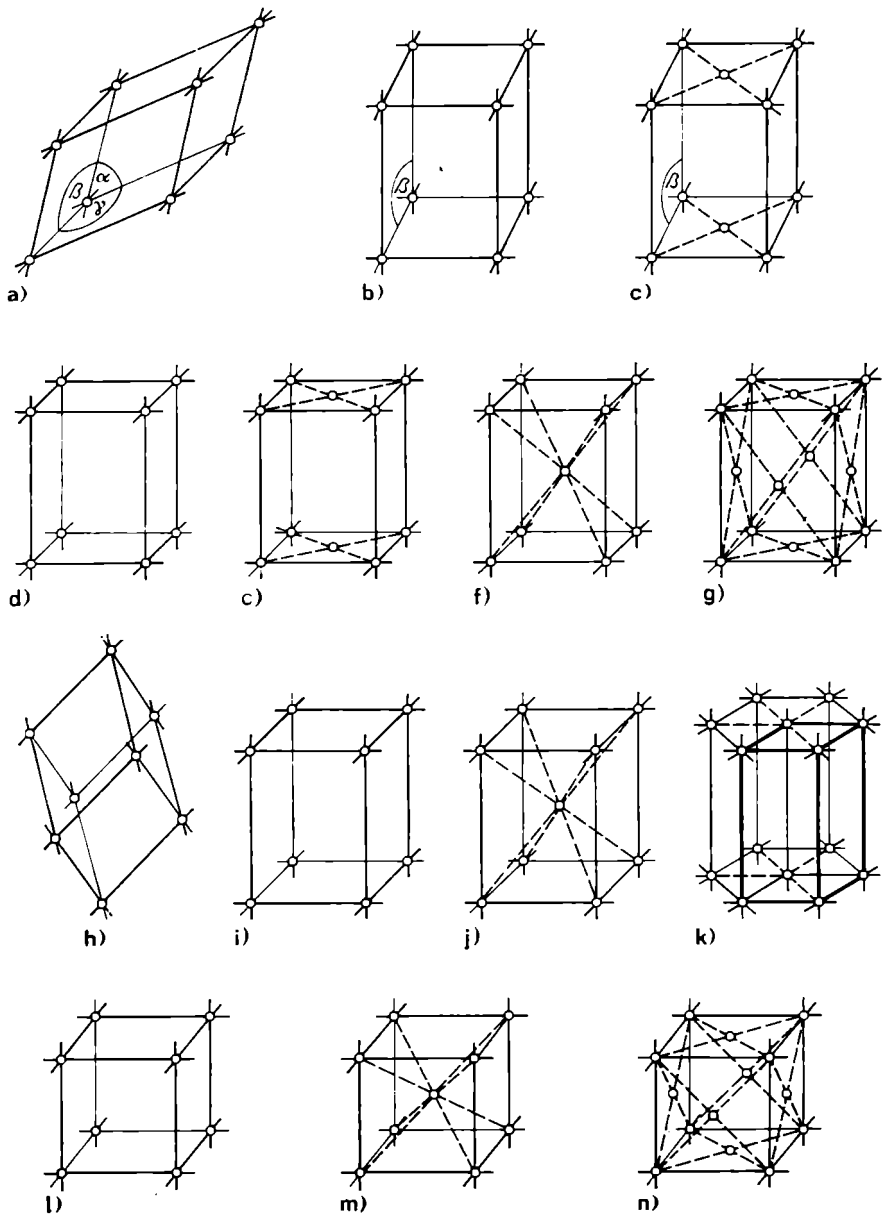


Abb. I.2 Die 14 Bravais-Gitter

a) triklin (einfaches) Gitter; b) einfach monoklines Gitter; c) basisflächenzentriertes monoklines Gitter; d) einfach rhombisches Gitter; e) basisflächenzentriertes rhombisches Gitter; f) raumzentriertes rhombisches Gitter; g) (allseitig) flächenzentriertes rhombisches Gitter; h) rhomboedrisches (trigonales) Gitter; i) einfach tetragonales Gitter; j) raumzentriertes tetragonales Gitter; k) hexagonales Gitter; l) einfach kubisches Gitter; m) innen-zentriertes kubisches Gitter; n) flächenzentriertes kubisches Gitter

zum Ausdruck, als Basisvektoren (bezüglich der dargestellten Ebene) diese beiden Vektoren (1) und (3) zu wählen. Spannen wir mit diesen beiden Vektoren ein (zweidimensionales) Gitter auf (vgl. Abb. 1.5), das quadratisch wird, dann müssen wir jedoch in jede Flächenmitte noch einen zusätzlichen Gitterpunkt einfügen, um sämtliche aus der Struktur abzuleitenden Gitterpunkte zu erfassen. Ein solches Gitter nennt man flächenzentriert. Auf entsprechende Weise sind die in Abb. I.2 vorkommenden zentrierten Gitter zu verstehen.

Durch die Verwendung der zentrierten Gitter wird deutlich, daß man die Gitter in 7 Kristallsystemen zusammenfassen kann, die durch eine bestimmte Anordnung der Basisvektoren gekennzeichnet sind:

1. Triklines System: Die Basisvektoren sind ungleich lang und schließen beliebige Winkel ein; $a_0 \neq b_0$; $b_0 \neq c_0$; $c_0 \neq a_0$; $\alpha \neq \beta$; $\beta \neq \gamma$; $\gamma \neq \alpha$ (Gitter I.2a).

2. Monoklines System: Die Basisvektoren sind ungleich lang, zwei der Basisvektoren stehen senkrecht zum dritten; $a_0 \neq b_0$; $b_0 \neq c_0$; $c_0 \neq a_0$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ (Gitter I. 2b; I. 2c).

3. Rhombisches System: Die Basisvektoren sind ungleich lang und stehen senkrecht zueinander; $a_0 \neq b_0$; $b_0 \neq c_0$; $c_0 \neq a_0$; $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ (Gitter I.2d; I.2e; I.2f; I.2g).

4. Trigonalessystem: Die Basisvektoren sind gleich lang und schließen gleiche Winkel miteinander ein (stehen jedoch nicht senkrecht zueinander); $a_0 = b_0 = c_0$; $\alpha = \beta = \gamma (\neq 90^\circ)$ (Gitter I.2h).

5. Tetragonales System: Die Basisvektoren stehen rechtwinklig zueinander, zwei der Basisvektoren sind gleich lang; $a_0 = b_0 \neq c_0$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Gitter I.2i; I.2j).

6. Hexagonales System: Zwei gleich lange Basisvektoren schließen einen Winkel von 120° ein und stehen senkrecht auf dem dritten Basisvektor; $a_0 = b_0 \neq c_0$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ (Gitter I.2k).

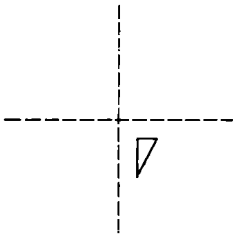
7. Kubisches System: Die Basisvektoren sind gleich lang und stehen senkrecht zueinander; $a_0 = b_0 = c_0$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Gitter I.2l; I.2m; I.2n).

Anhang II

Die 32 Kristallklassen

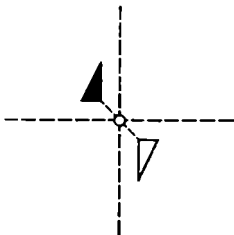
In der folgenden, nach Kristallsystemen geordneten Aufstellung der 32 Kristallklassen wird die Symmetrie durch eine entsprechende Anordnung von Dreiecken zum Ausdruck gebracht. Bei den Dreiecken wird eine Oberseite (weiß) und eine Unterseite (schwarz) unterschieden. (Man kann sich auch vorstellen, daß die weißen Dreiecke oberhalb, die schwarzen Dreiecke unterhalb der Zeichenebene angeordnet sein sollen.) Wenn ein weißes und ein schwarzes Dreieck übereinander fallen, wird dafür ein schraffiertes Dreieck gezeichnet.

Die Klassen, die mit einem * gekennzeichnet sind, enthalten nur ein Symmetrieelement, so daß durch die Dreiecke gleichzeitig eine Darstellung des betreffenden Symmetrieelementes gegeben wird.



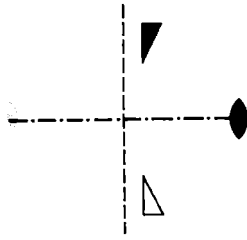
Triklines System
Klasse 1.

Es gibt kein Symmetrieelement. Das Dreieck wiederholt sich nicht.




* *Klasse $\bar{1}$* (sprich: eins quer).

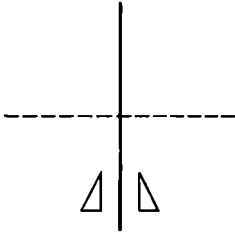
Einziges Symmetrieelement ist ein Symmetriezentrum, dargestellt als \circ .



Monoklines System

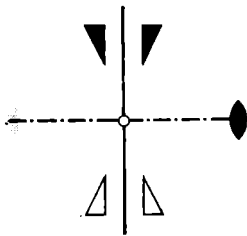
* Klasse 2

Einziges Symmetrieelement ist eine zweizählige Achse, dargestellt als .



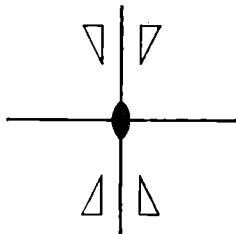
* Klasse m

Einziges Symmetrieelement ist eine Spiegelebene (kräftig ausgezogen).



Klasse $2/m$ (sprich: 2 über m)

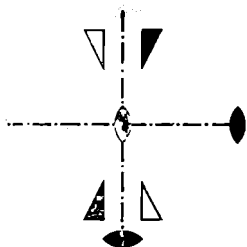
Eine zweizählige Achse senkrecht auf einer Spiegelebene; dazu ein Symmetriezentrum.



Rhombisches System

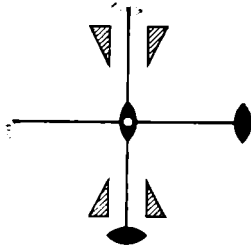
Klasse $mm2$

Zwei Spiegelebenen senkrecht zueinander, in ihrer Schnittlinie eine zweizählige Achse (senkrecht auf der Zeichenebene).



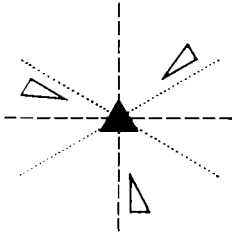
Klasse 222

Drei zueinander senkrechte, zweizählige Achsen.



Klasse mmm

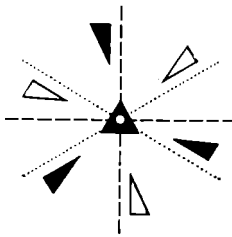
Drei zueinander senkrechte Spiegelebenen (davon eine in der Zeichenebene); ihre Schnittlinien sind zweizählige Achsen; dazu ein Symmetriezentrum.



Trigonales System

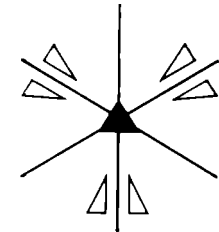
* *Klasse 3*

Einziges Symmetrieelement ist eine dreizählige Achse, dargestellt als \blacktriangle .



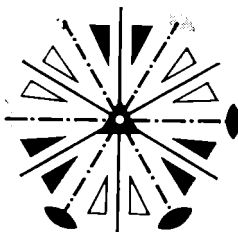
* *Klasse $\bar{3}$*

Einziges Symmetrieelement ist eine Inversionsdrehachse $\bar{3}$ (sprich: drei quer), dargestellt als \blacktriangle . (Eine $\bar{3}$ -Achse enthält gleichzeitig ein Symmetriezentrum und eine dreizählige Achse und ist selbst sechszählig.)



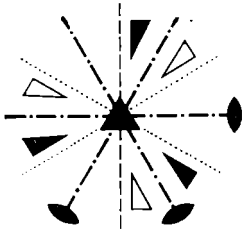
Klasse $\bar{3}m$

Eine dreizählige Achse, entlang welcher sich drei Spiegelebenen unter Winkeln von 60° schneiden.



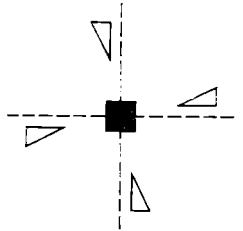
Klasse $\bar{3}m$

Eine $\bar{3}$ -Achse, entlang welcher sich drei Spiegelebenen unter Winkeln von 60° schneiden; dazu ein Symmetriezentrum und drei zweizählige Achsen in der Zeichenebene.



Klasse 32

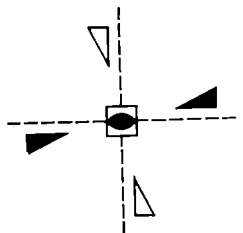
Eine dreizählige Achse und senkrecht zu ihr drei zweizählige Achsen, die sich unter Winkeln von 60° schneiden.



Tetragonales System

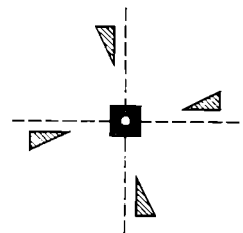
* *Klasse 4*

Einziges Symmetrieelement ist eine vierzählige Achse, dargestellt als \blacksquare .



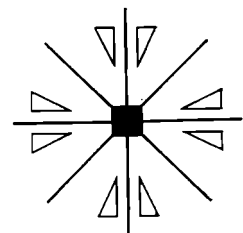
* *Klasse $\bar{4}$*

Einziges Symmetrieelement ist eine Inversionsdrehachse $\bar{4}$, dargestellt als \square (eine $\bar{4}$ -Achse enthält gleichzeitig eine zweizählige Drehachse und ist selbst vierzählig).



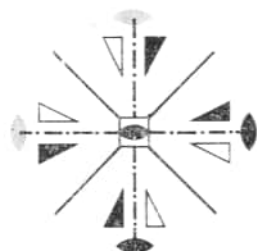
Klasse $4/m$

Eine vierzählige Achse; senkrecht dazu eine Spiegelebene (in der Zeichenebene); dazu ein Symmetriezentrum.



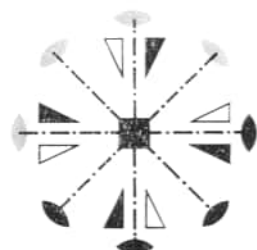
Klasse $4mm$

Eine vierzählige Achse, entlang welcher sich vier Spiegelebenen unter Winkeln von 45° schneiden.



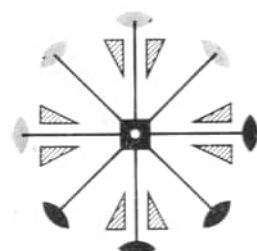
Klasse $\bar{4}2m$

Eine $\bar{4}$ -Achse, entlang welcher sich zwei Spiegelebenen unter einem Winkel von 90° schneiden: senkrecht zur $\bar{4}$ -Achse und unter Winkeln von 45° zu den Spiegelebenen zwei zweizählige Achsen.



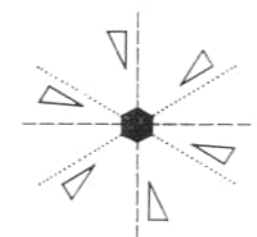
Klasse 422

Eine vierzählige Achse und senkrecht zu ihr vier zweizählige Achsen (in der Zeichenebene), die sich unter Winkeln von 45° schneiden.



Klasse $4/mmm$

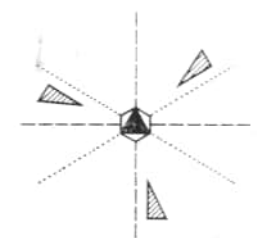
Eine vierzählige Achse, entlang welcher sich vier Spiegelebenen unter Winkeln von 45° schneiden, eine weitere Spiegelebene senkrecht zur 4-Achse (in der Zeichenebene), dazu ein Symmetriezentrum: vier zweizählige Achsen in den Spiegelebenen senkrecht zur 4-Achse.



Hexagonales System

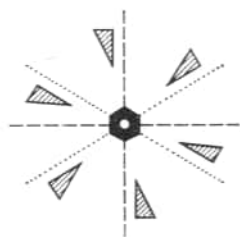
* Klasse 6

Einziges Symmetrieelement ist eine sechszählige Achse, dargestellt als \bullet (sie enthält gleichzeitig eine zweizählige und eine dreizählige Achse).



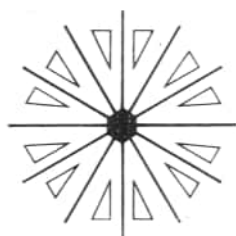
* Klasse $\bar{6}$

Einziges Symmetrieelement ist eine Inversionsdrehachse $\bar{6}$, dargestellt als \ominus (sie enthält gleichzeitig eine dreizählige Achse und senkrecht zu ihr eine Spiegelebene [in der Zeichenebene]).



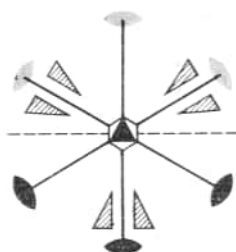
Klasse $\bar{6}/m$

Eine sechszählige Achse und senkrecht zu ihr eine Spiegelebene: dazu ein Symmetriezentrum.



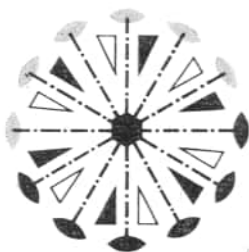
Klasse $6mm$

Eine sechszählige Achse, entlang welcher sich sechs Spiegelebenen unter Winkeln von 30° schneiden.



Klasse $\bar{6}m2$

Eine $\bar{6}$ -Achse, entlang welcher sich drei Spiegelebenen unter Winkeln von 60° schneiden; dazu drei zweizählige Achsen senkrecht zur $\bar{6}$ -Achse und in diesen Spiegelebenen; eine weitere Spiegelebene senkrecht zur $\bar{6}$ -Achse (in der Zeichenebene).



Klasse 622

Eine sechszählige Achse und senkrecht zu ihr sechs zweizählige Achsen, die sich unter Winkeln von 30° schneiden.

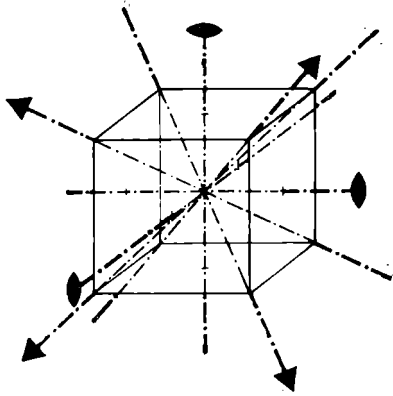


Klasse $6/mmm$

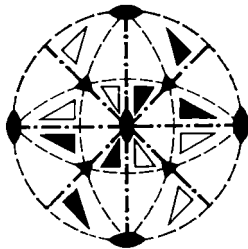
Eine sechszählige Achse, entlang welcher sich sechs Spiegelebenen unter Winkeln von 30° schneiden, senkrecht zur Achse eine weitere Spiegelebene (in der Zeichenebene); dazu sechs zweizählige Achsen (in der Zeichenebene) und ein Symmetriezentrum.

Kubisches System

Die Klassen des kubischen Systems sind dadurch gekennzeichnet, daß es entweder drei zweizählige Achsen oder drei vierzählige Achsen gibt, die aufeinander senkrecht stehen; außerdem gibt es stets vier dreizählige Achsen, die die zuerst genannten Achsen unter einem Winkel von $54^\circ 44'$ schneiden. Man bezieht diese Anordnung am besten auf einen Würfel: Die drei zwei- bzw. vierzähligen Achsen verlaufen vom Mittelpunkt des Würfels auf die Flächenmitten, und die Raumdiagonalen des Würfels sind die dreizähligen Achsen. Die zeichnerische Darstellung der Symmetrie geschieht in der Weise, daß die Dreiecke auf der Oberfläche einer Kugel angenommen werden. Diese Kugeloberfläche wird dann in die Zeichenebene projiziert (analog der Darstellung einer Erdhalbkugel).

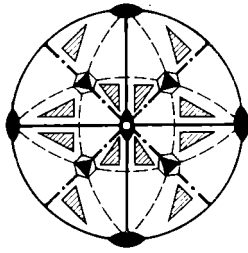


Anordnung der Achsen in der Klasse 23



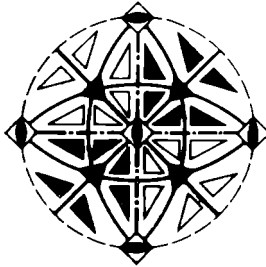
Klasse 23

Drei zueinander senkrechte Achsen (in Richtung der Flächenmitten eines Würfels) und vier dreizählige Achsen (als Raumdiagonalen des Würfels).



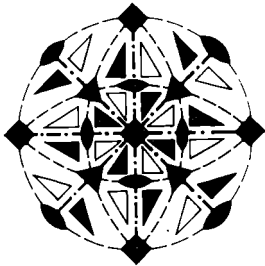
Klasse $m\bar{3}$

Drei zweizählige Achsen, senkrecht zu ihnen drei Spiegelebenen, vier dreizählige Achsen; letztere sind zugleich $\bar{3}$ -Achsen; dazu ein Symmetriezentrum.



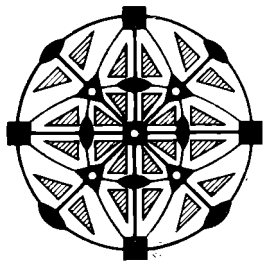
Klasse $\bar{4}3m$

Drei zweizählige Achsen, die zugleich $\bar{4}$ -Achsen sind, vier dreizählige Achsen; außerdem sechs Spiegelebenen (durch die Raumdiagonalen des Würfels).



Klasse 432

Drei vierzählige Achsen (in Richtung auf die Flächenmitten des Würfels), vier dreizählige Achsen (als Raumdiagonalen, also in Richtung auf die Würfecken) und sechs zweizählige Achsen (in Richtung auf die Kantenmitten des Würfels).



Klasse $m\bar{3}m$

Drei vierzählige Achsen (in Richtung auf die Flächenmitten des Würfels), senkrecht zu ihnen drei Spiegelebenen; sechs zweizählige Achsen (in Richtung auf die Kantenmitten), senkrecht zu ihnen sechs weitere Spiegelebenen; vier dreizählige Achsen (als Raumdiagonalen), die zugleich $\bar{3}$ -Achsen sind; dazu ein Symmetriezentrum.

Anhang III

Edelsteine und Halbedelsteine

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften von Edel- und Halbedelsteinen. Die Edel- und Halbedelsteine sind Varietäten bestimmter Minerale, ihre Bezeichnungen und Namen sind nicht immer einheitlich; auch die Unterscheidung in Edelsteine und Halbedelsteine ist rein willkürlich. An erster Stelle steht deshalb in der Tabelle die Bezeichnung des Minerals mit seiner kristallchemischen Formel. Als Eigenschaften, die zur Identifizierung eines Minerals und damit des betreffenden Edelsteins herangezogen werden können, werden die Dichte, die Härte und die Lichtbrechung angegeben. Die Dichte läßt sich sehr einfach bestimmen – sofern der Stein nicht bereits zu einem Schmuckstein gefaßt ist. Die Härte wird in der praktischen Skala von MOHS angegeben, die auf einer Reihe von zehn nach ihrer Ritzhärte geordneten Vergleichsmineralen beruht: 1 Talk – 2 Gips – 3 Calcit (Kalkspat) – 4 Fluorit (Flußspat) – 5 Apatit – 6 Feldspat – 7 Quarz – 8 Topas – 9 Korund – 10 Diamant. Ein Mineral in dieser Reihe ritzt jeweils alle vorhergehenden und wird von allen folgenden geritzt. Minerale bis Härte 2 kann man mit dem Fingernagel ritzen, bis Härte 5 mit dem Messer. Ab Härte 6 ritzen die Minerale Fensterglas; die am höchsten geschätzten Edelsteine besitzen auch eine große Härte. Zur Charakterisierung der Lichtbrechung werden die Brechungsindizes angegeben. Infolge der Anisotropie der Kristalle sind die Brechungsindizes für verschiedene Ausbreitungsrichtungen des Lichtes im Kristall im allgemeinen unterschiedlich. Deshalb werden für triklinen, monoklinen und rhombischen Kristalle drei Hauptbrechungsindizes, n_x , n_y , n_z , angegeben, für trigonale, tetragonale und hexagonale Kristalle zwei Brechungsindizes, n_o und n_e , und für kubische Kristalle, deren optische Eigenschaften isotrop sind, ein Brechungsindex n .

Die Farbe ist typisch für die einzelnen Edelsteinvarietäten, sie ist jedoch kein sicheres Erkennungsmerkmal.

Tabelle zu Anhang III

<i>Mineral</i> Formel Kristallsystem Kristallklasse	Dichte ρ Härte H (nach Mohs) Brechungsindex n	Edelstein- varietät	Farbe	Fundstätten
<i>Diamant</i> C kubisch $m\bar{3}m$	$\rho = 3,52$ $H = 10$ $n = 2,407$ (rot) ... 2,465 (violett)	—	farblos oder schwache Färbungen (gelb, blau)	Kongo, Südafrika, Südwest- afrika, Indien (Dekkan), Borneo, Brasilien, Angola, Goldküste, Sierra Leone, Guinea, UdSSR (Lakutien), Tanganjika
<i>Korund</i> Al_2O_3 trigonal $\bar{3}m$	$\rho = 3,9 \dots 4,1$ $H = 9$ $n_o = 1,769$ $n_e = 1,761$	Rubin Saphir Leukosaphir Sternrubin	rot blau weiß bis gelb charakteristische Licht- effekte (Asterismus) durch orientiert ein- gelagerte Nadelchen von Rutil, TiO_2	Burma, Thailand, Ceylon, Borneo, Australien (Queensland), Madagaskar, USA (Montana)
<i>Spinell</i> $MgAl_2O_4$ kubisch $m\bar{3}m$	$\rho = 3,5$ $H = 8$ $n = 1,72 \dots 1,77$	Eder Spinell Rubinspinell Rubinbalais Rubicell Chlorospinell	rot, blau, gelb dunkelrot blafrot bläulichrot violett, braun, grün	Burma, Ceylon, Indien, Thailand, USA (New York), Schweden UdSSR (Ural)
<i>Chrysoberyll</i> Al_2BeO_4 rhombisch mmm	$\rho = 3,68 \dots 3,78$ $H = 8,5$ $n_x = 1,747$ $n_y = 1,748$ $n_z = 1,756$	orientalischer Chrysolith edles Katzen- augo Alexandrit	spargelgrün bis smaragdgrün, hellgelb- grün bis goldgelb, bräun- lichgelb bis braun wogender Lichtschein grün/rot (je nach Licht- einfall wechselt)	Ceylon, UdSSR (Ural), Burma, Brasilien, USA (Colorado, Connecticut), Madagaskar, UdSSR (Mähren), Schweden

<p><i>Zirkon</i> $ZrSiO_4$ tetragonal $4/mmm$</p>	<p>$\rho = 4,0 \dots 4,7$ $H = 7,5$ $n_o = 1,960$ $n_e = 2,01$</p>	<p>Hyazinth Jargon Maturadumant</p>	<p>rot bis bräunlichorange blau strohgelb farblos (auch durch Brennen brauner Steine), ferner grün, gelb, violett, blau (nach reduzierendem Brennen,</p>	<p>Ceylon, Thailand, Australien, Tasmanien</p>
<p><i>Olivin</i> $(Mg,Fe)_2SiO_4$ rhombisch mmm</p>	<p>$\rho = 3,3 \dots 3,4$ $H = 6,5 \dots 7$ $n_x = 1,661$ $n_y = 1,678$ $n_z = 1,697$</p>	<p>Chrysolith</p>	<p>gelbgrün, olivgrün, braungrün</p>	<p>Ägypten (Insel Soborget im Roten Meer), ČSSR (Isertal), USA (New Mexico, Arizona), Australien (Queensland), Hawaii, Oberburma</p>
<p><i>Beryll</i> $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ hexagonal $6/mmm$</p>	<p>$\rho = 2,65 \dots 2,8$ $H = 7,5 \dots 8$ $n_o = 1,574$ $n_e = 1,569$</p>	<p>Smaragd Aquamarin</p>	<p>grün lichtblau bis blaugrün</p>	<p>Kolumbien, UdSSR (Ural), Westaustralien, Südafrika, Österreich (Salzburger Alpen) Brasilien, UdSSR (Ural), Australien, Irland, Elba, Schottland, Südwestafrika, Madagaskar, USA (Califor- nien)</p>
<p><i>Spodumen</i> $LiAl[Si_2O_6]$ monoklin $2/m$</p>	<p>$\rho = 3,1 \dots 3,2$ $H = 6,5 \dots 7$ $n_x = 1,65 \dots 1,66$ $n_y = 1,65 \dots 1,67$ $n_z = 1,66 \dots 1,68$</p>	<p>Rosaberyll, Morganit Goldberyll, Heliodor Kunzit Hiddenit</p>	<p>rosa bis rosarot gelb bis grünlichgelb, z. T. opaleszierend rosa mit Stich ins Bläulichviolette, gelb bis grün, smaragd- grün</p>	<p>USA (Californien), Madagaskar, Brasilien</p>

Fortsetzung der Tabelle

<i>Mineral</i> Formel Kristallsystem Kristallklasse	Dichte ρ Härte H (nach Mohs) Brechungsindex n	Edelstein- varietät	Farbe	Fundstätten
<i>Granat</i> $X_3Y_2[SiO_4]_3$ X = zweier- tiges Kation, Y = dreiwertiges Kation, kubisch $m\bar{3}m$	ρ = 3,4 . . . 4,3 H = 6,5 . . . 7 n = 1,71 . . . 1,89 (je nach Zusammen- setzung)	Pyrop $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ (böhmischer Granat)	dunkelrot rotviolett hyazinthenrot	ČSSR, USA (Arizona, Utah), Südafrika, Tanganjika Madagaskar, Ceylon, Indien, Alaska, Brasilien, Australien (Queensland), Österreich (Tirol), ČSSR (Riesenge- birge), Erzgebirge, auch in Gesehieben aus Skandinavien Ceylon, Österreich (Tirol)
<i>Topas</i> $Al_2[F_2SiO_4]$ rhombisch mmm	ρ = 3,5 . . . 3,6 H = 8 n_x = 1,612 n_y = 1,614 n_z = 1,621	Demantoid (Andradit) $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	tiefrot bis braunrot, auch gelb gelbgrün, olivgrün bis leuchtend smaragdgrün	Mexiko, Ceylon, Spessart (Aschaffenburg), Harz, Schweden, UdSSR (Ural)
		Edeltopas (im Gogensatz zu Topasimita- tionen aus an- derem Material)	farblos oder blasser Farben: blau, gelb, rot, rosa, grün, violett, braun- orange, selten kräftig braun	UdSSR (Ural), Ceylon, Brasilien, Madagaskar, Schneckenstein (Sachsen)

<i>Turmalin</i> $XY_2Z_6(OH)_6$ ($BO_{3/2} Si_6O_{18}$) X = einwertige Kationen Y = zweiwertige spicohroitisch Kationen Z = dreiwertige Kationen trigonal $3m$	$\rho = 3 \dots 3,25$ $H = 7$ $n_o = 1,64 \dots 1,69$ $n_e = 1,62 \dots 1,66$ spicohroitisch	Rubellit, Siberit, Daourit Apyrit Indigolith Verdelith	rot hellrosa blau grün	Brasilien, USA (Kalifornien, Kolorado), Madagaskar, Südwestafrika, UdSSR (Ural)
<i>Skapolith</i> $Na_{10}[Al_3Si_9O_{24}]$ · NaCl + $Ca_3[Al_6Si_6O_{24}]$ · $CaCO_3$ (Misch- kristalle) tetragonal $4/m$	$\rho = 2,54 \dots 2,77$ $H = 5 \dots 6,5$ $n_o = 1,54 \dots 1,60$ $n_e = 1,54 \dots 1,56$		satt weingelb	Brasilien, Madagaskar
<i>Orthoklas (Feldspat)</i> $K[AlSi_3O_8]$ monoklin $2/m$	$\rho = 2,62$ $H = 6 \dots 6,5$ $n_x = 1,519$ $n_y = 1,523$ $n_z = 1,525$	Mondstein Amazonenstein, Amazonit	farblos, mild glänzend grün undurchsichtig	Ceylon, Brasilien, West- australien UdSSR (Ural), Madagaskar
<i>Plagioklas</i> (Feldspat) $Na[AlSi_3O_8] +$ $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (Mischkristalle) triklin $\bar{1}$	$\rho = 2,70$ $H = 6 \dots 6,5$ $n_x = 1,56$ $n_y = 1,565$ $n_z = 1,57$	Labradorit	labradorisierend (in ver- schiedenen Farben schillernd), vor allem blaue und grüne Töne, metallisch glänzend	Kanada (Labradorküste), UdSSR (bei Leningrad und Kiew), Finnland, Norwegen
<i>Türkis (Kallait)</i> $CuAl_6(OH)_2$ $PO_4)_4 \cdot 4 H_2O$ triklin $\bar{1}$	$\rho = 2,6 \dots 2,8$ $H = 5 \dots 6$ n bei 1,62		trübe, helles Himmelblau mit Übergängen zu blau- grün (Imitationen aus blau gefärbtem fossilen Elfenbein)	USA (New Mexico, Colorado, Arizona, Kalifornien), Iran, Sinaï-Halbinsel, Turkmenistan, Mandschurei, Oelsnitz (Sachsen)

Fortsetzung der Tabelle

<i>Mineral</i> Formel Kristallsystem Kristallklasse	Dichte ρ Härte H (nach MOHS) Brechungsindex n	Edelstein- varietät	Farbe	Fundstätten
<i>Lapislazuli</i> (<i>Lasurit</i>) $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{SO}_4)_2$ $(\text{S}, \text{Cl})_2 (\text{AlSiO}_4)_6$ kubisch	$\rho = 2,4 \dots 2,9$ $H = 5 \dots 6$		trüb, dunkelblau bis hellblau	Afghanistan, Chile, UdSSR (Baikal)
<i>Quarz</i> SiO_2 trigonal 32	$\rho = 2,65$ $H = 7$ $n_o = 1,544$ $n_e = 1,553$	<i>durchsichtige</i> Varietäten: Bergkristall Rauchquarz, Morion Amethyst	farblos braun bis fast schwarz violett bis purpurnot	Alpon, Pyrenäen, UdSSR (Ural), Ceylon, Brasilien, Madagaskar wie Bergkristall Brasilien, Uruguay, Mada- gaskar, UdSSR (Ural), Mexiko, Australien, USA, Ceylon, Oberstein an der Nahe Brasilien, Madagaskar, UdSSR (Ural), USA, Spanien, Ungarn, Jugoslawien
		Citrin (Gold- topas) <i>feinkörnige,</i> <i>trübe Varietäten:</i> Aventurinquarz Rosenquarz Saphirquarz (Blauquarz) Amethystquarz	gelb, goldgelb bis braun, meist durch „Brennen“ von Amethyst vielfarbiger metallischer Schimmer (eingelagerte Metallblättchen) blaß roseotrot durch eingelagerte Horn- blendefasern blau violett	UdSSR (Ural), Brasilien Brasilien, Madagaskar, Zwiesel (Bayern) Österreich (Salzburg, Tirol) Skandinavien, Südafrika, USA (Virginia) siehe Amethyst

<i>Akénolith</i> $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5$ $[\text{OH} \text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ monoklin $2/m$	$\rho = 2,9 \dots 3,1$ $H = 5,5 \dots 6,5$	Prasom Quarzkatzenaugen Falkenaugen Tigeraugen <i>Chalcedone:</i> Chrysopras Carneol Sarder Achat Moosachat Onyx Sardonyx Jaspis Plasma Heliotrop	lauchgrün durch eingelagerte Hornblende helles bis dunkles Olivgrün, vielfach graustichig dunkles Blaugrau, Seidenglanz gelb, braun, seltener goldbraun apfelgrün blutrot bis gelblich braun verschiedenfarbige Schichten grüne und braune Einschlüsse } meist künstlich } nachgefärbt braun, rotbraun, rotgelb, grün, selten sind blau und schwarz lauchgrün grün mit roten Punkten	Erzgebirge, Salzburger Alpen, Schottland, Finnland, Ceylon Südafrika, Westaustralien Polen (Zabkowice Slaskio), UdSSR (Ural), USA, Indien, Brasilien, Uruguay, Sibirien, Arabien Ural (grün), Ägypten (braun) Sizilien (gelb), Hunsrück, USA Ostindien, USA (Kalifornien)
<i>Jadeit</i> $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ monoklin $2/m$	$\rho = 3,2 \dots 3,3$ $H = 6,5 \dots 7$ $n_z = 1,64$ $n_x = 1,645$ $n_y = 1,65$	Nephrit Jade Chloromelanit	dichte, feinkristalline Aggregate, grün, aber auch elfenbeinweiß, gelb, braun, blau, rot dichte, feinkristalline Aggregate, weiß rotstichig, grünlichweiß, bläulichgrün, lauch- und smaragdgrün dunkelgrün, bis schwarz	UdSSR (Baikal, Turkestan), Neuseeland, Polen Oberbirma, UdSSR (Ostturkestan), Mittelamerika, Mexiko, Japan Neu-Guinea, Oberitalien

Nachwort

Über 160 Seiten haben wir einiges über Kristalle, das Wesen des kristallisierten Zustandes, über die Grundeigenschaften Anisotropie und Symmetrie, über das Wachsen, die Züchtung und die Anwendung der Kristalle und schließlich über besondere Erscheinungsformen erfahren. Wer bis hierher gefolgt ist, wird sich in dem umfangreichen Gebiet der Festkörper und der Kristallographie orientieren können, womit der Zweck des kleinen Buches erfüllt wäre. Wer hingegen tiefer in die Thematik eindringen möchte oder wer sich mit speziellen Fragen zu beschäftigen hat, kann auf die folgende Auswahl deutschsprachiger Bücher zurückgreifen: Allgemeinverständlich, knapp (350 Seiten) und doch alle Gebiete – Kristallstruktur und Morphologie, Kristallchemie, Kristallphysik – umfassend, dabei außerordentlich preiswert, ist die bereits in 12. Auflage erschienene „Einführung in die Kristallographie“ von W. KLEBER, VEB Verlag Technik, Berlin, welche auch verschiedentlich Anregungen für die Darstellung in diesem Buch gegeben hat. Eine „Einführung in die Mineralogie“, die stets eine Einführung in die Kristallographie bedeutet, gibt es von C. W. CORRENS im Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. Ein umfangreiches (800 Seiten) Hochschullehrbuch für Kristallographie, allgemeine und spezielle Mineralogie ist „Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie“ von P. RAMDOHR und H. STRUNZ im Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart; in diesem Buch findet man auch eine vollständige Systematik aller Minerale. Ein „Lehrbuch der Mineralogie“ gibt es ferner von BETECHTIN im VEB Verlag Technik, Berlin. Der Sammler und Liebhaber von Mineralen wird in folgenden Büchern Anregung finden: „Minerale“ von R. SEIM im Neumann Verlag, Radebeul, „Einheimische Minerale“ von H. VOLLSTÄDT im Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, für Fundpunkte in der DDR, ferner in drei Büchern im Ott-Verlag, Thun und München: von W. LIEBER „Der Mineraliensammler“ und „Kristalle unter der Lupe“ sowie von P. E. DESAUTELS „Minerale, Kristalle, Steine“, die alle durch ihre Ausstattung mit schönen Fotos von Mineralen bestechen. Der Sammler benötigt Tabellen zur Bestimmung von Mineralen anhand einfach feststellbarer Eigenschaften, wie Farbe, Glanz,

Härte, Spaltbarkeit, Vorkommen, usw.; hier ist vor allem der 1. Band von A. SCHÜLLER: „Die Eigenschaften der Minerale“ im Akademie-Verlag, Berlin, zu empfehlen. Ein knappes „Gesteinsbestimmungsbuch“ gibt es von R. JUBELT und P. SCHREITER im VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. Über Edelsteine, ihre Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung kann man sich bei K. SCHLOSSMACHER: „Edelsteine und Perlen“ im Verlag Schweitzerbart, Stuttgart, und H. BANK: „Aus der Welt der Edelsteine“ im Pinguin-Verlag, Innsbruck, orientieren. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle, Keimbildung, Wachstum und Kristalldefekte werden im Lehrbuch von K. MEYER: „Physikalisch-chemische Kristallographie“ im VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, beschrieben. Das gesamte Gebiet der Herstellung von Kristallen für wissenschaftliche und technische Zwecke wird von K.-TH. WILKE in: „Kristallzüchtung“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, umfassend (1100 Seiten) dargestellt. Das wichtige Spezialgebiet der Herstellung von Halbleiterkristallen behandelt H. F. HADAMOVSKY: „Halbleiterwerkstoffe“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. Als einführende Lehrbücher in die betreffenden Gebiete seien außerdem genannt: „Einführung in die Festkörperphysik“ von C. KITTEL, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig (Übersetzung aus dem Englischen), „Metallphysik“ von G. E. R. SCHULZE im Akademie-Verlag, Berlin, sowie „Einführung in die Werkstoffwissenschaft“ von W. SCHATT im VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

Sachverzeichnis

- Achat 159
Achse (Dreh-, Symmetrieachse) 60
–, dreizählige 62, 147
–, sechszählige 62, 149
–, vierzählige 60, 62, 148
–, zweizählige 62, 66, 146
Achsenverhältnis 23
Aggregatzustände 11, 72, 105
Aktinolith 159
Akzeptor 114
Alaun 81
Alexandrit 154
Alkalihalogenide 107
Almandin 156
Amazonenstein 157
Amazonit 157
Amethyst 158
amorph 17
Andradit (Demantoid) 156
Anisotropie 53
Apatit 153
Apyrit 157
Aquamarin 95, 155
Atomradius 36
Austauschenergie 40
- BARDEEN, J.** 115
Basisvektoren 19, 70
Baufehler 134
Bergkristall 158
Beryll 95, 99, 155
Beugung von Röntgenstrahlen 23
Bindung, elektrovalente (heteropolare)
41
–, kovalente (homöopolare) 41
–, metallische 48
Bindungselektronen 40
- Bittersalz (Magnesiumsulfat) 84
Bleijodid 130
Bohrsches Modell 30
Braggsche Gleichung 25
Bravais-Gitter (Translationsgitter)
20, 142
Brechungsindex 153
Bridgman-Stockbarger-Verfahren 110
BRATTAIN, W. H. 115
- CaF_2 (Fluorit)-Struktur 44, 55, 60, 65
Calcit 47, 153
Calciumfluorid (CaF_2) 45, 53f., 108
Carborund 94
Carneol 159
Cäsiumchlorid (CsCl) 44
Chalzedone 159
Chloromelanit 159
cholesterinische Phasen 139
Chrysoberyll 154
Chrysolith 154f.
Chrysopras 159
Citrin (Goldtopas) 158
Cristobalit 46
 CsCl -Struktur 44
Czochralski-Verfahren 122
- Dampfdruck 129
Daourit 157
Debye-Scherrer-Verfahren 26
Deckoperation (Symmetrieoperation)
57
Defekte 135–137
Demantoid (Andradit) 156
Dendriten 124
Diamant 41, 90–94, 101, 153f.
Diamantstruktur 41

- Dichroismus 138
 Diode 114
 Dispersionsbindung 34
 Dodekaeder 64
 Donator 114
 Doppelbrechung 138
 Dotierung 116
 Drehachse (Symmetrieachse) 60
 Drehung 57

E
 Edelgase 29, 34
 Edelsteine 89, 153—159
 Eigenhalbleitung 114
 Einkristall 16
 Eis 131
 Elastizitätsmodul 53
 Elektronen 29
 Elektronengas 49
 elektrovalente Bindung 41
 Elemente (Minerale) 87
 Elementarladung 29
 Elementarzelle 21
 Epitaxie 130

F
 Fabulit 100
 Falkenauge 159
 FEDOROV, E. S. VON 69
 Feldspat 153, 157
 fester Zustand 12
 flächenzentriertes Gitter 144
 Fluorit (Flußspat, CaF_2) 45, 53f.,
 108, 153
 flüssige Kristalle 137
 flüssiger Zustand 12

g
 gasförmiger Zustand 11
 Germanium 116
 Gips 110, 153
 Gitter 19
 Gitterenergie 37
 Gittergerade 70
 Gitterkonstante 20
 Glanzwinkel 25
 Glas 17
 Gleitebene 136
 Gleitspiegelebene 68
 Gleitspiegelung 68
 Glimmer 110
 Goldtopas 158
 Goniometer 23
 Granat 156

G
 Graphit 106
 Grossular (Hessonit) 156

H
 Halbedelsteine 153
 Halbleiter 113
 Härteskala nach MOHS 153
 Hauptvalenzbindungen 52
 Heliodor 155
 Heliotrop 159
 Hessonit (Grossular) 156
 heteropolare (elektrovalente) Bindung
 41
 Hexaeder (Würfel) 64
 hexagonal dichte Kugelpackung 13,
 49
 Hiddenit 155
 homöopolare (kovalente) Bindung 41
 Honigstein (Mellit) 88
 Hyazinth 155
 Hybridisierung 33
 Hydrothermalsynthese 112

I
 Ikosaeder 64
 Ikositetraeder 64
 Indigolith 157
 Indizes, Millersche 71
 Inversion 65
 Inversionsdrehachse 64, 147—149
 Ionen 29
 Ionenbindung (elektrovalente Bin-
 dung) 41
 Ionenradius 36
 Isotope 29
 Isotropie 53

J
 Jade 158
 Jadeit 158
 Jargon 155
 Jaspis 159

K
 Kaliumferrocyanid 84
 Kaliumnatriumtartrat 84
 Kalkspat (Calcit) 47, 110, 153
 Kallait (Türkis) 157
 Karat 91
 Katzenauge 154
 Keimbildung 80, 130
 Keimbildungsarbeit 80
 Keime 79
 Keimkristall 83
 Kohlenstoff 101, 105

- Koordination 45
 Korngrenze 16
 Korund 94, 96, 153f.
 KOSSEL und STRANSKY, Modell von 76
 kovalente Bindung 41
 Kristallisation 72
 Kristallisationswärme 75
 Kristallklassen 66, 145–152
 Kristallstruktur 21
 Kristallsysteme 20, 144–152
 Kristallwachstum 74
 Kristallzüchtung 81
 Kugelpackung, hexagonal dichte 13, 49
 –, kubisch dichte 49
 –, kubisch raumzentrierte 49
 Kunzit 155
 Kupfersulfat (Kupfervitriol) 84

 Labradorit 157
 Ladungsträger 116
 Lapislazuli 158
 Laser 119
 LAUE, M. VON 69
 Laue-Verfahren 15
 LAVOISIER, A. L. 101
 Leerstelle 135

 Magnesiumsulfat 84
 Maturadiamant 155
 Mellit 88
 Metalle 13
 metallische Bindung 48
 Mineral 85
 Mondstein 157
 Morganit 155
 Morion (Rauchquarz) 158
 Museen 87

 Nacken-Kyropoulos-Verfahren 108
 NaCl (Natriumchlorid) 14
 NaCl-Struktur 15, 18, 21, 42, 55, 60, 65, 76, 142
 Natriumthiosulfat 84
 nematische Phasen 138
 Nephrit 159
 Netzebene 70
 n-Leitung 113

 Oberflächendiffusion 75
 Oktaeder 64

 Olivin 155
 Onyx 159
 Orbital 31
 Ordnungszahl 29
 Orthoklas 157

 Padparadscha 94
 Perowskit 46
 PFANN, W. G. 116
 piezoelektrischer Effekt 112
 Plagioklas 157
 Plasma 159
 p-Leitung 113
 p-n-Übergang 114
 Potential 37
 Prasem 159
 Punktgruppen 67
 Pyrop 156

 Quarz 46, 108, 112, 153, 158

 Radienquotient 42
 Raumgruppe 69
 Resonanzbindung 41
 Rhombendodekaeder 64
 Röntgenstrahlen, Beugung von 23
 rotes Blutlaugensalz (Kaliumferricyanid) 84
 Rubellit 157
 Rubicell 154
 Rubin 94f., 98, 122, 154

 Salol 126
 Saphir 94, 154
 Sarder 159
 Sardonyx 159
 Schmelzwärme 75
 Schneekristalle 127
 SCHOENFLIESS, A. 69
 Schraubenachse 69
 Schraubenversetzung 78
 Schraubung 69
 Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) 84
 SHOCKLEY, W. 115
 Siberit 157
 Silicium 113, 116
 Siliciumcarbid 79
 Siliciumdioxid 46
 Skapolith 157
 Skelettkristalle 125

- Smaragd 94f., 99, 155
 smektische Phasen 138
 Smirgel 94
 Spessartin 156
 Spiegelebene 64–66, 146
 Spiegelung 65
 Spinell 95, 97, 154
 Spiralwachstum 79
 Spodumen 155
 STENSEN, NIELS (STENO, NIKOLAUS) 8
 STRANSKI, Modell von KOSSEL und 76
 Streckgrenze 133
 Stufenversetzung 137
 Sublimationswärme 75
 Symmetrie 55
 Symmetrieachse (Drehachse) 60
 Symmetrieelement 60, 145–152
 Symmetrioperation 57
 Symmetriezentrum 64f., 145

T
 Talk 153
 Tetraeder 64
 Tigerauge 159
 Topas 153, 156
 Transistor 115
 Translation 19, 57
 Translationsgitter 20, 142
 Transportreaktion 73

T
 Türkis 157
 Turmalin 157

V
 Vektor 70
 Verdelith 157
 Verformung 135
 Verneuil-Verfahren 96, 122
 Versetzung 137
 Verteilungskoeffizient 118

W
 Wachstum und Keimbildung 80
 Wachstumsgeschwindigkeit 74, 78
 Wasser 72
 Wellenfunktion 31
 Wertigkeit 47
 Whewellit 88
 Whiskers 132
 Winkelkonstanz, Gesetz der 22
 Würfel 64

Y
 Yttriumaluminiumgranat (YAG) 123

Z
 Zentrum (Symmetriezentrum) 65
 Zirkon 155
 ZnS(Zinkblende)-Struktur 43
 Zonen-*floating*-Verfahren 118
 Zonenschmelzen 116
 Zustandsdiagramm 72, 105
 Zwischengitteratom 135

Bildnachweis: Dr. VOLLSTÄDT, Potsdam: Tafel 1, 4 und 5, Abb. 5.1; Deutsche Fotothek, Dresden: Tafel 2; Dr. JUBELT, Leipzig: Tafel 3; Staatliche Museen, Berlin: Tafel 6; Fa. DJEVA, Monthey (Schweiz): Tafel 7; VEB Steremat, Berlin: Tafel 8, Abb. 5.20 und 5.23; Dr. DEMUS, Halle: Tafel 9; VEB Präzisionsmechanik, Freiberg: Abb. 1.13; Dr. HELMS, Berlin: Abb. 3.4 und 3.5; Institut für Denkmalpflege, Berlin: Abb. 3.6 und 3.7; Institut Monokrystal, Turnov (ČSSR): Abb. 5.13; aus WILKE, K.-Th.: Kristallzüchtung. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973: Abb. 5.6, 5.8, 5.14, 5.15, 5.17 und 6.10; aus BRUNNER, W., W. RADLOFF und K. JUNGE: Quantenelektronik. Eine Einführung in die Physik des Lasers. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975: Abb. 5.21; aus KLEBER, W.: Einführung in die Kristallographie. 12. Auflage. VEB Verlag Technik, Berlin 1974: Abb. 6.2, 6.3 und 6.4; aus „Die Naturwissenschaften“ 48 (1956), S. 213: Abb. 6.8.