

FID Biodiversitätsforschung

Decheniana

Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins der Rheinlande und
Westfalens

Ueber die Realstruktur der Kristalle - Mitteilung Nr. 132 aus dem
Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn; Druckauftrag
erteilt am 28.1.41 : mit 2 Abbildungen im Text

Kleber, Will

1942

Digitalisiert durch die *Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main* im
Rahmen des DFG-geförderten Projekts *FID Biodiversitätsforschung (BIOfid)*

Weitere Informationen

Nähere Informationen zu diesem Werk finden Sie im:

Suchportal der Universitätsbibliothek Johann Christian Senckenberg, Frankfurt am Main.

Bitte benutzen Sie beim Zitieren des vorliegenden Digitalisats den folgenden persistenten
Identifikator:

[urn:nbn:de:hebis:30:4-198432](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hebis:30:4-198432)

Ueber die Realstruktur der Kristalle.¹⁾

Von **W. Kleber**, Bonn.

(Mitteilung Nr. 132 aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut
der Universität Bonn)

Mit 2 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 5. 12. 40; Druckauftrag erteilt am 28. 1. 41)

Zu den größten naturwissenschaftlichen Leistungen gehört ohn Zweifel die Entdeckung Max von Laue's im Jahre 1912: Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Damit war experimentell nachgewiesen, daß, — wie man es allerdings schon vorher vermutet hatte —, in der festen Materie die Atome, Ionen oder Moleküle in ganz gesetzmäßiger Weise zu einem Kristallgitter angeordnet sind. Mit dieser Erkenntnis war die Möglichkeit gegeben, die Morphologie, die Physik und die Chemie der Kristalle auf streng mathematischem Wege von der Gittertheorie her zu entwickeln und abzuleiten. Es ist dies auch mit großem Erfolg gelungen. In der Folgezeit wurde jedoch mehr und mehr auf Erscheinungen hingewiesen, die nicht mit der idealen Gittertheorie vereinbar waren, die vielmehr darauf hindeuteten, daß Abweichungen von dem gesetzmäßigen Aufbau der Atome im Kristall existieren. Von diesen Abweichungen und den durch sie bedingten Kristalleigenschaften soll hier die Rede sein.

Wenn wir die physikalischen und chemischen Eigenschaften der kristallisierten Materie einmal von einem höheren Standpunkt aus betrachten, so fallen uns dabei zwei wesentlich unterscheidbare Gruppen solcher Eigenschaften auf, die sich durch prinzipielle Merkmale voneinander trennen lassen. Ich will diese beiden Gruppen von Eigenschaften an Hand einiger typischer Beispiele zunächst charakterisieren: Es ist kein Zufall, daß zur Diagnostik der Mineralien mit besonderer Vorliebe optische Konstanten, vor allem etwa die Brechungsindizes, herangezogen werden. In der Tat ist es erstaunlich, mit welcher Genauigkeit sich gerade die optischen Konstanten bestimmen lassen. Um nur auf einen praktischen Fall hinzuweisen, sei erwähnt, daß der Brechungsindex n_{α} eines Labradors (3) zu 1,5550 mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,0002$, das sind rund $\frac{1}{80}\%$ ermittelt worden ist. Außer den optischen Konstanten möchte ich zu der ersten Gruppe von

1) Nach einem Vortrag, gehalten am 20. November 1940 vor der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, Naturw. Abt.

Eigenschaften die Gitterdimensionen stellen, die im Durchschnitt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,004$ bis $0,002\%$ experimentell zu erfassen sind. Mit Hilfe eines besonderen Präzisionsverfahren ist es Straumanis und Jeviš sogar gelungen, die Gitterkonstante von natürlichem Steinsalz auf rund $\pm 0,0005\%$ genau zu bestimmen (16). Sie erhielten den Wert $a = 5,62907 \pm 0,00005 \text{ \AA}$. Spezifisches Gewicht, spezifische Wärme, optische Absorption u. a. sind weiter Eigenschaften, die im allgemeinen recht genau quantitativ festgelegt werden können. Ein Merkmal also, durch das uns die erste Gruppe von Kristalleigenschaften auffällt, ist die recht erhebliche Genauigkeit, mit der sie zahlenmäßig bestimmt werden können. D. h., die Fehlergrenzen der ermittelten Konstanten überschreiten die Größenordnung von rund 1% nicht oder doch nicht wesentlich. Wir können aber noch ein zweites feststellen, das unsere erste Gruppe von Kristalleigenschaften kennzeichnet. Ich meine folgendes: Versucht man die erwähnten Konstanten auf Grund der Gittertheorie der Kristalle zu berechnen, so gewinnt man dabei im allgemeinen eine überraschend gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, die jedenfalls zumindest größenordnungsmäßig durchaus befriedigend ist. Eines der erstaunlichsten Beispiele hat uns H y l l e r a a s (4) gegeben. Er hat auf Grund der Gittertheorie die Doppelbrechung für das tetragonale Hg_2Cl_2 berechnet. Die Werte stimmen, wie folgende Tabelle zeigt, sehr gut mit der Erfahrung überein:

λ	ω		ε	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Li 671	1.9555	1.9556	2.6007	2.6006
Na 589	1.9732	1.9733	2.6568	2.6659
Tl 535	1.9904	1.9908	2.7130	2.7129

Ein ganz anderes Bild gibt uns die zweite Gruppe von Kristalleigenschaften. Ich will gleich ein Beispiel geben: Schon lange ist es bekannt, daß Vorgänge, wie z. B. die Spaltung der Mineralien, außerordentlich schwer quantitativ zu erfassen sind. Vor nicht allzu langer Zeit erst hat T e r t s c h in Wien versucht, den Spaltungsvorgang messend zu verfolgen, und wir wollen uns einmal seine Ergebnisse näher ansehen. Die Versuche, die T e r t s c h (17) vor allem an Bleiglanz und Steinsalz durchgeführt hat, sind im Prinzip sehr einfach: Auf ein Spaltstück wird eine belastete Schneide aufgesetzt. Die Belastung der Schneide wird stufenweise erhöht bis schließlich das Kristallstück explosionsartig auseinanderspringt. Man kann diese Spaltungsbelastung beispielsweise in Abhängigkeit von der Plattendicke bestimmen. Dabei zeigt es sich nun, daß die gemessenen Werte außerordentlich streuen. Jedenfalls ist es nicht möglich, einem bestimmten Wert der Plattendicke einen einigermaßen genauen Wert der Spaltungsbelastung zuzuordnen. Man kann demnach über einen definierbaren Verlauf der Spaltungsbelastung in Abhängigkeit von der Plattendicke kaum etwas Positives aussagen. Es findet sich höchstens die allgemeine Vermutung bestätigt, daß die Belastung, die zur Spaltung führt, um so größer sein muß, je dicker das Spaltpräparat ist.

Noch ein weiteres Beispiel! In Abb. 1 ist die statistische Verteilung der Zerreißfestigkeit von Kaliumchloridkristallen graphisch dargestellt (14). Die Zerreißfestigkeit wird als Zugspannung definiert, bei der gerade ein Stäbchen des zu untersuchenden Kristalls zerreißt. Diese Zerreißfestigkeit wurde für verschiedene Stäbe, die aus einem und demselben KCl-Kristall heraus-

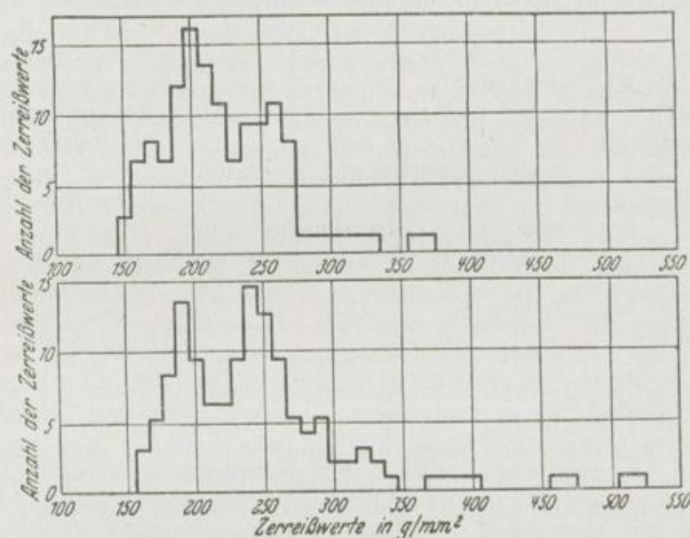


Abb. 1: Statistische Verteilung der Zerreißfestigkeit von KCl-Kristallen für Zug senkrecht zur Würfelfläche (nach Schtze).

geschnitten worden sind, bei einer Zugbeanspruchung senkrecht zur Würfelfläche bestimmt. Die so gefundenen Zerreiwerte wurden in Intervalle von 10 zu 10 g/mm² eingeteilt. In die gleichen Intervalle ist die Abszissenachse (Abb. 1) eingeteilt. Auf der Ordinatenachse ist jeweils die Zahl der Zerreiwerte aufgetragen, die innerhalb des entsprechenden Intervalls liegen. Man entnimmt etwa aus der Darstellung (unteres Diagramm), daß 9 Zerreißversuche Festigkeiten ergaben, die zwischen 195 und 205 g/mm² liegen. Auffallend ist, — darauf möchte ich jetzt allein abheben —, die erhebliche Streuung, die die Zerreiwerte des synthetischen KCl aufweisen. Die Zerreiwerte sind über einen Bereich von 150 bis 550 g/mm² verteilt. Also auch beim Zerreißvorgang finden wir die gleiche Schwierigkeit in der Festlegung von Zahlengrößen wie bei der Spaltung. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Ergebnisse derartiger Messungen wesentlich von den einzelnen Kristallindividuen abhängen, die gerade untersucht werden.

Wir sehen demnach, daß es eine Gruppe von Kristalleigenschaften gibt, die erhebliche Schwankungen in den experimentellen Daten zeigen. Schwankungen, die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen, wie wir sie z. B. bei der Bestimmung der optischen Konstanten gewohnt sind. Hinzu kommt noch ein Weiteres: Die empirische Zerreißfestigkeit beispielsweise von Steinsalz liegt etwa innerhalb der Grenzen von 10 bis 60 kg/cm². Das ist bei weitem nicht einmal eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mehr.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Gruppen von Kristalleigenschaften ganz klar hervorzuheben, will ich ihre extremen Merkmale einander gegenüberstellen: Die erste Gruppe war gekennzeichnet durch hohe

Genauigkeit der experimentell festlegbaren Zahlenwerte und gute, jedenfalls größenordnungsmäßig befriedigende Übereinstimmung zwischen Gittertheorie und Erfahrung. Die zweite Gruppe war demgegenüber gekennzeichnet durch große Schwankungen der erfaßbaren Zahlengrößen und ungenügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Die Eigenschaften der ersten Gruppe bezeichnet man als strukturunempfindliche, die der zweiten Gruppe als strukturempfindliche Eigenschaften.

I	struktur-	II
unempfindlich große Genauigkeit	empfindlich Schwankungen	
Übereinstimmung	in den experimentellen Daten zwischen Gittertheorie und Erfahrung	keine Übereinstimmung
Brechungsindex	Beispiele:	Festigkeit

Zu den strukturempfindlichen Eigenschaften gehören, wie wir gesehen haben, vor allem die Festigkeitseigenschaften der Kristalle. Wenn wir versuchen wollten, beispielsweise den Zerreißvorgang auf Grund des idealen Gittermodells zu beschreiben, so müssen wir bald feststellen, daß diese Aufgabe nicht einmal qualitativ richtig gelöst werden kann. Folgender Gedankenversuch (10) soll das zeigen: Denken wir uns ein unendliches, ideales Gitter gedehnt, so wird zunächst die Spannung vergrößert bis ein Maximalwert erreicht ist. Die Gitterabstände werden dabei homogen verzerrt. Bei weiterer Dehnung wird die Spannung wieder abnehmen und schließlich asymptotisch gegen Null gehen. Das Maximum liefert uns die Idealgitterfestigkeit. In diesem Punkt befindet sich das ideale Gitter in einem labilen Gleichgewicht. Es wird dort entweder wieder in seine stabile Lage, wie etwa eine gespannte Feder, zurückschnellen oder aber „zerfließen“. Sicher ist jedenfalls, daß der Zerreißvorgang beim idealen Gitter ganz anders verlaufen müßte, als es beim Experiment tatsächlich der Fall ist.

Gerade bei den Festigkeitseigenschaften bedeutet es keine Schwierigkeit, die Ursache für das Versagen der Idealgitter-Theorie zu finden. Die Antwort ist zunächst höchst einfach: Wir haben eben in der Natur keine Idealgitter oder Idealkristalle vor uns. Wir müssen vielmehr annehmen, daß im Realkristall Stellen vorhanden sind, an denen der regelmäßige Aufbau des idealen Gitters mehr oder weniger gestört ist. Diese Störstellen bezeichnen wir allgemein als „Kristallbaufehler“ oder kurz als „Baufehler“. Sehr anschaulich können wir uns die Wirkungsweise der Baufehler auf die Festigkeitseigenschaften klarmachen. Nehmen wir an, es befinde sich auf der Oberfläche eines durch Zug beanspruchten Kristalle ein Riß, — also ein spezieller Typ von Baufehlern —, so ist zu erwarten, daß die Spannungsverteilung in der Umgebung des Risses wesentlich abgeändert wird. Sicher ist sie nicht mehr homogen. Nach außen wird der Mittelwert der Spannung unterschritten, im Kerbgrund selbst wird er wesentlich überschritten. Es resultiert auf diese Weise am Ort des Risses eine stark inhomogene Spannungsverteilung, wobei nun an einer Stelle die Spannung so übersteigert werden kann, daß der Kristall dort zu zerreißen beginnt. Ohne Zweifel wird dadurch die Festigkeit des Kristalls erheblich herabgesetzt.

Wir wollen nun einmal auf einige weitere strukturempfindliche Eigenschaften näher eingehen. Es handelt sich also dabei um Eigenschaften, in denen sich die Existenz der Kristallbaufehler entscheidend äußert.

Untersucht man ein durch Zug verformtes KCl-Stäbchen im polarisierten Licht, so treten die sich bildenden Gleitebenen als spannungsdoppelbrechende Schichten in Erscheinung (14). Die Belastung, bei der die ersten dieser spannungsdoppelbrechenden Schichten zu erkennen sind, kann man als „spannungsoptische Elastizitätsgrenze“ bezeichnen. Bei ihr setzen die ersten Translationsvorgänge ein. Die Gleitschichten verlaufen parallel den Rhombendodekaederflächen. Mit steigender Belastung werden die Schichten breiter, außerdem treten neue Gleitebenen auf. Anzahl und Breite der Schichten wachsen mit steigender Beanspruchung an, bis schließlich der Kristall zerreißt. Bei solchen Untersuchungen erkennt man sehr leicht, daß die spannungsoptischen Gleitbündel, insbesondere bei stärkeren Verformungen, nicht mehr genau parallel (110) verlaufen, sondern mehr oder weniger von dieser Richtung abweichen. Weiter ist festzustellen, daß viele der Gleitschichten nicht eben, sondern gekrümmt sind, im Gegensatz zu dem, was theoretisch zu erwarten ist. Es gibt also in diesem Fall praktisch keine „Gleit„ebenen“, die parallel zu idealen Netzebenen durch den ganzen Kristall laufen. Wir können höchstens von Gleitschichten reden, denen noch eine bestimmte Dicke, Krümmung und Ungenauigkeit in der Orientierung zugeordnet werden muß. Diese Beobachtung läßt sich nun auf Grund der Annahme von Baufehlern sehr einfach deuten: Eine kristallographische Gleitung, also eine Gleitung längs gesetzmäßig gebauter Gitterebenen, wird nur innerhalb idealer Baublöcke erfolgen können. Außerhalb der Idealblöcke, also gerade an den Stellen der Baufehler, wird die Verformung nicht-kristallographisch erfolgen müssen. Jedenfalls sind wir auf Grund der Erfahrungstatsachen beim Gleitvorgang gezwungen, anzunehmen, daß Abweichungen vom idealen Gitterbau vorhanden sind.

Noch unmittelbar treten die Baufehler bei der sog. additiven Färbung von Kristallen in Erscheinung (12). Eine derartige Verfärbung läßt sich im Prinzip sehr einfach durchführen: Man bringt z. B. die zu färbenden NaCl-Kristalle mit metallischem Natrium in Berührung, erhitzt, so daß der Natriumdampf in den Kristall eindiffundiert. Es ist zu erwarten, daß diese Diffusion der Natriumatome im Kristall vorhandene Risse, Sprünge oder Kanäle bevorzugt. Die Natriumatome wandern vorzugsweise längs der Baufehler in den Kristall ein und werden auch an den Fehlstellen angelagert. Schließlich erfolgt eine Zusammenballung, eine Koagulation der Natriumatome an den Kristallbaufehlern. Auf diese Weise kommt es zur Entstehung von Ultramikronen, die nun auch sichtbar gemacht werden können. Die Kristallpräparate werden intensiv senkrecht zur Beobachtungsrichtung bestrahlt, wobei die Ultramikronen das Licht streuen. Es handelt sich hierbei um nichts anderes, als den bekannten Tyndalleffekt. Die Wellenlänge des gestreuten Lichts läßt Schlüsse auf die Größe der Ultramikronen zu. Sehr große Ultramikronen im Steinsalz bedingen gelbe Farben, während bei den feinen Ultramikronen grüne und blaue Farbtöne auftreten. Außerdem wird das gesamte System von Spalten, Sprüngen und Rissen, die in dem verfärbten Kristall vorhanden sind, sichtbar. Liegen Gleitebenenbildungen vor, wie etwa bei rasch abgekühlten Schmelzflußkristallen, so treten auch diese in Erscheinung. Wenn man nun z. B. Steinsalzkristalle verschiedener Herkunft unter gleichen Bedingungen additiv verfärbt, so zeigt sich für die verschiedenen Vorkommen ein ganz verschiedenes Verhalten: Einmal können die Farben, also die Dimensionen der Ultramikronen, beträchtlich von-

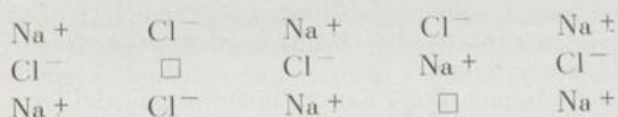
einander abweichen, insbesondere treten dann auch vielfach gänzlich anders geartete Spaltstrukturen auf. Diese sind entweder grob oder fein oder gesetzmäßig orientiert und dgl. Wir erkennen daraus eine deutliche Abhängigkeit der Färbbarkeit von Vorkommen und Fundort. Auch diese Erscheinung erfordert eine zusätzliche Annahme, die über die Theorie des idealen Gitters hinausgeht.

Es gibt noch eine andere Möglichkeit, eine Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen zu erzeugen: Durch Einstrahlung von Röntgen- oder ultraviolettem Licht. Man spricht in diesem Fall von einer photochemischen oder auch subtraktiven Färbung der Kristalle. Es zeigt sich, daß die Intensität dieser Färbung stark strukturempfindlich ist, also von Herkunft, Reinheit und Vorbehandlung des Materials abhängt. Man kann das Maximum des Absorptionsspektrums photochemisch verfärbter Kristalle unmittelbar als Maß für die Anzahl der Baufehler, die so als Farbzentren gekennzeichnet sind, nehmen. Die Zahl der Farbzentren pro cm^3 ist nach S m a k u l a der Absorptionskonstanten K_{max} und der Halbwertsbreite H im Bandenmaximum proportional. Also: $N_0 = A \cdot K_{\text{max}} \cdot H$ (N_0 = Farbzentrenkonzentration, A = Konstante). Es hat sich insbesondere auf Grund der Untersuchung P o h l's und seiner Mitarbeiter (vgl. z. B. 11), gezeigt daß diese Farbzentren nichts anderes sind als neutrale Natriumatome, während ja ein NaCl-Gitter aus Ionen aufgebaut ist. Es ist selbstverständlich, daß diese Atome in dem Ionengitter eine Störung darstellen, also als Baufehler zu betrachten sind. Ähnlich wie bei der additiven Färbung wird auch bei dem photochemischen Prozeß ein Metallüberschuß und damit eine im Sichtbaren gelegene Absorptionsbande erzeugt. Bringt man den photochemisch verfärbten Kristall zwischen zwei Elektroden, so beginnen die Farbzentren (F-Zentren) zu wandern, und zwar bewegen sie sich zur positiven Elektrode. Selbstverständlich sind es nun nicht die neutralen Alkalimetallatome, die sich bewegen, sondern es findet eine Elektronenwanderung statt. Auf diese Weise kann also in einem Alkalihalogenidkristall eine Elektronenleitung verursacht werden, ganz analog der Elektronenleitung in einem metallischen Element. Die Elektronen bewegen sich im Kristallgitter, wobei sie nach Zurücklegung eines bestimmten mittleren Weges wieder von einem positiven Ion (z. B. Na in NaCl) eingefangen werden. Dabei bilden sich jeweils neutrale Alkalimetallatome, d. h. also Farbzentren. Demnach sind während der Wanderung selbst die Elektronen unsichtbar. Wir nehmen sie nur dann als Farbzentren wahr, wenn sie von einem Metallion unter Bildung eines Atoms eingefangen werden. Also nur während einer Ruhepause ist der Platz des Elektrons sichtbar.

Durch Lichtabsorption in die Farbzentrenbande verschwinden die F-Zentren, und es entstehen die sog. F'-Zentren, die allerdings nur bei tieferen Temperaturen beständig sind. Die Entstehung der F'-Zentren muß man sich folgendermaßen vorstellen: Ein Elektron wird durch ein Lichtquant vom F-Zentrum abgespalten und läßt an seinem Platz ein positives Alkalimetallion zurück. Nach Zurücklegung eines bestimmten Weges wird das Elektron in der Nachbarschaft eines anderen F-Zentrums von einem positiven Ion des Gitters eingefangen. Dabei bildet sich naturgemäß ein neues Alkalimetallatom. Die beiden benachbarten Alkalimetallatome zeigen eine Absorptionsbande, die von der Bande zweier einzelner F-Zentren etwas abweicht. Sie treten optisch als F'-Zentren in Erscheinung.

Nun gibt es im Kristall nicht nur Elektronenleitung, sondern auch eine Leitfähigkeit durch Ionenwanderung. So weist beispielsweise Silberchlorid bei höheren Temperaturen eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit auf.

die im wesentlichen durch die Bewegung der Silberionen bedingt ist. Dabei ist nun in keinem Falle möglich, sich eine derartige Wanderung von Ionen in einem idealen Gitter verständlich zu machen. Nach C. Wagner (18) existieren verschiedene Möglichkeiten, die das Zustandekommen einer Ionenleitfähigkeit bedingen. Im AgCl z. B. verlassen einige Silberionen ihre regulären Gitterplätze und werden an Stellen zwischen den übrigen Gitterbausteinen, den sog. „Zwischengitterplätzen“, eingebaut. Eine Leitung durch Silberionen wird dann so vonstatten gehen, daß sich die Silberionen von einem Zwischengitterplatz auf den nächsten bewegen. In vielen Fällen (z. B. NaCl) ist es aus räumlichen Gründen nicht möglich, daß die Kationen in den leeren Zwischenräumen des Wirtgitters wandern können. Es muß dann angenommen werden, daß insbesondere bei höheren Temperaturen Alkali- und Halogenionen in gleicher Zahl ihre normalen Plätze verlassen und an die Oberfläche abwandern. Auf diese Weise entstehen im Innern des Kristallgitters „Leerstellen“. Eine Bewegung der Ionen ist dann dadurch gegeben, daß Ionen auf benachbarte Leerstellen nachrücken. Dieser Mechanismus sei durch folgendes Schema veranschaulicht, in dem die Leerstellen durch \square gekennzeichnet sind:



Es ist ganz klar, daß in beiden Fällen, sowohl beim „Leerstellentypus“ als auch beim „Zwischengitterplatztypus“, die Ionenbewegung nur dadurch ermöglicht wird, daß Abweichungen vom idealen Gitterbau vorhanden sind, d. h. also, der Leitfähigkeitsmechanismus bei Ionenkristallen kann nur auf die Existenz von Kristallbaufehlern zurückgeführt werden.

Ganz kurz sei darauf hingewiesen, daß auch die Lumineszenzerscheinung der Kristalle (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) als strukturempfindliche Eigenschaften zu betrachten sind. Hierbei spielen die chemischen Baufehler eine besondere Rolle (Fremdstoffphosphore). Aber auch beim zusatzfreien Zinksulfidphosphor konnte neuerdings festgestellt werden (15), daß Fehllagerungen von Bausteinen als Ursache für das Zustandekommen der Lumineszenzfähigkeit in Betracht zu ziehen sind. Offenbar beruht danach die Lumineszenzfähigkeit des zusatzfreien ZnS auf fehlgelagerten Zinkatomen im Zinkblende- bzw. Wurtzitgitter.

Es gibt nun noch eine sehr einfache, allerdings ältere Methode, Kristallbaufehler, und zwar solche, die an der Oberfläche vorhanden sind, sichtbar zu machen. Das geschieht durch Lösen oder Ätzen von Kristallen. Ein idealer Gitterblock müßte vollkommen gleichmäßig Schicht für Schicht abgebaut werden, wobei jeweils immer ebene Flächen entstehen müßten. Beim Realkristall ist das aber nicht der Fall: Auf den angeätzten Flächen entstehen vielmehr die charakteristischen Ätzfiguren, d. s. Erhabenheiten oder Vertiefungen, die man als Ätzgruben bzw. -hügel bezeichnet, mit ganz spezifischen Formenentwicklungen. An den Kristallbaufehlern wird lokal die Abtrennung der einzelnen Bausteine erniedrigt, indem an diesen Stellen die Partikel weit weniger fest an den Gitterblock gebunden sind als beim idealen Kristall. Dort wo Lücken oder andere Inhomogenitäten den gesetzmäßigen Bau der Kristalloberfläche stören, setzt der Ätzprozeß ein, und es bilden sich an diesen Fehlstellen die Ätzgruben (6).

Schließlich lassen sich auch verschiedene Erscheinungen des Wachstums auf die Existenz von Kristallbaufehlern zurückführen (7). Es ist ja zu

erwarten, daß wenn schon einmal irgend welche Störungen an einer Kristalloberfläche vorliegen, dadurch auch das regelmäßige Weiterwachsen des Kristalls beeinträchtigt wird.

Es sei in diesem Zusammenhang auf die Vermutung Chudoba's (2) hingewiesen, wonach die Anwesenheit von chemischen Baufehlern, also von Fremdstoffgehalten (z. B. Cr), die Ausbildung einer Riefung beim Topas begünstigt. Sehr anschaulich zeigt sich dieser Zusammenhang auch bei den bekannten Flußspatzwillingen nach (11). Auf diesen Zwillingskristallen treten immer dort, wo die Würfelkante des einen Individuums die Fläche des anderen durchsticht, Zentren von sekundären Oberflächenbildungen, die man unter der Bezeichnung Akzessorien- oder Vizinalbildungen zusammenfaßt, auf. Ähnliche Erfahrungen konnten auch an anderen Kristallarten gewonnen werden. Es war daher naheliegend, allgemein die Akzessorienbildung auf das Vorhandensein oberflächlicher Baufehler zurückzuführen.

Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht auch die Ergebnisse, die bei experimentellen Untersuchungen der Zwillingsbildung erzielt wurden. Margarethe Löffler (9) konnte nachweisen, daß beim Auskristallisieren z. B. von NaCl, das in der Natur keine Zwillinge bildet, nur in Gegenwart von Lösungsgenossen Zwillinge entstehen. Offenbar sind es auch hier Fremdstoffeinlagerungen, also chemische Baufehler, die die Erscheinung der Zwillingsbildung bedingen.

Ich habe bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß zur Deutung der strukturempfindlichen Eigenschaften das Vorhandensein von Kristallbaufehlern angenommen wird. Man stellt also dem Idealgitter eine Realstruktur gegenüber, die beide mehr oder weniger große Verschiedenheiten voneinander aufweisen. Auf Grund zahlreicher Beobachtungen ist eine ganze Reihe von speziellen Vorstellungen über die Realstruktur entwickelt worden. So hat z. B. Zwick y (19, 20) auf Grund von Beobachtungen am Wismuth eine sog. „Sekundärstruktur“ angenommen. Danach sind auch die Baufehler im Kristall regelmäßig angeordnet, etwa so, daß in gesetzmäßigen Abständen Netzebenen anormal großer Belastungsdichten aufeinanderfolgen.

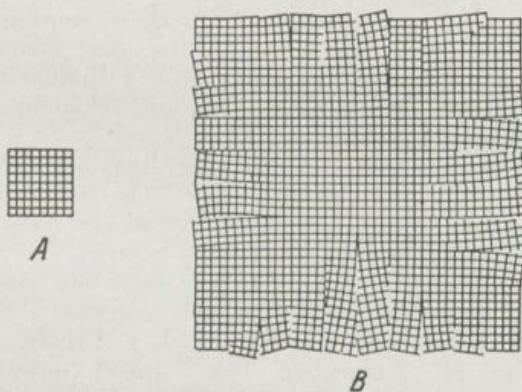


Abb. 2: Verzweigungsstruktur (nach Buerger).

Eine andere originelle Realstrukturhypothese gab Buerger (1) in seiner Annahme einer „Verzweigungsstruktur“ („lineages-structure“). Buerger geht von der Vorstellung aus, daß von einem idealen Kern aus der Kristall so weiterwächst, daß nach außen hin kleine Orientierungsfehler auftreten. Immer bleibt aber dabei der Zusammenhang mit dem Kern

gewahrt. Auf diese Weise entwickelt sich ein verzweigtes System der jüngeren Gitterbereiche. In der Abb 2 ist diese Vorstellung schematisch dargestellt. A sei das ideale Gitter, das auch im Kern der Abb. B vorliegt. Von ihm aus verzweigen sich die jüngeren Gitterbereiche, so daß ein Kristall gewöhnlicher Dimensionen als Komplex von Gitterblöcken erscheint, die alle vom gleichen Kern abstammen. Man sieht sofort, daß die Theorie B u e r g e r s das dendrische Wachstum als Grundvorstellung hat. Es ist sicher, daß der Verzweigungsstruktur B u e r g e r s sowie der Z w i c k y'schen Sekundärstruktur nicht notwendig eine allgemeine Gültigkeit zugesprochen werden kann. Sie mögen in speziellen Fällen vorliegen. Für eine Verallgemeinerung jedoch fehlt jede Grundlage.

Eine weitere Hypothese geht von der Annahme aus, daß ein Realkristall mosaikartig aus einzelnen Gitterblöcken aufgebaut ist, die in ihrer Orientierung nicht genau übereinstimmen. Die Existenz einer derartigen „Mosaikstruktur“ wurde zur Deutung der Intensitätsverhältnisse bei Röntgeninterferenzen von Kristallen angenommen (5).

Noch allgemeiner ist der Ansatz von S m e k a l (15). Er nimmt das Vorhandensein gittergeometrischer Abweichungen vom Idealkristall an, die beschreibend „Baufehler“ genannt werden. Man kann dabei unterscheiden zwischen chemischen und mechanischen Baufehlern, wobei die chemischen Baufehler nichts anderes als eingelagerte Fremdatome darstellen. Die Rolle, die gerade die chemischen Baufehler spielen, ist schon lange bekannt. Komplizierter ist schon das Problem der mechanischen Baufehler. Darunter verstehen wir kleine Risse, Lücken oder kurz: rein geometrische Fehllagerungen im Kristallgitter.

Wie hat man sich nun die Entstehung der mechanischen Baufehler vorzustellen? Abgesehen davon, daß man die Ursache der Baufehler in den Zufälligkeiten der äußeren Wachstumsbedingungen suchen kann, ist eine prinzipielle Erklärung durchaus möglich:

Bauen wir einen idealen Gitterblock Schritt für Schritt aus den einzelnen Partikeln auf und beachten wir die Energiebeträge, die bei jedem einzelnen Schritt gewonnen werden, so sieht man, daß der Energiegewinn immer dann am größten ist, wenn nach einem ganz bestimmten Ordnungsgesetz verfahren wird. Beim Bauprozeß des Kristallgitters erhält immer dasjenige Teilchen einen maximalen Energiegewinn, das die ordentliche Reihenfolge einhält. K o s s e l (8) hat diese Tatsache vergleichend als moralisches Prinzip bezeichnet. Wir können den Vergleich heute weiterführen, und sagen: Es gibt auch ein Stück „Unmoral“ beim Aufbau der Kristalle. Es kommen beim Ordnen der Bausteine immer wieder einmal „Fehlschritte“ vor. Im Durchschnitt ist es unter 10 000 Bausteinen einer, der an der falschen Stelle sitzt und dafür dann auch eine geringere Belohnung, d. h. einen geringeren Energiegewinn erhält (7).

Wir sehen: Der Kristallbau ist nicht so vollkommen, wie es die mathematische Strukturlehre im strengen Sinne annimmt. Statistik und Wahrscheinlichkeit spielen auch beim Kristallwachstum wie bei jedem atomaren Geschehen eine Rolle, und es ist wichtig, daß so, wie die Eigenschaften der Festigkeit, der photochemischen Färbbarkeit, der Lumineszenz usw. wesentlich zu den Eigenschaften der kristallisierten Materie gehören, auch die Abweichungen vom Idealgitter wesentlich zu dem gehören, was wir eben unter einem Kristall verstehen.

B o n n, im Dezember 1940.

Schriftenverzeichnis.

1. Buerger, M. J.: The lineages structure of crystals. (*Zs. Krist.* **89**. 1954. 195).
2. Chudoba, K. F.: Über Streifung und Riefung der Kristalle. (Festschrift V. Goldschmidt Heidelberg 1928. 81).
3. Chudoba, K. F. und J. Jakob: Über den Labrador von Tamatave, Madagaskar. (*Zbl. Min. A.* 1955. 1).
4. Hylleraas, E.: Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2J_2 . Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 . (*Zs. Phys.* **36**. 1926. 859).
5. James, R. W.: The intensities of X-ray spectra and the imperfections of crystals. (*Zs. Krist.* **89**. 1954. 295).
6. Kleber, W.: Gitterenergetische Betrachtung zum Problem der Baufehler. (*Zbl. Min. A.* 1955. 105).
7. — Die strukturtheoretische Diskussion kristallmorphologischer Fragen. (*Fortschr. Min.* **21**. 1957. 169).
8. Kossel, W.: Über Kristallwachstum. (*Naturwiss.* **18**. 1950. 901).
9. Löffler, M.: Strukturelle und kristallochemische Grundlagen der Zwillingsbildung. (*N. Jrb. Min. Beil. Bd.* **68**. A. 1954. 125).
10. Orowan, E.: Die mechanischen Festigkeitseigenschaften und die Realstruktur der Kristalle. (*Zs. Krist.* **89**. 1954. 527).
11. Pohl, R. W.: Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemischer Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen. (*Phys. Zs.* **39**. 1958. 56).
12. Rexer, E.: Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. II. Ultramikroskopische Diffusionsbefunde. (*Zs. Phys.* **76**. 1952. 735).
13. Riehl, N.: Aufbau und Wirkungsweise leuchtfähiger Zinksulfide und anderer Luminophore. (*Ann. Phys.* **29**. (5) 1957. 656).
14. Schütze, W.: Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle. (*Zs. Phys.* **76**. 1952. 155).
15. Smekal, A.: Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle. (*Handb. Phys.* **24**./2. 1955. 795).
16. Straumanis, M. und H. Jeviš: Die Drehkristallmethode des Präzisionsverfahrens und deren Vergleich mit der Pulvermethode. (*Zs. Phys.* **109**. 1958. 728).
17. Tertsch, H.: Einfache Kohäsionsversuche. I. Arbeitsmethode und Spaltungsversuche an Steinsalz. (*Zs. Krist.* **74**. 1950. 476).
— II. Druck- und Schlagspaltungsversuche am Steinsalz. (*Ebenda* **78**. 1951. 53).
— IV. Messungsversuche der Spaltbarkeit bei Bleiglanz. (*Ebenda* **85**. 1955. 17).
— V. Spaltungsmessungen am Anhydrit. (*Ebenda* **87**. 1954. 526).
18. Wagner, C.: Fehlorderungserscheinungen in Ionengittern als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitungen. (*Phys. Zs.* **36**. 1955. 721).
19. Zwicky, F.: On the imperfections of crystals. (*Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* 1929. **15**. 255).
20. — Zur Mosaikstruktur der Kristalle. (*Helv. phys. Acta.* **3**. 1950. 269).

(Eingegangen am 5. 12. 1940; ausgedruckt am 8. 10. 1941.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Decheniana](#)

Jahr/Year: 1942

Band/Volume: [101](#)

Autor(en)/Author(s): Kleber Will

Artikel/Article: [Ueber die Realstruktur der Kristalle - Mitteilung Nr. 132 aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn; Druckauftrag erteilt am 28.1.41 39-48](#)