

Angewandte Kristallographie

Von H. Seifert, Münster/Westf.

(Die Kristallographie steht an zentraler Stelle im modernen System der Naturwissenschaften. Reichhaltig und intensiv sind die geistigen Verknüpfungen zu vielen Nachbardisziplinen, reinen und angewandten Naturwissenschaften, Medizin und Technik. Für viele ist die Kristallographie geradezu Grundlage ihrer Probleme. Auch methodisch ist sie vielen eine unentbehrliche Helferin. An einer großen Zahl von Beispielen wird dies zu zeigen versucht. Der Nachdruck wird dabei gelegt auf solche Beispiele, in denen die Kristallographie selbst als angewandte Forschung wissenschaftliche und technische Probleme sieht und helfend zu lösen versucht.)

(Crystallography occupies a central position in the modern system of natural sciences. Manifold and intense are its close relations to many branches of science both purely theoretic and applied, medicine and technics. For many scientists crystallography is the very basis of their problems. In regard to methods used it is an indispensable tool for them. Numerous examples are used in an attempt to demonstrate this. In this connection, stress is placed upon those examples in which crystallography as applied research finds itself scientific and technical problems, and attempts their solution.)

(Le rôle important de la cristallographie dans le système moderne des sciences physiques et naturelles; relations étroites à d'autres sciences pures et appliquées, la médecine et la technique; la cristallographie comme base des problèmes des sciences; la cristallographie indispensable à la méthodologie; l'auteur présente des exemples et souligne les cas où la cristallographie comme science appliquée aide à résoudre des problèmes techniques et scientifiques.)

Schon vor drei Jahrzehnten schrieb P. Niggli im Vorwort seines weitreichenden und anerkannten Lehrbuches, daß die Mineralogie geradezu den Kitt darstelle, der das gesamte moderne System der Naturwissenschaften zusammenhalte. Wir sind überzeugt, daß er damit vornehmlich die bei der Mineralogie wohl behütete Kristallographie im Auge gehabt hat. In der Tat, mehr als 99.5 % der „festen“ Erdkruste bestehen aus kristallisierten Mineralien, und die „Festkörperphysik“ als Kristallphysik beherrscht heute mit angewandten Wissenschaften und Technik die menschliche Zivilisation überhaupt. So ist Kristallographie ein geistiges Strahlungszentrum im Bereich der Naturwissenschaften. Mannigfaltigster Art sind die Verflechtungen der kristallographischen Grundlagenforschung mit den sie umgebenden Naturwissenschaften, sind aber auch die Verbindungen zur angewandten Wissenschaft und zur Technik. „Angewandte Kristallographie“ ist somit ein weites und vielseitiges Feld der Betätigung des menschlichen Geistes. Einen kurzen, wenn auch kaum erschöpfenden Überblick möchte der vorliegende Aufsatz zu vermitteln versuchen.

I. Kristallographie im Dienste anderer Wissenschaften und der Technik

Das hervorstechende Wesensmerkmal des kristallisierten Zustandes als des dreidimensional-periodischen Ordnungszustandes seiner jeweiligen Bausteine nach Art von Raumgittern ist die Anisotropie, d. h. die Richtungsabhängigkeit seiner physikalischen (vektoriellen) Eigenschaften. Sie äußert sich zuerst bei der Bildung der Kristallindividuen, die sich deshalb, sofern das Wachstum des Keims „frei von äußeren Kräften“ erfolgt, zu charakteristischen geometrischen Polyedern entwickeln. Diese durch die Gesetze des Raumgitters und der Symmetrie bestimmten Gestalten haben ihre hohe diagnostische Bedeutung.

Mit der speziellen Morphologie sind wiederum ganz spezielle, definierte kristalloptische Eigenschaften verknüpft (morphologisch-physikalisches Grundgesetz). Sie finden gerade bei mangelnder Eigengestalt vorgegebener Objekte in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien, insbesondere unter dem Polarisationsmikroskop, weitest diagnostische Verwendung. Es ist bekannt, wie die kristalloptischen „Schnellverfahren“ an Eleganz und Zeitgewinn vielfach chemisch-analytischer Bestimmungsmethodik weit überlegen sind und wie sie mit genügender Genauigkeit Maßzahlen optischer Konstanten (Brechungsvermögen, Doppelbrechung, Absorption) liefern. Ist „mikrokristallines“ Material einer solchen Diagnose nicht mehr ausreichend zugänglich, bieten die röntgenographischen Untersuchungsverfahren Möglichkeiten einer Bestimmung und Erkennung. Solche Aufgaben fallen reichlich an in der Industrie der Steine und Erden, in der keramischen und Glasindustrie und überall dort, wo deren Produkte Verwendung finden und im Gebrauch Veränderungen erleiden, die man genau kennen muß, um sie zu beherrschen und gegebenenfalls in andere Bahnen lenken zu können.

Das erste derzeit im Erscheinen begriffene, umfassende Werk über die Mikroskopie in der Technik, das von H. Freund herausgegebene Handbuch, legt vielfältig Zeugnis ab von diesem weitschichtigen Aufgabenkreis angewandter Kristallographie, in unmittelbarer kristallographischer Forscherarbeit wie auch mittelbarer Arbeit im Dienste der verschiedensten Zweige der Technik. Die spezifische Mikroskopiertechnik für feinkörnige Stoffe, auch die Auflichtverfahren jeder Schattierung seien dabei eigens hervorgehoben. Es schließt sich hier an die bedeutungsvolle elektronenmikroskopische Erkundung der Submikromorphologie aller möglichen technischen Produkte, z. B. von feinsten Sublimaten, von Schwebeteilchen in Aerosolen und gewerblichen Stäuben.

Auf die Bedeutung der kristallographischen Verfahren für technische Rohstoffe und ihre Qualitäten weist das Beispiel der Bauxite besonders eindringlich hin. Hier können sich bei gleichem pauschalen Chemismus, die prozentischen Anteile von Tonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser betreffend, Rohbauxite beim großtechnischen Aufschluß dennoch ganz verschieden verhalten. Techniker und Chemiker vermögen die Ursache im Grunde zunächst nicht zu erkennen; nur eine röntgenographische Analyse der erdigen Gesteine vermag ihre mineralogisch-kristallographische Verschiedenheit zu erkennen und daraus in den meisten Fällen aus der Kenntnis des mineralchemischen Verhaltens Hinweise über das zu wählende Aufschlußverfahren zu geben.

Weisen wir aber darauf noch besonders hin, welche Rolle auch die moderne Kristallchemie in diesem Rahmen spielt. Ihre allgemeine Bedeutung liegt, kurz gesagt, im Folgenden: Die Durcharbeitung des ständig anwachsenden kristallstrukturellen Materials zeitigte eine über die Molekularchemie weit hinausgehende, sie letztlich umfassende Kristallstereometrie. Die seit 1891 von A. Werner u. a. entwickelten Vorstellungen über die räumliche Lagerung von Atomen in Verbindungen erwiesen sich hierbei ebenso fruchtbar wie die etwas älteren von van't Hoff. Bei dem Eindringen in die allgemeinen Baugesetzlichkeiten der kristallinen Atomverbände nach Ketten, Netzen und gitterhaften Dreidimensionalen zeigte sich besonders wirksam die weite Geltung des Symmetrieprinzips, deren Folge die überraschende Selektion vorhandener Strukturtypen ist. Gegenüber der Wertigkeit treten Bindungsabstand und Koordinationszahl verbundener Partikeln in den Vordergrund. Von besonderer Wichtigkeit ist die Feststellung, daß diese „Kristallverbindungen“ zum wesentlichen Teil überhaupt nur im „festen“ Zustand bestehen, bei Auflösung oder Verdampfung zerfallen. In dieser Fundierung einer „Werkstoffchemie“, die alles andere, nur keine Molekularchemie mehr sein kann, liegt heute ein neuer Schwerpunkt der Bedeutung der Kristallographie für die Chemie und die chemische Technik.

Viele technische Probleme haben ihren Ausgangspunkt in dem Gegensatz von Ein- und Viel-(Poly)-kristall. Führt Wachstum eines bestimmten Stoffes im Bildungsraum zur Ausbildung vieler Keime, die sich bei Weiterwachsen gegenseitig stören, entstehen Aggregate verschiedenster Art, in denen die Statistik der räumlichen Lagerung zu Fragen der Abhängigkeit von Eigenschaften des Werkstoffs von dieser „Textur“ führt. Solche Probleme spielen z. B. in der Metallkunde eine große Rolle. Die Bedeutung der Kristallographie für die moderne Metallkunde sowohl in methodischer Hinsicht als auch für die Grundlagen ihrer Problemstellungen stellte ganz neuerdings P. Lacombe eindringlich heraus. Jedes moderne Lehrbuch dieser Disziplin läßt das für jeden schon bei oberflächlicher Einsichtnahme erkennen. Auf gleiche Fragestellungen im Bereiche der Minerogenese und Petrologie sei hier am Rande gleichfalls nur hingewiesen.

Die Beachtung des Realkristallbaues und die systematische Untersuchung des Störstellenphänomens unter Anwendung thermodynamischer Prinzipien auf die Gleichgewichte der Störstellen hat bekanntlich zur theoretischen (grundwissenschaftlichen) Aufklärung einer Reihe von physikalischen Eigenschaftsausprägungen geführt und sie als in der Existenz dieser Fehlstellen begründet abgeleitet. Die Ausnutzung dieser auf kristallstruktureller und kristallphysikalischer Grundlage gewonnenen Erkenntnisse hat für die technische Physik und ihre Zwecke in immer steigendem Maße Bedeutung gewonnen und auch eine systematische Suche nach immer neuen und in ihren speziellen Eigenschaften auf die Verwendung abgestimmten Kristallmaterialien — kristallgenetisch hochinteressante Aufgaben — ermöglicht und gefördert. Genannt seien nur die Halbleiter mit allen sich daran anschließenden Verwendungen (Gleichrichter und Detektoren, Verstärker, Photoelemente). Ein am Anfang der Behandlung stehendes Gebiet ist das der eigenartigen neuen keramischen Konduktoren oder der keramischen Ferroelektrika wie BaTiO_3 bzw. vom Spinelltypus.

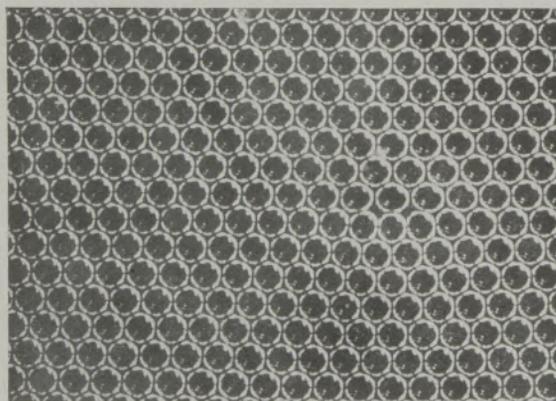


Abb. 1

Baufehler (als Versetzung) im Seifenblasenmodell nach Sir W. L. Bragg

Ideale Kristalle zeigen auch keine Lumineszenz; diese Erscheinung beruht auf Störungen, und zwar durch Fehlbau mindestens im Zwischengitterraum, meistens durch Einbau gitterfremder Bestandteile („Aktivatoratome“). Auch die Erforschung der Luminophore kam nach einer langen Zeit der Sammlung eines überreichen, aber auch verwirrenden Materials erst dann voran, nachdem deren kristalliner Aufbau erkannt war und einige Typen von Realkristallen sauber und nach ihren Effekten getrennt unterschieden werden konnten, wiewohl mir zuweilen über die Art des kristallgenetisch bedingten Einbaues noch keineswegs eine einmütig zu begründende Annahme sichergestellt scheint.

Die technische Bedeutung des Diamanten ist bekannt. Früher wesentlich zu Schmuckzwecken verwendet, spielt heute der Industriediamant mit 80 % nach Gewicht und etwa 30 % dem Werte nach die

Hauptrolle. Die für die technische Verwendung als Schneidwerkzeuge, Schleifmittel, Härteprüfer, als Ziehsteine und für Bohrkronen usw. wichtigen Eigenschaften, die Eindringhärte, der Abnutzungwiderstand, geringe Zusammendrückbarkeit, Bruch und Spaltbarkeit bedürfen in ihrer strukturell bedingten Anisotropie sehr wohl auch eingehender kristallographischer Grundlagenerkenntnisse. Das gilt auch für andere Bohr-, Schleif- und Poliermittel.

Es mag auch auf den Anteil kristallographischer Forscherarbeit verwiesen werden, der zur rationellen Deutung des Glaszustandes immerhin in den letzten Jahrzehnten geleistet worden ist.

Es soll auf alle diese Dinge hier nicht näher eingegangen werden. Überhaupt soll der vorliegende Aufsatz mehr solche Beispiele behandeln, in denen eine direkte kristallographische Bearbeitung von Problemen in verschiedensten Bereichen gezeigt werden kann, als von einer mehr nur indirekten Hilfsarbeit der Kristallographie zu berichten.

II. Kristallographische Aufgaben und Probleme in Naturwissenschaften, Technik und Medizin

Die Frage der Herstellung von Einkristallen, insbesondere großer Dimensionen, ist für viele technische Werkstoffe eine wichtige, oft entscheidende. Je nach der Art des möglichen Bildungsmediums und der Zielsetzung sind hier recht verschiedene Methoden in Anwendung zu bringen. Als Beispiele mögen genannt sein die Herstellung genügend großer Kristalle solcher Substanzen, die für optische Zwecke wie in Ultraviolett- oder Ultrarotspektographen als Prismen oder als Linsenmaterial benötigt werden (Alkalihalogenide, Calciumfluorid u. a.), die Herstellung homogener Individuen solcher Kristallarten, die wegen ihrer piezoelektrischen Qualitäten begehrt sind („Steuer“kristalle in der Hochfrequenztechnik usw.), die Erzeugung homogener Metallkristalle oder solcher von Silizium, Germanium oder salzartiger Halbleitersubstanzen. Fragen der „Kristallzucht“ bzw. der „Mineralsynthese“, sofern es sich um die künstliche Erzeugung von auch im Mineralreich verbreiteten Arten handelt, die als irdisches Rohmaterial wegen des hohen Bedarfs und besonderer Anforderungen „Mangelware“ geworden sind (Quarz) — anlässlich dieses Beispiels mag auf die wachsende Bedeutung der ungemein wichtigen „Hydrothermal-synthese“ für die Technik wenigstens grundsätzlich hingewiesen sein — oder die zu selten und teuer blieben (Edelsteine), haben damit in den letzten Jahrzehnten für die Technik eine zunehmende Bedeutung gewonnen, nachdem sie vorher aus rein wissenschaftlichem Interesse in kristallographischen Forschungslaboratorien behandelt worden waren. Und es sind in steigender Zahl technisch immer mehr vervollkommnete „Kristallisatoren“, die nach verschiedenen Prinzipien arbeiten, entwickelt worden. In diesem Zusammenhang sei auf das wissenschaftlich-theoretisch bereits eingeeengte bedeutsame Problem der Diamantsynthese hingewiesen, die nach neuesten Mitteilungen in konsequenter Verfolgung der Hochdruckversuche von Bridgman in USA und Schweden geglückt scheint.

Nicht immer spielen bei der Herstellung solcher Einkristalle morphologische Fragen die Hauptrolle. Piezoelektrische Kristallarten z. B., zunächst nur „Ersatzstoffe“ für den Quarz, jetzt aber diesem für manche Verwendungszwecke überlegen, sollen so gezüchtet werden, daß die geforderten Werkstücke bestimmter Orientierung möglichst serienweise aus dem Kristall herausgeschnitten werden können. Und dann befriedigt nicht immer die bei dem Herstellungsprozeß erzielte Kristalltracht infolge ihrer ungünstigen Gestalt den Techniker und seinen Bedarf. Es tauchte so auch hier das Problem der Trachtbeeinflussung durch die Milieufaktoren auf, das, abgesehen von etwas primitiven Möglichkeiten einer mehr mechanischen Beeinflussung des Wachstums, auf Grund langer wissenschaftlicher Erfahrung in manchen Fällen bereits praktisch gelöst werden konnte. Zum Verständnis dessen muß zunächst eine grundlegende kristallogenetische Frage behandelt werden. Sie hängt aufs

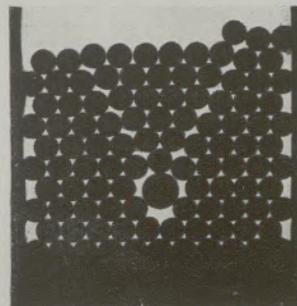


Abb. 2

Modell einer „chemischen“ Störstelle

engste zusammen mit der oben noch nicht behandelten Frage der Qualität der synthetisierten Kristalle, die jedenfalls für jene Einkristalle und damit für die technische Auswahl bestimmter Kristallisationsverfahren zu ihrer Erzeugung von entscheidender Bedeutung ist.

Kein Kristallisationsprozeß in der Natur wie in der Technik verläuft ideal. Das Auswachsen der vielleicht idealen Keime molekularer Größenordnung liefert stets „Realkristalle“. Sie sind fehlerhaft gebaut, sie besitzen „Störstellen“ oder Baufehler. Es gibt deren grundsätzlich zwei Typen; sie mögen als „physikalische“ bzw. „chemische“ unterschieden sein. Ein Modell für die ersteren ist in Abb. 1 nach dem bekannten Bragg'schen Seifenblasenmodell zu sehen, ein solches für die zweitgenannten in Abb. 2. Beide Typen sind auf der Grundlage moderner molekular-kinetischer Vorstellungen des Kristallwachstums verständlich und genetisch mit dem Mechanismus der Adsorption an wachsenden Kristalloberflächen in Verbindung zu bringen. Die Fehllagerung im ersten Fall, auch die Existenz einer Lücke kann dabei während des Wachstums im Grunde durch einen Anstoß nach Art des zweiten erklärt werden; kon-

kurrierend adsorbierte Fremdpartikel können rechtzeitig wieder abgelöst sein.

Die konkurrierende Adsorption fremder, im Bildungsraum stets vorhandener Partikel kann daher zu einem vertieften Verständnis vieler anderer Kristallisationsprodukte führen, die nicht immer bisher in diese Zusammenhänge gebracht und unter einem solchen einheitlichen Gesichtspunkt scharf genug herausgestellt sind. Adsorbiert werden kann wohl grundsätzlich jede Partikel an jeder fremden

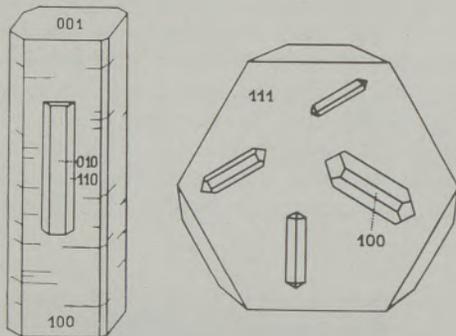


Abb. 3

Orientierte Verwachsungen aus dem Mineralreich:
Cyanit mit Staurolith (links), Rutil auf Eisenglanz (rechts)

Grenzfläche. Die „physikalische“ Adsorption wie z. B. die von Argon an Glas oder auch an einer definierten Oberfläche von KCl mag hier weniger interessieren, da nur van der Waalssche Kräfte ins Spiel treten. Viel bedeutsamer ist jedenfalls eine „chemische“ Adsorption. Es hängt vom weiteren Verlaufe eines Wachstumsprozesses ab, wie die relativen Adsorptionsenergien der einzelnen Fremdpartikel, verglichen mit der „Anlagerungsenergie“ art-eigener, beschaffen sind. Davon hängt zunächst ab, ob prinzipiell die fremde Partikel eingeschlossen (Abb. 2) oder rechtzeitig wieder verdrängt wird. Vielfach ist das aber auch auf Grund lokaler Energieschwankungen einfach ein statistisches Ereignis und dann für den Kristall eben als reelle Störstelle von Belang. Solche Störstellen sind nach verbreiteter Auffassung in statistischer Verteilung vorhanden. Sie trennen damit ideale Gitterblöcke räumlich voneinander. Man gibt mittlere Zahlen einer Störstellenkonzentration an. Doch ist das sehr bedingungsabhängig. Man darf auch sagen, daß in etlichen, oben schon als Beispiele genannten Fällen der Mensch die Natur in dieser Hinsicht bereits erheblich übertroffen hat. So gibt es dann, wie auch gelegentlich einmal in der Natur, verhältnismäßig große intakte Idealgitterbereiche. Das ist durch röntgenographische Untersuchungen belegt. Vielfach sprechen übrigens selbst „störungsempfindliche“ physikalische Eigenschaften der Festkörperphysik offenbar nicht einmal auf solche Baufehler an!

In recht vielen Fällen handelt es sich indes nicht mehr um ein im wahrsten Wortsinn statistisches Ereignis. Die Begründung ist kristallstrukturell zu

geben, damit letztlich kristallchemisch bzw. atomchemisch verständlich zu machen; und ich habe solche Adsorptionsprozesse und ihre auch noch wieder genetisch unterteilten Folgen als selektive und strukturbedingte, struktur gelenkte gegenüber den uninteressanten strukturunabhängigen oder strukturlosen zu kennzeichnen versucht.

Gehen wir zur Erläuterung von einem speziellen Beispiel der Kristallzuchtung aus. Eine nicht ganz leichte Aufgabe ist es bei der Züchtung homogener Einkristalle aus Schmelze, deren Abkühlung so zu lenken, daß eben nur ein einziger Kristallkeim im Schmelzgefäß entsteht und zu einem das ganze Gefäß erfüllenden Kristall erwächst. Dies wird methodisch sehr verschieden zu erreichen versucht. Besonders interessant war der Vorschlag von C. D. West (1945) für Natriumnitrat, das man bekanntlich wegen seiner kristallchemischen und daraus resultierenden kristalloptischen Analogie zu Kalkspat als Ersatz für diesen kostbaren Stoff für größere Polarisatoren in Erwägung gezogen hatte. Im Prinzip wird nach West eine große, frisch gespaltene Glimmerplatte auf die Schmelze gelegt.

Worauf beruhte der Erfolg in diesem Falle? Es ist das in den sogenannten orientierten Verwachsungen verschiedener Kristallarten (Abb. 3 als Beispiele) zutage tretende Prinzip kristallstruktureller Analogien von Grenzflächen. Über hundertjährige mineralogische Erfahrung hat darin eine kristallstrukturelle Deutung erhalten, die zu hochwichtigen Folgerungen auf den

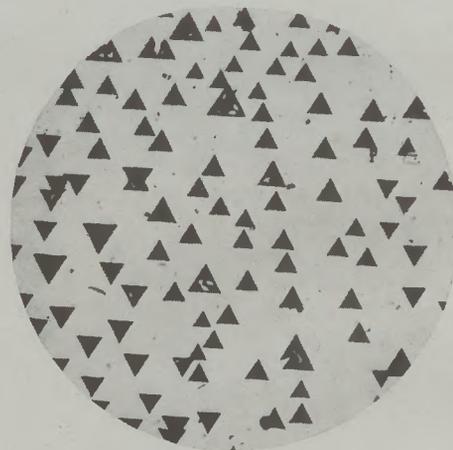


Abb. 4

Orientierte Aufwachsung von NH_4J auf einer Glimmerspaltfläche

verschiedensten Gebieten geführt hat. Die primäre Anwachsung des NaNO_3 am Glimmer, sicherlich zunächst in zahlreichen Keimen, die später zusammenwachsen, würde nicht viel anders aussehen als die von NH_4J aus Lösung in Abb. 4. Ein schematisches Bild der strukturellen Deutung folgt in Abb. 5. Bis auf einige Prozent analog dimensionierte und analog gerichtete Bausteinabstände findet man hier vor, ein

„Zusammenpassen“ von Gittermaschen, in anderen Fällen auch nur von einzelnen Gitterlinien, eine sogenannte „zwei“- bzw. „eindimensionale“ Struktur-analogie. Sie ist die Ursache für unsere spezifische Adsorption. Sie hat eine starke Erniedrigung der für die Abscheidung des Adsorbats erforderlichen Keimbildungsarbeit zur Folge und löst damit den gekennzeichneten Effekt der „Epitaxie“ aus.

In den bisher vorgeführten Beispielen handelte es sich um Epitaxie auf vorgegebenen Trägergrenzflächen. Syngenetische Kristallisation aus gemischten Lösungen führt dann zu Mischkristallen verschiedenster Art. Auch eine solche ist oft von technischem Interesse. Die kristallchemischen Regeln für die Entstehung echter Mischkristalle (fester Lösungen) auf Grund der verschiedenen Stufen von „Isomorphie“ können hier nur in die Erinnerung zurückgerufen werden. Soweit es sich um einen Stellensatz für einen isolierten Gitterbaustein handelt, — als Beispiel etwa K in NaCl —, muß das besonders in der Geochemie zu weittragenden Folgerungen führende Prinzip der „Raumisomorphie“ besonders erwähnt werden. Es führt bekanntlich, unabhängig von der Valenz, zur „Tarnung“ (Camouflage) und zum „Abfangen“ anderer Elemente.

Neben den Kristallisationsprodukten solcher Art (Mischkristalle I. Art) sollten die komplizierten Mischkristalle II. Art („anomale Mischkristalle“) nicht vergessen werden, Analogien der orientierten Verwachsungen, deren ein-, zwei- bis mehrmals zweidimensionale Strukturanalogie bei der Syngeneese zum komplizierteren Einbau von Mikroinseln des „Gastes“, praktisch jeder Dimension bis herunter zur molekularen, innerhalb des „Wirts“ führt. Die besprochene Selektivität kann dann beispielsweise zu den vielfältig bekannten selektiven Anfärbungen („Sanduhrbau“) führen, wie Abb. 6 in einem Beispiel zeigt. Solche Produkte kennen viele Metallkundler wiederum als epigenetische bei den Ausscheidungsvorgängen im Zusammenhang mit der Alterung übersättigter Mischkristalle und mit den Härtungserscheinungen, bei denen man heute mit steigendem Erfolge die einzelnen genetischen Stadien aufzuklären sich bemüht, ohne daß allerdings bereits eine allgemeine, widerspruchsfrei anerkannte Theorie entstanden wäre.

Ein hierhergehöriges syngenetisches Kristallisationsprodukt von Übergangscharakter von einigem technischen Interesse liegt in Folgendem vor. Man bemühte sich vergeblich, aus synthetischen Kryolithen (Na_3AlF_6) eines bestimmten Herstellungsverfahrens hartnäckig anhaftende SO_4 -Gehalte zu entfernen. Es konnte nachgewiesen werden, daß Kryolith und Na_2SO_4 komplizierte Strukturanalogien besitzen, die sich auf ähnliche Anordnung der Na-Ionen und ähnliche Größe der $[\text{AlF}_6]^{-3}$ und $[\text{SO}_4]^{-2}$ -Ionen gründen, und demgemäß zur Bildung anomaler Mischkristalle befähigt sind. Kryolith kann mit

„anderen Mitteln“, eben unter Einbau der gleichräumigen $[\text{SO}_4]^{-2}$ statt der $[\text{AlF}_6]^{-3}$, weiterwachsen. Eine experimentelle Stütze war die beobachtete orientierte Abscheidung von Thenardit (Na_2SO_4) auf Kryolith.

Adsorption als Vorstufe von Kristallisationsprozessen an Grenzflächen findet grundsätzlich bei jeder Konzentration im Außenraum statt, auch weit unterhalb des Löslichkeitsprodukts der durch die Adsorption zustandekommenden „Verbindung“. Für die Verhältnisse der Impf- und „Mitreibvorgänge“ in Salzlösungen hatten dies früher die Fällungs- und Adsorptionssätze von O. Hahn u. a. zum Ausdruck gebracht und zum Teil mittels der radioaktiven Indikatorenmethode unter Beweis gestellt, wobei man sich auf die auf Grund der normalen

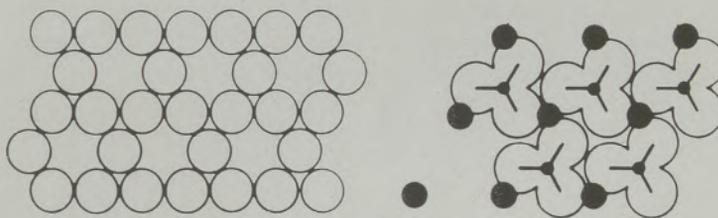


Abb. 5

Strukturelle Deutung der orientierten Anwachsung von NaNO_3 an einer Glimmerspaltfläche

(links das Sauerstoffnetz im Glimmer, rechts die Struktur der strukturanalogen Ebene im Salpeter)

„Isomorphie“beziehungen elementarer Bausteine (also mischkristallbildender Ionen) erfolgenden Vorgänge beschränkt hatte. Da die Keimwirkungskatalyse für das Zustandekommen orientierter Auf- und unter Umständen also auch entsprechender Einwachsungen (anomale Mischkristalle) grundsätzlich die gleiche ist, war diesbezüglich eine Verallgemeinerung des Fällungssatzes auszusprechen (Seifert, 1933).

In der chemischen Technik gilt der Prozeß der Kristallisation als ein Mittelstofflicher Reinigung. Die vorangehenden Darlegungen lassen erkennen, daß dies nicht unbedingt in allen Fällen richtig ist. Die strukturbedingten Adsorptionen, eine Folge kristallchemischer Gesetzmäßigkeiten, haben eine Unlösbarkeit bzw. Nichtverdrängbarkeit gewisser fremder Partikel zur Folge. Mittels der radioaktiven Indikatorenmethode hat dies O. Hahn mit Schülern in Beispielen vor langen Jahren nachgewiesen. In solchen Fällen muß auch der Kristallzüchter mit seiner Kunst versagen, wenn er auch vielleicht bis zu sehr niedrigen Konzentrationen des Fremdstoffs vorzudringen vermag.

Die Auswirkung der besprochenen Strukturanalogien kann sich selbstverständlich bereits im Keimbildungsstadium bemerkbar machen. Der folgende Fall dürfte als Beispiel hierfür geeignet sein.

Man hat gefunden, daß Na-Metaphosphat in Spuren in sehr wirksamer Weise die Übersättigung von

Calciumkarbonat stabilisiert, was für kalkreiche Wässer und ihre Verwendung von allgemeiner Bedeutung sein kann. Die Erklärung sehen wir wie Raistrick so: Die Struktur des Metaphosphatanions ist eine kettenförmige; die Dimensionen passen ausgezeichnet zu denen in der Calcitstruktur. Gegenseitige Adsorption hält gebildete Keime in embryonalen Dimensionen.

Es seien noch einige weitere in dieses Kapitel gehörige Beispiele von technischem bzw. allgemeinem Interesse genannt.

Wenn neuerdings einmal wieder (Stasiw und Tel-tow) das binäre System Bromsilber-Jodsilber mittels thermischer Analyse und mit spezifisch kristallographischen Methoden untersucht worden ist, so hatte die erfolgreiche Klarstellung der hier vorhandenen bisher noch unsicheren, komplizierten und trägen Umwandlungerscheinungen Bedeutung für die Phototechnik, insofern sie die zunächst empirisch gefundenen Verbesserungen der Eigenschaften von Bromsilbergelatineschichten durch einen Gehalt an Jodsilber (bei Herstellung sogenannter „Zerstäubungs-emulsionen“) verstehen ließen und in sie System brachten.

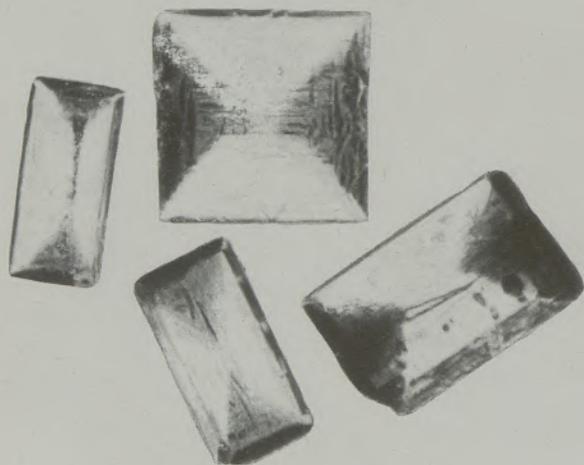


Abb. 6

Selektive Einlagerung von Fuchsin in K_2SO_4 („Sanduhrbau“)

Auf dem Gebiete der Edelsteinsynthese ist es gelungen, sekundäre „anomale Mischkristalle“ herzustellen. Die Linde Air Products Company, USA, bringt künstliche Sternsaphire und Sternrubine auf den Markt, in denen feinste, orientiert eingelagerte TiO_2 -Nädelchen (vgl. Abb. 3) im Korund, nach dem Verneuil-Verfahren mit einem Zusatz von 0,06 bis 0,2 Atom% Titan hergestellt, den bekannten seidigen Schimmer dieser geschätzten Schmucksteine hervorrufen.

Schließlich liegt ein außerordentlich interessantes Beispiel angewandter kristallchemischer Erkenntnisse in Folgendem vor: Aufsehenerregende Versuche von I. Langmuir in Neu-Mexico über die schon vorher angegebene Erfahrung zeigten, daß verstäubte Keime

von Silberjodid Kerne für H_2O -Abscheidung aus einer Dampfatosphäre abgeben und somit zur Erzeugung künstlicher Wolkenbildung und Niederschlagsauslösung geeignet sind. Auch CdJ_2 ist dafür als tauglich befunden. Um das zu verstehen, muß man die engen kristallstrukturellen Beziehungen zwischen diesen Stoffen kennen. Die Sauerstoffe der Moleküle H_2O besitzen die gleichen gitterhaften Zusammenhänge wie die $Ag + J$ mit nahe übereinstimmenden Gitterkonstanten. Diese Struktur analogie ermöglicht eine selektiv gerichtete Adsorption von H_2O -Partikeln und damit, unter erheblicher Erniedrigung der Keimbildungsarbeit, eine erfolgreiche Keiminduzierung. Jeder Regentropfen begänne dann quasi als Eiskristall. Eis bildet sonst erst unter $-41^\circ C$ Sublimatkeime; jene beiden Salze erhöhen diesen Temperatur-Schwellenwert erheblich auf -7 bzw. $-9^\circ C$. Sonst werden nur unterkühlte Wassertropfen an indifferenten Fremdkeimen gebildet!

Es mag noch von Interesse sein, durch einige Zahlenbeispiele zu belegen, in welcher empfindlichen Weise physikalische Eigenschaften von Kristallen auf Verunreinigungen ansprechen und wie sich quantitativ der Einfluß der Störzellenkonzentration auswirkt, Beweise für die Bedeutung höchstgradiger Reinigung eines technischen Werkstoffes, die insbesondere auf dem Sektor der Elektroindustrie gestellt wird, sei es beispielsweise in der Elektrotechnik hinsichtlich der Qualität von Kupferdraht, sei es auf dem Gebiete der Halbleiterfertigung, wo in der Tat sehr beachtliche Erfolge bis zu Konzentrationen der Verunreinigungen von $10^{-6}\%$ durch Anwendung des sogenannten Zonenschmelzverfahrens bei Si, Ge, Ga und bei ganz neuartigen solchen als Verbindungen der Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodischen Systems, Phosphiden, Arseniden, Antimoniden von Al, Ga, In erzielt wurden.

1. Der Gang des spezifischen elektrischen Widerstandes, den Kristalle von $NH_4H_2PO_4$ („ADP“) bei wachsender Menge von mischkristallartig eingebauten SO_4 -Ionen nach der Tabelle zeigen, scheint mit der Annahme einer dadurch hervorgerufenen entsprechenden Protonen-Leerstellenkonzentration gut übereinzustimmen.

ADP-Produkt	spezif. elektr. Widerstand ($t = 25^\circ C$)
aus reinst-möglicher Lösung (1 SO_4 : 1.000.000 PO_4)	30.000 Megohm · cm
aus gewöhnlicher Lösung (techn. Salz) (1 SO_4 : 1.000 PO_4)	2 000 Megohm · cm
aus 5 %-sulfatischer Mutterlauge	100 Megohm · cm

2. Die Abb. 7 zeigt den Gang der Zerreißfestigkeit mit der Menge von in synthetischen Schmelzflußkristallen von NaCl eingebauten fremden Kationen. Die unterschiedliche Wirkung „normal“ ins Gitter passender einwertiger Kationen und der zweiwertigen, deren Einbau mindestens zusätzliche Defektstellen im Kationengitter verlangte, springt in die Augen.

3. An die bekannten Kurven über die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Si vom Borzusatz, der das Grundmetall zu einem Defektleiter macht, sei ebenso erinnert wie an ähnliche Verhältnisse bei Ge. Nach Verwey u. Gen. führt der Einbau fremder Ionen abweichender Wertigkeit in ein Grundmaterial, dessen Kationen leicht in eine andere Wertigkeitsstufe übergehen können, zur Herausbildung eines „Valenzhalbleiters“. Wie mit der Konzentration des fremden Ions in gut reproduzierbarer Weise die Leitfähigkeit in weitem Bereich um Zehnerpotenzen dabei geändert werden kann, zeigt Abb. 8 für Nickeloxyd mit Lithiumgehalt.

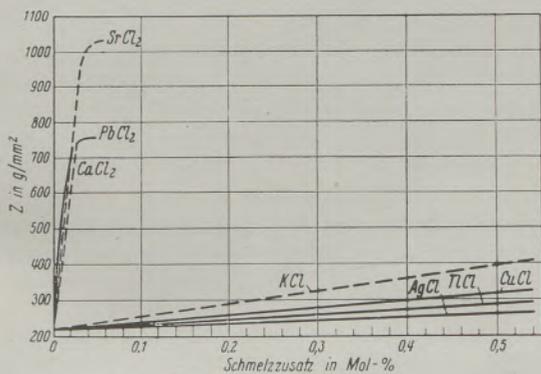


Abb. 7

Vergleich des Einflusses des Einbaus ein- und zweiwertiger fremder Kationen auf die Zerreiβfestigkeit synthetischer NaCl-Kristalle (nach Metag)

4. Man könnte auch auf das ungeheuer umfangreiche statistische Material des War Production Board in USA verweisen, das die elektrischen Eigenschaften des technischen Nutzglimmers von mehr als 200.000 Herkunftsproben hinsichtlich der Verwendungsfähigkeit als Kondensatorplatten testen ließ, wenn es auch nicht ermöglicht, eindeutige Beziehungen der Maßzahlen jeweils zum speziellen Chemismus und beigemischten fremden Stoffen wie in den anderen Beispielen aufzustellen. Aber es belegt die grundlegenden Beziehungen der Kristallographie zur Technik, um die es hier geht.

Nach unserer Auffassung finden Kristalltrachtänderungen durch Lösungs- genossen in Lösungen, aber auch z. B. solche bei Sublimationsprodukten durch gleichzeitige Anwesenheit geeigneter fremder Partikel im Sublimationsraum auf grundsätzlich gleiche Weise ihre Erklärung, womit der oben abgebrochene Gedankengang wieder aufgenommen und zu Ende geführt wird. Die in ihrer Tracht gegenüber der „normalen“ aus (quasi) reinem Milieu veränderten Kristallindividuen rücken somit in genetische Verwandtschaft zu allen Mischkristallisationen. Sie sind gewissermaßen nur ihre glücklicheren Vettern, denen es im Verlauf des Wachstumsprozesses gelang, die auch selektiv adsorbierten Partikeln wieder abzuschütteln,

sich an der wachsenden Grenzfläche durch Verdrängung von ihnen zu „reinigen“. Dieser Selbstreinigungsprozess kann durchaus von anderen Bildungsfaktoren in seinem speziellen Ablauf beeinflussbar sein und somit wohl auch zu verschiedenen Stadien des Erfolges führen. Von ungeklärten Teilfragen im Sinne dieser grundsätzlichen Interpretation braucht hier nicht gesprochen zu werden. Zwei durchgearbeitete Beispiele liegen vor in den Systemen Steinsalz-Glycin und Kaliumnitrat. Im ersten Beispiel entstehen statt der üblichen Würfel bei Abwesenheit von mindestens etwa 12 % Glykokoll in der gesättigten Mutterlauge rhombendodekaedrische Kristalle (Abb. 9) wie bei Anwesenheit von Harnstoff Oktaeder (1782), deren Genese nach der in Abb. 10 schematisch wiedergegebenen Modellvorstellung von Strukturanalogien interpretiert wird, wobei für die Einzelheiten in der Kinetik die von I. N. Stranski spezieller am NaCl-Modell entwickelten Überlegungen und energetischen Berechnungen besonders herangezogen wurden (H. Seifert). Über das Kaliumnitrat berichtete ähnlich im speziellen Fall des Parasolanin-trisulfonat Whetstone.

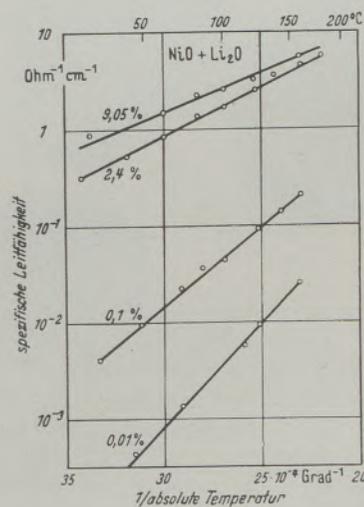


Abb. 8

Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Konzentration des Fremdions im Valenzhalbleiter NiO/Li (nach Verwey und Gen.)

Das Problem der Kristalltracht ist für technische Kristallisationsprozesse vielfältig von Bedeutung. Ältere Erfahrungstatsachen wurden schon von K. Obenauer eingehender kritisch zusammengestellt. Ein berühmtes Beispiel ist bekanntlich der Salmiak. Auf ein anderes sei mit einigen Einzelheiten im Folgenden noch hingewiesen.

Der Düngesalzhandel mit Ammonsulfat verlangt ein möglichst trockenes, nicht bakendes, körniges Kristallisationsprodukt; begehrt sind die sogenannten „Reiskörner“ der Kokereien. Fehlschläge ließen den Wunsch nach Klärung der Bildungsursachen dieser ungewöhnlichen Kristalltracht entstehen. Es zeigt sich, daß es sich um eine typische Kristall-

trachtbeeinflussung durch „Lösungsgenossen“ handelt, wobei der Einfluß des pH -Wertes zwar beträchtlich, doch nicht entscheidend ist — wegen des Vorhandenseins einer Vielfalt solcher Verunreinigungen im Bildungsmedium der Sättiger (saure Badflüssigkeit, heißes verunreinigtes Ammoniakgas) ein kompliziertes Wechselspiel von Faktoren. Als Anreger der Trachtänderung (gegenüber den Verhältnissen in einfachen reinen wäßrigen Lösungen des Salzes), mit der die Induzierung einer Zwillingsbildung verbunden ist (Abb. 11), hat auf Grund von Modellversuchen das Fe^{+3} -Ion zu gelten. Indes muß die Wirkung der praktisch vorhandenen Menge von Fe^{+3} -Ionen durch zwischengeschaltete Reaktionsmechanismen mit anderen Lösungsgenossen (Phenol, Pyridin u. a.) geregelt und gesteuert sein, damit gerade die Reiskörner entstehen. Die Benutzung von Oxalsäure kann analoge Ergebnisse zeitigen. (Versuche mit den chemisch sich analog verhaltenden Ionen Al^{+3} und Cr^{+3} bestätigen dies.)

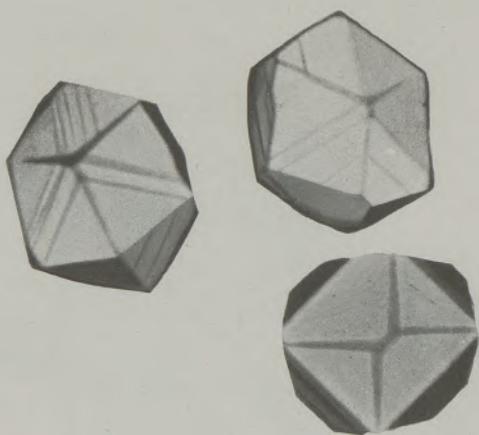


Abb. 9

Kristalle von Kochsalz aus Lösungen mit 25 % Glycin-Zusatz

In einem etwas weniger strengen Sinne mögen auch noch andere die technische Großkristallisation interessierende Fragen hier unter dem Stichwort „Kristalltracht“ angeschlossen sein.

Zunächst müssen Keimbildungsfragen im Vordergrund stehen. Die moderne Theorie zeigte gute Ansätze. Grundlage war die von M. Volmer gekennzeichnete exponentielle Abhängigkeit der Keimbildungshäufigkeit von dem Maß der Abweichung des isotropen Bildungsmediums vom Gleichgewicht. Sie gilt jedoch für den Idealkristall. Die Unkenntnis über einzelne der in diesen theoretischen Grundlagen angesetzten Faktoren zwingt ferner zu Approximationen, die vielfach dem Praktiker noch nichts Greifbares in die Hand geben. An bedeutsamer zweiter Stelle steht die Erniedrigung der Keimbildungsarbeit an Grenzflächen. Hierzu gehört ebenso der Realkristallbau mit einer gegebenenfalls durch die Fehlstellenkonzentration (auch in

Form von Stufen und Schraubenversetzungen) bedingten Blockstruktur. Für die gewöhnliche Praxis der technischen Kristallisation würde daraus im Grunde die Tatsache folgen, daß, zumal bei Bewegungskristallisation, im großen und ganzen mit einer merklichen Übersättigung nicht zu rechnen sein sollte. Indes stellt die schon berührte katalytische Beeinflussung der Keimbildung im submikroskopischen bis

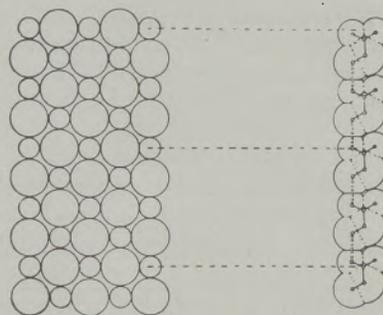


Abb. 10

Modellmäßige Deutung der Trachtbeeinflussung des NaCl durch Glycin (eindimensionale induzierte Adsorption von Glycin an einer Würfelfläche)

subkolloiden Bereich auf Grund von Adsorptionsprozessen an Inhibitoren mit Struktur analogien, aber wohl auch an anderen einen praktisch gegensinnig wirkenden Effekt, gerade wegen der Erniedrigung der Keimbildungsenergie, dar. Dies bringt einen großen Unsicherheitsfaktor hinein, und die Praxis sieht man noch gern nach dem einst von W. Ostwald angegebenen Prinzip der metastabilen Grenze, diesem nach Volmer nur vorgetäuschten Effekt, arbeiten.

Für die Praxis verknüpft sich mit solchen Keimbildungsfragen die der Kristallisationsgeschwindigkeit (wobei im allgemeinen von der Anisotropie des Vorgangs im Einzelkristall abgesehen wird). Die vielfach geforderte Gleichkörnigkeit technischer Kristallisation beruht dann wesentlich darauf, beide Faktoren in ihrem komplizierten Wechselspiel ins rechte Verhältnis zueinander zu setzen. Die Temperatur ist dabei der dritte belangreiche Faktor. Das Gebiet der Zuckerkristallisation — hier spielt bekanntlich ein besonderer komplexer Faktor, die Viskosität der Mutterlauge, eine bedeutsame Rolle — ist da eines der interessantesten und schwierigsten, auf dem gerade in den letzten Jahren beachtliche theoretische Fortschritte erzielt wurden.

In welchem bedeutsamen Umfang kristallographische Grundlegung der wichtigsten Vorgänge bei der elektrolytischen Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen dazu verholfen hat, diesem Spezialgebiet angewandter Metallkunde ein einigermaßen umrissenes wissenschaftliches Fundament zu geben, das hat die vor kurzem erschienene Monographie von H. Fischer gezeigt. Hier sei nur noch auf die besonderen Erkenntnisse über eine Wirkung der „Inhibitoren“ hingewiesen,

über die zwar offenbar noch manche Meinungsverschiedenheiten bestehen, bezüglich deren aber gerade in den Auffassungen von Fischer viele zu den hier vorgetragenen verwandte Züge erkennbar sind.

Eine sehr unerwünschte Erscheinung ist das bei der Lagerung großtechnischer Salzkristallisationsprodukte auftretende „Backen“. Es kann verschiedene Ursachen haben. Meist dürfte es sich darum handeln, daß auf der Oberfläche der relativ leicht löslichen und etwas hygroskopischen Körner in den dünnen Adhäsionshäutchen der Lösung Material gewandert und zu „Kristallbrücken“ zwischen ihnen wieder auskristallisiert ist. Durch Änderung der Kristalltracht können in manchen Fällen (z. B. Bleiazid, Ammonsulfat) schon für Lagerung günstigere, weniger zum Backen neigende Kornformen geschaffen werden. Man kann anscheinend auch durch unmittelbare trachtändernde Zusätze (organische Farbstoffe), mit denen man in sehr geringer Konzentration die Oberfläche belegt, so zerbrechliche trachtgeänderte Kristallbrücken entstehen lassen, daß sie praktisch keinen merklichen Kornzusammenhalt mehr bedingen.

Es ist seit längerem von kristallographischer Seite darauf aufmerksam gemacht, daß eine sinngemäße Übertragung des Prinzips der Epitaxie auf entscheidende Grenzflächenvorgänge bei der Flotation, wie sie z. B. bedingt von Siedler, dann von Finn und Bachmann ausgesprochen ist, mutmaßlich wesentlich zur Klärung des komplexen Gesamtmechanismus derselben beitragen würde. Die Diskussion bis heute zeigt indes, daß doch noch keine allgemein anerkannte Theorie gefunden ist und gerade den hier vertretenen Gedankengängen gegenüber eine außerordentliche Reserve, wenn nicht offene Ablehnung gezeigt wird. Es soll deshalb hier von einer Erläuterung analoger Einzelheiten abgesehen werden. Unverkennbar scheint dem Verfasser, wie wichtig immerhin kristallographische Erkenntnisse für die Förderung der Aufklärung des Kausalzusammenhangs der komplex ineinander greifenden Einzelvorgänge gewesen sind, sobald sie überhaupt zur Nutzenwendung herangezogen wurden.

Selektive Adsorptionshäute, durch Elektronenbeugung nach ihrer wahren Natur als subkolloidal bis molekular dünne, gesetzmäßig orientierte Schichten erkennbar, liegen in dem gleichen Sinne vielfältig vor und haben oft eine große technische Bedeutung. Es mögen als Beispiele genannt sein Schmierfilme, Anlauf- und Korrosionshäute, Schutzüberzüge auf Metallen, in manchen Fällen galvanische Überzüge, gewisse Infrarotsensibilisatoren.

Man wird bemerkt haben, wie, so verstanden, das Kristallwachstum mit den besprochenen erweiterten Erscheinungen nur einen Sonderfall der viel allgemeineren heterogenen Katalyse darstellt. Die Erforschung hierher gehöriger Vorgänge an festen Grenzflächen, speziell also der „kontaktkatalytischen“ Phänomene, konnte nach unserer Auffassung so lange nicht voll erfolgreich sein und zum Letzten durchdringen, als sie nicht die gebührende Rücksicht darauf nahm, daß sehr viele der fraglichen Grenzflächen nicht amorph, sondern kristallin sind und eine an-

isotrope Struktur besitzen. Von kristallographischer Seite ist seit langen Jahren zunächst vergeblich darauf hingewiesen worden. Nur vereinzelt waren seit etwa zwei Jahrzehnten die Versuche, neben einer rein reaktionskinetischen Betrachtungsweise, die sich bis zur rein formalen Annahme „aktiver Übergangszustände“ und von Langmuirschen Adsorptionsisothermen an sogenannten „aktiven Zentren“ verdichtet hatte, die Grenzflächenstruktur und ihren spezifischen Einfluß auf den Reaktionsablauf nach Art und Intensität zu berücksichtigen. Freilich standen dem nicht unerhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die hochdisperse Form vieler Katalysatoren ergibt



Abb. 11

Ammonsulfat, Schliffbild eines „Reiskorns“
nach (001), + Nic.; V. 4,5 x

eine besonders schlechte Reproduzierbarkeit der Einzelversuche bei exakten Untersuchungen. Eine saubere Ermittlung des kristallographischen Charakters der Oberflächen ist ungemein schwierig, wenn nicht unmöglich. Besonders eindruckliche Erfolge waren jedoch in neuester Zeit zu verzeichnen, seitdem diesem Gesichtspunkt mit der gleichen konsequenten Anwendung des Prinzips der Epitaxie die gebührende Beachtung geschenkt wurde.

Beim Studium aller dieser Adsorptionserscheinungen hatten die „aktiven Zentren“ lange eine bedeutsame Rolle gespielt. Bei Oberflächen polykristalliner Aggregate konnte in den Korngrenzen die Lokalisierung derselben gesehen werden. Bei Einkristallen konnte man sie wohl, dem experimentell ermittelten stufenhaften Charakter Rechnung tragend, mit den Ecken- und Kantenstellen höherer Anlagerungsenergie gemäß der Theorie von Kossel-Stranski identifizieren. Auch mußten die „Störstellen“ weitere derartige Orte abgeben. Einen schönen Nachweis dafür kann man auch sehen in der katalytischen Aktivität von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit seiner gesetzmäßigen Fehlstellenstruktur nach dem Spinelltypus, indem diese Leerstellen (nach E. Wicke) eine besonders große Aktivität zu positiven Partikeln besitzen und Protonen unter Hydroxyl-Gruppenbildung (sowie Wasser in dissoziierter Form) festhalten. Berechnungen des aktiven Oberflächenanteils der Kontakte

bei verschiedenen Prozessen auf Grund der Adsorptionsmessungen haben neuerdings indes mehrfach angezeigt, daß solche ausgezeichneten Stellen nicht allein in Frage kommen und eine Verallgemeinerung der „Adlineation“ sich nicht bestätigt. So wird vielfach eine Aktivität aller Oberflächenstellen angenommen. Das gilt beispielsweise auch für Ionenadsorption an Metallen nach den letzten Untersuchungen von Erbacher (1949).

Eines der ersten überzeugenden Beispiele war gegeben in der Hydrierung von Äthylen am Nickelkontakt gemäß Twigg (1940) (Abb. 12). Die Hydrierung hat die Öffnung der Doppelbindung zur Voraussetzung. Sie wird durch „passende“ Adsorption an einer geeigneten Grenzfläche energetisch erleichtert, begünstigt. Dies ist, wie Abb. 12 zeigen soll, gerade an Nickel der Fall. Die Konfiguration der

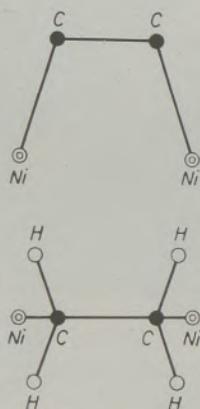


Abb. 12

Modell der strukturbedingten Katalyse der Äthylenhydrierung an Nickeloberflächen (nach Twigg)

Äthylenmolekel paßt (bei nur geringfügiger Zerrung) recht gut auf zwei dichtest benachbarte Ni-Atome; das Geheimnis dieser Austausch- oder Übertragungskatalyse liegt somit darin, daß die so entstandene labile „Oberflächenverbindung“ die Rolle des „Kettenträgers“ des weiteren Reaktionsmechanismus übernimmt.

Negativ verlaufene Versuche mit Wo stützen diese Auffassung ebenso wie quantitative Unterschiede in der katalytischen Wirkung bei Verwendung kristallographisch verschiedener Oberflächen wie (110), (111), (100), was auch durch frühere Versuchsergebnisse von Beek und Mitarbeitern an verschiedenartigen Aufdamfschichten belegt war. Der gekennzeichnete dichteste Abstand ist bei einem feinkristallinen Nickelpulver natürlich statistisch stark bevorzugt. Ähnliche Verhältnisse wurden für die gleiche Reaktion bereits bei einem Tonerde-Vanadiumoxydmischkatalysator festgestellt, bei dem V_2O_5 zum V_2O_3 vom Korundgittertyp reduziert wird und einen günstigen Abstand V—V erhält.

Auch die modellmäßige Vorstellung von A. Eucken über die katalytische Dehydrierung bzw. Dehydratisierung von Äthylalkohol an Zinkoxyd

unterstreicht die Bedeutung, die diesem atomaren Einzelgeschehen in Abhängigkeit von der Struktur der Grenzfläche nun endlich auch von physikalisch-chemischer Seite beigemessen wurde. Jeweils nach der Ausbildung der Basis dieses hexagonalen Wurtzitgitters, d. h. ob die Zn-Atome außen oder die O-Atome außen liegen, ist nach diesem Modell (Abb. 13) bedingt, ob eine Dehydrierung oder Dehydratisierung stattfindet, weil dabei entweder eine hydridartige adsorptive Bindung des H an ein Zn oder die hydroxydartige an ein O erfolgt.

Die Anisotropie der Grenzfläche in ihrer Wirkung auf die adsorptiven Grundprozesse der Katalyse sehen wir in ausgezeichnete Weise in den prächtigen Bildern ebenso beweiskräftig hervortreten, die das Müllersche Feldelektronenmikroskop uns beschert hat, wenn es die Glühelktronenemission von Wolfram- oder Molybdän-Einkristallkugeln in verschiedenen Atmosphären und bei verschiedenen Temperaturen abbildet, die einen gewissen Prozentsatz adsorbierter fremder Atome wie Cs oder Ba selektiv niederschlagen. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden.

*

Schließlich ist noch auf die Bedeutung kristallographischer Arbeit für einen ganz anderen Bereich, für Bergbau und Industrie voll brennender Sorgen, einzugehen, für Staubtechnik und Staubbeforschung. Hier stehen vornehmlich Grenzflächenprobleme zur Diskussion, und es sind fruchtbare Folgerungen zu gewärtigen, wenn diese im Sinne der soeben behandelten Gedankengänge ihre weitere Bearbeitung finden. Es sei hier von der prak-

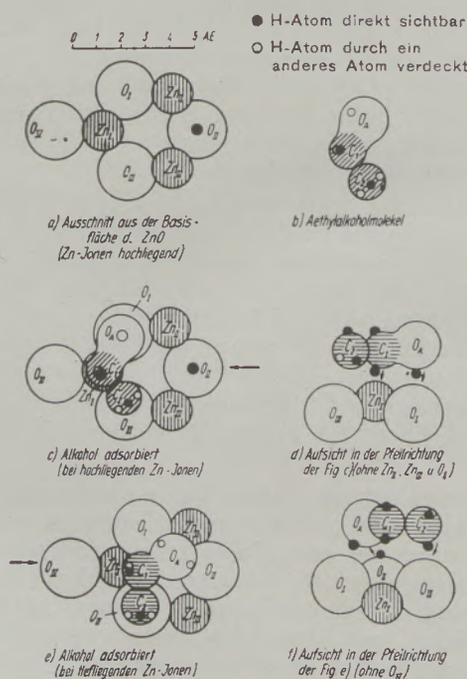


Abb. 13

Modellmäßige Darstellung der katalytischen Dehydrierung und Dehydratisierung von Äthylalkohol an Zinkoxyd (nach Eucken)

tischen, analytischen und diagnostizierenden Hilfsarbeit des Mineralogen für Aufgaben der Staubtechnik und Staubbekämpfung nicht weiter gesprochen. Wir beschränken uns auf letzte Grundlagenforschung der Kristallographie.

Die Fragen der Staubentstehung, der Dispergierung durch natürliche oder technische Prozesse sind zunächst weitgehend kristallographischer Natur. Mechanische und gewachsene Stäube entwickeln charakteristische Grenzflächen von durchaus unterschiedlichem

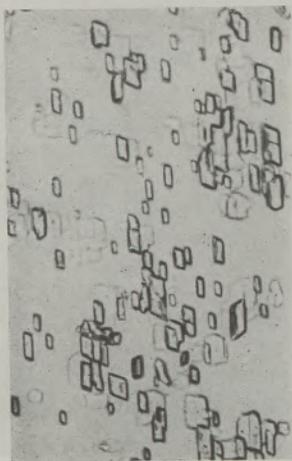


Abb. 14

Orientierte Aufwachsung von Glycin auf $(10\bar{1}0)$ von L-Quarz. V. 210 x

Verhalten; Zinkoxydrauch ist ein besonders schönes und immerhin schon weitgehend untersuchtes Beispiel für markante Kristalltrachtunterschiede je nach den Bildungsbedingungen. Ruße verschiedenster Genese waren oft Gegenstand wichtiger Untersuchungen zur Adsorptionschemie. Da die mittlere Kantenlänge sehr vieler Primärteilchen der gewachsenen Stäube um 50 Å liegt, stellen wir damit fest, daß diese „Primärkristallite“ im Sinne der Realkristalltheorie im allgemeinen störungsfreie Kristallbereiche sein müßten. Es wäre sehr wünschenswert, diesem Sachverhalt einmal eingehender nachzuspüren.

Das Problem der Schutzstäube oder Protektoren ist gleichfalls unter diesem Aspekt zu sehen und zu behandeln. Und damit sind wir bereits bei der Silikoseforschung, die sich heute in verstärktem Maße der Mitarbeit von Mineralogen und Kristallographen versichert und hier auch in der Erforschung der Ursachen weiter kommen wird, wenn man den strukturellen Beziehungen beteiligter Medien und ihrer Grenzflächen mehr als bisher Aufmerksamkeit schenkt, wobei man sicherlich auch hier aus der Benutzung elektronenmikroskopischer Beobachtungen großen Nutzen ziehen wird.

Trotz aller Erfolge in der Ätiologie wie auch in der Gewinnung bedeutsamer Erkenntnisse hinsichtlich einer Therapie und Prophylaxe war man bezüglich der Silikose und ähnlicher Erkrankungen in

der grundsätzlichen Erkenntnis der Ursachen und der Kausalketten des komplexen Geschehens, des „Schicksals der Kieselsäure vom Mineralkorn bis zur hyalinen Schwiele“, noch nicht weitergekommen. Keine der aufgestellten Theorien, auch nicht die vor kurzem noch verbreitetste King'sche Lösungstheorie, erfreute sich allgemeiner Anerkennung. Die Rangordnung der verschiedenen Silikate bezüglich ihrer sogenannten „Silikosegefährlichkeit“ etwa nach steigendem SiO_2 -Gehalt hatte manche unerklärte Ausnahmen. Zersetzlichkeit oder Löslichkeit schien kein sicheres Maß einer silikogenen Wirkung. Und warum waren nur kristallisierte Zustände der Kieselsäure, nicht aber deren amorphe Phasen silikogen wirksam?

So mußte zunächst empfohlen werden, auf der Grundlage des jetzt bestehenden Systems von Silikatstrukturen mit seinen gestuften SiO_4 -Tetraeder-Verbänden, den verschiedenen Polymerisationsstufen der SiO_2 , erst einmal die Grenzflächen und die an ihnen möglichen Reaktionsmechanismen zu studieren und eine eindeutige Beziehung zwischen diesen Kristallstrukturellen Vorbedingungen und den Beobach-

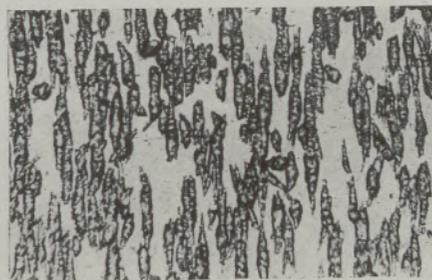


Abb. 15

Sublimationsprodukt eines Gemenges von Glycin und Glutaminsäure (1 : 1) auf $(10\bar{1}0)$ von Linksquarz und zum Vergleich (unten) auf Glas. V. 275 x

tungen herzustellen, um damit dann vielleicht die Silikosegefährlichkeit rationell deuten zu können. Die nach verbreiteter Ansicht relativ ungefährlichen Alumosilikate lassen sich dabei, wie es scheint, in ihrer Ausnahmestellung bereits plausibel erklären.

Für das Einzelgeschehen ist hier die Anwendung eines Gedankens nützlich, daß nämlich der Abbau, also das „Herausreißen“ von Kieselsäure, zunächst

die Vorstufe einer molekularen Hydratisierung, also einer Anheftung von Partikeln aus dem Lösungsraum zur Voraussetzung habe. Eine solche hängt natürlich, wie man sofort einsieht, nicht allein von den beiden Partnern als solchen ab. Eine Rolle spielen die relative Lage der zu hydratisierenden O-Brücke an der Grenzfläche (bezüglich des erforderlichen Energiebedarfs), die Umgebung derselben in der Grenzfläche der Staubpartikel, aber auch der Konkurrenzkampf der hydratisierenden Partikel im Außenraum mit anderen Teilchen, die ebenso in das Kraftfeld der betrachteten Oberflächenstelle geraten und eventuell auch adsorbiert, nach einer gewissen Verweilzeit jedoch wieder verdrängt werden können. Nicht immer wird die Stoß- und Haftenergie eines Teilchens ausreichend sein, um das Herauslösen in zweiter Reaktionsstufe zu bewerkstelligen.

Es schien nur eine logische Fortsetzung dieses ersten Gedankens, die folgende Arbeitshypothese auszusprechen. Der Quarz als Hauptvertreter der gefährlichen anorganischen Substanzen regt innerhalb der Welt der Makromoleküle des biologischen Milieus, in das er in der Lunge gesetzt ist, auf Grund analoger Strukturentsprechungen, wie sie vorher behandelt wurden, zu gerichteter, selektiver Adsorption an. So kommt es zu Auswahlreaktionen in diesem Milieu, zu räumlichen Umgruppierungen in den Proteinbestandteilen, zu „Änderungen der Reaktionsnorm“ (Butenandt), wie sie die Biochemiker auch in der Virus- und in der Mutantenforschung kennen gelernt haben. Diese Reaktionen sind der Ausgangspunkt des weiteren, noch unbekanntem Geschehens in der Lunge. Weitere Gedanken hierzu haben R. Jäger und der Verfasser bereits entwickelt. Durch experimentelle Untersuchungen sind inzwischen orientierte Aufwachsungen von Aminosäuren auf Quarzoberflächen erzielt worden (Abb. 14, 15), die früher schon vermutungsweise ausgesprochene Gitteranalogien bekräftigen. Man darf sich für berechtigt halten, in diesen Ergebnissen die erste Stufe einer kristallogenetischen Beweiskette für die ausgesprochene Arbeitshypothese zu sehen, und damit einen fruchtbaren Ansatzpunkt für weitere Forschungen auch auf biologisch-medizinischem Gebiet gewonnen zu haben.

Hier sei nur noch erwähnt, daß diese Ergebnisse sich völlig widerspruchlos dem allgemeinen Bild einzufügen scheinen, das alle bisher bekannt gewor-

denen „biokristallographischen“ Einzelbeobachtungen wie auch die zahllosen umgekehrten kristallogenetischen Befunde über die Tracht- und Habitusbeeinflussungen anorganischer Kristallarten durch mehr oder weniger kompliziert struierte organische Stoffe in ihrer Gesamtheit bieten. Mit anderen Worten, eine einheitliche theoretische Deutung aller dieser Phänomene wäre auf der Grundlage des Prinzips von Strukturentsprechungen im weitesten Sinne damit gegeben. Das E. Fischersche Prinzip vom „Schlüssel und Schloß“ in der Encymchemie würde darin einbezogen sein.

*

Das eingangs genannte Ziel dieses Aufsatzes könnte noch durch manche andere Teilgebiete von Grundlagenforschung und Technik belegt werden. Allen gemeinsam ist die kristallographische Grundlage ihrer Fragestellungen, zum Teil die ihrer methodischen Bewältigung. Vielfach ist die Kristallographie wie in etlichen der durchgesprochenen Beispiele nur eine dienende Hilfswissenschaft. Häufig durchdringt sie selbst Probleme und schafft eigene Wege der Lösung, so daß jene Wissenschaftler und Techniker im weitesten Sinne des Wortes angewandte Kristallographen genannt werden dürfen, ohne daß sie selbst sich dieser Sachlage stets voll bewußt sind.

In einem gewissen Gegensatz zu diesen Erfahrungstatsachen steht eine durch Schul- und Hochschulunterricht geförderte Unkenntnis kristallographischen Grundwissens aller Naturwissenschaftler, die — auch das ist eine viel beobachtete Erfahrungstatsache — von vielen nachher im Beruf, dann zu spät, beklagt wird. Das ist übrigens in den verschiedenen Ländern der Erde in durchaus unterschiedlichem Ausmaß der Fall. Dieser auffällige und merkwürdige Gegensatz hat auch andere ernste Folgen für die Kristallographie selbst. Es ist dem beispielhaft Ausdruck gegeben in der Festschrift der französischen mineralogisch-kristallographischen Gesellschaft anlässlich ihres 75-jährigen Bestehens (1953). Mit Recht stößt dort H. Longchambon einen bewegten „cri d'alarme“ aus und weist auf die Gefahren für die Wissenschaft hin, wenn der Platz der Kristallographie im Rahmen von Unterrichts- und Forschungsprogrammen einschließlich ihrer Finanzierung in dem heute zu beobachtenden beängstigenden Ausmaß beschnitten und eingengt wird.

Zusammenfassung

Die Kristallographie steht an zentraler Stelle im System der Naturwissenschaften. Die bedeutungsvollen Verflechtungen zu reinen und angewandten Naturwissenschaften und zur Technik führen zu einer an Umfang ständig gewinnenden „angewandten Kristallographie“. Einerseits ist die Kristallographie methodisch und inhaltlich eine vielseitige Dienerin und Helferin bei der Lösung physikalischer, chemischer und chemisch-technischer Fragestellungen. Einige Beispiele wurden in Kürze zusammengestellt (Kapitel I).

Im II. Kapitel wird in ausgewählten Beispielen gezeigt, wie Kristallographie als angewandte Forschungsdisziplin selbständig wissenschaftliche und technische Probleme auf zahlreichen Gebieten bearbeitet. Von den Aufgaben der Kristallzüchtung für grundwissenschaftliche und technisch-physikalische Zwecke ausgehend, wird insbesondere der kristallmorphologische Sektor behandelt.

Ein grundsätzlicher Lösungsversuch des Problems der Kristalltrachtbeeinflussung durch Milieufaktoren (speziell „Lösungsgenossen“) führt zur Diskussion

von Grenzflächenprozessen an kristallinen Oberflächen, der Epitaxie und Mischkristallbildung, von Fragen der „Reinigung“ und Störstellenentstehung. Einige technisch interessante Beispiele werden vorgeführt, die Bedeutung der Störstellenkonzentration an Maßzahlen kristallphysikalischer Eigenschaften erläutert.

Auf das technische Problem des „Backens“ von Kristallhaufwerken, die Flotation, Erzeugung künstlichen Regens wird ebenso hingewiesen wie auf weit-

reichende Auswirkungen für Fragen der heterogenen Katalyse.

Schließlich wird gezeigt, daß Kristallgrenzflächenphänomene eine einschneidende Bedeutung für Biologie und Medizin haben („Biokristallographie“) und beispielsweise für die Kausalerforschung von Staublungenerkrankungen, speziell für Silikose, richtungweisende Aufklärung vermitteln können.

Summary

Crystallography occupies a central position in the modern system of natural sciences. Its intricate relations to the purely theoretic and applied natural sciences, lead to an applied crystallography of ever-widening scope. By its results and especially its methods, crystallography has become a versatile helper and servant in the solution of physical and chemical problems and for chemical engineering. A number of examples have summarily been assembled (Chapter I.).

In chapter II, selected examples are used to show how crystallography as applied research independently deals with scientific and technical problems arising in many fields. Starting from the problem of the artificial production of crystals for essentially scientific and technical purposes, the morphological part is, in particular, dealt with.

The attempt to solve in principle the problem of crystal habit modification through „milieu“ factors (particular impurities) leads to the discussion of

the taking place on crystal surfaces, of epitaxy, mixed-crystal formation, as well as of the problems of „purification“ and the generation of imperfections. A few examples of interest from the technical point of view are presented, and the significance of the concentration of imperfections is illustrated by some measured values of physical properties of such crystals.

Reference is made to the technical problem of „caking“ of crystal aggregations, flotation, and the artificial production of rain as well as to the far-reaching effects on the problems of heterogeneous catalysis.

In conclusion, it is shown that the phenomena occurring on crystal surfaces are of drastic importance for biology and medicine („biocrystallography“) and that, for instance, they can serve as a guide in the investigation of the causes of pneumonokoniosis due to dust inhalation, particularly silicosis.

Résumé

La cristallographie occupe une position centrale dans le système des sciences naturelles. Le interconnexions nombreuses et considérables avec les sciences naturelles et appliquées et la technique confèrent à la „cristallographie appliquée“ une importance toujours croissante. Méthodiquement la cristallographie aide et contribue à la solution des problèmes chimiques, physiques et chimico-techniques. Quelques exemples sont résumés au premier chapitre.

Les exemples choisis au second chapitre montrent que la cristallographie comme science appliquée travaille indépendamment les problèmes techniques et scientifiques dans de nombreux domaines. Partant de la fabrication artificielle des cristaux pour des buts scientifiques et physico-techniques, l'aspect morphologique est discuté spécialement. L'essai à résoudre le problème de la modification des cristaux par des

facteurs du milieu mène à la discussion sur le processus des surfaces cristallines de contact, l'épitaxie, la formation des cristaux mixtes, la purification des cristaux et la formation des défauts. Des exemples intéressants du point de vue technique sont cités. A l'aide des valeurs obtenues des caractéristiques cristallophysiques, l'auteur explique l'importance de la concentration des défauts. Les problèmes techniques du frittage des cristaux agglomérés, de la flottation et de la fabrication des pluies artificielles sont discutés.

On montre encore l'importance considérable que les phénomènes des surfaces cristallines présentent non seulement pour la biologie et la médecine (biocrystallographie), mais aussi pour la recherche des maladies pulmonaires provoquées par les poussières, surtout en ce qui concerne la silicose.