

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, neue Folge)

56. Jahrgang, Nr. 5/6, Seiten 33—44, 6. Februar 1943

Gerichtete chemische Vorgänge (Auf- und Abbau von Kristallen)*)

Von Prof. Dr. W. KOSSEL, T. H. Danzig, Physikal. Institut

Physik und Chemie machten ihre ersten sicheren Schritte in die Atomwelt gemeinsam am Aggregatzustand der Gase, indem die kleinste dem Gesetz der festen Verbindungsverhältnisse gehorrende Menge sich vielfach zugleich als die Elementarmasse, die molecule, der freien Wärmebewegung erwies. Daher konnte im vorigen Jahrhundert die Aufgabe der Chemie erschöpfend durch den Begriff „Molekülbildung“ gekennzeichnet werden,— die Molekulargewichtsbestimmung durch die Dampfdichte, also durch das Gewicht der im Gaszustand beweglichen Teile, war typisch für diesen Gedankenkreis. Dem festen Körper, der uns heute beschäftigt, fehlt diese Auszeichnung frei beweglicher Mengen, und auch kein anderes Mittel zeigt an, daß die kleinste Atomgruppe, die der chemischen Verbindungsformel genügt, stets physikalisch abzugrenzen wäre. In einem Gebäude, wie Kalkspat oder Steinsalz, ist das im alten Sinn „abgesättigte“ Molekül CaCO_3 oder NaCl nicht aufzufinden. Der beherrschende Zug, den die physikalische Prüfung des inneren Aufbaus mittels Röntgen- oder Elektronenwellen auffindet, ist vielmehr die Ordnung der Atome zu geraden Ketten und ebenen Netzflächen.

So führt denn auch der Ablauf chemischer Vorgänge an einem Kristallkörper vielfach zu Ergebnissen, die nicht von der Bildung abgeschlossener Moleküle bestimmt sind, sondern vom Raumgitter. Netzebenen des Gitters erscheinen als Grenzen des Gesamtkörpers, in Wachstum und Ätzen treten die charakteristischen, glattflächigen, scharfkantigen Gestalten zutage, die zuerst die innere Gesetzmäßigkeit des Kristallbaus verraten haben. Sie müssen das Ergebnis geordneter Auflagerung, geordneter Abnahme des Materials in einzelnen vom Kristallkörper bestimmten Richtungen sein. Es ist diese spezifische Reaktionsweise des Festkörpers, bei der Netzerade und Netzebene den am Gas entwickelten Begriff des Moleküls in der Beherrschung des chemischen Vorgangs ablösen, die wir hier mit dem Namen „gerichteter chemischer Vorgänge“ kennzeichnen wollen.

I.

Gehen wir etwa von der Erfahrung aus, die der Metallograph praktisch benutzt. Er kennzeichnet sich durch Ätzen Umriß und Lage seiner Kristallkörper. Das kann einfach dadurch geschehen, daß der chemische Angriff auf ein zwischen den Körnern zusammengeschobenes Fremdmaterial anders ist als auf die einheitlichen Kristallkörper selbst. Diese Art von Korngrenzenätzung liegt außerhalb unseres augenblicklichen Interesses. Zum zweiten können sich die Kristallkörper dadurch voneinander abheben, daß sie vom Ätzmittel je nach ihrer kristallographischen Lage verschieden schnell angegriffen werden. Man nennt das wohl ebenfalls Korngrenzenätzung, weil sich an den Grenzen zwischen den verschiedenen tief ausgearbeiteten Kristallkörpern Stufen zeigen (Abb. 1) — in der Tat geschieht aber nicht an den Grenzen etwas Besonderes wie im ersten Fall, sondern es macht sich bereits eine Richtungsabhängigkeit des chemischen Vorgangs am Kristall selbst geltend. Man kann, um das deutlich zu machen, das Spiel so weit treiben, daß schließlich die stärker angegriffenen Körner ganz herausgefressen sind und ein Gitterweik der übrigen stehen bleibt (Abb. 2). Wir sehen also als erste richtungsabhängige Erscheinung hervor, daß die Schnelligkeit eines bestimmten Angriffs von der Richtung der vorher vorhandenen Oberfläche abhängt. Das Ergebnis braucht dabei nicht sehr verschieden auszusehen: man hat etwa lauter poliert aussehende Flächen,

die nur verschieden tief liegen (Abb. 1). Einen ganz anderen Anblick gewährt der dritte, der bekannteste Fall, die eigentliche Kornflächenätzung (Abb. 3): die Bereiche der verschiedenen Kristallkörper heben sich durch verschiedene Helligkeit voneinander ab. In ihnen allen sind vom chemischen Angriff

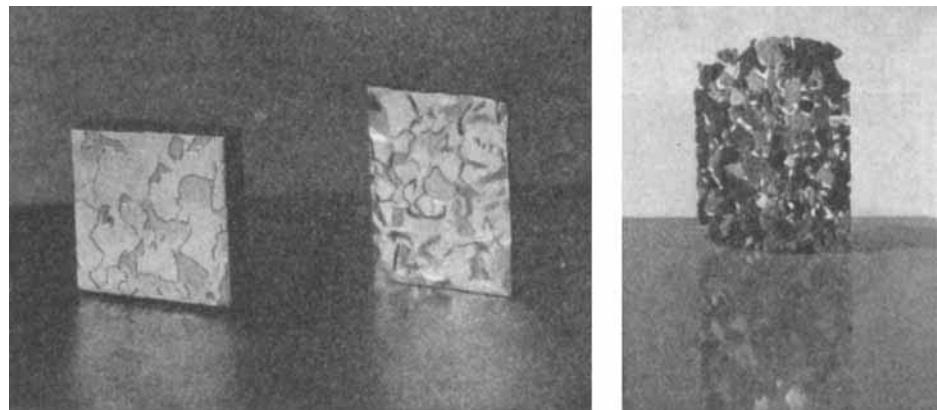


Abb. 1.
Verschieden liegende Kristallkörper werden verschieden stark angegriffen.
In Abb. 2 so weit getrieben, daß ein Teil der Körner völlig verzehrt ist (Al, Hoh.).

bestimmte Kristallebenen herausmodelliert worden, treppenartige Systeme kleiner parallel stehender Spiegel, die je nach der Lage, die das gerade angeschnittene Kristallgebäude einnimmt, in verschiedener Richtung verlaufen und daher unter einseitiger Beleuchtung in verschiedener Helligkeit aufleuchten. Hier ist also ein Ergebnis, das Richtungscharakter trägt: Der Angriff auf das Kristallgebäude lief so ab, daß bestimmte Netzebenen daraus zu Oberflächenstücken wurden. Mitunter zeigt sich überall dieselbe Flächenart: Es werden etwa in jedem Kristallkorn nur Würffelflächen herausmodelliert. Es kann aber auch sein, daß ein Teil der Körner Würffelflächen, ein anderer etwa Rhombendodekaederflächen entwickelt oder überhaupt keine merkliche Modellierung zeigt. Das hängt dann davon ab, wie die ursprünglich angeschliffene Ebene zum Kristallgebäude lag.



Abb. 3. Kornflächenätzung (Al).

So führt schon die Tatsache, daß man im metallischen Werkstoff grundsätzlich mit verschiedenen Kristall-Lagen rechnen muß und deshalb die Oberfläche, die der Metallograph anschleift und poliert, Schnitte aller möglichen Richtungen durch die Kristallgitter ergibt, auf die Notwendigkeit, Körper zu studieren, deren Oberfläche alle nur möglichen Schnitte mit dem Kristallgitter gleichförmig aufweist, d. h. die Vorgänge an einer aus dem Kristall geschnittenen Kugel zu beobachten. Die heutigen Möglichkeiten, große Einkristalle zu züchten, erleichtern die Anwendung dieses in der Mineralogie an natürlichem Material schon zu einzelnen bedeutsamen Untersuchungen angewandten Verfahrens.

Abb. 4¹⁾ zeigt, wie sich an solchen Kugeln von Alkalihalogeniden im Wachstum innerhalb der eigenen Lösung die Kristallflächen entwickeln: ansetzend mit blanken Bereichen an den Flächenpolen oder mit blanken Zonenbändern, die ausgezeichnete Flächenpole verbinden, siedelt sich das abzu-

*) Nach einem Vortrag auf d. Vortragsveranstaltg. des VDCh in Kassel, 19./20. Juni 1942.

¹⁾ H. Morgenstern, Dipl.-Arb. Danzig 1937, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. **100**, 221 [1938].

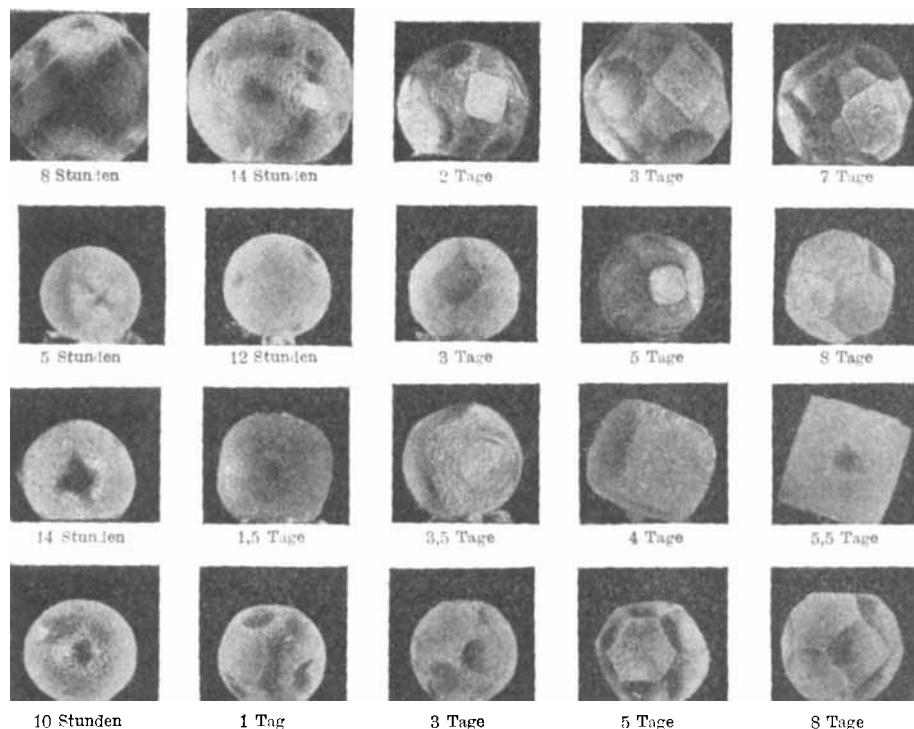


Abb. 4. Wachstumsbeobachtungen an Alkalihalogeniden.

Abkürzungen: t = ThermostatenTemperatur, e = Durchlauffähigkeit der den Wasserdampf mitnehmenden Luft in Liter/Stunde. Die Zahlen unter den Bildern geben die Wachstumsdauer an.

lagernde Material so an, daß innerhalb immer rauher werdender Zwischengebiete klare Flächen ausgebaut werden. Es ist bezeichnend, daß dies vor allem tangential geschieht, sie werden vor allem seitlich erweitert. So scheint z. B. selbst in den letzten Entwicklungsstadien der KBr-Kristalle in der Mitte der vollausgewachsenen Würfelflächen noch das klare Material der ursprünglichen Kugel durch. Hier ist fast nichts aufgelagert worden, während die Fläche sich so weit zur Seite hinausschob, bis sie an eine andere ihresgleichen stieß. Der Würfel, der so entstand, wird in den Flächenmittnen noch von der Ausgangskugel berührt. Wir sehen damit anschaulich das zuerst von Neuhaus²⁾ in sorgfältigen Messungen festgelegte Ergebnis vor uns, daß das Wachstum einer solchen Fläche in normaler Richtung bei genügend niedrig gehaltener Übersättigung der Lösung praktisch vollkommen ausbleiben kann. Dies tangentiale Fortschreiten der Vorgänge an den ausgezeichneten Kristallflächen ist einer der wichtigsten Züge des Gebiets, das uns beschäftigt. Chemisch gesprochen bedeutet er, daß die Reaktionsbereitschaft des Materials an den offenen Grenzen

einer Netzebene weit höher ist als inmitten der geschlossenen Flächen. Diesen einfachen Bildern — wie sie besonders schön z. B. die Alaune liefern — stellen wir die Reichhaltigkeit der Ätzerscheinungen an einem technisch wichtigen Metall gegenüber. K. W. Haußer u. P. Scholz haben sie in ihrer grundlegenden Veröffentlichung über große Metall-Einkristalle³⁾ mit schönen Farbtafeln veranschaulicht. Abb. 5 sucht einiges von ihrem Anblick anzudeuten. Auf den Einkristallkugeln des Kupfers zeigen sich die schönsten Ätzmuster. Je nach Wahl des Ätzmittels zeichnen sich ein Oktaeder, ein Würfel, ein Rhombendodekaeder oder vielflächige Kombinationen dieser Grundgestalten darauf ab. Einmal scheinen derartige Kristallkörper innerhalb der durchsichtig wirkenden Kugel zu schweben, ein anderes Mal laufen ihre Kanten als Bänder über die Kugeloberfläche, wieder ein anderes Mal zeichnen sich kleine regelmäßige Bereiche in stumpfer Oxyd-Bedeckung auf der blanken Metallkugel ab, oder Quecksilber wird in den Bereichen bestimpter Kristallflächen blank niedergeschlagen, während die Kanten dazwischen in der roten Farbe des Kupfers stehen bleiben. Die optische Wirkung ist vielfach so eigenartig, daß die Autoren auf photographische Wieder-

gabe, die ihnen ganz ungenügend erscheint, verzichten und einen Maler heranziehen, dessen Leistung dem unmittelbaren Anblick näher kommt.

II.

Das ist augenscheinlich ein reizvoller Gegenstand von theoretischer und praktischer Bedeutung. Man sieht, daß es darauf ankommt, das chemische Schicksal bestimmter Gesamttheiten zu verstehen. Innerhalb bestimmter Bereiche auf der Kugel ereignet sich Gleichartiges — eine einzige Kristallfläche breite sich darüber aus, oder es entsteht doch wenigstens ein einheitlicher optischer Eindruck, der an den Grenzen des Bereiches scharf abbricht —, er muß ebenfalls darauf zurückgehen, daß hier der chemische Angriff einheitlich gearbeitet hat, indem er überall innerhalb dieser Grenzen gleich gelegene Kristallflächen herausmodellierte, die nun gemeinsam aufspiegeln. Wie kann es zu solch gemeinsamem Schicksal kommen?

Da alles vom Raumgitter aus bestimmt wird — denn sowohl die Stellung der Flächen, die infolge des Prozesses gebildet werden, als auch die Grenzen auf der Kugeloberfläche, an denen ihre Bildung endet, sind am Raumgitter orientiert —, hat man auf seine Bauelemente und die Vorgänge an ihnen zurückzugreifen.

Es liegt zunächst vielleicht nahe, anzunehmen, daß diese gerichteten Vorgänge, ja schon die Bildung des geordneten Raumgitters überhaupt, vom Wirken besonderer gerichteter Kräfte abhängen, die schon vom einzelnen Atom aus den Nachbarn eine bestimmte Stellung aufzwingen, und dabei an jene gerichteten Einzelkräfte zu denken, mit denen man in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die gesamten Valenzerscheinungen darstellen wollte. Man denkt etwa an den Diamanten als ein Vorbild aller Kristalle und erinnert sich der Tetraederverknüpfung seiner Atome, die völlig der in den aliphatischen Verbindungen entspricht.

Das wäre indes zu eng. Vor längerer Zeit habe ich mich bemüht zu zeigen, daß die Valenzerscheinungen vielmehr auf die Bildung abgeschlossener Elektronengruppen zurückzuführen sind, deren Abgeschlossenheit sich zuerst im Auftreten von Röntgenabsorptionslinien gezeigt hatte. Sie sollten insbes. in den Edelgas-Atomen vorliegen — die negative Funktion von Atomen geht ausschließlich auf Bildung von Edelgas-Formen zurück —, und wir wissen heute, daß z. B. schon die Bindung von H und H zu H_2

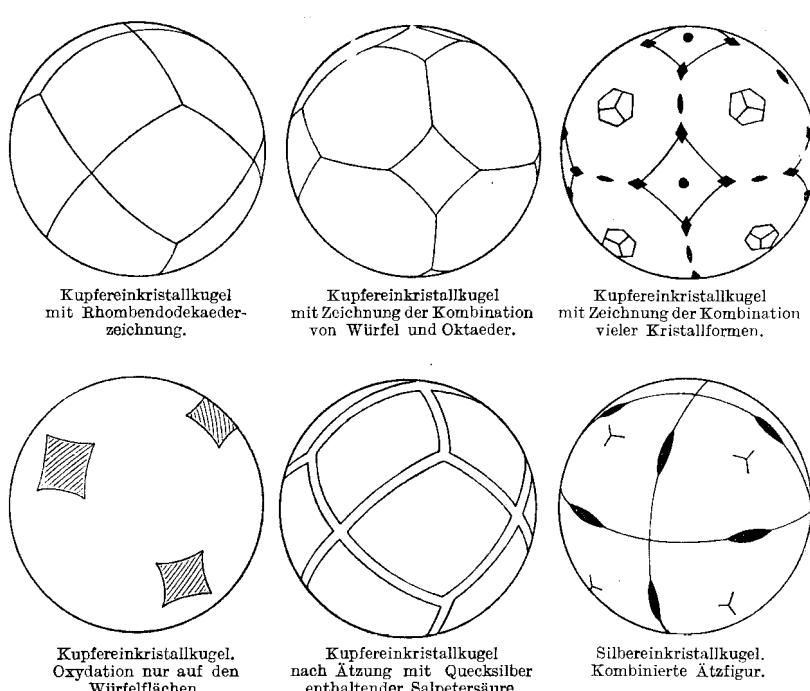


Abb. 5. Auf geätzten Cu-Einkristallkugeln sichtbar werdende Konturen
(Nach einer farbigen Bildtafel von Haußer u. Scholz).

²⁾ Diss. Kiel 1927; ebenda 68, 15 [1928].

³⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Werke 5, 144 [1927].

so vor sich geht, daß der dabei angenommene Gesamtzustand der beiden Elektronen dem Grundzustand der beiden Elektronen des Helium-Atoms entspricht.

Die Frage nach einer Richtung der Kräfte tritt dabei zunächst an die zweite Stelle. Es war zwar für den neuen Gedanken charakteristisch, daß er sogleich zu quantitativen Folgerungen führte, die dem Gebiet der Valenzerscheinungen bis dahin gefehlt hatten, allein diese Rechnungen waren energetischer Natur, für heteropolare Verbindungen ließen sich aus Ionenladung und Ionenradius die Energien verschiedener Anordnungen berechnen. Die geometrischen Aussagen folgten daraus erst sekundär: man hatte anzunehmen, daß die Atome Anordnungen minimaler potentieller Energie aufsuchen. So ergaben sich bestimmte Schlüsse für die Anordnungen der Atome in Radikalen und Komplexen, die weitgehend mit den Folgerungen aus den chemischen Eigenschaften, z. B. mit Werners berühmten Schlüssen auf die bei der Komplexbildung annehmende Ordnung zu „Splären“ gleichartiger Atome um den Komplexkern, übereinstimmten, und die man heute auch in der Kristallochemie weitgehend anwendet. So führen Kräfte, die keine Vorzugsrichtungen besitzen, doch zu geordneten Strukturen, und es ist kein Zweifel, daß gerade in ausgezeichnet kristallisierenden Stoffen, wie etwa Salzen, derartige Kräfte die Oberhand haben. Daher müssen sich die bezeichnenden Züge des Geschehens am Kristallkörper bereits an Hand solcher Kräfte herleiten lassen. Es ist notwendig, in ein neues Gebiet stets von einer Seite her einzutreten, an der man der maßgebenden Gesetze sicher ist. So führt man ja auch grundsätzliche Überlegungen über Vorgänge, an denen Gase beteiligt sind, immer wieder zunächst an Hand des Boyleschen Gesetzes oder der Zustandsgleichung der idealen Gase, obwohl man weiß, daß nur ein Teil aller Stoffe in begrenztem Temperaturbereich diesen Gesetzen folgt, in denen das Grundsätzliche so einfach zutage tritt. Eine ähnliche Rolle spielen die durchsichtigen Verhältnisse in den heteropolaren, aus Ionen aufgebauten Verbindungen. Wie sie zuerst bei der Begründung des Gedankens, daß die Elektronen der Atome abgeschlossene Schalen bilden, entscheidendes Beweismaterial lieferten, erlauben sie auch durch die Einfachheit und Bestimmtheit der in ihnen herrschenden Kräfte besonders klaren Einblick in die Folgen, die der geordnete Aufbau der Atome in Kristallen mit sich bringt.

III.

Wir erinnern an einige Grundzüge. Gemeinsames Maß aller Energien, die beim Umbau der Atome einer Verbindung vorkommen können, ist die Arbeit e^2/δ , zwei einwertige Ionen entgegengesetzter Ladung zu trennen, die einander im kleinsten vorkommenden Abstand δ gegenüberstehen. Andere Energiewerte werden als Vielfache Φ davon angegeben.

Die Arbeit etwa, ein Ion am geradlinigen Modell eines Moleküls AX_2 abzulösen, ergibt sich zu $(\frac{2}{1} - \frac{1}{2}) \frac{e^2}{\delta} = 1,5 \frac{e^2}{\delta}$. Hier ist also $\Phi = 1,5$. Dieser Maßfaktor, der zum einfachen Coulomb-Ausdruck hinzutritt — man könnte ihn Anordnungsfaktor taufen —, ist eine der beim Vergleich verschiedener Bindungen maßgebenden Größen. Er zeigt etwa in der Kette der Modelle von Hydroxyden einer kleinen Periode den charakteristischen Aufstieg für die Ablösung von OH^- , die Abnahme für H^+ , die den Übergang vom basischen zum sauren Charakter kennzeichnen (Abb. 6, „Wasser“), und nimmt bei der Anlagerung mehrerer gleicher Ionen um ein entgegengesetzt geladenes den charakteristischen Verlauf über ein Maximum, das jenseits der valenzchemischen „Sättigung“ liegt, und stellt so das Auftreten von Komplexen und ihre energetische Beschränkung auf eine bestimmte Koordinationszahl dar (Abb. 7, „Komplexe“). Schon im Jahre nach dem Erscheinen der Arbeit des Vorfassers, in der diese Berechnungen der Größen Φ für Ionengruppen gegeben waren, gelang es Madelung, sie auf ganze Raumgitter aus Ionen auszudehnen. Derautige Madelung-Faktoren sind ebenfalls in Abb. 7 eingetragen („Gitter“) und zeigen einen dauernd ansteigenden Verlauf — das für einwertige Ionen bei 2 liegende Maximum ist verschwunden —; die Koordination bis zu 8 Nachbarn, wie sie in den Ionengittern vorkommt ($CsCl$), erscheint schon nach diesem einfachen Modell möglich. Die vollständige Diskussion bedarf einer Reihe von Zusätzen, die Abstoßungsgesetz oder sterische Hinderung, Polarisierbarkeit, van-der-Waals-Kräfte betreffen — wir halten uns für heute an die großen Schritte der bei weitem überlegenen elektrostatischen Beiträge.

Es ist nämlich bei dem uns hier angehenden Problem des Auf- und Abbaus mit der gesamten Gitterenergie, die von

Madelungs Faktor bestimmt ist, nicht getan, man muß genauer auf die Vielfalt der Möglichkeiten eingehen, die sich beim Ablauf der Vorgänge einstellen. Folgt man zunächst der einfachsten Ordnung, die sich denken läßt, nämlich einem Aufbau Atom um Atom, Kette um Kette, Netzebene um Netzebene, so stellt sich diese zunächst vielleicht abstrakt

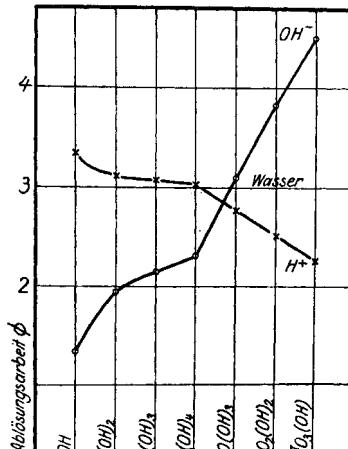


Abb. 6. Zunahme der Bindungsfestigkeit des OH^- , Abnahme der Festigkeit des H^+ im elementaren Modell der Hydrhydrate von Ätznatron bis zur Überchlorsäure.

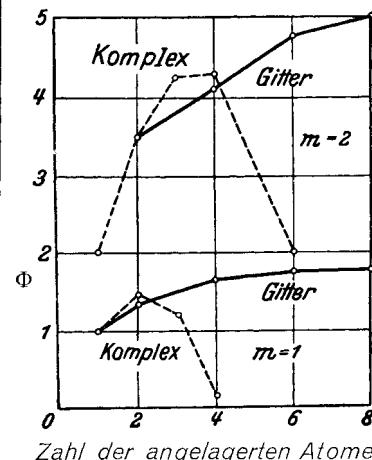


Abb. 7. Anlagerungsentnergie in Einzelkomplex und Gitter.

erscheinende Ordnung, die den geometrischen Begriffen folgt auch in den Energiewerten als so ausgezeichnet heraus, daß sie für den Ablauf von Bedeutung sein muß. Man bekommt es bei solch geordneter Anlagerung mit denselben Begriffen zu tun, die auch die Strukturanalyse des Kristalls durch Röntgenwellen benutzt. Vier Stufen sind es:

Baustein,
gerade Kette,
ebene Netzfläche,
räumlicher Block.

Die Interferenztheorie ordnet sich die Bausteine der Kristallblocks entweder nach Ketten — das ist der Lauesche

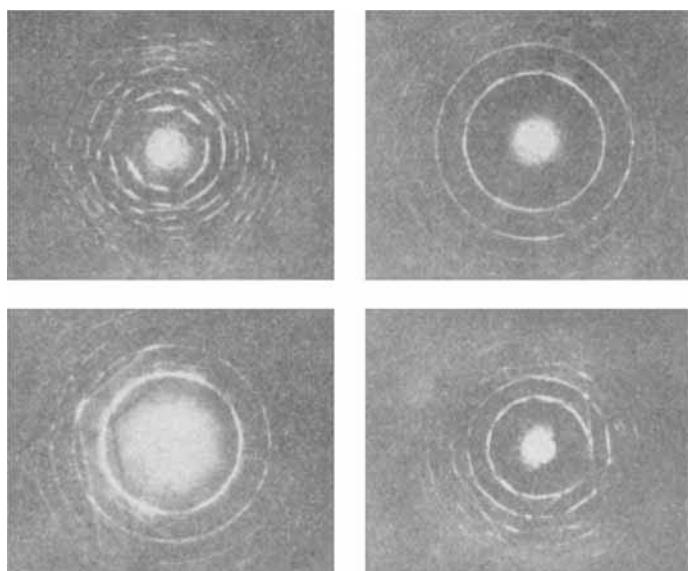


Abb. 8. Beugungsringe um einige Gittergeraden [103], [101], [001] und [102] eines Glimmerkristalls (Muskowit, Dicke 740 Å, Elektronengeschwindigkeit $50,0 \pm 0,1$ kV).

Weg — oder nach Netzebenen —, so führt Bragg die Rechnung. Der letztere Weg ist als der elementarere besser bekannt, und ebenso führt die äußere Gestalt der Kristalle vor allem darauf, die Netzebenen zu beachten. Man muß sich indes darüber klar sein, daß die Netzebenen oder Ketten ein ebenso wichtiges Bauelement sind. Wir betonen das zunächst physikalisch

mit Hilfe von Beugungsbildern, die Dr. Möllenstedt und ich kürzlich mit engen konvergenten Elektronenbündeln erhalten haben^{2a}). Zielt man mit ihnen längs einer wichtigen Kettenrichtung durch den Kristall, so treten mit großer Klarheit die kreisförmigen Spuren der Beugungskegel hervor, die nach den klassischen „Laue-Bedingungen“ die einzelne Gitterkette begleiten müssen. Abb. 8 vereinigt vier derartige Bilder von verschiedenen Gittergeraden des Muskovits. Die einfachen Beziehungen zwischen ihren Atomabständen äußern sich als ebenso einfache Beziehungen zwischen den Ringradien, und man kann damit gute Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten ausführen.

Verfolgt man nun den geordneten Aufbau, so wird der häufigste Fall der sein, daß man gerade mit einer Kette unterwegs ist. Abb. 9 betont durch 3 Pfeile, daß das neu anzulagernde Atom an der fortlaufenden Kette („1“) neben der unvollendeten

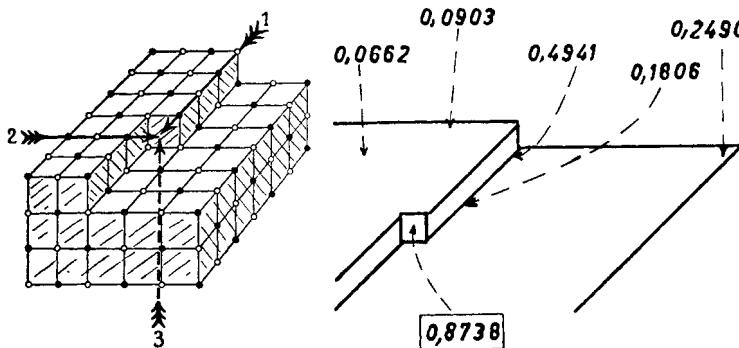


Abb. 9. Planmäßiger Aufbau eines Kristallgitters.

Abb. 10. Steinsalz-Würfel, Anlagerung.

Netzebene („2“) und auf dem schon entstandenen Block („3“) anzubringen ist. Faßt man nun die verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten ins Auge, die sich an der Oberfläche eines wachsenden Ionenkristalls einem herankommenden neuen Baustein bieten, so ergeben sich erhebliche Unterschiede der Anlagerungsenergie. Abb. 10 gibt die spezifischen Energiewerte Φ für ein Steinsalzgitter. Die glatte Würfeloberfläche erweist sich als überraschend unwirksam, besser steht es schon mit der Lage neben einer angefangenen Netzebene, und bei weitem die größte Energie ergibt sich bei der Fortführung einer angefangenen Kette. Es ist eine zunächst ganz überraschende Auszeichnung eines bestimmten Punktes am Kristallkörper, der zu der betrachteten Reaktion, der Anlagerung des nächsten einwertigen Ions, befähigt ist. Da mit der Anlagerung derselbe Zustand wieder hergestellt ist — nur das Vorzeichen hat gewechselt —, wird die Reaktion hier weiterlaufen, bis die Kette bis zum Rand fortgeführt ist. Das energetisch Günstigste ist dann, eine neue Kette zu beginnen, die nach Überwindung der ersten Schritte wieder zu demselben besonders günstigen „wiederholbaren Schritt“ führt. So zeigt sich eine bestimmte Folge vorgeschrieben, wenn man jeweils nach dem energetisch günstigsten Schritt fragt, und diese Folge läßt nacheinander Kette um Kette entstehen, bis die begonnene Netzebene vollendet ist. Wir sehen ein Prinzip im Spiel, das einen gerichteten Ablauf vorzeichnet.

Entscheidend für die Abstufung der Kräfte, die zu so entschiedener Auswahl unter den möglichen Anlagerungen führt, ist die Schwäche des Feldes außerhalb von regelmäßigen Ionenanordnungen, neben der abgeschlossenen Kette, über der abgeschlossenen Netzebene. Die Anlagerungsenergie ist über {100} auf $1/15$ der in einem Ionenpaar geltenden abgeschwächt ($\Phi = 0.066$) — man kann zeigen, daß sie unter die Wirkung der van der Waalsschen Kohäsionskräfte herabgesunken ist. Man hat sich früher diese Schwäche des Coulombischen Außenfeldes regelmäßiger Ladungsanordnungen (höhe Multipole) nicht ausreichend klar gemacht — das hat wesentlich zu dem Jahrzehnte lang herrschenden Irrtum beigetragen, daß Kräfte zwischen aufgeladenen Atomen für die Chemie nicht in Frage kämen —, man glaubte, daß sie, dem Coulombischen Gesetz folgend, viel zu weit reichen würden, um die auf die engste Nähe beschränkten chemischen Bindekräfte darstellen zu können. Fehllich fällt das Coulombische Potential der Einzelladung nur mit $1/r$ ab, aber schon beim Paar (Dipol) fällt das Potential mit der zweiten, beim Quadrupol mit der dritten Potenz der Entfernung, und dies steigert sich mit weiter wachsender Ionenzahl zu immer größerer Stärke. Abb. 11 zeigt einen Grenzfall, den Abfall von Φ neben einer geraden Kette abwechselnd positiver und

negativer einfacher Ionen, also der typischen Netzgeraden, wie sie an der Würfelkante des Steinsalzgitters vorliegt. Φ ist schon im normalen Kettenabstand auf fast $1/10$ vom Potential des Einzel-Ions gesunken, die Wirkung einer Kette im doppelten oder gar im dreifachen Abstand ist bereits völlig zu vernachlässigen. Dies macht die Kette als praktische Zusammen-

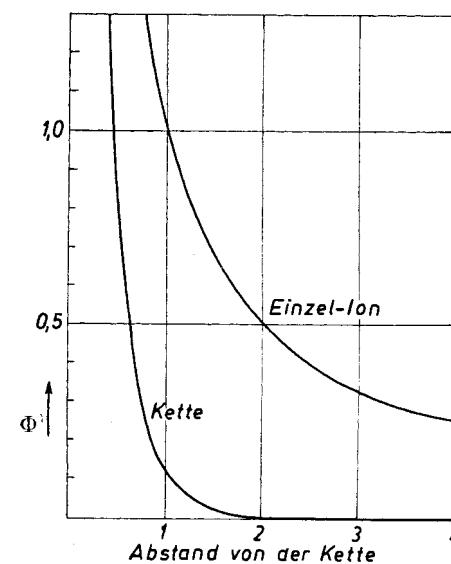


Abb. 11. Das schnelle Verschwinden des elektrostatischen Streufeldes neben einer Ionenkette, verglichen mit dem langsamen Abfall in der Nähe eines Einzel-Ions.

fassung bei den Rechnungen wichtig und äußert sich, wie wir sehen werden, auch unmittelbar in bestimmten Erscheinungen.

Diese starke Kompensation der Felder, die von regelmäßigen Ionenanordnungen ausgehen, führt dazu, daß das Feld, das vom Ende einer unabgeschlossenen Kette ausgeht, in der Wirkung nach außen dem vom inneren Teil der Kette herrührenden Feld weit überlegen ist und weit ausgreift. Abb. 12 zeigt, wie schon an einer Kette von 8 Ionen das Feld

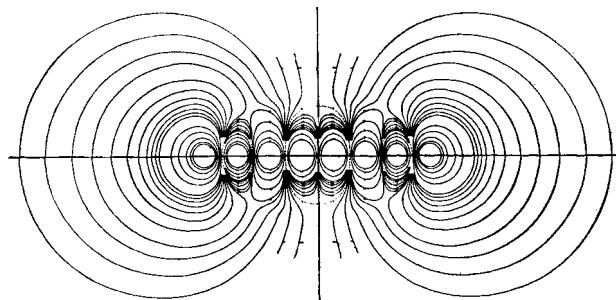


Abb. 12. Feld der Kette von 8 abwechselnd positiven und negativen gleich starken Ionen.

der endständigen Ionen das Bild beherrscht. Ein neu anzulagerndes Ion wird also aus weitem Umkreis dahin geführt, wo die Anlagerung den größten Energiebetrag liefert.

Analog steht es beim Abbau. Hier am Kettenende ist das Feld am „offensten“, und hier läßt sich am leichtesten ein Atom ablösen, weit besser als mitten aus einer Kette oder Netzebene. So wird denn auch der Abbau des Kristalls zunächst abgebrochene Ketten und Netzebenen abtragen — es wird verständlich, daß glatte Netzebenen als Körperecken übrigbleiben.

Andere Netzebenen zeigen andere Energiewerte, die Würfeloberfläche indes ist beim Steinsalzgitter theoretisch ebenso ausgezeichnet wie im wirklichen Wachstum.

Ein Jahr, nachdem Vf. diese Überlegungsweise entwickelt hatte⁴⁾ (1927), ist sie auch von I. N. Stranski angegeben worden⁵⁾, und wir verdanken ihm und seinen Mitarbeitern die Durcharbeitung vieler die Einsicht vertiefender Überlegungen.

Auf ähnliche Abstufungen wird man geführt, wenn man Gitter aus gleichartigen Teilchen behandelt, die einander sämtlich mit einer rasch abfallenden Kraft anziehen⁶⁾. Man ist — da man sich ja über das Kraftgesetz nicht binden will — hier darauf angewiesen, einfach abzuzählen, wieviel Nachbarn verschiedenen Abstands ein anzulagerndes Atom findet und stellt dann fest, daß wiederum die Ausbildung bestimmter Ketten und Netzebenen bevorzugt sein muß, die nach der

⁴⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., 1927, S. 135.

⁵⁾ Z. physik. Chem., 136, 259 [1928].

⁶⁾ Leipziger Vorträge 1928 („Quantentheorie und Chemie“), Hirzel, Leipzig 1928, S. 1.

Gitterart — etwa einfach kubisch, kubisch flächen- oder raumzentriert, hexagonal — verschieden sind. In einigen Punkten zeigen sich typische Unterschiede gegen das Ionengitter: während dort das Wachstum gern am Rande der Netzebenen beginnen sollte, sind im homöopolaren Fall Innenlagen bevorzugt. Man erhält also trotz der Freiheit, die man sich noch über das Gesetz des Abfalls gelassen hat, schon viele und sehr bestimmte Folgerungen. Ich habe beim Ausarbeiten dieser Überlegungsweise vor allem an dieser grundsätzlichen Feststellung Interesse gehabt, ihre Anwendungsmöglichkeit aber unterschätzt, weil ich annahm, daß nur wenige Stoffe sich einem so einfachen Verfahren fügen könnten. Vor allem schien es, daß die Kräfte in Metallen, in denen ja die im Gitter verbreiteten Leitungselektronen eine wesentliche Rolle spielen müßten, für solch einfache Betrachtung über die Nachbarschaft der Atome wohl zu verwickelt seien. *Stranski*⁷⁾, der diese Überlegungsweise aufnahm, hat sie indes gerade mit besonderem Erfolg auf Metallkristalle — z. B. auf Wachstum von Zn und Cd aus dem Dampfzustand — angewandt, ihre einfachen Konsequenzen bestätigt gefunden und so unmittelbar den äußerst steilen Abfall der hier maßgebenden Kräfte zeigen können.

Die Schwäche des Feldes über einer geschlossenen Netzebene läßt zugleich verstehen, warum die bevorzugten Flächen nicht normal, sondern tangential auswachsen, wie schon am Kugelversuch (Abb. 4) sichtbar wird. Die schon oben erwähnten Kugelwachstumsversuche von *Neuhaus* (die gerade im Spangenbergischen Institut im Gange waren, als ich mich am gleichen Ort, in Kiel, um die Entwicklung der Überlegungen bemühte) zeigten, daß es hierbei entscheidend auf die Verhältnisse am Flächenrand ankommt. Eine Kugel, an der noch andere Flächen als der Würfel vorkommen, lädt das Material bevorzugt auf diesen ab, so daß die Würfflächen vor allem seitlich wachsen — erst wenn nur noch der Würfel übrig ist, wächst er bei ausreichender Übersättigung notgedrungen auch in normaler Richtung, also durch Auflagen auf die eigene Netzebene. Das entspricht der Theorie — aber es ist erstaunlich, daß sich ihre über molekulare Vorgänge an einem ideal gebauten Gitter gemachten Überlegungen derartig an der sichtbaren Gesamtform eines realen Kristalls bestätigen, während doch Baufehler so leicht Störungen geben können. Indes haben sich die Beobachtungen nach jahrelanger sorgfältiger Fortentwicklung der Wachstumsapparatur, in der Ausgangskörper von vorzülicher Beschaffenheit unter ausgezeichnet definierte Sättigungsverhältnisse gebracht werden, nur mit vermehrter Sicherheit bestätigt⁸⁾. Einer der jüngsten Mitarbeiter Spangenberg's *G. Nitschmann*⁹⁾, findet wieder in aller Schäfe, daß eine reine Würfform unter mäßiger Übersättigung überhaupt nicht wächst, und stellt allgemein fest, man sei berechtigt, „vor Mosaikstruktur der Kristalle abzusehen und zur Veranschaulichung und Erklärung der Wachstumsvorgänge ideale Gitter mit ihren idealen Baubedingungen solange zugrunde zu legen bis künftig neue Tatsachen ihre Mitberücksichtigung erfordern“

IV.

Man wird nun auch von theoretischer Seite auf die Kristallkugel geführt. Ursprünglich begründeten wir das Interesse an der Kristallkugel praktisch: im metallischen Werkstoff muß man mit beliebigen Kristall-Lagen rechnen. Die altgewohnten Feststellungen der Kristallographie, daß sich auf den und den Flächen eines Kristalls die und die Ätzgrübchen oder Ätz hügel ausbildeten, reichen also grundsätzlich nicht aus. Denn die ausgezeichneten Flächen des ausgebildeten Kristalls — etwa Oktaeder-, Würfel-, Prismenflächen — liegen in der Praxis nur ausnahmsweise einmal vor.

Ebensowenig aber kann sich die Theorie mit ihnen zufriede geben. Denn für sie sind, wie wir sahen, diese Oberflächen die in Ruhe ausgewachsenen Kristallkörpers singuläre Fälle, die sich wegen der ihnen zukommenden ausgezeichneten Energiewerte — wegen der Geringfügigkeit ihrer Stieufelder — als Endergebnis der Vorgänge am Kristallkörper einstellen. Offenbar sind sie gerade darum ungeeignet, als Ausgangspunkt zu dienen. An einer bereits so einseitig entwickelten Körperform, wie einem großen Kristall mit ausgedehnten Flächen, darf man nicht anfangen, wenn man das Spiel der Abbau- oder Aufbau-Vorgänge überblicken will. Auch weiß

⁷⁾ Z. B. Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 451 [1938].

⁸⁾ K. Spangenberg, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **100**, 82 [1938]; H. Nitschmann, Die Morphologie der Anfangsstadien beim Wachstum von Steinsalzkugeln, Diss. Breslau 1939; K. Spangenberg u. G. Nitschmann, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **102**, 285, 309 [1940].

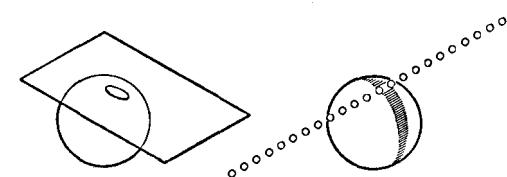
⁹⁾ Ebenda **102**, 285 [1940]; insbes. S. 301.

ja die praktische Beobachtung längst, daß Ätzfiguren durchaus nicht etwa eine Angelegenheit der angegebenen Hauptfläche selbst sind, sondern an Punkten ansetzen, wo sie unvollständig ist¹⁰⁾.

Das Gegenteil geschieht, wenn aus dem Kristallkörper eine Kugel hergestellt wird. Völlig unparteiisch wird allen Oberflächenlagen gleiche Chance gegeben. Wenn nun unter dem Angriff eines ätzenden Mittels auf der Kugel ein regelmäßiges Ätzmuster entsteht, wie es etwa Abb. 5 zeigt, so bedeutet das, daß bestimmte chemische Vorgänge in bestimmten Bereichen auf der Kugeloberfläche stattfinden. An sich liegt ja das angreifbare Material auf der ganzen Kugelfläche frei zutage, aber nur in bestimmten Bezirken, d. h. bei bestimmten Neigungen der Oberfläche gegen das Kristallgitter, wird es wirklich angegriffen, und dabei erfahren größere zusammenhängende Bereiche das gleiche Schicksal. Wie kann es sein, daß eine Gesamtheit von Lagen am Kristallkörper gleiche Bedingungen für den chemischen Angriff bietet?

Fragen wir, um vom Einfachen aus zu beginnen, nach der einfachsten Gesamtheit von Flächenlagen, die sich denken läßt, so werden wir auf eine bestimmte Rolle der Gittergeraden¹¹⁾ geführt. Abb. 13 führt vor Augen, daß sich eine

Abb. 13. Netzebene und Pol, Netzgerade und Zone.



einige Kristallfläche an der Kugel jeweils nur an einer Stelle ausgebildet findet (die danach der Pol dieser Fläche heißt, während wir eine Kette auf einem ganzen Großkreis der Kugel vorfinden). Die Punkte auf der Kugel, an denen dieselbe Atomkette frei liegt, bilden also die einfachste Gesamtheit von Lagen, die sich finden läßt. In der Kristallographie heißt sie die Zone dieser Kette. Ebenso wie unter den unendlich vielen Netzebenen, die sich in einem Gitter finden, die am dichtesten besetzt als kristallographische Hauptflächen hervortreten, zeichnen sich auch unter den Ketten die am dichtesten belegten aus¹²⁾.

Abb. 14 zeigt die Verhältnisse in der Zone einer solchen Kette. Von einer dicht besetzten kristallographischen Hauptfläche (a) bis zu einer ebenso kleinen (e) sind verschiedene Zwischenstufen der Flächenneigung dargestellt und überall die Kette hervorgehoben, die ihnen allen gemeinsam ist. Fragen wir uns, wie es mit den Energien stehen wird, die bei einem Abbau einer solchen Kette nötig sind, so hat man zu erwarten, daß sie sich

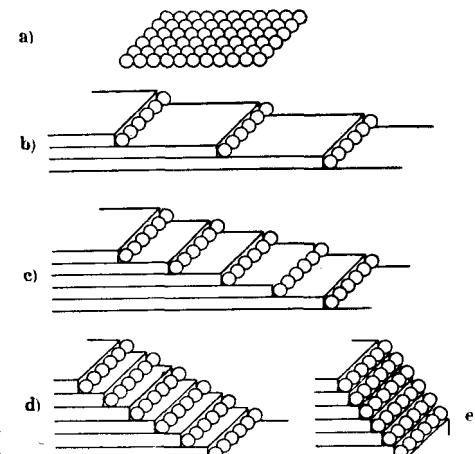


Abb. 14. Hauptebene und Flächen einer anschließenden Zone.

in den Fällen b bis d kaum voneinander unterscheiden. Denn hier geschieht praktisch nichts anderes, als daß die neue Kette neben einer unvollständigen Netzebene der Hauptfläche a angelagert wird. Solange die einzelnen Stufen so weit voneinander entfernt sind, daß sie einander energetisch nicht mehr beeinflussen, werden sich also für alle diese Fälle

¹⁰⁾ „An mikroskopisch oder submikroskopisch wunden Stellen“, sagt z. B. *Niggli* in seinem Lehrbuch der Mineralogie und Krystallchemie, (3. Aufl. Berlin 1941, S. 98.)

¹¹⁾ Existenzbereiche von Aufbau- und Abbauvorgängen auf der Kristallkugel. Ann. Physik [5] **33**, 651 (Sommerfeld-Festheft) [1938].

¹²⁾ Tiefer gehende Betrachtungen der beschreibenden Mineralogie — in letzter Zeit vor allem von *Niggli* gegeben — haben bereits herausgestellt, daß für die Gestalttheorie der natürlich vorkommenden Kristalle die durch die Gittergerade bestimmte Zone mindestens ebenso wichtig ist wie die Einzellebene (vgl. z. B. den Bericht über „die strukturtheoretische Diskussion krystallmorphologischer Fragen“ von *W. Kleber* in Fortsch. Mineral., Krystallogr. Petrogr. **21**, 169 [1937]; *P. Niggli* im erwähnten Lehrbuch 1941). Man hat versucht, auch hier wie bei den Netzebenen eine Stufenfolge der Besetzungsdichte als maßgebend für die bestimmende Bedeutung der Netzgeraden zu erkennen. Während die Frage nach der Besetzungsdichte allein augenscheinlich so stark vereinfacht ist, sind damit doch gerade die Netzgeraden als wichtig in unserem Sinne betont; denn die Statistik der in der Natur vorkommenden Formen ist ja letzten Endes ebenfalls das Ergebnis von Wachstum.

dieselben Energiewerte ergeben. Da die Molekularkräfte so außerordentlich schnell mit dem Abstand abfallen, wird diese Bedingung weitgehend erfüllt sein. Abb. 16 macht das an einem bestimmten Einzelfall anschaulich. Die Energiewerte für eine bestimmte Zone (u. zw. die Zone der Würfelkantenkette, [100], des Steinsalzgitters) sind in ihrer Abhängigkeit von der Richtung als Abstände vom Ursprung links unten (also als Polar-Diagramm) aufgetragen. Wir haben oben gerade an diesem Beispiel erläutert, wie gering die Fernwirkung einer solchen Ionenkette ist, und so zeigt sich hier, daß die Entfernung der Stufen voneinander vielfach ohne Einfluß bleibt: man sieht, wie sich für weite Bereiche der Flächenneigung die Energiewerte, die durch den Abstand vom Anfangspunkt dargestellt sind, praktisch nicht ändern. Die Kurve setzt sich daher aus Kreisstücken zusammen. Nähert man sich allerdings ausgezeichneten Flächen hoher Besetzungsdichte, so rücken die Stufen bis auf atomare Abstände aneinander heran, wie es z. B. der Übergang zwischen dem letzten und vorletzten Fall (d und e) zeigt, die Wechselwirkung muß sich geltend machen

und eine sprunghafte Änderung der Energiewerte wird möglich. Derartiges zeigt sich in Abb. 15 z. B. an der Pyramidenwürfelfläche (120).

Eine neue Aufnahme Spangenberg's (Abb. 16) zeigt gerade diesen Zonenbereich. Wie in der theoretischen Figur reicht das Bild von Würfel (010) zu Würfel (100), die als dunkle Felder rechts und links erscheinen. Das Wachstum ist schon so weit durchgeführt, daß sie an die helleren Pyramidenwürfelflächen (120) und (210) mit scharfer Kante anstoßen. Zwischen diesen beiden liegt ein noch merklich gerundeter Bereich (am hellsten beleuchtet), der den Rhombendodekaederpol (110) einschließt, für den die Theorie erwartet, daß er keine echte Kristallfläche zu bilden vermag, sondern eine Streifung längs der Zonenachse entwickelt. Da eine derartige Auszeichnung der Zone nur von Ketten mit wiederholbarem Schritt zu erwarten ist, wird die Zone breit in der Kettenrichtung, quer zum Großkreis, auswachsen — der Großkreis zeichnet sich als Band ab.

Abb. 17 zeigt, um die Folgen des Grundgedankens allgemeiner zu veranschaulichen, die Zonen der wichtigsten Ketten eines kubischen Gitters. Die Strichelung gibt die Lage der maßgebenden Kette an. Fall a, in dem der Betrachter die Kanten eines Oktaeders auf der Kugel abgezeichnet sieht, bedeutet also, daß die Würfelkante den Ablauf der Ereignisse bestimmt. Fall b gibt die Möglichkeiten an, die sich ergeben, wenn die Würfelflächendiagonale maßgebend ist, die Kette

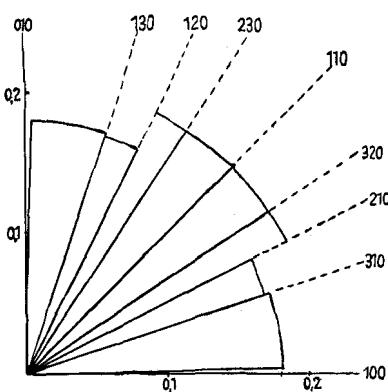


Abb. 15. Anlagerungsarbeit in der Würfelkantenzone des NaCl-Gitters als Funktion der Flächenneigung.

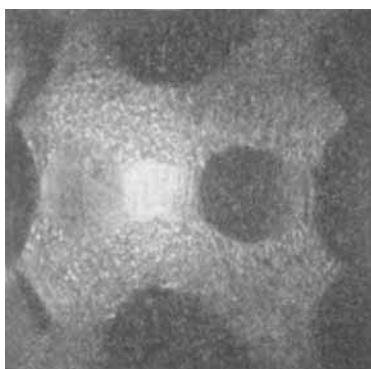


Abb. 16. Aus der Würfelkantenzone des NaCl (Spangenberg).

also, die in den wichtigsten kubischen Gittern engster Kugelpackung — wie Cu Ag Al Fe — die dichteste Besetzung trägt. schließlich gibt die Zonen der Raumdiagonalen und um die Mitte kurze Stücke der Großkreise einer Zone [221], die uns praktisch begegnen wird.

Den ersten Fall [100] findet man, wie schon erläutert, beim Steinsalz, den zweiten [110] zeigen die Alaune, entweder als ganze Großkreise oder in Teilen, Cu zeigt, je nach dem Ätzmittel, sämtliche in 17 a, b, c eingetragenen Zeichnungen.

V.

Die Beobachtung hat zwei Fragen zu beantworten:

1. Welche Kristallflächen finden sich bei bestimmter Oberflächenlage — an einem bestimmten Punkt der Kristallkugel — vor?
2. In welchen Oberflächenlagen — in welchem Bereich der Kugel — bildet sich eine bestimmte Kristallfläche aus?

Die erste verallgemeinert die altgewohnte Frage nach den auf bestimmten Kristallflächen sich ausbildenden Ätzgruben oder Hügeln auf alle Flächenlagen. Den genauesten Einblick gewährt selbstverständlich die unmittelbare Abbildung im Mikroskop und Elektronenmikroskop. In dieser Aufgabe hat der Elektronenstrahl das Licht weit überholt. Man hat immer vermutet, daß die dem Auge sichtbar werdenden, bis zu einigen Zehntel μ herabreichenden Formen die Fortentwicklung kleinerer ähnlicher Gebilde sind, aber es ist von entscheidendem Wert, diese nun im Elektronenmikroskop bis in die Nähe molekularer Größenordnung herab unmittelbar vor sich zu sehen. In feinzerteilten festen Stoffen, in Rauchen, in Tomen erschließen sich Kristallkörper, die ihrer Kleinheit wegen bisher nicht gesehen werden konnten, und zeigen neuartige Erscheinungen, wie etwa die Verknüpfung von Kristallen durch Fäden von wenigen Zehnern \AA Dicke, die unmittelbar für die morphogenetischen Fragen von Bedeutung sein müssen. Die Struktur von Oberflächen massiver Körper aber ist dem Elektronenmikroskop durch *Mahl* zugänglich gemacht worden, indem er von ihnen Abdrücke in äußerst dünnen, für den Elektronenstrahl noch durchlässigen Folien herstellte. Abb. 31 zeigt etwa die bekannte Würfelätzung von Al schon unterhalb der optischen Dimensionen in wunderbarer Schärfe mit überraschenden Einzelzügen ausgebildet.

So wichtig die unmittelbaren Einblicke in die Modellierung der Oberfläche sind, erschöpfen sie doch nicht das, was man wissen sollte. Der abgebildete Bereich ist sehr eng. Zur Übersicht über größere aber ist die lichtoptische Beobachtung unersetzblich. Auch in der Feinbeobachtung der Flächenneigung, die, wie wir sehen werden, gerade für die Frage nach den Vorgängen wichtig ist, ist sie wenigstens zunächst noch überlegen. Den beiden oben gestellten Fragen entsprechen zwei Verfahren:

1. Ein enger Bereich der chemisch modellierten Oberfläche wird mit einem scharfen Parallelstrahl angeleuchtet. Das System der auftretenden Reflexe verrät die Lagen der dort aufgewachsenen oder eingätzten Oberflächenstücke. Das ist die Methode der Lichtfiguren, in subjektiver Beobachtung in der Mineralogie seit langem in Gebrauch; hier benutzen wir Bilder, die objektiv durch Reflexion auf lichtempfindliches Papier aufgenommen sind (Abb. 25—30).

2. Die gesamte Kugel wird mit sorgfältig parallel gemachtem Licht so beleuchtet, daß gerade eine kristallographisch wichtige Fläche spiegelt: Dann glänzt als klare Zeichnung der ganze Bereich auf der Kugel auf, in dem diese Fläche sich gebildet hat (Abb. 18—24). Man kann vom „Glanzbereich“ dieser Flächenart sprechen. Diese Methode arbeitet erst dann richtig, wenn das einfallende Licht gut parallel gemacht ist, da man gerade zum vollen Einblick in die Entwicklung der Oberflächenstruktur Flächen geringen Neigungsunterschieds (Vizinalen) voneinander trennen muß. Es ist erstaunlich, wie stark oft eine kleine Besetzung des Parallelismus das Bild klären kann. Das Mitspielen solch schwacher Neigungen ist der Grund, warum angeätzte Flächen oft ungewiß schimmernd erscheinen und der Eindruck, den man in normaler Beleuchtung hat, oft so schlecht photographisch wiederzugeben ist, wie z. B. Haußer u. Scholz hervorheben.

Wir zeigen einige Erscheinungen, in denen die Gittergerade eine Rolle spielt, also Großkreise oder Stücke von solchen als Existenzbereiche gleicher Aufbau- oder Abbauvorgänge auftreten.

Cu zeigt unter starker Salpetersäure ein „Würfelmuster“. Die Glanzbereichsbeobachtung findet (Abb. 18), daß die scheinbaren Würfelkanten Stücke von Großkreisen [110] sind, die jeweils nur von einem Oktaederpol zum nächsten reichen.

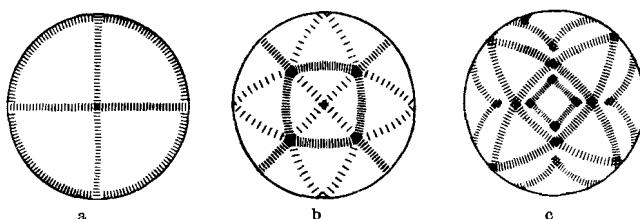


Abb. 17. Die Zonen der wichtigsten Ketten eines kubischen Gitters.
a) Zonen der Würfelkanten [100] („Oktaederzeichnung“); b) Zonen der Würfelflächendiagonalen [110]. Enge Strichelung: Teile zwischen {111} und {110} („Würfzeichnung“); weite Strichelung: Teile zwischen {111} und {100} („Rhombendodekaederzeichnung“); c) Zonen der Würfelraumdiagonalen [221], dazwischen Stücke der Zonen [221].

Worin das gemeinsame Schicksal dieser Oberflächenteile besteht, zeigt sich beim Anleuchten einer „Würfellecke“ (eines Oktaederspols): mit ihr leuchten die drei von ihr fortgehenden „Würfelkanten“ auf — auf jeder von ihnen sind also die beiden be-

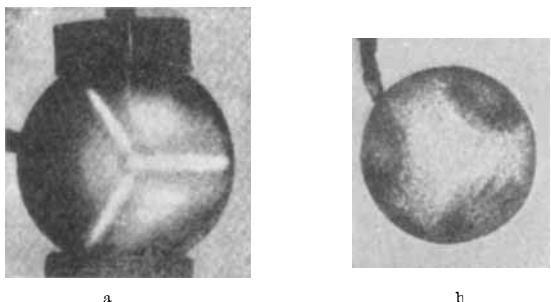


Abb. 18. [110]-Zone als Glanzbereich von {111} (Cu)

nachbarten Oktaederflächen herausgeätzt worden. Andere Äztnittel modellieren andere Flächen auf anderen Teilen der Kugel heraus, so lässt z. B. Ammonpersulfat an Cu u. a. kurze Stücke der Zone [221] auftreten, die von einem Pyramiden-



Abb. 19. Teile der [221]-Zonen als Glanzbereich von {210} (Cu). Die Pyramidenwürfelflächen {210} haben sich auf den sie verbindenden Teilen der [221]-Zonen gebildet.



Abb. 20. Glanzbereich des Rhombendodekaederpols.

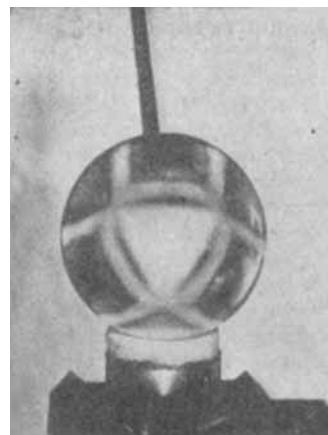


Abb. 21.
Glanzberich des Oktaederpols

der Cu-Kugel zeigt (Abb. 19—22). Wiederum ist das gemeinsame Element des Bereiches eine Atomkette. Wo sie freiliegt, tritt ein bestimmtes chemisches Ergebnis, hier die Herausarbeitung von Pyramidenwürfelflächen, auf. Der Glanzbereich der Pyramiden-

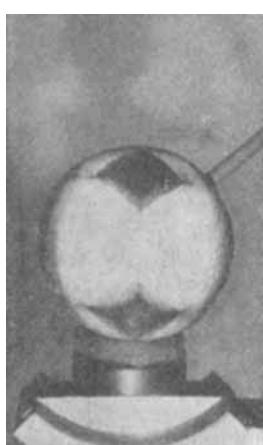
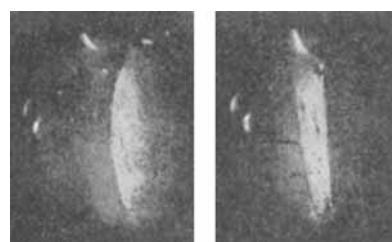


Abb. 22. Glanzbereich von {110},
tiefer Ätzung als Abb. 20.

polen treffen und als deren Glanzbereich aufleuchten (Abb. 20). Sie zeichnen sich ebenso vom Oktaederpol aus ab (Abb. 21). Nach langem Ätzen übergeht dieser Glanzbereich $\{110\}$ alles außer den von $[221]$ begrenzten Quadranten um die Würfelpole (Abb. 22). Die Schärfe der Grenzen zeigt, daß eine Änderung in der Neigung der Oberfläche von weniger als einem Grad ausreichen kann, darüber zu entscheiden, ob eine bestimmte Flächenart gebildet wird.

VI

Mit der Abgeschlossenheit einer kristallographischen Hauptfläche ist notwendig verknüpft, daß Flächen, die ihr benachbart sind, eine von der Richtung im wesentlichen unabhängige Bildungsenergie haben — man faßt sie zweckmäßig als flache Stufen der Hauptfläche auf (Abb. 14). Derartige Stufen müssen auftreten, wenn bei tangentialem Wachstum oder tangentialem Abtragen die Schichten einander so schnell folgen, daß die vorangehende Schicht beim Ansetzen der neuen noch nicht vollendet ist. Nachbarflächen dieser Art sind seit langem als „Vizinalen“ bekannt und auch in diesem Sinne gedeutet worden (*Beckenkamp*, 1897). Sind bestimmte Ketten bevorzugt, so erwarten wir, daß sie in deren Zone liegen, während die Neigung innerhalb der Zone von der Statistik des Einzelsevorgangs abhängt, sie fällt ja in das Gebiet der Gleichgültigkeit gegen die Richtung. Auch das entspricht der Erfahrung, die Neigung hängt beim wachsenden Kristall von der in der Lösung herrschenden Übersättigung ab. Beim Abtragen berührt sich die Vizinalenentstehung bei homöopolaren Körpern mit der Neigung, vom Rande aus abgetragen zu werden und am Ort einer Hauptfläche Grate zu bilden. So zeigt etwa das Prisma



Fläche, von der praktisch kein Atom (Abb. 24¹³). In großem Bereich um den Flächenstückchen entstanden, die parallel gemachten Licht aber ver-

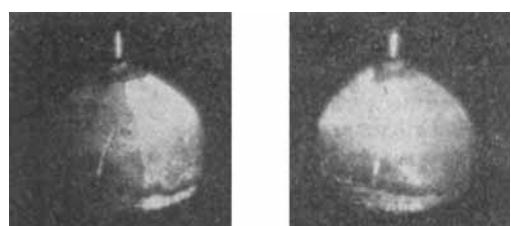


Abb. 24.
Vizinalen des
ersten Prismas von Zink,
durch Abdampfen im
Hochvakuum
gebildet
(H. Kerner)

rät sich wiederum, daß es sich um Vizinalen handelt, deren Bereiche am Ort der Fläche aufeinanderstoßen. Daß {1010} beim Abdampfen von Zn im Vakuum entsteht, ist schon früher beschrieben worden (*Aminoff, Straumanis, Stranski*), die Beobachtung der Vizinalen ist ein Beispiel dafür, wie mit Verschärfung der Versuchsbedingungen Neues zutage treten kann.

Abb. 25 zeigt in einer Lichtfigur von Cu das Vizinalenkreuz der [010]- und [001]-Zone an (100), darin betont die Richtungen {210} und diese wieder selbst quer zur Hauptzone in Vizinalen aufgespalten. Das weist auf bestimmte Einzelheiten im Ablauf der Abtrageprozesse hin. Interessanterweise findet sich dieselbe quer zur Würfelkantenzone liegende Aufspaltung des Pyramidenwürfels {210} auch bei Wachstumsbeobachtungen an Steinsalz

H. Nitschmann, der dies 1939 beobachtet hat⁸), zeigt an einer Fülle von Einzelbeobachtungen, daß auch das altvertraute Wachstum des Steinsalzes nicht nach den Hauptflächen selbst, sondern stets nach Vizinalen erfolgt, sobald man an der Kugel beobachtet. An Stelle der Würfelfläche z. B. findet sich stets eine sehr flache Pyramide (ihre Seitenflächen sind um etwa 20° gegen die Würfelfläche geneigt). Erst wenn das Wachstum

¹⁸⁾ H. Krone, Diplomarbeit Danzig 1939, unveröffentlicht.

so weit geführt ist, daß die breit ausgewachsenen Würfelflächen unmittelbar aneinander stoßen (vgl. Abb. 4), verschwindet diese Abweichung. (Das ist zugleich ein hübsches Anzeichen dafür, daß sie nicht, wie manchmal vermutet

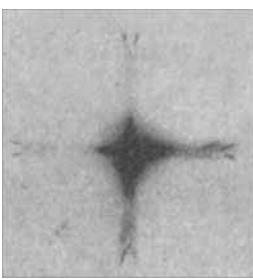


Abb. 25. Feinstruktur von Vizinalen an Cu.

Kristallarten üblichen mineralogischen Facheinsdruck als „Persistenz“ der Feinausbildung kennzeichnen und als wesentliches Ergebnis ihrer verfeinerten Wachstumsbeobachtungen ansiehen.

So macht auch das häufige Auftreten der Hauptflächen als Vizinalen lebendig, daß sie nicht im alten Stil als Gegebenheit behandelt werden dürfen, von der man bei theoretischen Betrachtungen ausgehen darf, daß sie vielmehr singuläre, energetisch ausgezeichnete Formen bedeuten, die als Ziel der Prozesse angestrebt werden. Auf dem Wege zur Ausbildung der Hauptflächen zeigen Zonengemeinschaft und Vizinalen die Bedeutung der Netzgeraden als energetisch ausgezeichnete Baustufe.

VII.

Wir benutzen die bisherigen Überlegungen, um ein praktisches Problem zu beleuchten, die Frage nach der Möglichkeit optischer Texturbestimmung. Augenscheinlich wäre es erwünscht, die Statistik der Kristall-Lagen in einem Werkstoff aus den optischen Vorgängen an den geätzten Oberflächen der Kristallkörper ermitteln zu können. Die Behandlung dieser Aufgabe mittels Röntgenstrahlen ist zeitraubend. Zunächst scheint die Häufigkeit klarer Flächenätzungen, in denen sich die Körner in kräftigen Helligkeitsunterschieden voneinander abheben, gute Aussicht zu versprechen. Indes ist die Aufgabe weit anspruchsvoller. Zum ersten bedeutet solch ein guter Kontrast in der Lichtverteilung noch längst nicht, daß die Facetten das Licht in enge Richtungsbereiche steuern, also scharfe Lichtfiguren zeichnen. Hierzu bedarf es größerer Flächenstücke, also tieferer Ätzung — eine einfache Beugungsüberlegung zeigt, daß die Flächenausdehnung, um eine Schärfe von über 1 Bogengrad zu erreichen, in die Größenordnung eines Zehntel Millimeters fallen muß. Demnach kommen nur sehr grobe Kristallgefüge in Frage. Zum zweiten darf das Ätzbild nicht verzwickt sein. Die reizvollen, feingezeichneten Ätzmuster, die für das Eindringen in Einzelvorgänge wertvoll sind, sind hier leider nicht zu brauchen, der Kristall soll vielmehr mit jeder Oberflächenlage eine einfache, leicht verständliche Auskunft über die Stellung seines Gitters geben. Musterhaft in dieser Art ist die HCl-Ätzung des Aluminiums. Sie erfolgt, wie wohl bekannt, nach

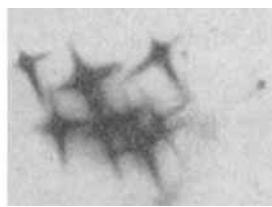


Abb. 26. Signale von Kristallkörnern nahezu paralleler Lage.

Würfelflächen. *Hoh* hat sie in seiner Diplomarbeit (Danzig 1941) auf die Frage der optischen Texturbestimmung hin näher untersucht, und mit seinem Einverständnis teile ich einiges aus seinen Ergebnissen mit, die er später noch eingehender veröffentlichen wird. Es zeigt sich, daß jedes Korn, unabhängig von seiner Lage, eine reine Würfelflächenätzung gibt — dementsprechend zeigt eine Einkristallkugel einen höchst einfachen Glanzbereich: sie spiegelt nur in Würfelreflexen und leuchtet dann stets mit ihrer ganzen Fläche gleichzeitig auf. Jedes Ätzmuster fehlt, die Neigung der Oberfläche gegen das Kristallgebäude ist gleichgültig für das Ergebnis des chemischen

Angriffs. Die Lichtfigurbeobachtung zeigt die Würfelreflexe umgeben von kurzen Stücken der Würfekantenzone, die das Vorhandensein von Vizinalflächen bis etwa [810] verraten. Diese kleinen Kreuze geben eindeutig die Kornlage, da aus der Richtung der Kreuzarme und der Lage ihres Schnittpunkts alle 3 Würfelachsen zu ermitteln sind. Sie sind daher brauchbar zur Texturbeobachtung. Bewegt man die Oberfläche des Werkstücks durch den Lichtstrahl, so drückt Korn um Korn seine Lage auf das Papier. Abb. 26 zeigt die Spuren einiger benachbarter Körner nahe gleicher Lage. Um von jedem Korn ein Signal zu bekommen, rafft *Hoh* durch einen kleinen optischen Kniff, nämlich die dem Einfallslot zuführende Brechung an einer Glas-Oberfläche, die zunächst über einen Halbraum verteilten reflektierten Strahlen so weit zusammen, daß sie sämtlich auf einem begrenzten ebenen Schirm aufzufangen sind. Abb.

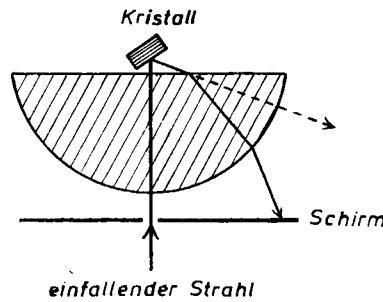


Abb. 27a. Zusammenfassen der reflektierten Strahlen bei der Erzeugung von Lichtfiguren (*Hoh*).

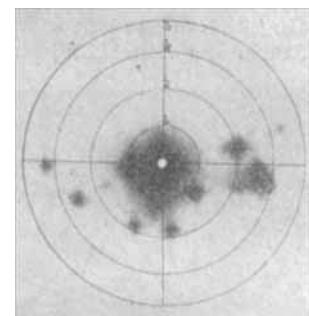


Abb. 27b. Texturaufnahme mit eingezzeichnetem Koordinatensystem.

27a zeigt ein Schaubild für dieses Verfahren, mit dem die sonst nötige Anwendung mehrerer halbzylindrisch gewölbter Filme überflüssig wird: man erhält alle reflektierten Strahlen bis zu denen, die schon fast die Oberfläche des Werkstücks streifen, gesammelt in einem Umkreis von 45 mm auf das Papier. Abb. 27b zeigt die Reflexe, die man auf der Schnittfläche eines Gußbarrens aus Rein-Al (99,8%) findet. Der Lichtstrahl ist längs der Linie b in Abb. 28 über die beim Abkühlen vom Rand ins Innere vorgewachsene „Stengelkristalle“ geführt worden. Die Würfelreflexe sind um eine Richtung quer zur Ausdehnung der langen Kristalle angehäuft, augenscheinlich sind diese demnach längs einer Würfekantenrichtung gewachsen. Um zu entscheiden, ob das etwa von der Tiegelwand her diktiert ist, wird auf die Außenfläche des Barrens geleuchtet: längs der Linie a entsteht Abb. 29a: es ist keine Bevorzugung zu erkennen, nahe der Wand liegen Kristalle beliebiger Lage durcheinander. Sobald man in des einige Millimeter des außenliegenden Materials abgetragen hat, sammeln sich die Würfelreflexe um die Mitte an (Abb. 29b). Die Textur beruht also nicht auf dem Ansatz an der Wand, sondern auf einer Auswahl während des Fortwachsens: nur diejenigen unter den Kristallen, die mit einer Würfelrichtung nahe der Richtung des Wärmegefälles liegen, wachsen nach innen fort.

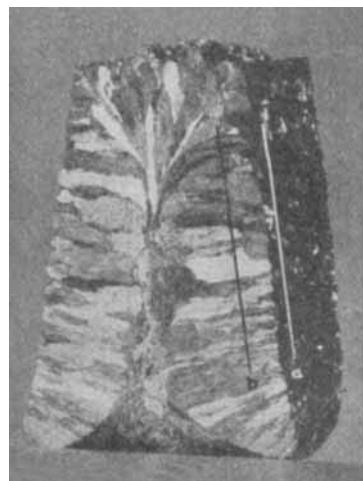


Abb. 28
Gußbarren aus Rein-Aluminium.

Auch an grob rekristallisiertem Eisen (etwa der magnetisch wichtigen Legierung mit 3% Si) erhält man Kreuze um die Würfelrichtung, indes nur an 20% der Körner (10% bleiben unbeteiligt, 70% zeigen helle verschwommene Streifen). Man muß also schließen, daß {100} und seine Vizinalen hier nicht in allen Oberflächenlagen auftreten — man darf annehmen, daß eine Einkristallkugel unter {100} nur in beschränkten Glanzbereichen, die voraussichtlich die {100}-Pole umfassen, aufleuchten würde.

Man erhält also das Ergebnis: Das Verfahren optischer Texturbestimmung gibt in der Tat sehr klare Auskunft und arbeitet schnell. Leider ist es selten durchführbar aus zwei

Gründen: erstens verlangt es wegen der Größe der Lichtwellenlänge Kristallkörper erheblicher Größe, die weit über der Größenordnung liegt, die einem Werkstoff mechanisch günstige Eigenschaften gibt¹⁴⁾. Zweitens verlangt das optische Verfahren eine Ätzung, die unabhängig von der Kristall-Lage nur eine Flächenart entstehen läßt.

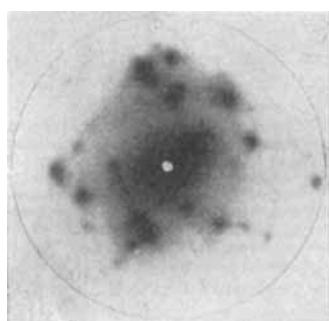


Abb. 29a. Texturaufnahme an der Oberfläche des Gußbarrens.

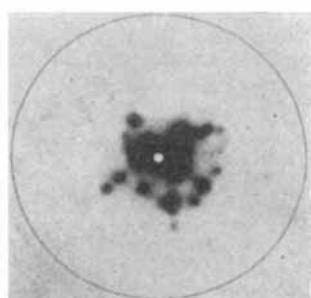


Abb. 29b. Texturaufnahme in 4 mm Tiefe.

VIII.

An reinem Al (99,99%) konzentrieren sich die Würfelkreuzarme vielfach auf Einzelpunkte, etwa {810} (Abb. 30). Diese Nebenflächen von einheitlicher Neigung zeigen sich sehr schön unmittelbar in Ultramikroskop-Aufnahmen von H. Mahl, die zugleich die merkwürdige Gleichgültigkeit dieser Ätzung gegen die Oberflächenlage ausgezeichnet beleuchten. Mahl

findet (Abbl. 31) tief in das Material eingesenkte Schächte, die sich gelegentlich senkrecht zur eigenen Richtung in Nebenschächten fortsetzen. Ihre Achse folgt einer Würfelkantenrichtung, ihre Wände aber sind nach innen geneigt, so

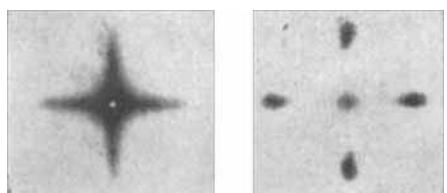


Abb. 30. Stetiges und auf Punkte {810} konzentriertes Kreuz von Würfel-Vizinalen (Reinst-Aluminium).

dass sie trichterartig nach innen immer enger werden. Der Neigungswinkel wird zu 7–10° gefunden, 810 entspricht etwas mehr als 7°. Man hat augenscheinlich die Flächen vor sich, die zu den erwähnten Einzelpunkten des optischen Bildes Anlaß geben. Man hat also damit zu rechnen, daß die bei optischen Beobachtungen wirksamen Oberflächen den Wänden solcher Schächte entsprechen, über denen das ursprüngliche Material durch die nötige kräftige Ätzung längst entfernt ist. Da also der Abbau ganz

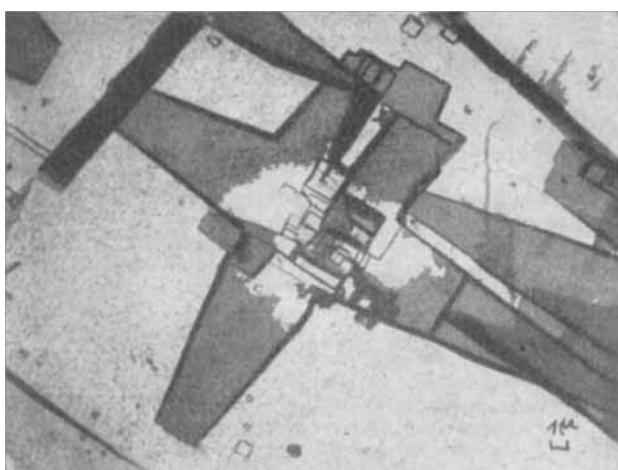


Abb. 31. Schachtförmige Ausarbeitung des geätzten Reinst-Aluminium (Mahl).

¹⁴⁾ Die Frage liegt nahe, ob diese erste, die für die Praxis wichtigste Einschränkung nicht durch Anwendung kürzerer Wellen zu überwinden ist. Es läßt sich durchaus eine einfache, schnell arbeitende Apparatur denken, die sie erzeugt und photographisch nachweist. Das Lichtfigurverfahren braucht ja zum Glück in seiner Einfachheit keine Linsenoptik, so daß das die Arbeit im Ultravioletten belastende Problem der Durchlässigkeit hier nicht auftritt. Leider muß man trotzdem skeptisch denken; es ist nicht mehr mit dem metallischen Reflexionsvermögen zu rechnen, das im Sichtbaren vermöge des Mitarbeitens der Leitungselektronen noch besteht.

andere Wege geht als längs der äußeren Oberfläche, sich vielmehr — vermutlich längs Mosaikkörnerränder — in die Tiefe vorarbeitet, ist seine Gleichgültigkeit gegen die Oberflächenlage verständlich. Ganz augenscheinlich folgt auch er Würfelflächen, — warum er aber so oft solchen nachgeht, die in die Tiefe führen, und warum die dabei entstehende vizinale Neigung einen so einheitlichen Winkel einhält, ist noch ungeklärt.

Stranski¹⁵⁾ hat zu dem Auftreten der {100} bei der Al-Ätzung einen sehr interessanten Gedanken entwickelt, der davon ausgeht, daß bei Al an sich {111} zu erwarten ist, und die Rolle des trachtverändernden Lösungsgenossen dem Sauerstoff zuweist, der auf dem Metall eine einfache Oxydschicht bilde. Nimmt man an, daß sie eine steinsalz-artige Struktur besitze — wofür sich Argumente aus den Ionenradien beibringen lassen —, so erscheint der Abbau nach Würfelflächen nicht mehr ohne Beziehung. Mahl findet, daß der Abbau des Al durch Chlorwasserstoff, also bei Fehlen des O, in der Tat Oktaeder zeigt.

Andererseits finden sich (nach einer Privatmitteilung von Mahl) äußerst geringe Beimengungen von Fe zu Al in feinen Schichten parallel Würfelsebenen konzentriert¹⁶⁾. Eine hier ansetzende elektrochemische Wirkung würde einen Ansatzpunkt bieten, um das Fortschreiten in die Tiefe zu verstehen. Wir berühren damit den Einfluß von Fremdstoffen. Geringfügige Beimengungen des Kristalls und Lösungsgenossen des Angriffsmittels vermögen die Wahl der beim Ätzen entstehenden Flächen zu ändern. Heute soll indes nur von den Einflüssen gesprochen werden, die durch den Bau des Kristallgitters selbst gegeben sind.

Einer der bemerkenswertesten Züge dabei ist, wie stark dieser Einfluß sich durchsetzt. Wenn die Kristallgestalt schon immer als bedeutendes und geheimnisvolles Symbol der im Naturgeschehen wirkenden Gesetze gegolten hat, ist es heute, da wir in viele Einzelheiten hineinblicken — und von der Abstufung der Größenordnungen einen Begriff haben —, nicht minder staunenswert, daß molekulare Ereignisse sich in dieser Klarheit in der Formung großer greifbarer Körper auswirken. Wir haben ja nicht, wie im Tropfen oder der Seifenblase, ein innerlich bewegliches Gebilde vor uns, das der resultierenden Wirkung der zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte nachzugeben vermag. Dort lohnt es sich, diese Gesamtwirkung für die Betrachtung im Großen als „Oberflächenspannung“ zusammenzufassen. Wenn man diese Gedankenwelt anwendet, etwa mit Hilfe der Oberflächenspannung die Gestalt ausgespannter Flüssigkeitshäute oder strömender Flüssigkeitsglocken berechnet, sieht man ja gerade von der molekularen Struktur des Materials und der molekularen Herkunft der Kräfte ganz ab. Man behandelt die Flüssigkeit mathematisch als Kontinuum und ebenso die Oberflächenspannung als stetig verteilte Kraft. Ganz anders steht es beim Festkörper. Die Gestalt ist hier nicht die Gleichgewichtsform eines innerlich beweglichen Materials, sondern ein historisches Ergebnis. Sie ist der Erfolg unzähliger einzelner molekulärer Ereignisse, der gerichteten Auf- oder Abtragung unzähliger einzelner Bausteine, die so plötzlich vor sich ging, daß die schließlich entstehenden großen sichtbaren und greifbaren Formen von den Energiebedingungen bestimmt sind, unter denen die einzelnen atomaren Bausteine ihren Platz fanden. Konnte die Gestalt der Flüssigkeit vom Großen hier mit den Mitteln einer klassischen Kontinuumstheorie begreifen werden, so ist die Gestalt des Kristalls unbedingt Äußerung der Atomistik. Sie steht damit von vornherein in engster Beziehung zu Grundaufgaben der Chemie: dort ist man gewohnt zu diskutieren, wie sich einzelne Atome, von Bindekräften gesteuert, zur bestimmten Anordnung eines Moleküls zusammenfinden. Allein dieses Gebilde ist so klein, daß seine unmittelbare Beobachtung hoffnungslos ist. Daher wird die Ermittlung seiner Struktur Angelegenheit einer hochentwickelten Kombinatorik chemischer Beobachtungen. Die ebenso von den einzelnen Anlagerungsschritten diktierte Bildung des Kristalls hingegen führt hinauf bis zu sichtbarer Größe. Daß sie dies über so viele Zehnerpotenzen hinweg vermag, so daß trotz aller immer wieder auftretenden — im Elektronenmikroskop erneut sichtbar werdenden — Baustörungen die Anordnung der Atome zu Ketten und Netzebenen klar in der großen äußeren Gestalt zutage tritt, begründet auch für uns heute eine große grundsätzliche Bedeutung der äußeren Gestalt der Kristalle.

Eingeg. 20. Oktober 1942. JA. 53.1

¹⁵⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 105 [1942].

¹⁶⁾ H. Mahl u. I. V. Stranski, loc. cit. S. 324.