

Quarzkristalle und ihre Farben

Von Gerhard Lehmann und Hans Ulrich Bambauer^[*]

Die mannigfachen Farben von Quarzkristallen gehen stets auf die Anwesenheit von Fremdatomen zurück, deren Konzentration selten 0.1 Gew.-% überschreitet. Die Fremdatome besetzen entweder Gitterplätze des Siliciums oder Zwischengitterplätze in den Kanälen $\parallel c$ der Quarzstruktur; seltener lassen sich feinste Ausscheidungen fremder Phasen beobachten. Außer Eigenfärbung von Übergangsmetall-Ionen findet man Farbzentren, die durch ionisierende Strahlung entstehen. Wachstumsbedingt können sich im Kristall gesetzmäßige Verteilungen von Fremdatomen und Farbe ausbilden. In synthetischen Quarzen konnten die meisten der natürlichen und weitere in der Natur nicht auftretende Quarzfarben erzeugt werden.

1. Einleitung

Farbige Varietäten der in reinem Zustand farblosen Quarzkristalle sind weit verbreitet und seit jeher als Schmucksteine geschätzt. Daher wurde dieses Mineral schon sehr früh nach seiner Farbe klassifiziert, und man hat Trivialnamen (Tabelle 2) zur Unterscheidung verschiedenartiger Quarze eingeführt. Dabei blieb natürlich die Frage nach der Ursache der mannigfaltigen Färbungen nicht aus. Abgesehen von anfänglichen, rein spekulativen Deutungen sind erste Teilantworten durch Bestimmung der Spurengehalte und ihre Korrelation mit der Intensität der Färbungen, oftmals auch durch Vergleich mit ähnlichen Färbungen von Gläsern bekannter Zusammensetzung, gegeben worden. Hervorzuheben sind die Arbeiten von *Holden*^[1] und *Wild et al.*^[2] aus den zwanziger Jahren. In den meisten Fällen konnte das farbgebende Spurenelement ermittelt werden, die Struktur der farbgebenden Gitterfehler^[**] blieb aber weiterhin unklar, da die experimentellen und theoretischen Grundlagen zu ihrer Erforschung noch fehlten. Entscheidende Impulse gingen um die Mitte dieses Jahrhunderts vor allem von Elektronenspinresonanz und Ligandenfeldtheorie aus. Ergänzt durch weitere, überwiegend spektroskopische Untersuchungsmethoden führten sie zur Aufklärung der Struktur der Farbzentren in vielen Mineralien ohne Eigenfärbung. Zugleich verlagerte sich das Interesse an den Farbzentren von mehr praktischen auf wissenschaftliche Fragestellungen.

Allgemein lassen sich die Färbungsursachen in drei Gruppen einteilen:

1. Ionen der Übergangsmetalle oder Seltenerdmetalle, die in atomarer Verteilung in die Kristallstruktur eingebaut werden und aufgrund ihrer Ligandenfeld- oder Elektronenüberführungsbanden selektive Absorption im sichtbaren Spektralbereich verursachen.

[*] Prof. Dr. G. Lehmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
44 Münster, Schloßplatz 4
Prof. Dr. H. U. Bambauer
Institut für Mineralogie der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 61

[**] Für derartige Gitterfehler hat sich der Name „Farbzentren“ eingebürgert, selbst für solche ohne nennenswerte Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

2. Elektronische Defekte, die bevorzugt an Kristallbaufehlern (Fremdionen oder Leerstellen sowie Zwischengitteratome) durch ionisierende Strahlung gebildet werden; dabei entstehen stets durch Übertragung von Elektronen komplementäre Paare von Elektronen- und Defektelektronenzentren. Die Zuordnung von Absorptionsbanden und anderen Eigenschaften zu einem dieser Zentren ist meist schwierig und durch Korrelation von nur zwei Meßgrößen nicht möglich. Elektronische Defekte ohne Beteiligung von Fremdatomen haben für die Färbungen in Quarzen nur untergeordnete Bedeutung; hingegen bilden sie in Alkalimetallhalogeniden eine Vielzahl von Farbzentren^[3].

3. Heterogene Einschlüsse, die selektive Absorption und Streuung des Lichts verursachen können; sehr oft rufen sie auch nur eine Trübung der Kristalle hervor.

In den wesentlichen Fällen ist die Farbe von Quarzen also an die Anwesenheit von Fremdatomen gebunden.

2. Kristallstruktur des Quarzes und Einbaumöglichkeiten für Spurenelemente

Entscheidend für Art und Anzahl der Fremdatome, die bei sonst idealen Bedingungen in einen Kristall eingebaut werden können, sind die Struktur des Wirts und deren Abmessungen. Sie wiederum sind von Art und Wertigkeit der beteiligten Atome bestimmt. Abbildung 1 und 2 zeigen das Bauprinzip der Quarzstruktur: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder werden derart über die Ecken verknüpft, daß dreidimensional vernetzte Si—O—Si-„Ketten“ entstehen, zwischen denen verhältnismäßig geräumige Kanäle längs den c- und a-Achsen der Elementarzelle bleiben. Der besseren Übersicht halber liegt den Abbildungen die oberhalb 573°C stabile (gemittelte) Hoch-Quarzstruktur (hexagonale Punktgruppe D_6-622) zugrunde. Die Struktur des Tief-Quarzes (trigonale Punktgruppe D_3-32) unterscheidet sich von dieser Darstellung nur durch kleine Parameterverschiebungen. In den Kanälen längs der (optischen) c-Achse sind Zwischengitterplätze I_6 mit verzerrt-oktaedri-

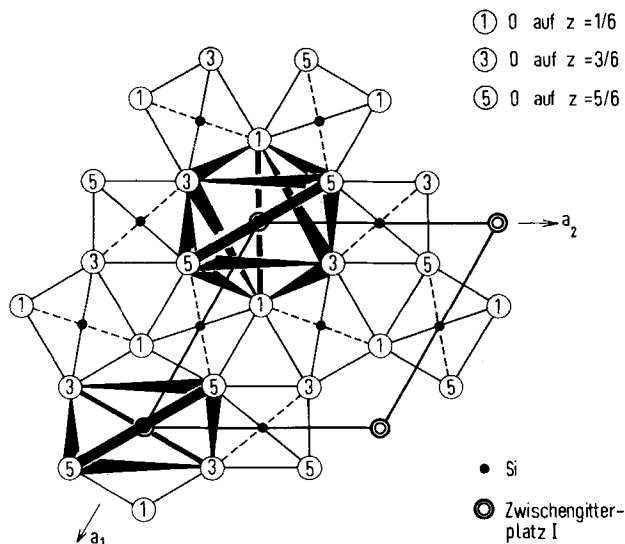


Abb. 1. Projektion der (gemittelten) Kristallstruktur von Hoch-Quarz auf (0001). (Die Struktur von Tief-Quarz unterscheidet sich davon nur durch kleine Parameterverschiebungen.) Die in den Kanälen //c vorhandenen beiden Arten von Zwischengitterplätzen mit verzerrt-tetraedrischer bzw. -oktaedrischer Umgebung sind durch die Andeutung räumlicher Koordination in je einem Beispiel hervorgehoben: I_4 auf $z = 4/6$ bzw. I_6 auf $z = 3/6$. Nach [38].

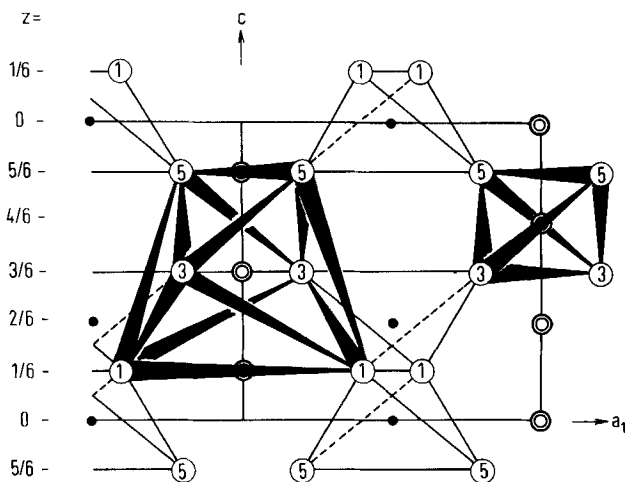


Abb. 2. Projektion der (gemittelten) Kristallstruktur von Hoch-Quarz auf (0110); im übrigen entsprechend Abb. 1. Im Kanal //c links sind nur die Zwischengitterplätze I_6 , rechts nur die I_4 eingetragen. Nach [38].

scher und I_4 mit verzerrt-tetraedrischer Koordination vorhanden^[*], die jeweils um $c/6$ voneinander entfernt sind. Si-Gitterplätze, die von Fremdatomen besetzt werden, sind im folgenden mit S bezeichnet^[*].

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Spurenelementgehalte natürlicher Quarze nach neueren Literaturangaben. Mit Hilfe von Abbildung 3 lassen sich diese Zahlen veranschaulichen. Dabei ist zu bemerken, daß die angegebenen oberen Grenzen äußerst selten vorkommen. Man erkennt daraus, daß Spurenelementgehalte von 0.1% praktisch nicht überschritten werden. Auffällig ist auch, daß Elemente, die tetraedisch koordinierte Anionen bilden wie S, P, As, in natürlichen Quarzen noch nicht gefunden wurden, obwohl diese Komplexe ihrer Größe nach $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder ersetzen könnten. Daß hierfür nicht nur geochemische Gründe anzunehmen sind, zeigt auch, daß diese Gruppen in synthetische Quarze nicht eingebaut werden konnten^[23], ebensowenig Borate. Es muß also eine kinetisch bedingte Hemmung vorliegen, die den Einbau negativ geladener Gruppen verhindert.

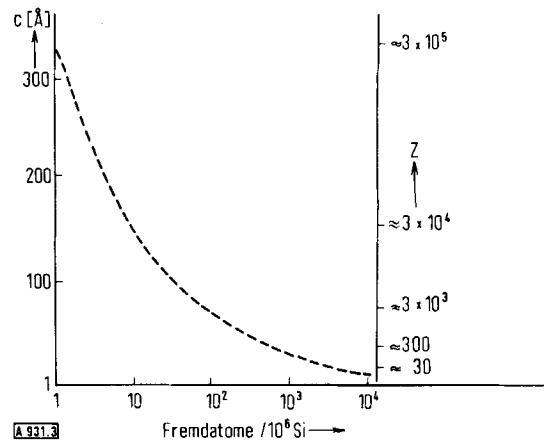


Abb. 3. Zur Veranschaulichung der Konzentrationsangaben von Fremdatomen in Tabelle 1. Als über den analysierten Bereich gemittelte Werte bedeuten Z die Zahl von Elementarzellen und c die Kantenlänge des Würfels pro Fremdatom (zugleich kürzester Abstand zwischen zwei Fremdatomen). (Wir verdanken diese Darstellung Herrn Prof. Laves, Zürich.)

[*] I von „interstitial“, S von „substitutional“.

Tabelle 1. Spurenelemente in natürlichen Quarzen. Nach der neueren Literatur korrigierte Tabelle aus [56]. Die angegebenen Höchstwerte sind in der Regel selten, eingeklammerte Werte unsicher. Auf die Angabe anderer Elemente wird entweder wegen sehr geringer Konzentration oder zu geringer Analysenzahl oder unsicherer Analysen verzichtet.

Die Werte sind angegeben a) in ppm (parts per million) = Gramm pro Tonne; b) als Anzahl Atome pro 10^6 Siliciumatome (vielfach in der Literatur als „ppm Si“ bezeichnet).

	H	Li	Na	K	Al	Fe	Ti	Mn	Mg	Ca
Gewöhnliche Bergkristalle und Rauchquarze	a) < 1 b) < 1-55	0.2-12 2-100	< 1-8 < 1-20	< 5-20 < 8-30	3-65 6-140	< 1-16 < 1-17	< 1-10 < 1-10	< 1-10 < 1-10	< 1-4 < 1-10	n. b. n. b.
Bergkristalle mit Lamellenbau	a) < 1-20 b) 35-1200	12-140 100-1200	< 1-25 < 1-60	n. b. n. b.	90-1000 200-2300	< 1-14 < 1-15	< 2-13 < 2-13	< 1-10 < 1-10	< 1-4 < 1-10	n. b. n. b.
Amethyste und Citrine	a) < 1-15 b) < 1-1000[a]	< 1-35 10-300	5-75 13-200	3-35 4-55	5-350 10-800	10-300 10-350	< 1-5 < 1-5	< 1-60 < 1-60	5-120 10-300	4-450 6-700
Rosenquarze	a) n. b. b) n. b.	n. b. n. b.	(≈ 1000) (≈ 2500)	n. b. n. b.	(100-1000) (200-2000)	(25-3000) (25-3000)	30-400 40-500	1-70 1-70	10-300 25-750	30-100 45-150

[a] Vermutete Größenordnung.

Substitution des vierwertigen Siliciums durch andere Ionen, insbesondere die der Übergangsmetalle und Seltenerdmetalle, ist wegen seiner hohen Wertigkeit und seines kleinen Ionenradius nicht oder nur sehr beschränkt möglich. Nachgewiesen wurde sie bisher für Al^{3+} [14], Fe^{3+} [15–17], Ti^{4+} [8] und Ge^{4+} [19–21]. Daher wird verständlich, daß Quarz zu den reinsten Mineralien gehört. Eine Reihe zusätzlicher Ionen wurde auf Zwischengitterplätzen gefunden: Alkalimetall-Ionen, die durch Elektrolyse gegeneinander oder gegen Wasserstoff (oder Deuterium) ausgetauscht werden können [50], und die Übergangsmetall-Ionen Co^{2+} , Co^{3+} [12], Fe^{2+} [17], Fe^{3+} [13] sowie mit ziemlicher Sicherheit auch Ti^{3+} [14]. Der überraschend leichte Einbau der höherwertigen Übergangsmetall-Ionen auf Zwischengitterplätze wird offenbar durch deren d-Elektronen ermöglicht [1]. Von Einfluß ist auch die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie, die bei nur teilweiser Auffüllung der d-Schale die oktaedrische Koordination in unterschiedlichem Ausmaß energetisch begünstigt, besonders stark beim Cr^{3+} . Der nahezu ausschließliche Einbau dieses Ions auf angenähert oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze in AlPO_4 [19] mit Quarz-Überstruktur [20] ist ein besonders augenfälliges Beispiel für diesen Einfluß. Anhand der Ligandenfeldtheorie ist eine Bestimmung der Koordination dieses Zwischengitterplatzes (und der Wertigkeit des Übergangsmetall-Ions) aus dem optischen Spektrum möglich.

Außer der eben diskutierten Aufnahmefähigkeit der Quarzstruktur für Ionen setzen deren Löslichkeit in der hydro-

tet, daß der Einbau eines Ions durch die Anwesenheit eines zweiten stark beeinflußt wird. So wird deutlich mehr Co^{2+} in synthetischen Quarz eingebaut, wenn der Wachstums- lösung gleichzeitig Berylliumsalze zugesetzt werden [21]. Ferner ist bekannt, daß der Einbau von Al^{3+} durch Anwesenheit einbaufähiger Alkalimetall-Ionen in der Lösung stark begünstigt wird. Zur Dotierung synthetischer Quarze mit Eisen-Ionen war es erforderlich, von Natrium- auf Kaliumcarbonatlösungen überzugehen, da sich mit Na^+ der wenig lösliche Akmit $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ bildet [22]. Bei den Übergangsmetallen, die in der Lösung in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können, wird das Redox-Gleichgewicht zu der am wenigsten löslichen Wertigkeitsstufe verschoben. Damit wird die auffällige reduzierende Wirkung alkalischer Hydrothermallösungen auf Übergangsmetall-Ionen [23] verständlich, wenn man annimmt, daß im Gegensatz zu den Bedingungen bei Raumtemperatur die höhere Wertigkeitsstufe mit steigender Temperatur zunehmend leichter löslich wird, z. B. infolge Bildung anionischer Komplexe [14].

3. Farbgebende Spurenelemente

Die farbigen Varietäten des Quarzes (vgl. Tabelle 2) lassen sich nach unterschiedlichen Gesichtspunkten einteilen, deren Wahl vom Stand der Kenntnisse über die Färbungsursachen sowie der Synthese neuer Varietäten abhängt. So

Tabelle 2. Farbige Quarzvarietäten.

Trivialname	Farbe	Farbgebendes Spurenelement	Farbzentrum (Streuzentrum)	Stabilitätsgrenze der Farbe [°C]	Künstliche Darstellung	Natürliches Vorkommen
Bergkristall	farblos	–	–	–	+	+
Rauchquarz	braun	Al	AlO_4^- + Elektronenzentrum	ca. 200	+	+
	hellgelb[a]	Al	AlO_4^- + Elektronenzentrum	ca. 150	–	(+)
Amethyst	violett	Fe	$\text{Fe}^{4+}(\text{S}) + \text{Fe}^{2+}(\text{I}_4)$	ca. 350	+	+
Citrin	gelbbraun	Fe	Fe_2O_3 -Ausscheidungen	ca. 600	–	+
–	gelbbraun	Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$	ca. 600	+	–
„Prasiolith“	grün	Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{I}_6)$	ca. 600	+	(+)
Rosenquarz	rosa	Ti	$\text{Ti}^{3+}(\text{I}_6)$ (+ Rutilnadeln)	ca. 575	–	+
Blauquarz	graublau	Ti	(Rutilnadeln)	?	–	+
–	hellblau	Co	$\text{Co}^{2+}(\text{I}_4)$?	+	–
–	rotbraun	Co	$\text{Co}^{3+}(\text{I}_6)$	ca. 450	+	–

[a] Bestrahlungsfarbe von bestimmten Bergkristallen (siehe Abschnitt 3.4).

thermalen Wachstumslösung und der Verteilungskoeffizient zwischen Lösung und Kristall dem Einbau von Fremdionen eine Grenze. Über beide Faktoren ist bisher – gemessen an der Vielzahl der Systeme – nur wenig quantitatives Zahlenmaterial bekannt. Zuweilen wird beobach-

erscheint eine Unterscheidung nach der Art der Färbung oder den mineralogischen Trivialnamen nicht mehr sinnvoll, da oft mehrere sehr verschiedene Ursachen ähnliche, schwer gegeneinander abgrenzbare Färbungen bewirken und für synthetisch erzielte Farbtöne neue Trivialnamen eingeführt werden müßten.

Bei lückenloser Kenntnis der Struktur aller Farbzentren wäre eine Unterscheidung nach diesen Strukturen angebracht. Die Einteilung nach der Art des farbgebenden Spurenelements ist unserem augenblicklichen Wissensstand angemessen und soll hier gebraucht werden. Sie umgeht die Schwierigkeit, daß oft im gleichen Kristall verschiedene Farbzentren in wechselnden Verhältnissen ange- troffen werden, so daß es im gegebenen Fall – mineralo-

[*] Alkalimetallhalogenide zeigen bekanntlich Schottky-Fehlordnung mit Leerstellen in beiden Teilgittern, die Silberhalogenide Frenkel-Fehlordnung mit Leerstellen und Zwischengitterionen des Ag; ebenso wird im n-Leiter ZnO der Zinküberschuß durch zusätzliches Zn auf Zwischengitterplätzen und nicht durch Leerstellen im Sauerstoffteilgitter erreicht. Entscheidend für den Einbau der Metallionen auf Zwischengitterplätze ist der geringere Energieaufwand gegenüber der Bildung von Leerstellen im Anionenteilgitter. So beträgt die Bildungs- enthalpie der Frenkel-Defekte in AgCl nur ca. 14 kcal/mol [15], während die Bildungsenthalpie für Schottky-Defekte in Alkalimetallhalogeniden um oder über 23 kcal/mol liegt [16–18].

gisch gesehen – fragwürdig sein kann, ob ein Kristall noch als Amethyst oder schon als Rauchquarz zu bezeichnen ist. Andererseits ist eine weitere Differenzierung notwendig in Fällen, in denen das gleiche Element je nach Wertigkeit, Koordination oder Verteilungsgrad unterschiedliche Färbungen hervorruft. Besonders ausgeprägt ist dies für Eisen zu beobachten.

3.1. Farbzentren des Eisens

Dieses Element ist bereits frühzeitig als Träger der violetten Farbe des Amethysts erkannt worden^[1d,2b]. Auch die unvollständige Korrelation zwischen Eisengehalt und Farbtiefe wurde schon bei diesen Untersuchungen entdeckt, ihre Gründe blieben aber ebenso wie die Natur der Farbzentren bis in die jüngste Zeit unbekannt. Die Bildung der Farbzentren durch ionisierende Strahlung und ihre geringe thermische Stabilität weisen auf eine anomale Wertigkeit als Ursache hin. ESR-Untersuchungen^[5,24] zeigten die Anwesenheit von dreiwertigem Eisen auf Gitterplätzen des Siliciums mit Alkalimetall-Ionen auf benachbarten Zwischengitterplätzen zum Ausgleich der fehlenden positiven Ladung auf. Dieses S_1 -Zentrum trägt zur Farbe des Amethysts selbst nicht bei, da die Ligandenfeldbanden des dreiwertigen Eisens im sichtbaren Spektralbereich nur eine sehr geringe Intensität vergleichbar der in $AlPO_4$, $GaPO_4$ und $AlAsO_4$ ^[25] haben und die erste intensive Elektronenüberführungsbande wie in $AlPO_4$ und $GaPO_4$ mit einem Maximum bei $46\,000\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 4) sehr weit im Ultravioletten liegt. Da die Konzentration der S_1 -Zentren beim Entfärben zu- und beim Verfärben abnimmt, sind sie als Vorläufer der Amethyst-Zentren anzusehen.

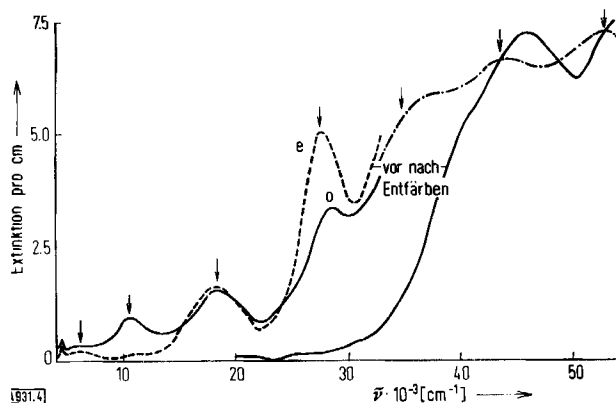


Abb. 4. Absorptionsspektren von Amethyst (Four Peaks, Arizona) und ihre Änderung durch thermisches Bleichen: o: Licht polarisiert \perp zur c-Achse (σ - oder o-Spektrum), e: Licht polarisiert \parallel zur c-Achse (π - oder e-Spektrum).

Ein ganz ähnliches Zentrum, jedoch mit einem Proton an einem der vier Sauerstoff-Ionen des $[FeO_4]^{5-}$ -Tetraeders anstelle des Alkalimetall-Ions auf einem Zwischengitterplatz (S_2 -Zentrum), entsteht bei der Verfärbung als Nebenprodukt der Bestrahlung je nach Wasserstoffgehalt des Quarzes in wechselnder Konzentration^[7]. Seine Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich muß der des S_1 -Zentrums weitgehend ähnlich sein.

Die ersten Versuche zur Hydrothermalsynthese eisen-dotierter Quarze führten zu einem andersartigen Einbau des dreiwertigen Eisens, erkennbar an dem völlig verschiedenen ESR-Spektrum der ebenfalls atomar verteilten Zentren^[26,27] und an der auffällig höheren optischen Absorption im Sichtbaren, die schon bei Konzentrationen um 0,01 At-% eine deutliche Gelbfärbung der Kristalle hervorruft. Die Analyse dieses optischen Spektrums (Abb. 5) zeigte, daß hier das dreiwertige Eisen auf Zwischengitterplätze mit angenähert tetraedrischer Symmetrie eingelagert ist^[13,28]. Es bestehen auffallende Ähnlichkeiten in den optischen Spektren dieses I_4 -Zentrums und des Fe^{3+} in Alkalisilicatgläsern^[29], bei denen durch Mößbauer-Untersuchungen ebenfalls eine tetraedrische Koordination von Fe^{3+} nachgewiesen wurde^[30,31].

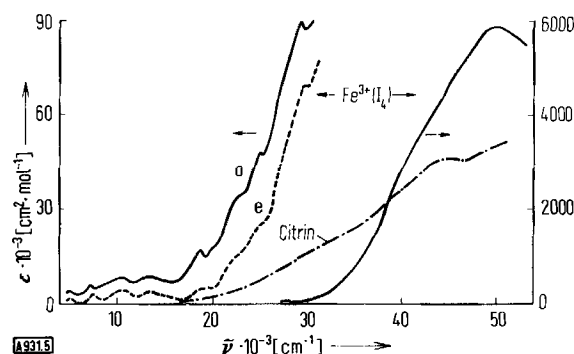


Abb. 5. Absorptionsspektren gelber eisenhaltiger Quarze (willkürlicher Maßstab bei Citrin).

Analogien solcher Art sind auch für andere Übergangsmetall-Ionen zu beobachten, und Übergangsmetall-Ionen auf Zwischengitterplätzen in der Quarzstruktur zeigen allgemein die gleiche Koordination wie in alkalimetallreichen Silicatgläsern^[28]. Das I_4 -Zentrum tritt auch in gebleichten Amethysten auf, verschwindet aber bei genügend langer Einwirkung von ionisierender Strahlung nahezu vollständig, wenn die Konzentration der S_1 -Zentren überwiegt^[27]. Umgekehrt sind in synthetischen Amethysten mit mehr I_4 - als S_1 -Zentren nach der Bestrahlung praktisch alle S_1 -Zentren verbraucht. Ein Amethyst-Zentrum bildet sich also aus je einem S_1 - und I_4 -Zentrum, die ihre Wertigkeit bei Bestrahlung in entgegengesetzter Richtung ändern. Die erzielbare Farbtiefe wird daher begrenzt durch das in geringerer Konzentration vorhandene Zentrum, bei ausschließlicher Anwesenheit von I_4 -Zentren (bisher nur in synthetischen Quarzen nachgewiesen) führt Bestrahlung nicht zur Bildung von Amethyst-Zentren. Die unvollständige Korrelation zwischen Eisengehalt und Farbtiefe des Amethysts wird so erklärbar: Nur im Idealfall gleicher Konzentrationen an S_1 - und I_4 -Zentren und verschwindend geringem Wasserstoffgehalt (keine Umwandlung $S_1 \rightarrow S_2$) ist sämtliches Fe^{3+} in Amethyst-Zentren zu überführen, ausreichend hohe Bestrahlungsdosis vorausgesetzt. Das hieraus entwickelte Modell der Farbzentren als vierwertiges Eisen auf Gitterplätzen und zweiwertiges Eisen auf Zwischengitterplätzen^{[7]II*} wird durch

[*] Eine inverse Anordnung ist aus mehreren Gründen sehr unwahrscheinlich.

die optischen Spektren von Amethysten (Abb. 4) gestützt^[39]. Banden des tetraedrischen Fe^{2+} erscheinen im fernen UV und im IR bei 1600 nm, zur Farbe der Amethyste trägt also praktisch ausschließlich das Fe^{4+} bei. Die geringe Schwankung der Farbtöne von Amethysten im Vergleich zu anderen Mineralien mit Fremdfärbung^[32] ist daher verständlich. Die hohe Intensität der Banden bei 545 nm und noch kürzeren Wellenlängen^[7] weist sie als Übergänge mit Ladungsübergangscharakter im Sinne der MO-Theorie analog den Banden der MnO_4^- - und CrO_4^{2-} -Ionen^[34] aus.

Kristalle mit ausschließlichm Einbau von Fe^{3+} auf S_1 -Plätze sollten nach diesem Modell ebenfalls nicht zu Amethyst verfärbt werden können, wurden aber bisher weder als Mineral gefunden noch synthetisiert. Das gelegentliche Vorkommen von Amethysten mit abnormen Eigenschaften (z. B. Entfärbung durch Tageslicht) weist darauf hin, daß außer den I_4 -Zentren auch andere Defekte als Elektronenacceptoren wirken können.

Durch Verwendung von geeigneten Kristallplatten als Keime gelang in Sektoren nach dem positiven Rhomboeder der teilweise Einbau von dreiwertigem Eisen auf S_1 -Plätze^[22]. Damit ist die Synthese von Amethysten im Prinzip verwirklicht; die erreichte Farbtiefe bleibt jedoch bisher im Vergleich zu natürlichen Amethysten gering, weil ein sehr großer Teil der S_1 -Zentren infolge der hohen Wasserstoffkonzentrationen zu S_2 -Zentren umgewandelt wird und so für die Bildung von Amethystzentren ausfällt.

Intensiv gefärbte Bereiche natürlicher Amethyste werden beim Erhitzen auf etwa 500°C braun, die Farbe ist der natürlicher Citrine sehr ähnlich. Beide zeigen eine breite isotrope ESR-Absorption bei einem g-Wert von 2^[7,33]. Die Unabhängigkeit der Linienbreite von der Mikrowellenfrequenz^[28] deutet auf heterogene Ausscheidung von Fe_2O_3 hin, analog den Verhältnissen bei Ausscheidung von MnCl_2 in Alkalimetallhalogeniden^[35]. Das optische Spektrum von Citrin ist ebenfalls isotrop (Abb. 5), auf die Ähnlichkeit mit der Absorption von Fe^{III} -Hydroxidsolen ist schon früh hingewiesen worden^[1c].

Manche Amethyste werden beim Erhitzen auf Temperaturen um 500°C grün, das optische Spektrum^[36] stimmt mit dem des zweiwertigen Eisens auf I_6 -Zwischengitterplätzen in synthetischen Quarzen^[7] überein. Die Ursache

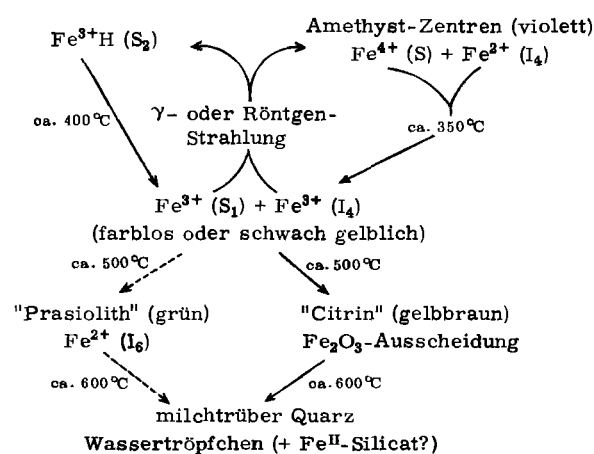


Abb. 6. Schematische Darstellung der beobachteten Umwandlungen in eisenhaltigen Quarzen.

dieser thermischen Reduktion ist unbekannt. Temperaturen um 600°C bewirken eine milchige Trübung von Amethysten, die auch bei anderen Quarzvarietäten, u. a. auch bei synthetischen Quarzen mit Z-Wachstum (vgl. Abschnitt 4) beobachtet wird und dort auf die Ausscheidung von Wassertröpfchen zurückgeführt werden konnte^[37,58]. Milchig trüber Quarz, sogenannter Milchquarz, findet sich gelegentlich auch in der Natur. Darüber hinaus muß unter diesen Bedingungen in Amethysten und eisen-dotierten synthetischen Quarzen die Bildung einer Fe^{II} -Verbindung unbekannter Struktur, wahrscheinlich eines Eisen(II)-silicats, angenommen werden^[27].

Das Schema in Abbildung 6 gibt einen Überblick über die möglichen Umwandlungen bei Amethysten. Die Fülle der auftretenden Reaktionen und Platzwechsellvorgänge macht dieses System auch für kinetische Messungen interessant.

3.2. Kobalt

Durch Dotierung mit zweiwertigem Kobalt erhält man blaue Quarze. Das Absorptionsspektrum (Abb. 7) stimmt praktisch mit dem von Co^{2+} in alkalimetallreichen Silicatgläsern überein^[21]. Es ist typisch für eine tetraedrische Koordination dieses Ions und nur durch den Einbau auf Zwischengitterplätze I_4 zu erklären^[12], da bei Besetzung der (ebenfalls tetraedrischen) Gitterplätze infolge der Kompression eine starke Bandenverschiebung zu kürzeren Wellen eintreten müßte. Bei Dotierung mit dreiwertigem Kobalt werden rötlichbraune Quarze erhalten. Die Auswertung des optischen Spektrums (Abb. 7) ergibt, daß dieses Ion den Zwischengitterplatz I_6 besetzt^[12].

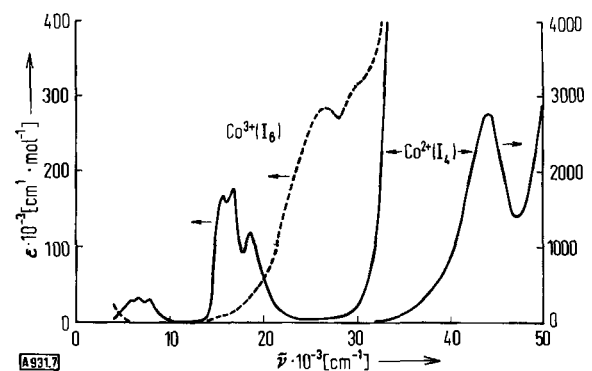


Abb. 7. Absorptionsspektren synthetischer, Co-dotierter Quarze.

Beim Erhitzen auf ca. 450°C tritt eine Reduktion des Kobalts zur zweiwertigen Stufe ein, gleichzeitig erfolgt ein Platzwechsel von I_6 nach I_4 , wie ein Vergleich der optischen Spektren zeigt. Die Energieschwelle für eine Wanderung in den c-Achsenkanälen kann also nicht sehr hoch sein – in Übereinstimmung mit der weitaus bevorzugten Diffusion einwertiger Kationen längs dieser Kanäle^[40]. Bei der thermischen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} in den seltenen grün verfärbbaren Amethysten wird eine Wanderung von I_4 nach I_6 beobachtet (vgl. Abschnitt 3.1). Für Auftreten und Richtung der Wanderung ist allein die Bevorzugung einer bestimmten Koordination durch das nieder-

wertige Ion, bedingt durch die Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergien, maßgebend. Die Reduktion des dreiwertigen Kobalts ist bei nur kurzem Erhitzen reversibel, bei längerdauerndem Erhitzen hingegen irreversibel, ein Hinweis auf Diffusionsvorgänge unter Beteiligung des bei der Reduktion gebildeten Sauerstoffs.

3.3. Titan

Dieses Element ist der Farbträger in Rosenquarz, der überwiegend in trüben, derben Stücken, selten in kleinen, wohl ausgebildeten Kristallen gefunden wird. Die Rosafärbung geht auf eine Bande bei 20400 cm^{-1} (Abb. 8) zurück, wird durch Strahlung nicht verändert und ist auch thermisch sehr stabil. Sie kann nur durch dreiwertiges Titan auf Zwischengitterplätzen I_6 erklärt werden^[14]. Die überraschende Bildung der oxidationsempfindlichen dreiwertigen Stufe läßt sich auf die schon erwähnte reduzierende Wirkung der Wachstumslösungen zurückführen. Ein kleiner Teil des Titans wird vierwertig auf Gitterplätzen des Siliciums eingebaut; es kann durch Einwirkung ionisierender Strahlung zur dreiwertigen Stufe reduziert werden^[43]. Die Trübung stammt von ausgeschiedenen Rutil-Nadeln, die eine Länge bis 0.1 mm und sehr gleichmäßige Durchmesser um 0.05 bis $0.7\text{ }\mu\text{m}$ haben^[41,42]. Versuche zur Hydrothermalsynthese von Rosenquarz sind bisher erfolglos geblieben^[44].

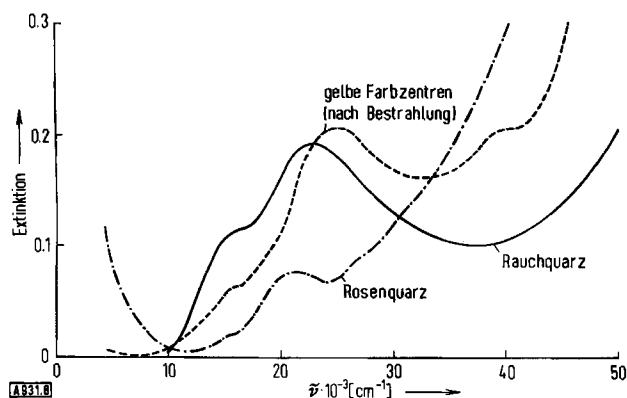


Abb. 8. Absorptionsspektren von Quarzen mit Defektelektronen-Zentren des Aluminiums und von Rosenquarz.

Der graublaue Blauquarz enthält ebenfalls Rutil-Nadeln, die im Durchschnitt größer, aber weniger einheitlich als im Rosenquarz sind^[42].

3.4. Aluminium

Aluminium ist die häufigste Verunreinigung natürlicher Quarze; Tabelle 1 zeigt die gefundene Variationsbreite. Im Gegensatz zu den paramagnetischen Übergangsmetall-Ionen können an diesem Ion erst nach der Bildung elektronischer Defekte ESR- und optische Spektren erhalten werden, die Aussagen über die Art seines Einbaus gestatten. Die Rauchquarz-Zentren sind als ein Defektelektron an einem der vier Sauerstoff-Ionen substitutioneller

$[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder anzusehen^[4,46,47,53], die Strukturauflösung wurde möglich durch die Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals infolge Wechselwirkung mit dem Kernspin von ^{27}Al . Der Verbleib des abgespaltenen Elektrons ist bisher noch ungeklärt. Mitchell und Paige schreiben Absorptionsbanden im fernen UV Elektronen in Sauerstoff-Leerstellen zu^[48]. Es erscheint durchaus möglich, daß längerwellige Banden in Rauchquarz (Abb. 8) derartigen oder anderen Elektronenzentren zuzuordnen sind, in Analogie zu den F-Zentren in Alkalimetallhalogeniden und Erdalkalimetalloxiden^[3,49]. Die Rauchquarz-Zentren können durch UV-Bestrahlung oder thermisch bei Temperaturen oberhalb 200°C zerstört werden, sind also weniger stabil als Amethyst-Zentren.

Im Bereich alpiner Vorkommen lassen sich die farblosen Quarze („Bergkristalle“) nach Spurenelementgehalt (siehe Tabelle 1) und makroskopischen Kristallbaufehlern^[64] in zwei Gruppen unterteilen^[51,56,59]: 1. „gewöhnliche Bergkristalle“ mit relativ niedrigen Spurengehalten und einer typischen Verzweigungsstruktur (Abb. 11) und 2. „Lamellenquarze“ mit relativ hohen Spurengehalten und einem fachwerkartigen Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen (Abb. 12 und 13)^[57]. Natürliche Rauchquarze fügen sich ohne Einschränkung in die erste Gruppe ein. Beide Gruppen finden sich auch in außeralpinen Vorkommen.

Die meisten Bergkristalle nehmen bei Einwirkung ionisierender Strahlung eine Rauchquarzfärbung an^[56]. Weit aus seltener tritt stattdessen eine schwache Gelbfärbung auf^[22,50], die thermisch noch weniger beständig ist als die Rauchquarzfärbung. Das optische Spektrum (Abb. 8) zeigt gegenüber dem von Rauchquarz kleine Bandenverschiebungen sowie eine zusätzliche Bande bei 38500 cm^{-1} . Unterschiede zu Rauchquarz findet man auch im Wasserstoffgehalt und im ESR-Spektrum. Der Wasserstoffgehalt liegt zum Beispiel mit etwa $10^2\text{ H}/10^6\text{ Si}$ deutlich höher als in typischen Rauchquarzen, an der unteren Grenze der Werte für „Lamellenquarze“, während der Gehalt an anderen Spurenelementen (Al, Li) im Gegensatz zu den Lamellenquarzen nicht höher als in Rauchquarzen und gewöhnlichen Bergkristallen zu sein scheint. Das ESR-Spektrum zeigt wie beim Rauchquarz die Anwesenheit von Defektelektronen an $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Gruppen an. Bei bestrahlten Lamellenquarzen beobachtet man häufig lamellare Bereiche mit visuell „normaler“ Rauchfärbung und dazwischenliegende Bereiche mit bräunlich-gelber bis gelblicher Färbung. Es könnte sich dabei um die gleiche, hier erwähnte gelbliche Färbung handeln. Eine Erklärung für die Unterschiede zwischen den zugehörigen Farbzentren und den Rauchquarz-Zentren steht noch aus, ebenso die Zuordnung der optischen Absorptionsbanden zu Elektronen- und Defektelektronen-Zentren.

3.5. Farbzentren weiterer Ionen

In germanium-dotierten Quarzen bildet sich bei Bestrahlung eine Reihe von Elektronenzentren mit Absorptionsbanden im nahen UV^[52]. Auch hier waren ESR-Untersuchungen^[9,54,55] das wichtigste Hilfsmittel zur Strukturaufklärung.

Neue Färbungen könnten durch Dotierung mit weiteren Übergangsmetall-Ionen erzielt werden. Die erwähnten Beziehungen zu Alkalisilicatgläsern lassen in Verbindung mit der Ligandenfeldtheorie eine ziemlich sichere Voraussage der Koordination eines bestimmten Ions und der dadurch bedingten Färbung zu. So ist Einbau von dreiwertigem Chrom nur auf Zwischengitterplätze I_6 unter Grünfärbung zu erwarten – wie bei $AlPO_4$ ^[19]. Mit der Kenntnis derartiger Regeln sind aber noch nicht die experimentellen Schwierigkeiten überwunden, die mit jedem Versuch zur Dotierung mit einem anderen Fremdion einhergehen.

4. Ungleichmäßige Verteilungen von Fremdionen und Farbzentren

Die Spurenelementkonzentration im Quarz ist äußerst selten über den ganzen Kristall konstant. Die Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeit und die Kinetik des Anlagerungsvorgangs (zeitliche und örtliche Temperatur- und Konzentrationsschwankungen) führen beim Realkristall zu einem Sektoren- und Zonarbau.

a) *Natürliche Quarze*: Ihre Morphologie wird im wesentlichen von Rhomboedern und Prisma bestimmt (Abb. 9). Man findet bevorzugt Wachstumssektoren nach dem positiven Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$, dem negativen Rhomboeder $\{01\bar{1}1\}$ sowie dem Prisma $\{10\bar{1}0\}$.

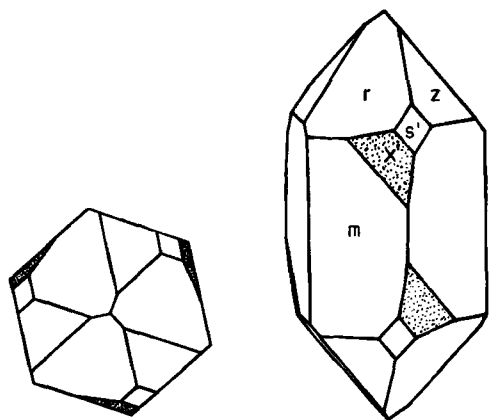


Abb. 9. Morphologie von Rechts-Quarz; r=positives Rhomboeder $\{10\bar{1}1\}$, z=negatives Rhomboeder $\{01\bar{1}1\}$, m=Prisma $\{10\bar{1}0\}$.

In der Gruppe der gewöhnlichen Bergkristalle und der Rauchquarze ist für die Anreicherung von Al, Li, Na und H folgende Beziehung meist erfüllt: $r(10\bar{1}1) > z(01\bar{1}1) > m(10\bar{1}0)$ ^[56]. Da die Intensität der rauchigen Bestrahlungsfarbe ungefähr proportional dem Gesamtgehalt an Spurenelementen ist, läßt sich der Sektoren- und Zonarbau gut an bestrahlten Kristallen erkennen, wie den Beispielen der Abbildungen 10, 11 und 14 zu entnehmen ist. Im Unterschied zur künstlichen Bestrahlungsfarbe zeigt die (natürliche!) Rauchfarbe von Rauchquarzen ein gerade gegenläufiges Verhältnis der Farbstufen^[56]. Auch der Lamellenbau der sogenannten Lamellenquarze tritt durch die Bestrahlungsfarbe deutlich hervor (Abb. 12 und 13). Ame-

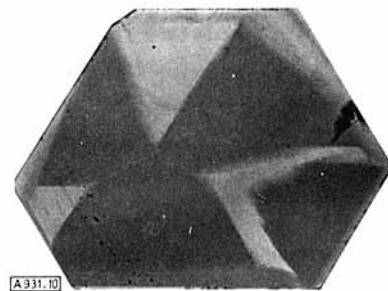


Abb. 10. Platte $\perp c$ von ursprünglich hellem Rauchquarz, $\varnothing \approx 3$ cm. Nach γ -Bestrahlung hervortretender Sektorenbau: positives Rhomboeder dunkel, negatives Rhomboeder hell, randlich ganz außen Prisma hell. Dunkler Bereich im hellen Sektor rechts: In Zwillingsstellung (Dauphiné-Gesetz) befindlicher Wachstumssektor nach positivem Rhomboeder. Fundort: P. di Grandinagia, Schweizer Alpen [60].



Abb. 11. Platte $\parallel c$ von ursprünglich farblosem, „gewöhnlichen“ Bergkristall, ca. 3 cm breit. Nach γ -Bestrahlung erkennbar: Zonarbau nach positivem Rhomboeder (durch die Mitte des Schnittes verläuft eine etwa senkrechte Dauphiné-Zwillingsgrenze), dazu schwächer gefärbte Randzonen nach dem Prisma. Die für „gewöhnliche Quarze“ charakteristischen Kristallbaufehler sind an der fächerartigen Verzweigung der Subindividuen zu erkennen. Fundort: Druckstollen Sta. Maria-Nalps, Schweizer Alpen [60].

thyste sind (wie bestrahlte Bergkristalle) in Sektoren nach dem positiven Rhomboeder ($10\bar{1}1$) am tiefsten gefärbt.

Unregelmäßigkeit in der Verteilung von Fremdatomten und Färbung kann auch durch Verzwillingung und Makro-Kri-

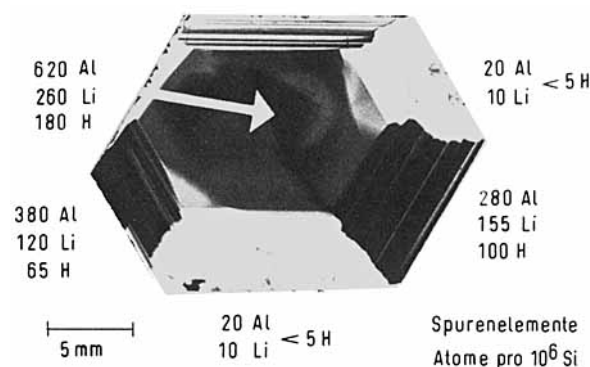


Abb. 12. Platte $\perp c$ von ursprünglich farblosem „Lamellenquarz“. Nach Neutronen-Bestrahlung: randlich drei Sektoren mit strahlungsverfärbten Lamellen, alternierend mit optisch homogenen, praktisch nicht verfärbten Sektoren; Kernpartie nach den beiden Rhomboedern lamelliert. Fundort: Madagaskar [57].

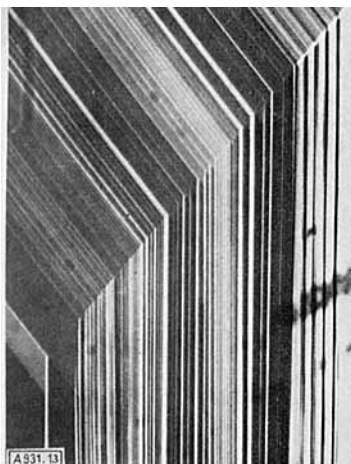


Abb. 13. Schnitt // c von strahlungsverfärbtem „Lamellenquarz“ wie in Abb. 11, 9 mm breit. Grenzlinie der Lamellen // negativem Rhombeder und // Prisma (senkrecht verlaufend) mit gegenseitiger Verzahnung [57].

stallbaufehler verursacht werden, was an den Beispielen von Abbildung 10 und 11 ebenfalls deutlich wird.

b) *Synthetische Quarze*: Die in Abbildung 9 gezeigte Morphologie wird im allgemeinen auch von synthetischen Quarzen angestrebt. Allerdings kommt hier der Einfluß von Form und Orientierung des vorgegebenen Keims hinzu: Es werden Flächen zum Wachstum angeregt, wie etwa (0001), die normalerweise am Kristall nicht auftreten. Das soll in Abbildung 14 an einem synthetischen Quarz erläutert werden, der von einem stabförmigen Keim gewachsen ist (sogenannter Y-bar), dessen lange Kante senkrecht zur Prismenfläche steht. Aus dem Kristall wurde in der Ebene von X- und Z-Achse (kristallographisch a- und c-Achse), d. h. parallel zum Prisma eine Platte geschnitten. Weder X noch Z sind normale Wachstumsrichtungen. An solchen Kristallen wurden für die Anreicherung von Fremdatomen in verschiedenen Sektoren folgende Beziehungen gefunden: $(0001) < (2\bar{1}\bar{1}0) < (11\bar{2}1) < (51\bar{6}1)^{[63]}$ und $(0001) < (10\bar{1}1)^{[61]}$. Die polaren Richtungen +X und -X unterscheiden sich nicht nur in der Wachstumsgeschwindigkeit, sondern auch in der Aufnahme-fähigkeit für Fremdatome: $(0001) < (2\bar{1}\bar{1}0) < (2110)$, d. h. in

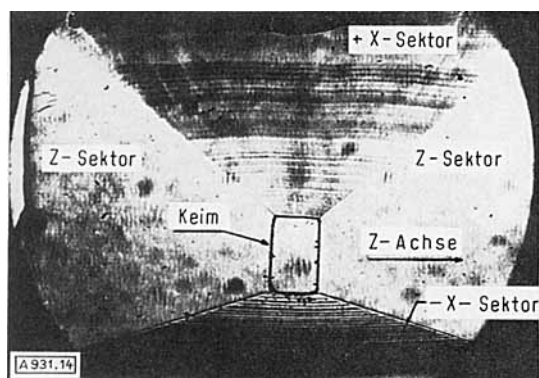


Abb. 14. Schnitt // X-Z-Ebene (a-c-Ebene) durch synthetischen Quarz (sog. Y-bar), γ -bestrahlt, ca. 2 cm breit. Wachstumssektoren mit Zonarbau nach Z sowie den polaren Richtungen +X (rasches Wachstum) und -X (langsames Wachstum), dadurch exzentrische Lage des Keims [45].

Richtung +X wird mehr aufgenommen^[62]. Entsprechend nimmt auch die Tiefe der Bestrahlungsrauchfarbe zu. An einem sogenannten Z-seed-Kristall ließen sich am Zonarbau in Z-Richtung Korrelationen zwischen verschiedenartig eingebauten Fremdatomen aufzeigen^[58].

Eine weitere Art der ungleichmäßigen Verteilung von Farbzentren läßt sich bei bestimmten Amethysten nachweisen: Die Fe-Fremdatome substituieren die drei äquivalenten Si-Positionen in der Zelle in stark unterschiedlichem Maße. Derartige Amethyste zeigen Pleochroismus in drei zueinander senkrechten Richtungen (Trichroismus). Tempern auf 600°C bewirkt eine statistische Verteilung der Zentren, und nach Bestrahlen stellt sich ein trigonaler Symmetrie entsprechender Dichroismus ein^[51].

Mit geordneter Verteilung von Fremdatomen (vor allem Al, Li, H) wurde auch die Natur der nach Bestrahlung in analoger Weise pleochroitischen, rauchfarbigen Lamellen in „Lamellenquarzen“ erklärt^[57].

Eingegangen am 26. April 1972 [A 931]

- [1] a) E. F. Holden, *Amer. Mineral.* 9, 75 (1924); b) 9, 101 (1924); c) 10, 127 (1925); d) 10, 203 (1925).
- [2] a) G. O. Wild u. R. Liesegang, *Zentralbl. Mineral. Geol. Palaeontol.* A 23, 737 (1923); b) R. Klemm u. G. O. Wild, *ibid.* A 25, 270 (1925).
- [3] Siehe z. B.: J. H. Schulman u. W. D. Compton: *Color Centers in Solids*, MacMillan, New York 1962; W. D. Compton u. H. Rabin, *Solid State Phys.*, Vol. 16 (1964); J. J. Markham, *Solid State Phys. Suppl.*, No. 8 (1966).
- [4] J. H. E. Griffith, J. Owen u. I. M. Ward, *Rept. Bristol Conf. Defects in Crystalline Solids*, Phys. Soc. (London) 1954, S. 81; *Nature (London)* 173, 439 (1954).
- [5] T. I. Barry, P. McNamara u. W. J. Moore, *J. Chem. Phys.* 42, 2599 (1965).
- [6] G. Lehmann u. W. J. Moore, *Science* 152, 1061 (1966).
- [7] G. Lehmann, *Z. Naturforsch.* 22a, 2080 (1967).
- [8] P. M. Wright, J. A. Weil, T. Buch u. J. H. Anderson, *Nature (London)* 197, 246 (1963).
- [9] J. H. Anderson u. J. A. Weil, *J. Chem. Phys.* 31, 427 (1959); 35, 1410 (1961).
- [10] Y. Haven, A. Kats u. J. S. van Wieringen, *Philips Res. Rept.* 21, 446 (1966); *Verres Refract.* 12, 191 (1958).
- [11] F. J. Feigl u. J. H. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 31, 575 (1970).
- [12] G. Lehmann, *J. Phys. Chem. Solids* 30, 395 (1969).
- [13] G. Lehmann, *Phys. Status Solidi* (b) 48, K 65 (1971).
- [14] G. Lehmann, *Neues Jahrb. Mineral. Mh.* 1969, 222.
- [15] A. W. Lawson, *Phys. Rev.* 78, 185 (1950).
- [16] H. W. Etzel u. R. J. Maurer, *J. Chem. Phys.* 18, 1003 (1950).
- [17] J. H. Beaumont u. P. M. W. Jacobs, *J. Chem. Phys.* 45, 1496 (1966).
- [18] R. G. Fuller, *Phys. Rev.* 142, 524 (1966).
- [19] J. C. M. Henning, J. Liebertz u. R. P. van Staple, *J. Phys. Chem. Solids* 28, 1109 (1967).
- [20] R. Brill u. A. de Bretteville, *Amer. Mineral.* 33, 750 (1948); D. Schwarzenbach, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* 123, 11 (1966).
- [21] D. L. Wood u. A. A. Ballman, *Amer. Mineral.* 51, 216 (1966).
- [22] B. Sawyer, persönliche Mitteilung.
- [23] R. A. Laudise u. J. W. Nielsen, *Solid State Phys.*, Vol. 12 (1961).
- [24] D. R. Hutton, *Phys. Lett.* 12, 310 (1964).
- [25] G. Lehmann, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 72, 279 (1970).
- [26] L. M. Matarrese, J. S. Wells u. R. L. Peterson, *Bull. Amer. Phys. Soc. (II)* 9, 502 (1964); *J. Chem. Phys.* 50, 2350 (1969).
- [27] G. Lehmann u. W. J. Moore, *J. Chem. Phys.* 44, 1741 (1966).
- [28] G. Lehmann, *Phys. Kondens. Mater.* 13, 297 (1971).
- [29] L. Steinmann, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.
- [30] C. R. Kurkjan u. E. A. Sigety, *Proc. Congr. Glasses 7th* (1964).
- [31] G. K. Lewis u. H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 49, 3785 (1968).
- [32] H. W. Roesky, *Z. Deut. Gemmol. Ges., Sonderheft* 3, 50 (1969).

- [33] D. R. Hutton u. G. J. Troup, *Nature (London)* **211**, 621 (1966).
- [34] Siehe z. B.: J. P. Dahl u. C. J. Ballhausen, *Advan. Quantum Chem.* **4**, 170 (1968).
- [35] a) V. Oshima, H. Abe, N. Nagano u. M. Nagusa, *J. Chem. Phys.* **23**, 1721 (1955); b) A. A. Forrester u. E. E. Schneider, *Proc. Phys. Soc. London* **69 B**, 833 (1956); c) W. Low, *ibid.* **69 B**, 837 (1956); d) G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **113**, 29 (1959); e) T. Thi u. G. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Jap.* **23**, 536 (1967).
- [36] H. Rose u. J. Lietz, *Naturwissenschaften* **41**, 448 (1954).
- [37] G. O. Brunner, H. Wondratschek u. F. Laves, *Z. Elektrochem.* **56**, 735 (1961).
- [38] H. Schulz, W. Hoffmann u. G. M. Muchow, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* **134**, 1 (1971).
- [39] G. Lehmann, *Habilitationsschrift, Universität Münster* 1970.
- [40] W. S. Mortley, *Nature (London)* **221**, 359 (1969).
- [41] J. v. Vultée, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **87**, 389 (1955).
- [42] J. v. Vultée u. J. Lietz, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1956**, 49.
- [43] P. M. Wright, J. A. Weil, T. Buch u. J. H. Anderson, *Nature (London)* **197**, 246 (1963).
- [44] W. R. Hechler, *Dissertation, Universität Hamburg* 1962.
- [45] G. W. Arnold, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 306 (1960).
- [46] M. C. M. O'Brien, *Proc. Roy. Soc. London* **A231**, 404 (1955).
- [47] R. Schnadt u. J. Schneider, *Phys. Kondens. Mater.* **11**, 19 (1970).
- [48] E. W. J. Mitchell u. E. G. S. Paige, *Phil. Mag.* **1**, 1085 (1955); *Proc. Phys. Soc. London* **B67**, 262 (1954).
- [49] H. Weber, *Z. Phys.* **13**, 392 (1951); W. C. Dash, *Phys. Rev.* **92**, 68 (1953).
- [50] A. Kats, *Thesis, Universität Delft* 1961.
- [51] H. U. Bambauer, G. O. Brunner u. F. Laves, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **42**, 221 (1962).
- [52] A. Halperin u. J. E. Ralph, *J. Chem. Phys.* **39**, 62 (1963).
- [53] P. Schindler, *Dissertation, Universität Zürich* 1964.
- [54] J. H. Mackey Jr., *J. Chem. Phys.* **39**, 74 (1963).
- [55] F. J. Feigl u. J. H. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 575 (1970).
- [56] H. U. Bambauer, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **41/2**, 335 (1961).
- [57] H. U. Bambauer, G. O. Brunner u. F. Laves, *Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem.* **116**, 173 (1961).
- [58] H. U. Bambauer, G. O. Brunner u. F. Laves, *Amer. Mineral.* **54**, 718 (1969).
- [59] B. Poty, *Sci. Terre Mem.*, No. 17 (1969).
- [60] H. U. Bambauer, *Habilitationsschrift, ETH Zürich* 1961.
- [61] C. S. Brown u. L. A. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 337 (1960).
- [62] F. Augustine u. D. R. Hale, *J. Chem. Phys.* **29**, 685 (1958).
- [63] A. J. Cohen u. E. S. Hodge, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 4, 361 (1958).
- [64] M. R. Weil, *C. R. 1. Réunion Inst. Opt.* (1931).

Reparaturvorgänge an der Desoxyribonucleinsäure

Von Jürgen Berndt^[*]

Sehr vielen Zellen ist es möglich, Schäden auf ihrer DNA, speziell durch UV-Licht gebildete Thymin-Dimere, zu erkennen und zu entfernen. Dies kann gelingen durch eine enzymatische lichtabhängige Spaltung der Dimeren in die Monomeren (Photoreaktivierung) oder, weit häufiger, durch die Dunkel-Reparatur, wobei die schadhafte Stelle gänzlich aus der DNA entfernt wird. Bei diesem Reparaturprozeß wird die DNA in unmittelbarer Nähe der Thymin-Dimeren durch eine Endonuclease „eingeschnitten“ („incision“). Durch die 5'→3'-Exonuclease-Aktivität der DNA-Polymerase I (Kornberg-Enzym) werden Oligonucleotide, die das Thymin-Dimere enthalten, aus der DNA heraushydrolysiert. Die entstandene Lücke wird durch eine de-novo-Synthese mit Hilfe derselben DNA-Polymerase I sofort wieder geschlossen, wobei der Komplementärstrang als Matrice dient („excision-repair“). Der letzte Reparaturschritt ist die Knüpfung der Phosphodiester-Bindung zwischen neu synthetisiertem DNA-Stück und altem DNA-Strang durch eine DNA-Ligase. – Xeroderma-pigmentosum-Kranken fehlt infolge eines genetischen Defektes die Endonuclease; sie können daher Thymin-Dimere aus ihrer DNA nicht entfernen und sind extrem empfindlich gegen Sonnenlicht. – Alle bisherigen Befunde deuten darauf hin, daß die genetische Rekombination durch dieselben Enzyme ermöglicht wird wie die DNA-Reparatur.

1. Einleitung

Das genetische Material aller Zellen besteht aus Desoxyribonucleinsäure (DNA). Zwei komplementäre DNA-Stränge sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden und bilden auf diese Weise eine DNA-Doppelhelix.

Die Komplementarität der beiden Stränge beruht darauf, daß die Adenin-Basen (A) des einen Stranges Wasserstoffbrücken zu den Thymin-Basen (T) des anderen ausbilden, ebenso bestehen Wasserstoffbrücken zwischen Guanin (G) und Cytosin (C). Bis vor kurzem nahm man an, daß irgendwelche Veränderungen an der DNA durch äußere Agentien (UV-Licht, Röntgen-Bestrahlung, mutagene Substanzen) zum Tod der Zelle oder in „günstigen“ Fällen zu mutierten Tochterzellen führen müßten. Das ist jedoch erstaunlicherweise nicht der Fall, sondern viele Zellen überleben solche Mißhandlungen ohne weiteres. Diese

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Berndt
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH
Institut für Biochemie, Zentralabteilung
8 München 2
Landwehrstraße 61