

**Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten
Karen Hornbacher
SS 1999
Anorganik**

**Physikalische und Chemische Eigenschaften
von Kristalle**

GLIEDERUNG:

1. Einleitung
2. Anisotropieeigenschaften
 - a) Spaltbarkeit (D1)
 - b) Wärmeleitfähigkeit (V1)
 - c) Doppelbrechung des Lichtes (D2)
3. Kristallstruktur (V2)
 - a) Gittertypen
 - 1) Kristallstrukturen der Metalle (V3)
 - 2) Ionenkristallstrukturen
 - b) Gitterenergie von Ionenkristallen (V4)
4. Elektrische Leitfähigkeit von Kristallen
 - a) Ionenleitung bei Ionenkristallen (V5)
 - b) Elektronenleitung bei Metallen (V6)
 - c) Elektronenleitung bei Halbleitern (V7)
5. Farbigeit und Lumineszenz von Kristallen
 - a) Farbigeit (V8)
 - b) Kristallolumineszenz (D3)
6. Magnetisches Verhalten (D4)

VERSUCHE und DEMONSTRATIONEN

- D1: Spaltbarkeit bei Gips und Glimmer
V1: Wärmeleitfähigkeit bei Gips und Glas
D2: Doppelbrechung und lineare Polarisierung am Calcitkristall
V2: Mikroskopische Identifizierung von Kristallen
V3: Polymorphismus von Eisen
V4: Bestimmung der Lösungsenthalpie von CaCl_2
V5: Erzeugung von Leitfähigkeit bei einem NaCl-Kristall
V6: Leitfähigkeit am Kupferdraht
V7: Leitfähigkeit bei einem n-Halbleiter
V8: Vernichtung der F- Farbzentren beim NaCl-Kristall
D3: Lumineszierende Mineralien
D4: Demonstration von diamagnetischen, paramagnetischen und ferromagnetischen Mineralien

1. Einleitung

Der Begriff Kristalle ist seit der Antike bekannt. Im griechischen heißt Kristallos = Eis. Mit diesem Begriff beschrieb man den Bergkristall, den man für intensiv und langdauernd gefrorenes Eis hielt. Heutzutage ist folgende Definition aktuell:

Ein Kristall ist ein anisotroper homogener Körper, der eine dreidimensionale periodische Anordnung der Bausteine besitzt.

Der Kristalline Zustand ist der thermodynamisch stabile Zustand der Festkörper. Ein wesentliches Merkmal dieses Zustandes sind die Anisotropieeigenschaften, die bei Kristallen in Bezug auf viele Eigenschaften verwirklicht sind. Manche Eigenschaften sind jedoch auch isotrop wodurch dieses Verhalten abhängig von der inneren Struktur der Kristalle ist. Denn die Bausteine der Kristalle bilden charakteristische Anordnungen aus, die sich dreidimensional wiederholen. Gitterbausteine können dabei Ionen, Moleküle oder Atome sein, die abhängig von den Kräften, die zwischen ihnen wirken, unterschiedliche Kristallarten darstellen.

Unterschieden werden Idealkristalle, in denen eine streng regelmäßige Anordnung vorliegt von Realkristallen, die in der Natur meistens vorkommen und mehr oder weniger ausgeprägte Kristallbaufehler enthalten.

In der Natur sind häufig polykristalline Kristalle zu finden, die eine unregelmäßige Anhäufung von kryptokristallinen oder röntgenkristallinen Kristalliten, die kleiner als $0,1 \mu\text{m}$ sind, darstellen. Sie erscheinen makroskopisch isotrop und entstehen z.B. bei Erstarren von Gestein oder Metallschmelzen.

Alle physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen von der Feinstruktur des Kristalls ab, also von der Art und Packungsdichte der Bausteine, sowie ihrer räumlichen Anordnung.

2. Anisotropieeigenschaften

Ein typisches Merkmal von Kristallen ist die Anisotropie. Man versteht darunter, daß physikalische und chemische Eigenschaften in unterschiedliche Richtungen des Raumes verschiedenartig wirken im Gegensatz zur Isotropie, wo diese unabhängig von der Richtung sind.

Anisotrope Eigenschaften können sein:

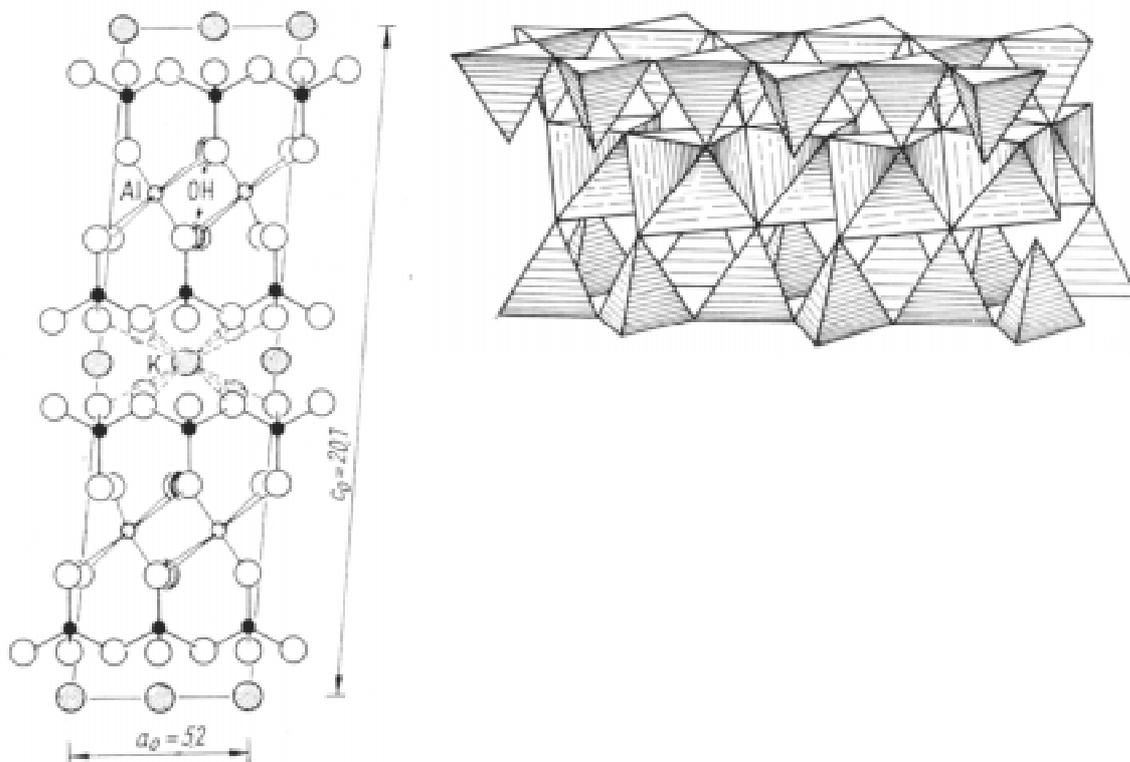
- Bruchverhalten
- **Spaltbarkeit**
- Reißhärte
- Zug-, Zerreiß-, Biege-, und Druckfestigkeit
- elektrische Leitfähigkeit
- **Wärmeleitfähigkeit**
- Wärmeausdehnung
- **Brechungsindex** und elektrooptische Eigenschaften
- Piezoelektrizität
- Kristallolumineszenz
- Farbe
- Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit

a) Spaltbarkeit

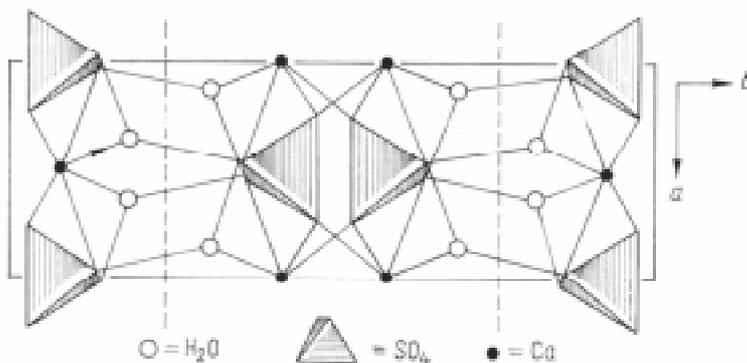
Setzt man einen spitzen Gegenstand auf eine Kristallfläche und schlägt darauf, so springt der Kristall meist nach bevorzugten Ebenen und Flächen. So lautet die Definition: Die Spaltbarkeit ist die Eigenschaft, durch Einwirkung einer mechanischen Kraft nach einer bevorzugten Ebene oder Fläche teilbar zu sein.

Die Spaltebenen entsprechen den Netzebenen des Kristallgitters, in denen der Abstand der Bausteine zueinander besonders gering ist. Die Spaltung vollzieht sich als eine Trennung zwischen den Netzebenen, zwischen denen die Bindungskräfte geringer sind. Besonders bei Glimmer und Gips ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit verwirklicht, was an folgenden Abbildungen deutlich wird.

Glimmer:



Gips:



Demonstration 1: Spaltbarkeit bei Gips und Glimmer

Durch Einwirken eines flachen Gegenstandes an der Längsseite von Gips- (Marienglas) und Glimmerkristallen lassen sich sehr dünne Scheiben entlang der Spaltebenen herstellen.

b) Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist diejenige Wärmemenge, die in einer Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes fließt. Sie ist im Kristall richtungsabhängig und verhält sich in Bezug auf die kristallographische Orientierung wie das Licht. Richtungen dichter Atompackungen haben eine relativ stärkere Leitfähigkeit als Richtungen weniger dichter Atompackungen. So sind in den einzelnen Kristallsystemen unterschiedliche Verhältnisse anzutreffen.

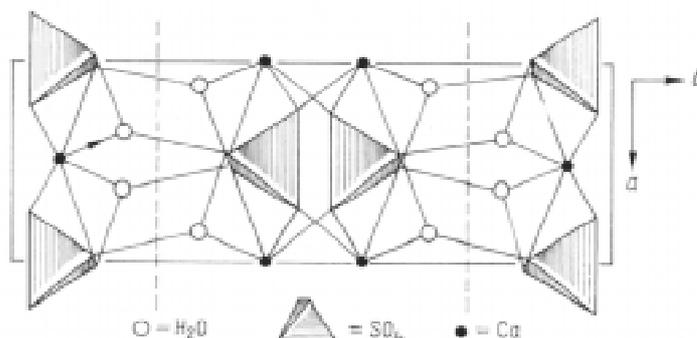
In amorphen Festkörpern hingegen findet man eine isotrope Wärmeleitfähigkeit (Wärmeleitung in alle Richtungen des Raumes mit der selben Geschwindigkeit), da eine Fernordnung fehlt und nur eine Nahordnung der Bausteine ausgeprägt ist.

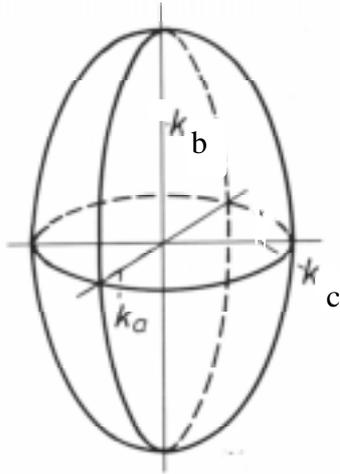
Versuch 1: Wärmeleitfähigkeit bei Gips und Glas

Ein dünnes Gipsblättchen wird mit einer Wachsschicht überzogen und zur besseren veranschaulichung mit rotem Blutlaugensalz bestreut. In der mitte wird das Blättchen durchbohrt, sodaß man es auf eine punktförmige Wärmequelle (zugespitzter Lötkolben) aufbringen kann. Ebenso verfährt man mit einem Glasblättchen.

Während sich beim Gipsblättchen ein Ellipsoid abbildet (rotes Blutlaugensalz in geschmolzenem Wachs eingeschlossen), zeigt sich beim Glas ein Kreis.

Gips besitzt ein monoklines Kristallsystem und sie Wärmeleitfähigkeit kann durch ein dreiaxsiges Ellipsoid charakterisiert werden, wobei die Hauptachsen immer die gleiche Orientierung besitzen. Nach folgenden Abbildungen ist die Wärmeleitfähigkeit in Richtung b kleiner als in Richtung a, da die Bausteine weiter auseinander liegen.





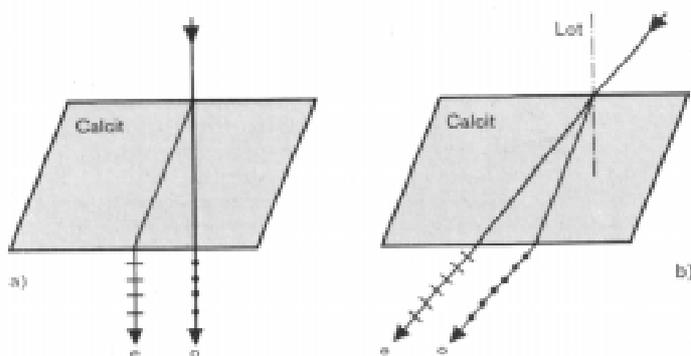
In Glas hingegen, einem amorphen Festkörper, findet eine kreisförmige Wärmeleitung statt.

c) Doppelbrechung des Lichtes

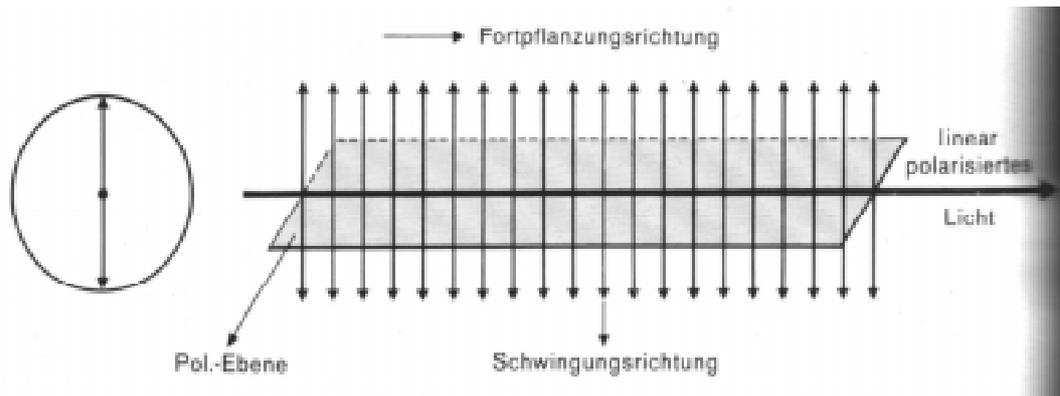
Optisch anisotrop sind außer den amorphen oder kubischen Kristallen fast alle Kristalle. Sie besitzen mehrere Brechungsindizes (Wellengeschwindigkeit im Kristall) und so tritt eine Doppelbrechung des Lichtes auf, d.h. ein einfallender Lichtstrahl wird in zwei polarisierte, d.h. in ihren Schwingungsebenen senkrecht aufeinander stehende Lichtstrahlen zerlegt, die verschieden stark gebrochen werden. Es entsteht ein ordentlicher und ein außerordentlicher Strahl. Das Licht ist nach Durchgang durch den Kristall linear polarisiert.

Normales, unpolarisiertes Licht, das eine transversal schwingende Welle in alle Richtungen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung darstellt, wird beim Durchgang

- in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl gebrochen



- und linear polarisiert



Die Doppelbrechung und Polarisation ist durch die Wechselwirkung des Lichtes (elektromagnetische Strahlung) mit den Elektronen der Gitterbausteine und deren Anordnung verursacht.

Die Brechungsindices sind abhängig von der Einfallsrichtung.

Demonstration 2: Doppelbrechung und lineare Polarisierung am Calcitkristall

Bei Calcitkristallen (Doppelspat, Kalkspat) ist die Differenz der Brechungsindices zwischen Ordentlichen und außerordentlichem Strahl besonders groß. Fällt ein Lichtstrahl senkrecht auf einen Kristall wird er in zwei Strahlen zerlegt: In einen Ordentlichen Strahl, der den Kristall geradlinig passiert und einen außerordentlichen Strahl, der abgelenkt wird. Bei schräger Einfallsrichtung wird auch der ordentliche Strahl zum Einfallslot hin gebrochen, wobei beide Strahlen unterschiedliche Geschwindigkeit aufweisen.

Calcit ist ein optisch einachsiger Kristall (optische Achse und kristallographische Achse fallen zusammen), d.h. in einer Richtung sind beide Brechungsindices gleich groß und es findet keine Doppelbrechung und Polarisation statt.

Demonstration am Polarimeter:

Beide Polarisationsfilter des Polarimeters werden aufeinander senkrecht gestellt, so daß das einfallende Licht ausgeblendet wird. Bringt man einen Calcitkristall zwischen die beiden Filter und dreht ihn um seine eigene Achse, läßt sich beobachten, daß in einer Richtung der Kristall maximal aufleuchtet, also das einfach polarisierte Licht senkrecht gedreht wird und so auch den zweiten Filter passieren kann, der senkrecht zur Polarisationssebene des ersten eingestellt ist. In einer anderen Richtung hingegen findet kein Lichtdurchtritt statt, da dort die beiden Brechungsindices gleich groß sind (optisch einachsig).

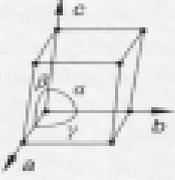
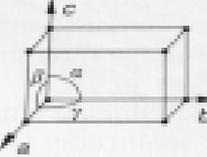
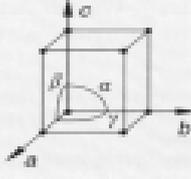
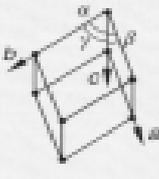
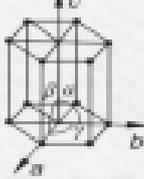
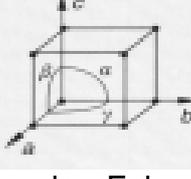
Demonstration am Overheadprojektor:

Auf eine Folie wird ein Punkt aufgezeichnet, auf den der Calcitkristall gelegt wird. Man erkennt eine Doppelbrechung des Strahls in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl. Dreht man den Kristall um seine eigene Achse, stellt man fest, daß der ordentliche Strahl am Ort verharrt, während sich der außerordentliche Strahl um diesen herum bewegt.

2. Kristallstruktur

„Kristalle zeigen in ihrer äußeren Gestalt und in ihrem inneren Bau charakteristische miteinander korrespondierende Symmetrieeigenschaften“

Aus dem Habitus von in der Natur gefundenen Kristallen, die ganz bestimmte morphologische Grundformen aufweisen, zogen Mineralogen und Kristallographen den Schluß, daß der kristalline Zustand durch eine bestimmte innere Struktur gekennzeichnet sein muß, die sich wiederholt und die den Kristall auch nach außen wohlgeformt erscheinen läßt. Als kleinste Baueinheit wurde die Elementarzelle verstanden, die alle Eigenschaften des gesamten Raumgitters charakterisiert. Für die Konstruktion einer Elementarzelle ergeben sich 7 Möglichkeiten, die sich durch 3 Vektoren mit Betrag und Richtung unterscheiden. Diese 7 Konstruktionsmöglichkeiten der Elementarzelle ergeben die 7 Kristallsysteme (triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal, rhomboedrisch, hexagonal, kubisch), die in folgender Abbildung dargestellt sind. Hierbei befinden sich die Gitterpunkte an den Ecken der Elementarzelle. Sind Gitterpunkte auch im Zentrum oder an Seitenflächen vorhanden,

triklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	
monoklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
rhomboedrisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
kubisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Hierbei befinden sich die Gitterpunkte an den Ecken der Elementarzelle. Sind Gitterpunkte auch im Zentrum oder an Seitenflächen vorhanden, ergeben sich 14 Typen von Translationsgittern bzw. Bravais-Gittern.

Für einen Kristall charakteristisch ist weiterhin die homogene Symmetrie d.h. die regelmäßige Wiederholung eines Motivs zu homogenen Mustern. Die Symmetrie eines Kristalles läßt sich mit Symmetrieelementen beschreiben, die mögliche Symmetrieelemente angeben, wodurch ein bestimmtes Motiv mit einem dazu kongruierenden in Deckung gebracht werden kann.

Folgende Tabelle zeigt die möglichen 8 Symmetrieelemente mit den dazugehörigen Symmetrieelementen:

Symmetrieelement	Symmetrieoperation
Drehungsachse einzählig	Drehung um 360 °
zweizählig	180°
dreizählig	120°
vierzählig	90°
sechszählig	60°
Spiegelebene	Spiegelung an Spiegelebene
Inversionszentrum	Spiegelung an Punkt (Symmetriezentrum)
Drehinversionsachse vierzählig	Drehung um 90° und Spiegelung am Inversionszentrum

Ihre Kombination ergibt 32 Kristallklassen, die sich in ihrer makroskopischen Symmetrie unterscheiden.

Um das dreidimensionale Raumgitter in seiner vollständigkeit zu beschreiben, werden die 8 Symmetrieelemente gekoppelt mit einer Translation, wodurch 230 Raumgruppen entstehen, die jedoch makroskopisch nicht wirksam sind.

Das Korrespondenzprinzip besagt, daß alle morphologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kristalle in charakteristischer Weise mit der Kristallstruktur zusammenhängen. Form, Tracht (Summe aller Flächen) und Habitus (relatives Größenverhältnis der Flächen) des Kristalls sind vereinfachtetes Abbild der Kristallstruktur.

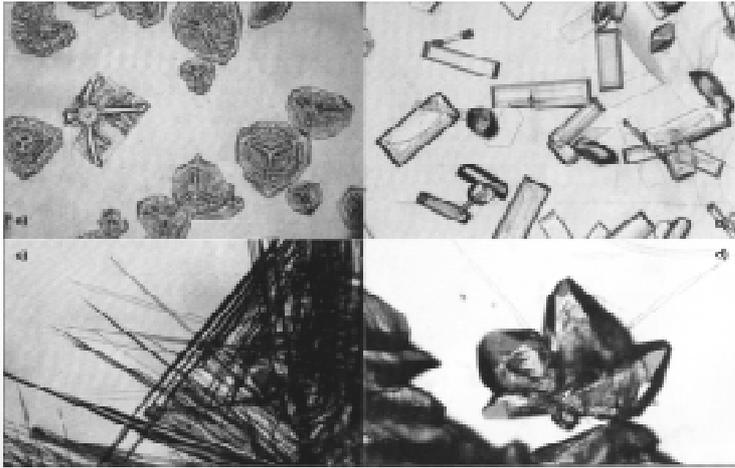
Versuch 3: Mikroskopische Identifizierung von Kristallen

Durch die makroskopische Symmetrie eines Kristalls ist in der Symmetrie des Raumgitters vorgegeben. So bilden unterschiedliche Substanzen ihre spezifischen Strukturen, die mikroskopisch identifizierbar sind, da der Kristall durch eine gesetzmäßige Stoffanlagerung wächst, da bevorzugte Anlagerungsstellen existieren, wo der Energiegewinn am größten ist.

Die in der Tabelle aufgeführten Stoffe werden aufgeschlämmt, auf einem Objektträger mit den entsprechenden Säuren versehen und je nach bedarf vorsichtig über dem Bunsenbrenner eingedampft oder einfach auskristallisieren lassen.

Stoffe	Formel	Name	Kristallsystem
Ca(OH) ₂	CaSO ₄ × 2H ₂ O	Gips	monoklin
Cu(NO ₃) ₂	Cu ₂ [(OH) ₂ Cl]	Atakomit	rhombisch
KOH	KCl	Sylvin	kubisch
NaOH	NaCl	Halit	kubisch

Unter dem Mikroskop zeigen sich dann zum Beispiel feine weiße Nadeln für Gips, große grüne für Atakomit, durchsichtige Quader bei Halit oder andere in folgender Abbildung charakteristische Muster.



a) KCl
c) CuCl₂

b) K₂SO₄
d) CuSO₄

Gittertypen

Die Punkte des Raumgitters können von den unterschiedlichsten Bausteinen Besetzt werden, wie Ionen, Moleküle oder Atome der chemischen Elemente. Die zahlreichen Kristallstrukturen sind in Strukturtypen zusammengefaßt.

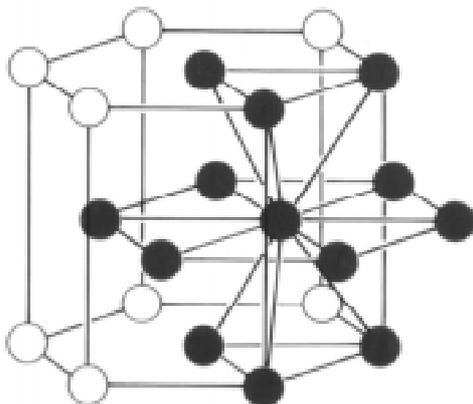
Die Gittertypen sind von den Radien der Bausteine abhängig, die durch die Koordinationszahl (Anzahl der nächsten Nachbarn eines Gitterbausteins) beschrieben werden.

a) Kristallstrukturen der Metalle

Es treten vorwiegend 3 Strukturen auf. Ihr Zustandekommen ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß die Metallatome als starre Kugeln zu verstehen sind, zwischen denen ungerichtete Anziehungskräfte existieren, so daß sich die Kugeln möglichst dicht zusammenlagern. Es entstehen dichteste Packungen mit unterschiedlicher Schichtenfolge.

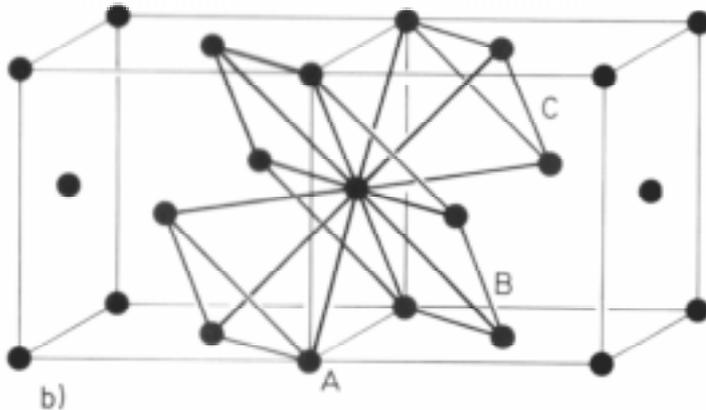
Die drei wichtigsten Strukturtypen der Metalle:

a) Hexagonal dichteste Packung:



hexagonal dichteste Packung (hdp) (Magnesium-Typ)

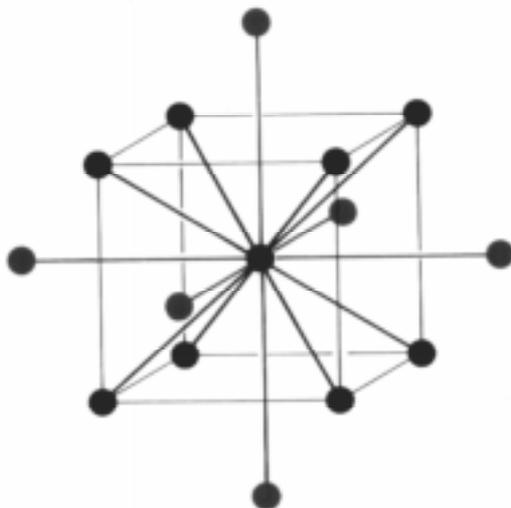
- Schichtenfolge: ABAB
 - Koordinationszahl: 12
 - Raumerfüllung: 74%
 - Beispiele: Magnesium, Zink, Cadmium, Titan
 - Elementarzelle: Jede Ecke und das Zentrum einer Hälfte der Elementarzelle sind mit Atomen besetzt
- b) Kubisch dichteste Packung



**kubisch dichteste Packung (kdp)
(Kupfer-Struktur)**

- Schichtenfolge: ABCABC
- Koordinationszahl: 12
- Raumerfüllung: 74%
- Beispiele: Kupfer, Silber, Gold, Aluminium, Blei
- Elementarzelle: Jede Ecke und Flächenmitte des Würfels ist mit Atomen besetzt

c) Kubisch raumzentrierte Packung:



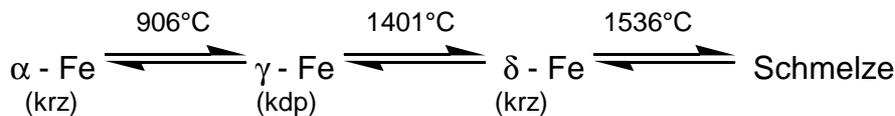
**kubisch raumzentrierte Packung (krz)
(Wolfram-Struktur)**

- Schichtenfolge: ABAB
- Koordinationszahl: 8
- Raumerfüllung: 68%
- Beispiele: Wolfram, Lithium, Natrium, Kalium
- Elementarzelle: Eckpunkte und Zentrum des Würfels sind mit Atomen besetzt

80% der Metalle kristallisieren in den 3 Formen. Bei den Metallen führen die ungeordneten Bindungskräfte wegen der gleich großen Bausteine zu wenigen, geometrischen einfachen Strukturen mit großen Koordinationszahlen.

Versuch 4: Polymorphismus von Eisen

Viele Metalle sind polymorph, d.h. sie kommen in mehreren Strukturen vor, wie z.B. das Eisen in 3 Modifikationen existiert.



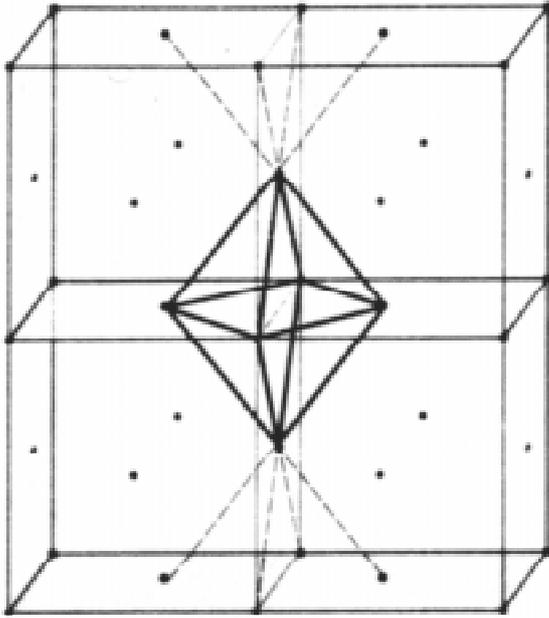
Seit Jahrhunderten kennen Hufschmiede das Phänomen: Man muß Hufeisen auf Rotglut erhitzen, um es zu schmieden. Nach dem Abkühlen ist es wieder sehr hart und nicht mehr schmiedbar.

Bis 906°C tritt Eisen als $\alpha\text{-Fe}$ auf, daß ein kubisch raumzentrierte Struktur besitzt und sehr hart ist. Danach geht es in die kubisch dichteste Packung über, das $\gamma\text{-Eisen}$ über, das plastisch gut verformbar ist, da in der Elementarzelle senkrecht zu den vier Raumdiagonalen Schaaren dicht gepackter Ebenen existieren, die eine gute Gleitung gewährleisten. Im polykristallinen Metall sind die gleitfähigen Schichten so regellos verteilt, daß eine angreifende Verformung immer an passender Gleitebene vieler Kristalle umgesetzt wird. In dieser Struktur kristallisieren die wichtigsten Gebrauchsmetalle.

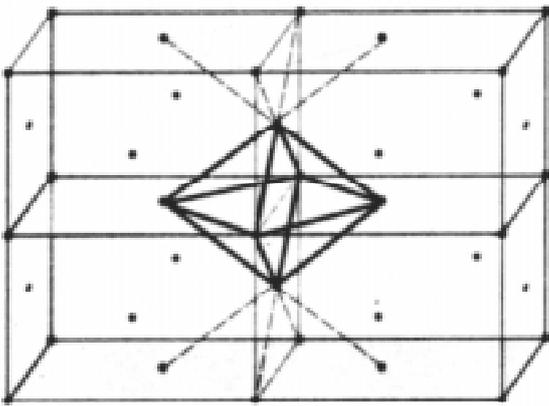
Ab 1401°C wandelt sich das Eisen wieder in eine kubisch raumzentrierte Packung um und ab 1536°C stürzt das Kristallgitter zusammen und die Schmelztemperatur ist erreicht.

Das Umklappen der Strukturen (Brain-Deformation) kann man sich folgendermaßen vorstellen: Nur eine kleine Bewegung aller Eisen Atome ist erforderlich, um die Strukturänderung von $\alpha\text{-}$ nach $\gamma\text{-Fe}$ im festen Zustand zu gewährleisten. Ein gestauchter (nich-regulärer) Oktaeder in der kubisch raumzentrierten Struktur wird durch Streckung in einen regulären oktaeder in der kubisch dichtesten Packung verwandelt, wodurch sich die Koordinationszahl von 8 nach 12 verändert.

Die unterschiedliche Schichtenfolge der beiden Strukturen läßt sich in folgender Abbildung erkennen.



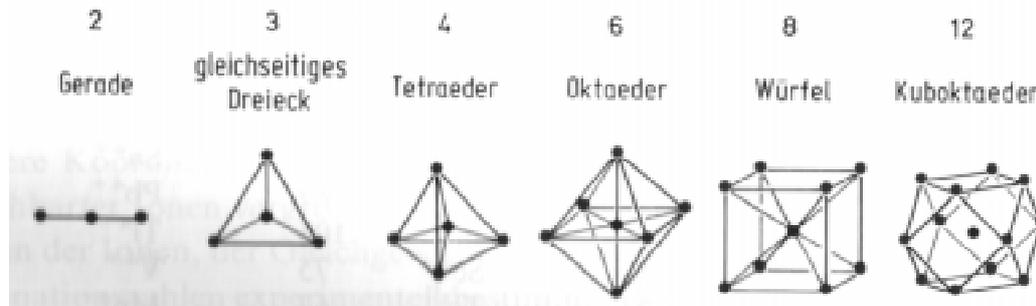
γ - Eisen
(kubisch dichteste Packung)



α - Eisen
(kubisch raumzentriert)

b) Ionenkristalle

Ionen werden durch richtungsunabhängige elektrostatische Anziehungskräfte zusammen gehalten (Coulomb- Kräfte) und bilden dabei Anordnungen höchster Symmetrie. Ionenkristalle treten in folgenden Koordinationszahlen auf, wobei die Koordinationszahlen abhängig vom Größenverhältnis Kation/Anion sind:



Sind Kationen und Anionen gleich groß, können 12 Anionen um das Kation gepackt werden. Mit abnehmenden Verhältnis $r_{\text{Kation}} / r_{\text{Anion}}$ wird die maximal mögliche Zahl der Anionen, die mit dem Kation in Berührung stehen, kleiner.

Jede Verbindung nimmt diejenige Gitteranordnung an, die die größte Stabilität, d.h. die niedrigste Energie besitzt. Energie beeinflussende Faktoren sind sowohl die Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen als auch gleichgeladenen Ionen. Optimal sind die Energieverhältnisse, bei sich die größtmögliche Zahl entgegengesetzt geladener Ionen berühren, ohne dass dabei Ionen gleicher Ladung zusammengedrückt werden. Dies ist nur erfüllt, wenn der Radienquotient von Anion und Kation sich innerhalb des für diese Struktur charakteristischen Stabilitätsbereiches befindet. Folgende Unterteilung der Strukturen kann vorgenommen werden:

AB - Strukturen:

→ Zahl der Kationen und Anionen identisch, gleiche Koordinationszahl

Strukturtyp	KOZ	Koordinations-polyeder	Radienquotient
CsCl	8	Würfel	0,732 - 1
NaCl	6	Oktaeder	0,414 - 0,732
ZnS - Zinkblende (kdp)	4	Tetraeder	0,225 - 0,414
ZnS - Wurzit (hdp)	4	Tetraeder	0,225 - 0,414

AB₂ - Strukturen

→ Zahl der Anionen doppelt so groß wie die der Kationen

Strukturtyp	KOZ		Koordinationspolyeder	Radienquotient
	Kation	Anion		
CaF ₂ (Fluorit)	8	4	Würfel	0,732 - 1
TiO ₂ (Rutil)	6	3	Oktaeder	0,414 - 0,732
SiO ₂ (Cristobalit)	4	2	Tetraeder	0,225 - 0,414

Außerdem finden sich noch eine Reihe weiterer komplexerer Strukturen mit mehreren Ionen und unterschiedlichen Koordinationszahlen.

c) Gitterenergie von Ionenkristallen

Definition:

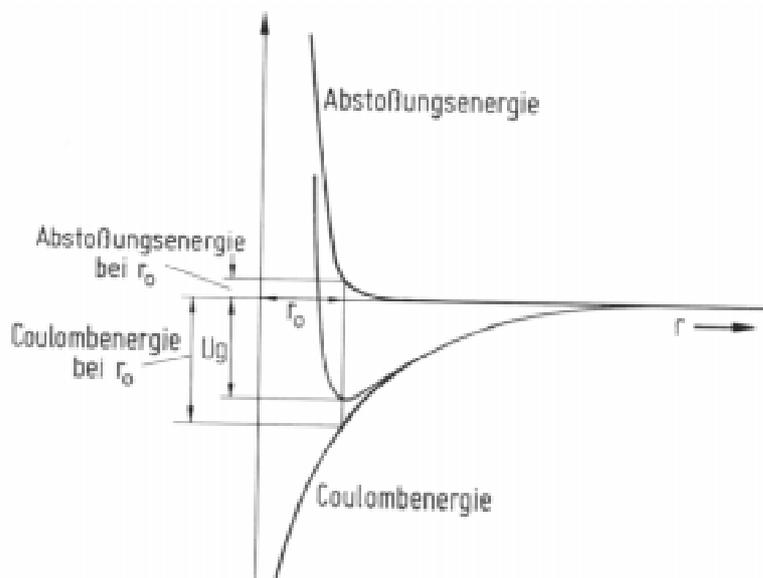
Die Gitterenergie ist die Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung einander nähern und zu einem Ionenkristall ordnen.

Sie ist eine wichtige Größe für die Stabilität einer Kristallstruktur, bzw. der Stärke der Bindung zwischen den Ionen. Daher hängen die physikalischen Eigenschaften (optisch, thermisch, elastisch) des Kristalls von der Größe der Gitterenergie ab

Hauptfaktoren, die Gitterenergie bestimmen, sind die:

- Coulombsche Wechselwirkungskräfte zwischen den Ionen
- Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen

Folgende Abbildung stellt die Energiebeträge bei der Bildung eines Ionenkristalls als Funktion des Ionenabstandes dar:



Schon bei großen Ionenabständen wird Coulomb-Energie frei. Sie wächst bei abnehmendem Abstand mit $1/r$. Die Abstoßungsenergie ist bei größeren Ionenabständen viel kleiner als die Coulomb-Energie, wächst aber mit abnehmendem Abstand rascher an. Die resultierende Gitterenergie durchläuft daher ein Minimum. Die Lage des Minimums bestimmt den Gleichgewichtsabstand der Ionen r_0 im Gitter. Bei r_0 hat die freiwerdende Gitterenergie den größten Wert und der Ionenkristall erreicht einen Zustand tiefster Energie.

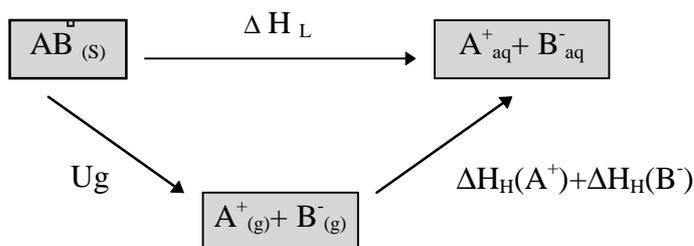
Außerdem haben noch die Van der Waals Energie (Wechselwirkungen von Dipolmomenten, die durch Polarisierung der Elektronenhüllen induziert werden) und die

Nullpunktsenergie (Schwingungsenergie der Ionen , die der Kristall auch bei 0°K aufweist) einen geringen Einfluß auf den Betrag der Gitterenergie.
 Die Gitterenergie ist bedeutend für die Löslichkeit von Salzen: Bei der Auflösung eines Salzes muß die Gitterenergie durch einen energieliefernden Prozeß aufgebracht werden, der beim Lösen in Wasser die Hydratation der Ionen ist.

Bestimmung der Gitterenergie:

Die meisten Gitterenergien sind indirekt über Kreisprozesse z.B. Born-Haber (einzel-schritte bei der Bildung eines Ionenkristalls) oder Hydratation der Ionen ermittelt worden.

Bei der Hydratation der Ionen nutzt man aus, daß die beim Lösen eines Ionenkristalls freiwerdende Lösungsenthalpie meßbar ist. Und da die Energiedifferenz von zwei Zuständen unabhängig vom Weg ist und die Lösung eines Kristalls in zwei hypothetische Reaktionsschritte aufteilen kann, nämlich die Entfernung der Ionen aus dem Kristallgitter (das Aufwenden der Gitterenergie) und die Hydratation der Ionen, wobei Energie frei wird. Die Lösungsenthalpie ist meßbar, die Hydratation-senthalpie kann man der Literatur entnehmen, und so ist es möglich auf experimen-tellem Wege die Gitterenergie zu bestimmen.



ΔH_H = Hydratationsenthalpie
 ΔH_L = Lösungsenthalpie
 U_g = Gitterenergie

Versuch 5: Bestimmung der Lösungsenthalpie von CaCl_2

In ein Gefäß mit bekannten Wärmekapazität werden 30 ml Wasser vorgelegt und die Temperatur mit einem digitalen Temperaturmeßgerät bestimmt. Nach Zugabe von 3g (x mol) CaCl_2 wird derr Temperaturveränderung beobachtet und die maximale Temperaturerhöhung bestimmt. Die Lösungswärme ist die Temperaturdifferenz zwischen Wassertemperatur und Temperaturmaximum.

$$\Delta H_L = \frac{M}{m} \times \Delta Q \text{ (Lösungswärme)}$$

$$\Delta Q = (c_{pw} \times m_w + c_p \text{ Salz} \times m_{\text{Salz}} + c_p \text{ Gefäß} \times m_{\text{Gefäß}}) \times \Delta T$$

(c_{pi} = Wärmekapazitäten)

für CaCl_2 (wasserfrei):

$$\Delta Q = (4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 30 \text{ g} + 0,65 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 3 \text{ g} + 1,8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 11,4 \text{ g}) \times \Delta T$$

$$= 149,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \Delta T$$

$$= 149,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \underline{10,4 \text{ K}}$$

$$\Delta Q = \underline{1550,64 \text{ J}}$$

$$\Delta H_L = - \frac{111 \text{ g/mol}}{3 \text{ g}} \times \underline{1550,64 \text{ J}}$$

$$= - \underline{57373 \text{ J/mol}}$$

$$= - \underline{57,37 \text{ kJ/mol}}$$

leerstellen Hauptladungsträger, was durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie der Ionen zu erklären ist, wogegen über 500°C Kationen und Anionen wandern, was für den Schottky-Typ spricht.

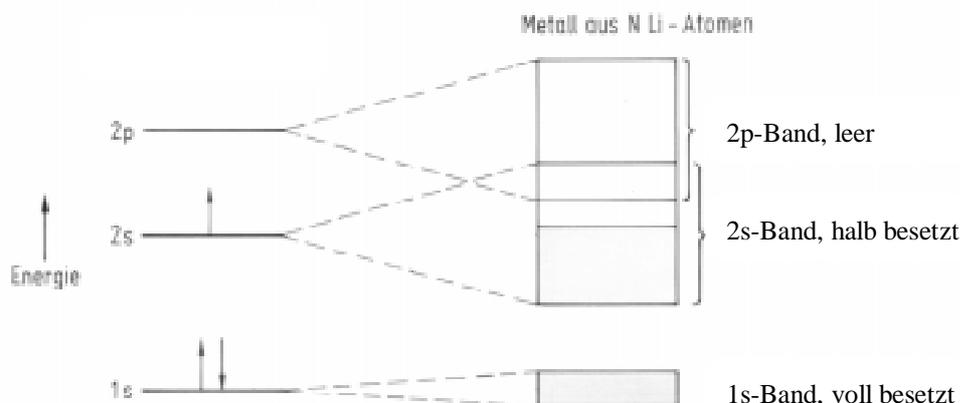
Der Natriumchlorid-Einkristall wird in einem Muffelofen zwischen zwei Nickelelektroden fixiert und der Muffelofen auf 700°C langsam erhitzt. Beim anlegen einer Spannung ist eine geringe Leitfähigkeit (Stromfluß) meßbar. Bei erhöhen der Temperatur auf 750°C ist ein rascher Leitfähigkeitsanstieg feststellbar.

b) Elektronenleitung bei Metallen:

In Metallkristallen tritt bei Anlegen einer Spannung eine hohe Elektronenleitfähigkeit auf. Dies kann man sich so vorstellen, daß die dichtgepackten Metallstrukturen durch ungerichtete Bindungskräfte zusammengehalten werden: Die Positiven Atomrümpfe bilden das Metallgitter, das von delokalisierten Elektronen (Elektronengas) umgeben ist.

Die Leitfähigkeit kann man mit Hilfe des **Energiebändermodells** erklären: Im Metallkristall treten die einzelnen Atomorbitale der einzelnen Atome miteinander in Wechselwirkung und spalten sie zu einem Energieband auf. Es entstehen so viele verschiedene Energieniveaus, wie Atome an der Bindung beteiligt sind. Die Energiezustände eines Energiebandes können als Molekülorbitale aufgefaßt werden und man kann das Zustandekommen des Energiebandes mit der MO-Methode beschreiben. Durch Linearkombination der Valenzorbitale (nur diese nehmen an der Bindung teil) entstehen eine dichte Folge von bindenden und antibindender Molekülorbitale, die so dicht zusammenliegen, das sie als Energieband verstanden werden können. Die Energiebänder können soweit aufgespalten sein, daß sie sich überlappen. Der Energiebereich, in dem keine Energieniveaus liegen, wird als verbotene Zone bezeichnet, da für die Metallelektronen Energien in diesem Bereich verboten sind. Die Besetzung der Energieniveaus von Energiebändern mit Elektronen erfolgt wie die Besetzung der Orbitale einzelner Atome.

Aufspaltung beim Lithium:



Im Falle Lithium (siehe Abbildung) ist dieses durch Kombination von 2s-Atomzuständen entstandene Energieband halb mit Elektronen besetzt. Das 2s-Band (Halb besetzt) und das 2p-Band (leer) sind durch starke Aufspaltung überlappt. Das 1s-Band und das 2s-Band sind durch eine Verbotene Zone getrennt. Im Grundzustand (0°K) sind die Elektronen in der unteren Hälfte des Bandes zu finden. Bei hö-

heren Temperaturen gehen die Elektronen teilweise in die obere Hälfte des Bandes über, doch bleibt die untere Hälfte stärker besetzt, wodurch der Energiegewinn gegenüber Atomen im Gaszustand und der Zusammenhalt der Atome im Gitter gewährleistet ist.

Die Breite der verbotenen Zone hängt von der Energiedifferenz der Atomorbitale und der Stärke der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter ab. Je mehr sich die Atome im Kristallgitter einander nähern, um so stärker wird die Wechselwirkung der Elektronen, die Breite der Energiebänder wächst und die Breite der verbotenen Zone nimmt ab, bis sich schließlich die Energiebänder überlappen.

Die inneren Elektronen bleiben lokalisiert und sind an bestimmte Atomrümpfe gebunden. Die Energieniveaus der äußeren Elektronen (Valenzelektronen) spalten stark auf. Wenn den Elektronen unbesetzte Energiezustände zur Verfügung stehen, also ein Energieband nur teilweise mit Elektronen besetzt ist oder mit dem nächsthöheren freien Band überlappt (Metalle), dann können diese sich quasifrei durch den Kristall bewegen und Leitung kann stattfinden. Ist das Valenzband voll besetzt und überlappt nicht mit einem leeren Band, ist keine Leitung möglich.

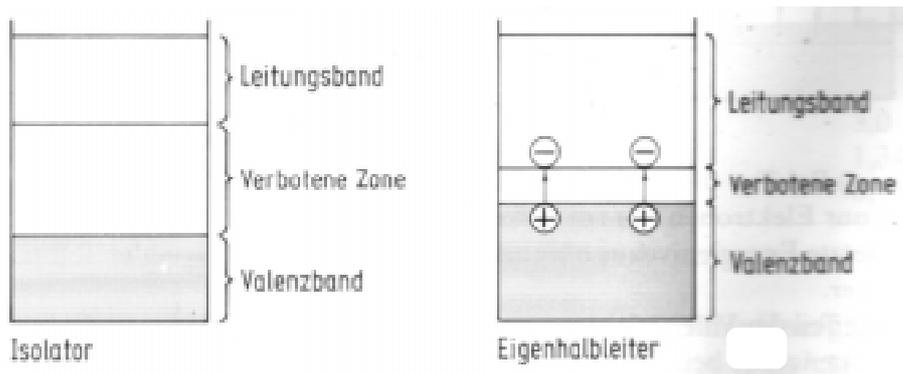
Mit steigender Temperatur sinkt bei Metallen die Leitfähigkeit, da durch die mit wachsender Temperatur zunehmenden Schwingungen der positiven Atomrümpfe eine wachsende Störung der freien Beweglichkeit der Elektronen erfolgt.

Versuch 7: Leitfähigkeit am Kupferdraht

An einen Kupferdraht wird eine Spannung angelegt und der Stromfluß bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die Leitfähigkeit nimmt bei erhöhter Temperatur leicht ab.

c) Elektronenleitung bei Halbleitern:



Isolator:

Bei einem Isolator ist das Leitungsband leer, und das Valenzband vollbesetzt, wobei beide getrennt sind durch eine breite verbotene Zone.

Eigenhalbleiter:

Ein Eigenhalbleiter besitzt eine schmale verbotene Zone zwischen dem leerem Leitungsband und dem vollbesetzten Valenzband.

Durch geringe Energiezufuhr (thermisch, optisch) können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gelangen, sodaß im Leitungsband Elektronenleitung stattfinden kann (Eigenhalbleitung). Im Valenzband entstehen durch das Fehlen von Elektronen eine Löcherleitung, d.h. eine Wanderung der positiven Löcher in entgegengesetzter Richtung (Defektelektronen).

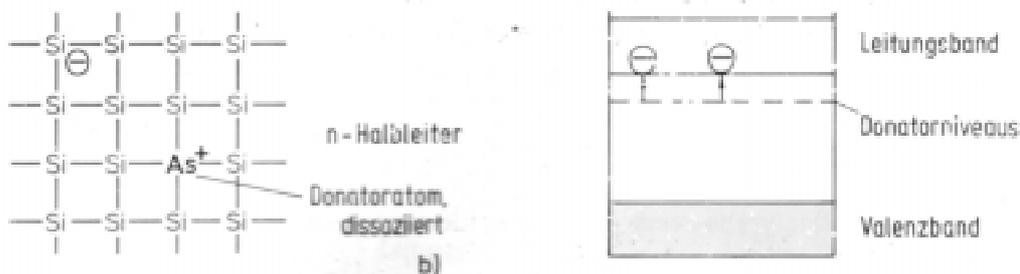
Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit stark zu. Und zwar stärker, als sie durch die mit steigender Temperatur wachsenden Gitterschwingungen vermindert wird.

Dotierungen mit Fremdatomen:

Die Halbleitereigenschaft kann man durch Dotierung mit Fremdatomen erheblich verstärken. Dies kann in zweierlei Weise geschehen:

- durch n - Halbleiter (Elektronenüberschußleitung)

Hierbei werden z.B. in ein Siliciumgitter Atome der 5. Hauptgruppe (As) eingebaut, die ein Valenzelektron mehr enthalten, als das Silicium. Dieses überschüssige Elektron ist nur schwach am Asen gebunden und kann viel leichter in das Leitungsband gelangen als die festgebundenen Valenzelektronen der Silicium-Atome und dient somit als Donatormolekül. Im Energiebändermodell liegen daher die Energieniveaus der Donatoratome dicht unterhalb des Leitungsbandes. Schon durch Zufuhr kleiner Energiemengen werden Elektronen in das Leitungsband überführt und es tritt Elektronenleitung auf.



- durch p - Halbleiter (Elektronendefektleitung)

Im Silicium eingebaute Fremdatome der 3. Hauptgruppe haben ein Valenzelektron weniger als das Silicium (z.B. Ind). Zur Bildung der 4. Atombindung kann Indium ein Elektron von einem benachbarten Silicium-Atom aufnehmen. Dadurch entsteht am Silicium eine Elektronenleerstelle (Defektelektron), sodaß eine Defektelektronenleitung resultiert. Im Energiebändermodell liegen die Energieniveaus der Akzeptoratomme dicht oberhalb des Valenzbandes. Elektronen des Valenzbandes können so durch geringe Energiezufuhr Akzeptorniveaus besetzen.

Versuch 8: Leitfähigkeit bei einem n-Halbleiter

An einen niedrigohmschen n-dotierten Halbleiter wird eine Spannung (1V) angelegt. Eine Erwärmung mit den Fingerkuppen führt zu einem verstärkten Stromfluß am Halbleiter, der sich selbst schon durch den Eigenstromfluß aufheizt.

4. Farbigkeit und Lumineszenz von Kristallen

a) Farbigkeit

Die Farbe der Mineralien resultiert aus der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen in der Hülle der Atome. Die Ursachen der Farbigkeit kann man in folgende Fälle unterscheiden:

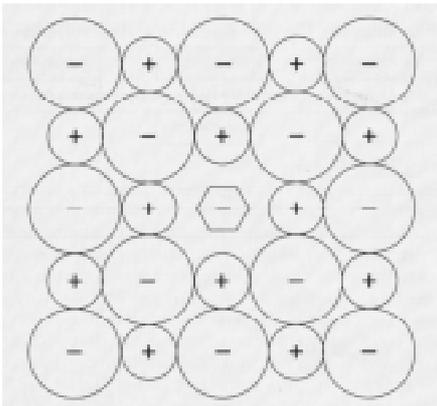
- Verunreinigungen durch farbgebende Ionen
- Besonderheiten des metallischen Zustandes
- Farberscheinungen aus dem Gebiet der Wellenoptik
- Gitterdefekte (Farbzentren)

Ich werde im folgenden nur auf die durch Farbzentren verursachten Farben eingehen, wie es bei den meisten Mineralien, die Isolatoren und im Idealfall farblos und transparent sind, der Fall ist. Für die Farbigkeit bei solchen Kristallen sind die Bildung von Farbzentren verantwortlich. Als Farbzentren werden Gitterbaufehler bezeichnet, die sichtbares Licht absorbieren.

Bei natürlichen Mineralien werden diese meist durch die Einwirkung benachbarter radioaktiver Elemente gebildet.

Künstlich können Farbzentren durch energiereiche Strahlung (UV-, Röntgen-, γ -Strahlen), Elektronen- oder Ionenbeschuss (Protonen, Deuteronen, α -Teilchen), elektrolytische und additive Verfärbung hervorgerufen werden.

Bei den Alkalihalogeniden handelt es sich um F-Zentren (Elektronenfarbzentren). Das F-Zentrum ist eine unbesetzte Anionenposition im Gitter, die von einem Elektron eingenommen wird.



Im elektostatischen Feld kann das Elektron ähnlich wie im Atom einen Grundzustand besetzen. Durch Absorption von Photonen passender Energie erreicht es höhere Energieniveaus, die es strahlungslos oder unter emittieren von Photonen wieder verlassen kann. So verursacht eine Anregung des Elektrons eine F-Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums.

Versuch 9: Vernichtung der F- Farbzentren beim NaCl-Kristall

Eine Zerstörung der Farbzentren kann durch Bestrahlung mit Licht oder Röntgenstrahlen oder Thermisches Bleichen (Erwärmen) geschehen. Das geschieht entweder, indem ein Halogenatom von einem Zwischengitterplatz auf einen Gitterplatz zurückkehrt, oder durch eine Wechselwirkung mit einem Exciton zur Beseitigung des F-Zentrums oder aber dadurch, dass ein F-Elektron infolge Wechselwirkung mit einem beweglichen Defektelektron verschwindet.

Zur thermischen Zerstörung genügt eine Erwärmung auf 60-100°C, wobei der Abbau der Zentren sich bei Erhöhung der Temperatur verstärkt.

Eine Erwärmung in einem Reagenzglas über einer Bunsenbrennerflamme über einige Minuten ist zur Entfernung der Farbe ausreichend.

b) Kristalllumineszenz

Unter Lumineszenz (lat. lumen = kaltes Licht) versteht man eine Leuchterscheinung, die nach Anregungen auftreten. Elektronen werden durch Aufnahme von Energie in höhere Niveaus angeregt, die sie unter Ausstrahlung sichtbaren Lichtes wieder verlassen. Man unterscheidet:

→ Fluoreszenz (von Fluorit)

Fluoreszenz ist charakterisiert durch einen sofortigen Beginn einer Leuchterscheinung nach Anregung, die sofort mit deren Ende endet (Nachleuchtdauer 10^{-5} - 10^{-6} s). Außerdem besitzt das ausgestrahlte Fluoreszenzlicht eine größere Wellenlänge als eingestrahlt ultraviolettes Licht, da ein Teil der Anregungsenergie auf das Gitter übertragen wird und in Wärme umgewandelt wird (Regel von Stokes).

→ Phosphoreszenz (von Phosphorus = Lichtträger (weißer Phosphor)

Phosphoreszenz ist ein stark temperaturabhängiger Vorgang, bei der Energie nach der Anregung in Zwischenniveaus (traps) gespeichert wird und die Lichtaussendung (Emission) erst durch Temperaturerhöhung ausgelöst wird. Die Verweilzeit der angeregten Elektronen auf höherem Niveau ist länger, sodaß sich das Leuchten einige Zeit nach Abschalten der Anregerstrahlung fortsetzt und dann langsam ausklingt (Nachleuchtdauer: 10^{-3} s - h).

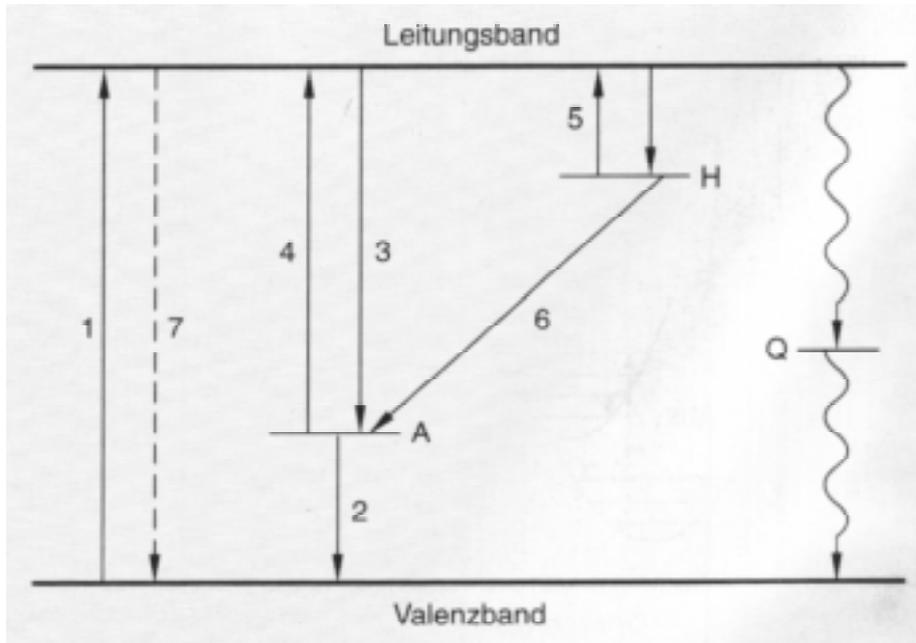
Lumineszenz:

Ursachen der Lumineszenz können intrinsisch (verursacht durch Baugruppen der Minerale) oder extrinsisch (durch eingebaute Fremdionen oder durch Fehler im Kristallaufbau) sein. Extrinsisch sind allochromatisch gefärbte Kristalle in Gegenwart von Aktivatoren. Das sind Verbindungen der Hauptgruppen des Periodensystems, die zwar im reinsten Zustand nicht lumineszieren, aber durch Aktivatoren (Spuren von Schwermetallen z.B. Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Cu^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Seltenerdmetallionen) lumineszierend werden. Im verbotenen Energiebereich zwischen Valenz und Leitungsband befinden sich die Energieniveaus von Fremdionen und Störstellen, wo sie als Aktivatoren wirken. Bei der Anregung eines Elektron aus dem Valenz ins Leitungsband füllt ein Elektron des Aktivators das entstandene Loch im Valenzband. Wenn das Elektron aus dem Leitungsband zurückkehrt und ins entstandene Loch des Aktivators fällt, strahlt es die Differenz zwischen den beiden Energiezuständen als Licht ab. Die Recombinationsprozesse können verzögert werden, wenn das angeregte Elektron von einer Haftstelle (trap) eingefangen wird, die sich unterhalb des Leitungsband befindet. Die Lumineszenz wird dann als verzögertes Nachleuchten (Phosphoreszenz) beobachtet. Die Zeitdauer des Nachleuchtens ist von der Energie der Haftstelle abhängig. Je nach Tiefe ist eine unterschiedliche Energie (thermische Energie) zur Befreiung des Elektrons notwendig.

Äußere Übergangsmetallionen wie Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} können als Quencher (Tilger) der Lumineszenz wirken. Da sie in natürlichen Mineralien weitverbreitet sind, lumineszieren die meisten Mineralien nicht.

Ob ein Ion als Aktivator, Sensibilisator oder Quencher agiert, hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab und ist ein kompliziertes Wechselspiel, was schwierig vorherzusagen ist.

Bändermodell:



Folgende an obiger Abbildung dargestellte Prozesse finden nach dem Bändermodell statt:

1. Anregung eines Elektrons vom Valenz ins Leitungsband
2. Elektron des Aktivators besetzt die Lücke im Valenzband
3. Ein angeregtes Elektron füllt die Lücke beim Aktivator, wodurch Lumineszenz ausgesendet wird
4. Auch das Aktivatorelektron kann in das Leitungsband angeregt werden
5. Ein angeregtes Elektron wird von einem trap-Niveau eingefangen, das sich durch Energieaufnahme (thermisch) befreien kann
6. Oder durch Durchtunneln Phosphoreszenzvorgänge auftreten lassen kann
7. Die Band-Band-Rekombination stellt ein Spezialfall dar, bei dem keine Lumineszenz auftritt
- Q. Quencher verursachen einen strahlungslosen Übergang

Demonstration 3: Lumineszierende Mineralien

Mit Hilfe einer UV-Lampe, die zwei unterschiedliche Wellenlängen besitzt, kann man gut die unterschiedlichen Lumineszenzvorgänge (Phosphoreszenz, Fluoreszenz) an den in der Tabelle aufgeführten Mineralien verdeutlichen.

Mineral	254 nm	366 nm
Fluorit (CaF_2)	blau	violett
Calcit (CaCO_3)	rot	gelb
Aragonit (CaCO_3)	blau	rosa
Willemit ($\text{Zn}_2[\text{SiO}_2]$)	grün	-
Bentionit ($\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$)	-	blau

Magnetische Eigenschaften

Nach dem Verhalten im Magnetfeld werden Substanzen in diamagnetisch, paramagnetisch oder ferromagnetisch unterschieden. Maß für ihr Verhalten des Stoffes ist seine magnetische Suszeptibilität (Empfänglichkeit, Aufnahmefähigkeit).

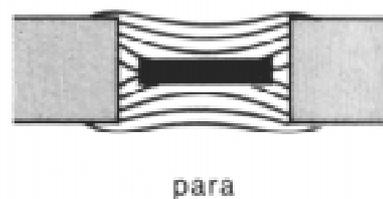
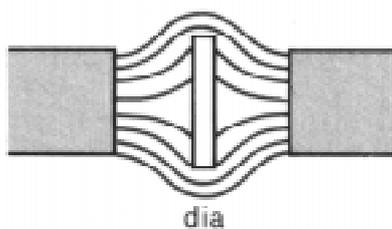
<i>Verhalten im Magnetfeld</i>	<i>Suszeptibilität</i>
diamagnetisch	< 0
paramagnetisch	> 0
ferromagnetisch	$\gg 0$

Diamagnetismus:

Diamagnetisch sind alle Substanzen, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossenen Unterschalen haben. Sie besitzen kein resultierendes magnetisches Moment, da sich die Spinmomente und die Bahnmomente der Elektronen kompensieren. Die meisten Substanzen sind diamagnetisch, weil die ungepaarten Elektronen der Atome bei der Bildung von Verbindungen abgesättigt werden. Diamagnetismus ist um mehrere Größenordnungen schwächer als Ferromagnetismus und Paramagnetismus und ist negativ, d.h. der Kristall wird aus dem Magnetfeld gedrängt. Diamagnetisches Verhalten ist temperaturunabhängig.

Paramagnetismus:

Substanzen mit ungepaarten Elektronen besitzen ein permanentes magnetisches Moment und sind paramagnetisch. Ohne äußeres Feld sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und heben sich daher gegenseitig auf. Legt man ein äußeres Feld an, so richten sich die magnetischen Momente in Feldrichtung aus und es entsteht ein Magnetfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist. Die Suszeptibilität ist positiv und der Kristall wird in das Magnetfeld hineingezogen. Der Betrag der Suszeptibilität ist temperaturabhängig, da eine Temperaturzunahme der Ausrichtung der permanenten Magnete im äußeren Feld entgegenwirkt.



Ferromagnetismus:

Ferromagnetismus ist wie Paramagnetismus, nur sehr viel stärker ausgeprägt. Es liegen bereits Bereiche mit parallelen magnetischen Momenten (Weissche Bezirke) vor, sie sich aber meist wegen ihrer unterschiedlichen Orientierung gegenseitig aufheben. Schon bei einem geringen äußeren magnetischen Feld tritt eine spontane Spinordnung und Magnetisierung auf, d.h. die Momente orientieren sich gleichsinnig und selbst bei Entfernen des äußeren Feldes ist ein Restmagnetismus vorhanden. Ferromagnetismus ist temperaturabhängig und oberhalb der Curie-Temperatur bricht Spinkopplung zusammen. Die Suszeptibilität ist 10^7 bis 10^{10} mal größer als die der Paramagnetika und hat ihren Maximalwert bei 0°K .

Beispiele:

Magnetischer Charakter	Stärke der Suszeptibilität $\chi_m \times 10^{-6}$	Mineral
ferromagnetisch	80000...20000 6100 ... 1500	Magnetit Pyrrhotin
paramagnetisch	271 ... 113 124 ... 50 2	Ilmenit Almandin Granat Rutil
diamagnetisch	-0,08 -0,30 ... -0,28 -0,37 ... -0,36	Kassiterit Fluorit, Baryt Quarz, Calcit

D4: Demonstration von diamagnetischen, paramagnetischen und ferromagnetischen Mineralien im Magnetfeld

An einen Elektromagneten wird eine Spannung von ca. 15 V angelegt und Substanzen mit den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften im Magnetfeld getestet. Empfehlenswert ist, Substanzen zu benutzen, die eine möglichst hohe positive oder negative Suszeptibilität besitzen, wie z.B. Eisen, Ilmenit und Calcit. Während sich paramagnetisches und ferromagnetisches Verhalten gut demonstrieren lässt, ist es beim Diamagnetismus auf Grund der kleinen negativen Suszeptibilität nötig, durch wiederholtes an und ausschalten der Spannung am Magneten ein Herausdrängen des völlig ruhig hängenden Calcitkristalls zu beobachten.

Literaturverzeichnis:

Bücher:

- (1) Lehrbuch der Mineralogie, H. Rösler, 3. Auflage, VEB-Verlag, Leipzig 1984
- (2) Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen, Norman Neill Greenwood, Verlag Chemie, 1973
- (3) Kristallstruktur und chemische Bindung, Weiss, Witte, Verlag Chemie, 1983
- (4) Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, G. Jander, E. Blasius, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1988
- (5) Anorganische Chemie, E. Riedel, 2. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1990
- (6) Gmelin Handbuch, 8. Auflage, Natriumchlorid
- (7) Kristallographie, Borchardt, Ott, 3. Auflage, Springer Lehrbuch, 1990
- (8) Mineralogie in Stichworten, W. Lieber, Hirts Stichwörterbuch, 2. Auflage, Verlag Ferdinand Hirt, 1979
- (9) Roempp Chemie Lexikon

Zeitschriften:

- (1) Praxis der Naturwissenschaften-Chemie, Themenheft Kristalle und Mineralien, Heft 1/48, 15. Januar 1999, 48. Jahrgang
- (2) Naturwissenschaft im Unterricht-Chemie 7 (1996) Nr. 32, Calciumchlorid- ein Chamäleon beim lösen, Dagmar Steiner, Angelika Rau
- (3) Praxis der Naturwissenschaften-Chemie 6 / 35. Jahrgang 1986, Themenheft Kristalle
- (4) Praxis der Naturwissenschaften-Chemie 8/ 44. Jahrgang 1995, α - γ -Eisen: bei 906°C klappen die Eisenatome um, H.-D. Barke
- (5) Praxis der Naturwissenschaften-Chemie 8 / 44. Jahrgang 1995, Festkörperchemie, H. Bauer