

Springer-Lehrbuch

Kristallographie

Eine Einführung für Naturwissenschaftler

von
Walter Borchardt-Ott

erweitert, überarbeitet

Kristallographie – Borchardt-Ott

schnell und portofrei erhältlich bei beck-shop.de DIE FACHBUCHHANDLUNG

Thematische Gliederung:

Petrologie, Mineralogie

Springer 2008

Verlag C.H. Beck im Internet:
www.beck.de

ISBN 978 3 540 78270 4

2 Der Kristallzustand

Das Erscheinungsbild der Kristalle ist außerordentlich vielfältig, aber alle Erscheinungsformen sollten sich auf ein Grundprinzip zurückführen lassen. Es ist daher notwendig, sich mit dem Kristallzustand an sich auseinanderzusetzen. Dazu sollen zunächst einige typische Kristalleigenschaften diskutiert werden:

- Viele Kristalle besitzen nicht nur ebene Begrenzungsflächen, sondern bilden im Idealfall auch regelmäßige geometrische Formen aus. Einen Granatkristall als Rhombendodekaeder zeigt Abb. 2.1. Ein Rhombendodekaeder besteht aus 12 rhombenförmigen Flächen. In Abb. 15.3 ist ein Kristallmodellnetz abgebildet, mit dem ein Rhombendodekaeder gebaut werden kann und sollte!
- Zerschlägt man bestimmte Kristalle (z. B. NaCl), so zerfallen sie in geometrisch gleichartige Körper mit ebenen Begrenzungsflächen, beim NaCl in kleine Würfel. Diese Eigenschaft nennt man *Spaltbarkeit*, und sie ist nur für Kristalle typisch.
- Abbildung 2.2 zeigt einen Cordieritkristall und die Farben, die ein Beobachter sieht, wenn er in den angegebenen Richtungen durch den Kristall blickt. Welche

Abb. 2.1
Granatkristall als Rhombendodekaeder

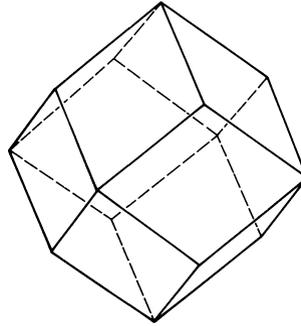
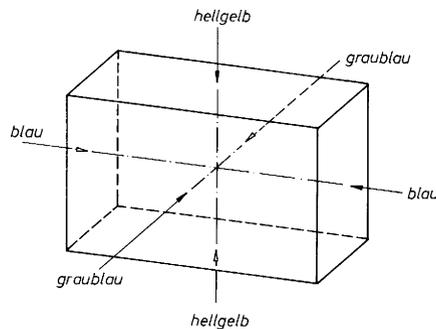


Abb. 2.2
Pleochroismus bei einem Cordieritkristall



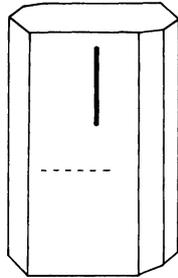


Abb. 2.3

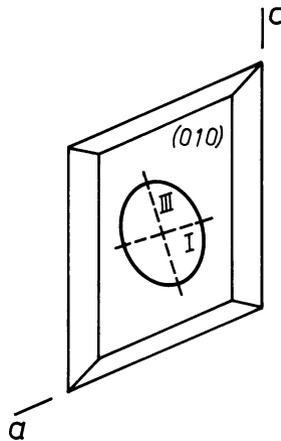


Abb. 2.4

Abb. 2.3 Disthenkristall mit Ritzspur (—) zur Veranschaulichung der Härteanisotropie

Abb. 2.4 Gipskristall mit Wachsschmelzwulst. Die Ellipse stellt eine Isotherme dar und charakterisiert die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit

Farbe vorliegt, hängt von dem Absorptionsverhalten des Kristalls in dieser Richtung ab. Werden z. B. von den Spektralfarben des weißen Lichts alle Farben bis auf das Blau absorbiert, so erscheint uns der Kristall blau. Die Absorption ist also in den angegebenen Richtungen unterschiedlich. Diese Erscheinung wird als *Pleochroismus* bezeichnet.

- Ritzt man unter sonst gleichen Bedingungen einen Disthenkristall mit einem Stahlnagel, so entsteht parallel zur Längsrichtung des Kristalls eine tiefe, senkrecht dazu aber keine Ritzspur (Abb. 2.3). Dieser Kristall ist in den genannten Richtungen unterschiedlich hart.
- Überzieht man eine Gipskristallfläche mit einer dünnen Wachsschicht und setzt man eine glühende Metallspitze auf die Kristallfläche, so breitet sich der Aufschmelzwulst nicht kreis-, sondern ellipsenförmig aus (Abb. 2.4), d. h. die Wärmeleitfähigkeit ist in Richtung III größer als in Richtung I. Ein solches Verhalten – *verschiedene Beträge einer physikalischen Eigenschaft in verschiedenen Richtungen* – nennt man *anisotrop* (vgl. auch Abb. 2.5c). Auf einer Glasplatte würde sich bei gleicher Versuchsanordnung ein Kreiswulst ausbilden und zeigen, dass die Wärmeleitung in allen Richtungen gleich groß ist. Dieses Verhalten – *gleiche Beträge einer physikalischen Eigenschaft in allen Richtungen* – nennt man *isotrop* (Abb. 2.5a,b).

Für den Kristallzustand ist anisotropes physikalisches Verhalten typisch! Dies gilt aber nicht allgemein, denn es gibt auch Kristalleigenschaften, die sich bei bestimmten Kristallen isotrop verhalten. So würde z. B. unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen auf der Würfel­fläche eines Galenit-Kristalls ein kreisförmiger Schmelzwulst entstehen. Fertigt man von einem Kupferkristall eine Kugel und erwärmt sie, so bleibt die Kugelgestalt erhalten, nur der Kugelradius vergrößert sich. Die thermi-

sche Ausdehnung ist in diesem Fall in allen Richtungen gleich groß, verhält sich also isotrop.

Die Ursache aller oben genannten Phänomene liegt im *inneren* Aufbau der Kristalle begründet. Um ihn besser zu verstehen, soll er im Rahmen der Aggregatzustände betrachtet werden.

Die *Materie* (*Gase, Flüssigkeiten, Kristalle*) ist aus *Bausteinen* (*Atomen, Ionen und Molekülen*) zusammengesetzt und stellt deshalb ein *Diskontinuum* dar. Die Größe der Bausteine liegt aber im Å-Bereich ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), vgl. Fußnote S. 25), und darum erscheint uns die Materie nur als *Kontinuum*. Die Physik definiert die Aggregatzustände durch die Begriffe *form-* und *volumenbeständig*. Das Gas ist weder form- noch volumenbeständig, die Flüssigkeit ist zwar volumen-, aber nicht formbeständig, und der Kristall ist form- und volumenbeständig (Abb. 2.5).

Gas

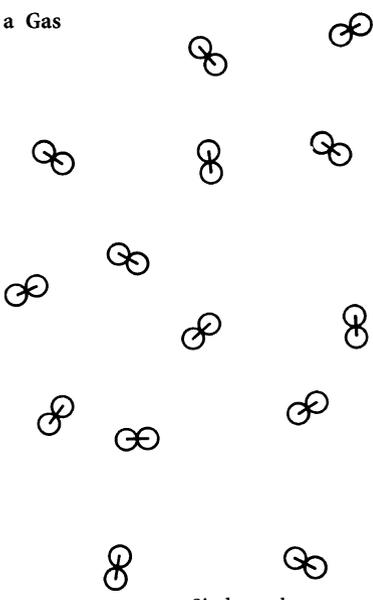
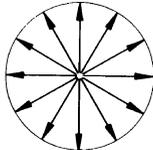
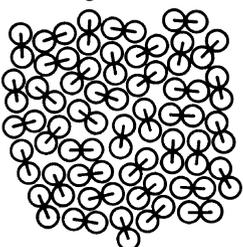
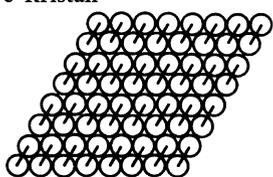
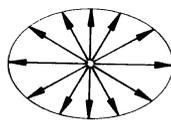
Abbildung 2.5a zeigt eine Momentaufnahme der Anordnung der Moleküle in einem Gas. Die Moleküle fliegen mit großer Geschwindigkeit durch den Raum, besitzen also eine hohe Bewegungsenergie (kinetische Energie). Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen sind denkbar schwach, die entsprechende Energie ist im Verhältnis zur kinetischen Energie zu vernachlässigen.

Wie ist nun die Verteilung der Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt (Momentaufnahme)? Es gibt sicherlich keine Häufung von Bausteinen an speziellen Orten, da ein „Streben nach Ausgleich“ besteht. Johnsen hat die Verteilung an einem Gedankenexperiment erläutert (Abb. 2.6a): Wir schütten 128 Linsen auf die 64 Felder eines Schachbretts. Dann entfallen auf die einzelnen Felder 0, 1, 2, 3, ... Linsen, im Durchschnitt 2. Wählt man Vierereinheiten, so schwankt die Zahl der Linsen zwischen 7 und 9, um bei Sechzehnereinheiten mit 32 gleich groß zu werden. Gleich große Teilbereiche auf dem Schachbrett werden also einander umso ähnlicher, je größer sie sind. Diese Art der Verteilung wird als *statistisch homogen* bezeichnet¹. Bei statistisch homogener Verteilung der Bausteine ist das physikalische Verhalten – wie leicht einzusehen ist – isotrop, es ist in allen Richtungen gleich.

Flüssigkeit

Sinkt die Temperatur eines Gases, so nimmt die kinetische Energie der Moleküle ab. Beim Erreichen des Siedepunkts wird die kinetische Energie gleich der Bindungsenergie zwischen den Molekülen. Das Gas kondensiert bei weiterem Abkühlen zur Flüssigkeit. Die Wechselwirkungskräfte ziehen die Bausteine bis zur „Berührung“ aneinander. Die Bausteine sind aber nicht dauernd, sondern nur im zeitlichen Mittel aneinander gebunden (Abb. 2.5b). Die Moleküle wechseln häufig ihre Plätze. Es kann zwar in kleinen Bereichen bereits eine Ordnung der Bausteine vorliegen (Nahordnung); wenn jedoch die Einheit groß genug gewählt wird, so kann auch hier angenähert von einer statistisch homogenen Verteilung der Bausteine gesprochen werden. Daraus folgt isotropes physikalisches Verhalten.

¹ Ein Stoff ist homogen, wenn er in parallelen Richtungen gleiches Verhalten zeigt.

Modellvorstellung der Aggregatzustände	form- beständig	volumen- beständig	Verteilung der Bausteine	Physikalisches Verhalten
<p>a Gas</p>  <p>Siedepunkt</p>	⊖	⊖	statistisch homogen ¹	 isotrop ²
<p>b Flüssigkeit</p>  <p>Schmelzpunkt</p>	⊖	⊕		
<p>c Kristall</p> 	⊕	⊕	periodisch homogen ¹	 anisotrop ³

¹ Ein Stoff ist homogen, wenn er in parallelen Richtungen gleiches Verhalten zeigt \longrightarrow

² Gleiche physikalische Eigenschaften in allen Richtungen

³ Verschiedene physikalische Eigenschaften in verschiedenen Richtungen

Abb. 2.5a–c Schematische Darstellung der Aggregatzustände: **a** Gas, **b** Flüssigkeit, **c** Kristall

Kristall

Sinkt die Temperatur unter den Schmelzpunkt, so wird die kinetische Energie so klein, dass die Bausteine feste Bindungen eingehen können. Es entsteht ein dreidimensionales Gerüst aus Bindungsbrücken zwischen den Molekülen, und der Körper wird fest, er kristallisiert. In Abb. 2.5c ist nur eine Ebene des entstandenen Kristalls dargestellt. Die Bausteine des Kristalls führen nur noch Schwingungen um eine Ruhelage aus. Durch das Eingehen einer festen Bindung haben sich die Bausteine regelmäßig angeordnet. Ihre Verteilung ist nicht mehr statistisch, sondern *periodisch homogen*. Es liegt eine *Periodizität in 3 Dimensionen* vor (vgl. auch Abb. 3.1a).

Wie würden sich nun diese Verhältnisse am Schachbrettmodell äußern (Abb. 2.6b)? Auf jedes Feld kämen 2 Linsen, die periodisch zueinander angeordnet sind. Die Anordnung der Linsen parallel zu den Kanten und zur Diagonalen ist stark unterschiedlich, und daraus kann kein gleichartiges, sondern nur unterschiedliches physikalisches Verhalten in diesen Richtungen resultieren, d. h. ein Kristall verhält sich anisotrop. Diese Anisotropie ist das typische Kennzeichen für den Kristallzustand.

D Ein **Kristall** ist ein anisotroper homogener Körper, der eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) besitzt.

Die Materie strebt bei entsprechender Temperatur unbedingt zum Kristallzustand hin, da er der feste Aggregatzustand kleinster Energie ist. Es gibt aber Stoffe (z. B. Glas), die dieses Ziel nicht erreichen. Eine Glasschmelze ist sehr viskos, und die Bausteine können sich bei der Abkühlung aus Zeitgründen nicht ordnen. Die Gläser besitzen einen höheren Energieinhalt und können als eingefrorene zähe Flüssigkeiten angesehen werden. Man nennt sie *amorphe Körper*.

Amorph bedeutet „ohne Gestalt“. Diese Körper können keine ebenen Begrenzungsflächen oder Polyeder ausbilden, weil ihnen der innere geordnete Aufbau fehlt (vgl. Kap. 5 „Die Morphologie“).

Es stellt sich nun die Frage, in welcher Beziehung Kristall, Glas und Schmelze zueinander stehen. Dies soll an den spezifischen Volumina der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt werden (Abb. 2.7). Wird eine Schmelze abgekühlt, so nimmt das Volumen ab. Beim Erreichen des Schmelzpunkts T_S kristallisiert die

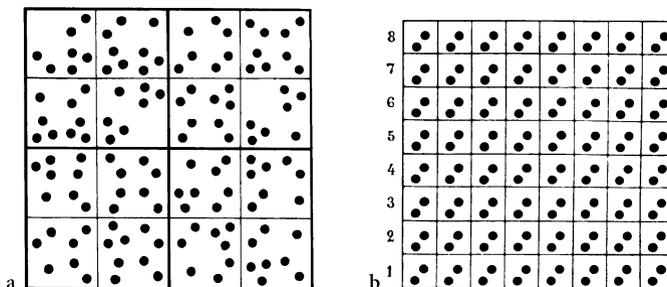
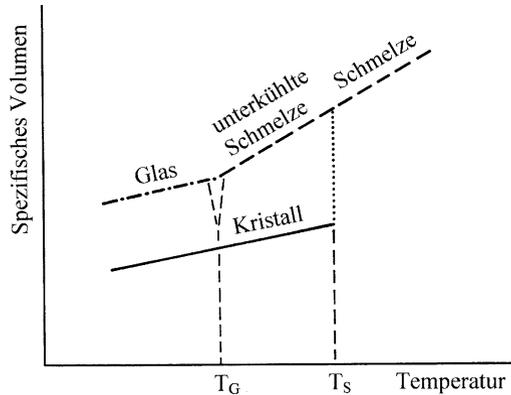


Abb. 2.6 Statistische (a) und periodische (b) Homogenität, nach Johnsen

Abb. 2.7

Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Temperatur bei einer Schmelze und der sich daraus bildenden Kristall- bzw. Glasphase



Schmelze, was zu einer Volumenabnahme bei dieser Temperatur führt. Bei weiterer Abkühlung verkleinert sich das Volumen der kristallisierten Phase.

Kommt es bei der Abkühlung der Schmelze nicht zur Kristallisation, so nimmt das Volumen ab, wie die gestrichelte Linie in Abb. 2.7 veranschaulicht. Es liegt nun eine unterkühlte Schmelze vor. Beim Erreichen der Transformationstemperatur T_G (besser Transformationsbereich) biegt die Kurve ab und verläuft nun etwa parallel zur Kristallkurve. Dies Abbiegen ist auf ein starkes Anwachsen der Viskosität zurückzuführen. Die Schmelze friert ein, ein Glas als unterkühlte Schmelze entsteht.

Kristalle und amorphe Körper lassen sich auf verschiedene Art und Weise voneinander unterscheiden. Eine Möglichkeit stellt das Schmelzverhalten dar. Ein Kristall besitzt einen Schmelzpunkt, ein amorpher Körper einen Erweichungsbereich. Eine andere Möglichkeit bietet das Verhalten gegenüber Röntgenstrahlen. Die dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine in den Kristallen bewirkt Interferenzen der Röntgenstrahlung (vgl. Kap. 13 „Röntgenographische Untersuchungen an Kristallen“). Amorphe Körper sind dazu aufgrund der fehlenden dreidimensionalen periodischen Anordnung der Bausteine nicht in der Lage.

2.1

Übungsaufgaben

Aufgabe 2.1. Bestimmen Sie das Volumen des Raums, das einem Gasatom oder Gasmolekül bei Normalbedingungen (0°C , $1\,013\text{ hPa}$) im Durchschnitt zur Verfügung steht.

Aufgabe 2.2. Berechnen Sie die Raumerfüllung von Neongas ($r_{\text{Ne}} = 1,60\text{ \AA}$) bei Normalbedingungen. Die Raumerfüllung ist das Verhältnis des Volumens des Neonatoms zum Volumen des Gasraums eines Atoms (vgl. Aufgabe 2.1). Zum Vergleich: Ein Kupferkristall hat eine Raumerfüllung von 74%.

Aufgabe 2.3. Diskutieren Sie den Begriff „Kristallglas“.