

## **Kristallgestalt und chemische Konstitution**

Von Univ.-Prof. Dr. Kurt R o s s m a n i t h, Wien

Vortrag, gehalten am 8. März 1978

Die in der Natur vorkommenden Kristalle (bekanntes Beispiel: der Bergkristall), die manchmal sehr groß und auffällig und von regelmäßig angeordneten, ebenen Flächen begrenzt sind, haben vor allem durch ihre Gestalt immer wieder das wissenschaftliche Interesse erregt. Im folgenden wollen wir uns etwas mit der Frage befassen, in welcher Beziehung diese Kristallgestalt zur chemischen Konstitution steht.

Unter chemischer Konstitution eines Stoffes soll hier verstanden werden: seine Zusammensetzung und die Bindungsanordnung, wobei letzterer Begriff allerdings nicht ganz scharf ist. Zunächst soll die scheinbar einfache Frage untersucht werden, ob jedem Stoff bestimmter chemischer Konstitution eine bestimmte Kristallgestalt zukommt oder ob diese wechseln kann, insbesondere, welche Stoffe eine nur ihnen eigene, individuelle Kristall-

gestalt besitzen. Sodann soll kurz der Einfluß der chemischen Konstitution auf die Art der Kristallgestalt besprochen werden. An eine frühe Aussage zu unserem Thema erinnert übrigens das Wort Kristall selbst: *krystallos* heißt griechisch Eis, da die Griechen den Bergkristall für eine besondere Art Eis hielten.

Eine nähere Bestimmung des Begriffes Kristallgestalt soll an Hand einer zusammenfassenden Wiederholung der historischen Entwicklung der Kristallographie gegeben werden.

1669 entdeckte Nils Stensen (Nikolaus Steno), daß nicht der äußere Umriß der oft verzerrten Kristalle für eine Beschreibung der Kristallgestalt maßgeblich ist, sondern die stets gleichbleibende Lage der Flächen zueinander: Gesetz der Konstanz der Flächenwinkel. Die Flächen eines Kristalls kann man sich parallel zu sich selbst verschoben denken und daher ihre Lage auf ein entsprechendes Achsenkreuz beziehen. Für alle Arten von Kristallen erwiesen sich hierbei sechs Achsenkreuze als hinreichend: das kubische, tetragonale und das rhombische Achsenkreuz mit aufeinander senkrecht stehenden Achsen, das hexagonale (trigonale), bei dem die Nebenachsen einen Winkel von  $120^\circ$  bilden, sowie die schiefwinkeligen Achsenkreuze des monoklinen und des triklinen Systems. 1804 fand Chr. S. Weiß, daß die Verhältnisse der Achsenabschnitte einer jeden Fläche an einem Kristall einfache rationale Vielfache des

Verhältnisses der Achsenabschnitte einer passend gewählten Einheitsfläche sind. Bei allen kubischen Kristallen sind letztere zwar gleich groß, das heißt das Verhältnis der Achsenabschnitte der Einheitsfläche ist stets gleich 1; bei nicht kubischen Kristallen aber ist die Kristallgestalt wesentlich bestimmt durch das Verhältnis der Achsenabschnitte der Einheitsfläche (das nicht einfach rational zu sein braucht), sowie bei den schiefwinkligen Systemen durch die Achsenwinkel. Außer durch diese Werte bei nichtkubischen Kristallen ist die Kristallgestalt bei allen Kristallen bedingt durch ihre Symmetrie.

Als Symmetrieelemente treten zunächst Drehachsen auf. Die Erfahrung lehrt nun, daß ausschließlich solche der Zähligkeit 2, 3, 4 oder 6 vorkommen, niemals aber solche der Zähligkeit 5, 7 oder höher. Dazu kommen Symmetrieebenen, die Inversion, sowie höhere Drehspiegelachsen (bzw. Inversionsdrehachsen). Alle an einem Kristall möglichen Symmetrieeoperationen bilden eine Gruppe. Aus den überhaupt möglichen Symmetrieeoperationen bzw. ihren Kombinationen lassen sich mathematisch insgesamt 32 verschiedene Punktgruppen ableiten, entsprechend den 32 Kristallklassen, welche sich ungleichmäßig auf die 7 Kristallsysteme verteilen (das hexagonale und das trigonale System benutzen beide das gleiche Achsenkreuz, sodaß es 7 Kristallsysteme, aber nur 6 Achsenkreuze gibt). Niemals wurden bei Kri-

stellen, auch nicht bei künstlich hergestellten, andere Punktgruppen der Symmetrie gefunden, wohl aber bei Molekülen.

Alle Überlegungen über den inneren Aufbau von Kristallen diese, aus der Erfahrung gegebenen Einschränkungen berücksichtigen. Grundsätzlich ist ein kontinuierlicher oder ein diskontinuierlicher Aufbau denkbar. Die ältere Kontinuums-theorie von R. Haüy und T. Bergmann dachte sich den Aufbau der Kristalle aus sehr kleinen, gleichartigen Elementarkörperchen, welche den Raum lückenlos ausfüllen. Durch Zurücktreten beim Aufbau um je eine Reihe dachte man sich die Einheitsfläche, durch Zurücktreten um mehrere Reihen die flacheren Kristallflächen entstanden (Dekreszenz). Das Gesetz der rationalen Achsenabschnitte war dabei zwar erfüllt, doch traten Schwierigkeiten bei der lückenlosen Aneinanderlagerung der Elementarkörperchen auf (die z. B. für Oktaeder nicht möglich ist).

Die diskontinuierliche Theorie, d. h. die Theorie des Raumgitters, wurde von L. A. Seeber 1824 entwickelt. Aus dem Begriff des Raumgitters als regelmäßige Wiederholung von Punkten leitete J. F. Hessel zwingend ab, daß es nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Achsen geben kann und daraus schließlich die kristallographischen Punktgruppen. Gleichzeitig läßt sich zeigen, daß alle anderen Achsen dem Gesetz der rationalen Achsenabschnitte widersprechen, so z. B. die 8-zählige Achse

eines regelmäßig 8-eckigen Prismas, für dessen Fläche sich leicht ein Achsenverhältnis von  $1 : (1 + \sqrt{2})$  ergibt.

Der experimentelle Beweis für die Gittertheorie des Kristallaufbaus wurde 1912 von M. v. Laue, Friedrich und Knipping erbracht. Bei der Durchstrahlung eines Einkristalls mit polychromatischem Röntgenlicht erhielten sie Beugungsbilder auf einem Schirm, wobei dadurch gleichzeitig die Wellennatur der noch nicht lange entdeckten Röntgenstrahlen bewiesen wurde. Die durch Begung am Raumgitter erhaltenen Figuren konnten theoretisch berechnet werden. Heute stehen noch andere Röntgenbeugungsmethoden zur Verfügung, z. B. die mit monochromatischem Röntgenlicht arbeitende Methode nach Debye-Scherrer, wichtige Mittel zur Identifizierung und Strukturaufklärung fester Stoffe.

Die Art des Raumgitters muß die äußere Symmetrie des Kristalls bestimmen, die Abmessungen des Raumgitters (bei nichtkubischen Kristallen), die Achsenverhältnisse und -winkel, also die Kristallgestalt. Da für Stoffe mit verschiedener chemischer Konstitution unterschiedliche Raumgitter zu erwarten sind, sollte folgender Satz gelten:

Jeder Stoff bestimmter chemischer Konstitution besitzt eine bestimmte Kristallgestalt, charakterisiert durch seine Kristallklasse und durch das bei nichtkubischen Kristallen individuelle Achsenver-

hältnis, bei schiefwinkligen Systemen (monoklin und triklin) auch durch die individuellen Achsenwinkel. Nichtkubisch kristallisierende Stoffe bestimmter chemischer Konstitution sollten also eine jeweils individuelle Kristallgestalt besitzen. Dieser Satz soll im folgenden näher geprüft werden.

Es ist nun tatsächlich eine alte Erkenntnis der Mineralogie, daß bei nichtkubischen Kristallen die Achsenverhältnisse und -winkel Stoffkonstanten sind, welche bei definierten äußeren Bedingungen den betreffenden Stoff charakterisieren, zusammen mit seiner Kristallklasse. So ist z. B. beim eingangs erwähnten Quarz der Winkel zwischen dem hexagonalen Prisma und dem Rhomboeder bei Normalbedingungen stets  $38^{\circ}13'$ , woraus sich das Achsenverhältnis des hexagonalen Achsensystems des Quarzes zu 1,10 ergibt. Es gibt aber zwei Gruppen von Erscheinungen, für die unser Satz nicht zu gelten scheint und die daher eine nähere Untersuchung erfordern.

1819 fand E. Mitscherlich, daß die chemisch verschiedenen Stoffe primäres Kaliumphosphat und primäres Kaliumarsenat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ , gleichartige Kristallformen haben, die untereinander Mischkristalle bilden. Diese Erscheinung wurde daher Isomorphie (= Gleichgestaltigkeit) benannt. Bald wurden viele weitere Beispiele entdeckt. Hier scheint ein Widerspruch zu unserem Satz vorzuliegen; genaue Messungen der Achsenverhältnisse und -winkel zeigten aber,

daß diese zwar immer sehr ähnlich sind, aber doch kleinere Abweichungen aufweisen, sodaß auch bei isomorphen (nichtkubischen) Kristallen die Kristallgestalt (in unserem Sinn) zwar meist sehr ähnlich, aber nie streng die gleiche ist. Wird die Verschiedenheit in den Achsenverhältnissen und -winkeln zu groß, so ist die Mischkristallbildung nur mehr beschränkt. Man unterscheidet daher zwischen Isomorphie im engeren Sinn, bei der weitgehend gleich große Ionen einander ersetzen und wo daher sehr weitgehende, im allgemeinen vollständige Mischkristallbildung eintritt, und Isotypie, bei der nur die Kristallklasse gleich ist, die Mischkristallbildung aber wegen der hier beträchtlich abweichenden Größe der einander ersetzenden Ionen und der beträchtlich abweichenden Kristalldimensionen nur sehr beschränkt ist. Bedingung für das Auftreten von Isotypie ist nur ein sehr ähnliches Verhältnis der den Kristall aufbauenden Ionen, ihre absolute Größe kann beträchtlich abweichen. Auf die Frage, ob Isomorphie oder nur Isotypie eintritt, hat die Art des Gitters und damit die Natur des betreffenden Stoffes Einfluß, auch ist eine strenge Trennung der beiden Erscheinungen nicht immer möglich.

Die Erscheinungen der Isomorphie und Isotypie erwiesen sich bald als ein Grundgesetz der Kristallchemie und der Kristallographie. Die in der Natur vorkommenden Feststoffe, die Minerale, sind nämlich in den seltensten Fällen Reinstoffe, son-

dern häufig oder weitgehend Mischkristalle. Diese kann man auf zwei, begrifflich etwas verschiedene Arten betrachten: es sei dies am Beispiel eines eisenhaltigen, „eisenschüssigen“ Dolomits erläutert. Man kann diesen auffassen als Mischkristall aus zwei Reinstoffen, dem Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  und dem Ankerit  $\text{CaFe}^{\text{II}}(\text{CO}_3)_2$ , oder auch als entstanden durch isomorphen Einbau von  $\text{Fe}^{2+}$  anstelle von  $\text{Mg}^{2+}$  (nicht aber anstelle von  $\text{Ca}^{2+}$ !) im ursprünglichen Dolomit, also als  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ; in der Ausdrucksweise nach Strunz spricht man von Diadochie des  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $\text{Mg}^{2+}$ . Mit diesen beiden Ionen ist auch  $\text{Mn}^{2+}$  diadoch, der entsprechende Reinstoff wäre der, in der Natur so aber kaum vorkommende (also idealisierte) Kutnahorit  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ . Die zweite Betrachtungsweise ist, wie aus diesem Beispiel ersichtlich, im Falle begrenzter Mischkristallbildung vorteilhafter und einleuchtender. Der isomorphe Ersatz bzw. die Diadochie ermöglicht also unter weitgehender (aber nicht vollständiger!) Beibehaltung der Kristallgestalt eine weite Änderung der Zusammensetzung.

Nach der Dolomitgruppe als Beispiel für einfache Diadochie (nur eine Ionenart wird ersetzt) sei die Granatgruppe angeführt, obgleich hier keine Änderung der Kristallgestalt in unserem Sinne eintreten kann, da die Kristalle kubisch sind; sie zeigen aber die Erscheinungen der Isomorphie und auch Isotypie sehr deutlich. Es handelt sich

bei den eigentlichen Granaten um sehr bunt zusammengesetzte Silikate des Typs  $M^{II}_3M_2^{III}(SiO_4)_3$ , wobei  $M^{II}$  Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oder  $Ca^{2+}$  sein kann,  $M^{III}$   $Fe^{3+}$ , Al oder  $Cr^{3+}$ . Hier tritt sehr weitgehende isomorphe Vertretbarkeit auf zwei untereinander verschiedenen Kationenplätzen ein. Die verschiedenen Glieder der Mischkristallreihe sind durch ihre Farben unterschieden; so ist z. B. der Almandin im wesentlichen ein Eisentongranat ( $M^{II}$   $Fe^{2+}$  neben Mg,  $M^{III}$  vor allem Al), der Pyrop ein Magnesiatorgranat ( $M^{II}$  hauptsächlich Mg), der Andradit ein Kalkeisengranat ( $M^{II}$  Ca,  $M^{III}$  vor allem  $Fe^{3+}$ ) usw.

Außerhalb der eigentlichen Granatreihe, deren Mitglieder untereinander weitgehend isomorph sind, sind zahlreiche Stoffe mit dem Granat isotyp infolge gleicher Radienverhältnisse der aufbauenden Ionen. Ein extremes Beispiel sind die interessanten Verbindungen  $SE_3Fe_5O_{12}$  ( $SE$  = Seltenerdelement), die deshalb Seltenerdgranate heißen. Sie enthalten gar kein Silicium, sind aber dennoch entsprechend den Granaten aufgebaut, sodaß sie in der gleichen Kristallklasse kristallisieren, ohne aber mit den eigentlichen Granaten nennenswert Mischkristalle zu bilden. Der analoge Aufbau wird durch folgende Formulierung verdeutlicht:  $SE_3Fe_2^{II}Fe_3^{III}O_{12}$ . Yttriumaluminiumgranat, dotiert mit Neodym(III)-Ionen, ist z. B. ein sehr guter LASER, der dem Rubin-LASER überlegen scheint und beispielsweise bei Versuchen

zur Kernfusion oder in der Holographie verwendet wird.

Die Aufstellung von Formeln für die meisten Silikate war überhaupt erst unter Berücksichtigung des isomorphen Einbaus und unter Zuhilfenahme der Röntgenstrukturanalyse möglich, wobei F. Machatschki ein großes historisches Verdienst zukommt. Das Prinzip soll an einem einfachen Beispiel gezeigt werden: bei der chemischen Analyse eines Kalknatronfeldspates (Plagioklas) habe man die unten angegebenen Prozentgehalte an Natrium, Calcium, Aluminium, Silicium und Sauerstoff bestimmt. Dividiert man durch die Atomgewichte, so erhält man relative Atomzahlen (zweite Spalte), die man zweckmäßig so erweitert, daß sich für Sauerstoff die Atomzahl 8 ergibt (dritte Spalte):

	%	% durch Atg.	.2,718
Na	3,4	0,148	0,40
Ca	8,8	0,220	0,60
Al	15,9	0,589	1,60
Si	24,8	0,883	2,40
O	47,1	2,944	8,00

Es ergab sich also für den untersuchten Plagioklas das Atomverhältnis  $\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_{1,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_8$ . Daraus erhält man erst eine vernünftige Formel, wenn man die Atomzahlen von Na und Ca und ebenso die von Al und Si zusammenfaßt; es resultiert dann die Formel  $(\text{Na}, \text{Ca}) (\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8$  (für

die erste Position ergab sich der Index 1, der weggelassen wird). Man erhält also einen Mischkristall aus den Grenzformeln  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (Albit) und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Anorthit). Das vorliegende Mischungsverhältnis innerhalb der Plagioklasreihe entspricht etwa dem durch sein schönes Farbenspiel bekannten Labradorit. Zu beachten ist, daß bei obiger Mischkristallbildung eine gekoppelte Diadochie von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Si}^{4+}$  einerseits und  $\text{Ca}^{2+}$  mit  $\text{Al}^{3+}$  andererseits auftritt. Dies muß so sein, weil nur dann die Ladungssumme der Ionen gleichbleibt; Analoges trat schon bei der besprochenen Isotypie der Seltenerdgranate auf. Besonders sei darauf hingewiesen, daß das Aluminiumion nicht nur, wie im Plagioklas, Siliciumionen im Anionengitter vertreten kann, sondern auch Kationenplätze entsprechender Größe besetzen kann, wie früher beim Granat erwähnt. Die Erkenntnis dieser Doppelrolle des  $\text{Al}^{3+}$  in den Silikatstrukturen, die man vor allem Machatschki verdankt, war ein wichtiger Schlüssel zum Verständnis der Silikatstrukturen. Wie aus unserem Beispiel hervorgeht, ist die Bedingung für Diadochie nur große Ähnlichkeit des Ionenradius, chemische Ähnlichkeit dagegen und Gleichheit der Ionenladung ist nicht erforderlich; allerdings muß im Falle ungleicher Ionenladung gleichzeitige Ersetzung, gekoppelte Diadochie, auftreten.

Die Bildung von Mischkristallen braucht übrigens nicht immer durch Substitution der einen

Ionenart durch eine andere zu erfolgen, wie bisher stets angenommen, es kann die Beimischung auch ganz oder teilweise in freie Hohlräume des Wirtsgitters eingelagert werden: man spricht dann von Einlagerungsmischkristallen im Gegensatz zu den früher betrachteten Substitutionsmischkristallen.

So wird z. B. das bekannte Leuchten des Fluorits bei Bestrahlung mit UV-Licht, nach dem G. Stokes den Namen Fluoreszenz für die Erscheinung prägte, durch Einlagerung von Selten-erdfluorid  $SEF_3$  in das Gitter des Fluorits  $CaF_2$  hervorgerufen. Hierbei sitzen die  $SE^{3+}$ -Ionen auf  $Ca^{2+}$ -Plätzen, während das dritte Fluoridion  $F^-$  auf Zwischengitterplätzen untergebracht ist, also in das Gitter eingelagert ist. Diese sogenannte anomale Mischkristallbildung kann hier sehr weitgehend sein, so können natürliche Yttrifluorite bis 24% Yttererdfuorid enthalten; meist erfolgt der Einbau aber in geringer Menge. Der Einbau von  $SE^{3+}$ -Ionen anstelle von  $Ca^{2+}$ -Ionen, ebenfalls meist in geringer Menge, findet sich in zahlreichen anderen Mineralien, üblicherweise jedoch als gekoppelte Diadochie. Die Art dieses Einbaus (Bevorzugung von leichten oder von schweren Erden) kann dem Fachmann wertvolle Aufschlüsse zur Genese des betreffenden Minerals liefern.

Außer durch den ähnlichen Ionenradius wird der betrachtete Einbau zusätzlich begünstigt durch

die höhere Ionenladung des ersetzenden Erdions, die zu einem Gewinn an Gitterenergie führt. Eine solche Art des durch höhere Ladung des ersetzenden Ions begünstigten isomorphen Einbaus nannte V. M. Goldschmidt, der „Vater der Geochemie“, „Abfangen“. Ein weiteres Beispiel wäre der Einbau von dreiwertigem Scandium statt zweiwertigem Magnesium in Olivin usw.

Beim Einbau gleichwertiger Ionen kann es zur Erscheinung der „Tarnung“ kommen, wenn sich das in kleinerer Menge vorhandene Ion hinter dem häufigeren, ihm chemisch ähnlichen, gleichsam versteckt. So wurde z. B. das durch Zirkoniumion getarnte Hafnium erst 1926 durch Röntgenspektralanalyse entdeckt, obgleich es im Mineral Zirkon in mehreren Prozenten aufzutreten pflegt; Gallium wird durch Aluminium wirksam getarnt, Rubidium durch Kalium usw.

Der Grad der Mischkristallbildung ist von der Temperatur abhängig: bei höherer Temperatur herrscht weitergehende Mischbarkeit. Bei tieferen Temperaturen müßte es daher im allgemeinen zu Entmischungserscheinungen kommen; die Entmischung ist aber häufig kinetisch gehemmt, insbesondere, wenn die Abkühlung rasch erfolgte (Abschrecken). Derartige Erscheinungen sind interessant und auch praktisch sehr wichtig, etwa als geologische Thermometer oder für die Eigenschaften von Legierungen, so z. B. für die Härtung des Stahls.

Wir haben gesehen, daß bei Ionenkristallen bei Veränderung der Zusammensetzung durch Mischkristallbildung die Kristallgestalt angenähert gleich bleiben kann, indem Isomorphie vorliegt. Es kann aber umgekehrt auch bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Kristallgestalt auftreten, das heißt zwei oder manchmal auch mehrere verschiedene Kristallarten können gleiche chemische Zusammensetzung besitzen; man spricht dann von Polymorphie (Vielgestaltigkeit). Hier könnte man an Graphit und Diamant denken, die beide aus reinem Kohlenstoff bestehen. Da aber in beiden Stoffen die chemischen Bindungen ganz verschieden sind (wie sich auch an den ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften zeigt), besitzen sie nicht die gleiche chemische Konstitution und ihre verschiedene Kristallgestalt ist nicht weiter verwunderlich.

Anders liegt der Fall bei den beiden natürlichen Modifikationen des Schwefels: der wohlbekanntere rhombische Schwefel ist aus  $S_8$ -Ringen in bestimmter Anordnung aufgebaut; er geht bei  $95,6^\circ C$  in monoklinen Schwefel über, der aus  $S_8$ -Ringen in anderer Anordnung im Gitter aufgebaut ist, was eine andere Kristallgestalt bewirkt. Die monokline Modifikation wird als  $\beta$ -Schwefel vom rhombischen  $\alpha$ -Schwefel unterschieden.

Die Umwandlung ist reversibel, das heißt sie kann in beiden Richtungen verlaufen; man spricht bei einer solchen Umwandlung von Enantiotro-

pie. In der physikalischen Chemie wird gezeigt, daß sich bei einer Umwandlung dieser Art die Dampfdruckkurven der beiden Modifikationen beim Umwandlungspunkt schneiden. Unterhalb des Umwandlungspunktes hat monokliner Schwefel den höheren Dampfdruck als rhombischer und geht daher in diesen über, oberhalb ist es umgekehrt; stets ist die Modifikation mit dem kleineren Dampfdruck die stabilere.

Um nun die Erscheinung der Polymorphie in unseren Satz einzubeziehen, präzisieren wir ihn dahingehend, daß ein Stoff bestimmter chemischer Konstitution nur bei Festlegung der Temperatur (und des Druckes) eine bestimmte Kristallgestalt besitzt (streng genommen sind schon die Achsenverhältnisse und -winkel ein und derselben Modifikation etwas von den äußeren Bedingungen abhängig, beim Übergang in eine andere Modifikation tritt aber fast immer eine Änderung der Kristallklasse ein).

Im Spezialfall des Schwefels verläuft die Umwandlung stets rasch; man spricht von einer  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung. Man hat also unterhalb des Umwandlungspunktes stets  $S_{\alpha}$ , oberhalb stets  $S_{\beta}$  vorliegen. Kühlt man Kristalle des nadelförmigen monoklinen Schwefels unter  $95,6^{\circ}\text{C}$  ab, so wird der Schwefel in die rhombische Modifikation übergehen, aber nur hinsichtlich des Kristallgitters, die alte äußere Kristallgestalt wird erhalten bleiben. Es liegt eine analoge Situation vor wie

bei einer Pseudomorphose, wo ein Mineral in seiner ihm eigenen Kristallgestalt durch chemische Umwandlung in ein anderes übergeführt wird, das aber äußerlich immer noch die Kristallgestalt des ursprünglichen Minerals besitzt. Im Falle der enantiotropen Umwandlung bleibt die chemische Konstitution die gleiche, der Stoff geht nur innerlich in eine andere Form, eine andere Modifikation über; dabei bleibt aber die alte äußere Kristallgestalt erhalten. Man nennt dies eine Paramorphose.

Nach dem Schwefel sei als zweites Beispiel aus vielen möglichen der Leucit  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  erwähnt: dieser geht bei  $603^\circ\text{C}$  von einer kubischen Hochtemperaturform in einer  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung in die tetragonale Tieftemperaturform über. Die bekannten charakteristischen Leucitkristalle sind ursprünglich als (kubische) Deltoidikositetraeder der Hochtemperaturform entstanden und liegen bei Raumtemperatur als Paramorphose der tetragonalen nach der kubischen Modifikation vor, daher die Trübung durch feinste Lamellen.

Andere Erscheinungen treten jedoch auf, wenn die Umwandlung langsam erfolgt. Ein bekanntes Beispiel ist das Paar Pyrit-Markasit kubisch-rhombisch. Hier sind die beiden Minerale wegen äußerst langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit auch außerhalb ihres Stabilitätsbereiches haltbar; dieses wird übrigens durch isomorphen Einbau von Fremdionen verändert.

Von den zahlreichen weiteren, hierher gehörigen Beispielen, wie Calcit-Aragonit oder Rutil-Anatas-Brookit, sollen nur die  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen kurz erwähnt werden. Die wichtigsten natürlich vorkommenden sind Quarz, Tridymit und Christobalit. Alle drei bestehen aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, welche über die Ecken dreidimensional verknüpft sind, doch ist die Anordnung der Tetraeder jeweils eine andere. Bei der Umwandlung einer Modifikation in eine andere müssen starke Atombindungen gebrochen werden. Die Umwandlungen verlaufen daher nur äußerst langsam, so daß die drei Modifikationen nebeneinander völlig beständig sind. Sie haben übrigens alle drei nochmals  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungen (Hochquarz-Tiefquarz usw.), deren gegenseitige Umwandlungen rasch erfolgen. Dazu kommt noch die Hochdruckmodifikation Coesit.

Interessante Umwandlungen können bei Mischkristallen auftreten, bei denen die Ersetzung eines Ions durch ein anderes statistisch erfolgt, also ohne Bevorzugung irgendwelcher Plätze. Bei tieferer Temperatur kann es aber zu einer Ordnung kommen, wobei der Mischkristall in ein Doppelsalz mit unterscheidbaren Plätzen und anderer Kristallgestalt übergeht. Diese sogenannten Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen, bei denen leicht Hemmungen auftreten, machen, zusammen mit Entmischungserscheinungen, z. B. die Feldspatsysteme so verwickelt.

Vorkommen in verschiedenen Modifikationen mit unterschiedlicher Kristallgestalt in unserem Sann, also verschiedener Kristallklasse bzw. Achsenverhältnis und -winkel, muß wohl unterschieden werden vom Auftreten eines Stoffes in verschiedenen Kombinationen von Kristallflächen innerhalb der gleichen Kristallklasse, wobei auch Achsenverhältnis und -winkel gleich bleiben. Man spricht von der Tracht eines Kristalls und meint damit die Ausbildung der einzelnen, innerhalb der betreffenden Kristallklasse möglichen Flächen. Ein Beispiel bietet das Auftreten des Granats sowohl im Rhombendodekaeder als auch im Deltoidikositetraeder, beides Formen der kubisch-hexakisoktaedrischen Klasse. Besonders vielfältig sind die Trachttypen beim Kalkspat; bei allen, so verschieden aussehenden Formen aber bleibt die ditrigonal-skalenoedrische Klasse und das Achsenverhältnis der Kristalle erhalten.

Die Tracht der Kristalle hängt außer von der Gitterstruktur, welche gewisse Flächenlagen begünstigt, vor allem von den äußeren Wachstumsbedingungen, d. h. von der Geschwindigkeit des Wachstums der einzelnen Flächen ab. Ein bekanntes Beispiel ist das Steinsalz, welches normalerweise in Würfeln kristallisiert, aus harnstoffhalten Lösungen aber in Oktaedern (der Fluorit kristallisiert auch in der Natur gelegentlich in Oktaedern statt in der üblichen Würfelform).

Wir geben daher unserem Satz die endgültige Fassung, damit er alle bisher besprochenen, scheinbaren Abweichungen umfaßt: Jeder Stoff bestimmter chemischer Konstitution besitzt bei Festlegung von Temperatur und Druck eine bestimmte, thermodynamisch stabile Kristallgestalt, charakterisiert durch seine Kristallklasse sowie durch das bei nichtkubischen Kristallen individuelle Achsenverhältnis, bei Kristallen schiefwinkliger Systeme auch durch die Achsenwinkel. Die Kristallgestalt im weiteren Sinn, das heißt das Aussehen der Kristalle, wird zusätzlich bestimmt durch ihre Tracht.

Für die viel schwierigere Frage, wie sich die chemische Konstitution eines Stoffes auf die Art seiner individuellen Kristallgestalt auswirkt, können hier nur Hinweise gegeben werden. Im allgemeinen kann man aus der chemischen Konstitution allein nicht auf die Kristallgestalt schließen. In den Fällen aber, wo der Aufbau der Kristalle z. B. durch große Baukomplexe dominiert wird, sind diese dann auch äußerlich an bevorzugt auftretenden Flächen erkennbar, welche das Aussehen der Kristalle bestimmen. Hierfür ist der Ausdruck *Habitus* gebräuchlich.

Das erwähnte Paar Diamant—Graphit kann als Beispiel dienen: die Kristalle des Diamants, in dem die Bindungen von jedem Kohlenstoffatom tetraedrisch ausgehen, haben gleiche Erstreckung in den drei Raumrichtungen (isometrischer Habi-

tus), während sich das Schichtgitter des Graphits in dessen blättchenförmigen Habitus auswirkt. Die wichtigsten Beispiele aber sind die Bautypen der Silikate: Inselsilikate mit der Baugruppe  $\text{SiO}_4^{4-}$  bilden bevorzugt isometrische Kristalle, z. B. der Granat in beiden Trachttypen; Silikate mit den kettenförmigen Ionen  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  und Bandsilikate mit  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  sind faserförmig ausgebildet, wie etwa Strahlstein oder Hornblendeasbest, Blattsilikate mit der zweidimensional unendlichen Gruppierung  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$  kommen meist blättchenförmig vor und spalten gut nach der Basis, z. B. die Glimmer, räumlich vernetzte Silikate schließlich geben wieder kompakte Kristalle, wie z. B. die Feldspäte; auch die  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen gehören als Grenzfall hierher.

Allgemein ist für das Verständnis der Art der Kristallgestalt jedoch die Kenntnis des Gitterbaus erforderlich. Es gilt strenge Korrespondenz zwischen dem Gitterbau und der äußeren Kristallgestalt, sowohl hinsichtlich der Kristallklasse, welche durch die Symmetrie des Gitters bestimmt wird, als auch hinsichtlich des Achsenverhältnisses und der Achsenwinkel, die durch die Dimensionen des Gitters festgelegt sind. Diese Dimensionen des Gitters können aber auch bei kubischen Kristallen verschieden sein (zum Unterschied vom Achsenverhältnis des Gesamtkristalls, das immer gleich 1 ist), sodaß auch bei kubischen Kristallen bei weitgehender Gleichheit der Ionen-

größten Isomorphie, bei weitgehender Gleichheit des Radienverhältnisses der aufbauenden Ionen Isotypie (gleiche Kristallklasse) auftritt. Dies rechtfertigt nachträglich die Anführung der Granatgruppe als Beispiel für Isomorphie bzw. Isotypie, obgleich hier eine Änderung der Kristallgestalt in unserem Sinn nicht möglich ist. Die Symmetriegruppen der Kristallgitter sind mannigfaltiger als die 32 Punktgruppen der äußeren Kristallsymmetrie, welche hier durch Einbeziehung der Symmetrieeoperationen der Gleitung und Schraubung auf 230 Raumgruppen erweitert werden.

Für die Abhängigkeit der äußeren Kristallsymmetrie von der Struktur sollen zwei Beispiele angeführt werden. Der Pyrit besitzt in erster Näherung ein Natriumchloridgitter, das heißt in einer kubischen Anordnung wechseln Kationen- und Anionenplätze regelmäßig ab; die Kationenplätze nehmen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ein, die Anionenplätze besetzen hantelförmige  $\text{S}_2^{2-}$ -Ionen. Die Achsen dieser  $\text{S}_2^{2-}$ -Ionen liegen schräg zu den Kanten der Elementarzelle, wodurch die Symmetrie gegenüber dem Natriumchlorid erniedrigt werden muß. Das Kristallsystem bleibt zwar kubisch, aber die Klasse wird verändert; während Steinsalz in der höchstsymmetrischen, der hexakisoktaedrischen Klasse des kubischen Systems kristallisiert, gehört der Pyrit der niedriger symmetrischen didodekaedrischen Klasse an, die häufigste Form ist das Pentagondodekaeder. Wie bekannt, kristalli-

siert der Pyrit auch häufig in Würfeln; diese sind aber stets gestreift; bezieht man diese Streifung in die Symmetriebetrachtung ein, so resultiert wieder die disdodekaedrische Klasse.

Die mit Pyrit isotype Nickel- und Kobaltverbindung kommt in der Natur sehr selten vor als Vaesit (häufiger als Mischkristall Nickelpyrit = Bra-voit) bzw. Cattierit. Andererseits kann in den S-S-Gruppen Substitution eines Schwefelatoms durch ein anderes Nichtmetallatom stattfinden, wobei diese Ersetzung aber entweder regellos, also statistisch im Sinne einer Mischkristallbildung, oder aber geordnet im Sinne der Bildung einer Doppelverbindung erfolgen kann.

Ersetzt man nun in den Verbindungen  $\text{NiS}_2$  bzw.  $\text{CoS}_2$  ein S-Atom durch Arsen, so kommt man zu den Stoffen  $\text{NiAsS}$  bzw.  $\text{CoAsS}$ , als Minerale der Gersdorffit und der Kobaltglanz. Da hier (wegen der ähnlichen Größe von S und As) die Ersetzung statistisch erfolgt, so tritt, wie stets bei Mischkristallbildung, keine Änderung der Symmetrie ein, das heißt, auch Gersdorffit und Kobaltglanz kristallisieren in der gleichen kubisch-disdodekaedrischen Klasse wie der Pyrit. Die Ersetzung eines S durch das wesentlich größere Antimon aber führt zu einer regelmäßigen Anordnung der nun sehr unsymmetrischen S-Sb-Hanteln, wodurch die äußere Symmetrie erniedrigt werden muß. Daher kristallisiert der Ull-

mannt NiSbS in der niedrigst symmetrischen kubischen Klasse, der tetartoidischen.

Als zweites Beispiel möchte ich nochmals auf den Quarz zurückkommen. In diesem Gerüstsilikat sind die dreidimensional vernetzten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder schraubenförmig angeordnet. Da es zu einer Linksschraube immer auch eine Rechtsschraube gibt, die miteinander nicht zur Deckung zu bringen sind, ist zu erwarten, daß sich diese Eigenheit des Gitterbaus auch in der äußeren Kristallsymmetrie zeigt. An manchen Quarzkristallen findet man drei kleine Trapezoederflächen, die, vom Prisma aus gesehen, bei Einzelkristallen entweder alle rechts (Rechtsquarz) oder alle links (Linksquarz) liegen. Sie bewirken, daß der ganze Kristall chiral ist, d. h. es gibt von ihm ein Spiegelbild, das mit ihm ebensowenig zur Deckung gebracht werden kann wie die rechte und die linke Hand. Auch wenn die Trapezoederflächen fehlen, ist der Quarzkristall chiral, wie man z. B. an der Unsymmetrie von Ätzfiguren erkennen kann. Die Bedingung für das Auftreten von Chiralität ist ganz allgemein das Fehlen von Symmetrieebenen, Symmetriezentrum und höheren Drehspiegelachsen, während das Vorhandensein von Drehachsen allein die Chiralität nicht aufhebt, wie z. B. die dreizählige Achse des (chiralen) Quarzes zeigt, zu dem wir am Schlusse unserer Betrachtung über Kristallgestalt und chemische Konstitution wieder zurückgekehrt sind.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1978

Band/Volume: [117\\_118](#)

Autor(en)/Author(s): Rossmann Kurt

Artikel/Article: [Kristallgestalt und chemische Konstitution. 119-141](#)