KRISTALLOGRAPHIE (C. Heinrich)

I. Einführung

Kristallographie – Mineralogie – Petrographie:
- *Kristalle* = Schlüssel:
  - zu Element-Trennung in Kern/Mantel/Kruste
  - zum Fliessen fester Gesteine
  - von Eis
  - für Leben und Kohlenstoffhaushalt der Erde
- Begründer der Kristallographie: *René Just Haüy* (1743-1822)

Begriffe:
- *Gestein* = viele Körner verschiedener Mineralien (z.B. Granit) o. einer Sorte (z.B. Gletscher-Eis)
- *Mineralien* = natürliche homogene Bestandteile der Erde (meist Kristalle, meist fest)
  - *kristallin* (mikroskopisch – makroskopisch; z.B. Bleiglanz)
  - *amorph* (= glasartig; z.B. Obsidian)
- *Kristallstruktur* = räumlich periodische Anordnung der Atome (→ 7 Kristallgruppen/-systeme)
- *Anisotropie* bei Kristallen = richtungsabhängige Eigenschaften: Spaltbarkeit, Ritzhärte (z.B. Disthen: 3 – 6), Eigenfarbe, Doppelbrechung (z.B. Calcit), chem. Löslichkeit, therm. Leitfähigkeit, Piezoelektrizität, Kristall-Eigenform; *isotrope Substanzen* = richtungsunabhängige Eigenschaften (z.B. Glas, Opal)
- *xenomorph* ⇔ *idiomorph* = eigene, ideale Form eines Minerals/Kristalls (= genügend Zeit/Platz bei Kristallwachstum

II. Symmetrie und Translationsgitter

Kristallformen makroskopisch:
- *Winkelkonstanz* = reale Kristalle zwar verzerrt, aber charakteristische Winkel bleiben
- mit *Flächennormalen* durch einen Punkt erhält man *Flächenorientierung* (= Winkel); Idealisierung, um wahre Symmetrie zu erkennen

Symmetrieelemente:
- *Rotation* = geht bei Drehung in sich über; 2-, 3-, 4-, 6-zählige Drehachsen
- *Punktspiegelung* = Symmetriezentrum = Inversion
- *Inversions-Drehachsen*
- *Spiegelebene*
- *Translation* = Parallelverschiebung

Elementarzelle und Translationsgitter:
- *Elementarzelle* EZ = Parallelepiped mit Bauplan eines Kristalls; Regeln: möglichst rechte Winkel und kurze Seiten
- *Gitter* = unendlich-periodische Translation der EZ in 3 Richtungen

7 Kristallsysteme:
- *7 Kristallsysteme* zur Einteilung kristalliner Substanzen; mikroskopisch: Koordinatensystem für EZ und Translationsgitter, makroskopisch: Symmetrie und viele richtungsabhängige Materialeigenschaften
  - *triklin* = in alle 3 Richtungen schief, keine Bedingungen (z.B. Feldspäte)
  - *monoklin* = in 1 Richtung schief, in 2 gerade (z.B. Gips)
  - *trigonal rhomboedrisch* = fast wie Würfel, nur flacher (z.B. Turmalin, Quarz)
  - *hexagonal* = 6-zähliges Prisma/Pyramide, selten bei Mineralien (z.B. Beryll, Eis (fast))
  - *orthorhombisch* = nur rechte Winkel, alle Seiten verschieden (z.B. Schwefel)
  - *tetragonal* = nur rechte Winkel, 2 Seiten gleich (z.B. Zirkon); *kubisch* = wie Würfel, sehr symmetrisch (= Halit, Fluorit)

- *Form* = Gesamtheit aller identischen Flächen
- *Tracht* = Gesamtheit aller auftretenden Formen (aller Flächen aller Farben)
- *Habitus* = gleiche Flächen (= gleiche Tracht), allenfalls verzerrt

Zwillinge:
- Zwillinge = orientierte Verwachsung von Kristallen:
  - *Kontaktzwillinge* = aneinandergewachsen: Plagioklas, Gips, Rutil
  - *Druckzwillinge* = Calcit
  - *Durchdringungszwillinge* = keine Ebene innerhalb: Pyrit, Kalifeldspat, Orthoklas (*Karlsbader Zwilling* = 2mal monoklin, gedreht), Quarz (ohne einspringende Winkel)

vom Translationsgitter zur Kristallstruktur:
- *Gitter* = unendliche periodische Anordnung von Punkten gleicher Umgebung in einem Kristall: Abstraktion der Kristallstruktur – charakteristische Symmetrie
- *Struktur* = Verteilung von Atomen im Gitter = reale Anordnung der Atome in der EZ
- *Gitterpunkt* = kleinste Einheit, von wo EZ aufgebaut wird
- *Netzebenen* = periodisch mit Atomen/Gitterpunkten besetzte Ebenen: makroskopische Flächen

III. 2 Untersuchungsmethoden

Winkelmessung:
- Achsenverhältnisse der EZ – Gitter
- *Winkelmessung* = techn. einfacher, makroskopischer für geordneten Atombau der Materie
- *Reflexions-Goniometrie* = Winkelmessung ± 0.03° → ganzzahlige *Flächen-Indizes*; für alle Flächen einer Kristallart: kleine ganzzahlige Indizes (m, n, p), sodass OA:OB:OC = m*a:n*b:p*c (a:b:c = konstant und mineralspezifisch)

Röntgen-Beugung:
- Atomlagen in der EZ – Struktur
- *Röntgen-Beugung* = Prinzip der Strukturbestimmung
- *Wellenlängen*:
  - sichtbares Licht: $\lambda \sim 0.001$ mm = 1nm
  - Röntgenstrahlung: $\lambda \sim 10^{-7}$ mm = 1 Å
- *Interferenz* von Wellen: Verstärkung/Auslöschung
- Beugung (= *Diffraktion*) am Gitter: Verstärkung, falls $2d*\sin\varphi = n\lambda$ (= *Bragg'sches Gesetz*; Abstand der Netzebenen d, Einfallswinkel φ)

IV. Gesetzmässigkeiten des Kristallstruktur-Aufbaus

„Zentrierung":
- Bravais-Gitter
- Symmetrie-Erhöhung durch Zentrierung: Kugelpackungen

Kugelpackungs-Strukturen und Atomkoordination:
- *hexagonale dichteste Kugelpackung*: ABABABAB...
- *kubische dichteste Kugelpackung*: ABCABCABC...
- nicht alle Elemente machen dichteste Kugelpackungen: Fe, S, C → Evidenz für „Eigenform" von Atomen: ≠ Kugeln, sondern *Orbitale*

Koordinationspolyeder:
- 2 Typen unterschiedlich grosser Lücken zwischen n Kugeln einer dichtesten Kugelpackung:
  - n *Oktaeder-Lücken*
  - 2n *Tetraeder-Lücken*
- *Koordinationspolyeder* = geometr. Anordnung der nächsten Nachbarn um ein Atom:

- KZ 3: *Dreieck*, Kugelradien-Verhältnis = 0.155
- KZ 4: *Tetraeder*, Kugelradien-Verhältnis = 0.225
- KZ 6: *Oktaeder*, Kugelradien-Verhältnis = 0.414
- KZ 8: *Würfel*, Kugelradien-Verhältnis = 0.732
- KZ 12: *Kuboktaeder*, Kugelradien-Verhältnis = 1

Atom- und Ionenradien:
- Silikate und Oxide ~ Anionenpackung (Sauerstoff)
- Kationengrösse kontrolliert Koordination von Metallen
- Kation << Atom; Anion >> Atom

V. Prinzipien der Mineralogie

- Klassifikation der Mineralien basiert auf *Chemismus*:
  - Silikate
  - Karbonate
  - Oxide
  - Halogenide
  - Sulfide
  - Sulfate
  - Phosphate
  - Elemente

chem. Bindungen:
- *metallische Bindung* = „Elektronengas"-Bindung (z.B. gediegenes Au, Cu, Ag)
- *Ionenbindung* (z.B. Halit: NaCl)
- *kovalente Bindung* = „starke Atom-Bindung" (z.B. Diamant: C, Molekülgruppen: S)
- *van-der-Waals-Bindung*
- *H-Brückenbindung*
- in vielen Mineralien: Kombinationen mehrerer Bindungsarten; z.B.:
  - Graphit: metallisch + kovalent
  - orthorhombischer Schwefel: kovalent + van-der-Waals
  - besonders wichtige Kombination: Ionen- + kovalente Bindung = Ionenkristalle mit Metall-Kationen + kovalent verbundene anionische Molekülgruppen
- *Polymorphie* = Modifikationen = versch. Struktur, gleiche Chemie (z.B. C: Graphit/Diamant, $CaCO_3$: Calcit/Aragonit, Al_3SiO_5: Disthen/Sillimanit/Andalusit)

Zustandsdiagramme:
- *Mineralogie* = f(p, T, Chemie); Zustands-/Phasendiagramme: stabilster Zustand der Materie als Funktion von Druck, Temperatur und chem. Zusammensetzung
- p-T-Diagramme (1 Komponente ⇔ ≥1 chem. Element); z.B. Polymorphie = unterschiedliche Strukturen bei versch. p-T-Bedingungen (z.B. Graphit – Diamant, Eis – Wasser – Dampf)
- *binäre Zustandsdiagramme* = p-x-/T-x-Diagramme (2 Komponenten); Molenbruch von 2 Komponenten: $x_A = n_A / n_A+n_B$
  - *unmischbar*: Albit – Diopsid
  - *teilweise mischbar* = „Solvus": Albit – Orthoklas (Bildung von Perthit = entmischter Alkalifeldspat)
  - *vollständig mischbar*: Silikatschmelzen, Forsterit – Fayalit, Albit – Anorthit
- *partielle Mischkristallbildung*:
  - Olivine: Forsterit Mg_2SiO_4 – Fayalit Fe_2SiO_4 (= einfache Substitution)
  - Plagioklase: Albit $NaAl_2Si_3O_8$ – Anorthit $CaAl_3Si_2O_8$ (= gekoppelte Substitution)
  - Granate: Grossular $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ – Almandin $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ – Pyrop $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$
- *ternäres System* = 3-Komponenten-Zusammensetzungsdiagramm (= Molverhältnisse im Zustandsdiagramm); z.B. *Feldspat-Dreieck*: An(orthit) – Al(bit) – Or(thoklas)
- Temp.-Grenze im Schmelzdiagramm, über der alles flüssig ist = *Liquidus* ⇔ *Solidus* = Temp.-Grenze im Schmelzdiagramm, unter welcher alles fest (= auskristallisiert) ist

Struktur und Eigenschaften gesteinsbildender Silikate:

- *Silikatstrukturen* – 3 Bauprinzipien:
  - SiO_4-Tetraeder mit stark kovalenter Si—O-Bindung
  - Tetraeder-Verknüpfung über gemeinsame O-Ecken: Basis der Silikat-Klassifikation, physikal. Eigenschaften, Erkennungsmerkmale
  - 1 neg. Ladung pro Einzel-O → Ausgleichen durch pos. Kationen
- *Gruppensilikate* = Gruppen, Inseln, Ringe:
  - Granat
  - Disthen – Sillimanit – Andalusit
  - Olivin = häufigstes Gruppensilikat der Erdkruste, Hauptbestandteil des Erdmantels, Struktur: fast dichteste O-Kugelpackung mit Si in Tetraeder- und Mg in Oktaeder-Lücken
- Bänder-/*Kettensilikate* = 1-dimensional unendliche Verknüpfung von SiO_4-Tetraedern:
  - Pyroxen = Einzelketten, 93°-Winkel (z.B. Augit)
  - Amphibol = Doppelketten mit OH^-, 125°-Winkel (z.B. Hornblende)
- *Schichtsilikate* = 2-dimensional unendliche Verknüpfung von SiO_4-Tetraedern
  - Serpentin, Kaolinit = Oktaeder-/Tetraeder-Schichten
  - Glimmer (Biotit/Muskovit, Chlorit) = Tetraeder-/Oktaeder-/Tetraeder-Doppelschichten
- *Gerüstsilikate* = 3-dimensional unendliche Verknüpfung von SiO_4-Tetraedern:
  - Quarz
  - Feldspäte (Adular, Orthoklas, Plagioklas)
  - Feldspatvertreter (Leuzit, Nephelin)

VI. Hauptelementverteilung in der Erde

- Kern: sehr früh in Erdgeschichte abgetrennter *Schwermetallüberschuss* (v.a. Fe, Ni); äusserer Kern = partiell flüssig
- Mantel = Hauptmasse der Erde: ~ *O-Kugelpackungen* unterschiedlicher Dichte mit Si, Mg (Fe)
  - Olivin bis 400 km Tiefe
  - Spinell-Struktur bis 650 km
  - Perowskit-Struktur bis 2'900 km
- Erdkruste: Anreicherung der *mit O-Kugelpackungen „inkompatiblen" Elemente*:
  - ozeanische Kruste: kurzlebig (= Mantel-Recycling); *„transiente" Anreicherung* von Na-Ca-Al-Si in Pyroxen, Plagioklas: Gabbro/Basalt
  - kontinentale Kruste: allmählicher Aufbau (= langsames Recycling); Anreicherung von H-K-Na-Ca-Al-Si in Feldspäten, Amphibol, Glimmer: *granitoide Gesteine*
  - Oberflächenbereich (= tiefe Temp.): *volatile Elemente* → H-, C-, S-reiche Mineralien: Schichtsilikate, Karbonate