

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

Der Kristall

262

Demonstrationsvortrag, Lehramt Chemie
am: 10.11.1983, 16.15 Uhr

Name: Elisabeth Schrader

Einleitung: Fast alle Substanzen, die wir als fest zu bezeichnen pflegen, sind kristallisiert. Auffällig und eindeutig ist das bei großen Kristallen. wie wir sie im Schmuck in bearbeiteter Form kennen, oder bei großen Natursteinen wie Quarz. In kleinerer Form kennen wir ihn beim NaCl oder Sand wobei letzterer aus mehreren verschiedenen Kristallarten zusammengesetzt ist. Die meisten Natursteine sind aus mehreren Natursteinen zusammengesetzt, z. B. Marmor, Kalkstein, Basalt. Aber auch keramische Produkte, wie Porzellan oder Steingut, sind heterogen kristallisierte Substanzen, ebenso wie Mörtel oder Zement.

Weniger bewußt ist uns, daß auch der Boden(Ackerboden, Sandboden, Ton) aus einzelnen Kristallarten zusammengesetzt ist.

Metalle
Erze, aus denen ~~Kristalle~~ gewonnen werden, stellen Kristalle dar, auch der uns so einheitlich erscheinende Werkstoff selbst besteht aus einzelnen Kristallen.

Auch organische Stoffe, wie Zucker, Zellulose, Eiweiße , Vita- etc. sind kristallisiert.

Wir sehen, das Spektrum ist sehr weit und wir brauchen ein wesentliches Merkmal, um den kristallisierten Zustand zu definieren. "Kristalle sind homogene, anisotrope Körper". Wobei wir als homogen einen Körper betrachten, der gleiches physikal. Verhalten in parallelen Richtungen zeigt. Unter Anisotropie versteht man versch. physikal. Verhalten in versch. Richtungen.

Hauptteil: Kristallaufbau: Charakteristisch für einen Kristall ist die strenge Ordnung seiner Bausteine im Raum, das Raumgitter. Die einzelnen Gitterpunkte können je nach Kristallart mit Ionen, Molekülen oder Atomen besetzt sein. Das gesamte Raumgitter setzt sich aus zahlreichen untereinander gleichen Elementarzellen zusammen, die zumeist in ihren Endpunkten mit Bausteinen besetzt sind. Meist sind die Abstände der Gitterpunkte in verschiedenen Richtungen unterschiedlich, in parallelen Richtungen gleich. Hier zeigt sich die Homogenität und An-

isotropie eines Kristalls. Der Raumgitterbegriff beinhaltet vollständig das Wesen eines Kristalls, ^{dieser} er kann mit Hilfe des Raumgitters vollständig beschrieben werden. Wobei die Elementarzelle, die ja dem Gesamtkristall entspricht, in ein Koordinatensystem eingebettet wird. Und zwar in der Weise, daß als Kanten der Elementarzelle und damit als Achsensystem die Richtungen gewählt werden, die die geringsten Translationsbeträge haben und möglichst senkrecht aufeinander stehen. Auf diese Weise gelangt man zu sieben verschiedenen kristallographischen Achsensystemen, in die sich sämtliche Kristalle einordnen lassen:

- triklin
- monoklin
- rhombisch
- hexagonal
- rhomboedrisch
- tetragonal
- kubisch

Diese Kristallsystemen sind definiert durch ihre Kantenlängen und Winkel = Gitterkonstanten.

Als Folge des regelmäßigen mikroskopischen Aufbaus der Kristalle ergibt sich ihre äußere Gestalt.

Wachstum: Ein Kristall, wie wir ihn eben beschrieben haben, entsteht durch Wachstum. Die in der Natur vorkommenden Kristalle bestehen meist aus einer Vielzahl versch. Einkristalle. Für die Forschung und Industrie müssen solche vollkommen gleichmäßigen Kristalle künstlich hergestellt werden. Hier gibt es mehrere Methoden, wovon hier die drei wichtigsten beschrieben werden sollen.

1) Züchtung aus der Dampfphase: Versuch I

In ein großes Reagenzglas werden einige Jodkristalle gegeben, die Verdampfungsphase. In ein zweites, kleineres Glas wird etwas Wasser gefüllt, die Kristallisationsphase. Das ^kkleine RG wird in das große gehalten, 1cm über die Jodkristalle und nun erhitzen wir leicht mit dem Bunsenbrenner. Die Kristalle verdampfen und sublimieren am gekühlten RG (klein)

Industriell werden Einkristalle aus der Dampfphase im Vakuum gezogen, aber das Prinzip ist das gleiche.

2) Züchtung aus der Schmelze: Versuch II

In ein RG wird etwas pulverisierter Schwefel gegeben und vorsichtig geschmolzen. Durch verlaufen lassen an der Glaswand erstarrt er zu monoklinem Schwefel, einzelne Nadeln können mikroskopisch und makroskopisch erkannt werden.

Züchtung aus der Schmelze ist vor allen Dingen für die Gewinnung ^{Metallen} von Kristallen wichtig.

3) Züchtung aus der Lösung: Versuch III

Züchtung eines Alauns: Kalium-Chromalaun, Anleitung siehe Jander/ Blasius

Eine spezielle wichtige Methode der Lösungskristallisation ist die "Hydrothermalsynthese"

Wichtig für jede Art der Kristallzüchtung sind zum einen die physikal. Parameter wie Druck, Konzentration, Temperatur und Vorhandensein eines Impfkristalls, an dem Substanzabscheidung stattfinden kann. Diese Kristallkeime bilden sich unter best. Bedingungen spontan. Wichtig ist hierzu die Sättigungskurve der betreffenden Substanz zu kennen, zu der parallel die Kurve der spontanen Keimbildung verläuft, die bei tieferer Temperatur liegt. Der Bereich zwischen den beiden Kurven, der Ostwald- Niers-Bereich, ist der Bereich des Kristallwachstums.

Wachstum findet durch Anlagerung von Bausteinen an den Keim statt sodaß seine Flächen sich mit konstanter Geschwindigkeit zueinander verschieben, wobei die entgültige Form des Kristalls vom Verhältnis der versch. Verschiebungsgeschwindigkeiten der unterschiedl. Flächen zueinander abhängt.

Thermodynamisch ist der Wachstumsprozess durch die Gitterenergie, die bei jeder Anlagerung frei wird, zu erklären.

Eigenschaften: Haben wir nun den fertigen Einkristall vor uns, so können wir ihn in Bezug auf seine chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften untersuchen.

Gehen wir zunächst einmal davon aus, daß wir einen Idealkristall vor uns haben, d.h. die geometrische Ordnung seiner Partikel sei durch und durch regelmäßig.

Wichtigste, bereits erwähnte Eigenschaft einer kristallinen Substanz als Folge des Gitteraufbaus ist die Anisotropie. Durch sie lassen sich viele physikal. Eigenschaften eines Kristalls erklären.

✓ Gut sichtbar läßt sich die Anisotropie eines Kristalls machen, wenn man einen Lichtstrahl monochromatischen Lichts durch ihn hindurchfallen läßt. Er geht nicht gerade hindurch, wie es bei isotropen Medien der Fall ist, sondern wird zerlegt in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl(=Doppelbrechung). Der ordentliche Strahl verhält sich wie ein Strahl in isotropem Medium, er durchsetzt den Kristall in jeder Richtung mit gleicher Geschwindigkeit und fällt unverändert auf der parallelen Gegenseite des Kristalls aus. Der zweite Strahl wird im Kristall gebrochen und verändert dadurch seine Ausbreitungsgeschwindigkeit, durchsetzt den Kristall, wird an der Grenzfläche nochmals gebro-

chen, und tritt nun parallel zum ersten Strahl aus dem Kristall aus. Er hat aber jetzt eine andere Schwingungsrichtung als der ordentliche Strahl. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des außerordentlichen Strahls im Kristall ist abhängig von der Richtung in der der Strahl auf den Kristall fällt. Nur in einer Richtung sind außerordentlicher- und ordentlicher Strahl gleich, diese Richtung bezeichnet man als die "optische Achse" des Kristalls.

Versuch IV: Die Doppelbrechung wird mit Hilfe eines Projektors mit monochromatischem Licht an einem Kalkspatkristall demonstriert.

2) Aber nicht nur die Lichtbrechung ist Richtungsabhängig, auch weitere Eigenschaften wie Spaltbarkeit und Härte.

Unter Spaltbarkeit versteht man die Eigentümlichkeit vieler Kristalle unter mechan. Einwirkungen nach best. kristallographischen Flächen zu spalten. Diese Spaltflächen entsprechen den Netzebenen des Gitters, wie es am besten am Glimmer zu sehen ist. In einer Netzebene ist der Abstand der Bausteine besonders gering, zwischen den Netzebenen größer, sodaß diese sich leichter abtrennen lassen. (Demonstration an Glimmer)

Eng mit der Spaltbarkeit hängt die Härte zusammen, eine der wichtigsten Eigenschaften der Kristalle. Man definiert die Härte eines Kristalls nach seiner Ritzbarkeit und kann so alle Kristalle in eine Reihenfolge abnehmender Härte bringen, wobei es wieder wichtig ist, in welcher Richtung geritzt wird: senkrecht zur Spaltfläche ist die Härte größer, als parallel zu ihr. (Demonstration an Quarz und Kalkspat)

3) Jeder kennt den Reflex, wenn er einen Löffel anfasst, der zu lange in heißem Tee gestanden hat, er läßt ihn los, weil er heiß geworden ist. Ein Phänomen, was auf die Wärmeleitfähigkeit von Kristallen zurückzuführen ist. Das Wärmeleitvermögen (= die Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließt) ist abhängig von der Richtung des Kristalls. Auch hier können wir wieder anisotrope von isotropen Körpern unterscheiden.

Versuch V: Ein Gips- und ein Glasplättchen werden in der Mitte durchbohrt und gleichmäßig mit Wachs überzogen. In das Loch wird ein heißer LötKolben gehalten, sodaß eine punktförmige Wärmequelle entsteht, von der aus sich die Wärme in alle Richtungen gleichmäßig ausbreiten kann. Beim Glas erhalten wir auf diese Weise einen gleichmäßigen Schmelzkreis, während das Wachs auf dem Gips elypsenförmig schmilzt. In Richtung relativ dichter Packung ist die Wärmeleitung größer, als in Richtungen mit lockerer Packung.

4) Kommen wir nun zur elektr. Leitfähigkeit von Kristallen, diese

liegt innerhalb ungewöhnlich weiter Grenzen. Man muß prinzipiell zwei verschiedene Arten von Leitfähigkeit unterscheiden:

- a) die Ionenleitfähigkeit
- b) die Elektronenleitfähigkeit

Die hohe Elektronenleitfähigkeit der Metalle ist bekannt, sie ist bedingt durch das Metallgitter, in dem die positiven Atomrümpfe eine feste Packung bilden, um die die freien Elektronen herumschwirren und eine Elektronenwolke bilden. Man gebraucht für ein Metall das Energiebändermodell um zahlreiche Eigenschaften zu erklären. Dabei können die Elektronen wie im Atom nur ganz bestimmte Energiewerte einnehmen, welche auf festgelegten Niveaus (Bändern) liegen. Diese Energiebänder sind durch Energielücken voneinander getrennt, die sog. "verbotenen Zonen". Jedes Energieband hat nur eine ganz bestimmte Anzahl von Elektronenplätzen, die nach dem Pauliprinzip besetzt werden. Wenn nun ein solches Energieband voll besetzt ist, so ist eine Leitfähigkeit unmöglich, da die Elektronen sich nicht bewegen können (=Isolator). Sind aber, wie im Falle der metall. Leiter, nur Teile der Energiebänder besetzt, so kann Elektronenleitung stattfinden.

Aber auch in Vollbesetzten Bändern ist Elektr.-Leitung möglich und zwar dann, wenn sich Bänder überlappen. In diesem Fall können die Elektronen das obere leere Band mitbenutzen, Dieses Phänomen tritt besonders bei Elementen höherer OZ auf, denn hier liegen die Energiebänder zunehmend dicht beieinander (=Halbleiter). Eine weitere Möglichkeit ist das Anheben von Elektronen auf höhere, unbesetzte Energieniveaus durch Energiezufuhr. Dabei überspringen sie die verbotene Zone, dies ist besonders bei Halbleitern der Fall, deren Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Auch Ionenverbindungen können als Halbleiter auftreten, um dies zu verstehen müssen wir von der bisherigen Vorstellung des Ideal-kristalls abgehen, und uns die Zustände in einem Realkristall betrachten: Hier treten Fehlordnungen auf, Stellen an denen das regelmäßige Gitter gestört ist. Wir unterscheiden folgende Arten von Fehlordnungen:

1. Frenkel-Typ: Kationen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionengitter
2. Anti-Frenkel-Typ: Anionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionengitter
3. Schottky-Typ: Leerstellen im Anionen- und Kationengitter
4. Anti-Schottky-Typ: Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen

Versuch: Ein NaCl- Kristall wird von zwei Seiten angebohrt und mit Nickelelektroden in einen Stromkreis eingeschlossen. Ampere-meter und Voltmeter werden ebenfalls angeschlossen. Der Kristall mit den Elektroden wird in einem Muffelofen befestigt, in den ein Thermoelement hineinragt. Ein Temperaturegler macht es möglich, die Temperatur im Ofen unter Kontrolle zu halten. Der Ofen wird langsam auf 700°C hochgeheizt, es wird eine Gleichstromspannung von 25V angelegt. Bei 700°C beginnt der Kristall zu leiten. Am Amperemeter können wir den langsamen Leitfähigkeitszuwachs mit weiterem Temperaturzuwachs beobachten. Bei 740°C nimmt die Leitfähigkeit sprunghaft zu, kurz darüber beginnt der Kristall zu schmelzen. Die Leitfähigkeit ist bedingt durch das Wandern der Ionen im Kristall, indem sie Leerstellen besetzen oder Ionen auf Zwischen-gitterplätzen sich verschieben. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ionenbeweglichkeit natürlich zu. Ionenkristalle haben typische Halbleitereigenschaften.

5) Farbigkeit von Kristallen: Ebenfalls eine Eigenschaft, die auf das Vorhandensein von Störstellen zurückzuführen ist. Ich will das am Beispiel des Steinsalzes erläutern, denn hier ist dieser Aspekt am häufigsten untersucht worden. Reines NaCl ist weiß, das Licht fällt hindurch ohne absorbiert zu werden. Es treten aber auch in der Natur Formen von Steinsalz auf, die blau gefärbt sind, diese Färbung kann man auch künstlich hervorrufen. Dazu müssen Elektronen auf den Kristall geschossen werden, diese dringen in den Kristall ein und werden von Anionenfehlstellen eingefangen. Hier sind sie gleichmäßig an sechs benachbarte Kationen gebunden, d.h. sie "schwirren" in der Lücke herum und bewirken so die Farbigkeit des Kristalls. Denn das eingefallene Licht wird teilweise absorbiert, die Komplementärfarbe wird sichtbar. Dabei ist die Art der Färbung abhängig von der Kristallstruktur, also den Abständen der Bausteine im Kristall voneinander.

Um den Absorptionsvorgang noch etwas zu verdeutlichen, greifen wir noch einmal auf das bereits am Metall erläuterte Termschema eines Kristalls zurück. Auch im Ionenkristall sind die Ionen nicht isoliert, sondern von anderen Kraftzentren regelmäßig umgeben. Auch hier spricht man von Energiebändern, die die Aufenthaltsbereiche der Elektronen festlegen. Unterbrochen von Zonen, die nicht besetzt werden dürfen. Man spricht von einem periodischen Potentialfeld des ungestörten Gitters.

Treten nun Störstellen auf, so nehmen diese nicht an dem periodischen Potentialfeld teil, sie bilden lokalisierte Energietherme, die in den verbotenen Zonen des Kristallgitters liegen.

Treffen nun freie Elektronen auf den Kristall, so können sie sich in diesen Potentialfeldern verfangen, sie haben ein "kristallfremdes" Energieniveau. Trifft Licht auf den Kristall, so werden die Elektronen angeregt, d.h. sie werden normalerweise vom Valenzband in das Leitungsband gehoben, fallen aber sofort wieder zurück, nur bei wenigen Stoffen ist uns dieser Vorgang direkt sichtbar. Der Übergang vom Valenz- ins Leitungsband entspricht dem normalen Absorptionsspektrum des Kristalls. Der verfärbte Kristall aber zeigt ein verändertes Absorptionsspektrum, und zwar entspricht dieses dem Übergang von der Potentialmulde ins Leitungsband. Wir nehmen es als veränderte Farbe wahr.

Störstellen dieser Art nennt man F-Zentren, die dazugehörige Absorptionsbande die F-Bande.

Künstliche Verfärbung kann auf versch. Weise stattfinden:

- 1) metallische Dämpfe in großer Hitze und Vakuum
- 2) energiereiche Strahlung
- 3) Elektrolyse in Hitze und Vakuum

Versuch VII: entfärben eines NaCl-Kristalls: Ein Stück blauen Steinsalzes wird in einem RG vorsichtig erhitzt, nach einigen Minuten verschwindet die blaue Farbe. Hierbei werden die Elektronen aus den Störstellen "befreit", Der Kristall erhält sein ursprüngliches Potentialfeld zurück.

6) Polymorphie: Farbigekeit hängt also von der Kristallstruktur ab, ändern wir diese, so ändert sich auch die Farbe des Kristalls. Nicht nur Störstellen spielen hier eine Rolle, sondern es treten auch grundsätzlich unterschiedliche Kristallstrukturen von derselben Substanz auf. Ein Phänomen, was man als "Polymorphie" bezeichnet. Die jeweilige vorliegende Anordnung der Bausteine hängt dabei von den physikal. Bedingungen ab.

Zwei kleine Versuche sollen uns zeigen, wie mit Hilfe von Temperaturänderung eine Substanz von einer Form in die andere überführt werden kann.

Versuch VIII: Kaliumdichromat, bei ZT rot, wird in einem RG erhitzt.

Es schmilzt und wird rot-braun. Bei langsamem Abkühlen zeigen sich zunächst braune, große Skelettnadeln, die rasch in die pulverige Form übergehen bei weiterem Abkühlen.

Versuch VIII: Noch schneller wandelt sich Cu_2HgJ_4 von einer roten Form in eine braune um, bei 60°C . Eine Blechbüchse wird mit einer Mischung aus dieser Substanz und Zaponlack bestrichen und nach Trocknen mit heißem Wasser gefüllt. Die rote Büchse färbt sich braun,

Damit will ich meinen Vortrag über Kristalle abschließen. Es ist mir bewußt, daß ich zahlreiche interessante und große Gebiete nicht oder kaum angeschnitten habe, z.b. das der Kristalloptik. Aber ich hoffe deutlich gemacht zu haben, daß der Begriff des Kristalls über den kleinen, funkelnden Edelstein hinausgeht, auch wenn seine Schönheit uns in dieser Form am eindrucksvollsten entgegentritt.

Literatur: Nöding- Flohr: Methodik, Didaktik und Praxis des
Chemieunterrichts

Jander-Blasius

Lexikon Chemie

Christen: Anorgan. Chemie