1 Kristályok

a laborból és a földkéregből

2 Szabályos rend nagyban

A kristályok már egészen korán lenyűgözték az embert. A görög *krüsztallosz* szó egyszerűen jeget jelent (a *kristály* magyar elnevezése, a *jegec* szintén a *jég* szóból származtatható); az ókori görögök ugyanis azt gondolták, hogy hegyekben fellelhető kristályok olyan, jégből álló képződmények, amelyet az istenek annyira megfagyasztottak, hogy azok többé képtelenek kiolvadni.

A kristályok tulajdonságai közül kétségkívül szabályos alakjuk a leglátványosabb. A kristályok minden esetben síklapokkal határolt testek, matematikai módon leírható konvex poliéderek. Némely kristályok egészen egyszerű testeket formálnak: így a kősó kisebb-nagyobb kockákat, a főzőpohárban is szép naggyá növeszthető alumíniumtimsó-kristályok pedig oktaédereket. A kristályok azért veszik fel poliéderek alakját, mert a kristályosodás folyamán az egyes irányokba eltérő sebességgel növekednek; ha a növekedési sebesség minden irányba egyforma volna, szabályos gömböt kapnánk.

3 Szabályos rend kicsiben

A kristály szabad szemmel is tapasztalható rendezettsége tulajdonképpen az őt felépítő részecskék rendezettségének makroszkopikus megnyilvánulása. A részecskék szabályosan helyezkednek el egymás mellett, és ez a szabályosság kiterjed az egész kristályra. Olyan ez, mint egy nagy háló vagy rács, csak nem két, hanem három dimenzióban. Éppen ezért nevezzük ezt a nagy rendet kristályrácsnak. Természetesen kisebb-nagyobb hibák minden kristályrácsban előfordulnak, amikor egy részecske nem jó helyre épül be a rácsba, vagy üresen marad egy-egy hely, ahol részecskének kellene lennie. Ezt nevezzük rácshibának. A hegyikristály akkor tökéletesen üvegszerűen áttetsző, ha nincs benne ilyen rácshiba; ellenben a kristály zavaros lesz. A dia első képén az oxigéncsoportba tartozó polónium nevű fém rácsa látható, amely a fémek között egyedülállóan primitív kockarácsban kristályosodik. Mellette egy jellegzetes titántartalmú ásvány, a perovszkit (kalcium-titanát: $CaTiO_3$) szerkezete látható. Az egymáshoz kapcsolódó oktaéderek középpontjában titánion van, körülötte az oktaéder csúcsain oxidionok. A piros részecskék a kalciumionok (Ca^{2+}), amelyeket körülveszik a TiO_6^{2-}-oktaéderek.

4 Az elemi cella

A kristályok külső megjelenését már a XVII. században elkezdték leírni, de nem tudták szabályosságukat megmagyarázni. A kristálytan tudományának atyja a XVIII. századi francia pap, RENÉ HAÜY (ejtsd: *röné áüj*), aki maga is nagy ásványgyűjtő volt, és korának egyik legkiválóbb mineralógusa. Egyik barátjától egy szépen fejlett kalcitkristályt ($CaCO_3$) kapott, amelyet – a mendemonda szerint – egy alkalommal véletlen elejtett, és az több darabba törött. Észrevette, hogy a darabok mind síklapok mentén váltak el egymástól. Így aztán elkezdte egyre kisebb darabokra „hasogatni” a kalcitkristályt, mígnem egy olyan poliédert ka-

pott, amelyet már nem lehetett egyszerűbb formákra hasítani: egy romboédert, azaz hat rombusszal határolt testet. Elnevezte ezt a kristály magjának, és úgy képzelte minden kristály visszavezethető egy ilyen egyszerű formára, amelyek ismétlődésével felépíthető az egész kristály. A kristály nem feltétlen olyan alakú, mint maga a magja, mint ahogy tégla alakú kövekből sem csak téglatest alakú épületet lehet építeni, ahogyan azt a piramisok esetében látjuk, amelyek téglatestekből épült gúlák. HAÜY számos tetszetős rajzzal ábrázolta, hogyan lehet például elemi kockákból oktaédert felépíteni (lásd a dián). A XIX. században logikai úton levezették, hogy csak hétféle olyan test van, amelyeket hézagmentesen egymás mellé lehet illeszteni. Elnevezték ezeket elemi celláknak. Később az anyagszerkezet vizsgálati módszerei igazolták is ezt, továbbá, hogy az elemi cellák a kristály legkisebb szerkezeti egységei, amelyek a transzlációjával felépíthető az egész kristály. A kristály részecskéi pedig tulajdonképpen az elemi cellák csúcsain ülnek, esetleg az elemi cella lapjainak közepén vagy cella középpontjában. Az elemi cellák hétféle típusa látható az alsó képen. Ezeket szokás a hét kristályrendszernek nevezni. A kristályok szimmetriaviszonyaik alapján további 32 kristályosztályba sorolhatók.

5
6

Végtelen változatosság

A kristályok csak ritkán ideális alakúak, azaz makroszkopikus formájuk tükrözi a mikroszkopikus belső rendet. A tökéletes kocka alakú kősókristályok elemi cellája is kocka alakú. Azonban a kristályok végtelenül sokféle alakot fölvehetnek, amelyben első látásra egyáltalán nem lehet fölismerni sem a kristályrendszert, sem a kristályosztályt. A kristályok ugyanis csak a legritkább esetben tudnak ideális körülmények között növekedni. A kihűlő magmában vagy a főzőpohárban növekedő kristályok gyakran nem képesek minden irányban tökéletesen kifejlődni, így alakjuk torzul. Éppen ezért szokás az oldatból való kristályosítás során cérnát lógatni az oldatba, hisz így a kristály minden irányban szabadon növekedhet. Gyakori jelenség, hogy egyszerre több kristály kezd el fejlődni az oldatban vagy az olvadékban, és egymással összenőve ún. ikerkristályokat hoznak létre, amelyek alakja természetesen eltér az ideálistól. Bármennyire is torzult azonban egy kristály, egyazon anyag kristályainak meghatározott lapjai és élei által bezárt szögek mindig ugyanakkora értékek. Ezt nevezik a geometriai kristálytanban a *szögállandóság törvényé*nek.

7

Többféle vegyület – egyféle szerkezet: izomorfia

Mivel csak hétféle kristályrendszer van és 32-féle kristályosztály, kristályos vegyület pedig sokkal több, nyilvánvalóan vannak eltérő vegyületek, amelyek azonos kristályszerkezettel rendelkeznek, vagyis alaki megjelenésük egyforma (az *izomorfia* görög eredetű szó; *izosz* = azonos, *morfé* = alak). Az összetételükben nagyon hasonlító ásványok gyakran egyféle kristályszerkezettel rendelkeznek. A képen látható három ásvány külső megjelenésükben nagyon hasonlítanak, mert kémiai összetételük nagyon hasonló: az aragonit kalcium-karbonát ($CaCO_3$), a stroncianit stroncium-karbonát ($SrCO_3$), a cerusszit pedig ólom-karbonát ($PbCO_3$).

8 Egyféle vegyület – többféle szerkezet: polimorfia

Még érdekesebb eset az, mikor ugyanaz a vegyület eltérő kristályrendszerekben kristályosodik, és ez általában a külső megjelenésben is erősen megjelenik. Ennek oka, hogy eltérő körülmények között más-más kristályszerkezet a stabilis. Magasabb nyomáson vagy hőmérsékleten más elrendeződés kedvezőbb energetikailag a kristály részecskéinek, mint alacsonyabbon. Ezt a jelenséget *polimorfiá*nak nevezzük. Az elemek esetében ugyanezt a jelenséget allotrópiának hívjuk, például a szén két módosulata, a grafit és a gyémánt, vagy a rombos és monoklin kén esetében. A képen a titán-dioxid (TiO_2) három polimorfja látható, balról jobbra: az anatáz, a brookit és a rutil. Hogyan létezhet egyszerre háromféle kristályszerkezet ugyanolyan körülmények között, ha csak egy stabilis? Ez a három ásvány eredetileg eltérő nyomás- és hőmérsékleti viszonyok között alakult ki a földkéregben. A földfelszínen, átlagos körülmények között a rutil a stabilis, másik kettő elkezd átrendeződni a rutilra jellemző kristályszerkezetbe, de ez olyan lassú folyamat, hogy sokáig gyönyörködhetünk ezekben a „labilis” módosulatokban.

9 Atomrácsos kristályok – kovalens kötéssel

A kristályok tulajdonságai és összetétele közötti összefüggéseket vizsgálja a kristálykémia tudománya. A kristály tulajdonságait elsőrendűen befolyásolja, hogy milyen részecskékből áll, és a részecskék között milyen kölcsönhatások működnek.

A kristályt alkotó részecskék között a legerősebb kölcsönhatást a kovalens kötés jelenti. Ebben az esetben a kristályrács rácspontjaiban semleges atomok ülnek, amelyeket kovalens kötés tart össze, és ez a szerkezet kiterjed az egész kristályra. Tehát nem a rácspontban lévő részecskéken belül van kovalens kötés – mert ilyen az ionrácsok és a molekularácsok esetében lehet – hanem a rácspontokat jelentő atomok között. Azt is mondhatjuk, hogy az atomrács tulajdonképpen egy óriási, térhálószerű molekulának tekinthető. A dián a szilíciumdioxid (SiO_2) atomrácsa látható, amelyben a központi szilíciumatom köré tetraéderesen rendeződnek az oxigénatomok.

Az atomrácsok a kovalens kötőerők révén rendkívül kemények, ellenállók, magas olvadáspontúak. A legkeményebb ismert anyagok – a gyémánt és a korund (alumínium-oxid, Al_2O_3) – atomrácsosak. A dián egy szépen csiszolt gyémánt, mellette a szilícium-dioxidból álló hegyikristály egy szépen fejlett példánya látható. A legértékesebb drágakövek is atomrácsosak. Jobbról balra a kék színű zafír, amely a korund egyik változata; mellette a piros színű, szintén korundféle rubin; a zöld színű berill az berillium egyetlen ásványa, amelynek összetétele: $BeO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Atomrácsban kristályosodik továbbá az elemi szilícium (Si) és germánium (Ge), illetve számos átmenetifém oxidja és szulfidja.

10 11 Ionrácsos kristályok – ionos kötéssel

Az ionrácsos kristályok rácspontjaiban ionok találhatók, amelyeket elektrosztatikus erő tart össze, hisz a negatív töltésű anionok és a pozitív töltésű kationok vonzzák egymást. Ez az ionkötésnek nevezett kölcsönhatás rendezi el az ionokat olyan rendkívül szabályosan, mint azt a dián lévő modell szemlélteti: a kationok és az anionok szabályszerűen váltakozva építik fel az egész kristályt. A modell a kősó (NaCl) kockarácsát mutatja be, az alatta lévő képen pedig egy nem teljesen szabályos kősókristály látható, amelyen azonban a köbös rend-

szerű növekedés jól felismerhető. Az ionkristályok egyik legszínesebb képviselője a fluorit (CaF_2), amelyet a világ legszínesebb ásványaként szoktak emlegetni. A dián egymás mellett egy zöld, egy lila és egy rózsaszínes változat látható. A változatos színeket e kristály esetén nem nehézfémionok okozzák, hanem a kristályrácsban jelentkező különféle rácshibák. A flourit a kősóhoz hasonlóan köbös rendszerű, és gyakran oktaéderes alakban kristályosodik.

A világ legnagyobb ismert kristályai is ionrácsosak. 2000-ben a mexikói Naica-hegyben cink-, ezüst- és ólomércet bányászva, 300 méteres mélységben fedeztek fel egy hatalmas barlangot, amelynek faláról óriási méretű, színtelen és fehéres kristályok tömegei nőttek. Azóta a *Cueva de los Cristales* – a Kristályok Barlangja – nevet viseli. A legnagyobb méretű kristály 11 méter hosszú és 55 tonna tömegű, anyagát tekintve gipsz ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$), amely a barlang kristályainak legjellemzőbb összetevője, de előfordulnak más anyagúak is. (A 11. dián megadott internetes címen egy rövid videót találunk, amellyel bepillantást nyerhetünk a barlang lenyűgöző belsejébe.)

12 Fémrácsos kristályok – fémes kötéssel

A fémek kristályrácsának jellemzője, hogy a rácspontokban pozitív töltésű, vegyértékelektronjukat leadott fématomtörzsek ülnek. Ezek között viszonylag szabadon mozognak az elektronok, és mintegy kollektíve tartoznak az egész kristályrácshoz. Ezt szemlélteti a dián lévő első ábra. A fémes kötés rokonságot mutat mind az ionos, mind a kovalens kötéssel. Az előbbivel azért, mert a rácspontokban pozitív töltésű fémionnak tekinthető atomtörzsek ülnek, azonban a róluk levált elektronok nem csatlakoznak más atomhoz, mint a valódi ionos kötés esetében. A kovalens és fémes kötés közötti hasonlóságot az adja, hogy az elektronok mindkét esetben egyszerre több atom erőterében mozognak, azonban a fémek delokalizált elektronjai nem csak két atomtörzshöz tartoznak, hanem elvileg valamennyihez.

A fémeket általában nem szoktuk szépen kristályosodva látni. A körülöttünk lévő fémtárgyak legfeljebb mikrokristályos szerkezetűek. Azonban forró fémolvadék lassú kihűlésekor szép, szabályos és nagyméretű kristályok növekedhetnek. A dián a legsűrűbb fém, az ozmium egy kristályos tömbje látható, alatta pedig kvarc alakját idéző nióbiumkristályok.

A fémes és kovalens kötés közötti átmenetet szemlélteti a dián a piritkristály. Határozottan köbös rendszerű, a képen több kocka alakú kristály összenövése látható. A pirit (FeS_2) első ránézésre fémnek tűnik, hisz színe és fénye is azokra emlékeztet. Kristályát az atomrácsok közé szokták sorolni, azonban számos más sajátossága arra utal, hogy átmenetnek tekinthető a fémrácsos és atomrácsos kristályok között. Hasonlóan fémes megjelenésű atomrácsos anyag a szfalerit (ZnS) és a molibdenit (MoS_2).

13 14 Molekularácsos kristályok – másodrendű kötésekkel

A molekulakristályok rácspontjaiban általában molekulákat találunk; ez alól csak a nemesgázok rendkívül alacsony hőmérsékleten létrehozott kristályai jelentenek kivételt, hisz a bennük működő kötőerők alapján azok is molekularácsnak tekinthetők, a rácspontokban azonban nemesgázatomok ülnek.

A molekularácsos kristályokat másodrendű kötőerők tartják össze (hidrogénkötés, dipólus–dipólus kölcsönhatás, diszperziós kölcsönhatás). Ezek lényegesen gyengébbek az eddig tárgyalt kristálytípusokban működő erőknél (kovalens, ionos és fémes kötés), ezért a mole-

kularácsos anyagok kevésbé kemények – például a nagy szénatomszámú, hosszú molekulákból felépülő paraffinok és zsírsavak kristályai viaszszerűen puhák –, olvadáspontjuk viszonylag alacsony.

A molekulakristályok rácspontjaiban elem- vagy vegyületmolekulákat találunk. Elemmolekulák találhatók a foszfor, a kén (a dián kénkristályok láthatók), a szelén és a jód kristályának rácspontjaiban. Viszonylag kevés számú a molekularácsos szervetlen vegyület (CO_2, NH_3, $HgCl_2$, As_4O_6 stb.). Az ásványok közül ilyen például az antimonit (Sb_2S_3) és a realgár (AsS). A jég hexagonális rendszerű molekulakristályait hidrogénkötések tartják össze. A hópelyhek mikroszkópos képén figyelhetjük meg, hogy a jég milyen csodálatos kristályalakzatokat tud létrehozni. A jég hexagonális kristályrendszeréről árulkodik, hogy a hópelyhek – legyenek bármennyire is különbözők – mindig hatsugaras felépítésűek. (Számos hópehelyfotó található a *snowcrytals.com* internetes oldalon.)

A szerves vegyületek – mivel molekulákból állnak – kristályos alakban molekularácsos anyagok. A dián szereplő modell a naftalinmolekulák kristályban való szabályos rendezettségét mutatja be. A kék színű kristályok pedig indigómolekulákból épülnek fel. A szerves vegyületek makroszkopikus kristályalakjai is nagyon sokfélék lehetnek: a cukrok és számos szerves sav (például borkősav, citromsav) zömök prizmákat hoz létre, a mentol kristályai ellenben hosszúak, tűszerűek.

Irodalom

BALÁZS ENDRE–SZAKÁLL SÁNDOR (1991): *Mineral rarities of Hungary*, Fine Arts Publishing House, Budapest.

HOLDEN, ALAN–SINER, PHYLIS (1960): *Crystals and Crystal Growing*, Anchor Books, New York.

MUCSKAI LÁSZLÓ (1971): *Kristályosítás*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN (1944): *Kristálykémia*, Királyi Magyar Egyetemi Nyomda, Budapest.

NYILASI JÁNOS (1980): *Általános kémia*, Gondolat Kiadó, Budapest.

PÁPAY LÁSZLÓ (2006): *Kristálytan, ásvány-, kőzettan*, Szegedi Egyetemi Kiadó, Szeged.

SZAKÁLL SÁNDOR (szerk.) (2002): *Minerals of the Carpathians*, Granit, Prague.

VERŐ JÓZSEF (1969): *Fémtan*, Tankönyvkiadó, Budapest.