Afbeelding 1. | *Toermalijn komt, door wisselende chemische samenstelling, in vele kleuren voor, soms ook binnen één enkel kristal (foto: Daniel J. Stair Jr).*

Het raadsel van de kleur van kristallen

A.J. (Tom) van Loon
Geological Institute Adam Mickiewicz University, Makow Polnych 6, 61-606 Poznan, Polen
tom.van.loon@wxs.nl
tvanloon@amu.edu.pl

Waarom zien we de wereld om ons heen in kleur? De natuurkunde geeft daarop een duidelijk antwoord: We zien niets als het volledig donker is, en als er enig (of veel) licht voorhanden is, dan zien we een voorwerp in de kleur(en) die overeenstemmen met de golflengtes van het licht dat door het voorwerp worden weerkaatst. Wordt (bijna) al het licht weerkaatst, dan is het voorwerp wit, wordt (bijna) geen licht weerkaatst, dan is het zwart, en worden (bijna) alleen de kleuren rood en geel weerkaatst, dat is het voorwerp oranje. Het lijkt simpel, maar er zijn nog altijd meer vragen dan antwoorden. Dat blijkt eens te meer uit onlangs vervaardigde kristallen.

De kleur van kristallen

Veel mineralen komen in verschillende kleuren voor. Zo heeft het kleurloze kwarts variëteiten in paars (amethyst), geel (citrien), zwart tot donkerbruin (rookkwarts), roze (rozekwarts), etc. Die verschillen zijn het resultaat van onzuiverheden in de vorm

van andere elementen dan Si die in het kristalrooster zijn opgenomen. Volledig zuiver kwarts komt (relatief) zo zelden voor dat ook deze 'variëteit' een eigen naam heeft gekregen (bergkristal).

Kristallen groeien uit een verzadigde oplossing of smelt. Wanneer die oplossing/smelt uiteenlopende stoffen bevat, kristalliseert – bijvoorbeeld bij afkoeling – eerst de minst oplosbare verbinding als mineraal uit. Daardoor verandert de samenstelling van de oplossing/smelt, en wordt het verzadigingspunt van een ander mineraal bij voortgaande afkoeling overschreden, waardoor een tweede mineraal uitkristalliseert, enzovoorts. Ook kan het zijn dat van het eerste mineraal nog kristallen ontstaan, die dan echter een iets andere chemische samenstelling hebben. Zo kan het voorkomen dat uit een oplossing waaruit kwarts neerslaat, eerst kwarts wordt gevormd, en daarna (doordat meer onzuiverheden in de oplossing zijn achtergebleven) amethyst. Dat levert dan kristallen op die van basis naar top van kleur veranderen (Afb. 1 of 2). Het mineraal waarbij zo de meest fraaie kristallen worden gevormd, is waarschijnlijk wel toermalijn, waarin (door een volgens een vast plan veranderende chemische samenstelling) binnen een enkel kristal tal van verschillende kleurzones kunnen zijn te onderscheiden (Afb. 2).

Omdat kleurvariëteiten van mineralen het gevolg zijn van onzuiverheden in de oplossing/smelt waaruit ze zijn ontstaan, kunnen dergelijke variëteiten niet worden gevormd uit een zuivere oplossing/smelt. Zou men bijvoorbeeld een hoeveelheid zeer zuiver bergkristal zo sterk verhitten dat er een smelt ontstaat, en laat men die smelt weer afkoelen, dan zal er weer alleen bergkristal uitkristalliseren. Er is immers geen verontreiniging in de smelt aanwezig die tot een kleuring van de kwarts zou kunnen leiden.

Dat lijkt logisch, en dat is ook logisch. En dat is ook voor mineralogen en chemici altijd de waarheid geweest. Maar nu blijkt ook dat geen waarheid meer te zijn; uit een zuivere oplossing zijn kristallen ontstaan met dezelfde chemische samenstelling, zonder verontreinigingen, maar met verschillende kleuren. Sommige kristallen waren oranje, andere blauw!

Bijzondere binding

Deze merkwaardige vondst werd uiteraard gedaan bij onderzoek van bijzondere stoffen. Het ging hierbij om organische verbindingen die werden onderzocht om na te gaan of potentiële brandstoffen zoals methanol zouden kunnen worden verkregen uit CO_2 (koolzuurgas, kooldioxide) op een manier en tegen een prijs die het mogelijk zou maken om fossiele brandstoffen, bijv. olie of benzine voor motoren, te vervangen.

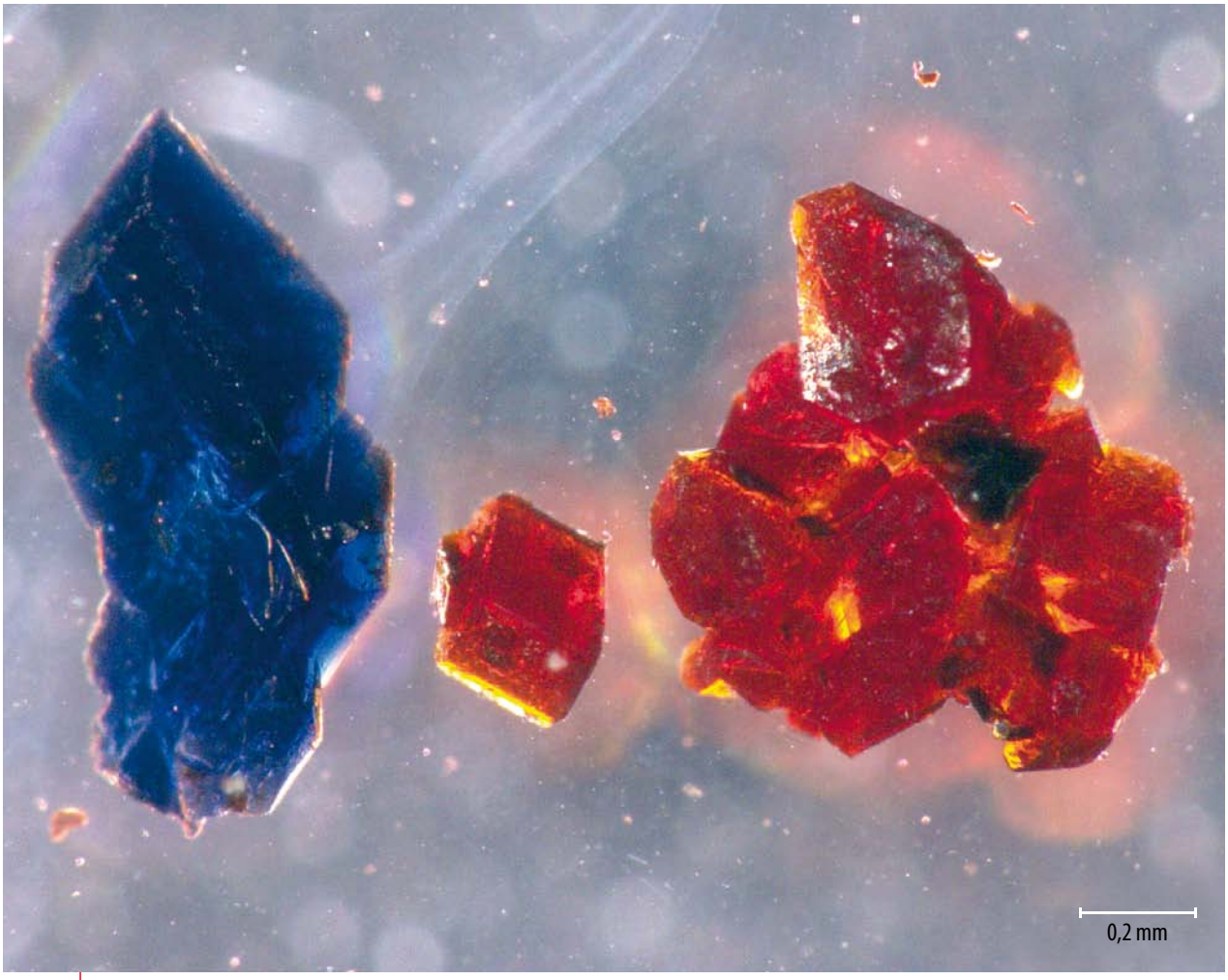
Bij de studie werd een organische stof gemaakt die tot nu toe alleen in vloeibare vorm bekend was. Van de moleculen in de vloeistof was bekend dat de samenstellende atomen een bijzondere vorm van binding hadden (een zogeheten agostische binding). Door dit type binding, dat een metaalatoom bindt aan de 'band' (=) tussen het koolstof-ion en de OH-groep van een op afstand liggende koolstof-hydroxylbinding (C=OH), worden de in complexe vormen 'opgerolde' ketens van moleculen in hun 3-dimensionale vorm gehouden. Dit type binding is vooral bekend van verbindingen die als katalysator voor bepaalde chemische reacties optreden. Daarvan wordt veel gebruik gemaakt in industriële processen zoals de vervaardiging van plastics.

Van vloeistof tot kristal en weer terug

De metaalatomen in een katalysator vormen gewoonlijk als het ware de motor van de katalyse. Die motor moet echter niet op het verkeerde moment aanslaan. Daarvoor zorgt de agostische binding. Die laat de katalyse namelijk pas toe wanneer daarvoor de juiste omstandigheden zijn geschapen. Om de door hen gewenste katalyse mogelijk te maken en om dat proces te kunnen beheersen, voegden de onderzoekers aan hun organische oplossing met agostische binding een molecuul toe dat molybdeen bevatte. Door die toevoeging kleurde de oplossing violet. Daarna voegden ze een andere vloeistof toe die ervoor zorgde dat de oplossing begon uit te kristalliseren. Dat gebeurde, zij het dat slechts een deel van de vloeistof, waarin het molybdeen was opgenomen, uitkristalliseerde.

Dat proces gebeurde op een vreemde manier; er ontstonden kristallen op de bodem en er ontstonden kristallen in het bovenste deel van de vloeistof. Wat nog merkwaardiger was: de kristallen op de bodem waren oranje, terwijl de kristallen bovenin blauw waren (Afb. 3). Dat was geen gevolg van hun chemische samenstelling. Als hetzij de oranje, hetzij de blauwe kristallen weer werden opgelost in een (aparte) fles met een oplossing met dezelfde samenstelling als de

Afbeelding 2. | *Geode (afkomstig uit Pleasant Grove, Utah) met amethystkristallen die van basis naar top veranderen van vrijwel kleurloos tot dieppaars (foto: Gubi).*



Afbeelding 3. | *Oranje en blauwe kristallen, uitgekristalliseerd uit een vloeistof met maar één verbinding (foto: Pacific Northwest National Laboratory).*

oorspronkelijke oplossing, dan verdwenen hun oranje, resp. blauwe kleur weer en bleef alleen de violette kleur van de vloeistof over. Ook wanneer de verandering van vloeistof naar vast en terug enkele keren werd herhaald, bleef hetzelfde effect optreden.

Kristalstructuur

Deze intrigerende processen moeten samenhangen met verschillen in kristalstructuur, zoals dat ook het geval is bij, bijvoorbeeld, kwarts, coesiet en tridymiet (alle SiO_2). De onderzoekers hebben daarom ook die structuur onderzocht (die overigens bij deze complexe organische verbinding wel veel ingewikkelder is dan bij de meeste mineralen).

De structuur van de oranje en blauwe kristallen bleek hetzelfde bouwplan te hebben. Een ringvormige sectie vormt een plat vlak en rust op het molybdeenatoom; vanaf de ringvormige top lopen strengen die de top met het molybdeenatoom verbinden. De strengen verschillen echter: één ervan is langer dan de andere en bevat een keten van drie koolstofatomen met ten minste één naar buiten stekend waterstofatoom. Deze langste keten zorgde voor de agostische binding. Die verliep van het middelste koolstofatoom bij de oranje kristallen, en van het laatste koolstofatoom bij de blauwe kristallen. Een miniem verschil in kristalstructuur leidt dus tot een totaal verschillende kleur.

Hoe kan dat?

Hier komt dus het nog steeds onoplosbare raadsel van kleuren weer ter sprake. Hoe is het mogelijk dat kristallen van dezelfde chemische verbinding, met een minimaal verschil in kristalstructuur, zo'n verschillende kleur hebben? Er moet een natuurkundige verklaring voor te vinden zijn, maar die is er vooralsnog niet. Een reden te meer om ons te blijven verwonderen over de kleurenrijdom die mineralen bieden. En zeker ook een reden om ons te blijven verbazen waarom minimale verontreinigingen grote kleurschakeringen in mineralen kunnen veroorzaken.

LITERATUUR

Van der Eide, E.F., Yang, P. & Bullock, R.M., 2013.
Isolation of two agostic isomers of an organometallic cation: different structures and colors. Angewandte Chemie, International Edition 52 (39): pp 10190-10194.