

Kristali - molekularni

- nemolekularni

- kovinski

- kovalentni

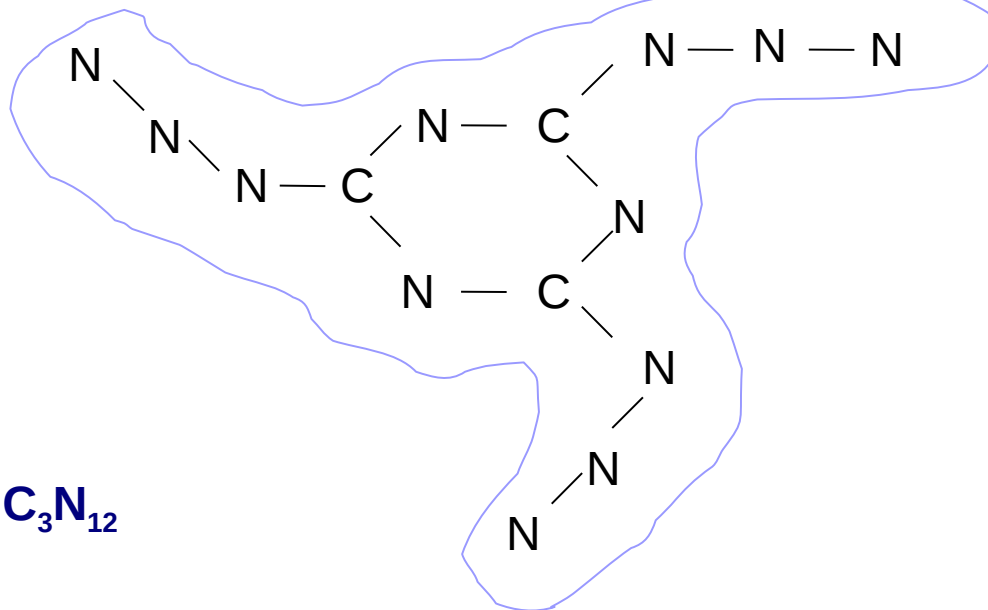
- ionski

Vezi v kristalih so najpogosteje hibridi med zgoraj naštetimi.

## MOLEKULARNI KRISTALI

Molekularne kristale predstavljajo pravilno "zložene" molekule, v katerih so **kovalentne vezi**, bistveno močnejše od vezi, ki jih molekula lahko tvori navzven.

Molekularni kristali imajo **nizko trdoto in odpornost na delovanje zunanjih sil**, zlahka se razijo in poškodujejo, **so izolatorji in imajo nizko tališče**



Molekula  $C_3N_{12}$

## KOVINSKI KRISTALI

Vez med atomi z **nizko, vendar podobno elektronegativnostjo** je najpogosteje **kovinska**. Kovinska vez ni usmerjena.

Kovinski kristali imajo kristalno strukturo v kateri so atomi zloženi tako, da so **razdalje med njimi najmanjše** in:

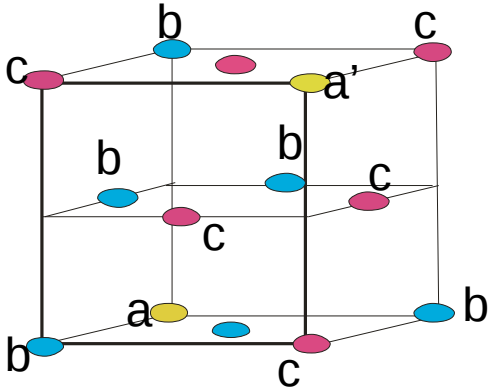
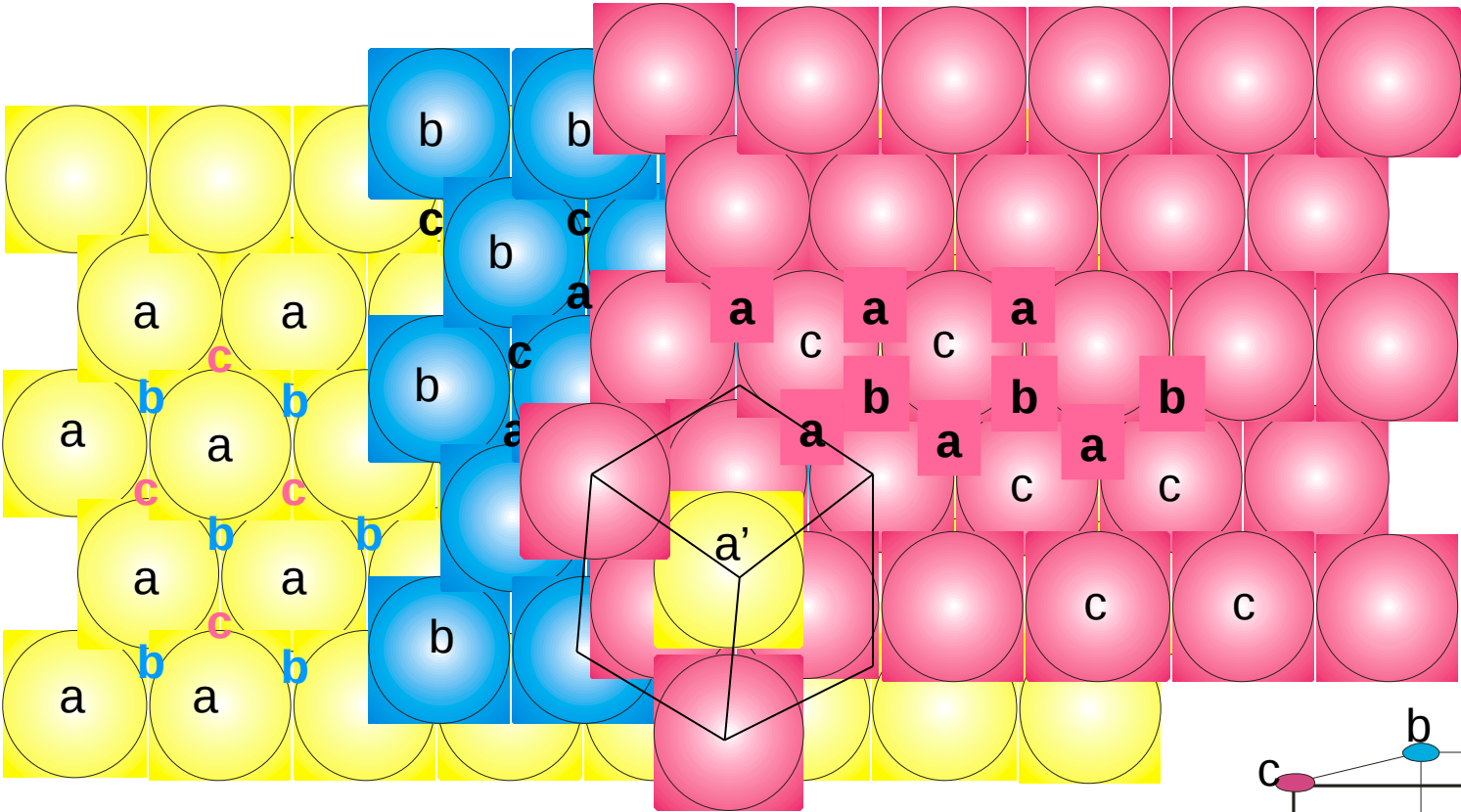
- 1) vsak atom se dotika 12 najbližjih sosednjih atomov
- 2) volumen praznin med atomi je minimalen

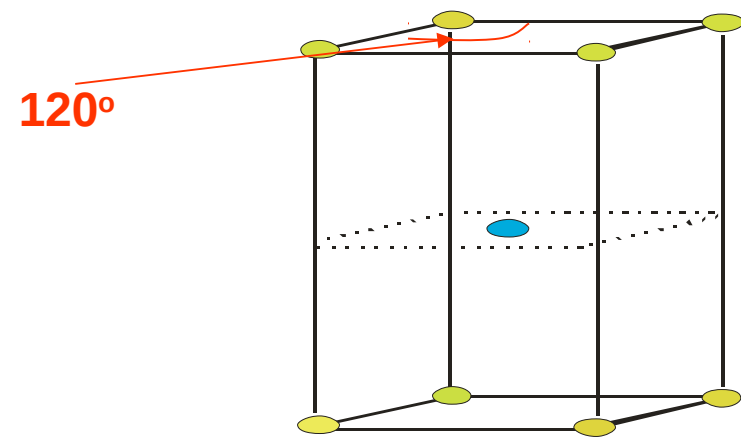
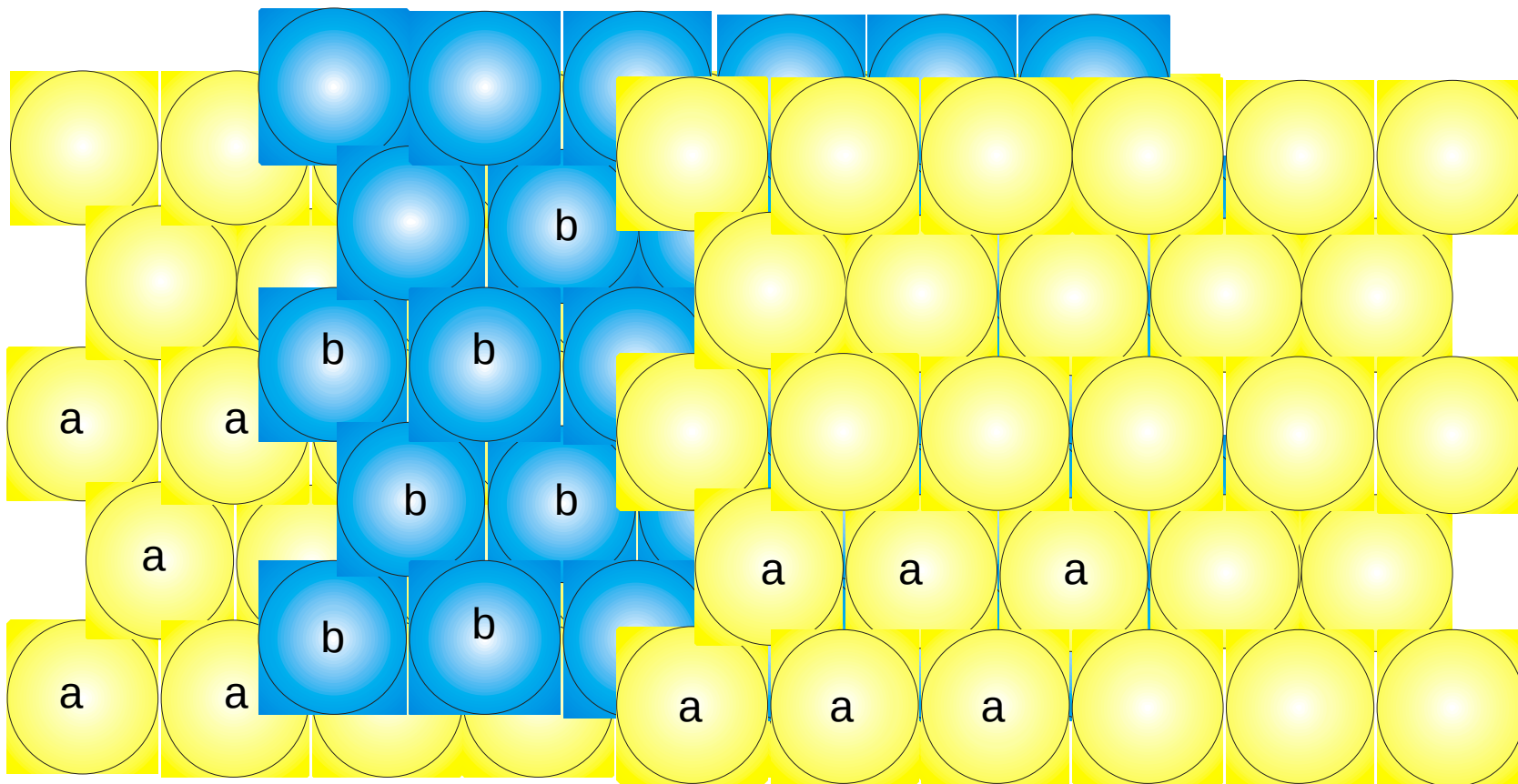
Pogoja sta enakovredna za zlog atomov z enakimi radiji.

## GOSTI ZLOG

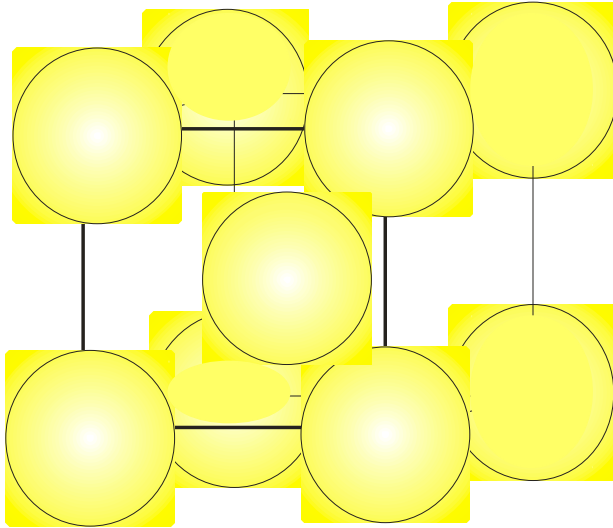
Razporeditev atomov v kovinskih kristalih najpogosteje ustreza **kubičnemu gostemu zlogu** (CubicClosestPacking), ki pripada prostorski grupi  $F_{4/m}^{-3} 2/m$  ali **heksagonalnemu gostemu zlogu** (HexsagonalClosestPacking), ki pripada prostorski grupi  $P_{63/m} 2/m 2/c$ .

Zloga se ločita po načinu zamika plasti atomov.





## TELESNO CENTRIRANE KUBIČNE STRUKTURE ( $I 4/m -3 3/m = Im3m = O_h^5$ )



V telesno centrirani kubični strukturi (BodyCenteredCubic) je **vsak atom obdan z osmimi sosednjimi atomi**. Zlog ni tako gost kot pri CCP ali HCP in ima nekoliko višji odstotek praznin med atomi.

Sposobnost snovi (elementa ali spojine) da **kristali v različnih strukturnih oblikah** imenujemo **polimorfizem**.

Različne strukturne tipe spojine pa **polimorfi** ali **polimorfne modifikacije**.

**Alotropizem - polimorfizem elementov (modifikacije - alotropi)**

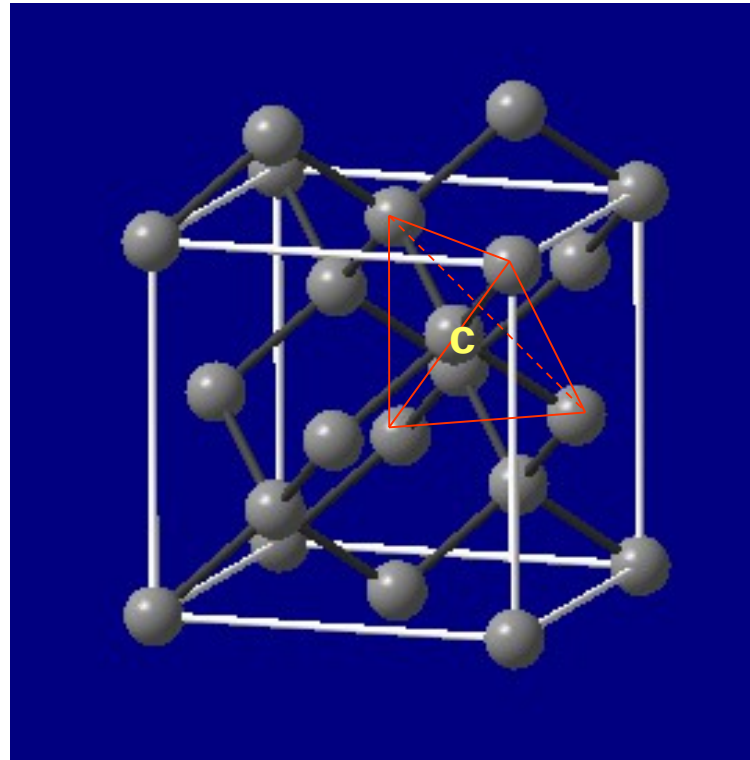
## KOVALENTNI STRUKTURNI TIPI

V kovalentnih kristalih kovalentne vezi močno povezujejo sosednje atome. **Šibke vezi niso prisotne**. Kristal v celoti predstavlja molekulo velikanko.

**Kovalentni kristali imajo** visoko trdoto in visoko tališče. Usmerjena narava kovalentnih vezi ustreza strukturam z **nizkim koordinacijskim številom**, kar ima za posledico veliko medatomskega prostora in **nizko gostoto minerala**.

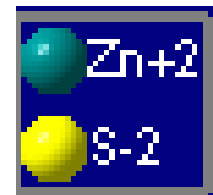
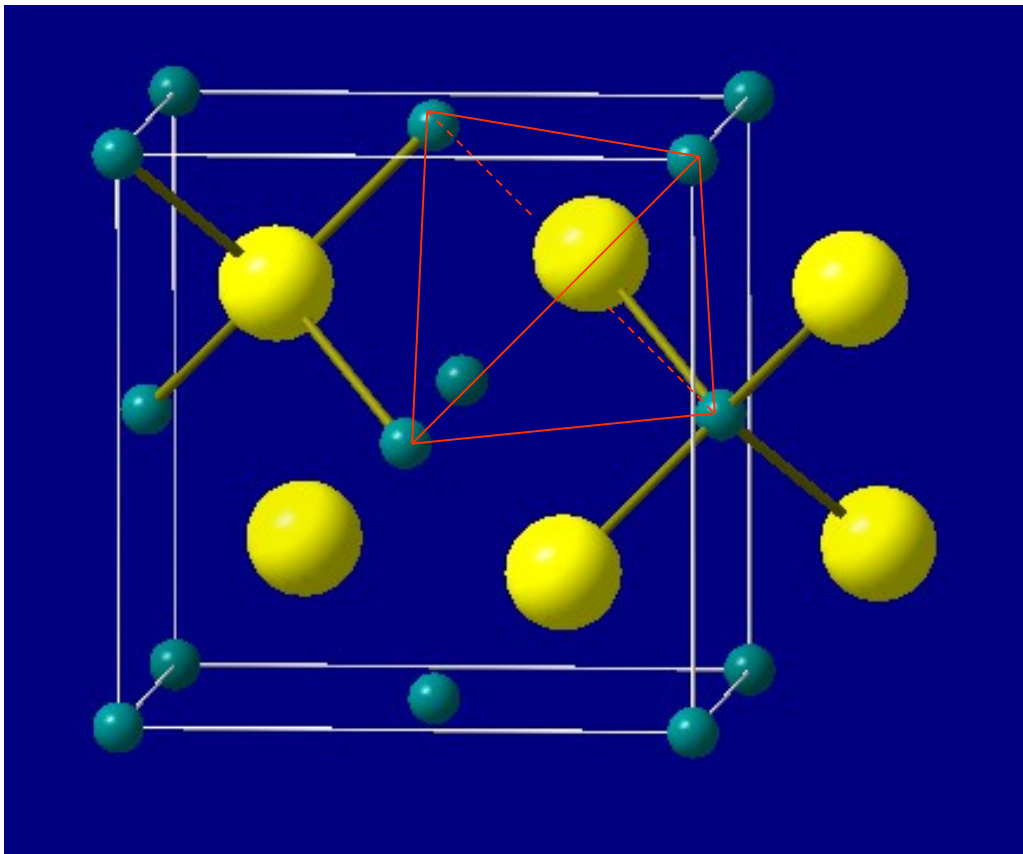
# STRUKTURA DIAMANTA

( $F 41/d -3 2/m = Fd3m = O_h^7$ )



Atom c na zgornji sliki je tetraedrično koordiniran.  
Koordinacijski polieder - polieder, ki ga definirajo veznice med  
vsemi atomi, ki obkrožajo izbrani atom.

## STRUKTURA SFALERITA ( $F - 43m = T_d^2$ )



Dva elementa, oba z visoko elektronegativnostjo in sposobnostjo tvorbe tetraedrično koordiniranih  $sp^3$  orbital, lahko tvorita kristalno strukturo značilno za sfalerit (ZnS). Struktura je podobna diamantovi, z razliko da je v strukturi sfalerita atom enega elementa tetraedrično obdan z atomi drugega elementa. Strukturo sfalerita tvorita dve penetrirajoči ploskovno centrirani kubični prostorski celici, eno gradi S, drugo Zn.

Ena celica je zamaknjena glede na drugo za  $1/4$  smeri  $a_1$ ,  $a_2$  in  $a_3$ .

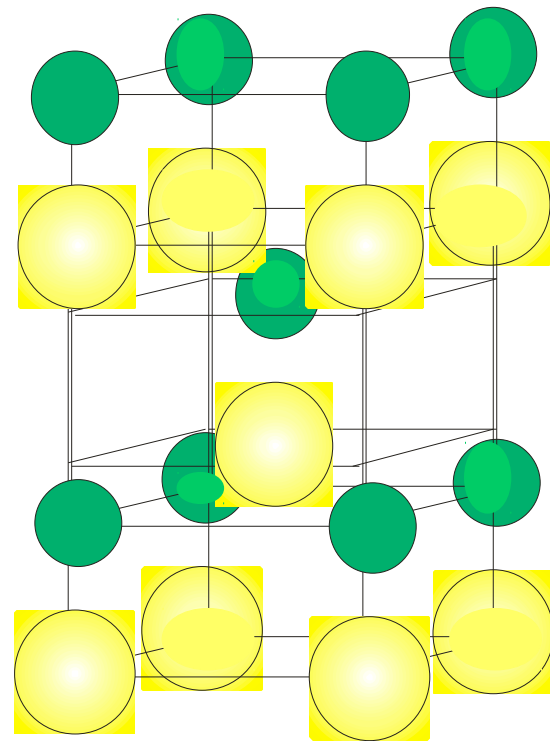
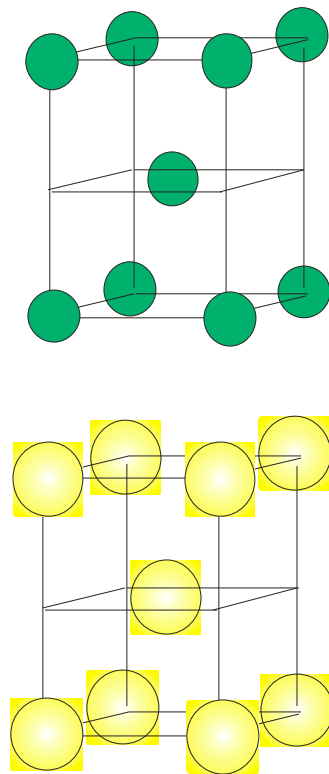
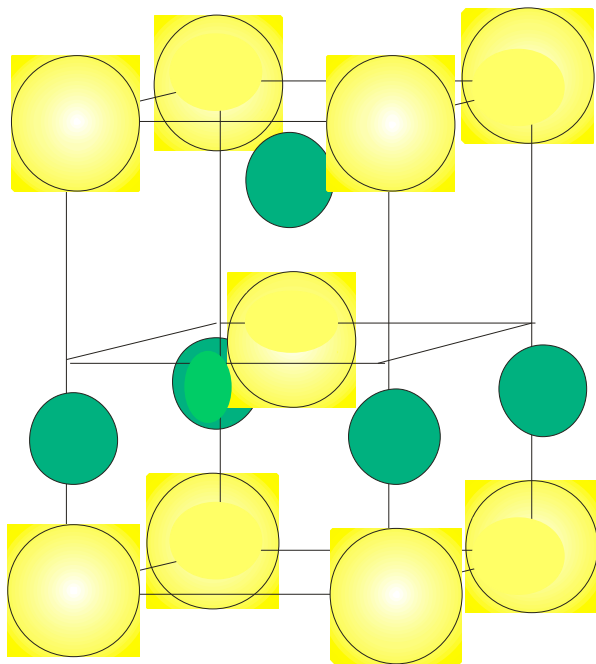


# STRUKTURA WURTZITA ( $P 63mc = C_{6v}^4$ )

Spojina ZnS lahko kristali v kubični strukturi sfalerita ali v **heksagonalni strukturi wurtzita**.

V slednji je vsak atom cinka koordiniran s štirimi atomi žvepla in vsak atom žvepla tvori vezi s štirimi atomi cinka.

Strukturo wurtzita lahko predstavimo kot **dve interpenetrirajoči osnovni celici heksagonalnega gostega zloga od katerih ena leži neposredno nad drugo**.



## Potencialna energija in tangentnost

V prvem približku ionsko kristalno strukturo sestavljajo relativno **veliki anioni v gostem zlogu** z manjšimi kationi, ki zapolnjujejo nekatere od intersticijskih praznin.

Taka struktura lahko sprejme le katione, ki so dovolj veliki, da intersticije v celoti zapolnijo in so **tangentni z ioni, ki jih obdajajo**. Na tak način je **potencialna energija rezultirajočega kristala najmanjša**.

## Razmerje radijev in koordinacijski poliedri

Največje število velikih ionov (X), ki lahko obkroža in se hkrati dotika manjšega iona (A) je odvisno od razmerja njunih radijev  $RA/RX$ .

$$RA/RX = 1$$

$$1 > RA/RX > 0.73$$

$$0.73 > RA/RX > 0.414$$

$$0.414 > RA/RX > 0.225$$

$$0.225 > RA/RX > 0.155$$

$$RA/RX < 0.155$$

koord. št. = 12 (kubični ali heksagonalni gosti zlog)

koord. št. = 8 (v ogliščih kocke)

koord. št. = 6 (v ogliščih oktaedra)

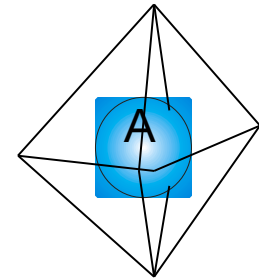
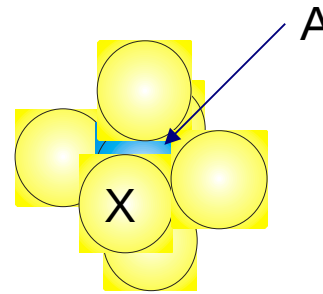
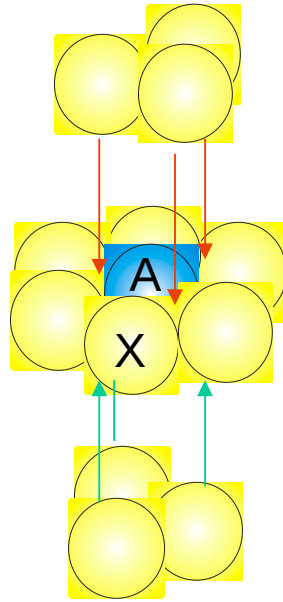
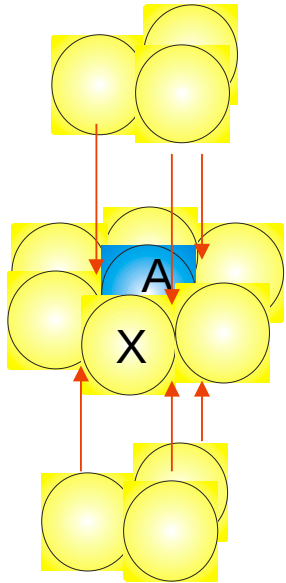
koord. št. = 4 (v ogliščih kvadrata)

koord. št. = 4 (v ogliščih tetraedra)

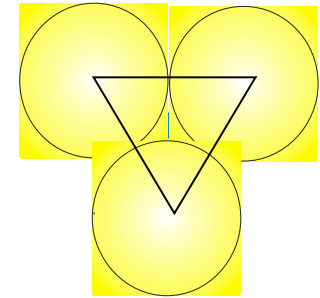
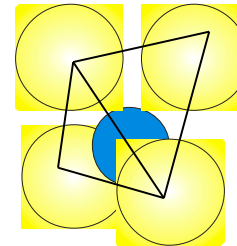
koord. št. = 3 (v ogliščih trikotnika)

koord. št. = 2 (linearno na nasprotnih straneh kationa)

RA/RX=1

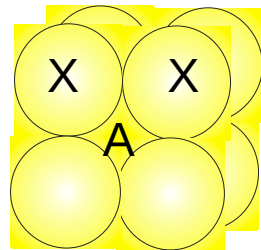
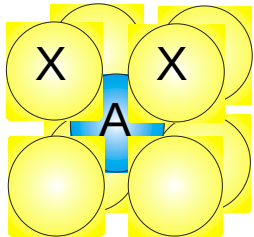


RA/RX=0.73-0.41

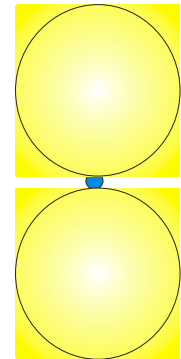


RA/RX=0.41-0.21

RA/RX=0.22-0.15



RA/RX manj od 0.15



Regularni koordinacijski poliedri (anioni ekvidistantni glede na kation)

## Prvo Pauling-ovo pravilo

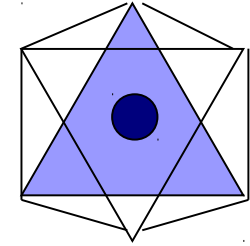
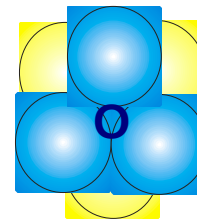
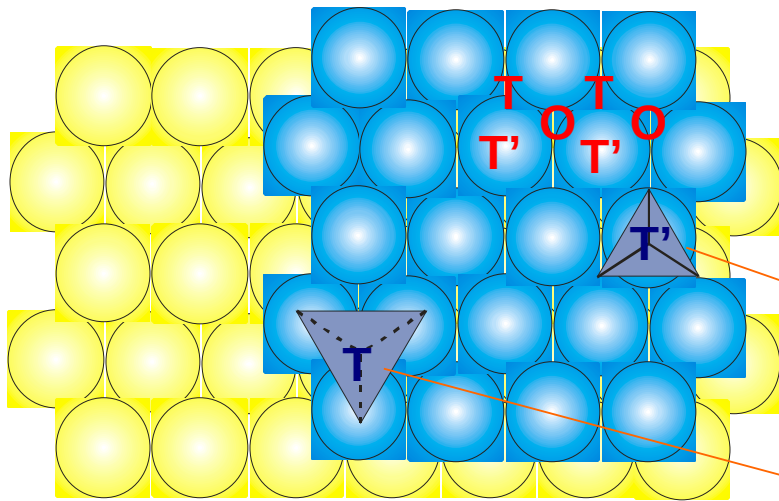
**Koordinacijski polieder iz anionov se formira okoli vsakega kationa, pri čemer je razdalja kation-anion enaka vsoti radija karakterističnega zloga in razmerja radijev, ki določa tako naravo koordinacijskega poliedra kot koordinacijsko število kationa.**

## Intersticije v gostem zlogu

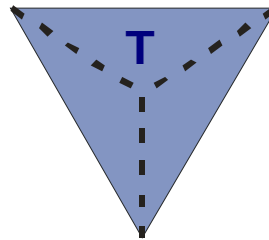
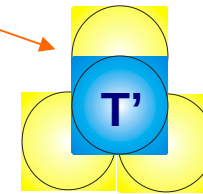
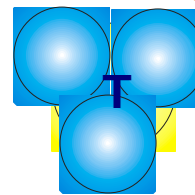
Tako v kubičnem kot tudi v heksagonalnem gostem zlogu, ki ju lahko predstavimo kot zaporedje plasti v gostem zlogu, nastajata dva tipa intersticij:

- 1) oktaedrične intersticije (lahko jih zapolni ion z oktaedrično koordinacijo)
- 2) tetraedrične intersticije (lahko jih zapolni ion s tetraedrično koordinacijo)

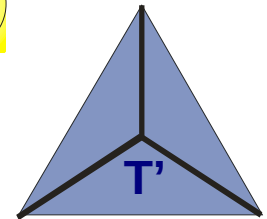
# oktaedrična praznina – med obema plastema



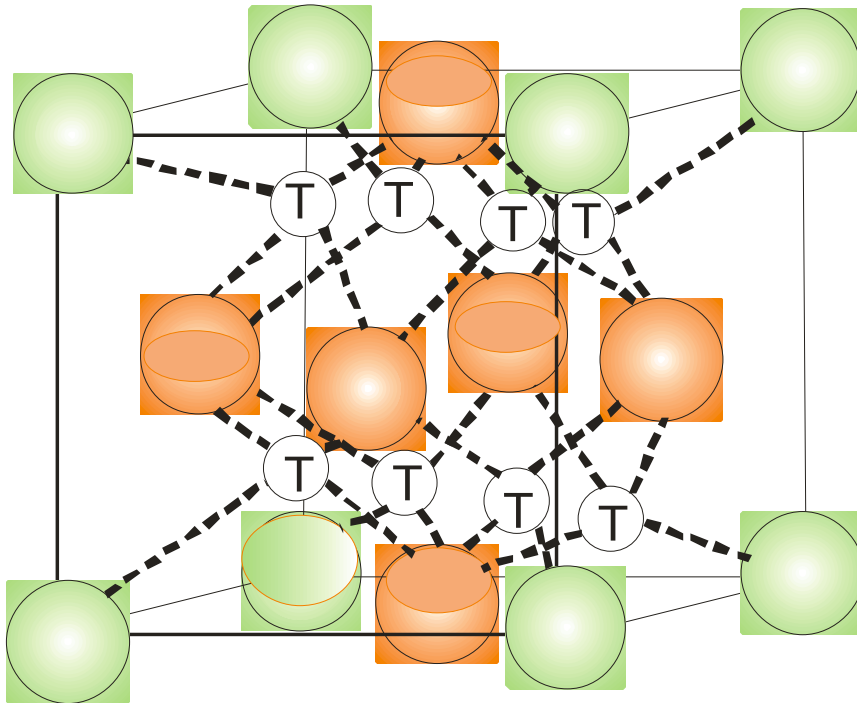
## tetraedrični praznini



T-malo nad medplastno ravnino

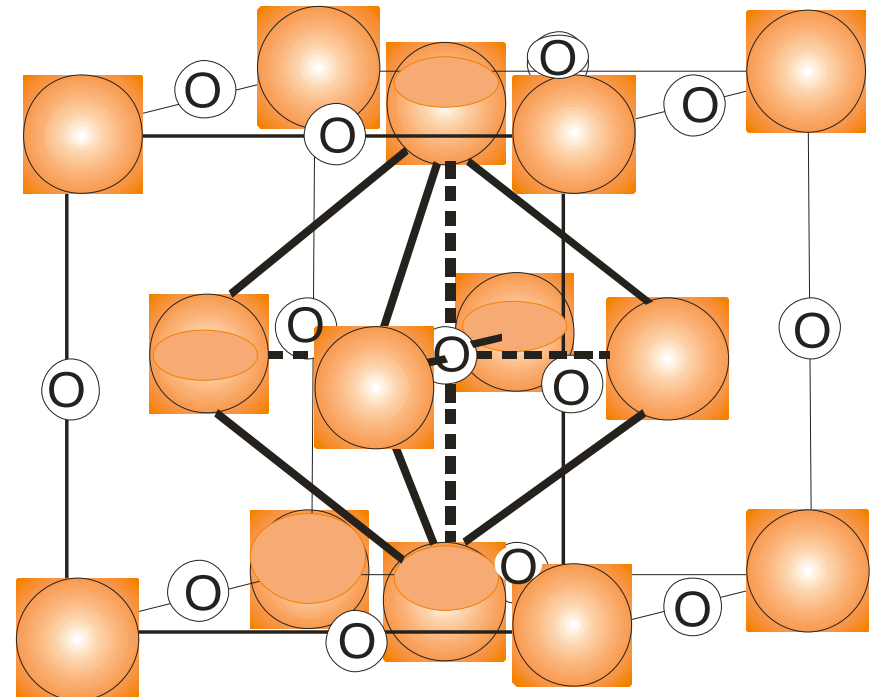


T'-malo pod medplastno ravnino



oktaedrske intersticije –  
 -vsaki celici pripadajo **štiri**,  
 $\frac{1}{4}$  vsake od 12 robnih in ena  
 v središču.

osem tetraedrskih intersticij



## Klasifikacija struktur (Lima-de-Faria)

J. Lima-de-Faria je l. 1965 postavil klasifikacijo struktur na osnovi **tipa zloga velikih ionov (X)** in **načina zapolnitve intersticij**.

$X^c$  - kubični gosti zlog

$X^h$  - heksagonalni gosti zlog

$X^{sc}$  - preprosti (simple) kubični zlog

$A^t$ - tetraedrična koordinacija

$A^o$  - oktaedrična koordinacija

$A^{cb}$  - koordinacija v ogliščih kocke

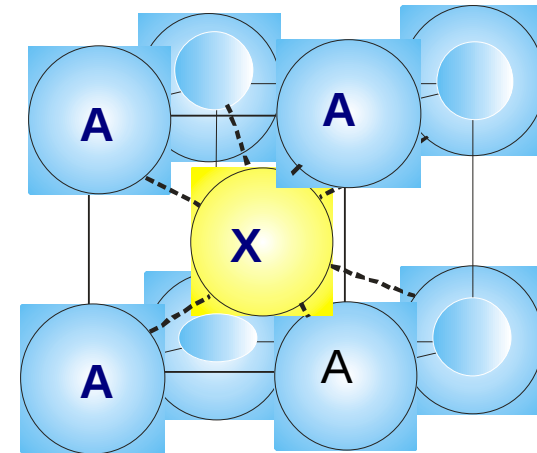
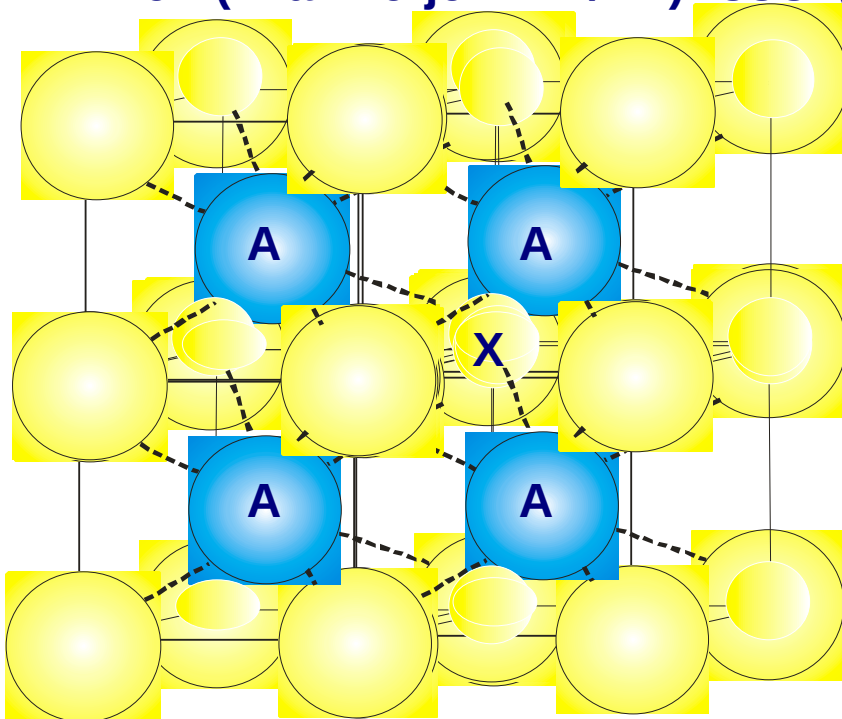
CsCl ali  $A^{cb}X^{sc}$  struktura ( $P 4/m -3 2/m = Pm3m = Oh1$ )

Kristali v katerih je **naboj ionov A in X enak**, vendar z nasprotnim predznakom, vsebujejo enako število obojih in imajo **splošno formulo AX**.

Če je  $RA/RX > 0.73$ , je najugodnejša koordinacija **osmih X ionov okoli A iona**.

Taka koordinacija je dosežena, kadar zavzamejo **X ioni preprosti kubični zlog**, **A ioni pa se umestijo v relativno velike intersticije**.

Primeri (z razmerjem  $RA/RX$ ): CsCl (0.92), NH<sub>4</sub>Cl (0.79), CsBr (0.86), CsI (0.76)





## NaCl (halit) ali $A^{\circ}X^{\circ}$ struktura ( $F 4/m -3 2/m = Fm3m = O_h^5$ )

Za razmerja  $RA/RX$  med 0.73 in 0.41 je najugodnejša oktaedrična koordinacija šestih X ionov okoli A iona.

Koordinacija je dosežena tako, da tvorijo X ioni kubični gosti zlog, manjši A ioni pa zasedajo oktaedrična mesta.

Kadar je razmerje  $RA/RX$  večje od 0.41 so A ioni dovolj veliki, da onemogočajo pravi gosti zlog X ionov.

Primeri (z razmerjem  $RA/RX$ ):

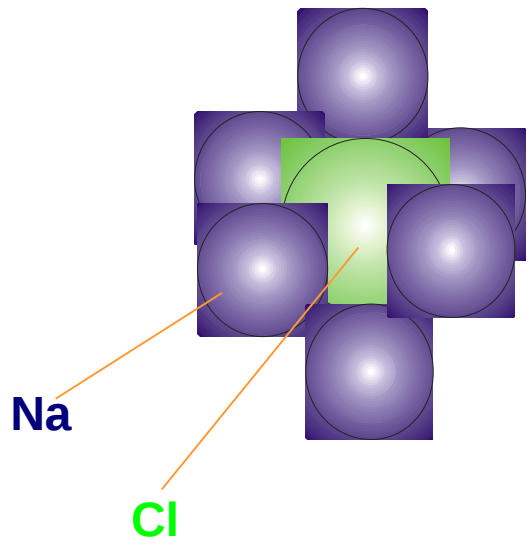
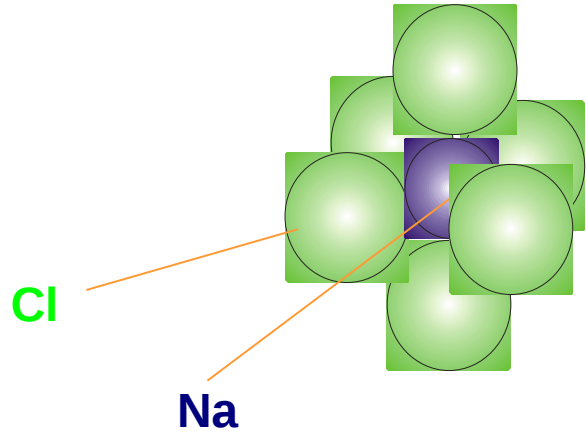
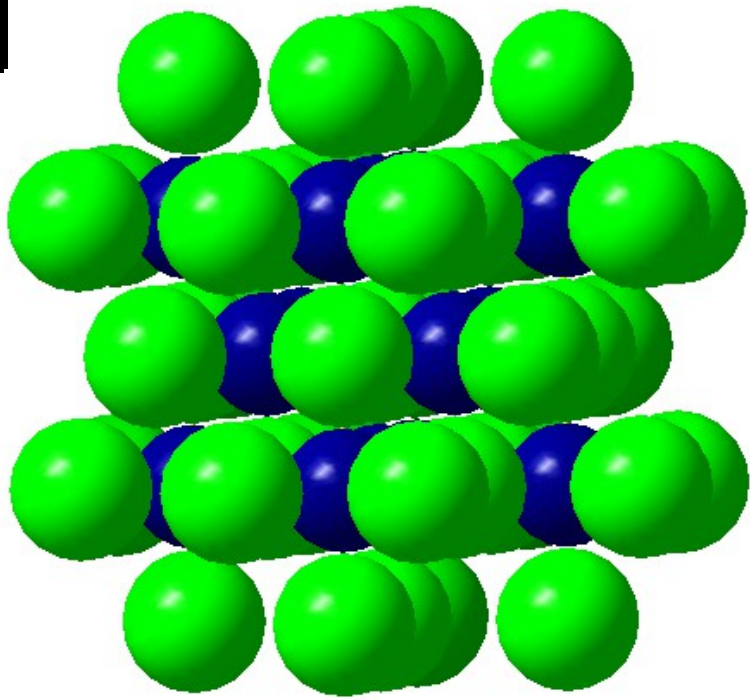
**Haloidi:** LiF(0.57), LiCl(0.42), LiBr(0.39), LiI(0.35), NaF(0.73), NaCl(0.54), NaBr(0.50), NaI(0.44), KF(1.00), KCl(0.73), KBr(0.68), KI(0.60), RbF(1.11), RbCl(0.81), RbBr(0.75), RbI(0.67), CsF(1.26), AgF(0.95), AgCl(0.70), AgBr(0.65)

**Oksidi:** MgO(0.47), CaO(0.71), SrO(0.80), BaO(0.96), VO(0.63), MnO(0.57), FeO(0.53), CoO(0.51), NiO(0.49)

**Sulfidi:** MgS(0.36), CaS(0.54), SrS(0.61), BaS(0.73), MnS(0.43), PbS(0.65)



Na+1  
Cl-1



Ionska struktura bo stabilna dokler je vsota moči elektrostatskih vezi, ki dosega anion enaka njegovemu naboju.

elektrostatska vez - valenca kationa/koordinacijsko število kationa

**NiAs (nikelin) ali  $A^{\circ}X^h$  struktura (P 63/m 2/m 2/c = P63mmc =  $D_{6h}^4$ )**

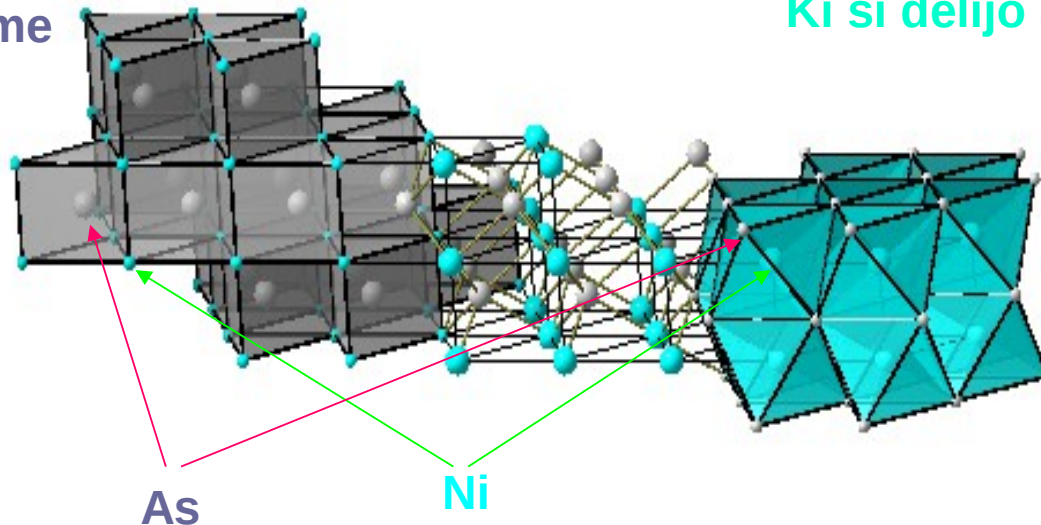
$A^{\circ}X^h$  strukturo zavzamejo spojine katerih vezi so večinoma kovinske.

V nikelinovi strukturi nikljevi atomi zapolnjujejo oktaedrske intersticije v heksagonalnem gostem zlogu arzenovih atomov.

*Primeri:* NiS (breithauptit), **FeS(pirotin)**, CoS, VS, in spojine, v katerih so prehodne kovine in Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se ali Te.

As atomi-središče  
trigonalne prizme

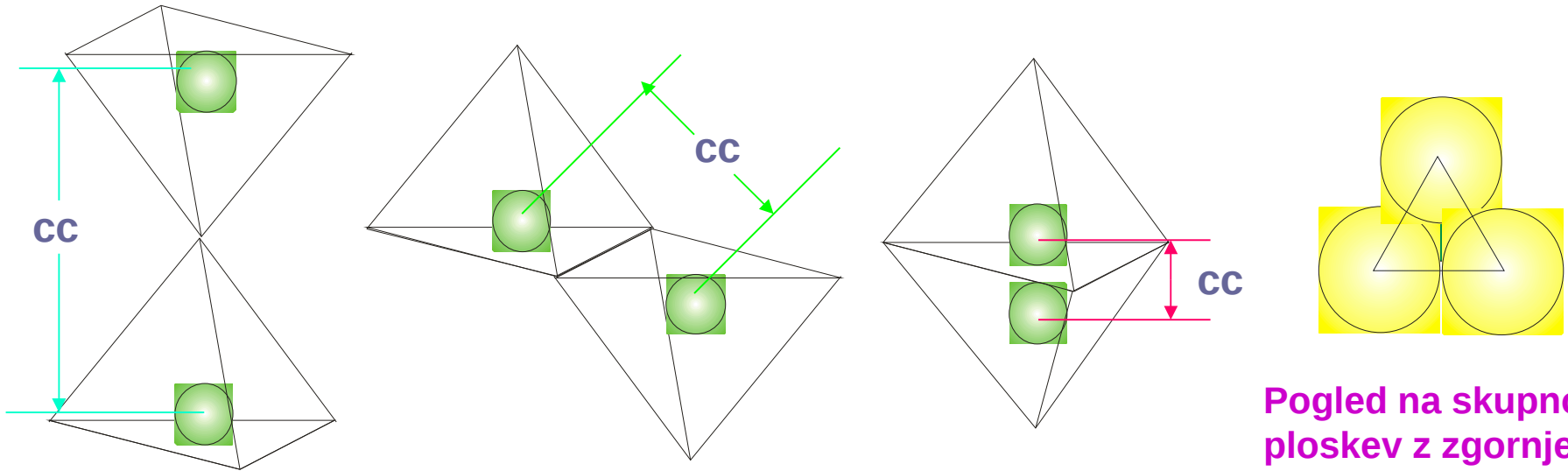
Ni atomi – središča oktaedrov,  
Ki si delijo stranice



## Tretje Paulin-govo pravilo

Prisotnost **skupnih robov**, še posebno pa **skupne ploskve dveh anionskih koordinacijskih poliedrov** v strukturi **zmanjšajo stabilnost ionske kristalne strukture**, še posebej kadar so kationi v anionskem poliedru:

- 1) z visokim nabojem,
- 2) nizkim koordinacijskim številom,
- 3) z razmerjem  $RA/RX$  blizu spodnje meje koordinacijskega poliedra.



Oglišča tetraedra zasedajo  $O^{2-}$  anioni, center pa  $Si^{4+}$  kation.  
CC-razdalja med centroma  $Si^{4+}$  kationov.

Pogled na skupno ploskev z zgornjega kationa.

Odbojna sila deluje skozi praznino med anioni.

## Četrto Pauling-ovo pravilo

V kristalu z različnimi kationi, tisti z visoko valenco in nizkim koordinacijskim številom težijo k strukturi, v kateri ne bi delili elementov koordinacijskih poliedrov.

## Peto Pauling-ovo pravilo

Število različnih gradnikov kristala se minimizira. Kristali v svojo strukturo vključujejo čimmanjše število različnih osnovnih gradnikov.

### $A^tX^c$ in $A^tX^h$ strukture

$RA/RX = 0.22-0.41$ , A-50% tetraedrskih intersticij

$A^tX^c$  (F -43m =  $T_d^2$ ) - ZnS – sfalerit – vez bolj kovalentna

$A^tX^h$  (P 63mc =  $C_{6v}^4$ ) - ZnS – wurtzit – vez bolj kovalentna

**Primeri  $A^tX^c$**  : CuCl, CuBr, CuI, BeS, BeSe, BeTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb.

**Primeri  $A^tX^h$** : BeO (bromelit), ZnO (cinkit), CdS (greenockit), CdSe, AlN, GaN, InN, MgTe.

V ionskih spojinah kjer je **naboj A dvakrat tolikšen kot naboj X** mora biti število X ionov dvakrat večje od števila A ionov. To je doseženo, kadar **A ioni zasedajo le 50% oktaedrskih ali 25% tetraedrskih intersticij v kubičnem ali heksagonalnem gostem zlogu X ionov.**

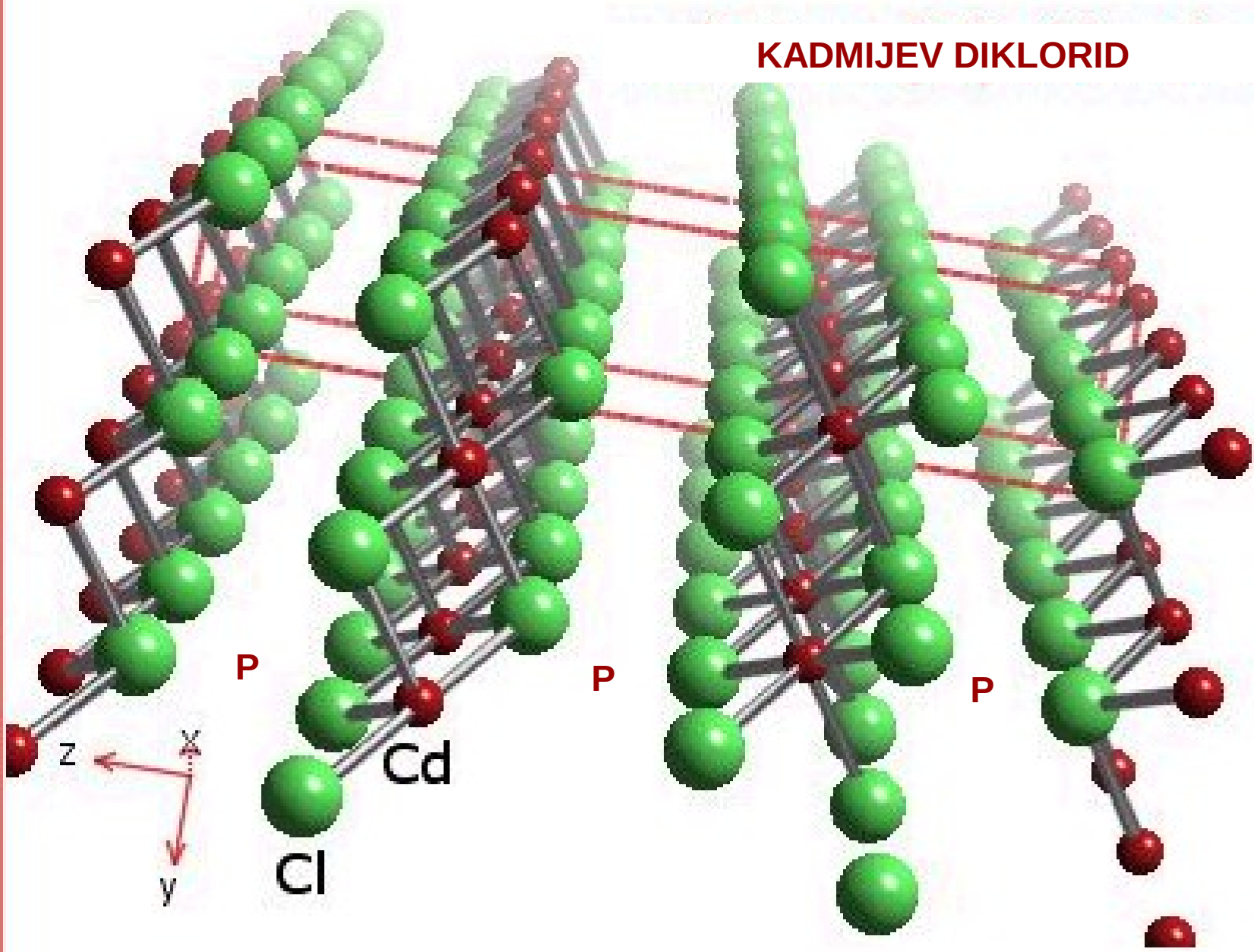
Lima-de-Farijevi simboli za te strukture so: A<sup>o</sup>X<sub>2</sub><sup>c</sup>, A<sup>o</sup>X<sub>2</sub><sup>h</sup>, A<sup>t</sup>X<sub>2</sub><sup>c</sup>, A<sup>t</sup>X<sub>2</sub><sup>h</sup>.

**CdCl<sub>2</sub> ali A<sup>o</sup>X<sub>2</sub><sup>c</sup> struktura (R -3 2/m = R-3m = D<sub>3d</sub><sup>5</sup>)**

**Večji X (Cl) anioni zavzemajo kubični gosti zlog. Manjši A (Cd<sup>2+</sup>) kationi zasedajo le 50% oktaedrskih mest** v ravninah pravokotnih na -3 os ploskovno centrirane kocke X ionov. Vzporedno ravninam Cd<sup>2+</sup> ionov so ravnine praznih (nezasedenih) oktaedrskih intersticij.

Koordinacija je 6:3 (**šest X ionov obkroža A ion in trije A ioni obkrožajo X ion**). Cd-Cl vez predstavlja resonanco med ionsko in kovalentno vezjo, zato je razdalja vezi manjša od vsote ionskih radijev. Med Cl atomi sosednjih CdCl<sub>2</sub> ravnin delujejo Van der Waals-ove sile. Posledično ima dobro razkolnost vzporedno tem ravninam in višji koeficient termalnega raztezka pravokotno na te ravnine kot vzporedno z njimi.

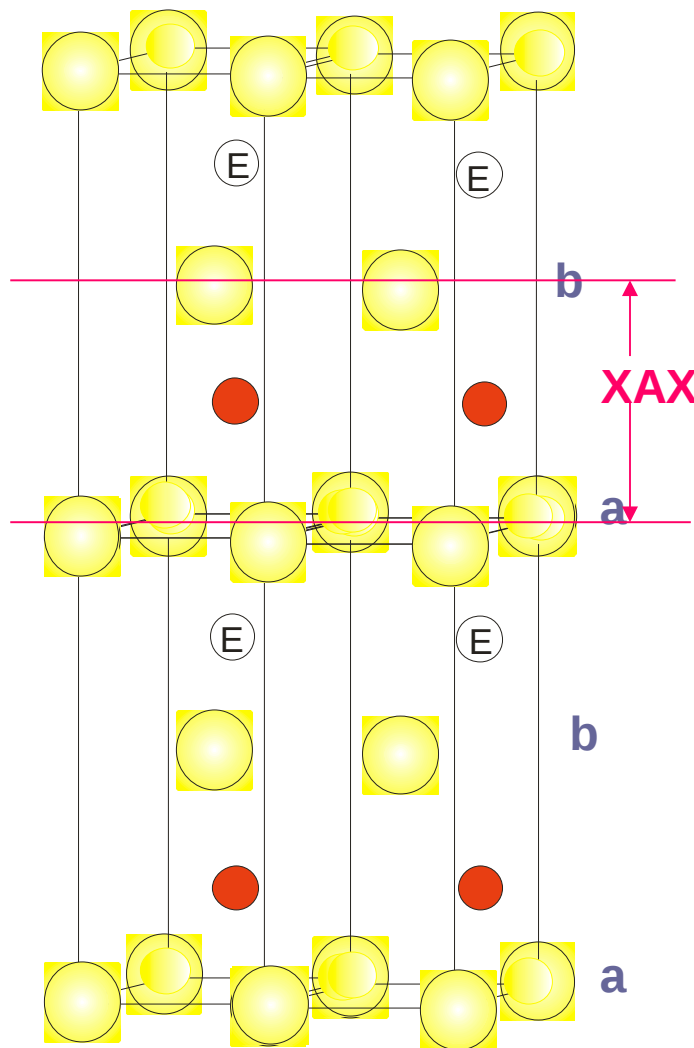
# KADMIJEV DIKLORID



## $CdI_2$ ali $A^oX_2^h$ struktura ( $P-32/m1 = P-3m1 = D_{3d}^3$ )

X (I-) ioni tvorijo heksagonalni gosti zlog, A ( $Cd^{2+}$ ) ioni pa zasedajo le eno od dveh oktaedrskih mest. Vez med A in X ioni je ionska, med vzporednimi XAX ravninami pa delujejo Van der Waals-ove sile.

Posledično imajo kristali dobro razkolnost in preferirano rast ploskev vzporedno XAX ravninam.

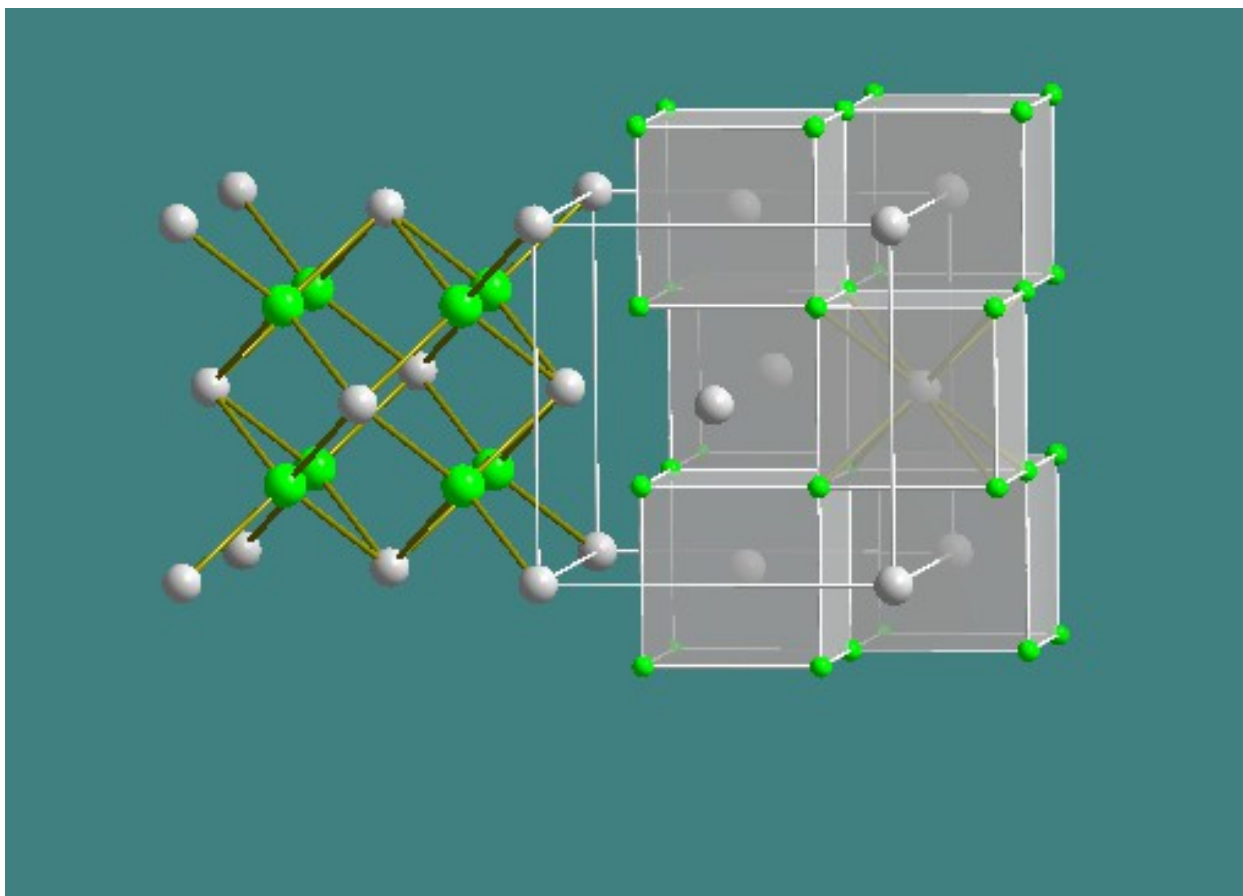




$\text{CaF}_2$  (fluorit) ali  $A^{\text{cb}}X_2^{\text{sc}}$  struktura ( $F 4/m -3 2/m = Fm3m = O_h^5$ )

Kadar razmerje  $RA/RX$  preseže 0.73 je najugodnejša koordinacija 8 X atomov okoli A atoma.

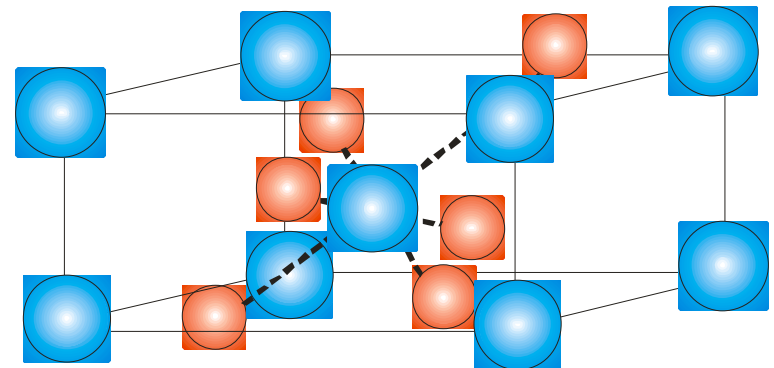
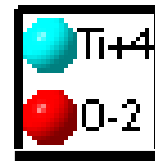
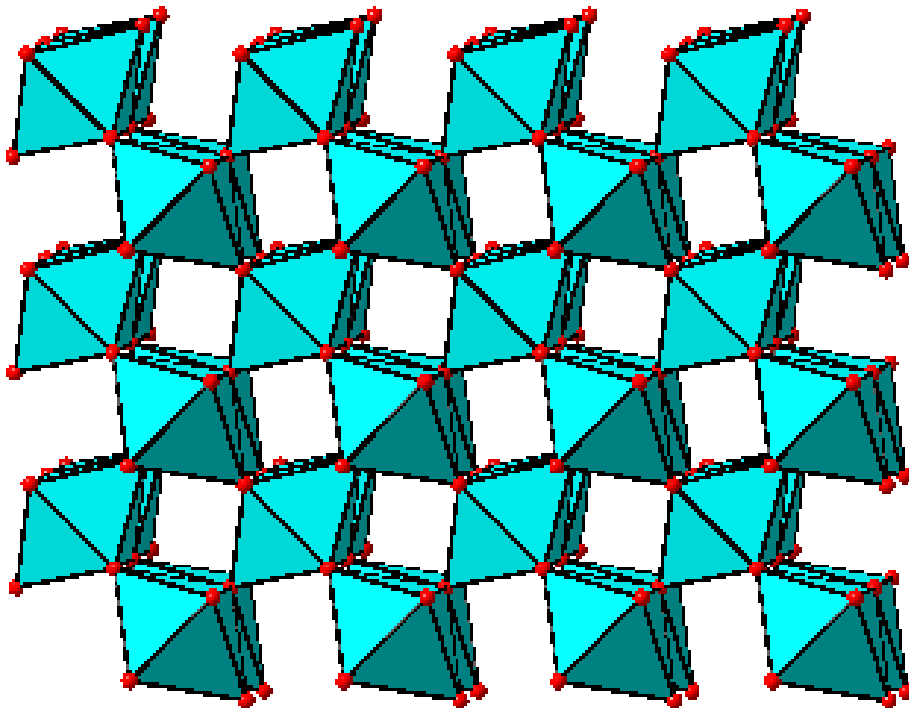
$AX_2$  struktura v tem primeru je podobna CsCl strukturi, le da ima le vsaka druga kocka preprostega kubičnega zloga v svojem središču kation.



**TiO<sub>2</sub> (rutil) struktura (P 4<sub>2</sub>/m 2<sub>1</sub>/n 2/m = P4<sub>2</sub>/mnm = D<sub>4h</sub><sup>14</sup>)**

V primeru **razmerja radijev med 0.73 in 0.41** lahko spojina AX<sub>2</sub> privzame strukturo rutila, v kateri so A (Ti<sup>4+</sup>) ioni oktaedrično koordinirani s šestimi X (O<sup>2-</sup>) ioni.

Struktura je tetragonalna, Ti ioni zasedajo oglišča in središče osnovne celice, šest kisikov je oktaedrično koordiniranih okoli enega Ti in vsak kisikov ion tvori vezi s tremi Ti ioni.



## Izotrukturnost

Spojini katerih atomi so tvorijo enako kristalno strukturo imenujemo *izostrukturni*. (n.pr.:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,.....)

izostrukturen = izotipen = izomorfen

## STRUKTURE TIP A<sub>2</sub>X

Pri gostem zlogu X ionov bi bila lahko struktura A<sub>2</sub>X tipa A<sub>2</sub><sup>t</sup>X<sup>c</sup> (F 4/m -3 2/m) ali A<sub>2</sub><sup>t</sup>X<sup>h</sup> (P 6<sub>3</sub>/m 2/m 2/c), v katerih so vse tetraedrske intersticije v celoti zapolnjene z A ioni. V strukturi A<sub>2</sub><sup>t</sup>X<sup>h</sup> bi prišlo do delitve ploskev med koordinacijskimi tetraedri, zato taka struktura v teoriji ni mogoča v praksi pa ne opažena. V strukturi A<sub>2</sub><sup>t</sup>X<sup>c</sup> koordinacijski tetraedri delijo le robove in jo pogosto zasledimo v ionskih kristalih ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

## Antistrukturnost

Strukture, ki so si nasprotne v smislu da **mesta, ki jih v eni strukturi zasedajo kationi v drugi pripadajo anioni in obratno** imenujemo antistrukture ali antitipe.

Struktura  $A_2^tX^c$  je antifuoritna.

## STRUKTURE TIPA $A_2X_3$

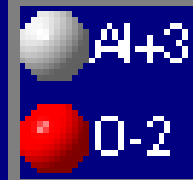
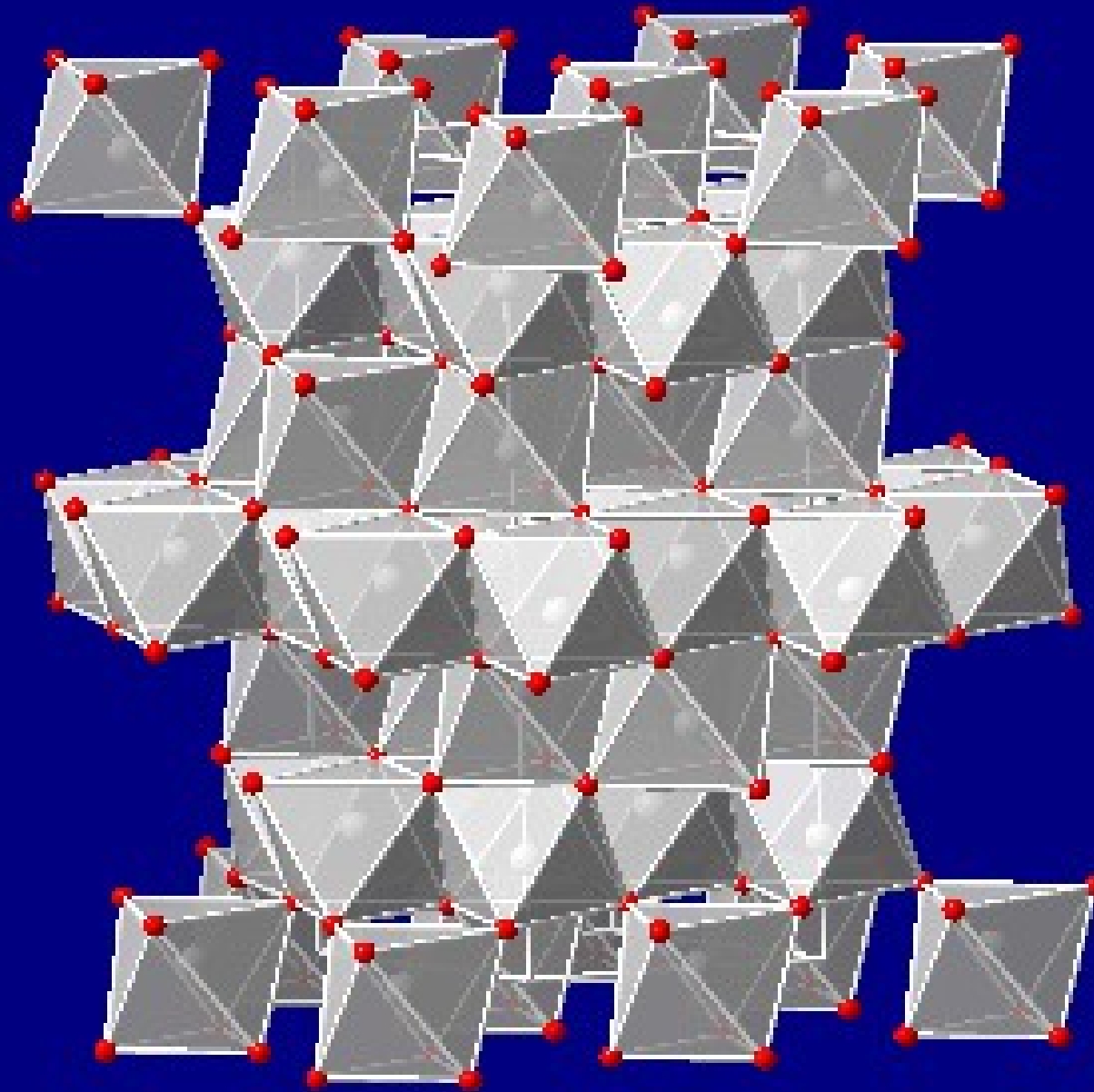
$Al_2O_3$  (korund) struktura ( $R-3 2/c = R-3c = D_{3d}^6$ )

Kisikovi ioni v korundovi strukturi so v približnem heksagonalnem gostem zlogu. Aluminijski ioni zapolnjujejo dve tretjini oktaedrskih intersticij.

Izostrukturni minerali:  $Fe_2O_3$  (hematit),  $Cr_2O_3$  (eskolait),  $V_2O_3$  (karelianit),

$Ti_2O_3$ ,  $Rh_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ .

# STRUKTURA KORUNDA



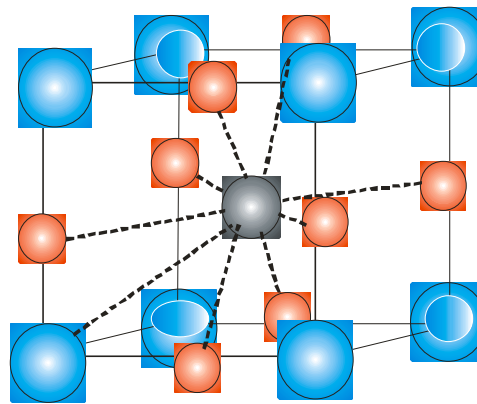
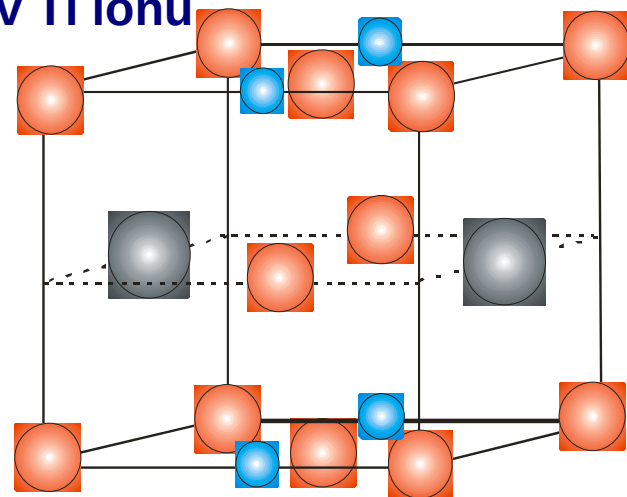
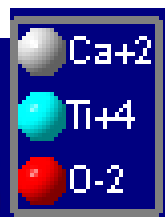
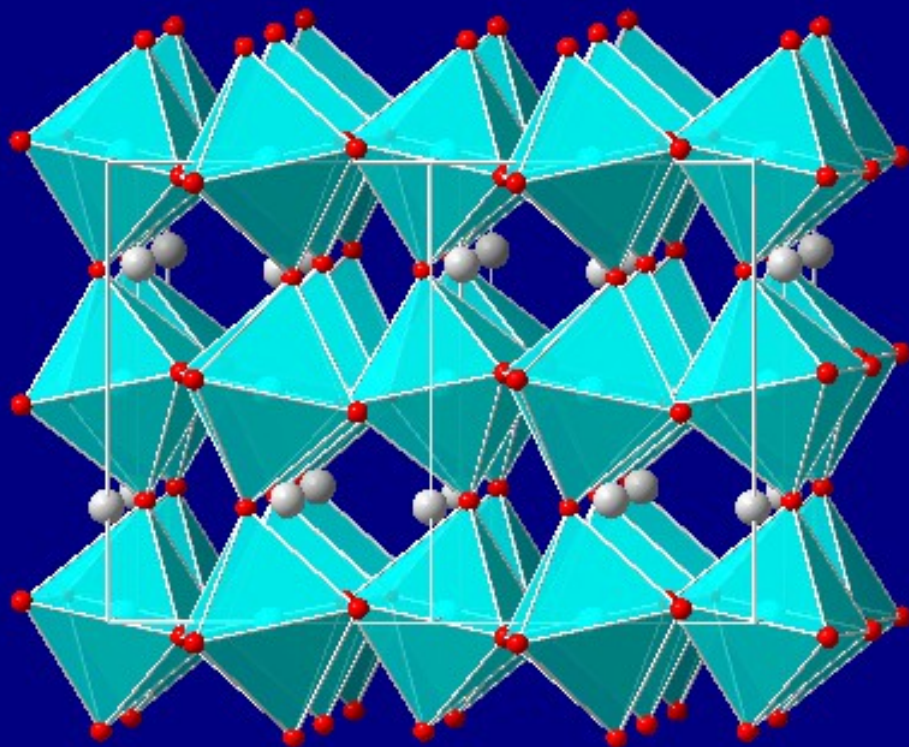
## STRUKTURE TIPA $A_mB_nX_z$ (A,B - kovini, X - nekovina)

$\text{CaTiO}_3$  (perovskit) struktura ( $P 2_1/c 2_1/m 2_1/n = Pcmn = D_{2h}^{16}$ )

Strukturo perovskita v prvem približku gradijo **kisikovi ioni v kubičnem gostem zlogu**, vendar **1/4 teh ionov nadomeščajo kalcijevi ioni**.

**Titanovi ioni zasedajo 1/4 oktaedrskih intersticij, a le tiste ki ne mejijo na Ca ione.**

Izhodišče osnovne celice je običajno postavljeno v Ti ionu



$$R_o + R_{Ca} = t * 1.414 (R_o + R_{Ti})$$

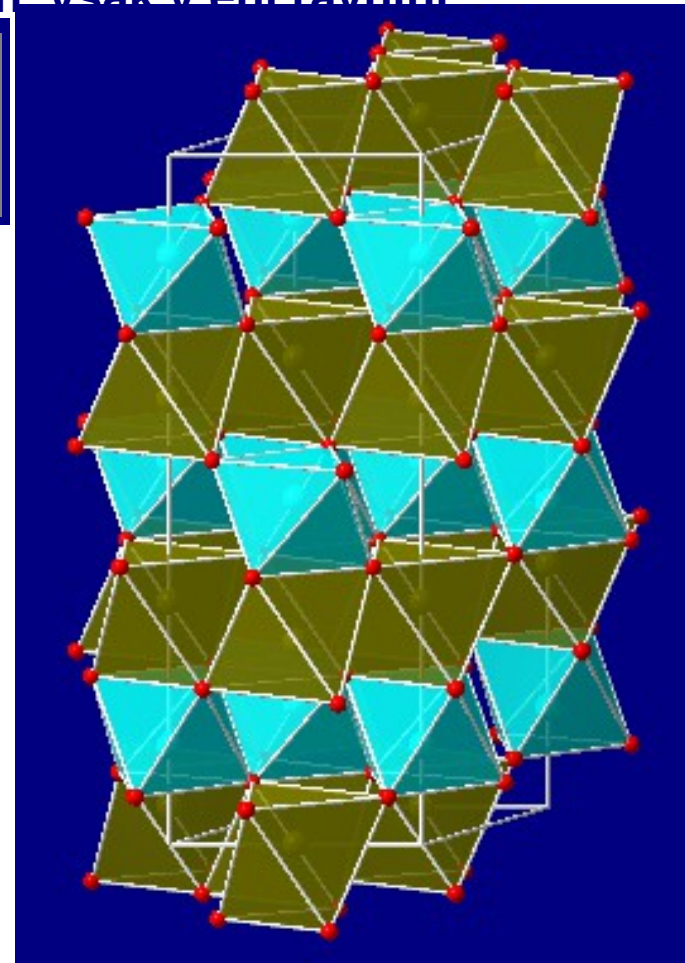
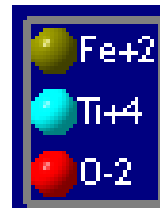
t - faktor tolerance  
(0.8 - 1.0)

## FeTiO<sub>3</sub> (ilmenit) struktura ( $R\bar{3} = C_{3i}^2$ )

ABX<sub>3</sub> spojine s faktorjem tolerance pod 0.75 zavzamejo ilmenitovo strukturo.

Struktura je podobna korundovi, le da namesto aluminija oktaedrska intersticijska mesta zasedata železo in titan, vsak v eni ravnini

Primeri: MgTiO<sub>3</sub>, MnTiO<sub>3</sub>, ...



## Spinelova $AB_2O_4$ struktura ( $F 4_1/d -3 2/m = Fd3m = O_h^7$ )

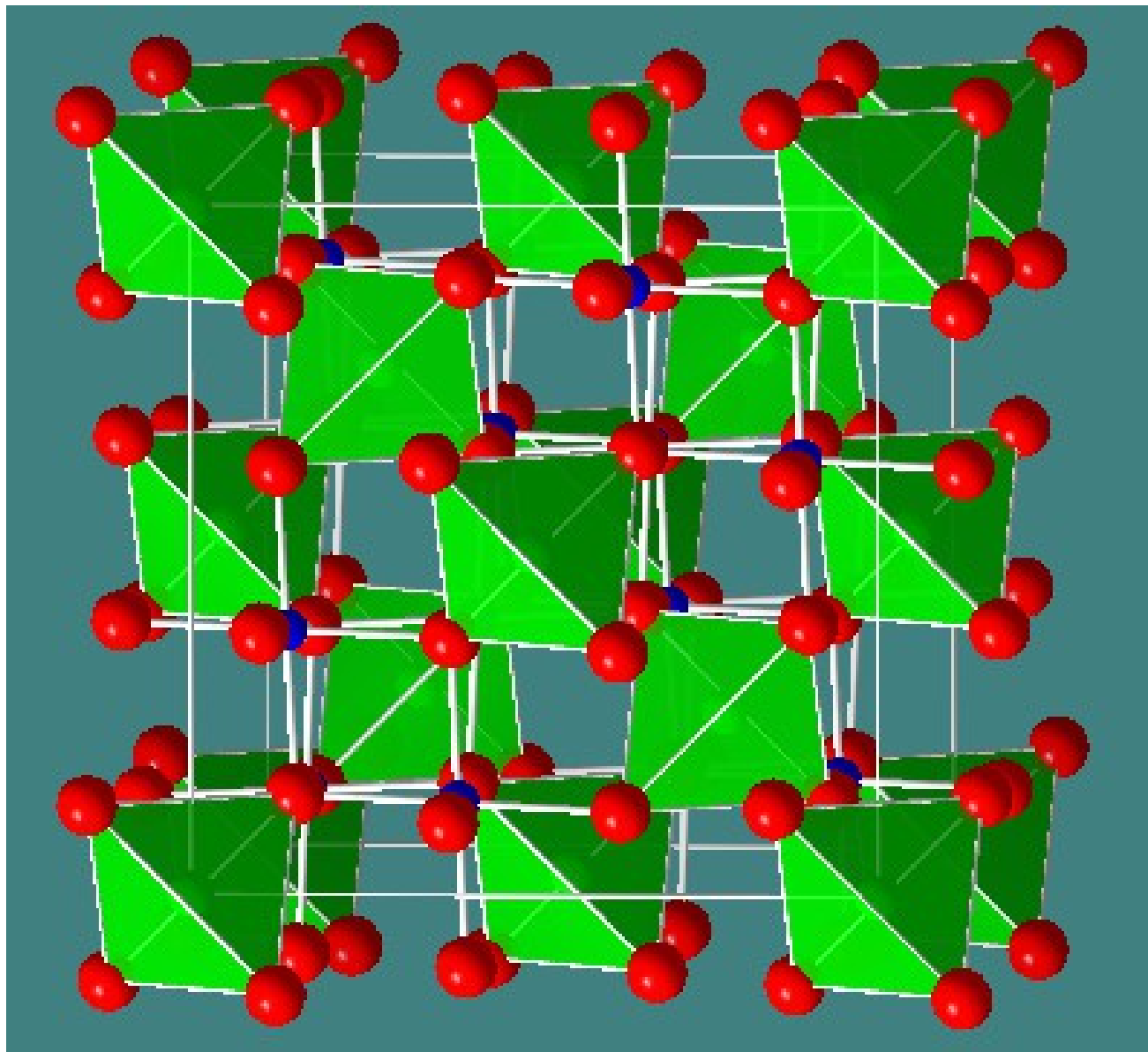
Spinelovo strukturo sestavljajo **kisikovi ioni v kubičnem gostem zlogu s kovinskimi kationi ki zasedajo 1/8 tetraedrskih in 1/2 oktaedrskih intersticij.** V *normalnih spinelih* tetraedrska mesta zasedajo **divalentni ioni, oktaedrska pa trivalentni.** Generalna formula je:  $A^tB_2^oO_4^c$  in osnovna celica vsebuje 32 kisikovih, 8 A in 16 B atomov. V *inverznih spinelih* **divalentni ioni A zamenjajo prostore z 1/2 ionov B.** Njihova splošna formula je  $B^t[AB]^oO_4^c$ .




Primeri normalnih spinelov:  $MgAl_2O_4$  (spinel),  $Fe^{2+}Al_2O_4$  (hercynit),  $ZnAl_2O_4$ (gahnite),  $MnAl_2O_4$ (galaksit),  $Fe^{2+}Cr_2O_4$ (kromit),  $MnFe^{3+}_2O_4$ (jakobsit), .....

Primeri inverznih spinelov:  $[Fe^{3+}]^t[MgFe^{3+}]^oO_4^c$  (magnezioferit),  $[Fe^{3+}]^t[Fe^{2+}Fe^{3+}]^oO_4^c$  (magnetit),.....



# STRUKTURA SPINELA

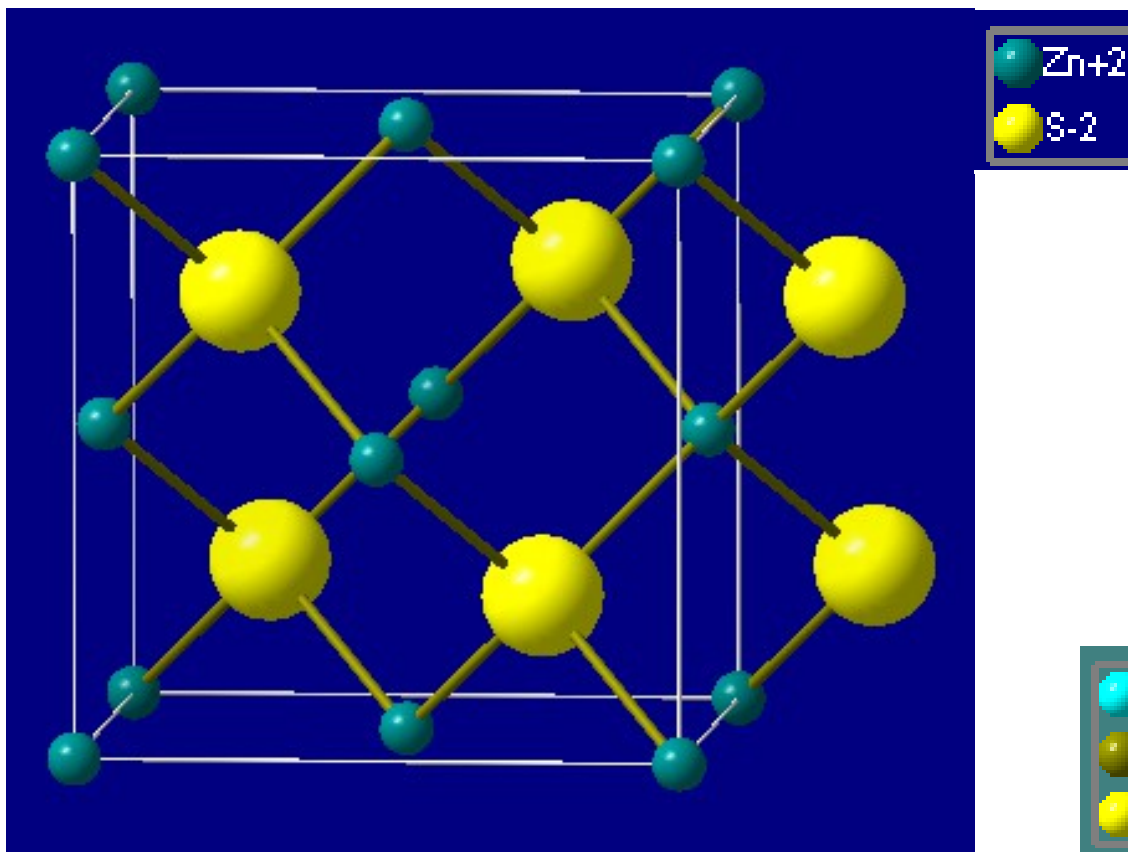


-  Mg+2
-  Al+3
-  O-2

## Izpeljane strukture

so strukture, ki so povezane z osnovno strukturo tako, da je eden od simetrijskih elementov spremenjen (ravnina simetrije → drsna ravnina simetrije, os simetrije → vijačna os simetrije) ali v celoti umaknjen, ali (substitucijske strukture) je element v strukturi zamenjan z dvema ali več drugimi elementi (primer: sfalerit (Zn) - halkopirit (Cu, Fe)).

### SFALERIT



### HALKOPIRIT

