http://estudent.uni-lj.si

Uporabniško ime: vpisna številka
Geslo: ddmmll

30 prijav brez digitalnega potrdila

Digitalno potrdilo – upravna enota

Preverite prijavo do 7. 12. 2004!!

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 = O_h^1)

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.

NaCl (halit) ali A^oX^c 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.

NiAs (nikelin) ali A^oX^h struktura (P 6_3/m 2/m 2/c = P63mmc = D_{6h}^4)

A^oX^h strukturo zavzamejo spojine katerih vezi so večinoma kovinske.
V nikelinovi strukturi nikljevi atomi zapolnjujejo oktaedrske intersticije v heksagonalnem gostem zlogu arzenovih atomov.

A^tX^c in A^tX^h strukture

A^tX^c (F -43m = T_d^2) - ZnS - sfalerit

A^tX^h (P 63mc = C_{6v}^4) - ZnS - wurtzit

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.

Drugo Pauling-ovo pravilo

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

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.

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.

STRUKTURE TIPA AX_2

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.

$CdCl_2$ ali $A^oX_2^c$ struktura (R -3 2/m = R-3m = D_{3d}^5)

Večji X (Cl^-) anioni zavzemajo kubični gosti zlog. Manjši A (Cd^{2+}) kationi zasedajo le 50% oktaedrskih mest v ravninah pravokotnih na -3 os ploskovno centrirane kocke X ionov. Vzporedno ravninam Cd2+ ionov so ravnine praznih (nezasedenih) oktaedrskih intersticij.

Koordinacija je 6:3 (šest X ionov obkroža A ion in trije A ioni obkrožajo X ion).

CdI_2 ali $A^oX_2^h$ struktura (P -3 2/m 1 = P-3m1 = D_{3d}^3)

X (I-) ioni tvorijo heksagonalni gosti zlog, A (Cd2-) 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.

CaF_2 (fluorit) ali $A^{cb}X_2^{sc}$ 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.

STRUKTURE TIPA AX_2

TiO_2 (rutil) struktura (P 4_2/m 21/n 2/m = P42/mnm = D_{4h}^{14})

V primeru razmerja radijev med 0.73 in 0.41 lahko spojina AX2 privzame strukturo rutila, v kateri so A (Ti^{4+}) ioni oktaedrično koordinirani s šestimi X (O^{2-}) 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.

STRUKTURE TIPA A_2X

Pri gostem zlogu X ionov bi bila lahko struktura A_2X tipa $A_2^tX^c$ (F 4/m -3 2/m) ali $A_2^tX^h$ (P 6_3/m 2/m 2/c), v katerih so vse tetraedrske intersticije v celoti zapolnjene z A ioni. V strukturi $A_2^tX^h$ bi prišlo do delitve ploskev med koordinacijskimi tetraedri, zato taka struktura v teoriji ni mogoča v praksi pa ne opažena. V strukturi $A_2^tX^c$ koordinacijski tetraedri delijo le robove in jo pogosto zasledimo v ionskih kristalih

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. Al ioni zapolnjujejo dve tretjini oktaedrskih intersticij.

Izostrukturni minerali: Fe_2O_3 (hematit), Cr_2O_3 (eskolait).

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

$CaTiO_3$ (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.

$FeTiO_3$ (ilmenit) struktura (R -3 = C_{3i}^2)

ABX_3 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.

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

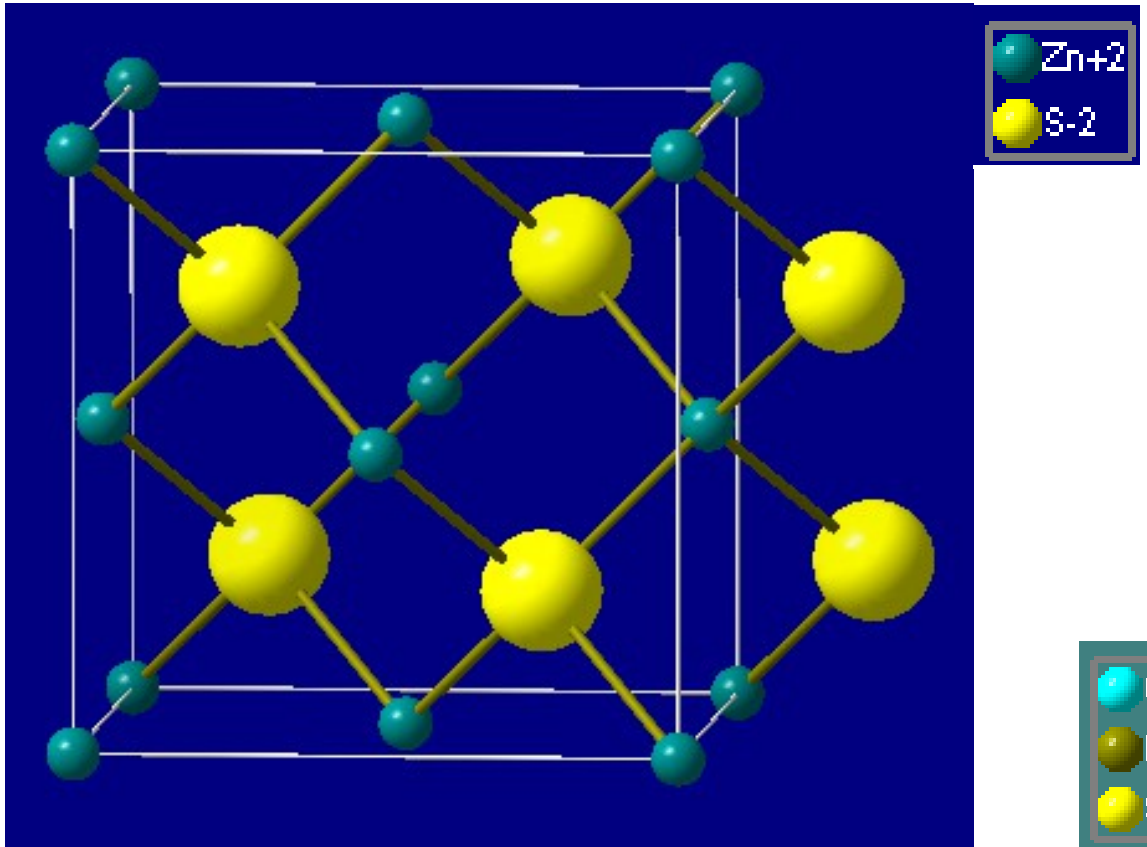
Spinelovo strukturo sestavljajo kisikovi ioni v kubičnem gostem zlogu s kovinskimi kationi ki zasedajo 1/8 tetraedrskih in 1/2 oktaedrskih intersticij. V *normalnih spinelih* tetraedrska mesta zasedajo divalentni ioni, oktaedrska pa trivalentni.

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 $B^t[AB]^oO_4^c$.

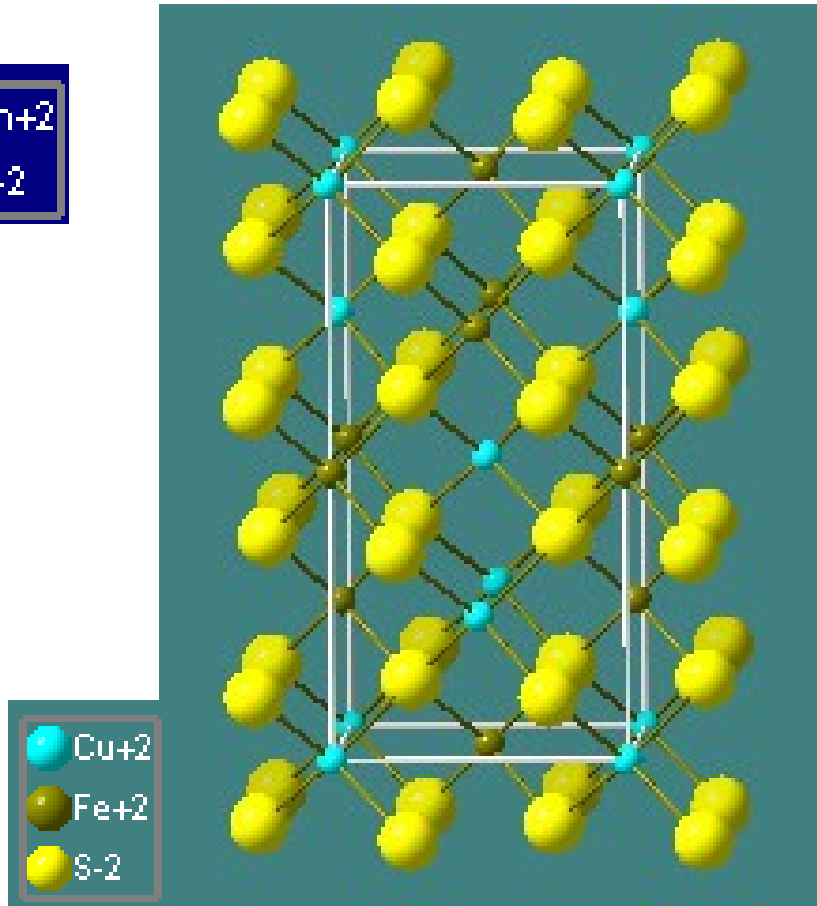
Izpeljane strukture

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



Strukture silikatov

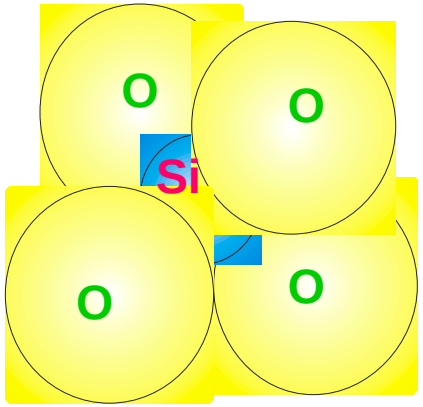
Silikati so spojine, ki vsebujejo silicij in kisik. Silikati so najpomembnejši gradniki zemeljske skorje. Strukturo silikatov sestavljajo kisikovi anioni v (najpogosteje) gostem zlogu. Kationi, ki najpogosteje zasedajo intersticije med kisikovini ioni v strukturi silikatov:

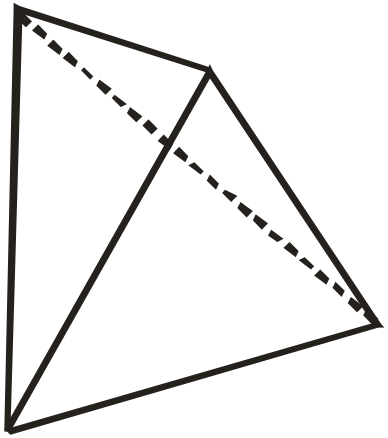
kation	Rkat./Ro	koord. št.
Si4+	0.28	4
Al3+	0.34, 0.36	4,6
Fe3+	0.46	6
Ti4+	0.49	6
Mg2+	0.47	6
Fe2+	0.52	6
Li+	0.54	6
Mn2+	0.57	6
Na+	0.69, 0.71	6,8
Ca2+	0.73	8
K+	0.98, 1.06	8,12

Si^{4+} je v silikatih tetraedrično koordiniram s štirimi ioni kisika $(SiO_4)^{4-}$.

Al^{3+} ion lahko nadomesti Si^{4+} ion, vendar je Al koordinacijski tetraeder bistveno večji od silicijevega.

$[SiO_4]^{4-}$





Otočni silikati (nezosilikati)

V strukturi otočnih silikatov je vsak $(SiO_4)^{4-}$ tetraeder izoliran od ostalih.

Tetraedri se ne dotikajo, se ne povezujejo.

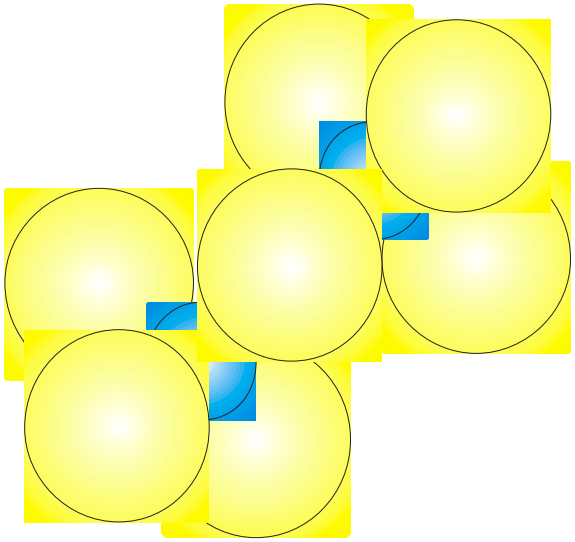
Primeri otočnih silikatov: olivin X_2SiO_4, granati $X^{2+}{}_3Y^{3+}{}_2(SiO_4)_3$

Kationi povezujejo $(SiO_4)^{4-}$ tetraedre.

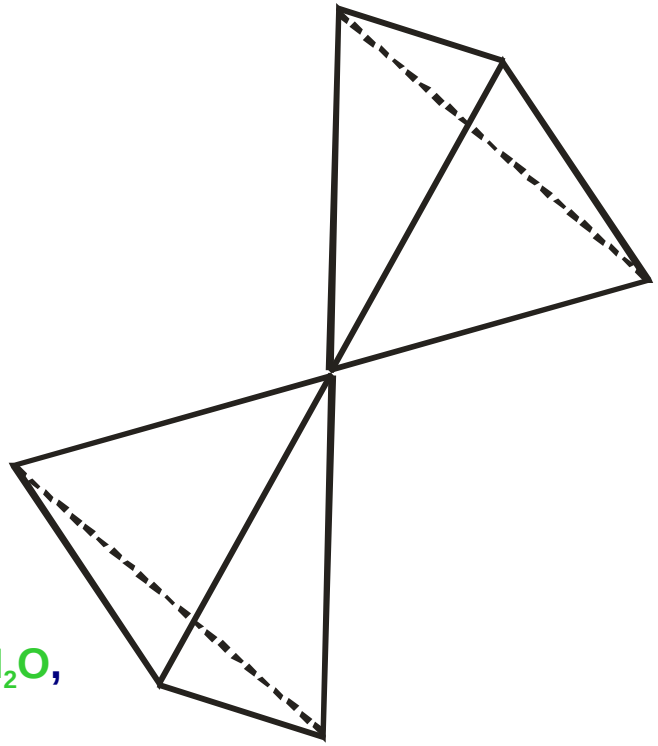
Skupinski silikati (sorosilikati)

V strukturi skupinskih silikatov po dva $(SiO_4)^{4-}$ tetraedra delita kisik.

Nastane skupina $(Si_2O_7)^{6-}$.



dvojni tetraeder
$[Si_2O_7]^{6-}$



Primeri skupinskih silikatov: **hemimorfit $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2.H_2O$, epidot $Ca_2(Fe^{3+},Al)Al_2O(SiO_4)(Si_2O_7)OH$.**

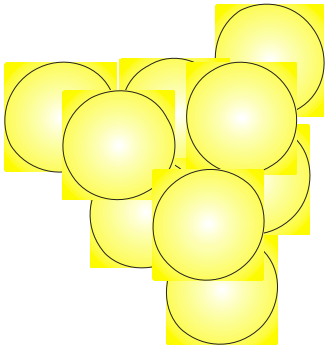
Obročasti silikati (ciklosilikati)

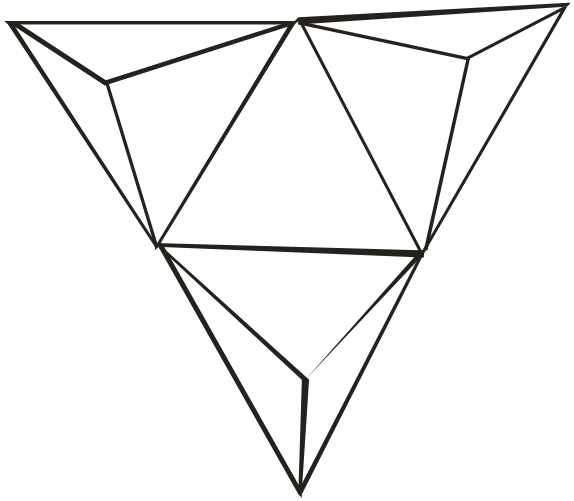
V strukturi obročastih silikatov $(SiO_4)^{4-}$ tetraedri delijo kisikove ione v ogliščih, tako da oblikujejo tri, štiri ali šest členske obroče s splošno formulo (Si_xO_{3x}).

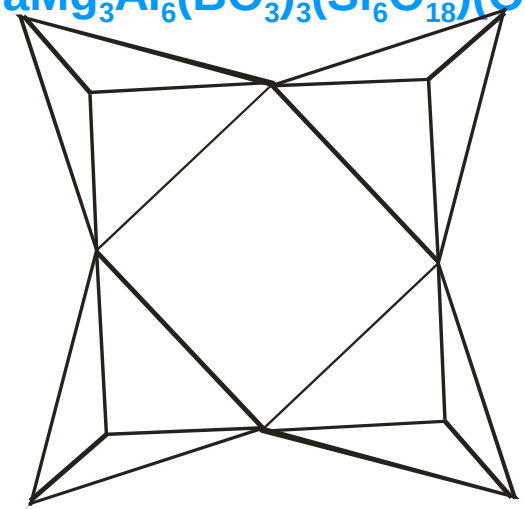
Primeri: benitoit $BaTi(Si_3O_9)$ - tričlenski obroči

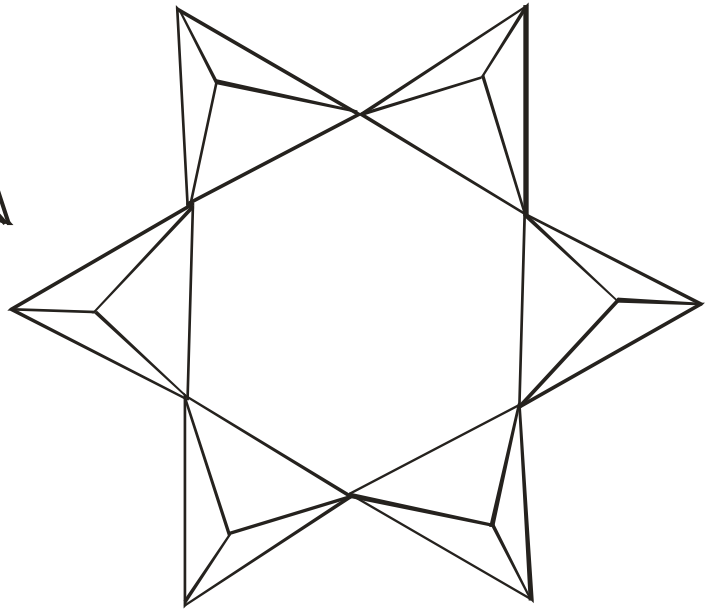
aksinit $Ca_3Al_2(BO)_3(Si_4O_{12})OH$ - štiričlenski obroč

turmalin $NaMg_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$ - šestčlenski obroč







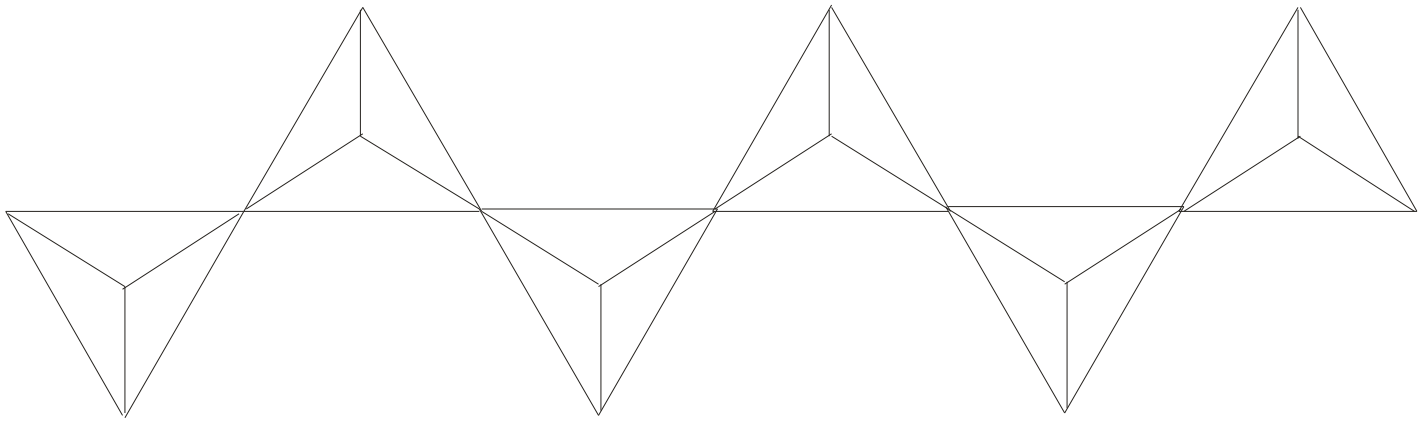


Enojne niti

V strukturi nitastih silikatov vsak $(SiO_4)^{4-}$ tetraeder deli kisikove ione z dvema sosednjima tetraedroma tako, da oblikujejo $(SiO_3)^{2-}$ verigo ali nit. Niti so v strukturi mineralov vzporedne.

Primer nitastih silikatov so pirokseni $X^{2+}SiO_3$ ali $W^{+}Y^{3+}(SiO_3)_2$

enojna nit (veriga): $[SiO_3]^{2-}$



Dvojne niti

Dvojne niti so sestavljene iz enakega števila tetraedrov dveh vrst:

- tetraedri, ki delijo oglišča z dvema sosednjima tetraedroma (t_1)

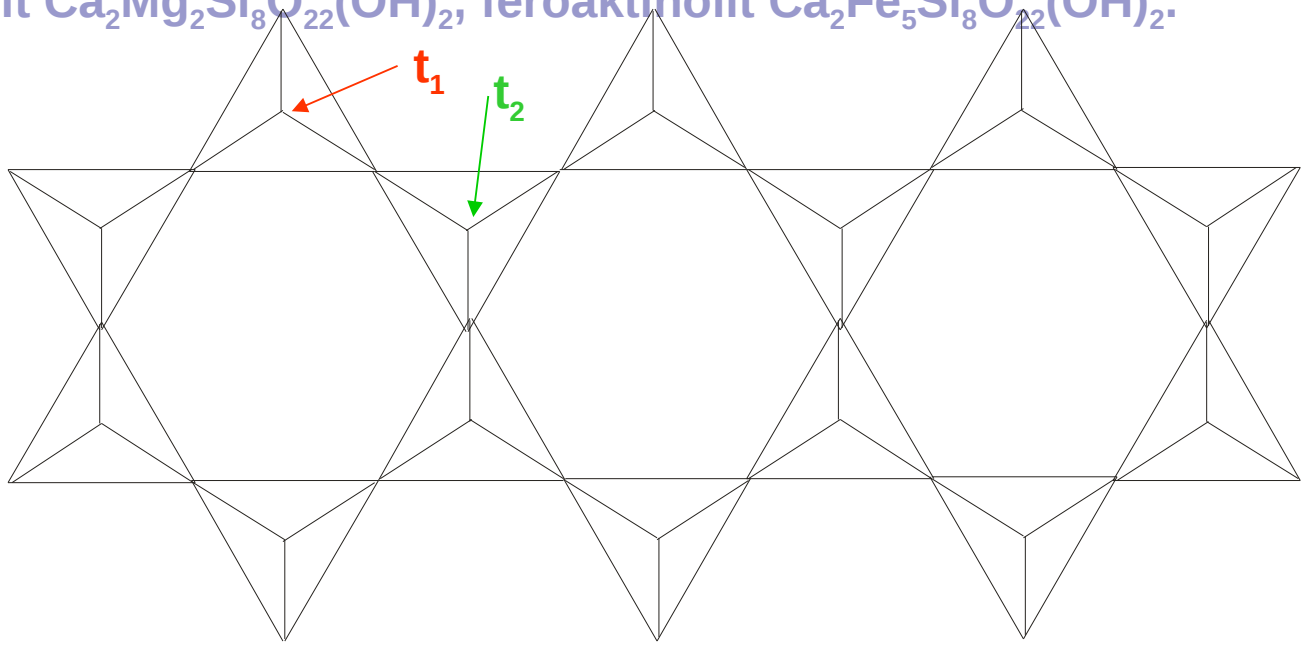
- tetraedri, ki delijo oglišča s tremi sosednjimi tetraedri (t_2)

kar ustreza skupini $(Si_4O_{11})^{6-}$. Kationi povezujejo kisike sosednjih niti.

Naravni silikati z dvojnimi nitmi vključujejo OH skupino v svojo strukturo.

Primer mineralov z dvojnimi nitmi so amfiboli, pri katerih so dvojne niti vzporedne c kristalografski osi.

Tremolit $Ca_2Mg_2Si_8O_{22}(OH)_2$, feroaktinolit $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$.



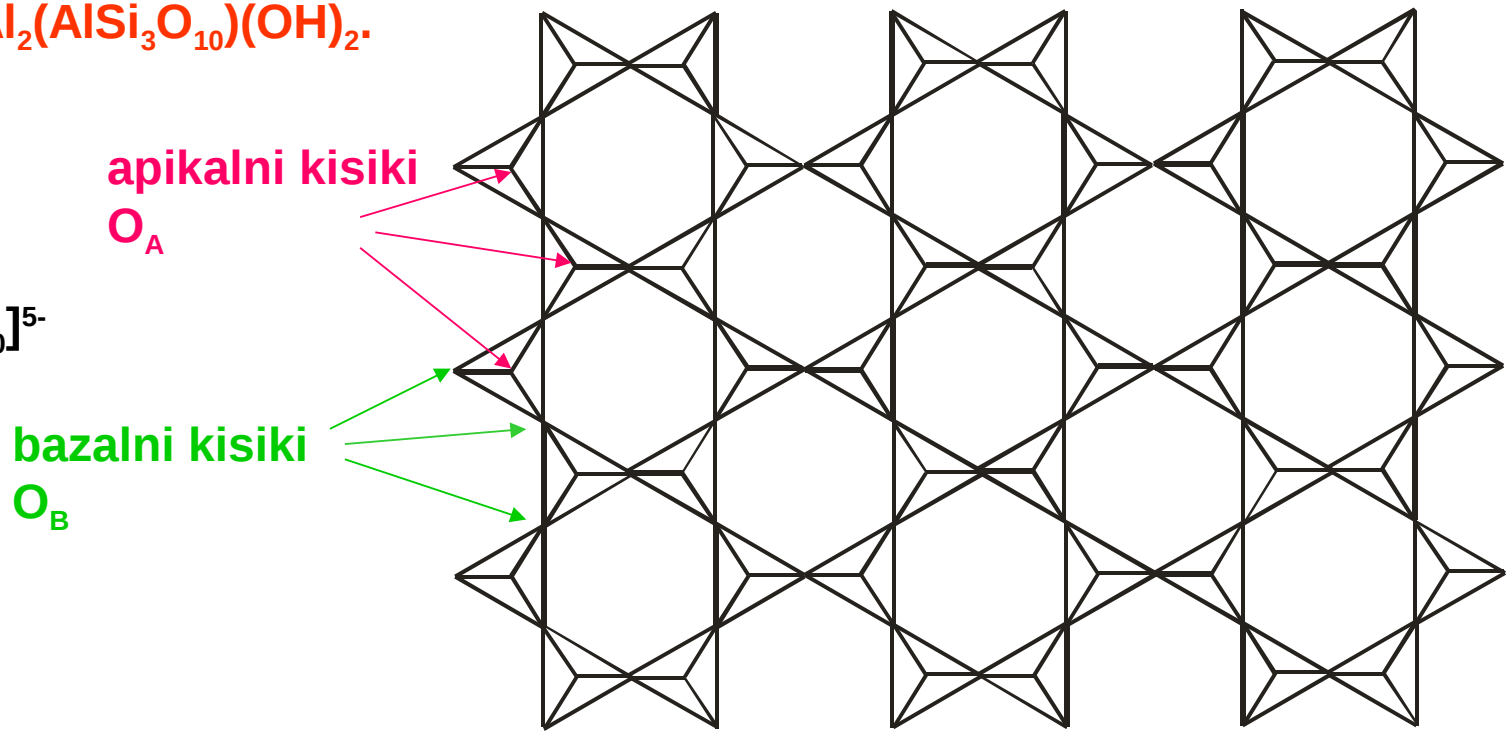
Osnovni element strukture plastnatih silikatov predstavljajo (Z_4O_{10}) plasti, kjer je Z Si^{4+} ali Al^{3+} ion, tetraedrično koordiniran z O^{2-} ioni. Vsak tetraeder v strukturi plastnatih silikatov deli tri oglišča s sosednjimi tetraedri, eno oglišče (apikalno) pa ostaja prosto.

$(Si_4O_{10})^{4-}$-tetrasilicijski, $(AlSi_3O_{10})^{5-}$-trisilicijski, $(Al_2Si_2O_{10})^{6-}$-disilicijski

Primeri plastnatih silikatov so glineni minerali in sljude.

Lojevec $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, pirofilit $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$, muskovit $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$.

plast: $[Si_4O_{10}]^{4-}$
ali $[AlSi_3O_{10}]^{5-}$



V strukturi paličastih silikatov vsak $(SiO_4)^{4-}$ tetraeder deli svoja oglišča s štirimi sosedi. Tetraedri se povezujejo v vseh smereh v prostoru in oblikujejo paličje. Splošna formula je ZO_2, kjer Z predstavlja ione tetraedrično koordinirane s kisikom.

Primeri paličastih silikatov so glinenci:

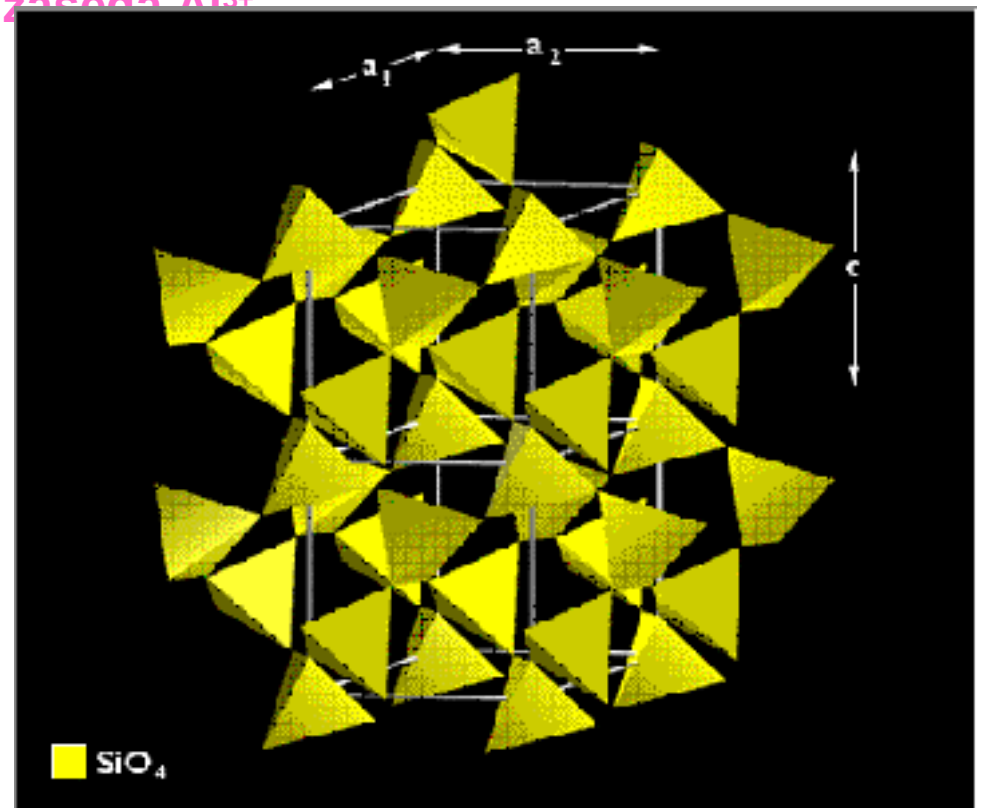
albit $Na(AlSi_3O_8)$ - 25% tetraedrov zaseda Al^{3+},

anortit $Ca(Al_2Si_2O_8)$ - 50% tetraedrov zaseda Al^{3+}

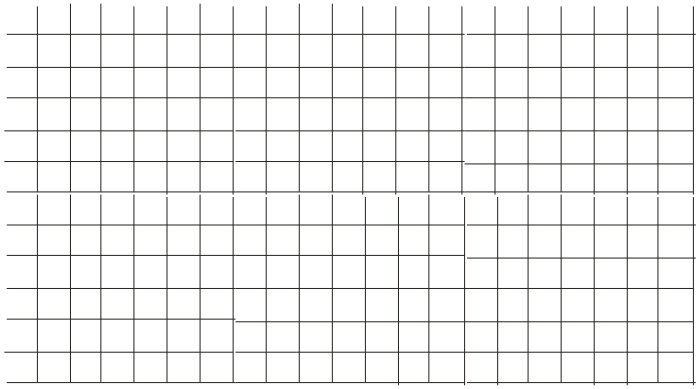
ortoklaz $K(AlSi_3O_8)$.

Struktura nizkotemperaturnega kremena – SiO_2

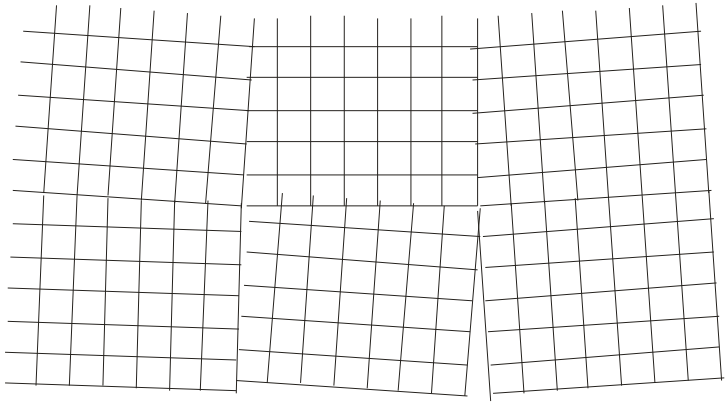
Paličje – $[SiO_2]^0$



- popolna urejenost
- za kratke razdalje
- za dolge razdalje



mreža: idealni kristal



mreža: mozaični kristal

Mozaični kristali

Realni kristali uklanjajo rentgenske žarke drugače kot idealni.

C.G.Darwin (1914): kristal predstavlja mozaik rahlo dezorientiranih blokov z robovi reda velikosti 10^3 do 10^4 Å.

M.J.Buerger (1934): kristal sestavlja popolno jedro iz katerega rastejo polja kot veje v linijah, ki se pri rasti rahlo povijajo in tako ustvarjajo dezorientacijo med sosednjimi polji.

Antifazne meje

V realnem AB kristalu je verjetnost, da se atom A nahaja na pripadajočem α mestu:

p = št. atomov A na mestu α / število α mest

(p = 1 za idealne kristale, p = 0.5 za popolnoma neurejene kristale)

Meje med pravilno urejenimi področji in področji v katerih A atomi zasedajo β mesta in B atomi zasedajo α mesta imenujemo antifazne meje (področji 2 in 3 proti 1).

Napake (defekti) v kristalih

Defekti v kristalni strukturi predstavljajo "šibko točko" kristala, področje zmanjšanih vrednosti fizikalnih lastnosti.

Točkovni defekti

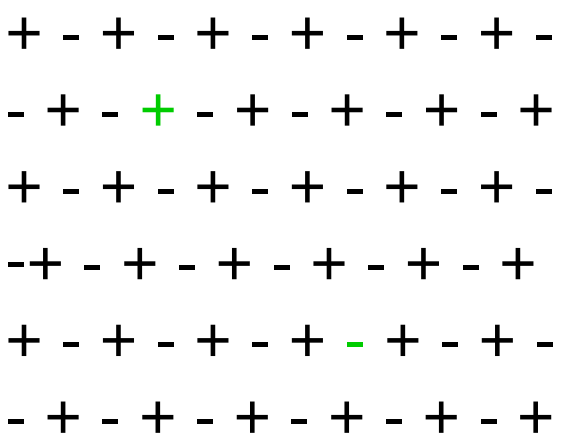
Schottky-jev defekt - umanjkanje anionov ali kationov iz njihovih mest v ionski strukturi.

Frenkel-ov defekt - premestitev aniona ali kationa s svojega mesta v strukturi v intersticijsko praznino.

Defekti zaradi primesi (nečistoč) - umestitev tujega atoma ali iona v intersticije med atome, ki gradijo kristal ali na mesto katerega od teh atomov. Pri tem se spremeni kemična sestava minerala. Tudi pod mejo detekcije primesi bistveno vplivajo na fizikalne lastnosti kristalov (n.pr. barvo).

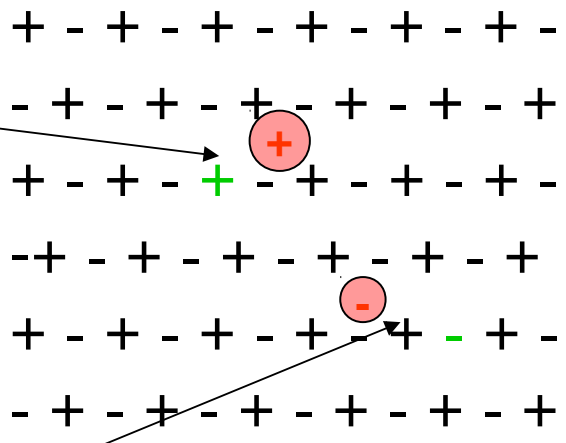
F-center - elektron na mestu aniona v strukturi alkalnih halidov povzroči obarvanost.

V kovalentni vezi lahko elektron umanjka iz elektronskega para in tako povzroči nastanek luknje(hole), ki pa je ne smemo zamenjevati s praznino (vacancy), ki nastane zaradi umanjkanja iona v strukturi.



Schottky-jev defekt

Frenkelov kationski defekt



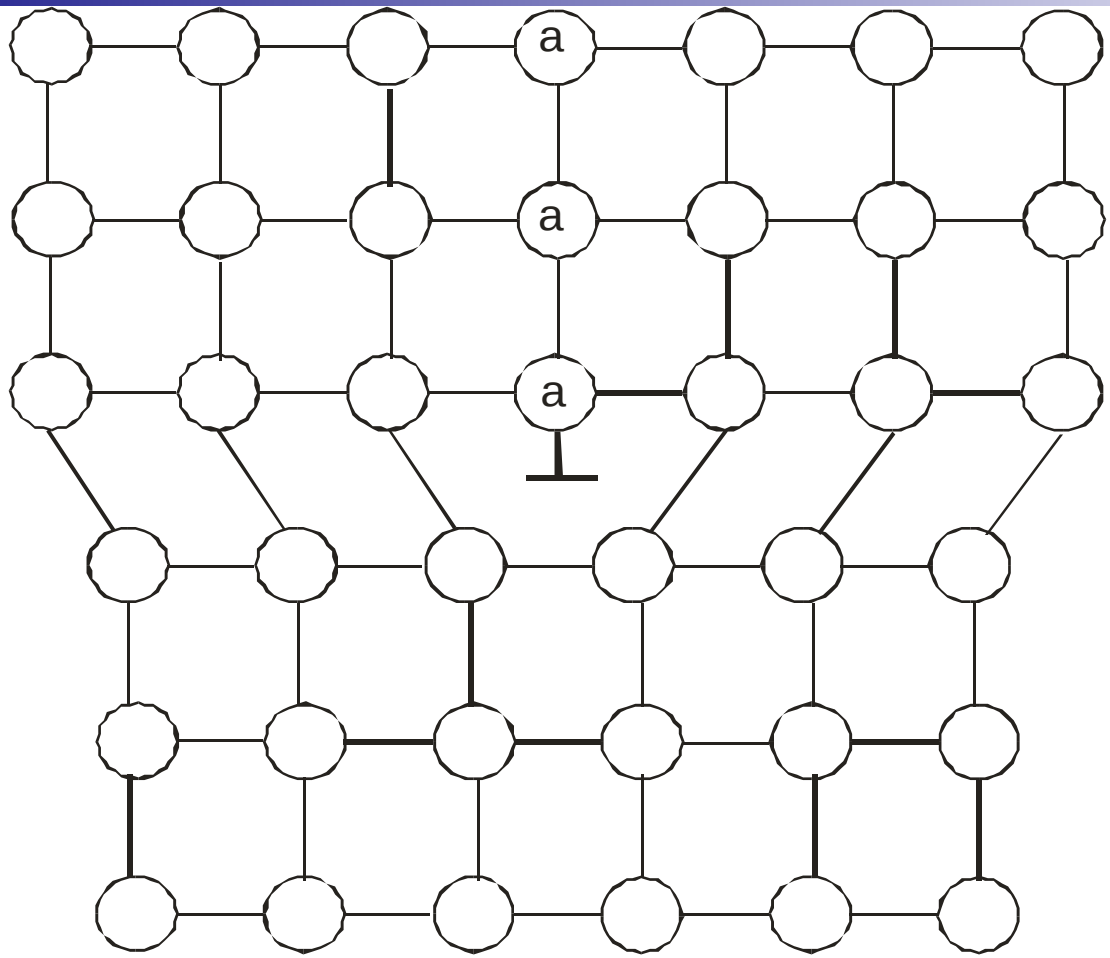
Frenkelov anionski defekt

Linijski defekti ali dislokacije

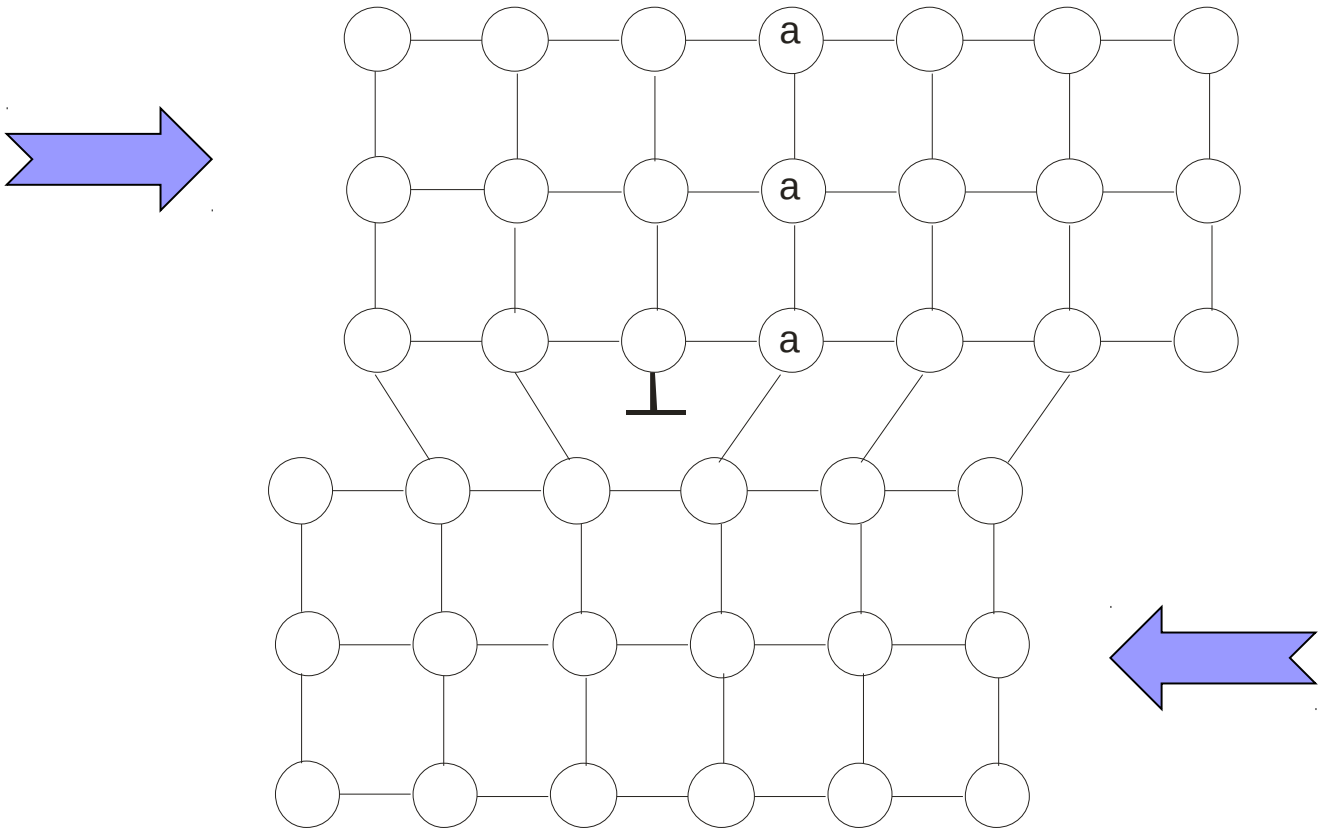
Linijski defekti predstavljajo koncentracijo defektov vzdolž linije v kristalu. Pogosto jih imenujemo dislokacije, ker povzročijo zamik kristalne mreže.

- dislokacije po robu - kadar se ravnina atomov ali ionov zaključi znotraj kristala

- vijačne dislokacije - povzročijo prisotnost vijačne osi simetrije v kristalu kjer tega simetrijskega elementa normalno ni.

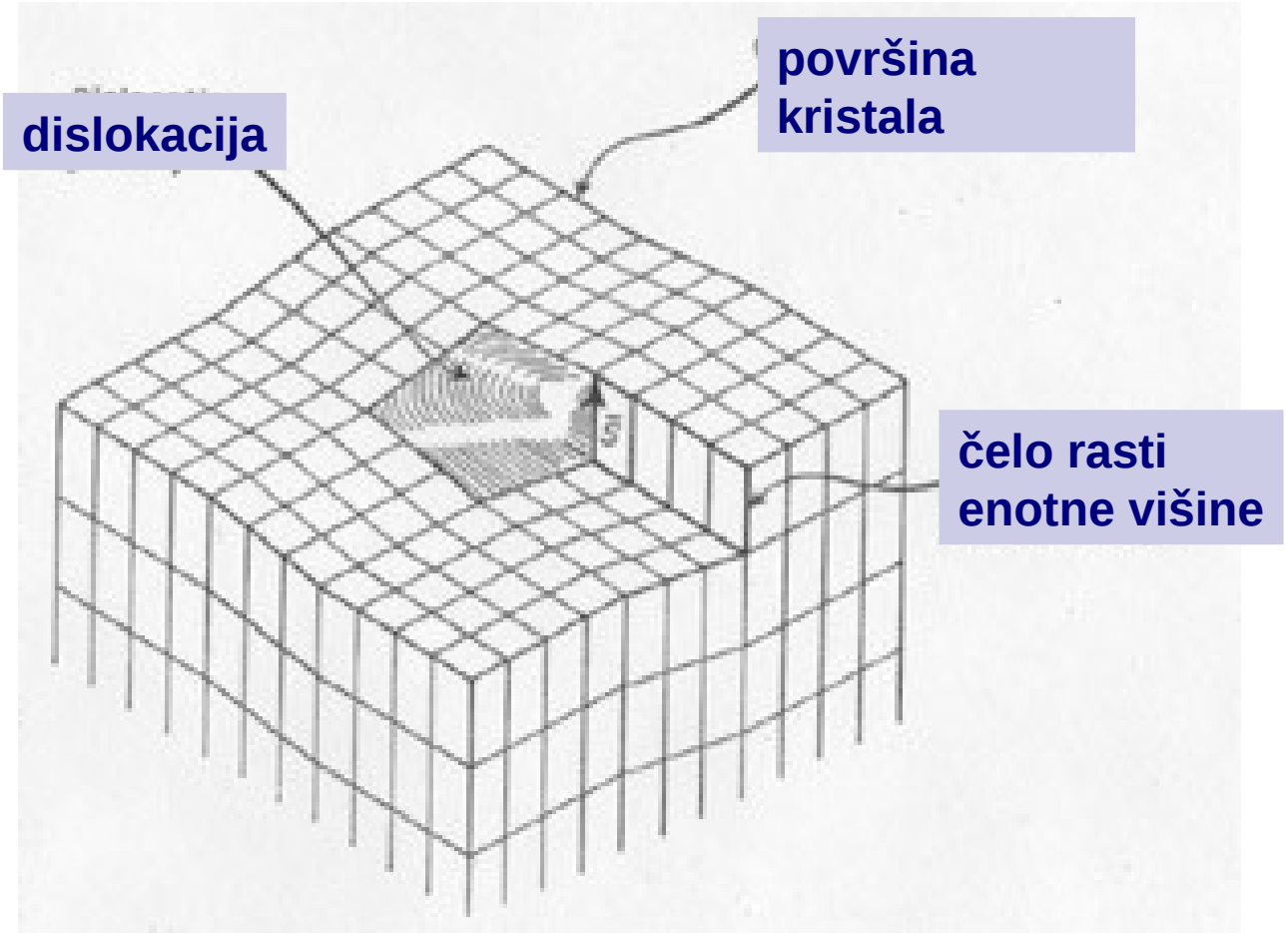


atomi a in vsi za njimi, definirajo ravnino, ki se zaključi v narobe obrnjeni črki T - grafičnem simbolu za dislokacije po robu



Premik dislokacije zaradi stranskega pritiska.

Atomi a v tem primeru ne tvorijo več dislokacije.


površina kristala
dislokacija
čelo rasti enotne višine

Kemično sestavo mineralov predstavlja njihova kemična formula.

Daltonidne spojine - deleži elementov v formuli so cela števila

Sestava naravnih mineralov je pogosto vmes, med dvema končnima členoma, ki sta zastopana z daltonidno formulo.

Taki minerali predstavljajo trdno raztopino.

Substitucijska trdna raztopina

Ioni z enakim nabojem in podobnim radijem se v strukturi nadomeščajo v vseh razmerjih.

Olivin: Mg_2SiO_4 Fe_2SiO_4

$Mg_{2-x}Fe_xSiO_4$

$Mg_{1.81}Fe_{0.19}SiO_4$

$(Mg,Fe)_2SiO_4$

Intersticijska trdna raztopina

Manjši ioni lahko zasedajo intersticije in spremenijo kemično sestavo spojine.

Trdna raztopina prostih mest (opustitvena)

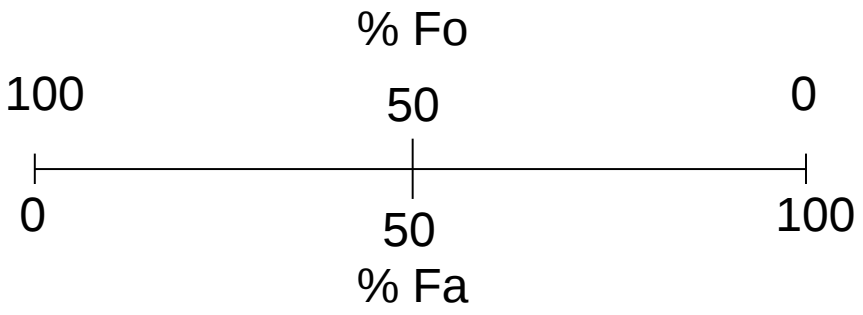
Ioni, ki zasedajo intersticije lahko umanjkajo, n.pr. pri pirotinu do 20% Fe ionov.

FeS **$Fe_{1-x}S$, x=0-0.2**

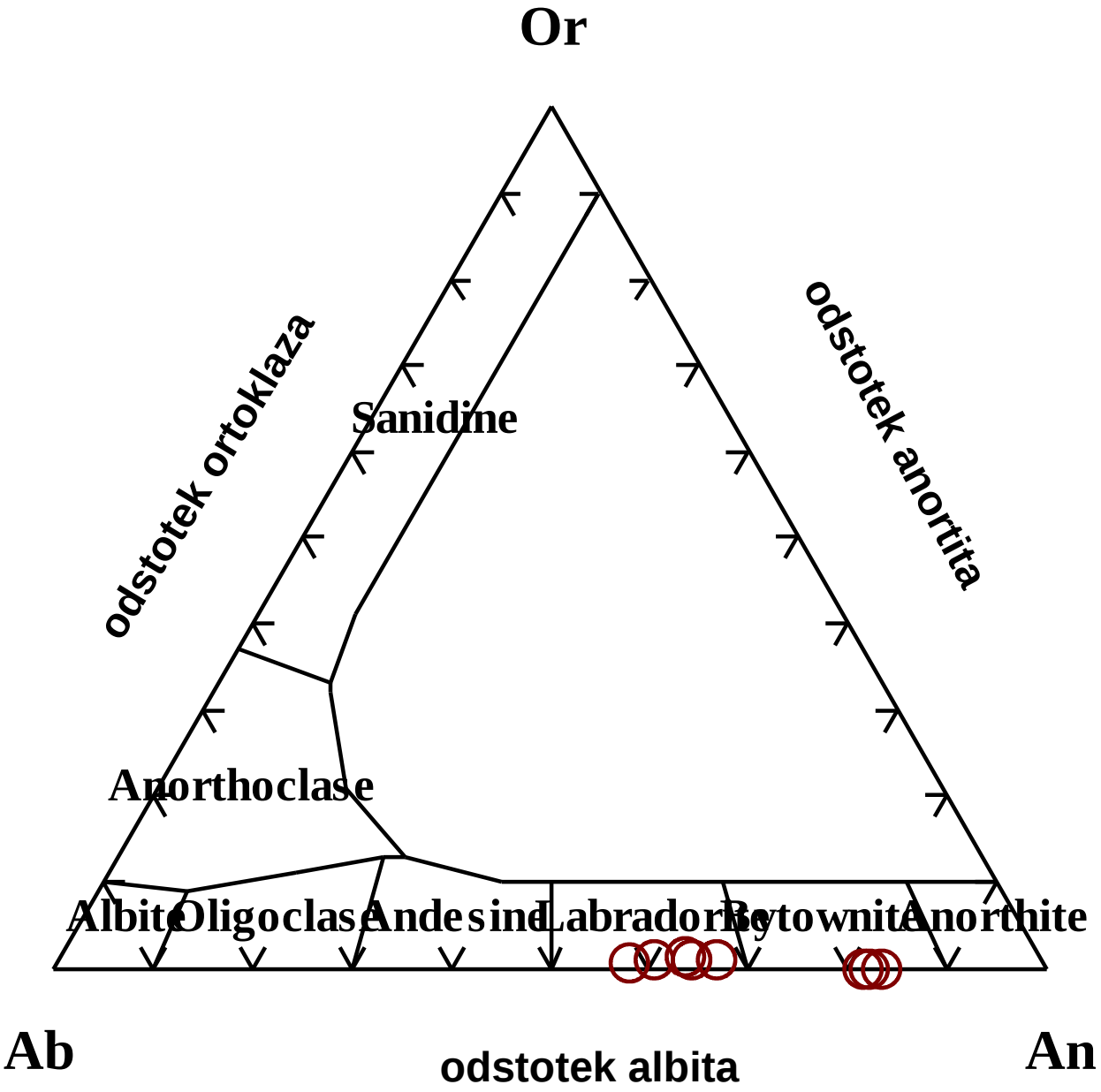
Omejena trdna raztopina

Nadomeščanje dveh ionov z nekoliko različnimi radiji je možno le do določene stopnje (n.pr. 5%).

Grafični prikaz sestave olivina



Grafični prikaz sestave glinencev



Kemične analize

Kemična analiza minerala poda odstotek mase za vsako komponento ki mineral sestavlja. Mineral arzenopirit FeAsS sestavlja: 34.30% Fe, 46.01% As in 19.69% S. Za minerale, ki vsebujejo kisik, kemično analizo pogosto podajajo v oksidni obliki:

$CaMg(SiO_3)_2$: 25.89% CaO, 18.62% MgO, 55.49% SiO_2.

Preračuni med kemično analizo in formulo minerala

Iz znane kemične analize minerala lahko izračunamo njegovo formulo in obratno.

Izračun formule arzenopirita (FeAsS)

	1) Ut.%	2) At. masa	3) ½ At. frekvenca
Fe	34.30	55.85	0.614
As	46.01	74.92	0.614
S	19.69	32.064	0.614

3-število molov vsakega elementa v 100g minerala

Izračun formule diopsida ($CaO.MgO.2SiO_2$ ali $CaMg(SiO_3)_2$)

	1) ut. %	2) molekulska masa	3) (1/2) frekvenca oksida
CaO	25.89	56.08	0.462
MgO	18.62	40.31	0.462
SiO_2	55.49	60.09	0.923