Krystalografia i krystalochemia
Wykład 11
Przegląd wybranych struktur jonowych.
Krzemiany jako struktury mezodesmiczne.

1. **Model struktur jonowych.**
2. **Promień jonowy.**
3. **Liczba koordynacyjna.**
4. **Struktury jonowe izo- mezo- i anizodesmiczne.**
5. **Reguły Paulinga.**
6. **Roztwory stałe.**
7. **Izotypia a polimorfizm.**
8. **Sposób wizualizacji jonowych struktur krystalicznych.**
9. **Przegląd struktur jonowych izodesmicznych.**
10. **Przegląd struktur jonowych anizodesmicznych**
11. **Krzemiany jako struktury jonowe mezodesmiczne.**

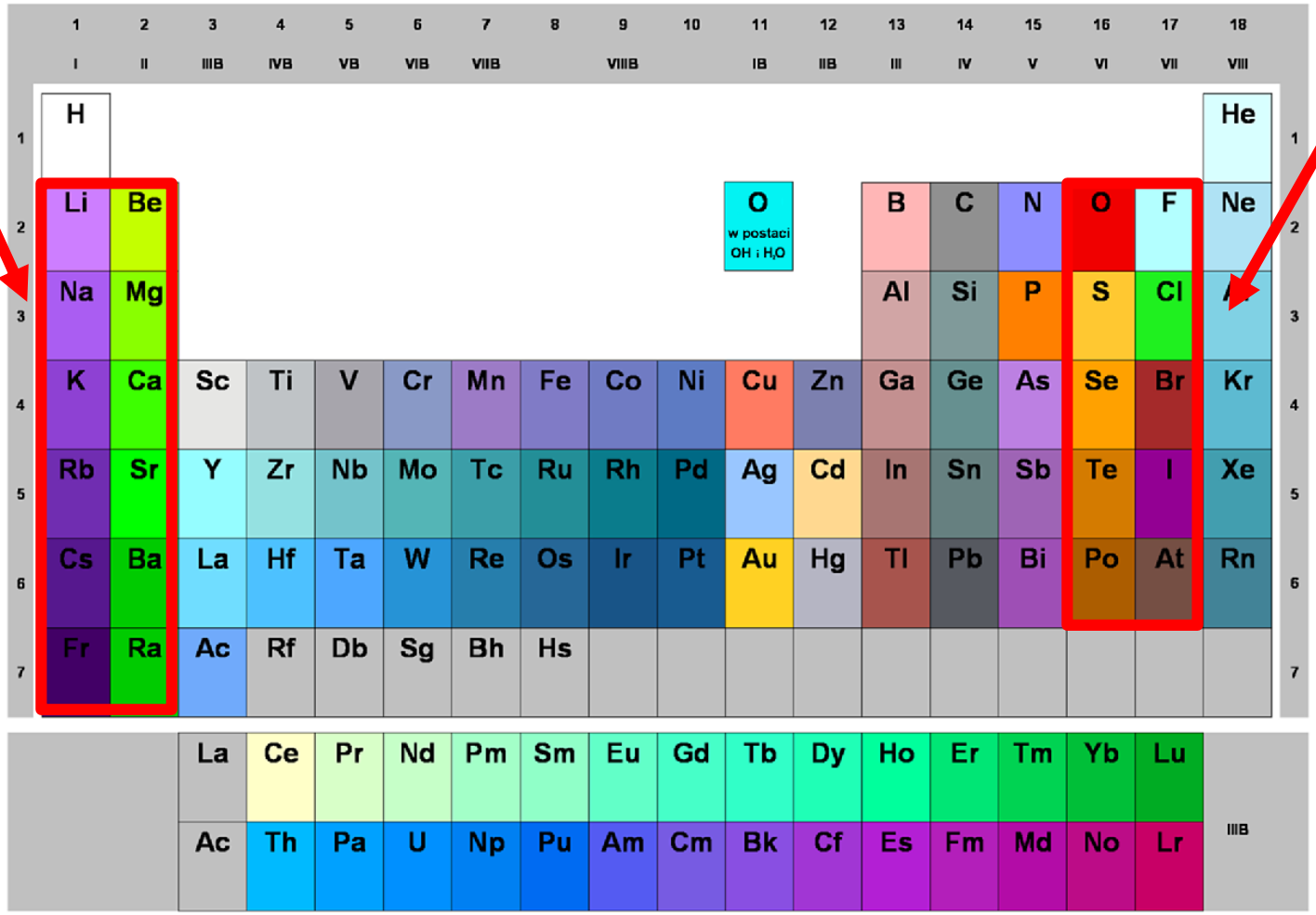
Wiązanie kowalencyjne $\xrightarrow{\text{polaryzacja}}$ Wiązanie jonowe

Wiązanie jonowe powstaje na skutek tak dalece posuniętej polaryzacji wiązania, że możemy mówić o przeniesieniu ładunku z jednego atomu na drugi, w wyniku czego w sieci występują dodatnio naładowane kationy i ujemnie naładowane aniony.

Przesunięcie chmur elektronów walencyjnych następuje od atomów o niskiej elektroujemności (elektrododatnich) do atomów o wysokiej elektroujemności. Rozkład ładunku wokół każdego jonu ma w przybliżeniu symetrię kulistą.

Pierwiastki tworzące typowe kationy

Pierwiastki tworzące typowe aniony



Model struktur jonowych

W strukturach kryształów jonowych, w węzłach sieci umieszczone są jony, które maksymalnie szczelnie wypełniają przestrzeń, a sposób ich ułożenia musi zapewnić minimum energii potencjalnej.

Założenia modelu jonowego Goldschmidt'a:

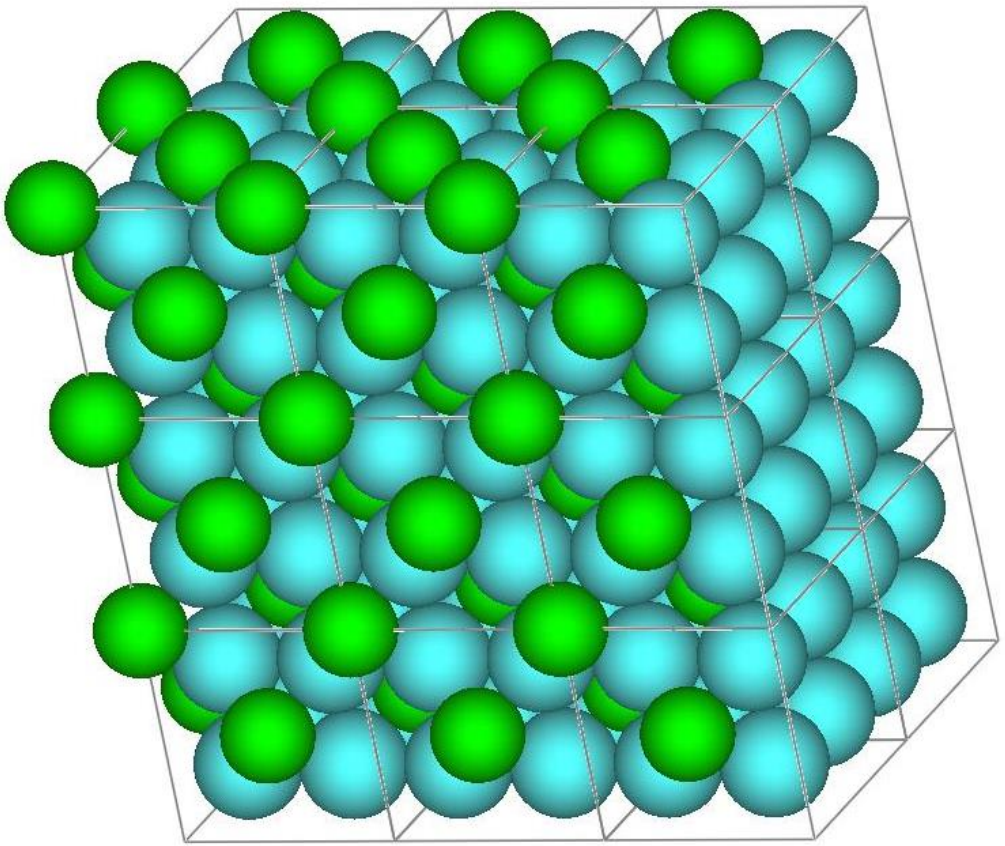
1. Układ jonów jednego znaku wokół jonów znaku przeciwnego jest trwały wówczas, gdy charakteryzuje się gęstym upakowaniem (gdy jon centralny styka się z jonami otaczającymi).

2. Jony w strukturach kryształu są naładowanymi, sztywnymi, niepolaryzowalnymi sferami, których promień nieprzenikalności określamy jako promień jonowy.

3. Jony jednego znaku są otoczone jonami przeciwnego znaku (ligandami) tak, aby ich liczba (LK) była możliwie największa.

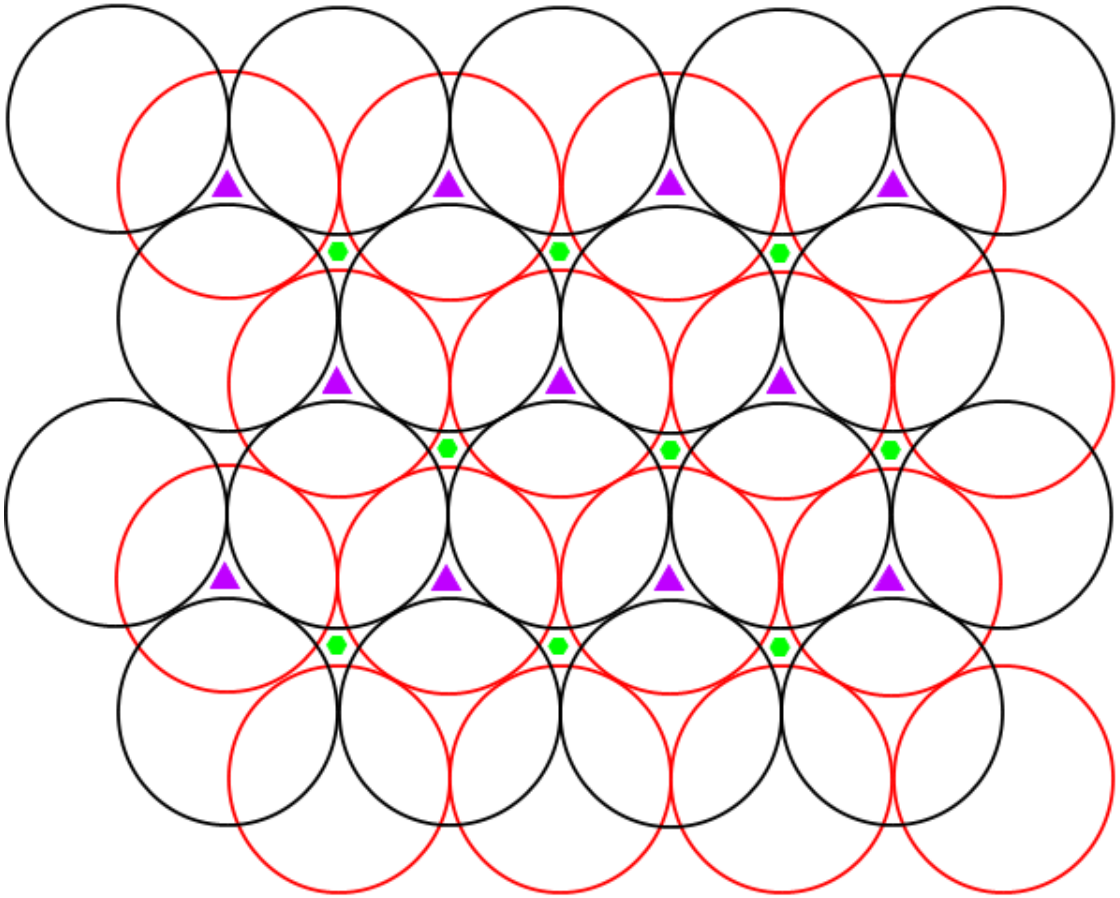
4. Jony tego samego znaku układają się tak, aby energia ich odpychania elektrostatycznego była możliwie najmniejsza.

Przykładowa struktura jonowa:
kationy Ca^{2+} w lukach pomiędzy anionami Cl^{-}

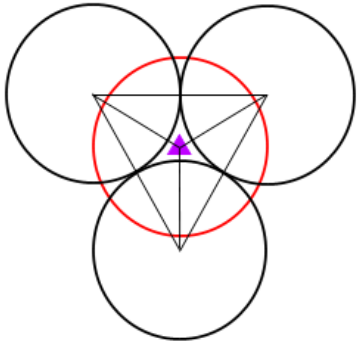


Idealny kryształ jonowy powinien mieć sieć zbudowaną przez gęsto wypełniające przestrzeń jony jednego rodzaju (najczęściej aniony), w lukach miedzy którymi powinny być ulokowane jony drugiego rodzaju (kationy).

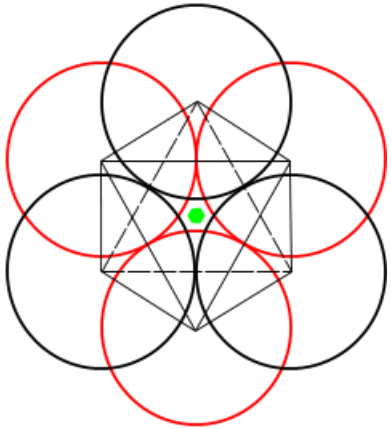
Wypełnienie przestrzeni przez aniony i kationy



Dwie warstwy aninów



Luka tetraedryczna



Luka oktaedryczna

Parametry charakteryzujące jony w strukturach kryształów jonowych:

- **ładunek jonu**

(ten sam pierwiastek może występować jako anion lub kation o różnym ładunku np.: S^{2-}, S^{4+}, S^{6+}),

- **promień jonowy**

(promień kationu r_k i promień anionu r_a
np.: $r_{S^{2-}}$ =1,84Å, $r_{S^{4+}}$= 0.37Å, $r_{S^{6+}}$=0,12Å),

- **liczba koordynacyjna**

(jon tego samego pierwiastka może występować w różnych koordynacjach np.: kation Mg^{2+} może występować w koordynacji tetraedrycznej, oktaedrycznej lub kubicznej),

- **wytrzymałość wiązania**

(zależna od liczby koordynacyjnej i ładunku jonu tworzącego wiązanie np. dla Ca w koordynacji 8 wynosi : W_{Ca-O}=2/8).

Ładunek jonu

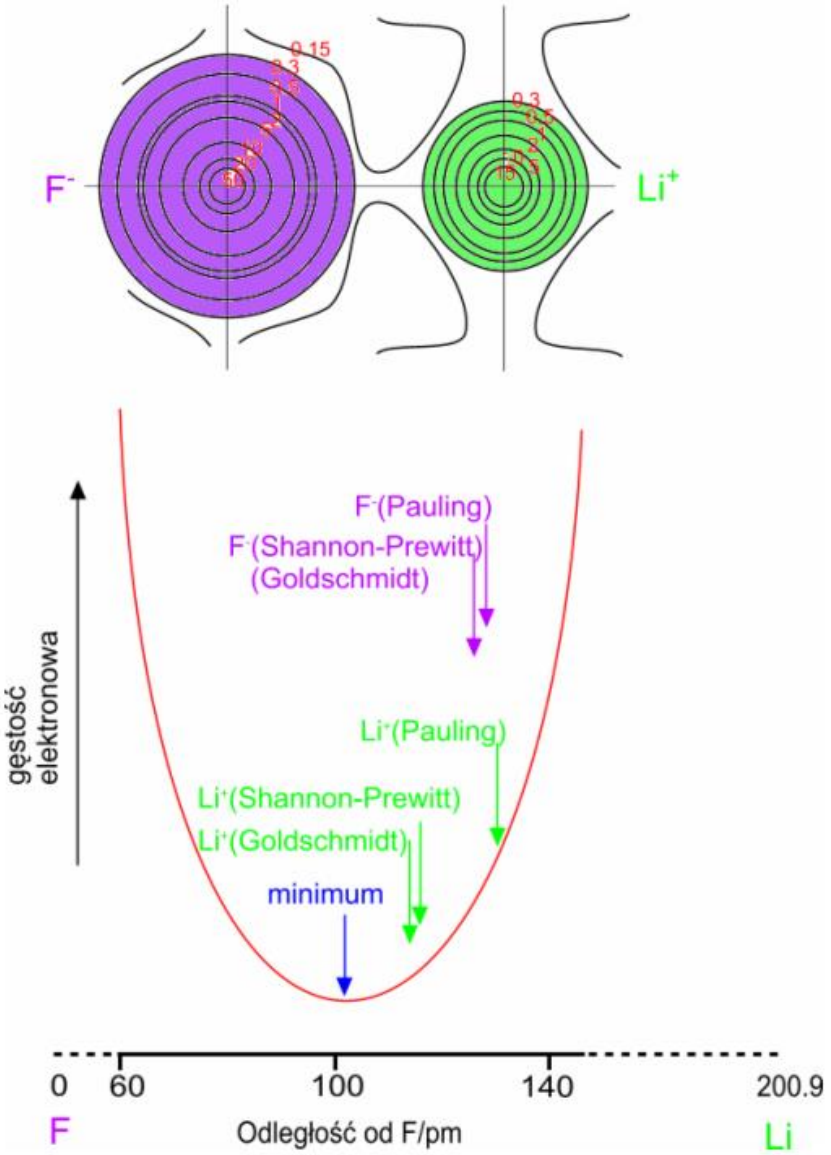
1. **Ładunek formalny (ilość elektronów oddanych lub pobranych przez jon) (Z) – stopień utlenienia**
2. **Ładunek efektywny ("odczuwany" przez jądro - wynikający z jego nominalnego ładunku *e* oraz całkowitego ładunku wszystkich elektronów w atomie, który ekranuje działanie jądra na elektrony walencyjne) (Z_{ef})**
3. **Ładunek resztkowy lub szczątkowy (Z_{res} - ang.residual charge).**

$$\%J = Z_{res}/Z \times 100$$

Promień jonowy to promień sfery nieprzenikalności jonu czyli odległość najbardziej oddalonych elektronów od jądra atomu (w przypadku jonów prostych np. Rb^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+} , H^{+}, Cl^{-}, I^{-}, S^{2-}).

W przypadku jonów złożonych (np.: NH_4^{+}, H_3O^{+}, $[Al(OH)_4]^{-}$, MnO_4^{-}, PO_4^{3-}, HSO_4^{-}, OH^{-}) pojęcie promienia jonowego jest trudniejsze do zdefiniowania.

Promień jonowy nie jest wprost mierzalny.



Promień jonowy a gęstość elektronowa

Metody wyznaczania promieni jonowych, bazujące na wyznaczonych odległościach kation-anion (z odległości międzypłaszczyznowych – metoda XRD):

1. **Metoda Goldschmidta (1926) polegająca na wykorzystaniu zależności promienia od refrakcji jonowej ($R \sim r^4_j$),**

2. **Metoda Landego (1920), który założył, że w miarę wzrostu liczby porządkowej anionu w szeregu np. MgO. MgS, MgSe jego promień osiągnie taką wartość, że zetkną się nie tylko anion z kationem, ale i anion z anionem, a luka miedzy nimi pomieści dokładnie kation - z prostych zależności geometrycznych można wyznaczyć wszystkie promienie jonowe dla danego szeregu,**

3. **Metoda Pulinga (1927), który na podstawie zależności podanej przez Bohra, że promień orbity elektronu jest odwrotnie proporcjonalny do ładunku jądra zaproponował odwrotną proporcjonalność promieni jonowych od ładunków efektywnych tych jonów (przy jednakowej ich konfiguracji elektronowej) np. $r_{Na}/r_F = Zef_F/Zef_{Na}$,**

4. **Metoda Ahrensa (1952) polegająca na wykorzystaniu odwrotnej zależności promieni jonowych od potencjału jonizacji.**

Od czego zależą promienie jonowe i jak zmieniają się w układzie okresowym?

w okresie – promień kationów jest mniejszy niż anionów np.:

w grupie - rośnie w dół, ponieważ rośnie liczba powłok

Li^{+} 0,76	Be^{+2} 0,45	B^{+3} 0,27	C^{+4} 0,16	N^{+5} 0,16	N^{-3} 1,46	O^{-2} 1,38	F^{-2} 1,31
Na^{+} 1,18							
K^{+} 1,51							
Rb^{+} 1,61							
Cs^{+} 1,74							
Fr^{+} 1,80							

Promienie jonowe zależą od:

- **stopnia utlenienia; np.: $r_{Fe^{2+}}$=0,61, $r_{Fe^{3+}}$=0,55,**
- **liczby koordynacyjnej; np.: r_{K+}[6]=1,38, r_{K+}[8]=1,51,**
- **temperatury,**
- **ciśnienia.**

*** wartości promieni jonowych podane w [Å]**

Tabela promieni jonowych wg Shanona i Prewita

	+1																	
	H																	
I	-0.38																	
II	-0.18																	
		+2																
	Li	Be																
II																		
III																		
IV	0.59	0.27																
VI	0.76	0.45																
	Na	Mg																
IV	0.99	0.57																
VI	1.02	0.72																
VIII	1.18	0.89																
XII	1.39		+3	+2	+3	+4	+3	+4	+5	+3	+4	+6	+3	+4	+7	+2	+3	+4
	K	Ca	Sc	Ti			V			Cr			Mn			Fe		
IV	1.37					0.42			0.35		0.41	0.26		0.39	0.25	0.63	0.59	
VI	1.38	1.00	0.75	0.86	0.67	0.61	0.64	0.54	0.54	0.62	0.55	0.44	0.58	0.53	0.46	0.61	0.55	0.59
VIII	1.51	1.12	0.87			0.74		0.72								0.92	0.78	
XII	1.64	1.34																
	Rb	Sr	Y	Zr			Nb			Mo			Tc			Ru		
IV						0.59			0.48			0.41			0.37			
VI	1.52	1.18	0.90			0.72	0.72	0.68	0.64	0.69	0.65	0.59		0.65	0.56		0.68	0.62
VIII	1.61	1.26	1.02			0.84		0.79	0.74									
XII	1.72	1.44																
	Cs	Ba	La	Hf			Ta			W			Re			Os		
IV						0.58						0.42			0.38			
VI	1.67	1.35	1.03			0.71	0.72	0.68	0.64		0.66	0.60		0.63	0.53			0.63
VIII	1.74	1.42	1.16			0.83			0.74									
XII	1.88	1.61	1.36															
	Fr	Ra	Ac	Rf			Db			Sq			Sg			Bh		
IV																		
VI	1.80		1.12															
VIII		1.48																
XII		1.70																

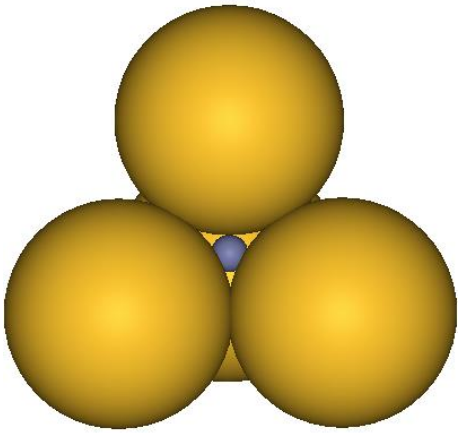
																							He			1
																								I		
																								II		
						-1					+1	+3	+2	+4	-3	+3	+5	-2	+4	+6	-1	+5	+7			
						OH					B		C		N			O			F			Ne		2
																		1.35							II	
												0.01		-0.08											III	
						1.35						0.11		0.15	1.46		0.13	1.38			1.31				IV	
						1.37						0.27		0.16		0.16		1.40			1.33		0.08		VI	
											Al		Si		P			S			Cl			Ar		3
												0.39		0.26						0.12			0.08		IV	
												0.54		0.40		0.44		1.84	0.37	0.29	1.81		0.27		VI	
																									VIII	
+2	+3	+4	+2	+3	+4	+1	+2	+3	+1	+2															XII	
Co			Ni			Cu			Zn		Ga		Ge		As			Se			Br			Kr		4
0.58		0.40	0.55		0.48	0.60	0.57			0.60		0.47		0.39			0.34			0.28			0.25		IV	
0.65	0.55	0.53	0.69	0.56		0.77	0.73	0.54		0.74		0.62	0.73	0.53		0.58	0.46	1.98	0.50	0.42	1.96		0.39		VI	
0.90										0.90															VIII	
																									XII	
Rh			Pd			Ag			Cd		In		Sn		Sb			Te			I			Xn		5
			0.64			1.00	0.79	0.67		0.78		0.62		0.55		0.76			0.66	0.43			0.42	0.40	IV	
	0.67	0.60	0.86	0.76	0.62	1.15	0.94	0.75		0.95		0.80		0.69		0.76	0.60	2.21	0.97	0.56	2.20	0.95	0.53	0.48	VI	
						1.28				1.10		0.92		0.81											VIII	
										1.31															XII	
Ir			Pt			Au			Hg		Tl		Pb		Bi			Po			At			Rn		6
			0.60					0.68	1.19	0.96		0.75	0.98	0.65											IV	
	0.68	0.63	0.80		0.63	1.37		0.85		1.02	1.50	0.89	1.19	0.78		1.03	0.76		0.94	0.67			0.62		VI	
										1.14	1.59	0.98	1.29	0.94		1.17			1.08						VIII	
											1.70		1.49												XII	
Hs			Mt			Ds			Rg																	7
																									IV	
																									VI	
																									VIII	
																									XII	

+3	+4	+6	+3	+4	+7	+2	+3	+4
Cr			**Mn**			**Fe**		
	0.41	0.26		0.39	0.25	0.63	0.59	
0.62	0.55	0.44	0.58	0.53	0.46	0.61	0.55	0.59
						0.92	0.78	
Mo			**Tc**			**Ru**		
		0.41			0.37			
0.69	0.65	0.59		0.65	0.56		0.68	0.62
W			**Re**			**Os**		
		0.42			0.38			
	0.66	0.60		0.63	0.53			0.63

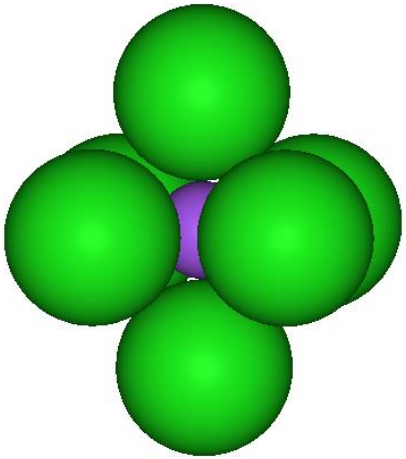
+2	+4	-3	+3	+5	-2	+4	+6
C		**N**			**O**		
					1.35		
	-0.08						
	0.15	1.46		0.13	1.38		
	0.16		0.16		1.40		
Si		**P**			**S**		
	0.26						0.12
	0.40		0.44		1.84	0.37	0.29
Ge		**As**			**Se**		
	0.39			0.34			0.28
0.73	0.53		0.58	0.46	1.98	0.50	0.42

Liczba koordynacyjna – liczba równocennych ligandów otaczających jon centralny (liczba anionów otaczających kation centralny ew. liczba kationów otaczających anion centralny)

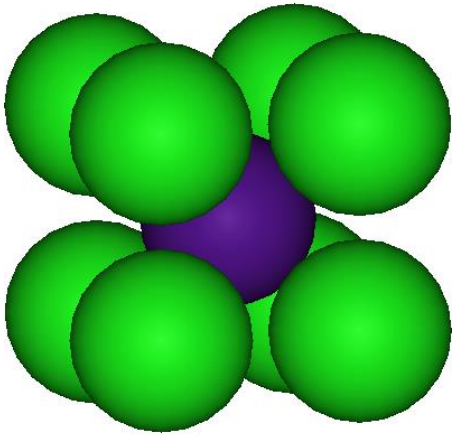
Typowe koordynacje



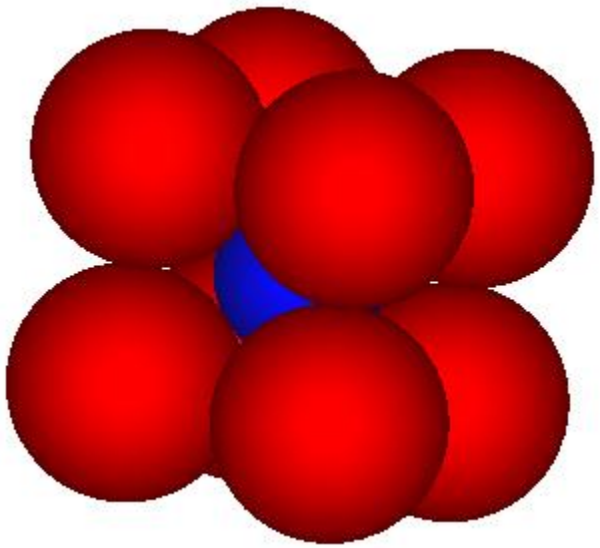
LK=4
tetraedryczna
(czworościenna)



LK=6
oktaedryczna
(ośmiościenna)



LK=8
kubiczna
(sześcienna)



Wyznaczanie granicznego minimalnego stosunku r_k/r_a

Kation (niebieski) jest otoczony przez 8 anionów (czerwonych), a więc występuje w koordynacji kubicznej (środki anionów wyznaczają sześcian, a środek kationu znajduje się dokładnie w środku sześcianu o boku a).

$$\begin{cases} 2r_a = a \\ 2r_a + 2r_k = a\sqrt{3} \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_a = a/2 \\ 2\ a/2 + 2r_k = a\sqrt{3} \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_a = a/2 \\ 2r_k = a\sqrt{3} - a \end{cases}$$

$$\begin{cases} r_a = a/2 \\ r_k = a(\sqrt{3} - 1)/2 \end{cases}$$

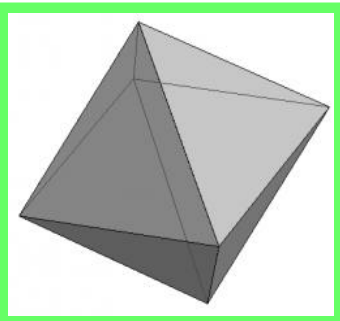
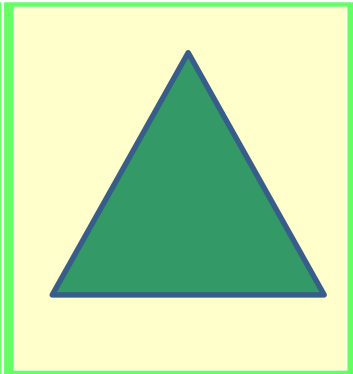
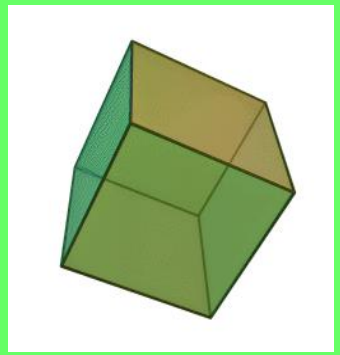
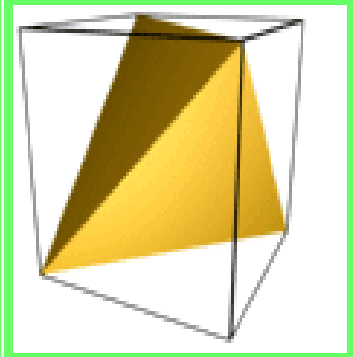
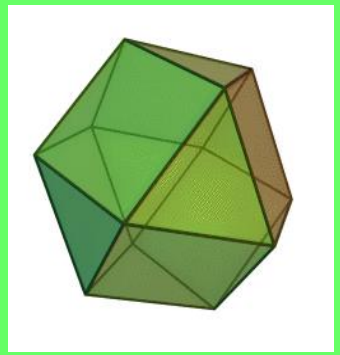
$$r_k\ /\ r_a = [a(\sqrt{3} - 1)/2]\ /\ [a/2]$$

$$r_k\ /\ r_a = \sqrt{3} - 1$$

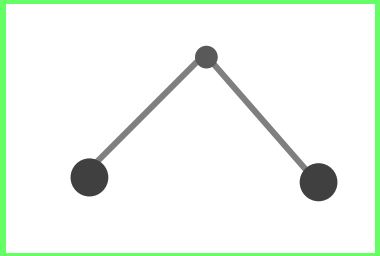
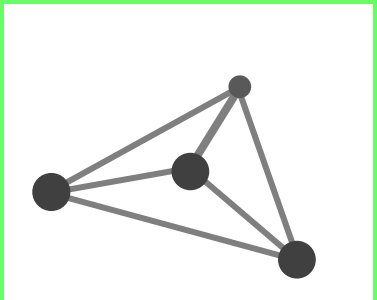
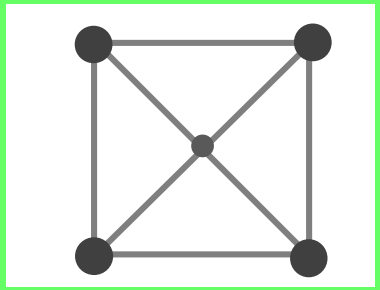
$$r_k\ /\ r_a = 0{,}732$$

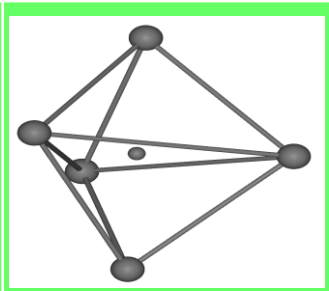
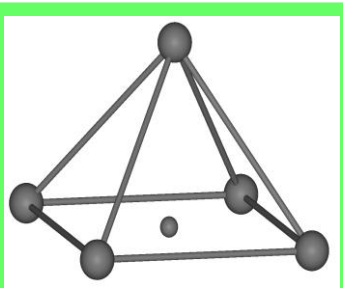
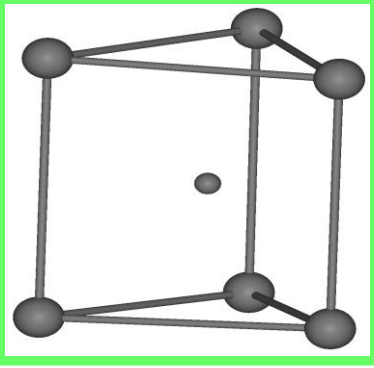
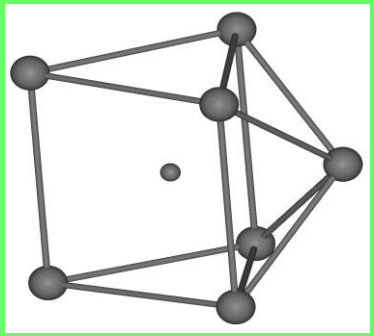
Graniczny minimalny stosunek r_k/r_a jest równocześnie granicznym maksymalnym stosunkiem r_k/r_a dla kolejnej liczby koordynacyjnej.

Typowe LK

LK - nazwa r_K/r_A	wielościan koordynacyjny	LK - nazwa r_K/r_A	wielościan koordynacyjny
2 - liniowa <0,155		6 - oktaedryczna (ośmiościenna) 0,414 - 0,732	
3 - trójkątna (płaska) 0,155 - 0,225		8 - kubiczna (sześcienna) 0,732 - 1,000	
4 - tetraedryczna (czworościenna) 0,225 - 0,414		12 - kubooktaedryczna >1,000	

Przykładowe, rzadziej spotykane koordynacje

LK	wielościan koordynacyjny
2 - nieliniowa	
3 - przestrzenna	
4 - płaska	

LK	wielościan koordynacyjny
5	 
6	
7	

Wyznaczyć najbardziej prawdopodobną liczbę koordynacyjną kationów w strukturze:

1. $CaCO_3$

Zakładając, że rozpatrywana struktura jest strukturą jonową liczba koordynacyjna poszczególnych kationów zależy od stosunku promieni jonowych.

$r_{Ca^{2+}} / r_{O^{2-}} = 0{,}96$ – stąd $LK_{Ca^{2+}} = 8$,

$r_{C^{4+}} / r_{O^{2-}} = 0{,}16$ – stąd $LK_{C^{4+}} = 3$.

2. $AlPO_4$

Znając promienie jonowe r_{Al3+}=0,39 Å, r_{P5+}=0,44 Å i r_{O2-}=1,40 Å wyznaczyć poszczególne liczby koordynacyjne:

$r_{Al^{3+}} / r_{O^{2-}} = 0{,}28$ – stąd $LK_{Al^{3+}} = 4$,

$r_{P^{5+}} / r_{O^{2-}} = 0{,}31$ – stąd $LK_{P^{5+}} = 4$.

Wartościowość wiązania (wytrzymałość wiązania)

stosunek ładunku formalnego jonu do jego liczby koordynacyjnej: $W_{K-A} = Z_K/LK_K$

określa jaka część ładunku kationu przypada na jednego sąsiada (liganda) i pełni rolę podobną do wartościowości pierwiastka w strukturach kowalencyjnych.
Wartościowość kowalencyjna jest skierowana i przyjmuje wartości całkowite, wartościowość wiązania w kryształach jonowych jest nie skierowana i może przyjmować także wartości ułamkowe.

ZnS → $W_{Zn-S} = Z_{Zn}/LK_{Zn} = 2/4 = ½$ **kation słaby**

SiO_2 → $W_{Si-O} = Z_{Si}/LK_{Si} = 4/4 = 1$ **kation mocny**

$Be(NO_3)_2$ → $W_{Be-O} = Z_{Be}/LK_{Be} = 2/4 = 1/2$ **kation słaby**
$W_{N-O} = Z_N/LK_N = 5/3$ **kation mocny**

Kationy o małych wartościowościach (poniżej połowy ładunku anionu) nazywamy słabymi kationami, zaś te o dużych wartościach - kationami silnymi.

Rodzaje struktur jonowych wg Zachariasena

Struktury jonowe

izodesmiczne
$W_K < ½ |Z_A|$

np.:
$CsCl$, Ti_2O_3, $SrBr_2$, $CaTiO_3$, $NiAl_2O_4$;
węzły sieci obsadzone prostymi jonami, gdzie nie można przypisać kationowi konkretnego, jednego anionu i odwrotnie

mezodesmiczne
$W_K = ½ |Z_A|$

np.:
SiO_2, BeF_2, $Ca_2[SiO_4]$, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$;
w strukturze czworościany koordynacyjne;
tworzą się mostki kation-anion-kation
np.: Si-O-Si

anizodesmiczne
$W_K > ½ |Z_A|$

np.:
$Ca_3(PO_4)_2$, $SrCO_3$, $MgCa(CO_3)_2$, KNO_3;
w strukturze silne kationy, tworzące aniony złożone (np.: SO_4, PO_4), silny kation przyporządkowany anionom

Podział struktur jonowych

Zaklasyfikować poniższe struktury do jednego z typów struktur jonowych:

ZnS → $W_{Zn-S} = 2/4 = 1/2$
struktura izodesmiczna

$MnCr_2O_4$ → $W_{Cr-O} = 3/6 = 1/2$
$W_{Mn-O} = 2/4=1/2$
struktura izodesmiczna

$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ → $W_{Si-O} = 4/4 = 1$
$W_{Al-O} = 3/6 = 1/2$
$W_{Be-O} = 2/4 = 1/2$
struktura mezodesmiczna
(decyduje najsilniejsze wiązanie)

$Mg(NO_3)_2$ → $W_{Mg-O} = 2/6 = 1/3$
$W_{N-O} = 5/3$
struktura anizodesmiczna
(decyduje najsilniejsze wiązanie)

REGUŁY PAULINGA

I reguła Paulinga - zasada koordynacji

Jony jednego znaku są otoczone jonami przeciwnego znaku w ten sposób, że ich środki tworzą naroża wielościanu foremnego. Odległość anion – kation jest sumą ich promieni jonowych, zaś liczba koordynacyjna zależy od stosunku promieni jonowych.

W strukturach spełniających założenia modelu jonowego zazwyczaj aniony stykają się ze sobą, tworząc lukę, w której umiejscowiony jest kation.

II reguła Paulinga – zasada elektroobojętności

Ładunek anionu jest wysycony dokładnie lub niemal dokładnie przez wartościowość (wytrzymałość) wiązania otaczających go kationów.

Ładunki jonów są kompensowane w pierwszej strefie koordynacyjnej zgodnie z równaniem: $\Sigma W_{k\text{-}a} = |Z_a|$

III reguła Paulinga – zasada wspólnych naroży

Wielościany koordynacyjne łączą się wspólnym narożem, rzadziej wspólną krawędzią, a bardzo rzadko wspólną ścianą.

Zapewniona jest minimalizacja oddziaływań między silnymi kationami np. w strukturach krzemianów tetraedry $[SiO_4]^{4-}$ łączą się narożami, a nie krawędziami lub ścianami.

IV reguła Paulinga – zasada samodzielnych silnych kationów

Jeżeli w krysztale występuje kilka rodzajów kationów o różnych ładunkach, to kationy o wysokich ładunkach i niskich liczbach koordynacyjnych nie mają wspólnych anionów.

Nie jest możliwe, aby ładunek anionu był wysycony przez dwa silne kationy (np. w strukturze krzemianów takich jak tilleit, spurryt czy skawtyt współwystępują dwa silne kationy: Si^{4+} (LK4, W_{Si-O}=4/4) oraz C^{4+}(LK3, W_{C-O}=4/3); oba równocześnie nie mogą wysycać ładunku tlenu wynoszącego 2.

V reguła Paulinga – zasada oszczędności

Liczba nierównoważnych elementów strukturalnych w krysztale jest niewielka.

II reguła Paulinga – zasada elektroobojętności

Określić wytrzymałości elektrostatyczną odpowiednich wiązań (ładunek dodatni przypadający na jedno wiązanie), zilustrować schematycznie II regułę Paulinga i zakwalifikować związek do odpowiedniego typu struktury jonowej dla: $K^{[6]}N^{[3]}O_3$

Wytrzymałości wiązań w strukturze $K^{[6]}N^{[3]}O_3$ wynoszą odpowiednio:

$W_{K-O}=1/6$

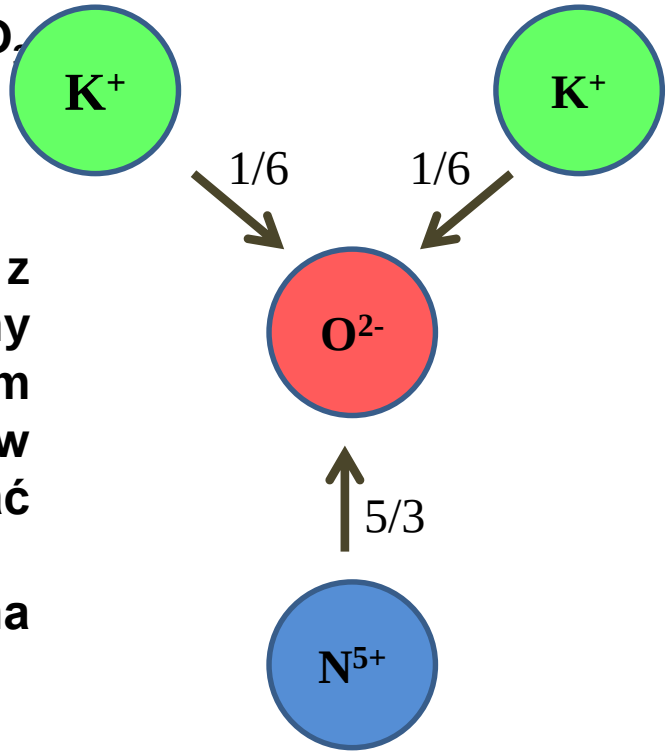
$W_{N-O}=5/3$

Ładunek anionu (w tym wypadku tlenu), zgodnie z drugą zasadą Paulinga, powinien być wysycony przez wytrzymałości sąsiadujących z nim kationów; czyli wytrzymałości wiązań x kationów potasu oraz y kationów azotu mają wysycać ładunek tlenu.

Aby druga zasada Paulinga była spełniona musimy znaleźć rozwiązanie równania:

$1/6*x + 5/3*y = 2$

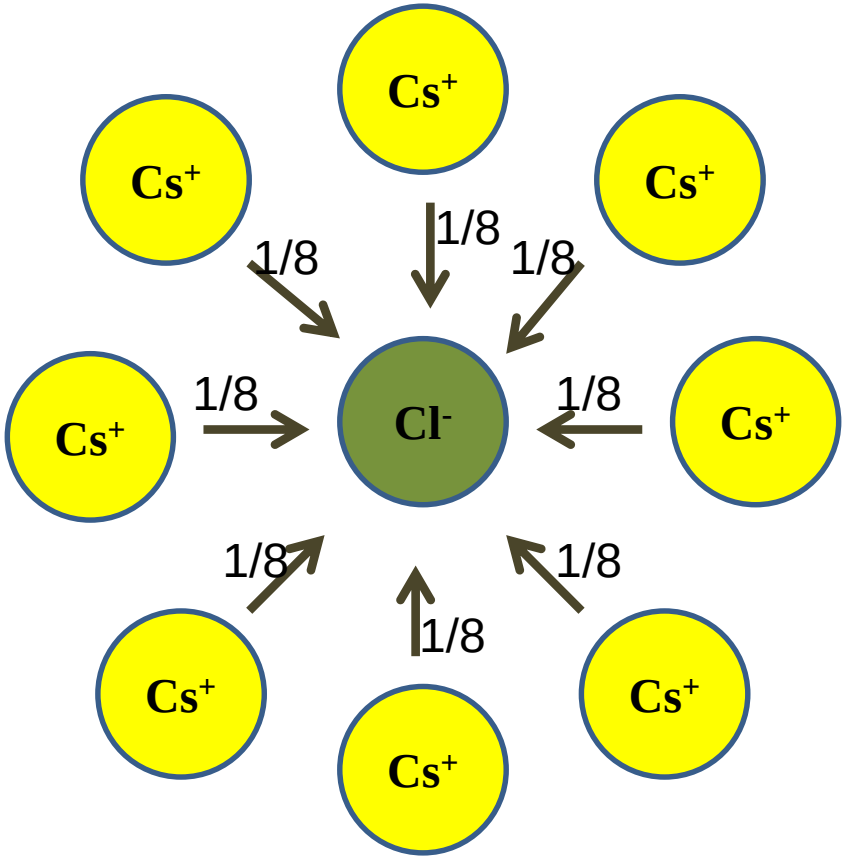
Pamiętając, że wartości x i y to odpowiednio ilości kationów potasu i azotu otaczających anion tlenu (a więc liczby naturalne) znajdujemy: x=2, y=1



$Cs^{[8]}Cl$

$W_{Cs\text{-}Cl} = 1/8$

$1/8 * x = 1 \rightarrow \quad x = 8$

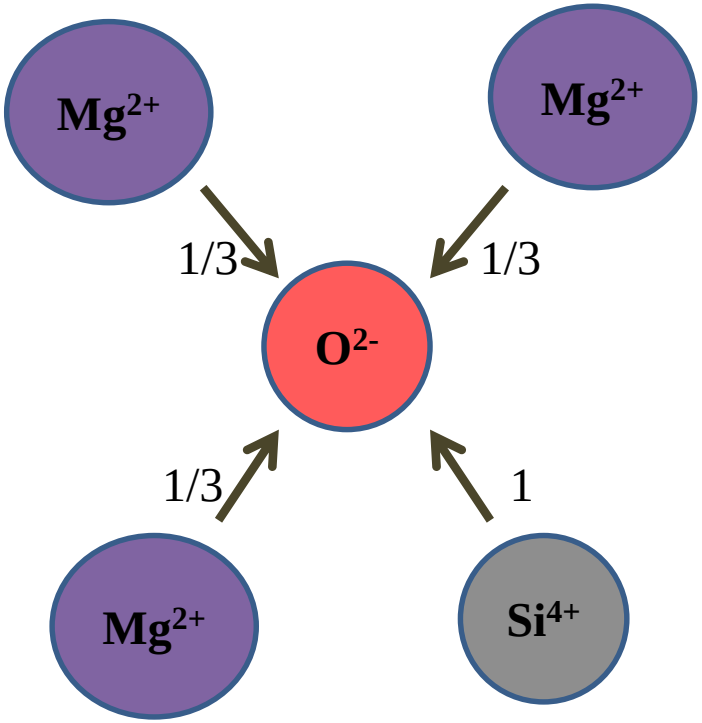


$Mg_2^{[6]}[Si_2O_6]$

$W_{Mg\text{-}O} = 2/6 = 1/3$

$W_{Si\text{-}O} = 4/4 = 1$

$1/3 * x + 1 * y = 2 \rightarrow \quad x = 3,\ y = 1$



$K^{[10]}[AlSi_3O_3]$

Wytrzymałości wiązań w strukturze $K^{[10]}[AlSi_3O_3]$, o nietypowej koordynacji potasu – 10 oraz o koordynacji tetraedrycznej glinu i krzemu (jak we wszystkich glinokrzemianach) wynoszą odpowiednio:

$W_{K-O}=1/10$

$W_{Al-O}=3/4$

$W_{Si-O}=4/4=1$

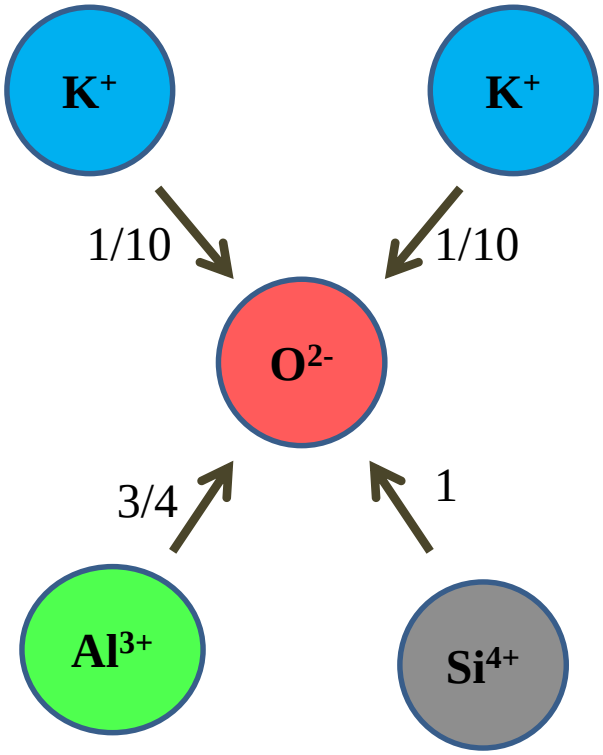
Ładunek anionu, zgodnie z drugą zasadą Paulinga, powinien być wysycony całkowicie lub prawie całkowicie przez wytrzymałości wiązań x kationów potasu, y kationów glinu oraz z kationów krzemu.

Aby druga zasada Paulinga była spełniona musimy znaleźć rozwiązanie równania:

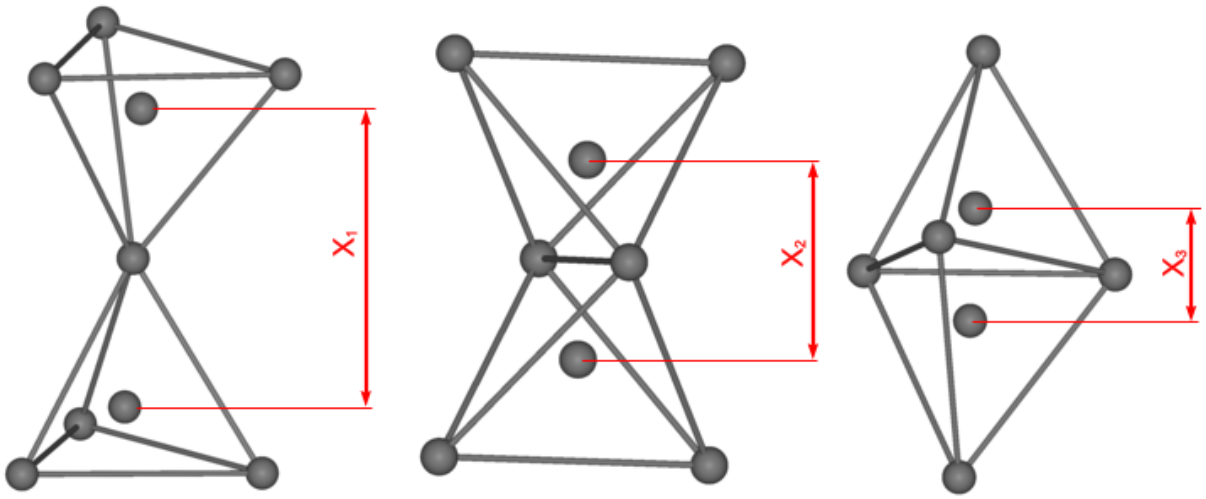
$$1/10*x + 3/4*y + 1*z = 2$$

Powyższe równanie nie może być spełnione dla żadnych trzech liczb naturalnych: x, y, z. Wnioskujemy stąd, że ładunek anionu w strukturze $K^{[10]}[AlSi_3O_3]$ nie może być wysycony całkowicie. Najlepsze możliwe wysycenie ładunku uzyskujemy dla wartości:

$x=2, y=1, z=1$



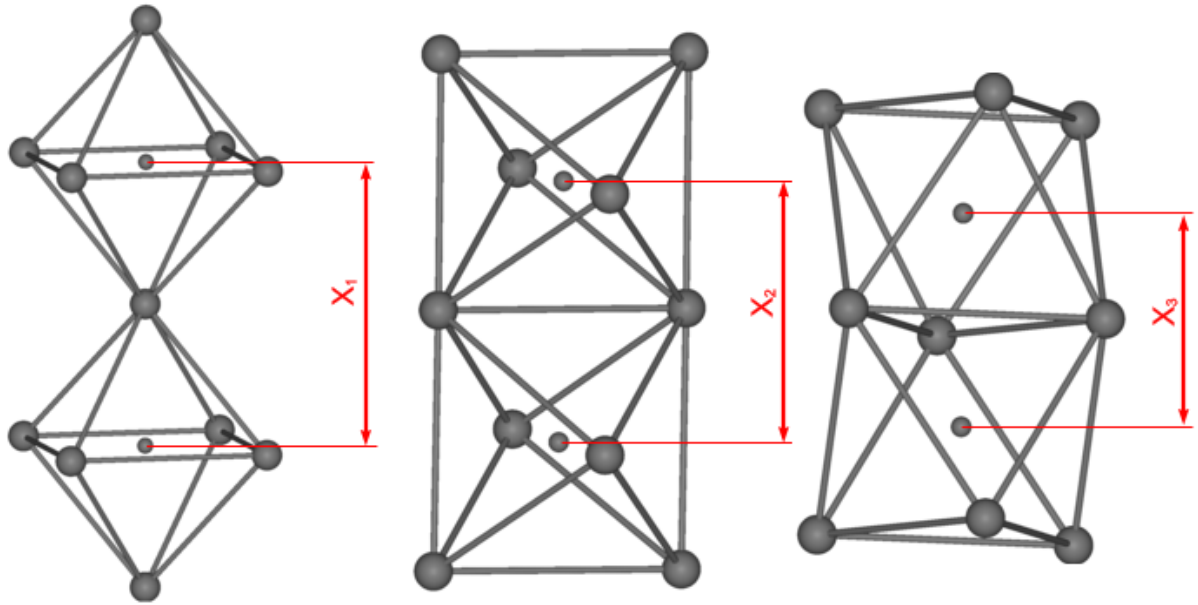
Łączenie się wielościanów - III reguła Paulinga



Tetraedry

$X_1 > X_2 > X_3$

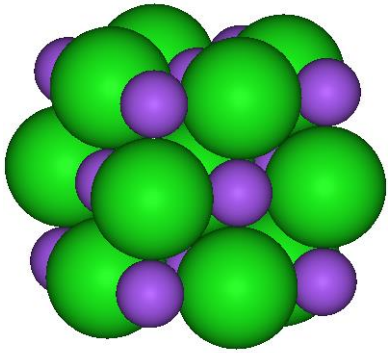
Oktaedry

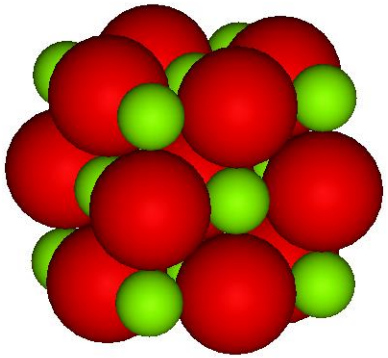


$X_1 > X_2 > X_3$

Izotypia (izostrukturalność, równopostaciowość)

Występowanie różnych związków chemicznych w tej samej strukturze krystalicznej (ta sama grupa przestrzenna i analogiczne pozycje Wyckoffa)





Regularne (Fd $\bar{3}$m) komórki elementarne NaCl i MgO

Izomorfizm właściwy – związki izotypowe mogą tworzyć roztwory stałe.

Rodzaje roztworów stałych:

-substytucyjne (podstawieniowe):

promień jonowy – różnica do 15%,

ten sam typ wzoru chemicznego i typ sieci,

ten sam ładunek i podobna elektroujemność,

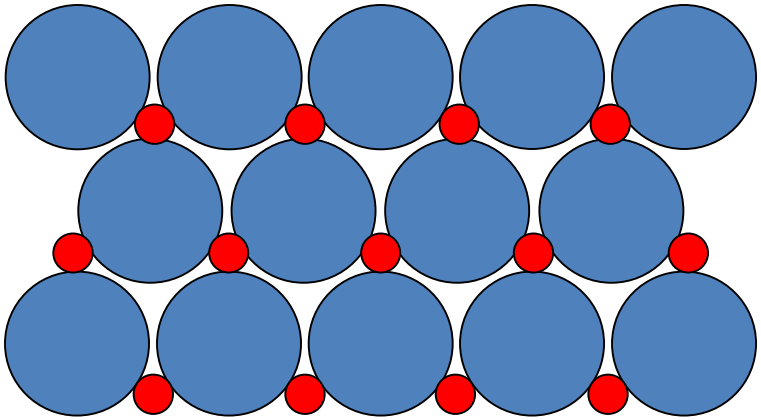
- interstycjalne (międzywęzłowe):

promień jonowy na tyle mały, aby jon zmieścił się

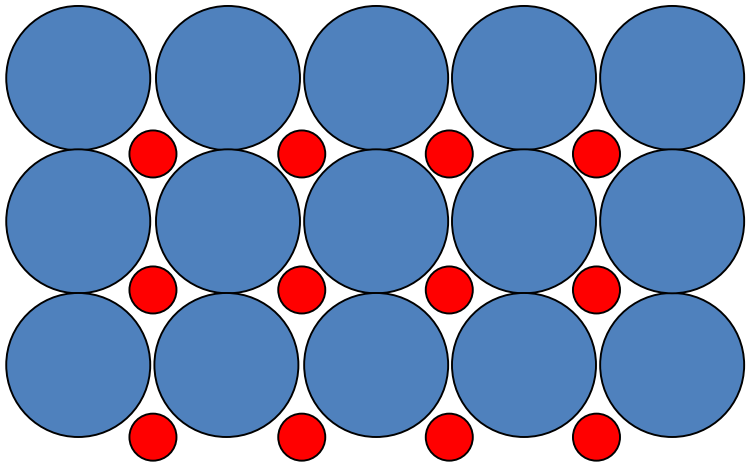
w przestrzeni międzywęzłowej,

zachowana elektroobojętność sieci,

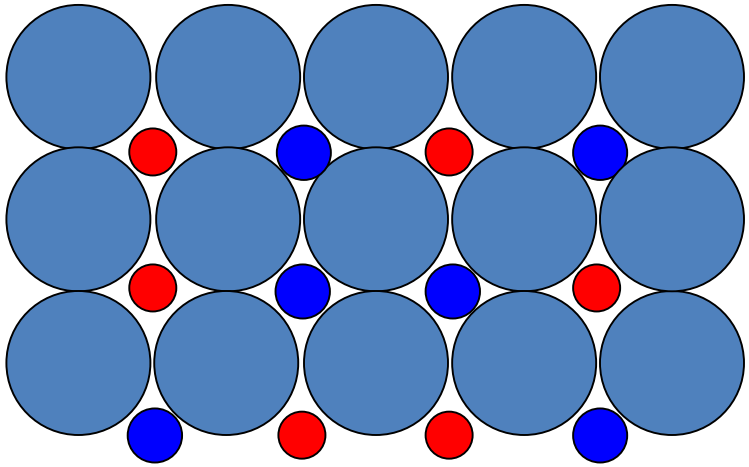
- substrakcyjne (pustowęzłowe).



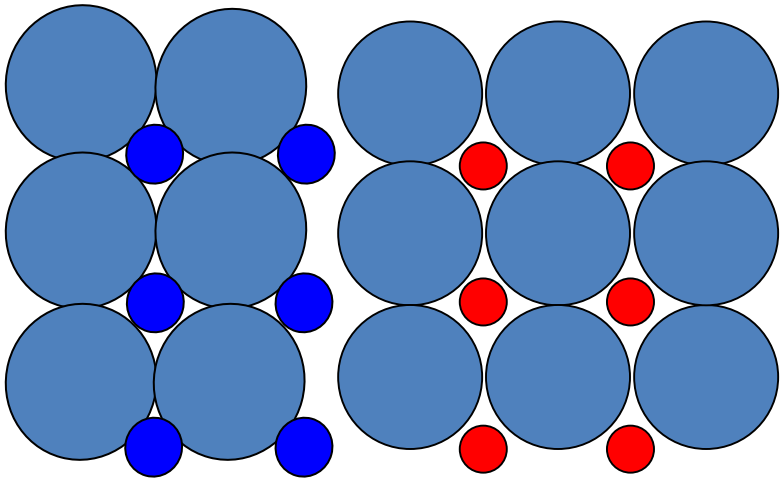
Związek chemiczny AB (układ heksagonalny)



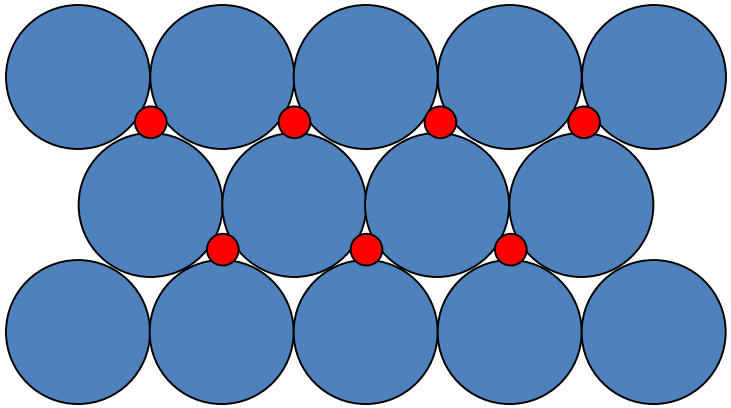
Związek chemiczny AB (układ regularny)



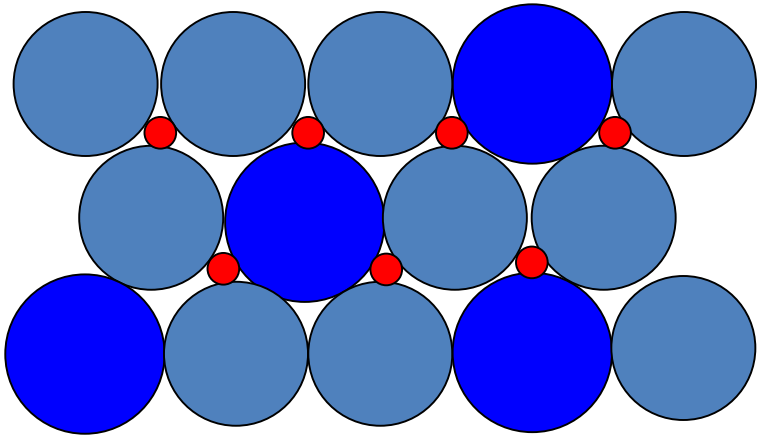
Roztwór stały AB i CB



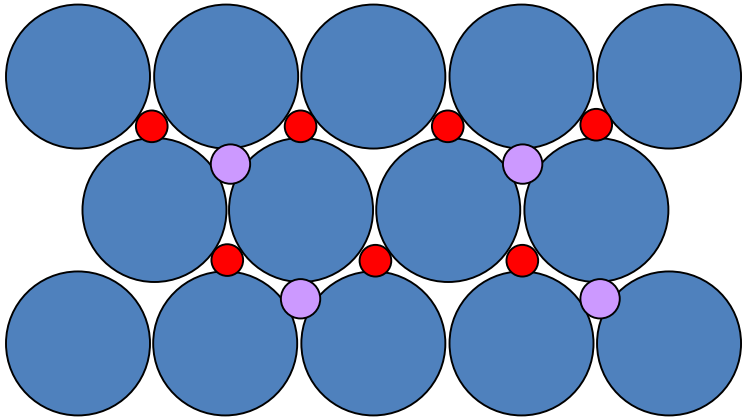
Mieszanina fizyczna AB i CB



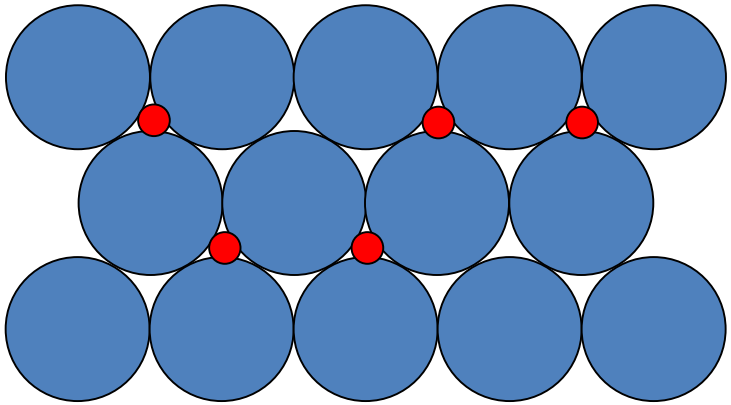
Związek chemiczny



Roztwór substytucyjny



Roztwór interstycjalny



Roztwór substrakcyjny

W roztworach substytucyjnych podstawiane jony muszą być zbliżone rozmiarem i właściwościami do jonów podstawiających tak, aby struktura kryształu w wyniku podstawienia nie uległa zmianie. Oznacza to zbliżone wielkości promieni jonowych i zbliżony charakter wiązania chemicznego (podobna elektroujemność). Przy zbliżonej elektroujemności (± 0.1) decydują wyłącznie względy geometryczne.

Przyjmuje się, że jeżeli promienie jonowe nie różnią się o więcej niż 15% to w temperaturze pokojowej zakres mieszalności jest nieograniczony. W wyższych temperaturach struktura kryształu staje się luźniejsza, a tym samym bardziej tolerancyjna na różnice rozmiarów podstawiających jonów, które mogą się różnić do 25%. Takie wysokotemperaturowe roztwory stałe rozpadają się zwykle po obniżeniu temperatury. Powyżej granicy 25% różnicy w wielkości promieni jony nie mogą się podstawiać i możemy mówić tylko o izotypii. Tę ogólną zasadę potwierdzają przykłady związków izotypowych z KCl:

KCl – KBr	**Δr = 8.3%**	**pełny zakres mieszalności,**
KCl – KJ	**Δr = 21.5%**	**mieszalność ograniczona,**
KCl – NaCl	**Δr = 35%**	**brak mieszalności.**

Szeregi izomorficzne kationów

Liczby koordynacyjne względem anionu O^{2-}	Kationy
LK = 3	N^{5+}, C^{4+}, B^{3+}
LK = 4	S^{6+}, Se^{6+}, P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Al^{3+}, Be^{2+}
LK = 6	Ti^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}
LK = 6 – 8	Zr^{4+}, Ca^{2+}, Na^{+}
LK = 8 - 12	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, K^{+}

Podobnie można stworzyć szeregi izomorficzne anionów np.:

- O^{2-}, F^{-}, OH^{-},
- S^{2-}, Se^{2-}, Br^{-}, Cl^{-},
- NO_3^{-}, CO_3^{2-}, BO_3^{3-},
- SiO_4^{4-}, AlO_4^{5-}, PO_4^{3-}, itp.

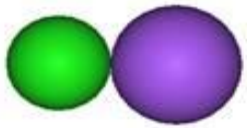
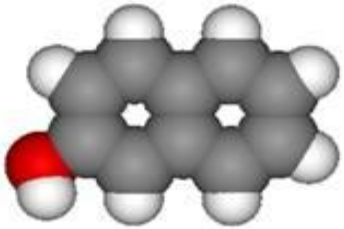
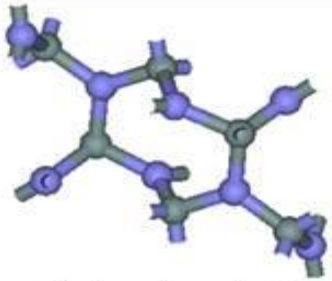
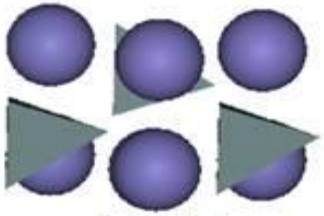
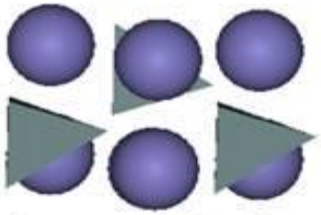
Polimorfizm (wielopostaciowość)

Występowanie związku chemicznego w różnych strukturach krystalicznych (dla pierwiastków chemicznych stosowana też nazwa alotropii).

Przykłady polimorfizmu:

- **siarka ortorombowa i siarka jednoskośna,**
- **grafit, diament i fulereny,**
- **kwarc, trydymit, krystobalit,**
- **węglan wapniowy ($CaCO_3$): kalcyt i aragonit,**
- **dwusiarczek żelaza (FeS_2): piryt i markasyt,**
- **węglik krzemu (SiC) jednoskośny α i romboidalny β,**
- **oksymonokrzemian wapnia alit – $Ca_3[SiO_4]O$ – 7 odmian polimorficznych,**
- **dwutlenek tytanu: anataz, brukit i rutyl,**
- **ZnS: wurcyt i sfaleryt.**

Konwencja przedstawiania wiązań w kryształach

	Wiązanie		
	Jonowe	Kowalencyjne	Metaliczne
Model czaszowy („CPK")		 kryształy molekularne	
Model szkieletowy („Ball and stick")	-	 kryształy kowalencyjne i molekularne	-
Model wielościanowy („Polyhedron")	 np. tlenki złożone (wyróżnienie jednej z podsieci)	 kr. jonowe anizodesmiczne z grupami kowalencyjnymi	-

Decyzję o sposobie wizualizacji podejmujemy na podstawie obliczonych różnic elektroujemności wg. Paulinga lub jonowości wiązań wg. Görlicha.

W przypadku struktur kowalencyjnych prezentowaliśmy ciągłą więźbę wiązań kowalencyjnych.

Dla struktur jonowych (po obliczeniu wytrzymałości wiązań):

- **anizodesmicznych i mezodesmicznych stosujemy model mieszany (silne kationy z anionami tworzą wielościany koordynacyjne, słabe kationy przedstawiamy w postaci kul),**
- **izodesmicznych – stosujemy model stykających się kul (możliwe jest ewentualnie zaznaczenie podsieci silniejszych kationów w postaci wielościanów koordynacyjnych).**

Jak zwizualizować strukturę $MgCaSi_2O_6$?

Konieczne informacje:

grupa przestrzenna,
parametry komórki elementarnej,
pozycje Wyckoff'a poszczególnych atomów (jonów).

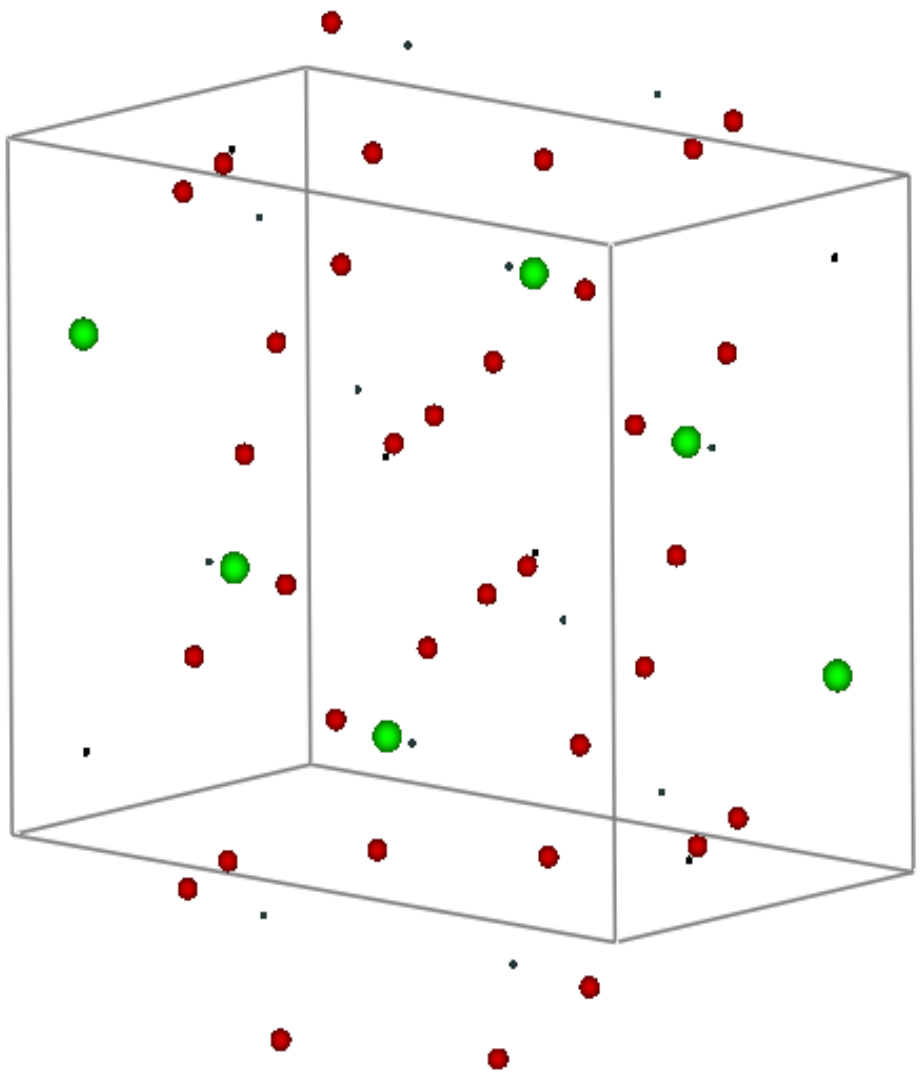
Tok pracy:

sprawdzenie poszczególnych pozycji atomów (jonów) w oparciu o odpowiednią tablicę Wyckoff'a,
uzupełnienie pliku „cif',
wykorzystanie programu do wizualizacji struktur (np.:. DSV „*Discovery Studio Visualizer*"),
wybór sposobu wizualizacji na podstawie obliczeń elektroujemności, ewentualnie wytrzymałości wiązań dla struktur jonowych.

Uzupełniony plik „cif”

```
data_qqq
_symmetry_space_group_name_H-M  C 2/c
_chemical_formula_sum     O6 Ca1 Mg1 Si2
_cell_length_a     9.5848
_cell_length_b     8.6365
_cell_length_c     5.1355
_cell_angle_alpha  90.0
_cell_angle_beta   103.98
_cell_angle_gamma  90.0
loop_
_atom_site_label
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Si   f  0.2840  0.0983  0.2317
O    f  0.1135  0.0962  0.1426
O    f  0.3594  0.2558  0.3297
O    f  0.3571  0.0175  0.9982
Mg   e 0.0000  0.9065  0.2500
Ca   e 0.0000  0.3069  0.2500
```

Wstępna wizualizacja

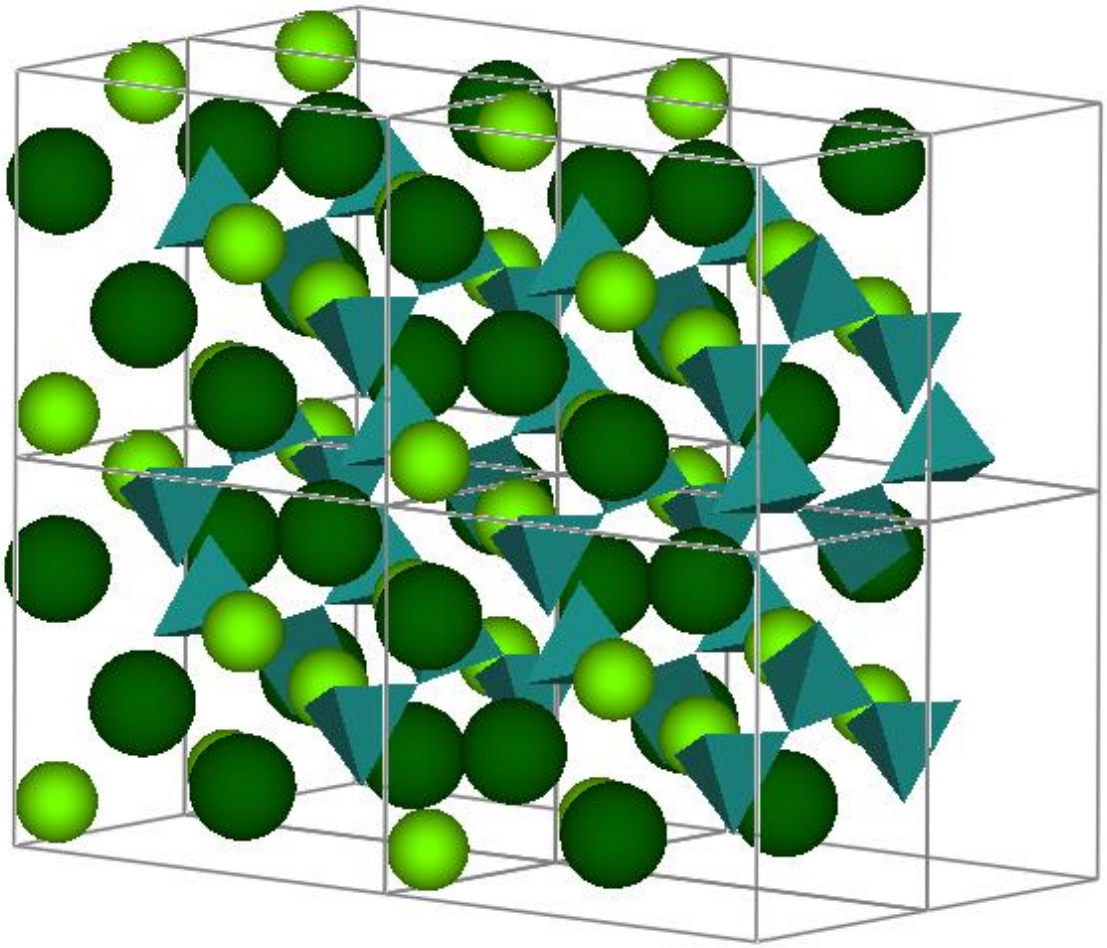


Obliczenia krystalochemiczne

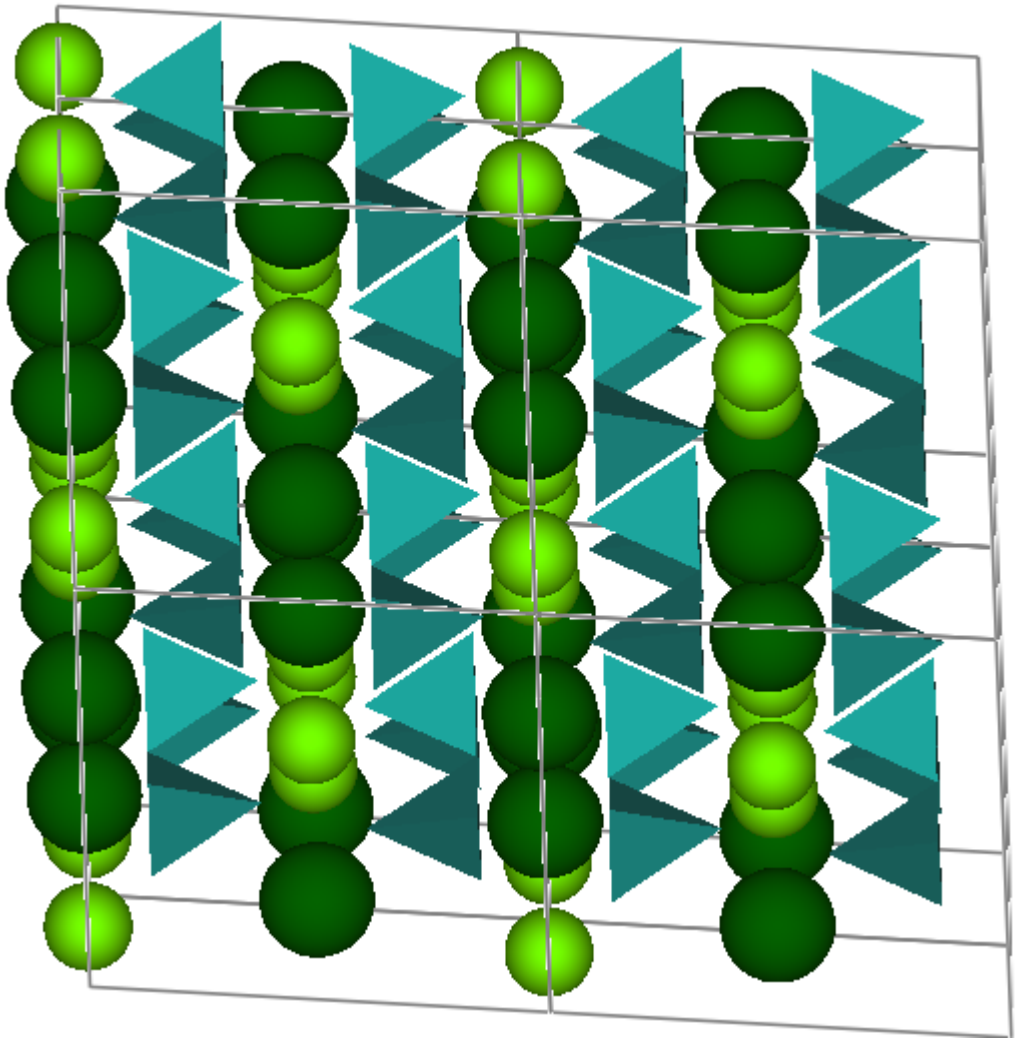
$MgCaSi_2O_6$

wiązanie	% jonowości	wytrzymałość - typ wiązania	sposób wizualizacji
Mg-O	67	W=2/6=1/3 izodesmiczne	jony
Ca-O	71	W=2/8=1/4 izodesmiczne	jony
Si-O	43	W=4/4 mezodesmiczne	wielościany (poliedry)

Fragment struktury –wizualizacja uwzględniająca charakter wiązań; $MgCaSi_2O_6$ – struktura jonowo-kowalencyjna mezodesmiczna

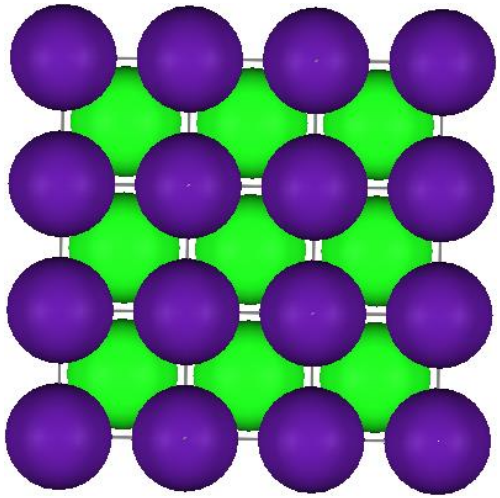


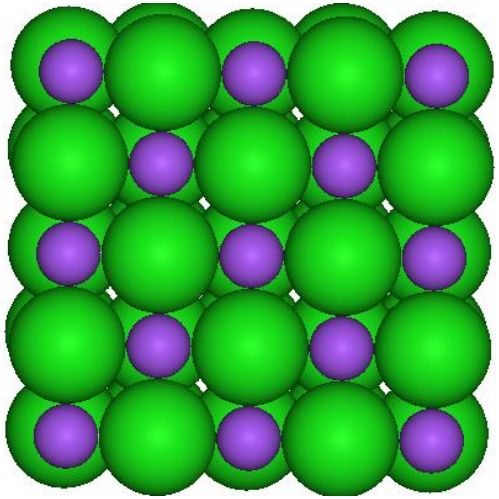
Fragment struktury – wizualizacja uwzględniająca charakter wiązań; rzut obrazujący strukturę warstwową (na przemian warstwy metalotlenowe i krzemotlenowe)

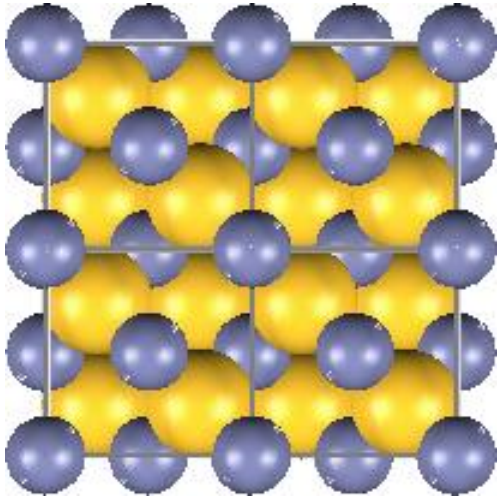


Wybrane struktury jonowe izodesmiczne homodesmiczne

struktury AB





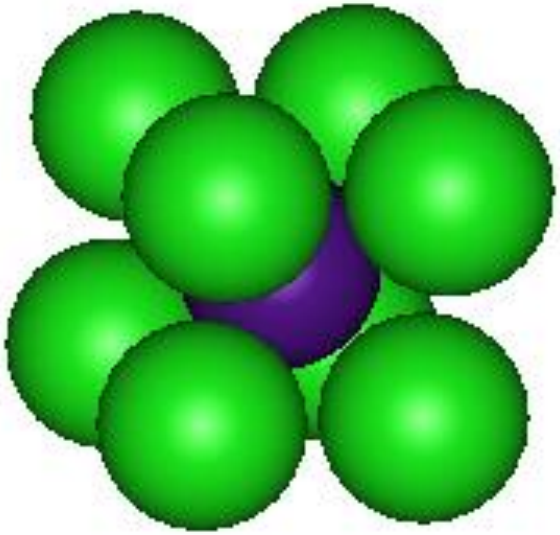


struktura CsCl
P m3m
LK $_{Cs}$= 8

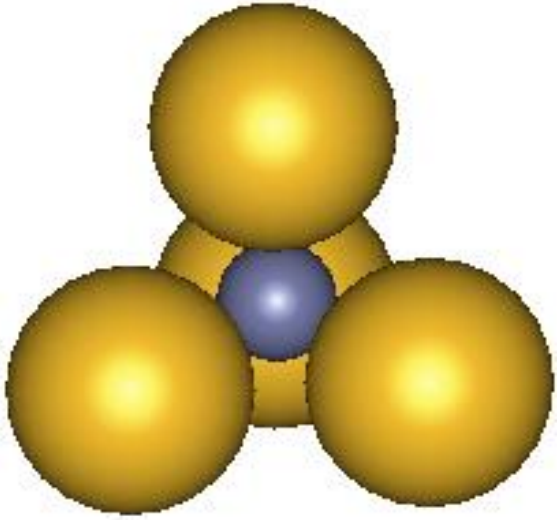
NaCl
F m3m
LK $_{Na}$= 6

ZnS
F $\bar{4}$3m
LK $_{Zn}$= 4

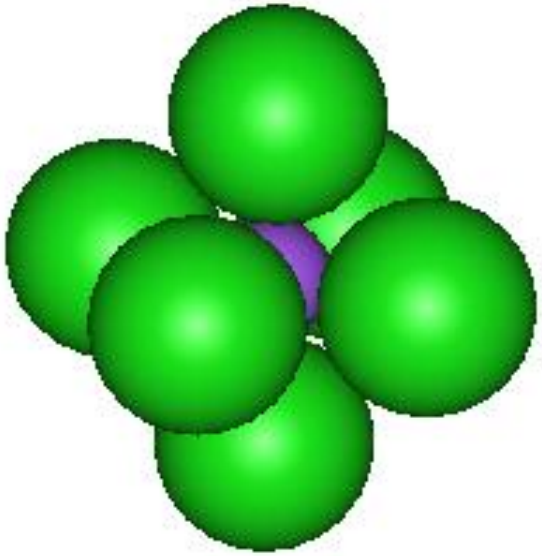
Wielościany koordynacyjne w strukturach AB



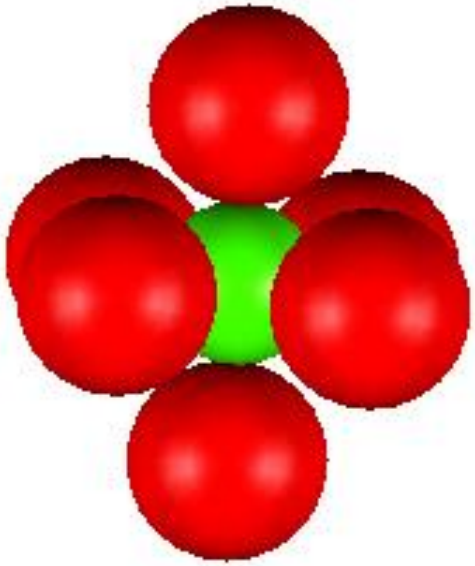
CsCl



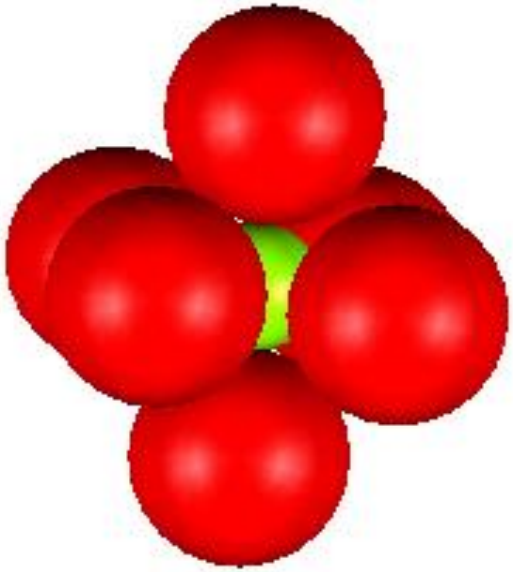
ZnS



NaCl



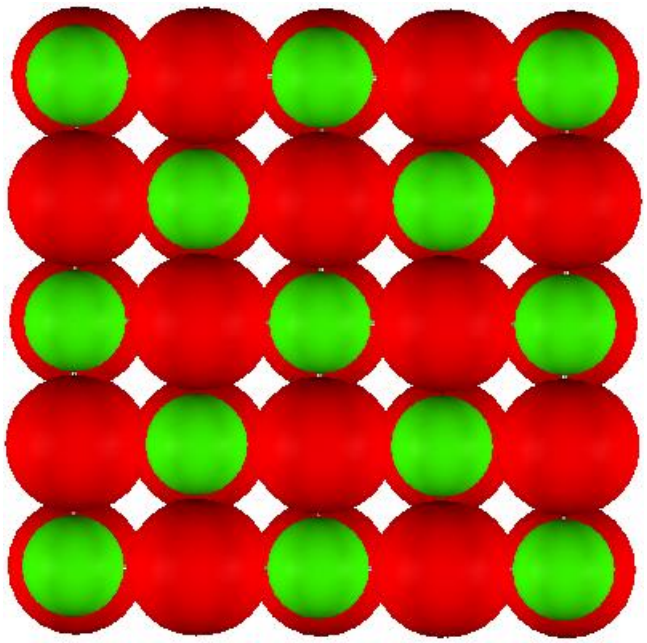
CaO



MgO

Wybrane struktury jonowe izodesmiczne homodesmiczne

struktury AB typu NaCl – grupa przestrzenna F m3m



CaO – „odwrócona” struktura NaCl

$A^{+}B^{-}$

wodorki, fluorki, chlorki, bromki, jodki
np.: NaH, CsF, RbCl, KBr, LiJ

$A^{2+}B^{2-}$

tlenki, siarczki, selenki, telurki

np.: FeO, BaO, NiO, MgS, SnSe, SmTe

$A^{3+}B^{3-}$

fosforki, arsenki, antymonki

np.: LaP, CeSe, PrSb

Wybrane struktury jonowe izodesmiczne homodesmiczne

struktury AB typu CsCl - grupa przestrzenna P m3m

CsBr, CsJ, TlCl, TlBr, TlJ

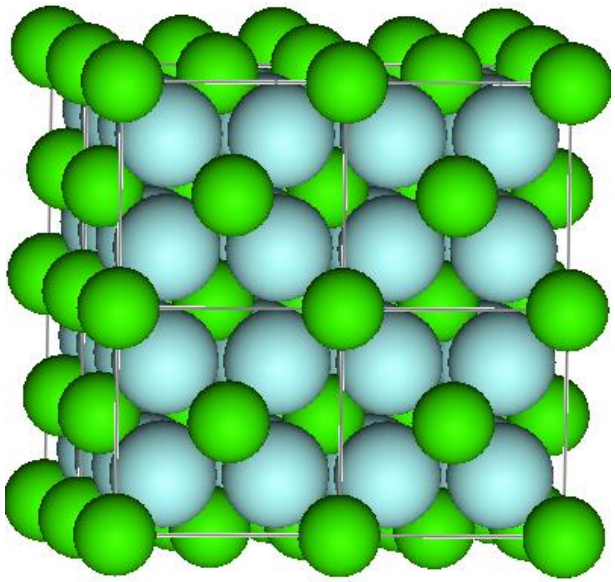
struktury AB typu ZnS - grupa przestrzenna F $\bar{4}$3m

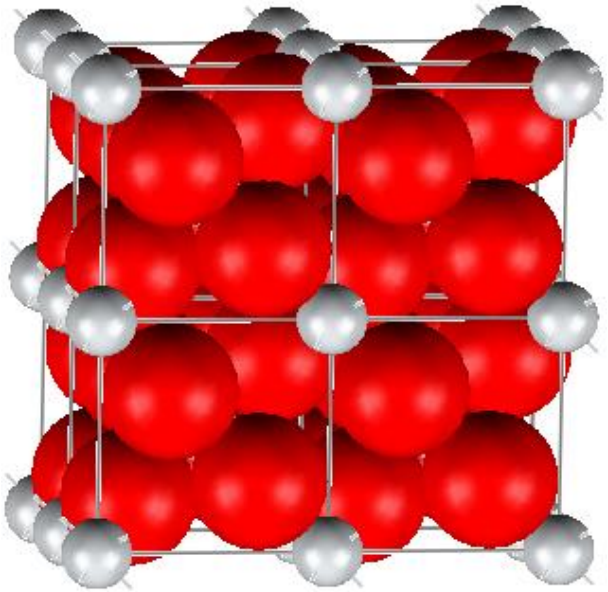
chlorki, bromki i jodki srebra i miedzi np.: AgBr

siarczki, selenki, telurki cynku, kadmu i rtęci np.: CdS

Wybrane struktury jonowe izodesmiczne homodesmiczne

struktura AB_2



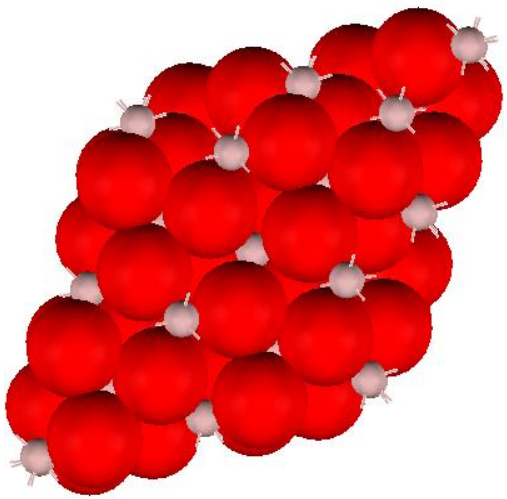


struktura fluorytu
CaF_2 - F m3m
BeF_2, ZrO_2, CeO_2 (str. fluorytu)
RB_2O, Na_2S, Li_2Se (str. antyfluorytu)

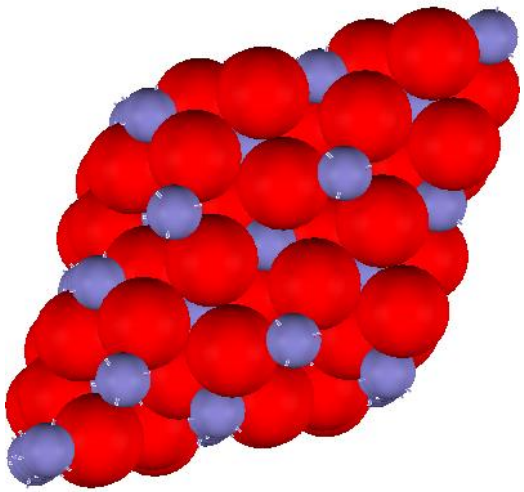
struktura rutylu
TiO_2 - $P4_2/nnm$
fluorki np.: NiF_2
tlenki np.: MoO_2

Wybrane struktury jonowe izodesmiczne homodesmiczne

struktura A_2B_3 (kationy w koordynacji oktaedrycznej)



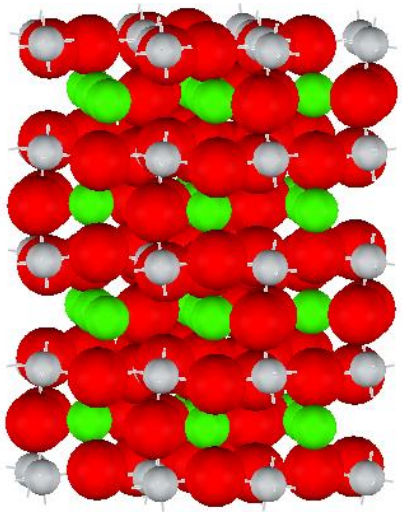
Al_2O_3 (korund)

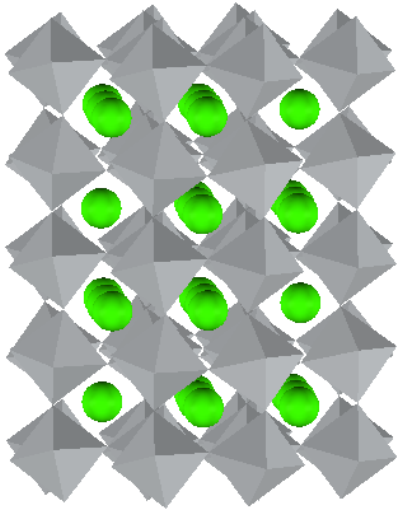


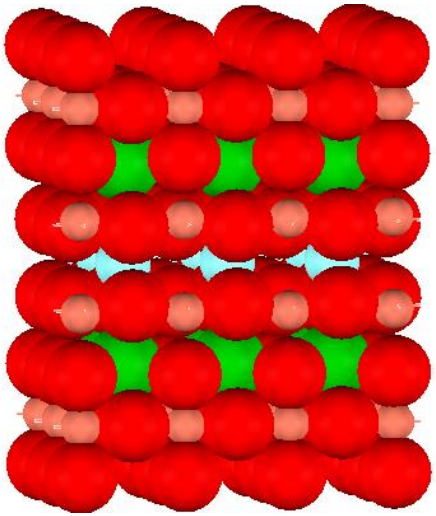
Fe_2O_3 (hematyt)

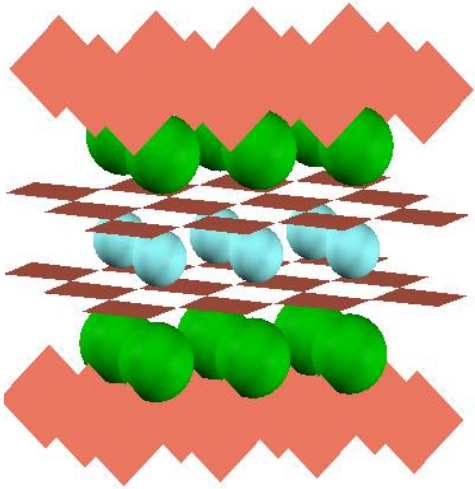
Wybrane struktury jonowe izodesmiczne, heterodesmiczne

struktura perowskitu (ABO_3; LK_A=12, LK_B=6)







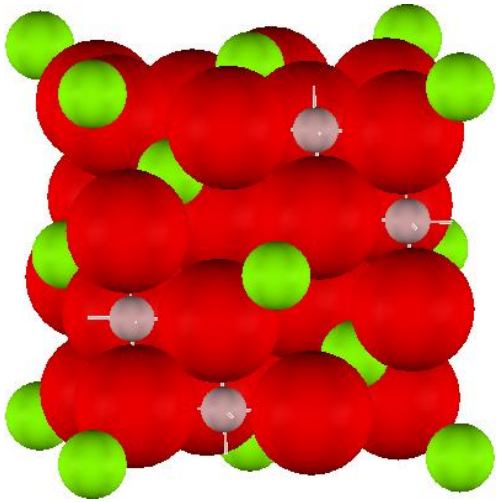


struktura $CaTiO_3$

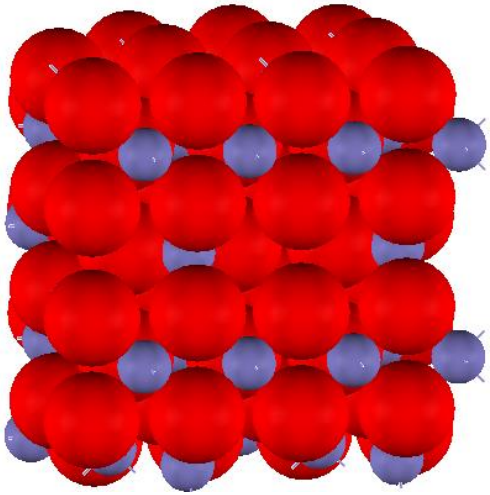
$YBa_2Cu_3O_7$

Wybrane struktury jonowe izodesmiczne, heterodesmiczne

struktura spineli AB_2O_4
LK_A=4 np.: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn
LK_B=6 np.: Al, Fe, Cr, V



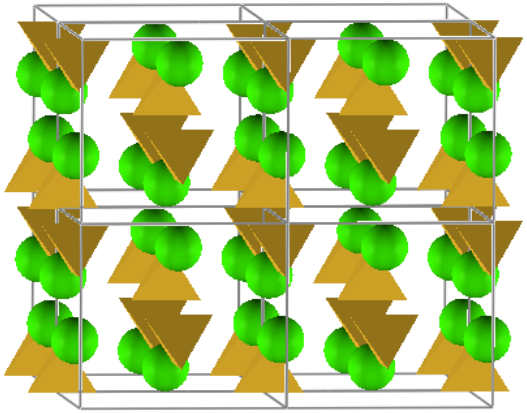
struktura spinelu $MgAl_2O_4$



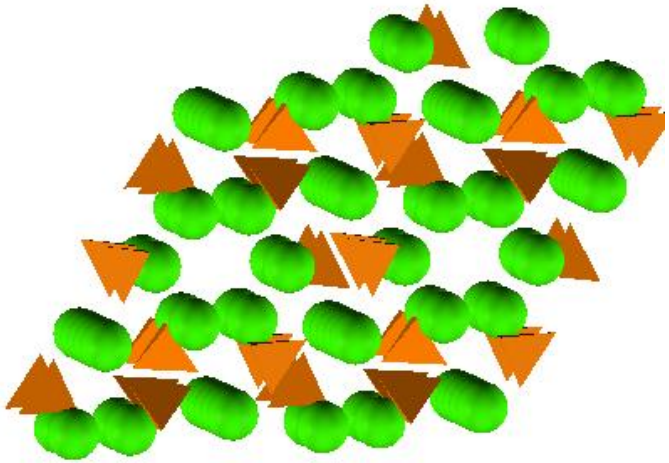
struktura odwróconego spinelu – magnetytu Fe_3O_4

Wybrane struktury jonowe anizodesmiczne

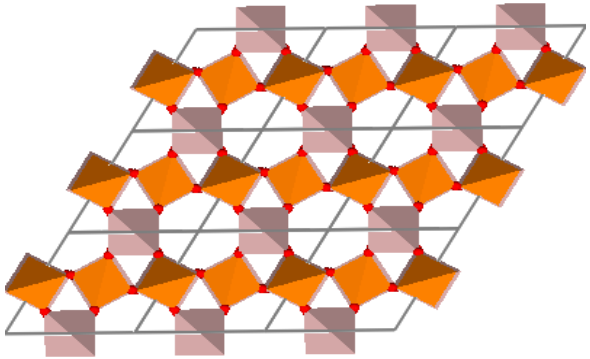
np.: węglany, azotany, siarczany, fosforany; również wodorotlenki, cyjanki itp..



anhydryt $CaSO_4$

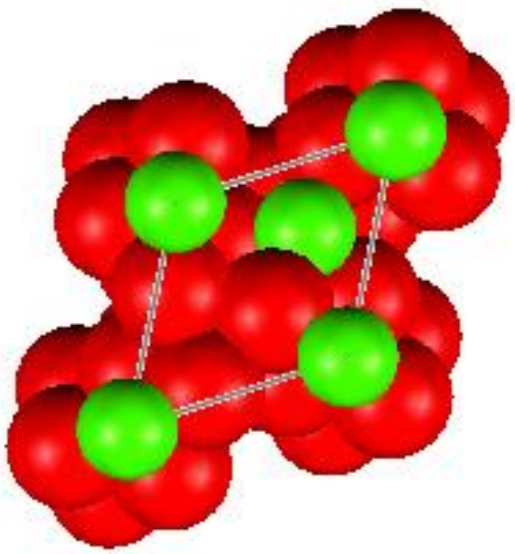


apatyt $Ca_3(PO_4)_2$



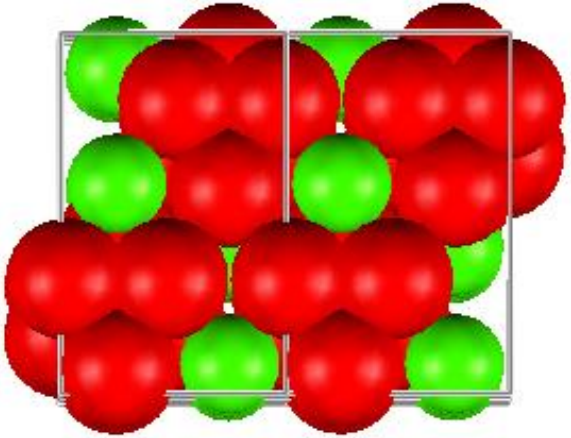
berlinit $AlPO_4$

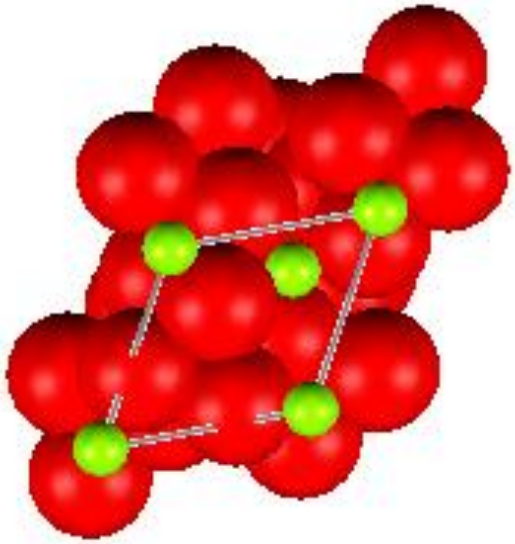
Wybrane struktury jonowe anizodesmiczne



Kalcyt $CaCO_3$

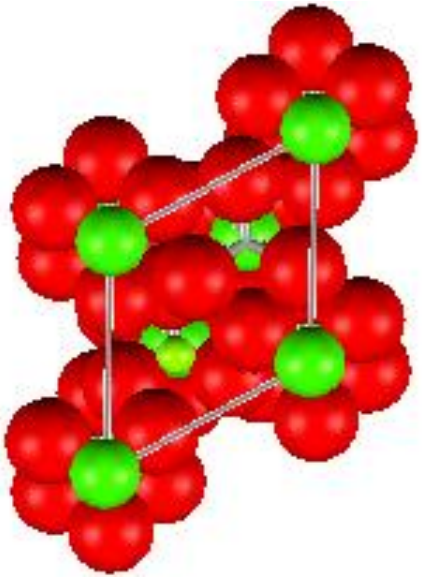
Aragonit $CaCO_3$



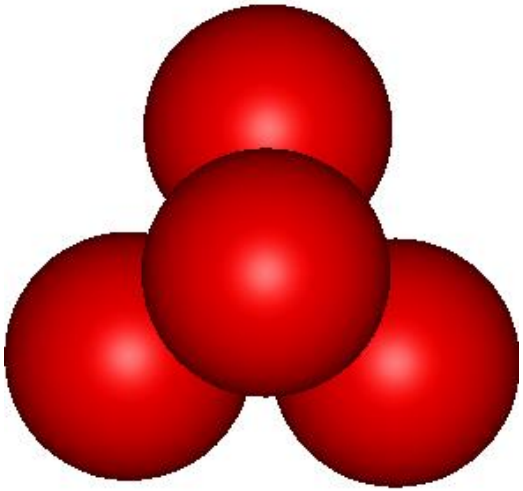


Magnezyt $MgCO_3$

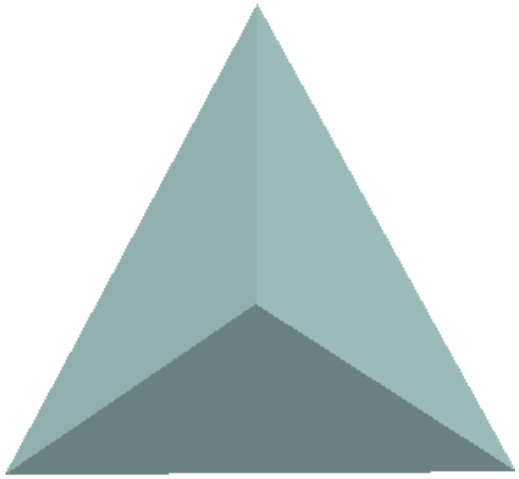
Dolomit $(Mg,Ca)CO_3$



Krzemiany to związki, w strukturach których występują tetraedry SiO_4. Tetraedry mogą być izolowane (monokrzemiany) lub mogą się łączyć poprzez wspólne naroża tlenowe tworząc:



- **krzemiany wyspowe (oligokrzemiany, cyklokrzemiany),**
- **łańcuchowe (inokrzemiany),**
- **warstwowe (fyllokrzemiany)**
- **lub szkieletowe (tektokrzemiany).**

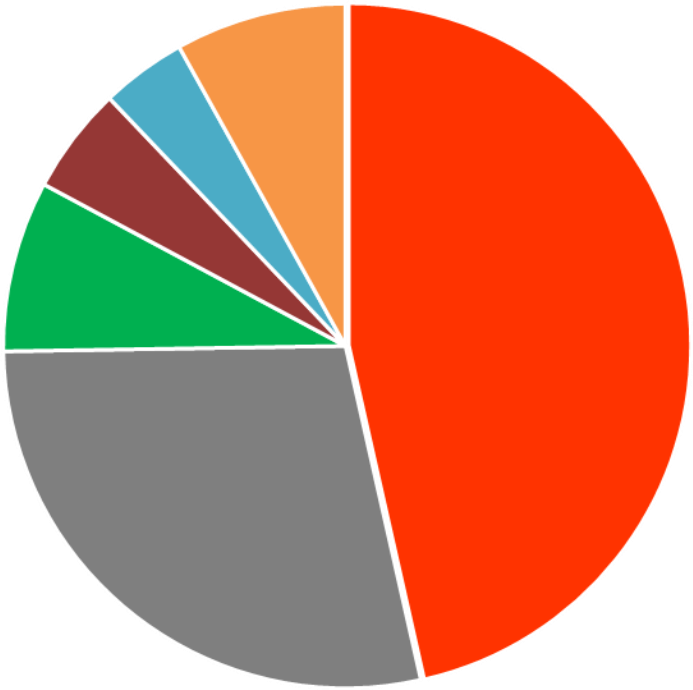


$\%I_{Si-0}$=(3,19-1,82)/3,19*100%= 42,95%

W_{Si-O}=4/4

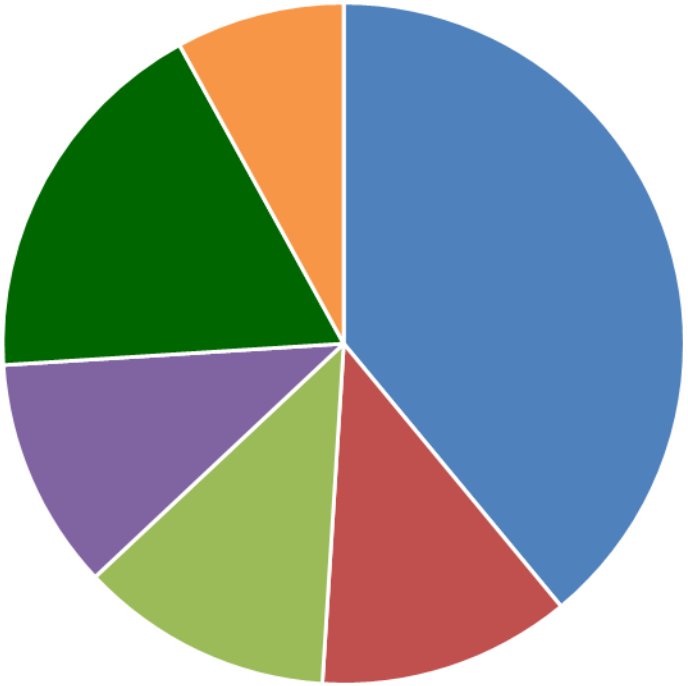
Wszystkie krzemiany zaliczamy do struktur jonowych mezodesmicznych.

Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej



- tlen – 46%
- krzem – 28%
- glin – 8%
- żelazo – 5%
- wapń – 4%
- pozostałe – 8%

Rozpowszechnienie minerałów w skorupie ziemskiej

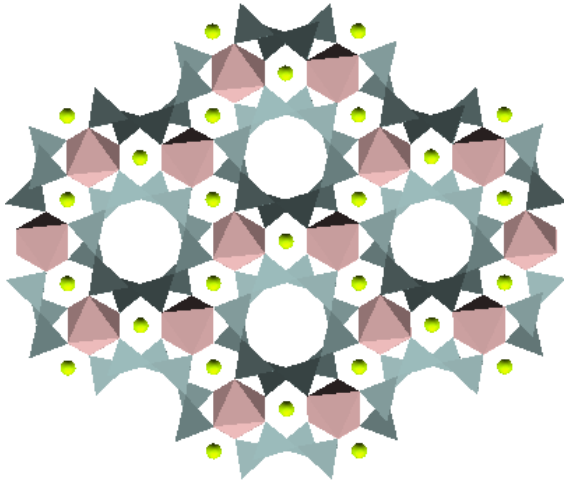


- plagioklazy – 39%
- skalenie alk. – 12%
- kwarc – 12%
- pirokseny – 11%
- inne (glino)krzemiany – 18%
- pozostałe – 8%

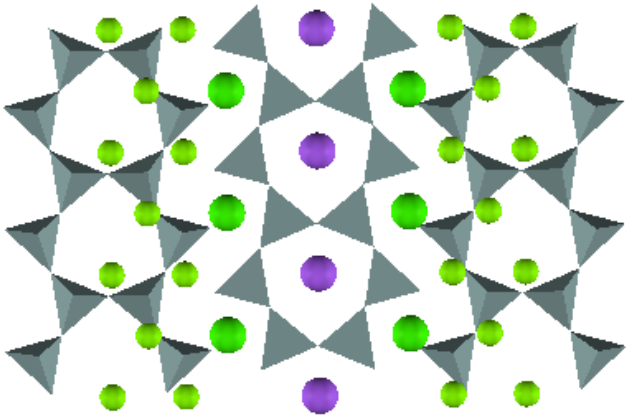
Różnorodność krzemianów

- Krzemiany amorficzne i krystaliczne
- Krzemiany i glinokrzemiany
- Stosunek T:O (T- kation w koordynacji tetraedrycznej; Si lub Al) od 1:4 do 1:2
- Różne kationy w strukturze
- Różna powtarzalność motywów (tetraederów, łańcuchów), różna krotność pierścieni
- Różne formy polimorficzne
- Roztwory stałe

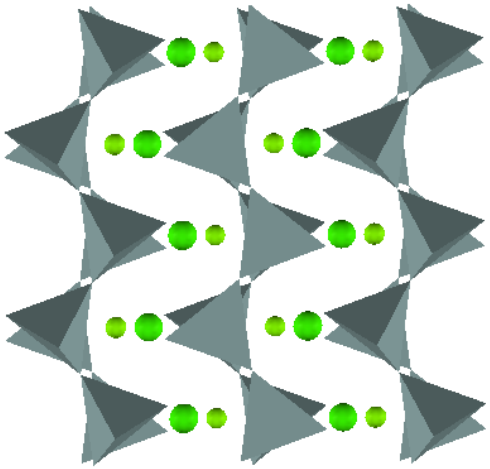
Wybrane struktury jonowe mezodesmiczne cyklo i inokrzemiany



struktura berylu
cyklokrzemian
$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

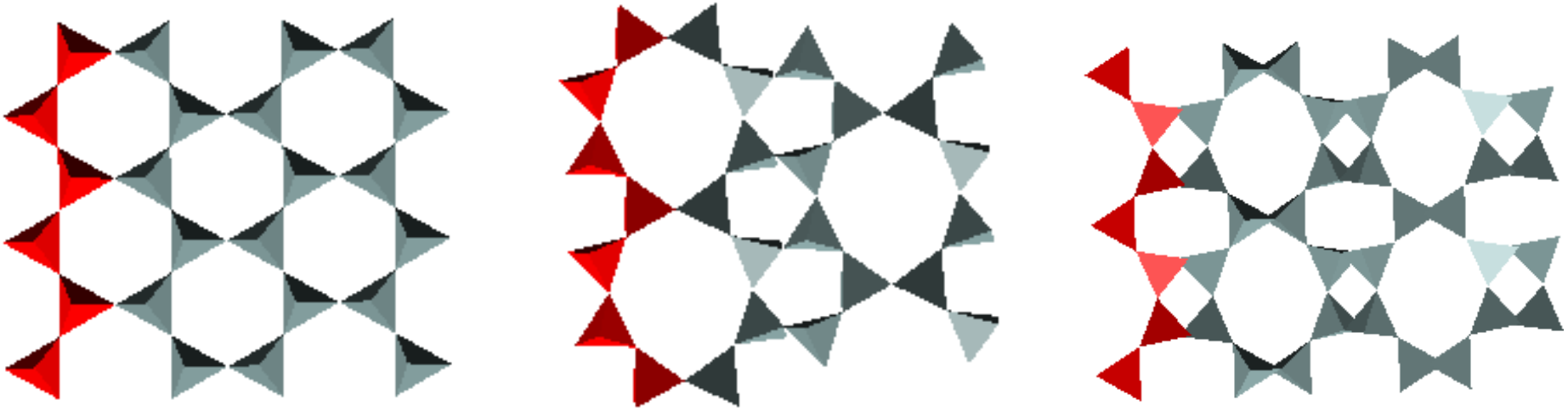


amfiboli
diinokrzemian
np.: $CaMnMg_5[Si_8O_{22}](OH_2)$



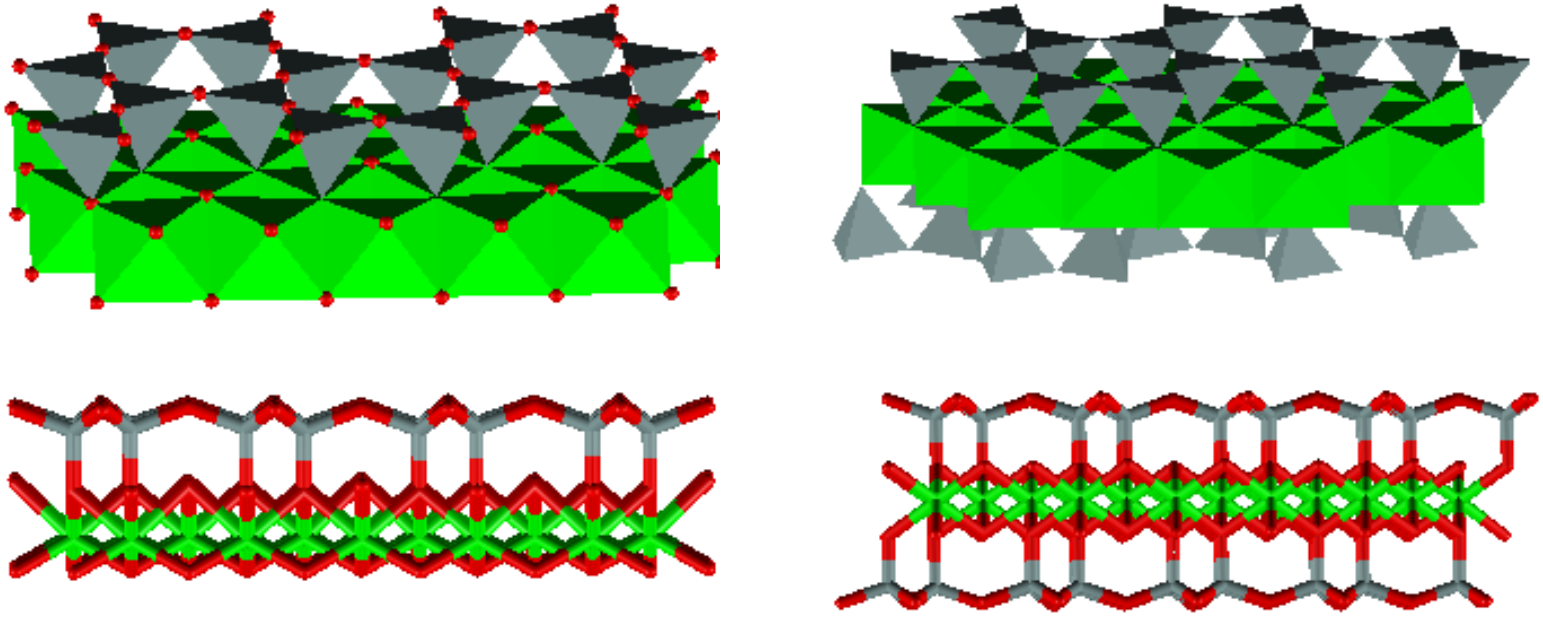
piroksenów
monoinokrzemian
np.: $MgCa[Si_2O_6]$

Krzemiany warstwowe (fyllokrzemiany)



Aniony przykładowych krzemianów warstwowych
(różna członowość pierścieni)

Krzemiany warstwowe (fyllokrzemiany)



Pakiety warstw typu 1:1 i 2:1

Tektokrzemiany (krzemiany szkieletowe)

Stosunek T:O=1:2 SiO_2

Różne odmiany polimorficzne krzemionki:

naturalnie występujące:

- **kwarc (najpowszechniej występujący),**
- **krystobalit,**
- **trydymit,**
- **krzemionka amorficzna,**

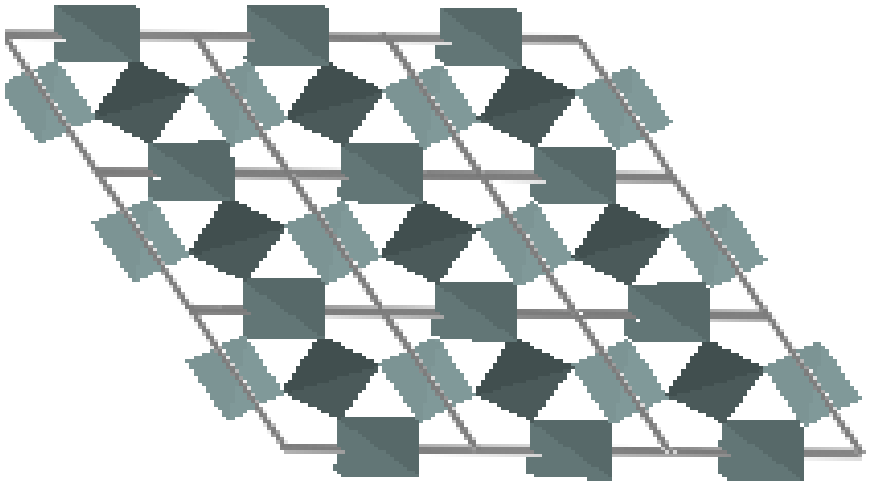
formy wysokotemperaturowe,

formy wysokociśnieniowe,

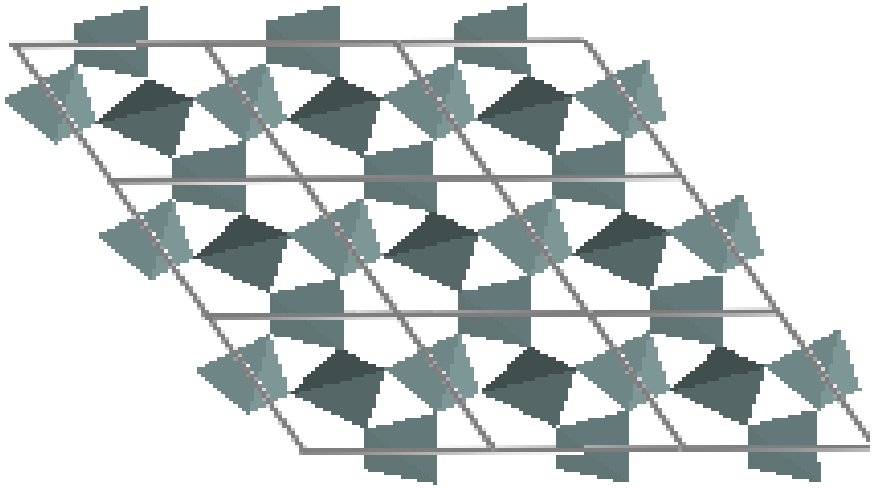
klatratowe odmiany SiO_2

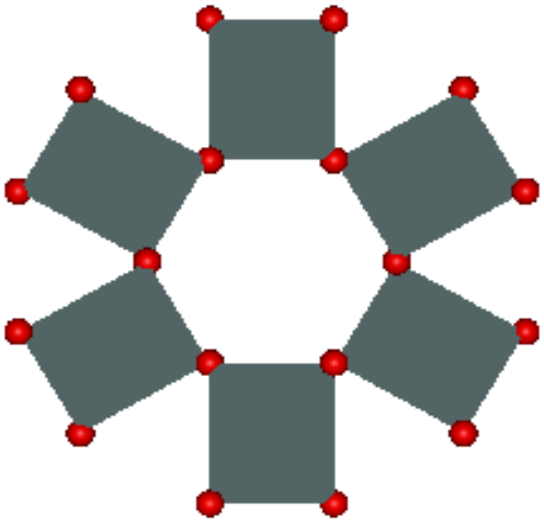
Struktura kwarcu wysoko i niskotemperaturowego

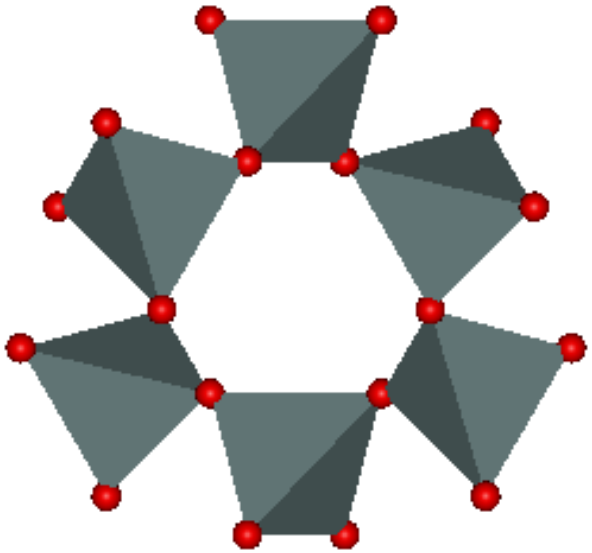
$P6_222$



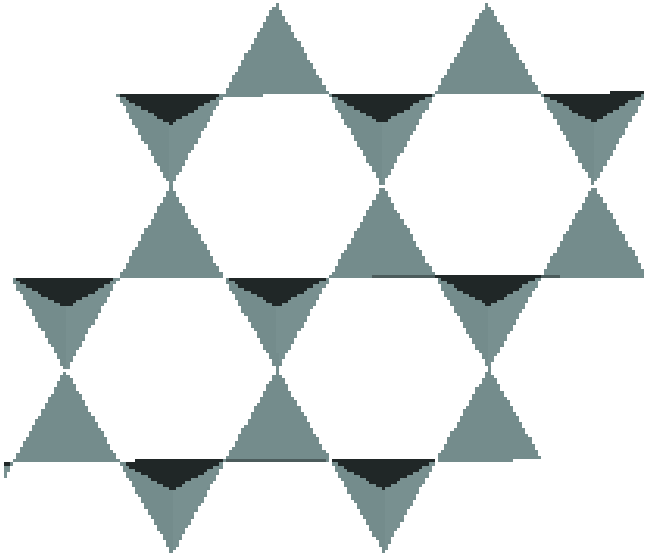
$P3_221$

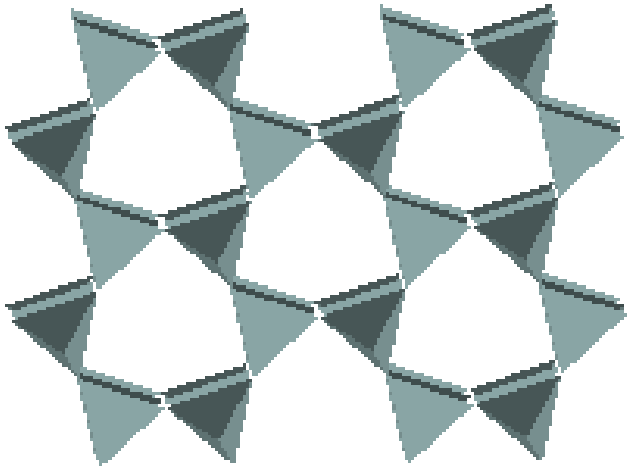


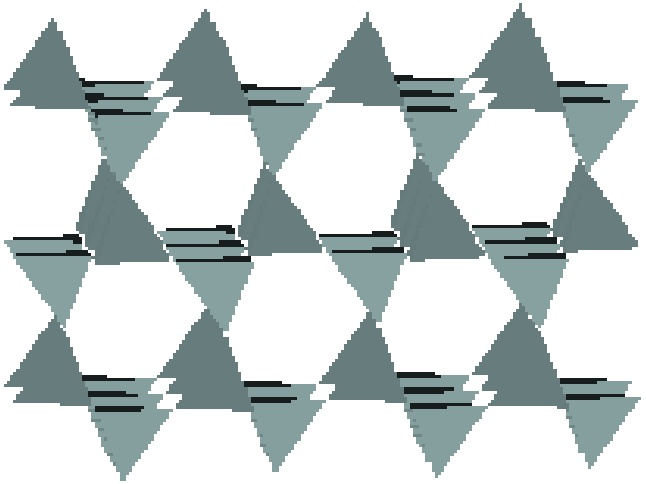


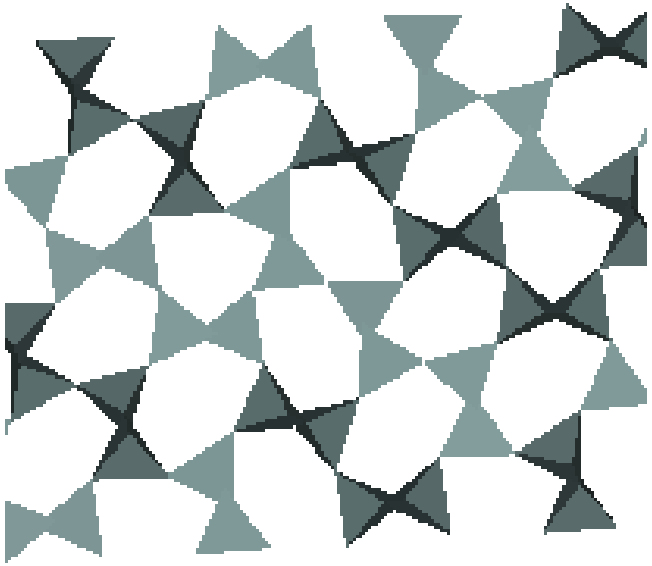


Porównanie struktur trydymitu

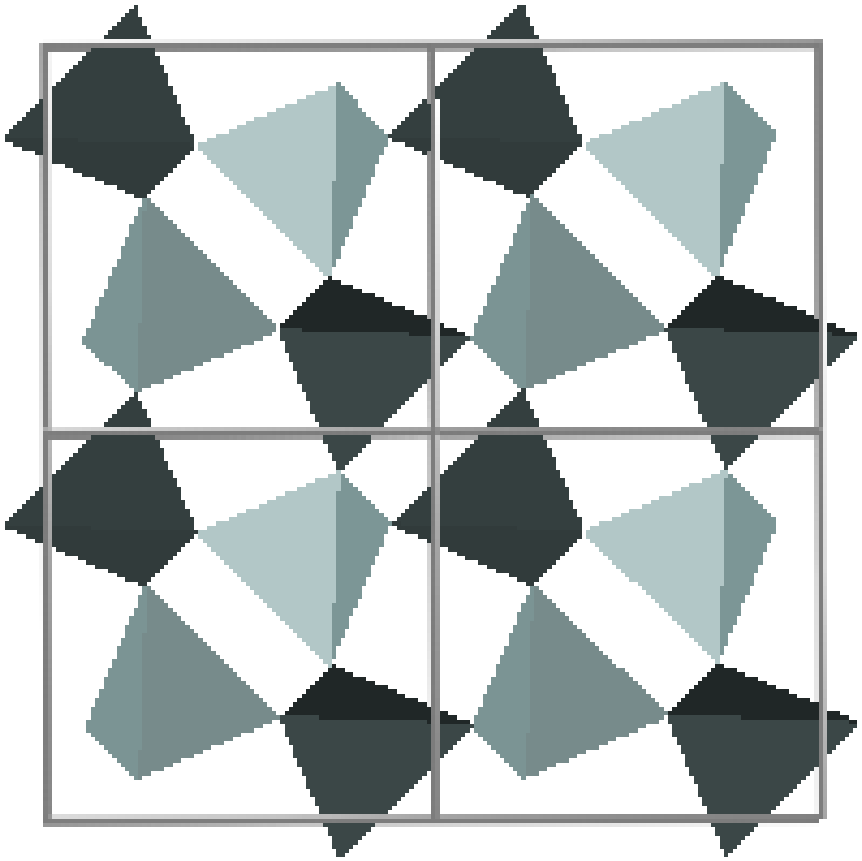


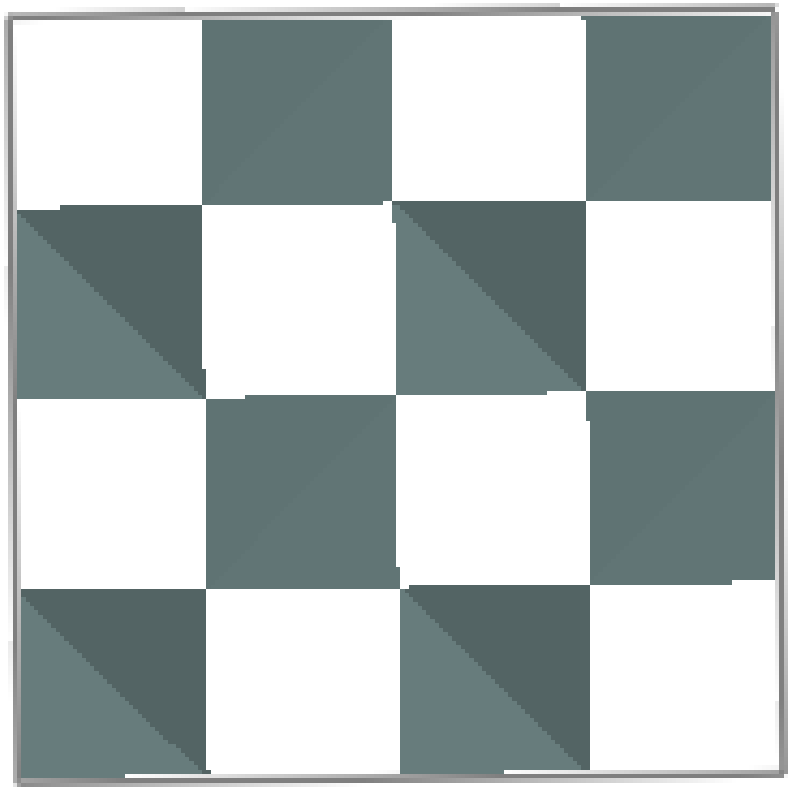




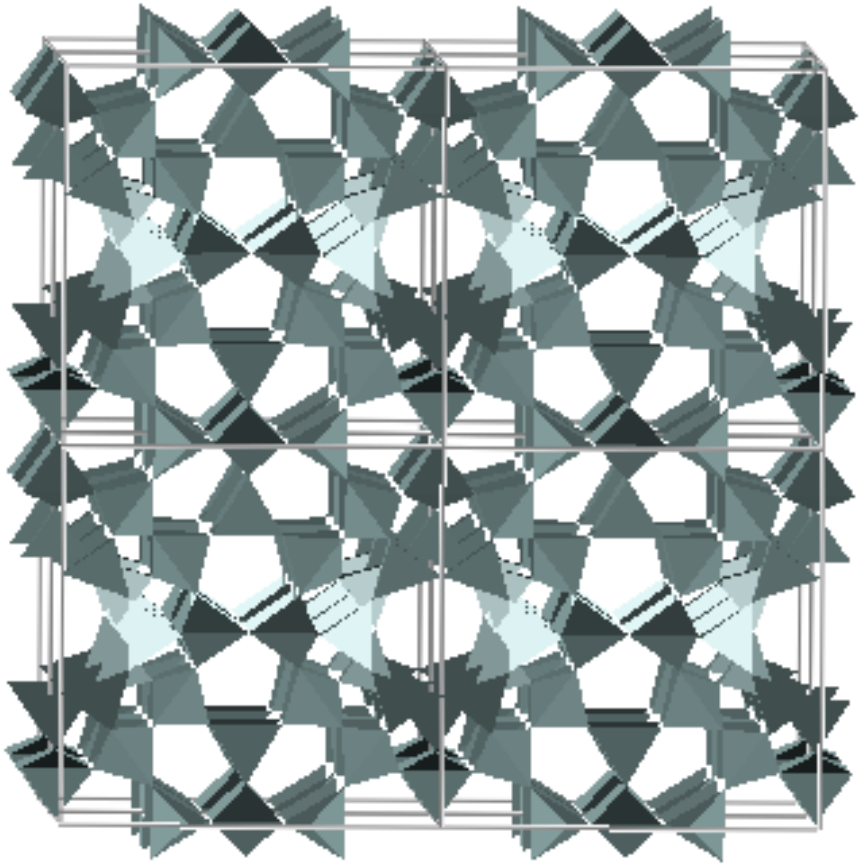


Struktury krystobalitu

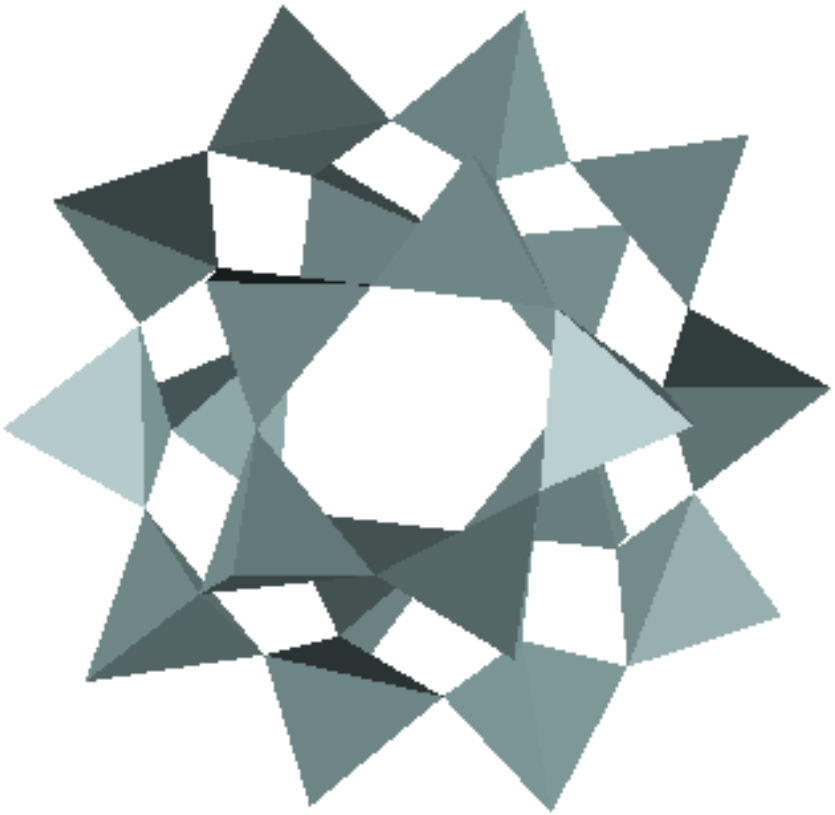




Struktura naturalnego klatrasilu (melanoflogit)



szkielet SiO_2



komora z pierścieni 5-członowych

Tektoglinokrzemiany (krzemiany szkieletowe)

Stosunek T:O=1:2, część tetraedrów krzemotlenowych zastąpiona tetraedrami glinotlenowymi – kompensacja ładunku dzięki kationom

Do struktur tektoglinokrzemianowych zaliczamy np:

struktury SiO_2-podobne,

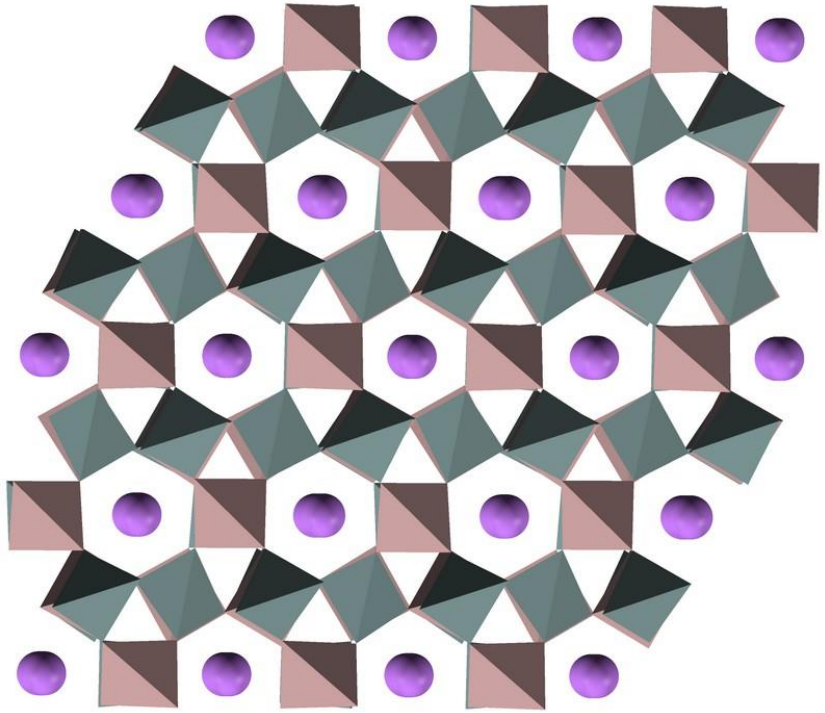
naturalnie skalenie,

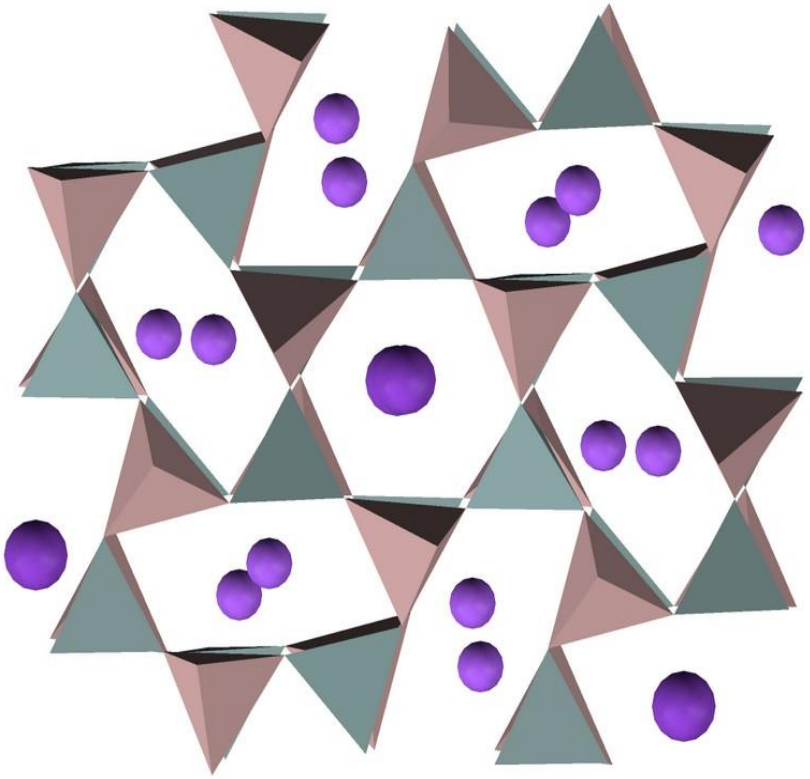
(ortoklaz $K[AlSi_3O_8]$, albit $Na[Al_2Si_2O_8]$, anortyt $Ca[AlSi_3O_8]$,)

skaleniowce,

zeolity.

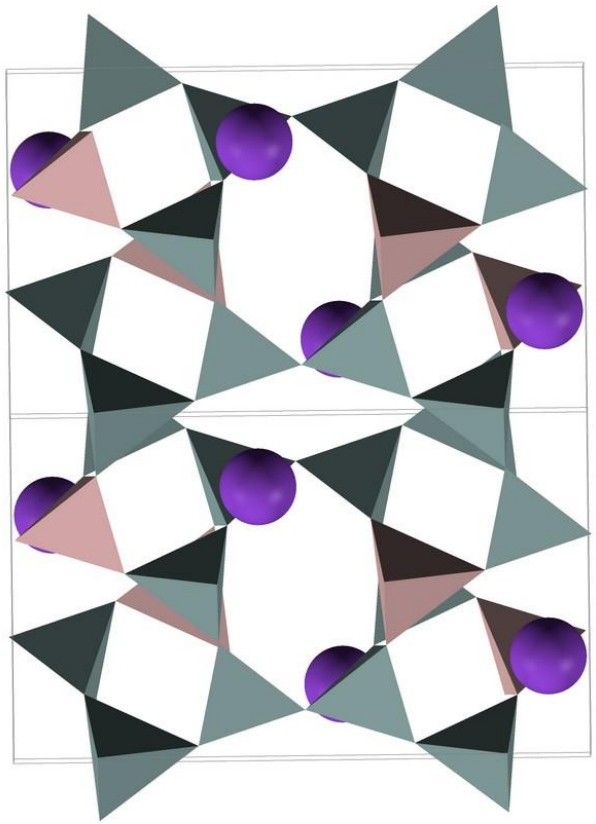
Struktury wybranych tektoglinokrzemianów – struktury SiO_2 - podobne

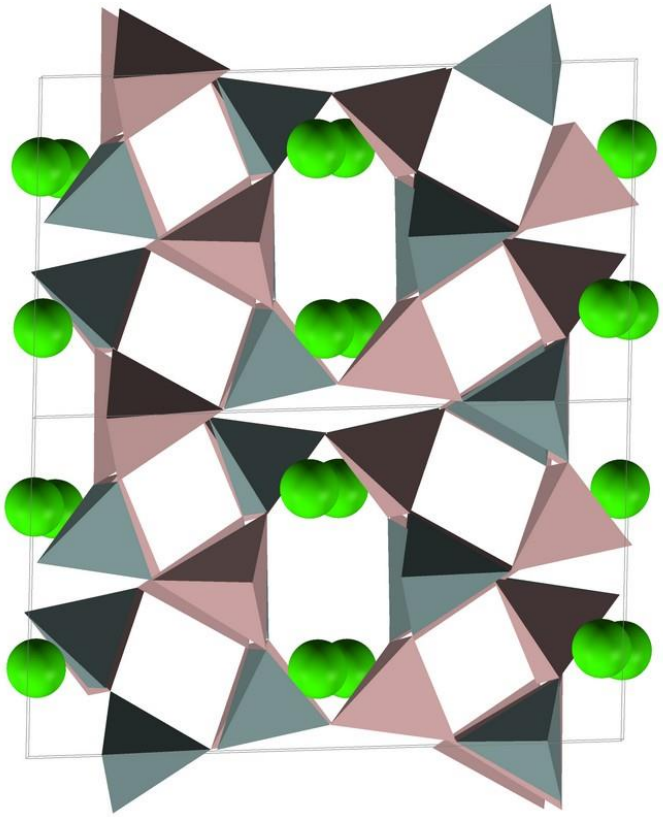




Struktura eukryptytu $Li[AlSiO_4]$ i nefelinu $KNa_3[Al_4Si_4O_{16}]$

Struktury wybranych tektoglinokrzemianów – skalenie

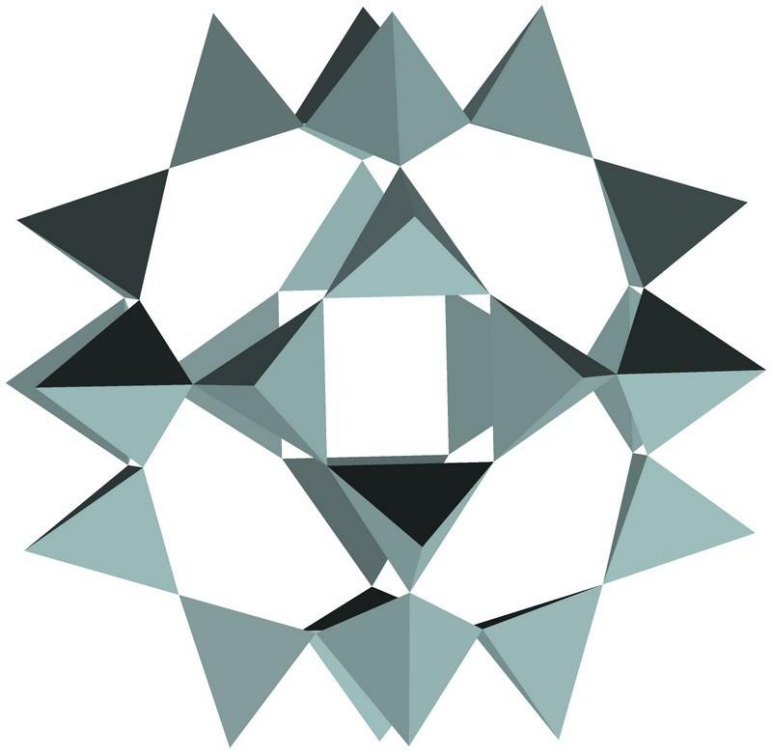


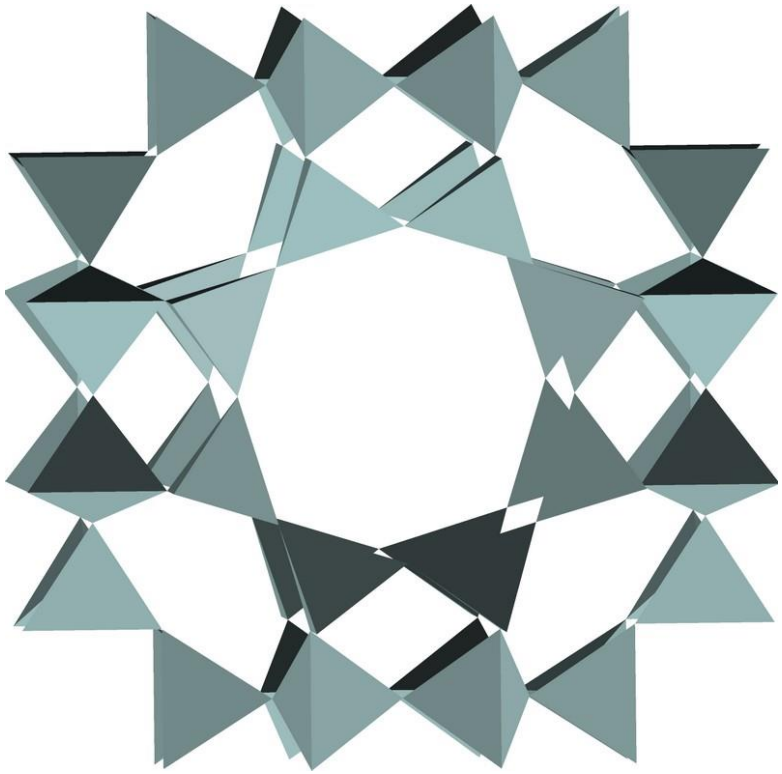


Struktura ortoklazu $K[AlSi_3O_8]$ **i anortytu $Ca[Al_2Si_2O_8]$**

Zeolity

Zeolity to glinotektokrzemiany, w strukturze których występują duże komory i kanały.





Przykładowe komory w szkielecie zeolitów

NaCl struktura jonowa F m 3 m

$a=5,628*10^{-10}$ m

$V=178,26*10^{-30}$ m^3

Kryształ o masie ok. 1 g (kostka kubiczna)

ma bok ok. 0,77cm

i zawiera $2,57*10^{21}$ komórek elementarnych

(2 570 000 000 000 000 000 000 komórek elementarnych)

czyli ok. $2,06*10^{22}$ jonów (Na i Cl razem)