

SZAKÁLL SÁNDOR,

ÁSVÁNY- ÉS KÖZETTAN ALAPJAI

13



A Műszaki Földtudományi Alapszak tananyagainak kifejlesztése a
TÁMOP 4.1.2-08/1/A-2009-0033 pályázat keretében valósult meg.

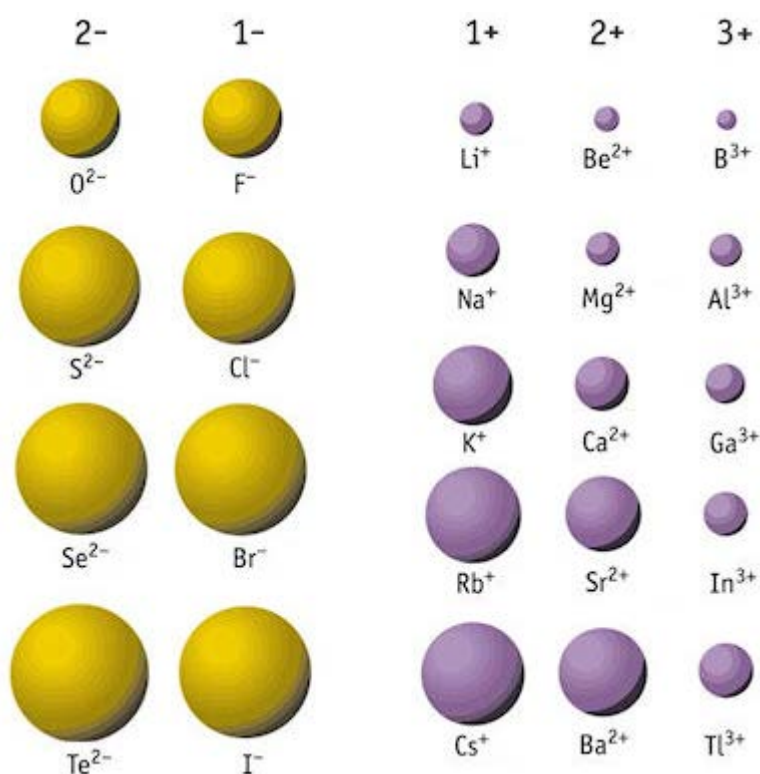
XIII. ATOMOK, IONOK ÉS MOLEKULÁK ILLESZKEDÉSE A KRISTÁLYRÁCSBAN

1. ALAPFOGALMAK

Atom- és ionrádiusz

Az **atomrádiuszt** az atom legkülső elektronhéja maximális töltéssűrűségének az atommag középpontjától mért sugárirányú távolsága adja meg.

Az effektív atomrádiusz függ még az atomot körülvevő atomok, ionok számától, típusától is. Az **ionrádiusz** a két különböző nagyságú kation- és anion-rádiuszból összegződik.



Néhány ion rádiusza a töltések függvényében

Jól definiálható az ion- és atomrádiusz az *ionos* és *fémek* kötéseket tartalmazó anyagoknál, mert ezekben az ionok és atomok ideálisan gömb alakúak. Ezzel szemben a *kovalens* kötést tartalmazó anyagoknál, – a kovalens kötés irányított jellegénél fogva – az atom- vagy ionrádiusz nem gömbszimmetrikus. Érdeemes megemlíteni, hogy az atom- és ionrádiusz értéke nagyban függ attól, hogy milyen környezetben (koordinációban) helyezkednek el a *kristályrácsban*. Minél több közvetlen szomszédja van az atomnak/ionnak (más szóval minél nagyobb koordinációs számuk), annál nagyobb méretűek.

Koordináció és koordinációs szám

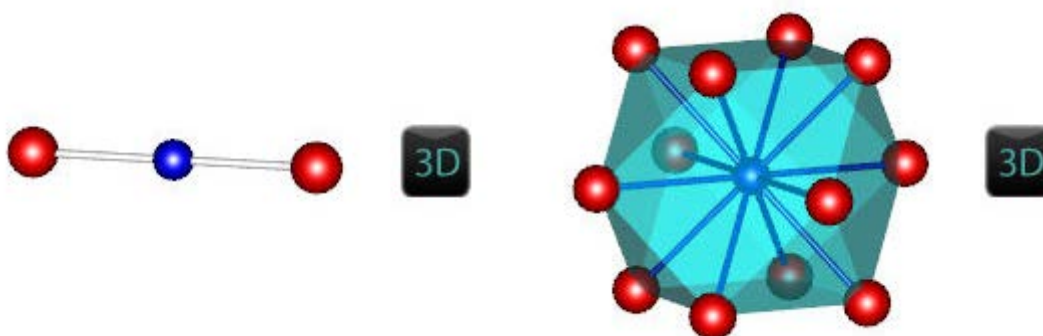
A kristályrácsokban az atomok, ionok és molekulák a legstabilabb szerkezet felépítésére törekednek. Így a rácsban minden atom a nagyobb stabilitás elérése céljából igyekszik annyi közvetlen szomszédal körülvenni magát, amennyire lehetséges.

Ha csak a geometriai szempontokat vesszük figyelembe, akkor a koordinációs számot (a közvetlen szomszédok számát) a központi atom/ion és a szomszédos atomok/ionok rádiuszainak hányadosa határozza meg. Minél nagyobb a kation- és az anion rádiuszának hányadosa, annál nagyobb a koordinációs szám.

Rádiusz-hányados	Koordinációs szám	Elrendeződési geometria
<0,155	2	Lineáris
0,155	3	Síkbeli háromszöges
0,255	4	Tetraéderes
0,414	6	Oктаéderes
0,732	8	Hexaéderes
1,0	12	Kubooktaéderes

Egy atom vagy ion közvetlen szomszédainak a száma tehát a **koordinációs** szám, míg ezek elhelyezkedési módja a centrális atom vagy ion körül a **koordináció**.

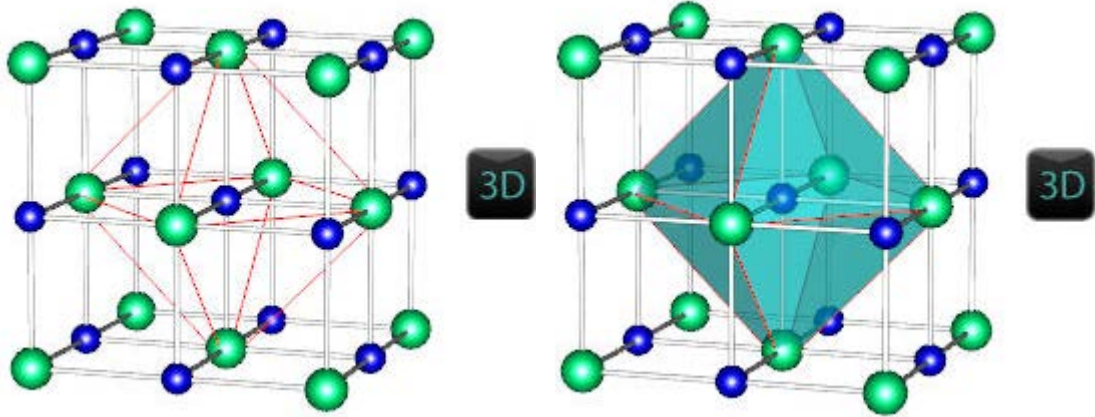
A különböző koordinációs számoknak különböző geometriai elrendezés felel meg, s ha az adott koordinációs számmal többféle elrendezés lehetséges, közülük a nagyobb stabilitást jelentőnek a megvalósulása a legvalószínűbb. Közülük az ásványoknál gyakoriságuk miatt kiemelkedik a síkbeli háromszöges (*karbonát, nitrát* és részben *borát anionok*), a tetraéderes (*szulfát, foszfát* és *szilikát anionok*) és az oktaéderes koordináció (utóbbi roppant sokféle ásványban ismert, így helyezkedik el részben az *Al* a *szilikátok* szerkezetében).



A koordinációs szám és a koordinációs poliéderek

A koordinációt azonban nemcsak a szomszédos atomok/ionok sugarának aránya határozza meg, tehát nemcsak geometriai szempontok érvényesülnek, hanem sokszor figyelembe kell venni a kötésjellegét és a **polarizációt** is.

Ideális ionos kötés esetén (ahol minimális a polarizáció), a koordinációs számot valóban a kation/anion *rádiuszának aránya* határozza meg. Jelentősebb polarizáció jelenlétében viszont az atomok/ionok nem képesek a sugarak arányának megfelelő szerkezetet felépíteni. Különösen igaz ez a *kovalens jellegű kötésekre*, hiszen a kötést vegyértékelektronok hozzák létre, ezek száma pedig korlátozott, így pedig korlátozott lesz nemcsak a közvetlen szomszédok száma, de a szomszédok geometriai elrendeződése is. *Fémes kötést* tartalmazó rácsokban ezzel szemben messzemenően érvényesülnek a geometriai szempontok, ezekben a koordinációs szám magas, legtöbbször 12-es és 8-as. A koordináció megállapítását egy kristályrácsban – a *kőso* rácsának példáján – az alábbi animáció mutatja be.

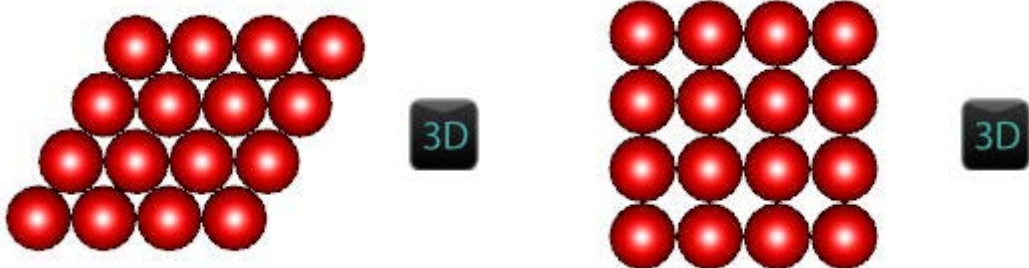


Halit (kősó) kristályrácsa

Kék golyók = Na, zöld golyók = Cl. Az ábrán az egyik Na-ion körül feltüntettük az oktaédes koordinációt.

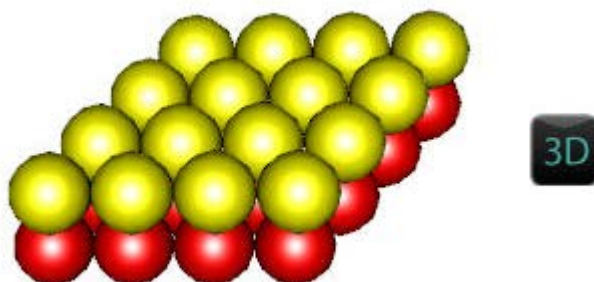
2. SZOROS ILLESZKEDÉS KRISTÁLYRÁCSOKBAN

A legtöbb ásvány szerkezetét a gömb alakú ionokból felépülő ún. **ionos modell** alapján lehet megközelíteni. Mivel a *kationok* és *anionok* közötti távolság a lehető legkisebb kell legyen (energiaminimumra való törekvés), ez gömbökkel ábrázolva a mellékelt ábrán látható. Megfigyelhető, hogy az egyik esetben kisebbek a gömbök közötti lyukak/hézagok, ezért ennél az elrendeződésnél jobb az illeszkedés, mint a másiknál.



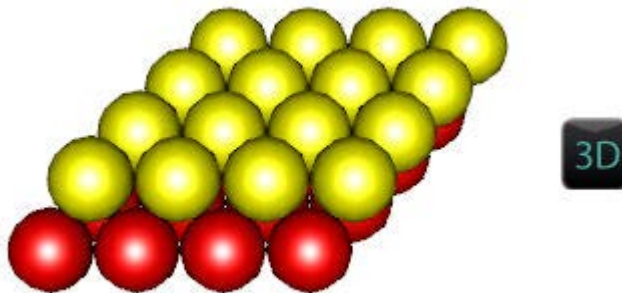
Jó és rossz térkitöltés gömbök között

Ha ehhez a réteghez egy újabbat csatlakoztatunk olyan módon, hogy a legszorosabb legyen az illeszkedés a rétegek gömbjei között kétféle elrendeződést kapunk. Mielőtt további rétegekkel növelnénk az eddigi építményt, vessünk egy pillantás a gömbök közötti lyukakra/hézagokra. Ezekből kétfélét találunk. Egyik esetben a lyuk négy gömbbel van körbevéve, ezt nevezünk tetraédes lyuknak.



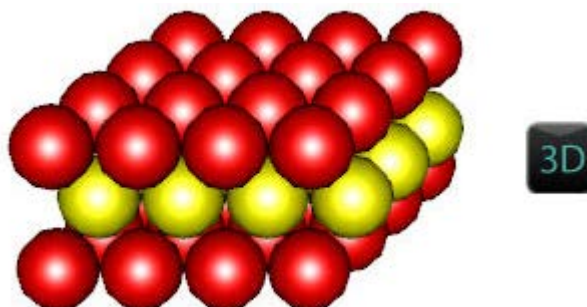
Két réteg közötti rosszabb térkitöltés tetraédes lyukakkal

De találunk olyan lyukat is, melyet 3-3 gömb vesz körül, 3 az alsó és 3 a felső rétegből, ezt nevezünk oktaédes lyuknak. Nos, ha a gömbök helyén nagyméretű anionokat, a lyukak/hézagok közepén pedig ezeknél kisebb méretű kationokat képzelünk el, akkor máris előtűnik áll egy kation tetraédes és oktaédes koordinációja.



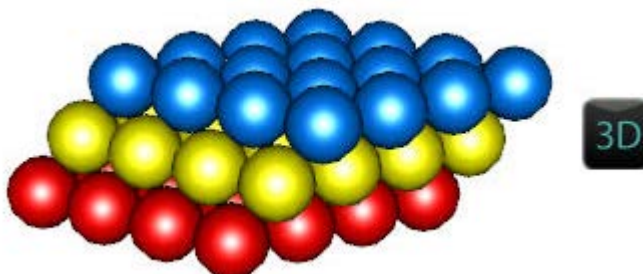
Két réteg közötti jobb térkitöltés oktaédres lyukakkal

Építsük tovább a szerkezetet, adjunk további rétegeket eddigi építményünkhöz. Ehhez, mint az alábbi ábrán látható, kétféleképpen sorakozhatnak a 3. réteg gömbjei. Egyik esetben a 3. réteg gömbjei azonos pozícióban vannak az 1. réteg gömbjeivel. Mivel ennél az 1. és 3. réteg azonos orientációjú, minden második rétegnél ismétlődés történik, ezt nevezik ABAB sorakozásnak.



Hexagonális legtömöttebb rács ABAB sorakozású rétegei

A másik esetben viszont minden 3. réteg mutat azonos orientációt az 1. réteggel, ezért ezt ABCABC sorakozásnak nevezik.



Köbös legtömöttebb rács ABCABC sorakozású rétegei

A két rétegsorakozás között a szimmetriában van lényeges különbség. Az ABAB sorakozást hexagonális legszorosabb, míg az ABCABC sorakozást köbös legszorosabb illeszkedésnek nevezzük. Ebből a két alaptípusból sokféle ásvány szerkezete levezethető, de legismertebb példáit a fémeknél találjuk.

3. FELADATOK

Megoldások:	láthatók	nem láthatók
--------------------	----------	--------------

1. Milyen kötéstípusnál nem gömbalakú az atom és miért?

Megoldás: kovalens kötésnél. Mert az irányítottsága miatt többé-kevésbé eltorzul.

2. Mitől függ az atom- és az ionrádiusz?

Megoldás: alapvetően a rendszámától, illetve a töltések számától. Másodsorban a körülvevő

atomok/ionok számától és elrendezési módjától (koordinációjától).

3. Mit nevezünk koordinációs számnak, illetve koordinációnak?

Megoldás: egy atom/ion közvetlen szomszédainak a száma a koordinációs szám, míg ezek elhelyezkedési módja a centrális atom/ion körül a koordináció.

4. Melyek az ásványokban ismert legfontosabb koordinációs típusok, illetve ezeknek mennyi a koordinációs száma?

Megoldás: lineáris (2), síkbeli háromszöges (3), tetraéderes (4), oktaéderes (6), hexaéderes (8), kbooktaéderes (12).