



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Geološki odsjek  
Mineraloško-petrografski zavod



---

# KRISTALNA KEMIJA

Mineralogija (ZOK)

Prof. dr. sc. Nenad Tomašić

# Sadržaj

- kristalna kemija
- koordinacijski broj i koordinacijski poliedri
- ovisnost struktura o kemijskim vezama
- izomorfija
- polimorfija
- politipija

# Kristalna kemija

- uspostavlja odnos između kemijskog sastava, kristalne strukture i fizičkih svojstava kristaliničnih tvari
- pokušava objasniti kako nastaju pojedini tipovi struktura u specifičnim uvjetima

# Osnovni principi uspostavljanja kristalnih struktura

- principi idealnog slaganja (atomi i ioni se zamišljaju kao čvrste kuglice koje se slažu jedna s drugom)(Goldschmidt i Laves):
  - 1. Princip najgušćeg slaganja** (pakiranja) – atomi u strukturi se pokušavaju posložiti na način da ispunjavaju prostor najučinkovitije
  - 2. Princip simetrije** – atomi pokušavaju postići u strukturi najveću moguću simetriju
  - 3. Princip interakcije** – atomi pokušavaju postići najvišu koordinaciju, tj. da imaju najveći mogući broj najbližih susjeda

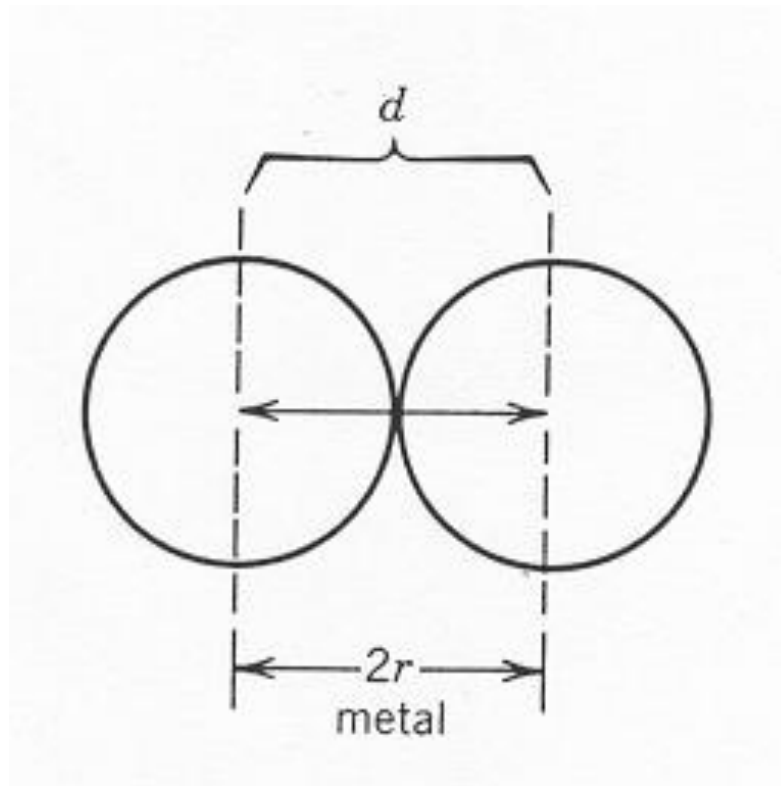
# Atomski i ionski radijus

**ATOMSKI RADIJUS** = radijus maksimalne radijalne gustoće naboja vanjske ljuske pojedinog atoma

**EFEKTIVNI ATOMSKI (ionski) RADIJUS** – ovisi o vrsti i broju susjednih atoma (koordinacija), te o naboju

# 1. slučaj: metali

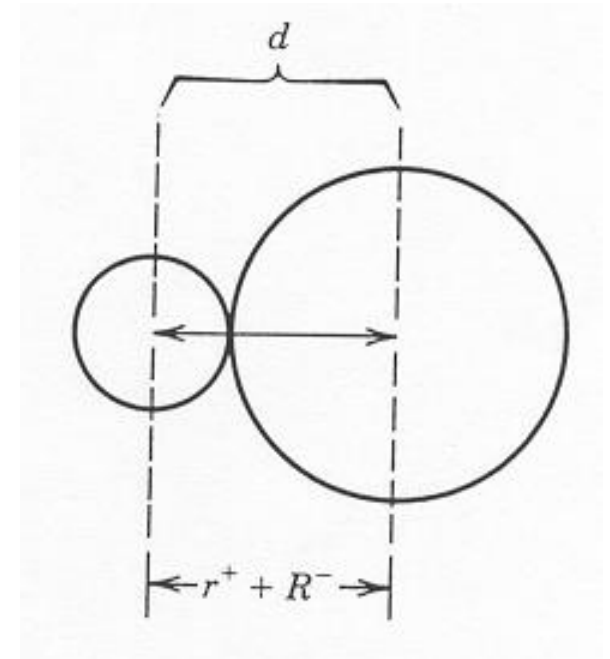
- svi atomi jednaki – atomski radijus =  $\frac{1}{2}$  duljine veze



## 2. slučaj: ionski kristali

- povezana su dva iona različitih naboja, te je udaljenost među njima zbroj dva različita radijusa = udaljenost između središta kationa i aniona, gdje je radijus jednog iona poznat
- udaljenost je određena elektrostatskim silama među suprotno nabijenim ionima (Coulomb-ov zakon, 1787.):

$$F = k \frac{(q^+)(q^-)}{d^2}$$



# Periodni sustav – odnos ionskog radijusa između elemenata

- u grupama ionski radijus raste s porastom atomskog broja
- u periodama ionski radijus pada s porastom atomskog broja
- radijus iona istog elementa raste s padom valencije



# KOORDINACIJA

**KOORDINACIJSKI BROJ** – broj najbližih susjednih atoma oko centralnog atoma

- ti susjedni atomi čine tzv. koordinacijski poliedar, koji se dobije ako te atome spojimo linijom
- koordinacijski broj može se označiti kao eksponent u uglatoj zagradi, npr.  $\text{Ti}^{[VI]}\text{O}_2$

# Vrste koordinacijskih poliedara

- svaki ion u kristalnoj rešetki utječe na druge ione
- najjače sile i utjecaj između međusobno najbližih iona –

## **1. koordinacijska ljuska**

- geometrijsko uređenje te ljuske (i koordinacijski broj) uvjetovano je relativnom veličinom koordinirajućih iona
- omjer radijusa:  $R_K : R_A$  (radijusi u Å)

# A. Ioni (atomi) istih radijusa

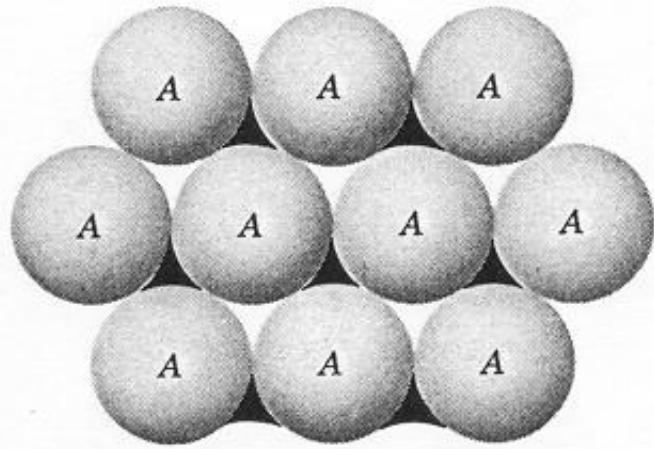
Omjer radijusa  $\sim 1$ ,

koordinacijski broj **12**

1. Heksagonska gusta slagalina (HCP)

2. Kubična gusta slagalina (CCP)

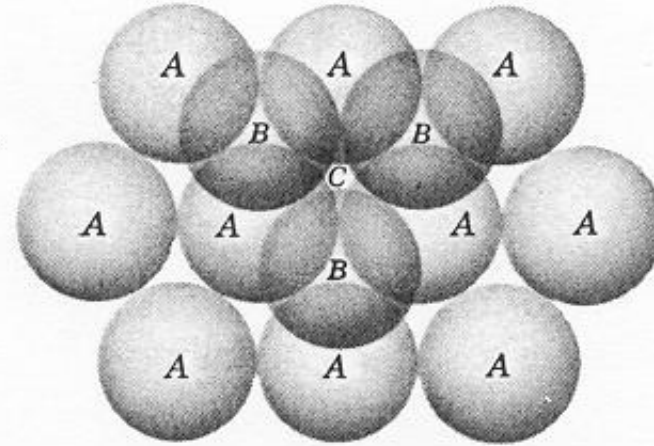
- takve koordinacije su rijetke u mineralima
- javljaju se kod samorodnih elemenata



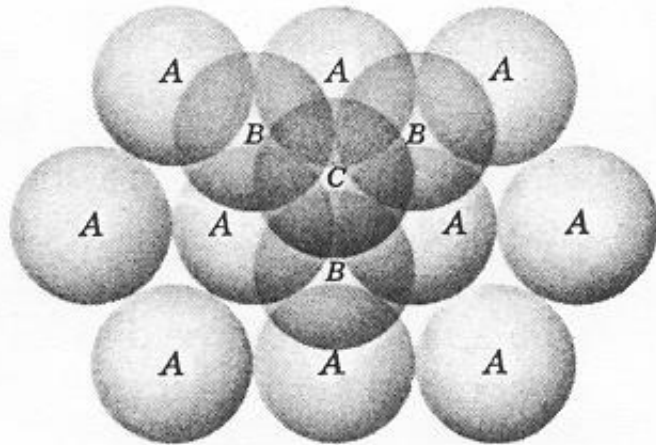
(a) heksagonska gusta slagalina

▲ B šupljine

▼ C šupljine



(b) heksagonska gusta slagalina  
slijed: AB AB

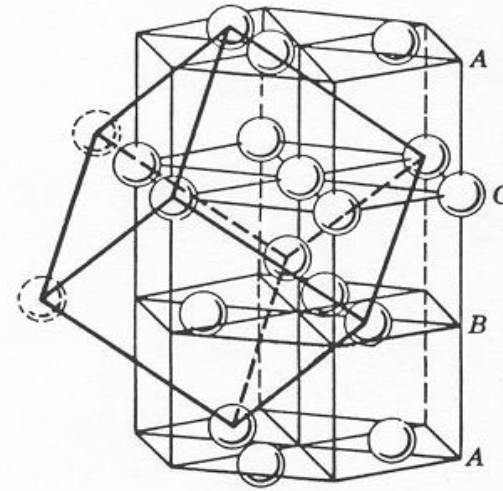
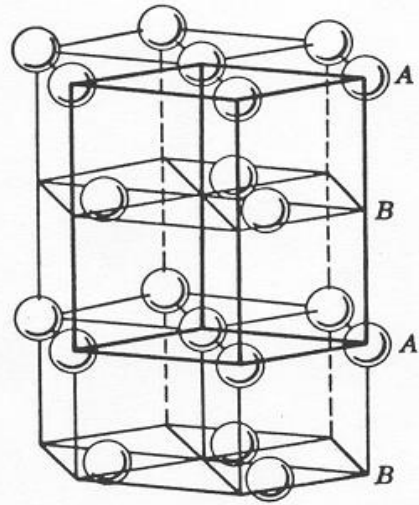


(c) kubična gusta slagalina  
slijed: ABC ABC

Mg

Zn

Cd

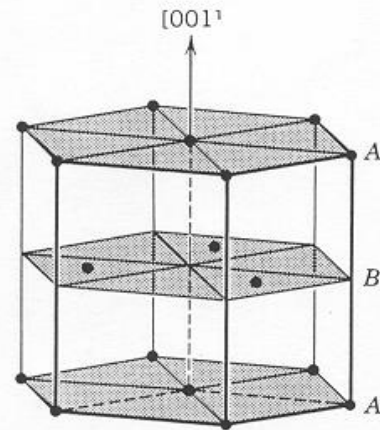


Au

Cu

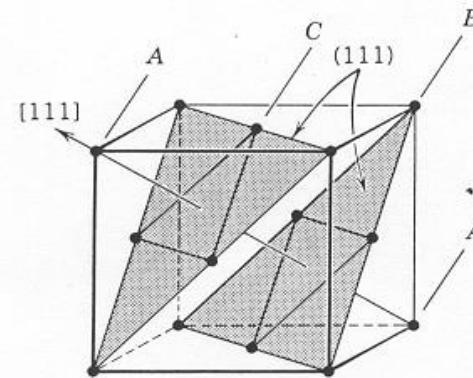
Pt

$P6_3/m2/m2/c$



heksagonska gusta slagalina (HCP)

(a)


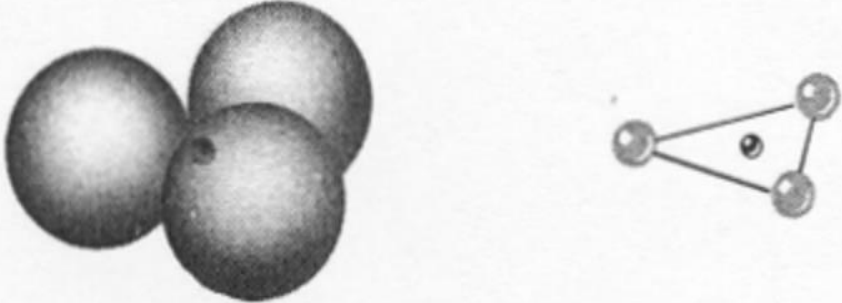


kubična gusta slagalina (CCP)

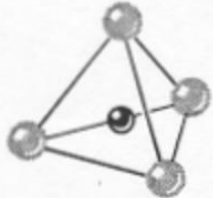
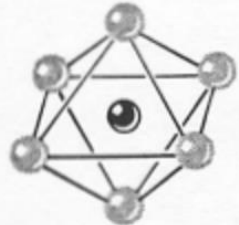
(b)

$F4/m\bar{3}2/m$

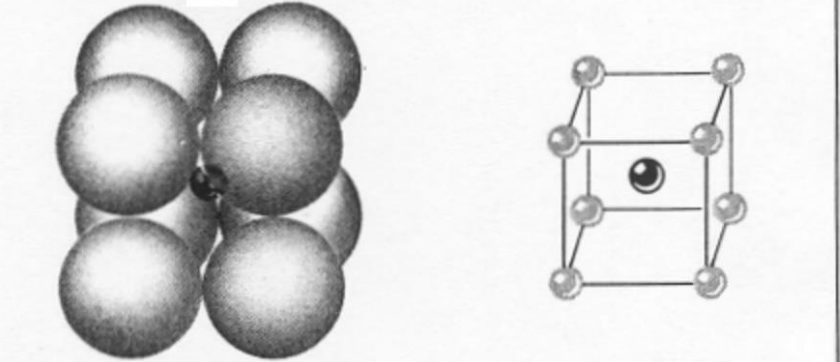
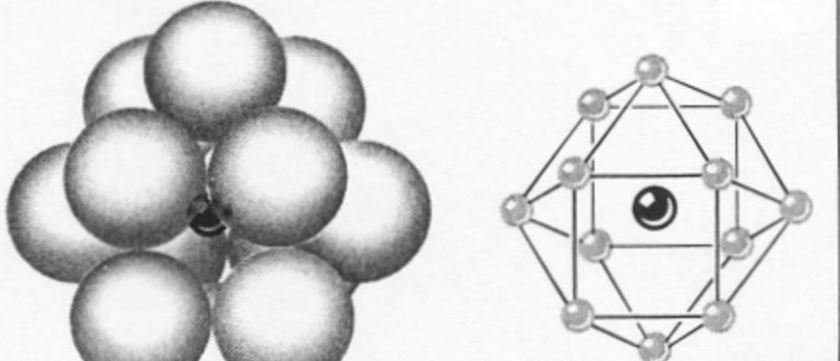
## B. Ioni različitih radijusa

Minimalni omjer radijusa $R_K : R_A$	Koordinacijski broj (C.N.)	GEOMETRIJA	
$< 0.155$	2	<b>Lineralni raspored</b>	
$0.155$	3	<b>Trokut (planarno)</b>	

## B. Ioni različitih radijusa 2

Minimalni omjer radijusa $R_K : R_A$	Koordinacijski broj (C.N.)	GEOMETRIJA	
0.255	4	<b>Tetraedar</b>	
0.414	6	<b>Oktaedar</b>	

# B. Ioni različitih radijusa 3

Minimalni omjer radijusa $R_K : R_A$	Koordinacijski broj (C.N.)	GEOMETRIJA	
0.732	8	<b>Heksaedar</b>	
1.0	12	<b>Kubooktaedar</b>	



# Pauling-ova pravila stabilnosti strukture

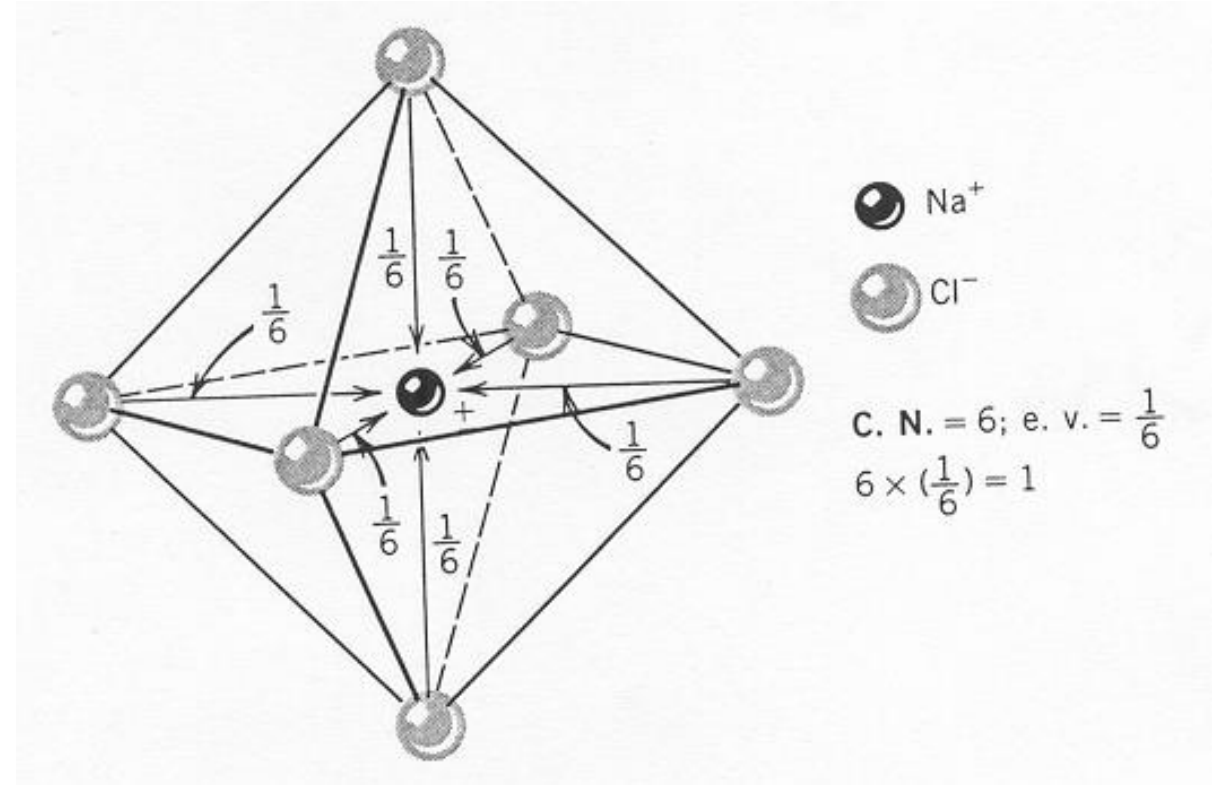
- kristali minerala i anorganskih spojeva uglavnom su ionskog karaktera (veze)
- Linus Pauling (1929.) → svojstva strukture koja teže smanjenju potencijalne energije → stabilnost strukture:
  - 1. Pauling-ovo pravilo:** Oko svakog kationa nalazi se koordinacijski poliedar aniona. Udaljenost kation-anion određena je zbrojem njihovih radijusa. Omjer njihovih radijusa određuje vrstu koordinacijskog poliedra, odnosno koordinacijski broj (*princip koordinacije*).

## 2. Pauling-ovo pravilo

### Princip elektrostatske valencije:

- ionska struktura je stabilna do one granice dokle je zbroj jakosti svih elektrostatskih veza koje dopiru do pojedinog iona jednaka njegovom naboju.
- jakost veze = naboj iona/koordinacijski broj

NaCl



### 3. Pauling-ovo pravilo

- Stabilnost ionske strukture kristala je smanjena ako anionski poliedri dijele bridove ili plohe.

Osobito izraženo ako:

1. Kation ima veliki naboj,
2. Koordinacijski broj je mali, te
3. Omjer radijusa kationa i aniona je na donjoj dopuštenoj granici za promatrani koordinacijski poliedar.

## 4. Pauling-ovo pravilo

- Ako kristalna struktura sadrži različite katione, kationi s velikim nabojem i malim koordinacijskim brojem teže ne dijele dijelove koordinacijskih poliedara.

## 5. Pauling-ovo pravilo

- Broj suštinski različitih koordinacijskih poliedara u kristalu teži biti mali, tj. više elemenata će zauzimati isti položaj u strukturi (***princip racionalnosti***).

Npr . pirokseni  $XYZ_2O_6$

X = Na, Li, Ca, Mg

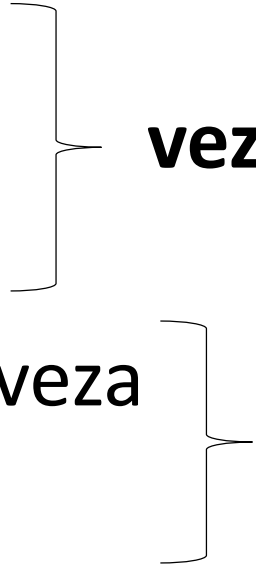
Y = Mg, Fe, Mn

Z = Si, Al

# Kemijske veze u kristalima

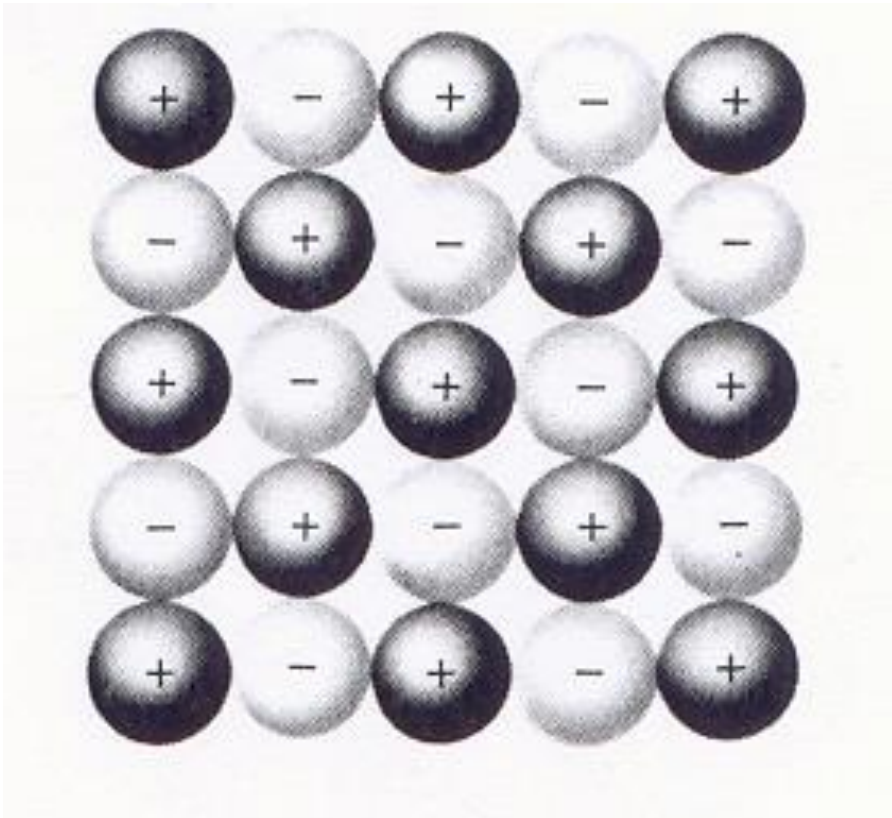
- sile koje povezuju atome/ione u kristaliničnoj tvari imaju električni karakter
- njihova vrsta i intenzitet su u velikoj mjeri odgovorni za fizička i kemijska svojstva minerala
- općenito, što je veza jača, veća je tvrdoća kristala, viša je temperatura tališta, te je manji koeficijent termalne ekspanzije

# Kemijske veze u kristalima

1. Ionska veza
  2. Kovalentna veza
  3. Metalna veza
  4. Van der Waalsova veza
  5. Vodikova veza
- veze uključuju valentne elektrone**
- međumolekulske veze**
- 

# Ionska veza

- elektrostatsko privlačenje pozitivno i negativno nabijenih iona u strukturi



-svi elementi teže postići elektronsku konfiguraciju najbližeg plemenitog plina

-ionska veza se uspostavlja kada jedan ili više valentnih elektrona jednog atoma prijeđe u valentnu ljusku drugog elektrona





Jakost veze ovisi o:

1. udaljenosti centara iona,
2. umnošku njihovog naboja.

### **Fizička svojstva ionskih kristala:**

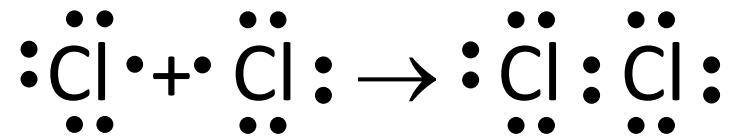
umjerena tvrdoća i gustoća

prilično visoko talište

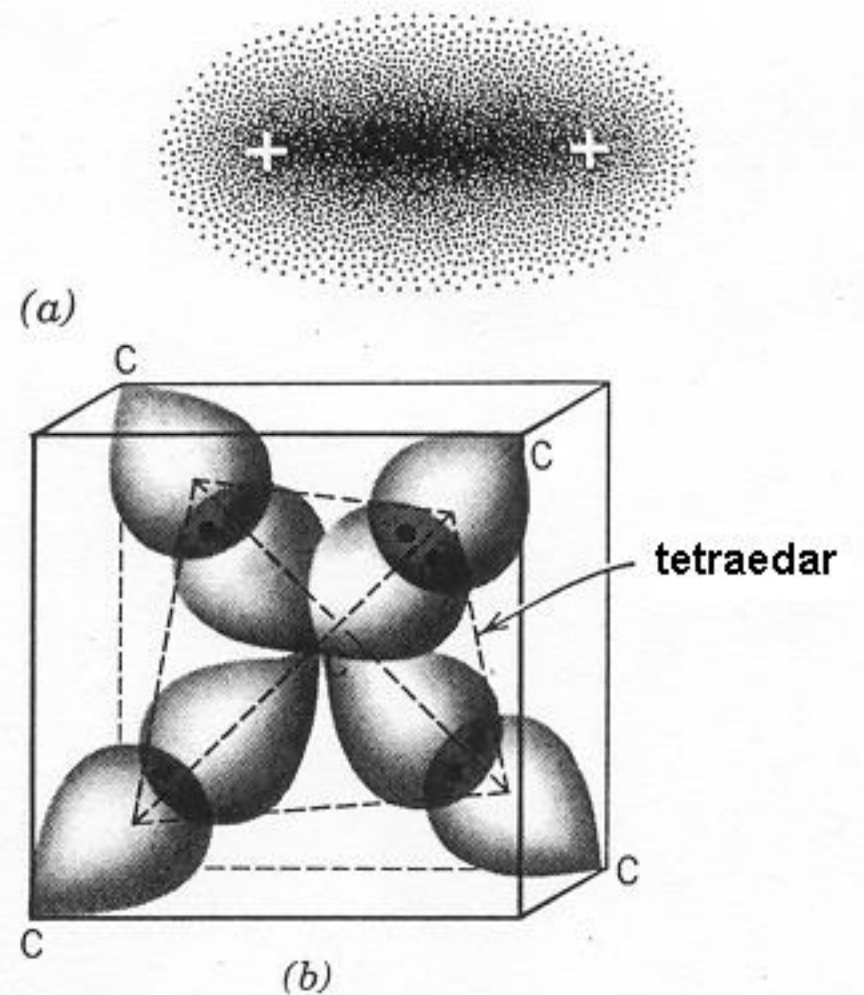
slabi vodiči elektriciteta i topline

# Kovalentna veza

- dijeljenje elektrona između dva ili više atoma



- broj kovalentnih veza pojedinog atoma može se predvidjeti prema broju elektrona do stabilne elektronske konfiguracije



# Svojstva minerala s kovalentnom vezom

- visoka stabilnost
- slaba topljivost
- visoka tvrdoća
- visoka temperatura tališta
- ne daju elektrone u otopljenom stanju
- ne vode električnu energiju

# Procjena karaktera veze

- veze između elemenata 1. i 7. te 2. i 6. grupe su dominantno ionske (npr. alkalijski halidi te zemno-alkalijski oksidi)
- veze između atoma elemenata koji su blizu u periodnom sustavu su dominantno kovalentne
- vrlo su česte veze prijelaznog karaktera npr. veza djelomično kovalentnog i djelomično ionskog karaktera
- u istom mineralu atomi mogu biti vezani raznim vezama

Procjena udjela ionskog karaktera kemijske veze s obzirom na elektronegativnost (Linus Pauling, 1939):

ELEKTRONEGATIVNOST = sposobnost atoma da privuče elektrone

Niska elektronegativnost – ***elektron donor***

Visoka elektronegativnost – ***elektron akceptor***

Razlika u elektronegativnosti osnova procjene

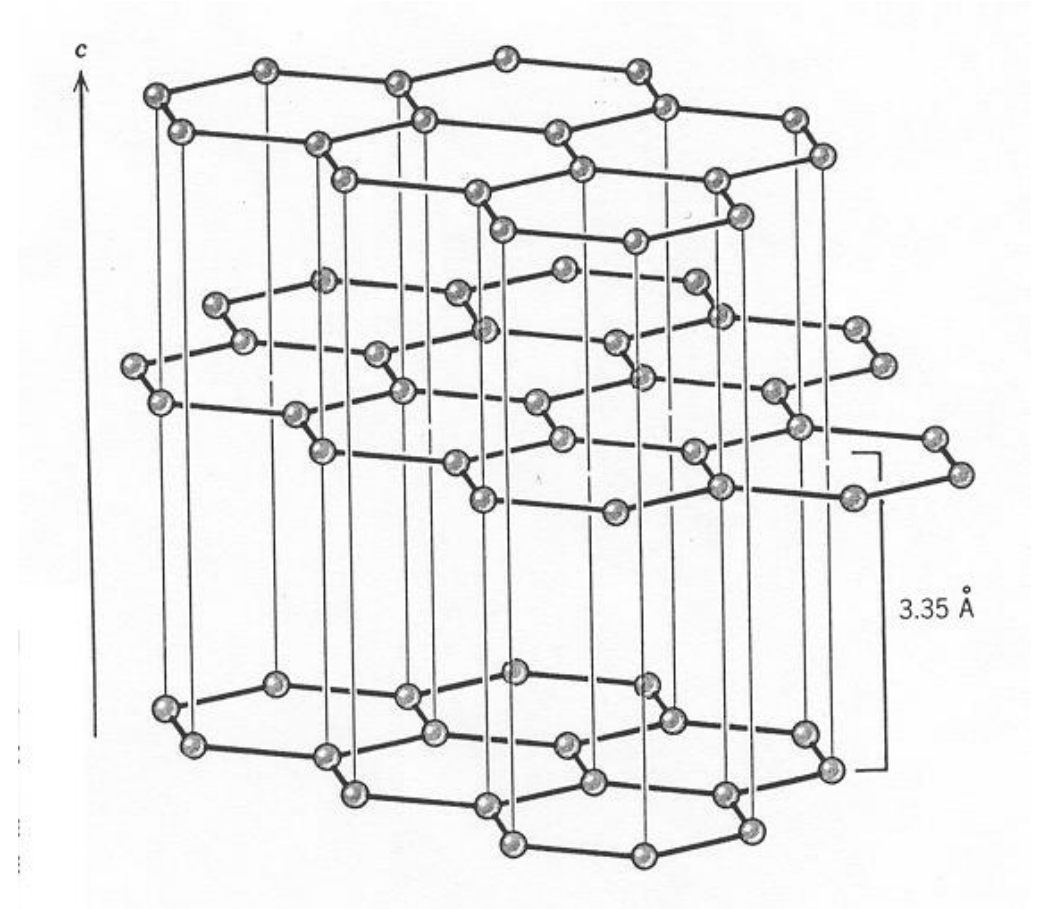
$(X_A - X_B)$

$$I = 1 - e^{-1/4(X_A - X_B)}$$



# Van der Waalsova veza

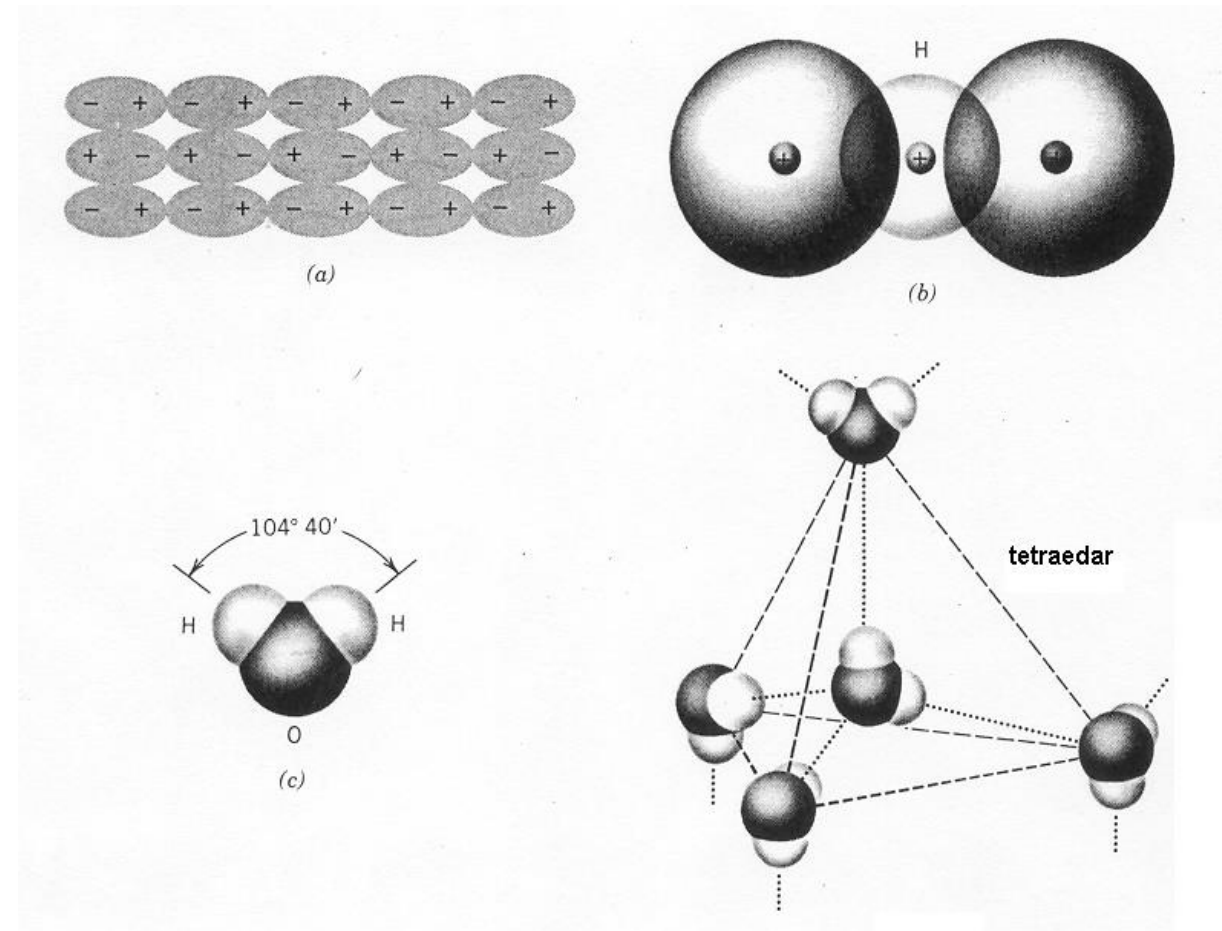
- najslabija veza
- povezuje neutralne molekule i uglavnom nenabijene strukturne jedinice u kohezivnu strukturu na bazi malog rezidualnog naboja na njihovoj površini (zasnovan na slabom dipolnom efektu)



GRAFIT

# Vodikova veza

- elektrostatska veza između pozitivno nabijenih vodikovih iona te negativno nabijenih iona ( $O^{2-}$ ,  $N^{3-}$ )
- slaba veza, no jača od Van der Waalsove





# IZOMORFIJA

IZOMORFIJA – pojava kod koje kristalizirane tvari imaju isti tip strukture (=izostrukturni) te pojedina strukturna mjesta mogu biti zaposjednuta s atomima ili ionima različitih elemenata → dolazi do zamjene (supstitucije) po radijusu i naboju sličnih iona (tako nastaju tzv. čvrste otopine)

- uvjet je da izostrukturne tvari imaju sličan omjer ionskih radijusa kation i aniona

# Primjeri izostrukturnih minerala

- NaCl i PbS – AX struktura halita
  - Na<sup>+</sup> - 1,02 Å Cl<sup>-</sup> - 1,81 Å, omjer radijusa 0,56
  - Pb<sup>2+</sup> - 1,33 Å S<sup>2-</sup> - 1,70 Å, omjer radijusa 0,65
- CaF<sub>2</sub> i UO<sub>2</sub> – AX<sub>2</sub> struktura fluorita
  - Ca<sup>2+</sup> - 1,12 Å F<sup>-</sup> - 1,31 Å, omjer radijusa 0,85
  - U<sup>4+</sup> - 1,0 Å O<sup>2-</sup> - 1,38 Å, omjer radijusa 0,72
- NaNO<sub>3</sub> i CaCO<sub>3</sub> – AXO<sub>3</sub> struktura kalcita
- svojstva izomorfnih minerala koja proizlaze iz strukture su slična (kalavost, izgled), dok su ona koja su posljedica sastava različita (gustoća, tvrdoća, talište)
- izostrukturane grupe minerala – vrlo često minerali imaju zajednički anion ili anionsku grupu pa su česte ionske zamjene među članovima grupe (kristali mješanci), npr. Ca u kalcitu je često zamijenjen s Mn, Fe, Mg

# POLIMORFIJA

- pojava kod koje određena kemijska tvar može kristalizirati s različitim tipovima strukture (polimorfne modifikacije)
- ovisno o temperaturi i tlaku

Npr. **ugljik C**    dijamant ( $Fd3m$ )  
                          grafit ( $P6_3/mmc$ )

**FeS<sub>2</sub>**        pirit ( $Pa3$ )  
                  markazit ( $Pnmm$ )

$\text{CaCO}_3$       kalcit ( $R\bar{3}c$ )  
aragonit ( $Pnam$ )

$\text{SiO}_2$        $\alpha$ -kvarc ( $P3_121$ ) niskotemp.  
 $\beta$ -kvarc ( $P6_222$ ) visokotemp.  
tridimit ( $P6_3/mmc$ )  
kristobalit ( $P2_13$ )  
coesit ( $C2/c$ )  
stishovit ( $P4/mnm$ )

# Politipija

- specijalna vrsta polimorfije
- dva polimorfa se razlikuju samo po slaganju inače identičnih dvodimenzijskih slojeva u strukturi
- dimenzije parametara jedinične ćelije duž smjera slaganja su identične za dva politipa
- razlikuju se atomski razmaci između slojeva (odnose se kao višekratnici) – jedan parametar jedinične ćelije je različit
- npr. tinjci



# Pseudomorfija

- pojava kod koje mineral ima kristalne forme drugog minerala
- kristal minerala je izmijenjen tako da mu se promijeni kemijski sastav i struktura, no kristalne forme ostaju očuvane (npr. kod trošenja)

Npr.

- pseudomorfoza goethita  $\text{FeO}(\text{OH})$  po piritu  $\text{FeS}_2$
- pseudomorfoza goethita po magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- pseudomorfoza malahita  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  po kupritu  $\text{Cu}_2\text{O}$



# Nekristalinični minerali (mineraloidi)

- mineral po definiciji je kristaliničan
- postoji određen broj prirodnih tvorevina koje ***nisu kristalinične***, no ubrajaju se u minerale

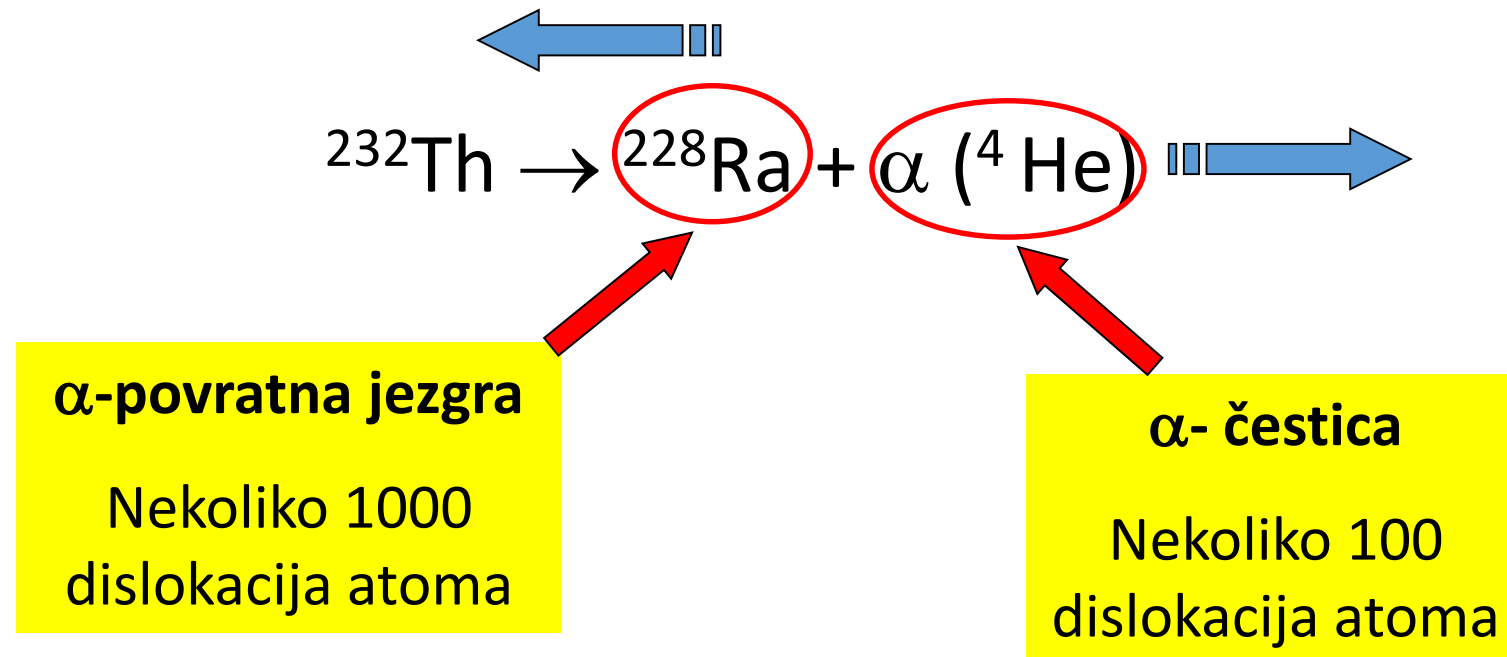
## 1. AMORFNI ILI DJELOMIČNO AMORFNI MINERALI

npr. OPAL  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



## 2. METAMIKTNI MINERALI

- originalno bili kristalinični
- kristalna struktura im je uništena pod utjecajem radijacije ( $\alpha$ -raspad) porijeklom iz radiokativnih elemenata u njihovoj strukturi (U, Th)



# KRISTALI MJEŠANCI (ČVRSTE OTOPINE)

- minerali u obliku čistih supstanci su iznimno rijetke pojave
- minerali uglavnom pokazuju varijacije u sastavu
- te varijacije posljedica su izmjena (supstitucija) u strukturi, gdje se pojedini ioni ili ionske grupe zamjenjuju jedni s drugima
- u homogenom kristalu su prisutne molekule dvaju ili više tvari
- to se često događa u mineralima jednakih struktura, no nije preduvjet

- mineralna struktura kod koje određena atomska mjesta zaposjedaju u promjenjivim omjerima dva ili više različitih kemijskih elemenata (ili grupa) naziva se ČVRSTA OTOPINA (kristali mješanci)

Čimbenici koji određuju opseg zamjena u strukturi:

1. Međusoban odnos veličina iona (atoma) koji se zamjenjuju u strukturi
- veliki raspon zamjena moguć ako razlika u veličini iona (atoma) nije veća od 15% (15-30% ograničene zamjene, > 30% rijetke zamjene)

## 2. Naboj iona koji se zamjenjuju

- ako su naboji jednaki (npr.  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  kod olivina) struktura ostaje električki neutralna (jednostavna zamjena)
- ako su naboji različiti (npr.  $\text{Si}^{4+}$  i  $\text{Al}^{3+}$ ), potrebna je dodatna zamjena na drugim položajima u strukturi, kako bi se očuvala električka neutralnost (složena ili vezana zamjena) ili prisutnost vakancija u strukturi

npr. kod plagioklasa (kristali mješanci između albita (Ab)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  i anortita (An)  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



- kod amfibola:  $\square\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$   $\square\text{Si}^{4+} \Leftrightarrow \text{Na}^+\text{Al}^{3+}$

## 3. Temperatura zamjene

- općenito zamjene su veće pri većim temperaturama

# Vrste čvrstih otopina

1. Supstitucijske čvrste otopine
2. Intersticijske čvrste otopine
3. Čvrste otopine “izostanka”

# Supstitucijske čvrste otopine

- najčešće

a) Jednostavna zamjena

Npr.  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  **ZnS (sfalerit)**

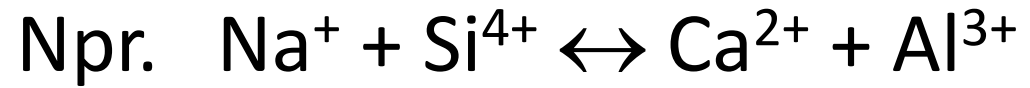
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$  **(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>** (olivin),

potpuna zamjena, krajnji članovi

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  forsterit

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  fajalit

b) Složena zamjena (izmjenjuju se različito nabijeni ioni)



$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  albit

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  anortit

# Intersticijske čvrste otopine

- u slučaju da između atoma ili iona u strukturi postoje intersticije (šupljine)

Npr. beril  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

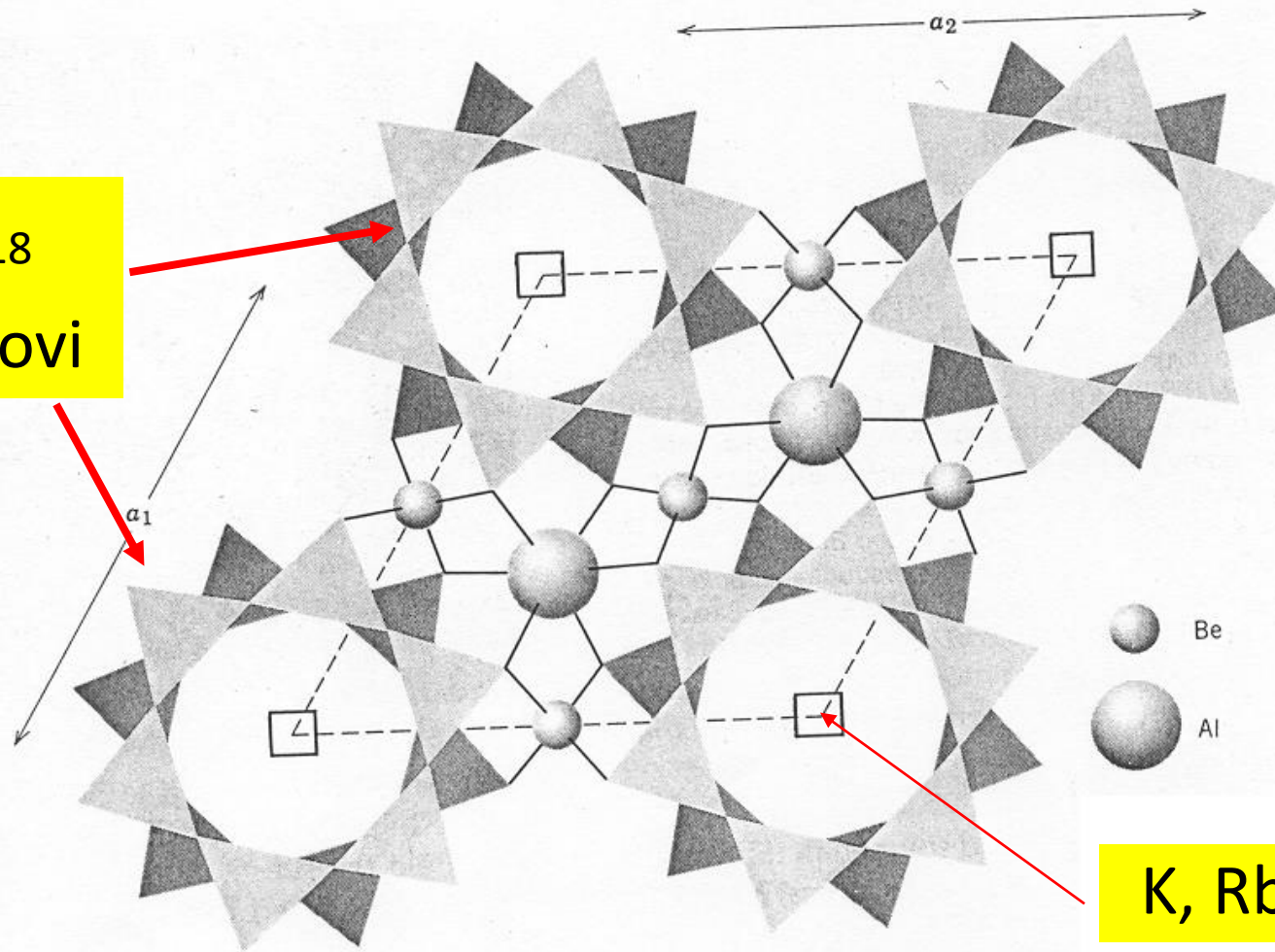
postoje šupljine u obliku kanala unutar šesteročlanih silikatnih prstenova

(K, Rb, Cs,  $\text{H}_2\text{O}$ )



# BERIL $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

$\text{Si}_6\text{O}_{18}$   
prstenovi



K, Rb, Cs, H<sub>2</sub>O

# Čvrste otopine “izostanka”

- Pojedino atomsko/ionsko mjesto u strukturi je nepotpuno ispunjeno (djelomično ih zaposjedaju atomi, a djelomično postoje vakancije = praznine na tim položajima)

npr. pirhotit  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$

- Često puta se događa kada se dva ili više iona nižeg naboja zamjenjuju s ionom višeg naboja, te stoga neki položaji u strukturi ostaju prazni zbog očuvanja naboja

npr.  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{K}^+$  ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

# Eksolucije

- proces prijelaza (izdvajanja) početno homogene čvrste otopine u dvije ili više posebnih mineralnih faza bez promjene ukupnog sastava
- obično se događa s hlađenjem (na višim temperaturama moguće su zamjene iona i pri razlikama u radijusu većim od 15%)
- početna faza sadrži ione sa značajnom razlikom u ionskim radijusima → ioni će migrirati unutar strukture te će doći do odvajanja dvije ili više faza kako bi se smanjila ukupna energija sustava (povećava se stabilnost)

**EKSOLUCIJSKE  
LAMELE**

albit (Ab)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Ovisno o veličini  
lamela razlikujemo:

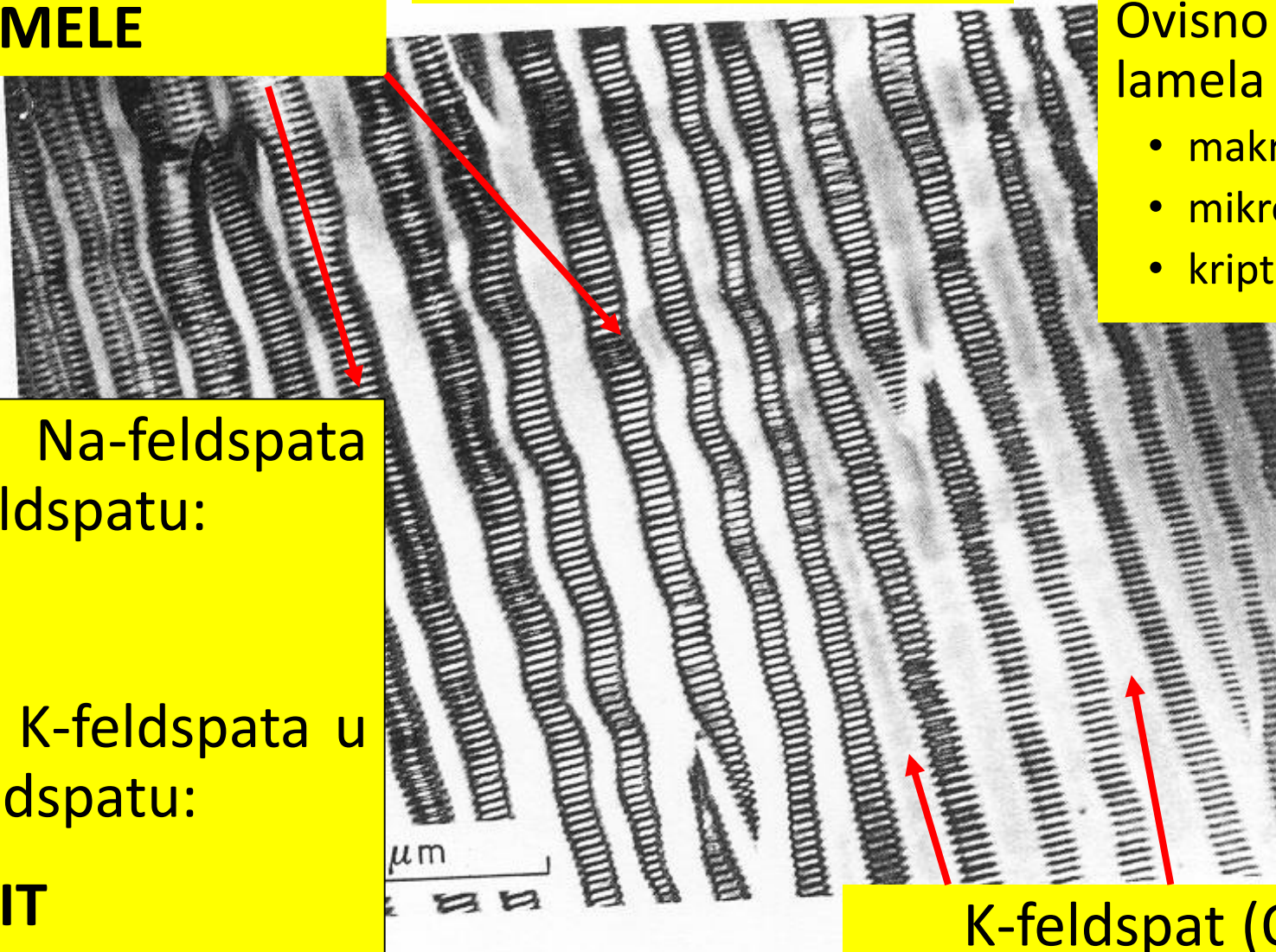
- makropertit
- mikropertit
- kriptopertit

Izdvajanje Na-feldspata  
u K-feldspatu:

**PERTIT**

Izdvajanje K-feldspata u  
Na-feldspatu:

**ANTIPERTIT**



K-feldspat (Or)

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$