



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Silvija Štriga

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **IONSKI KRISTALI - STRUKTURA I SVOJSTVA**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku-kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Zagreb, 2019.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

6. kolovoza 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

20. rujna 2019.

Mentor rada: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Ionska veza.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Energija ionizacije .....	2
2.1.2. Elektronski afinitet .....	3
2.1.3. Energija ionske veze.....	4
<b>2.2. Ionski spojevi.....</b>	<b>6</b>
2.2.1. Energija ionske kristalne rešetke .....	6
2.2.2. Koordinacija i omjer ionskih radijusa .....	8
<b>2.3. Kristali i kristalni sustavi .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4. Tipovi ionskih kristala .....</b>	<b>11</b>
2.4.1. NaCl .....	12
2.4.2. CsCl.....	13
2.4.3. NiAs.....	13
2.4.4. ZnS .....	14
2.4.5. TiO <sub>2</sub> .....	14
2.4.6. CaF <sub>2</sub> .....	15
2.4.7. CaTiO <sub>3</sub> .....	15
2.4.8. α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
2.4.9. Spineli .....	16
<b>2.5. Svojstva ionskih kristala.....</b>	<b>17</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XIX</b>



## § Sažetak

Ionski kristali građeni su od pozitivno i negativno nabijenih iona među kojima djeluje elektrostatska privlačna sila. Elektrostatsko privlačenje među suprotno nabijenim ionima predstavlja najveći dio energije ionske veze. Ioni se slažu u kristalne strukture tako da svaki kation bude okružen sa što većim brojem aniona i obrnuto, a broj aniona koji se mogu smjestiti oko kationa određen je omjerom radijusa pozitivno i negativno nabijenog iona. Ionska kristalna struktura opisuje se koordinacijskim poliedrima tako da su jezgre aniona spojene linijama kao bridovi tog poliedra, a jezgra kationa smještena je u njegovom središtu.

Svojstva ionskih kristala posljedica su njihove građe. Karakterizira ih velika tvrdoća, visoka tališta i vrelišta, u čvrstom stanju ne provode električnu stuju, dok kao taline ili vodene otopine provode električnu struju. Uglavnom su dobro topljivi u vodi i drugim polarnim otapalima, te se mogu i kalati.





## § 1. UVOD

Atomi se međusobno privlače, ali i odbijaju, i to jače što su bliže. Uspostavljanjem ravnoteže između sile privlačenja i sile odbijanja atomi se ne stope jedan s drugim već ostaju na nekom ravnotežnom međusobnom razmaku. Veza među atomima kemijska je veza jer se njome očituju kemijska svojstva karakteristična za materiju sastavljenu od atoma, a njeni karakteristični parametri su duljina i energija veze. Duljina veze je razmak između atomskih jezgara vezanih atoma, te se njenim povećanjem smanjuje jakost same veze. Energija koja je potrebna da se kemijska veza raskine, odnosno da se atomi razmaknu na udaljenost na kojoj više ne djeluju sile među njima je energija veze. Duljina i energija veze nisu dovoljne da odrede prirodu veze, već je za nju odlučujuća raspodjela elektrona koji sudjeluju u vezi (valentni elektroni).

U ionskoj vezi gustoća elektronskog oblaka između atoma je vrlo mala, a vjerojatnost nalaženja elektrona između atoma neznatna. Potpunim prijelazom jednog ili više elektrona s jednog atoma na drugi nastaju električno nabijene čestice, anioni (-) i kationi (+) koji se međusobno privlače i stvara se ionska veza. Ona se očituje u ravnoteži između privlačne i odbojne elektrostatske sile.

Ionski spojevi u stabilnom stanju čine kristalne strukture. Oko jednog iona veže se onoliko iona suprotnog naboja koliko dopušta njihova veličina. Koordinacija iona ionom suprotnog naboja dovodi do razmještaja koji se periodički ponavlja, odnosno do ionske kristalne strukture. Također, postoje i dvoatomne ionske molekule koje sadrže ionsku vezu  $A^+ B^-$  u plinskoj fazi ili u otopini (ne u vodi, nego u nepolarnom otapalu). Međutim, privlačenje između tih molekula je vrlo jako i ukoliko nema drugog djelovanja te ionske molekule kondenziraju se u kristal. Ionski kristal sastavljen je od iona, koji su sastavljeni od jezgre i elektronskog oblaka i podložan je deformaciji. Elektronski oblaci se više ili manje prekrivaju u ionskoj kristalnoj strukturi, te se zbog toga, osim ionske veze, pojavljuje i kovalentna, Londonova disperzijska privlačnost i odbijanje elektronskih oblaka.<sup>2</sup>

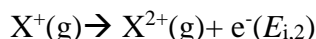
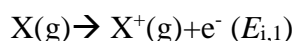
## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Ionska veza

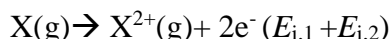
Pri nastajanju ionske veze među atomima, jedan od atoma prelazi u pozitivno nabijeni ion, a drugi u negativno nabijeni ion, te među njima djeluje kulonska (elektrostatska) privlačna sila. Atomi prelaze u ione gubitkom, odnosno primanjem određenog broja elektrona, koji ovisi o broju valentnih elektrona u valentnoj ljusci atoma koji se međusobno povezuju. Broj danih elektrona ne može biti veći od broja valentnih elektrona, a broj elektrona koji drugi atom prima ograničen je nepopunjenim orbitalama valentne ljuske. Atom lakše daje elektron drugom atomu što je manja energija ionizacije, a atom koji prima elektron to ga lakše prima što ima veći elektronski afinitet.

#### 2.1.1. Energija ionizacije

Energija ionizacije,  $E_i$  je energija koju je potrebno dovesti ionu, odnosno atomu u plinovitom stanju da bi otpustio elektron, a definirana je procesom:



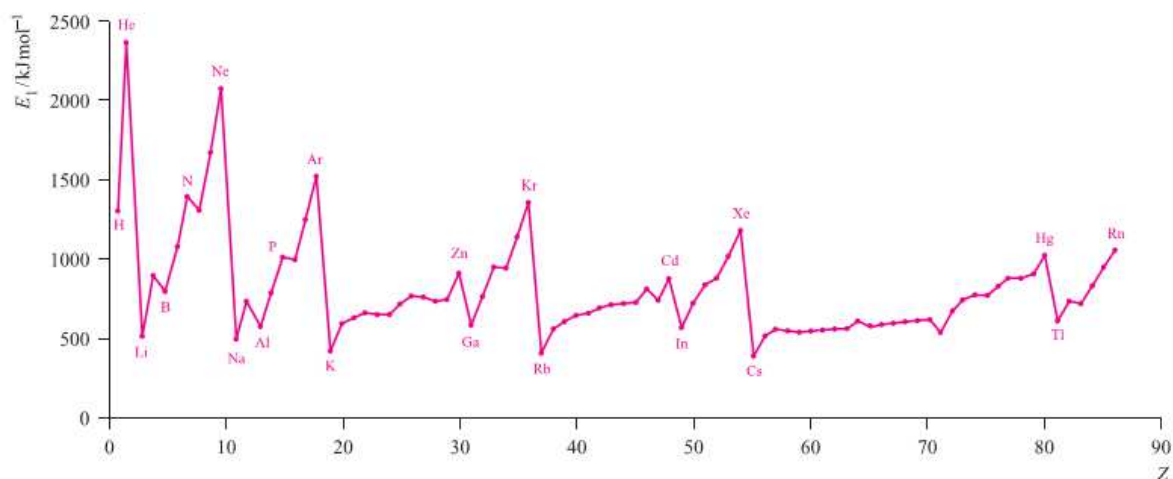
odnosno:



Energija ionizacije za drugi elektron znatno je veća od one za prvi elektron, zato što se drugi elektron odvaja od pozitivno nabijenog, a ne od neutralnog atoma.

Vrijednost energije ionizacije opada u istoj skupini periodnog sustava elemenata s porastom atomskog broja, a u istoj periodi raste s porastom atomskog broja. Unutar jedne skupine porastom atomskog broja elementa raste broj elektronskih ljuski, a time i veličina atoma. Time raste i udaljenost između jezgre i valentnih elektrona, te opada privlačna sila između jezgre i valentnih elektrona. Osim toga, elektroni unutarnjih ljuski zbog porasta naboja jezgre snažno zasjenjuju njezin naboj. Tako su valentni elektroni sve slabije vezani i vrijednost energije ionizacije opada. Međutim, unutar jedne periode raste naboj jezgre s porastom atomskog broja, no ne mijenja se elektronska ljuska, te elektroni koji pridolaze u tu ljusku ne mogu potpuno zasjeniti naboj jezgre. Zbog toga raste efektivni naboj jezgre i smanjuje se radijus atoma, te

time raste privlačna sila između jezgre i elektrona. Posljedica toga je porast vrijednosti energije ionizacije unutar jedne periode.<sup>1</sup>

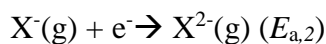
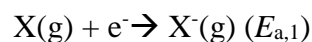


Slika 1. Vrijednosti prvih energija ionizacije elemenata do Rn (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

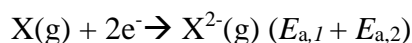
Prema slici 1 najveću energiju ionizacije imaju plemeniti plinovi, a najmanju elementi prve skupine, odnosno alkalijski metali. Prema tome, pozitivno nabijene ione, odnosno ionsku vezu grade ponajprije alkalijski, a potom i zemnoalkalijski metali. Pojedini atomi p-, d- i f-bloka također grade pozitivno nabijene ione kada im je energija ionizacije dovoljno niska. Maksimalan naboj takvih kationa je 4+ i to samo ako su dovoljno veliki, na primjer Th<sup>4+</sup>.

### 2.1.2. Elektronski afinitet

Afinitet prema elektronu je energija  $E_a$  koja se oslobađa ili koju je potrebno dovesti atomu ili ionu da u plinovitom stanju primi elektron, a definiran je procesom:



odnosno:



Ovaj proces može se dogoditi uz oslobađanje energije i tada je on spontan, a promjena energije sustava, odnosno elektronski afinitet je negativan. U slučaju da se reakcija odvija uz dovođenje energije, proces nije spontan i elektronski afinitet je pozitivan.

Tablica 1. Približne vrijednosti promjene energije, odnosno entalpije,  $\Delta_{\text{EA}}H$  (298 K) prilikom vezanja elektrona na pojednine atome, odnosno ione.

Proces	$\approx \Delta_{\text{EA}}H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^-(\text{g})$	-73
$\text{Li(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^-(\text{g})$	-60
$\text{Na(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^-(\text{g})$	-53
$\text{K(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{K}^-(\text{g})$	-48
$\text{N(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{N}^-(\text{g})$	$\approx 0$
$\text{P(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{P}^-(\text{g})$	-72
$\text{O(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^-(\text{g})$	-141
$\text{O}^-(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$	+798
$\text{S(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{S}^-(\text{g})$	-201
$\text{S}^-(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}(\text{g})$	+640
$\text{F(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-(\text{g})$	-328
$\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	-349
$\text{Br(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-(\text{g})$	-325
$\text{I(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{I}^-(\text{g})$	-295

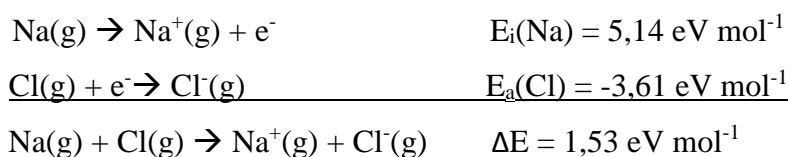
Kao što je i vidljivo iz tablice 1, tendencija primanja drugog elektrona mnogo manja od tendencije primanja prvog, zato što drugi elektron dolazi na već negativno nabijen ion.

Porastom atomskog broja unutar iste periode, odnosno porastom efektivnog naboja jezgre elektronski afinitet raste. Što je atom manji, privlačna sila jezgre je veća, a odbojna sila već prisutnih elektrona manja, te tako porastom atomskog broja unutar iste skupine tendencija stvaranja negativno nabijenog iona opada.<sup>1</sup>

### 2.1.3. Energija ionske veze

Atomi se međusobno vežu zbog toga što im ionska veza omogućuje da postignu niže energijsko stanje. Tijekom kemijskog procesa njihova vezanja dolazi do promjene energije  $\Delta E$ , te ukoliko novonastali susutav ima manju energiju od početnog, ta promjena energije  $\Delta E$  je negativna i proces se odvija spontano.

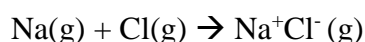
Da bi došlo do ionske veze  $\text{A}^+ \text{B}^-$ , potrebno je ionizirati atom A i uložiti energiju ionizacije  $E_i(\text{A})$ . Atom B preuzme elektron i oslobodi se energija afiniteta prema elektronu  $E_a(\text{B})$ . Na primjer, reakcija u kojoj atom klora uzima elektron atomu natrija prema reakciji:



troši energiju  $\Delta E$ .<sup>2</sup>

Prema tome, slobodni atomi stabilniji su od slobodnih iona za razliku  $E_i(A) - E_a(B)$ , te zbog toga ionska molekula  $A^+ B^-$  disocira na atome, a ne na ione. Ionska molekula  $Na^+ Cl^-$  u plinskoj fazi disocira na atome, ali u vodenoj otopini disocira na ione što je energetski povoljnije zbog velike energije hidratacije iona natrija i klora.

Nastali ioni privlače se u parove vrlo jakim silom, pri čemu se oslobađa energija kulonskog privlačenja iona i nastaje ionska veza:



Računanje energije ionske veze:

Energija	Energija	Afinitet	Energija	Energija van	Energija
ionske	= ionizacije	+ prema	+ kulonskog	+ der Waalsova	+ odbijanja
veze $A^+B^-$	atoma A	elektronu	privlačenja	privlačenja	elektronskih
		atoma B	iona $A^+B^-$		oblaka

Najveći dio energije ionske veze je kulonski potencijal (treći član), te se u približnom računanju ostali članovi mogu zanemariti. On je manji od nule i iznosi:  $(-z_1 z_2 e^2 N) / r$ , pri čemu je  $z_1$  e naboj jednog iona,  $z_2$  e naboj drugog iona,  $N$  Avogadrov broj, a  $r$  je razmak između iona, koji je u ravnotežnom stanju jednak duljini veze  $d = r$ . Na primjer, u molekuli  $Na^+ Cl^-$  ( $d = 236$  pm,  $z_1 = z_2 = 1$ ) energija veze koja potječe samo od kulonskog potencijala iznosi  $-588,7$  kJ mol<sup>-1</sup>, a dodatkom prva dva člana, odnosno energije ionizacije atoma natrija i afiniteta prema elektronu atoma klora iznosi  $-441$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Četvrti član manji je od nule i može se prikazati kao  $a / r^6$ , pri čemu je  $a$  konstanta za pojedini par iona. Ioni koji čine ionsku molekulu imaju elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova, tako da van der Waalsovo privlačenje ovisi samo o tome koje dvije konfiguracije sudjeluju, te su na osnovi mjerenja i predložene konstante za pojedine parove plemenitih plinova, koje približno zadovoljavaju. Na primjer, u molekuli  $Na^+Cl^-$  prisutne su konfiguracije Ne – Ar, a van der Waalsov član iznosi  $9,6$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Peti član u izrazu za energiju ionske veze označuje odbijanje iona i ne da se jednostavno izračunati. M. Born i A. Landé pokazali su za ionske kristale da odbojnost elektronskih oblaka izvanredno brzo raste smanjenjem razmaka između iona, te se može uzeti da je energija odbijanja funkcija od  $r^{-9}$ . Kasnije su tu energiju izrazili eksponencijalnom funkcijom u kojoj konstante također vrijede za pojedine parove iona s konfiguracijom plemenitog plina. Tako je za par Ne – Ar koji odgovara molekuli  $Na^+Cl^-$  energija odbijanja  $39,3$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Prema tome, energija veze u ionskoj molekuli  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  kada se uračunaju svi članovi iznosi  $(-441 - 9,6 - 39,3) \text{ kJ mol}^{-1}$ , odnosno  $-411,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>2</sup>

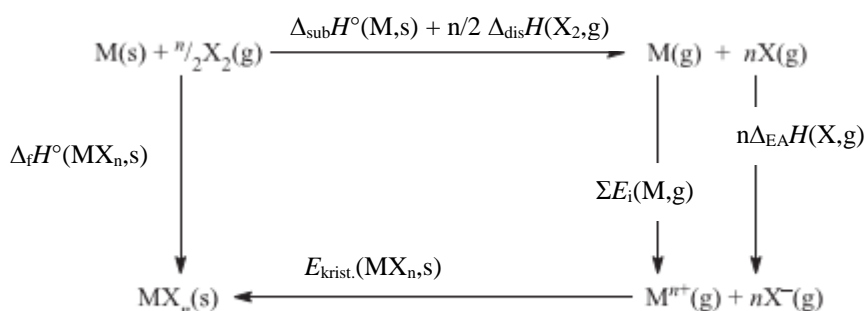
## 2.2. Ionski spojevi

Plinovito stanje ionskih spojeva postoji, ali samo pri visokim temperaturama. Pri sobnoj temperaturi ionski spojevi su kristalne tvari u čijoj su kristalnoj rešetki strukturne jedinice, odnosno pravilno raspoređeni nabijeni ioni. Prema tome ionski spojevi dobivaju se u kristaliziranom stanju iz elemenata koje je energetski niže od plinovitog stanja. Također, oslobođena energija pri nastajanju ionske veze u ionskim kristalima biti će veća nego energija oslobođena nastajanjem ionskog para u plinovitom stanju.

### 2.2.1. Energija ionske kristalne rešetke

Energija koja se oslobađa pri nastajanju jednog mola kristala iz pojedinačnih iona na beskonačnoj udaljenosti u plinovitom stanju naziva se energijom kristalne rešetke.<sup>1</sup> Budući da isparavanjem ionskog kristala obično nastaju ionski parovi, koji dalje disociraju na atome a ne pojedinačne ione, energiju kristalne rešetke je vrlo teško eksperimentalno odrediti.

Obično se izračunava Born-Haberovim kružnim procesom (slika 2), koji se temelji na termodinamičkom principu da prilikom prijelaza nekog kemijskog sustava iz određenog početnog u određeno konačno stanje ukupna oslobođena energija ne ovisi o putu reakcije.



Slika 2. Born-Haberov kružni proces stvaranja soli  $\text{MX}_n(\text{s})$  (preuzeto i prilagođeno prema ref. 2)

Jedan put nastajanja soli  $\text{MX}_n$  obuhvaća izravno spajanje  $\text{M}(\text{s})$  i  $\text{X}_2(\text{g})$ , pri čemu se oslobađa toplinska energija, koja se naziva toplinom nastajanja ili entalpijom nastajanja. Drugi put nastajanja te soli obuhvaća niz procesa: (1) dovođenjem entalpije sublimacije  $\text{M}(\text{s})$  prevodi se u plinsko stanje  $\text{M}(\text{g})$ , (2) dovođenjem entalpije disocijacije diatomske molekule  $\text{X}_2(\text{g})$  disociraju se u atome  $\text{X}(\text{g})$ , (3) dovođenjem energija ionizacije  $\text{M}(\text{g})$  ionizira se u  $\text{M}^{n+}(\text{g})$ , (4) otpušteni elektroni prevedu se na atome  $\text{X}(\text{g})$  i pri tome se oslobađa energija  $n \Delta_{\text{EA}}H$ , (5) ioni  $\text{M}^{n+}(\text{g})$  i  $n \text{X}^-(\text{g})$  spajaju se u kristal  $\text{MX}_n(\text{s})$  pri čemu se oslobađa energija kristalne rešetke. Prema tome, zbrojem niza ovih procesa dobiva se:

$$\Delta_f H = \Delta_{\text{sub}} H + n / 2 \Delta_{\text{dis}} H + \sum E_i + \Delta_{\text{EA}} H + E_{\text{krist.}},$$

odnosno, iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti  $\Delta_f H$ ,  $\Delta_{\text{sub}} H$ ,  $\Delta_{\text{dis}} H$ ,  $E_i$  i  $\Delta_{\text{EA}} H$  primjenom Born-Haberovog kružnog procesa može se izračinati energija kristalne rešetke:

$$E_{\text{krist.}} = \Delta_f H - \Delta_{\text{sub}} H - n / 2 \Delta_{\text{dis}} H - \sum E_i - E_a.$$

Izveden je i izraz za izračunavanje energije kristalne rešetke uz pretpostavku da se ioni zamjene točkastim električnim nabojima. Ukoliko energiju ionske kristalne rešetke stvara samo kulonski potencijal, koji zapravo ovisi samo o nabojima i njihovom razmaku, dolazi do oslobađanja potencijalne energije dane izrazom:

$$E_{\text{ion}} = - M e^2 / d,$$

u kojem  $M$  predstavlja Madelungovu konstantu. Ta konstanta broj je veći od jedan i vrijednost joj je definirana za pojedinu vrstu kristalne rešetke. Ukupna energiju  $E_{\text{krist.}}$  kristalne rešetke u tom slučaju dobiva se množenjem potencijalne energije s brojem svih kationa ili aniona, odnosno brojem stehiometrijskih molekula  $\text{AB}$ , a budući da se računa energija jednog mola kristala to je Avogadrov broj  $N$ :

$$E_{\text{krist.}} = (- N z_+ z_- e^2) / d,$$

pri čemu je  $z_+$  e naboj kationa, a  $z_-$  e naboj aniona. Uzimajući u obzir i energiju odbijanja elektronskih oblaka prema M. Bornu i J. Mayeru izraz za ukupnu energiju kristalne rešetke postaje funkcija najmanjeg razmaka između kationa i aniona:

$$E_{\text{krist.}}(r) = (- N M z_+ z_- e^2) / r + B e^{-r/\rho},$$

gdje su  $B$  i  $\rho$  konstante. Konstanta  $\rho$  ima dimenziju duljine, a dobiva se iz mjerenja kompresibilnosti kristala. U ravnotežnom položaju ( $r = d$ ) ukupna energija kristalne rešetke iznosi:

$$E_{\text{krist.}}(r) = (- N M z_+ z_- e^2) / d (1 - \rho / d).$$

A. F. Kapustinski izveo je formulu za izračunavanje energije kristalne rešetke u kojoj nije potrebno poznavati njezinu strukturu, odnosno vrstu kristalne rešetke:

$$E_{\text{krist.}} = (-121\,378 \text{ m} z_+ z_-) / (r_+ + r_-) (1 - 34,5 / (r_+ + r_-)).$$

Tu je kao konstanta  $\rho$  uzeta srednja vrijednost koja iznosi 34,5 pm, umjesto  $d$  piše se zbroj radijusa kationa i aniona ( $r_+ + r_-$ ), dok je kao kvocijent  $M / m$  ( $m$  je broj iona u jednoj stehiometrijskoj molekuli) uvršten onaj za rešetku tipa NaCl (121 378).

### 2.2.2. Koordinacija i omjer ionskih radijusa

Ionska kristalna rešetka karakterizirana je načinom na koji je kation okružen anionom ili obrnuto, međutim, kao centralni ion uglavnom se uzima kation. Razmještaj aniona oko kationa naziva se koordinacijom kationa, te u nju ulaze samo anioni koji ga dodiruju tako da razmak među njima bude jednak ili približno jednak sumi radijusa kationa i aniona. Broj aniona u koordinaciji naziva se koordinacijski broj (KB), a njihova pripadnost koordinaciji kationa određena je isključivo međusobnim razmakom i razmještajem iona. U ionskoj rešetki koordinacija je geometrijska kategorija, te se pojavljuje kao rezultat najpovoljnijeg slaganja aniona oko kationa i obrnuto. Broj geometrijskih formi koje opisuju slaganje iona u kristalnoj rešetki je ograničen: tri aniona (KB = 3) oko kationa čine istostraničan trokut, četiri aniona (KB = 4) tetraedar, šest aniona (KB = 6) oktaedar, osam aniona (KB = 8) kocku, a dvanaest aniona (KB = 12) kubo-oktaedar. Prema tome koordinacijskom broju pripada geometrijski lik ili tijelo – poliedar.<sup>2</sup>

U jednostavnim ionskim strukturama svi anioni u koordinaciji jednako su udaljeni od središnjeg kationa, a koordinacijski broj nedvosmisleno je određen. Međutim, u složenim ionskim strukturama nisu svi anioni u koordinaciji jednako udaljeni od kationa, a koordinacijski poliedar nije pravilno geometrijsko tijelo, pa tako može biti vrlo različit za isti koordinacijski broj.

Koordinacija u ionskoj rešetki zapravo ovisi samo o relativnoj veličini iona, odnosno o omjeru radijusa kationa i aniona  $r_+ / r_-$ , kao što je prikazano u tablici 2. Kad taj omjer prekorači neku određenu vrijednost mijenja se koordinacija, a te su vrijednosti određene geometrijski.



Tablica 2. Ovisnost koordinacije kationa anionima u kristalnoj rešetki o omjeru njihovih radijusa  $r_+ / r_-$ .<sup>2</sup>

$r_+ / r_-$	Koordinacijski broj (KB)	Koordinacijski poliedar
$0,15 \leq r_+ / r_- \leq 0,22$	3	trokut
$0,22 \leq r_+ / r_- \leq 0,41$	4	tetraedar
$0,41 \leq r_+ / r_- \leq 0,73$	6	oktaedar
$0,73 \leq r_+ / r_- \leq 1$	8	kocka (heksaedar)
$r_+ / r_- = 1$	12	kubooktaedar

Koordinacije pet, sedam, devet, deset i jedanaest također dolaze u ionskim strukturama, ali samo u onima koje su sastavljene od više vrsta iona, a propadni koordinacijski poliedri uglavnom nisu pravilni.<sup>2</sup>

### 2.3. Kristali i kristalni sustavi

Kristal tvar koja daje uglavnom oštru difrakcijsku sliku. Prema zastarjeloj definiciji kristal je čvrsto tijelo u kojem se određeni prostorni raspored atoma, iona ili molekula, odnosno čestica periodički ponavlja u tri dimenzije. Najmanja jedinica kristala koja se periodički ponavlja, a sadrži najmanji mogući broj strukturnih jedinica naziva se jedinična ćelija. Jedinična ćelija pomaknuta u tri dimenzije u prostoru za udaljenost koja je jednaka dimenziji jedinične ćelije daje prostornu rešetku. Prostorna rešetka definirana je osima  $a$ ,  $b$  i  $c$ , te kutovima među njima  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Elementarne ćelije i tipovi rešetki koji karakteriziraju određeni sustav prikazani su u tablici 3.

Tablica 3.Sedam kristalnih sustava.

Kristalni sustav	Tip rešetke			Elementarna ćelija			
	Međusobni odnos bridova i kutova	Broj rešetki	Romboedarska rešetka	Primitivna	Volumno-centrirana	Plošno-centrirana a	Bazno-centrirana
Kubični	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3					
Tetragonski	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2					
Rompski	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4					
Trigonski	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$					
Monoklinski	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	2					
Triklinski	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1					
Heksagonski	$a = b \neq c,$ $\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$	1					

## 2.4. Tipovi ionskih kristala

P. P. Ewald i C. Hermann predložili su posebne oznake za tipove rešetke:

- A označava rešetku koju čini samo jedna vrsta atoma (na primjer, A1 je kompaktna kubična slagalina, A2 centrirana kubična rešetka, A3 kompaktna heksagonska slagalina)
- B označava rešetku koja pripada spoju AX (na primjer, B1 rešetku tipa NaCl, B2 rešetku tipa CsCl)
- C označava rešetku koja pripada spoju AX<sub>2</sub> (na primjer, C1 za rešetku tipa CaF<sub>2</sub>, C2 za rešetku tipa TiO<sub>2</sub>)
- D označava rešetku za sve druge binarne spojeve, odnosno spojeve A<sub>m</sub>X<sub>n</sub> (na primjer, D5<sub>1</sub> za rešetku tipa korunda, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- E označava rešetku od triju vrsta atoma koji ne čine izrazite skupine u strukturi (na primjer E2<sub>1</sub> za rešetku perovskita, CaTiO<sub>3</sub>)
- L označava slitine<sup>2</sup>

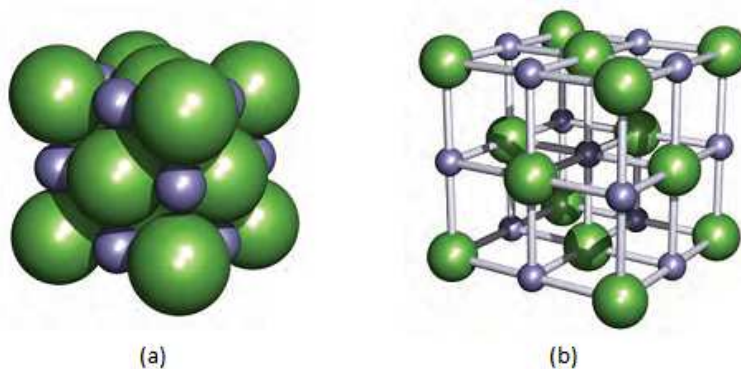
Vrsta kristalne strukture neke elementarne tvari ili kemijskog spoja ovisi o privlačnim silama između strukturnih jedinica, stehiometrijskom sastavu i omjeru radijusa strukturnih jedinica koje izgrađuju kristalnu rešetku.<sup>1</sup> Primjeri spojeva određenih kristalnih struktura dani su u tablici 4.

Tablica 4. Kristalne strukture spojeva (preuzeto i prilagođeno prema ref. 4)

Kristalna struktura	Primjer
Antifluoritna	$K_2O$ , $K_2S$ , $Li_2O$ , $Na_2O$ , $Na_2Se$ , $Na_2S$
Cezijev klorid	$CsCl$ , $TlI$ , $CsAu$ , $CsCN$ , $CuZn$ , $NbO$
Fluoritna	$CaF_2$ , $UO_2$ , $HgF_2$ , $LaH_2$ , $PbO_2$
Niklov arsenid	$NiAs$ , $NiS$ , $FeS$ , $PtSn$ , $CoS$
Perovskit	$CaTiO_3$ , $SrTiO_3$ , $PbZrO_3$ , $LaFeO_3$ , $LiSrH_3$ , $KMnF_3$
Natrijev klorid	$NaCl$ , $KBr$ , $RbI$ , $AgCl$ , $AgBr$ , $MgO$ , $CaO$ , $TiO$ , $FeO$ , $NiO$ , $SnAs$ , $UC$ , $ScN$
Rutil	$TiO_2$ , $MnO_2$ , $SnO_2$ , $WO_2$ , $MgF_2$ , $NiF_2$
Sfalerit	$ZnS$ , $CuCl$ , $CdS$ , $HgS$ , $GaP$ , $InAs$
Spinel	$MgAl_2O_4$ , $ZnF_2O_4$ , $ZnCr_2S_4$
Vurcit	$ZnS$ , $ZnO$ , $BeO$ , $MnS$ , $AgI$ , $AlN$ , $SiC$ , $NH_4F$

#### 2.4.1. *NaCl*

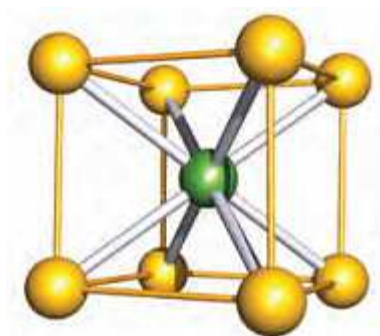
Natrijev klorid,  $NaCl$  bezbojan je (jedinični kristali) ili bijeli (u prahu) ionski kristal, slana okusa, koji kristalizira u kubičnoj plošno centriranoj rešetki  $Na^+$  i  $Cl^-$  iona, slika 3. Omjer radijusa  $r_+/r_-$  iznosi 0,52, a omogućuje da je u strukturi 6 iona  $Cl^-$  oktaedarski koordinirano oko svakog iona  $Na^+$ , odnosno 6 iona  $Na^+$  oktaedarski koordinirano oko svakog iona  $Cl^-$ .<sup>1</sup>



Slika 3. Kristalna struktura natrijeva klorida. Jedinična ćelija prikazana kao: (a) slagalina kuglica i (b) prostorna rešetka;  $Na^+$  ioni prikazani su ljubičastom, a  $Cl^-$  ioni zelenom bojom (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

### 2.4.2. CsCl

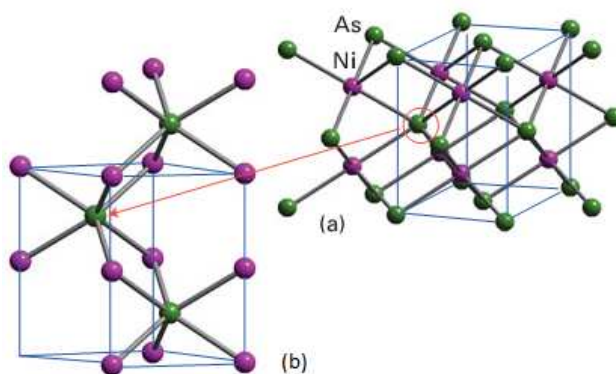
Struktura cezijeva klorida, CsCl prikazana na slici 4 određena je visokim omjerom radijusa  $r_+ / r_-$  koji iznosi 0,93, te omogućuje koordinacijski broj 8. Jedinična ćelija sastoji se od kocke kojoj kutove zauzimaju atomi jedne vrste, a njezin centar zauzima atom druge vrste.<sup>2</sup> Ovakve strukture mogu graditi samo spojevi u kojima je kation dovoljno velik da može omogućiti koordinacijski broj 8.<sup>1,2</sup>



Slika 4. Jedinična ćelija cezijeva klorida; Cs<sup>+</sup> ioni prikazani sužutom, a Cl<sup>-</sup> ioni zelenom bojom (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

### 2.4.3. NiAs

Niklov arsenid, NiAs, odnosno nikelin prikazan na slici 5, bakrenocrveni je mineral, koji ima poluvodička svojstva i kristalizira u heksagonskom sustavu. Sastoji se od guste heksagonske slagaline arsenovih iona u kojoj sve oktaedarske šupljine zauzimaju niklovi ioni. Ovakvu strukturu imaju mnogi spojevi stehiometrije AX, pri čemu je A prijelazni metal, a X je S, Se ili As, te veza nije čisto ionska.

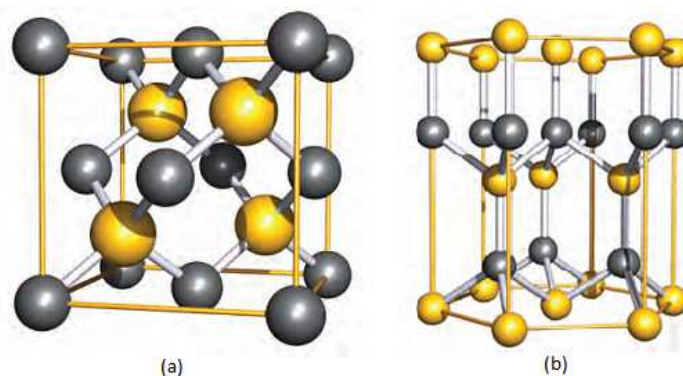


Slika 5. (a) Struktura niklova arsenida. (b) Koordinacija oko As u trigonskoj prizmi (preuzeto i prilagođeno prema ref.4)

#### 2.4.4. ZnS

Cinkov sulfid, ZnS javlja se u dvije kristalne modifikacije: kao sfalerit (B3) i vurcit (B4). Obje modifikacije imaju tetraedarsku koordinaciju (koordinacijski broj je 4), ali se razlikuju po razmještaju tetraedara, što je i vidljivo na slici 6.

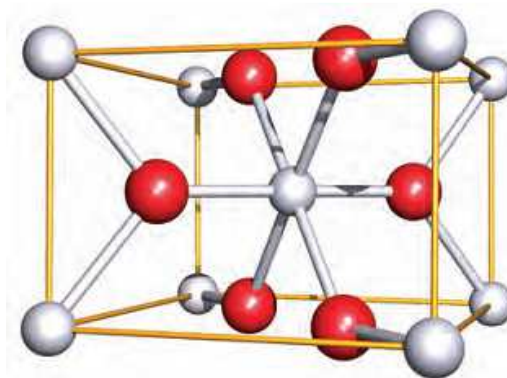
Sfalerit kristalizira u kubičnom sustavu, te je strukturno sličan dijamantu, a vurcit u heksagonskom sustavu.



Slika 6. Kristalna struktura cinkova sulfida: (a) tip sfalerita i (b) tip vurcita; Zn<sup>2+</sup> ioni prikazani su sivom, a S<sup>2-</sup> žutom bojom (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

#### 2.4.5. TiO<sub>2</sub>

Mineral rutil javlja se u granitnim stijevama i važan je industrijski izvor TiO<sub>2</sub>, koji je amfoteran. Prema Mohsovoj ljestvici tvrdoća mu je 6 – 6,5. Kristalna struktura rutila određena je omjerom radijusa  $r_+/r_-$  koji iznosi 0,49 i stehiometrijom 1 : 2. Prema tome, svaki ion Ti<sup>4+</sup> oktaedarski je okružen s 6 iona O<sup>2-</sup>, a svaki ion O<sup>2-</sup> okružen je trigonski s 3 iona Ti<sup>4+</sup>. Ti<sup>4+</sup> ioni nalaze se u kutovima i u središtu tetragonske jedinične ćelije, a O<sup>2-</sup> ioni naizmjenično na dijagonalama na razmaku od  $c/2$  kao na slici 7.<sup>1,2</sup>

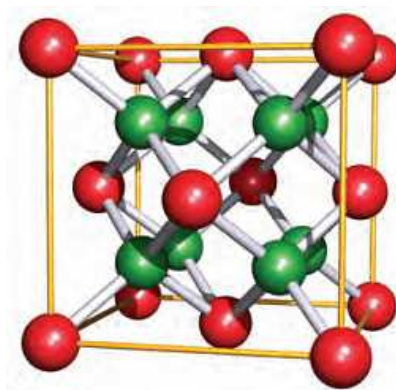


Slika 7. Jedinična ćelija rutila (jednog polimornog oblika TiO<sub>2</sub>); Ti<sup>4+</sup> ioni prikazani su sivom, a O<sup>2-</sup> ioni crvenom bojom (preuzeti i prilagođeno prema ref. 3)

#### 2.4.6. $\text{CaF}_2$

Struktura  $\text{CaF}_2$  nazvana je fluoritnom strukturom, te je određena omjerom radijusa  $r_+/r_-$  koji iznosi 0,73 i stehiometrijom 1 : 2. Svaki ion  $\text{Ca}^{2+}$  okružen je s 8 iona  $\text{F}^-$ , a svaki ion  $\text{F}^-$  okružen je sa samo 4 iona  $\text{Ca}^{2+}$ . U kubičnoj jediničnoj ćeliji  $\text{Ca}^{2+}$  ioni smješteni su u kutove kocke i središta njezinih ploha (čine plošno centriranu kocku), dok su  $\text{F}^-$  ioni smješteni u osam tetraedarskih praznina između  $\text{Ca}^{2+}$  iona.<sup>1,2</sup> Sve to prikazano je na slici 8.

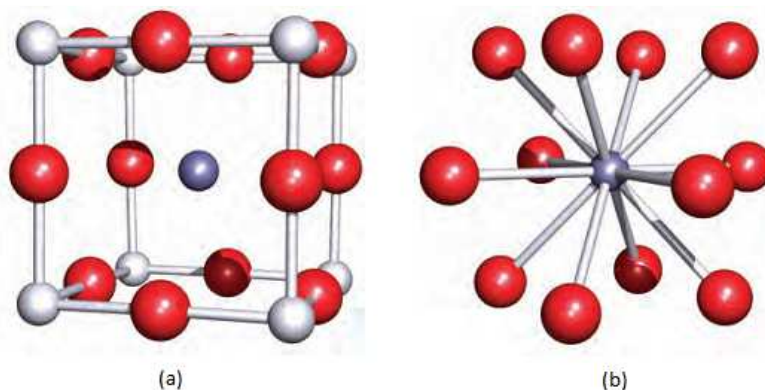
Spojevi stehiometrije  $\text{A}_2\text{B}$ , gdje je A monovalentni kation, a B divalentni anion i s omjerom radijusa  $r_+/r_- \geq 0,73$  imaju analognu strukturu. U toj strukturi zamijenjen je položaj kationa s onim u odnosu na fluoritnu strukturu, te se takva struktura naziva antifluoritnom strukturom.



Slika 8. Jedinična ćelija  $\text{CaF}_2$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  ioni prikazani su crvenom, a  $\text{F}^-$  ioni zelenom bojom (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

#### 2.4.7. $\text{CaTiO}_3$

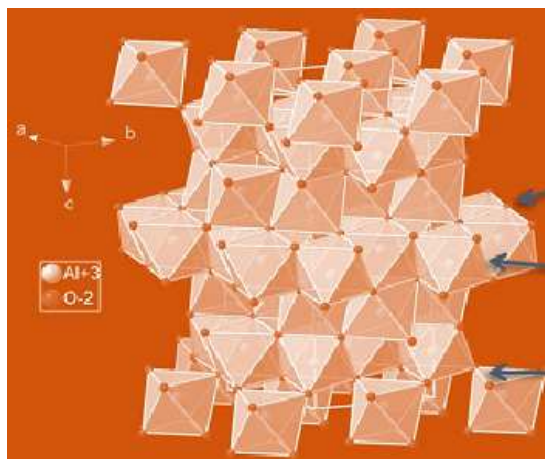
Struktura perovskita,  $\text{CaTiO}_3$  je jedna od struktura miješanih metalnih oksida. U strukturnoj rešetki postoje dvije vrste metalnih iona, manji kation ( $\text{Ti}^{4+}$ ) smješten je u središtu prostorno centrirane kocke, a veći ( $\text{Ca}^{2+}$ ) na uglovima kocke. Ioni  $\text{O}^{2-}$  oktaedarski su koordinirani oko  $\text{Ti}^{4+}$  iona, a 12 ih je koordinirano oko  $\text{Ca}^{2+}$  iona, slika 9.



Slika 9. (a) Jedinična ćelija perovskita. (b) Prikaz koordinacije  $O^{2-}$  iona oko  $Ca^{2+}$  iona;  $Ca^{2+}$  ion prikazan je ljubičastom,  $Ti^{4+}$  ioni sivom, a  $O^{2-}$  ioni crvenom bojom (preuzeto i prilagođeno prema ref. 3)

#### 2.4.8. $\alpha-Al_2O_3$

Korund je heksagonski mineral, prirodni aluminijev oksid,  $Al_2O_3$ . Drugi je najtvrdi mineral poslije dijamanta, a osim velike tvrdoće karakterizira ga i velika gustoća s obzirom na to da je građen od elemenata malih atomskih masa. Struktura  $\alpha-Al_2O_3$  opisuje se kao gusta slagalina kisikovih atoma u čijim se šupljinama nalaze aluminijevi ioni kao što je prikazano na slici 10.



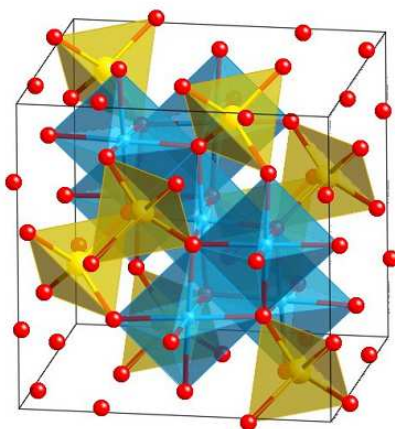
Slika 10. Jedan od prikaza kristalne strukture  $\alpha-Al_2O_3$ . Oktaedri  $AlO_6$  povezani preko bridova vrhova i stranica..

#### 2.4.9. Spinel

Spinel su minerali različitih boja, miješani oksidi molekulske formule  $AB_2O_4$ , gdje je A neki dvovalentni metal, a B neki trovalentni metal. Na slici 11 vidi se da je struktura kubična slagalina kisikovih atoma koja ima oktaedarske i tetraedarske šupljine koje se naizmjenično



popunjavaju. U jediničnoj ćeliji je smješteno 56 iona,  $A^{2+}$  ioni smješteni su u tetraedarskim, a  $B^{3+}$  ioni u oktaedarskim šupljinama. Najpoznatiji je  $MgAl_2O_4$ .



Slika 11. Kristalna struktura spinela  $MgAl_2O_4$ .  $O^{2-}$  ioni prikazani su crvenom bojom, oktaedarske šupljine u kojima su smješteni  $Al^{3+}$  ioni označene su plavom, a tetraedarske šupljine u kojima se smješteni  $Mg^{2+}$  ioni žutom bojom.

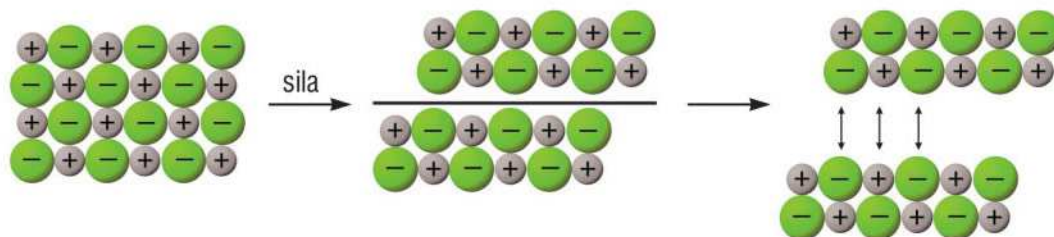
## 2.5. Svojstva ionskih kristala

Općenito, svojstva ionskih kristala proizlaze iz same prirode ionske veze. Ionska veza elektrostatske je prirode i time nije usmjerena u prostoru, već električno privlačenje djeluje oko iona i ionski spojevi kristaliziraju u gusto pakiranim strukturama. Zbog tog jakog električnog privlačenja suprotno nabijenih iona, ionski kristali su tvrdi, te imaju visoka tališta i vrelišta.

Pri sobnoj temperaturi ionski kristali su u čvrstom stanju, ioni su zarobljeni u kristalnoj rešetci, te time ne provode električnu struju, odnosno u čvrstom stanju oni su izolatori. Dovođenjem topline kristalna struktura se raspada i nastaju električni nabijeni ioni koji su pokretljiviji, te tako taline ionskih kristala dobro provode električnu struju.

Ionski kristali uglavnom su dobro topljivi u vodi i drugim polarnim otapalima. Prilikom njihova otapanja u vodi oni disociraju na ione. Ioni s površine kristala ostvaruju interakcije s molekulama vode, a veći broj takvih interakcija može nadjačati elektrostatsko privlačenje suprotno nabijenih iona u kristalu, te se zbog toga ti hidratizirani ioni mogu izdvojiti iz kristala. Prema tome, vodene otopine ionskih kristala također dobro vode električnu struju.

Također, ionski kristali pokazuju i svojstvo kalavosti, što je prikazano na slici 12. Kalavost – kristali se lome smjerom određene plohe ako se na njih djeluje mehaničkom silom. Kad se vanjskom silom djeluje na kristal dolazi do međusobnog pomicanja čitavih slojeva u njemu, pri tome, istoimeni naboji se nađu jedan pored drugog, te dolazi do pucanja zbog odbojnih sila među tim istoimenim nabojima.<sup>5</sup>



Slika 12. Prikaz kalavosti ionskih kristala

### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985
2. D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 2005
3. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 4th edition, Pearson Education Limited, Edinburgh, 2012
4. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry, 1th edition, Oxford University, 2010
5. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Ionska\\_veza](https://hr.wikipedia.org/wiki/Ionska_veza) (datum pristupa 26. lipnja 2018.)