

Tema 4. Cristaloquímica. Descripción estructural y estructuras tipos

¿Qué objetivos tiene la Cristaloquímica ?

Las fases cristalinas son componentes esenciales de los materiales, y específicamente de los cerámicos

Es necesario, por tanto, disponer de un conjunto de conocimientos, incluidos en lo que se denomina **Cristaloquímica**, que nos permitan

describir y clasificar las estructuras cristalinas

establecer los factores que determinan la formación de un tipo estructural para una composición, en condiciones específicas de presión y temperatura

relacionar la estructura y las propiedades

¿Como se pueden describir las estructuras cristalinas ?

El modelo más directo es el de la **celda unidad**

No obstante, necesitamos disponer de una imagen de la estructura en tres dimensiones para conseguir información sobre la disposición relativa de los átomos, número de coordinación, distancias interatómicas, etc

¿Qué enfoques alternativos se utilizan para visualizar y comparar estructuras ?

Se utilizan dos modelos para describir estructuras

Enfoques de máximo empaquetamiento y poliedros ocupando espacio

Estructuras de máximo empaquetamiento : empaquetamiento cúbico compacto y empaquetamiento hexagonal compacto

La idea fundamental es que las estructuras se disponen de manera que tienen la máxima densidad, conocida como **Postulado de ocupación del espacio**

El modo más eficiente de empaquetar esferas en dos dimensiones muestra como el número de coordinación es seis, generándose **capas de máximo empaquetamiento A**, en las que se presentan **direcciones de máximo empaquetamiento**

En el empaquetamiento tridimensional de esferas la segunda capa de empaquetamiento **B**, se dispone de manera que ocupa un cierto tipo de huecos originados en la primera

La adición de una tercera capa de empaquetamiento tiene dos posibilidades o coincidir directamente en las posiciones de la capa **A**, o no generando una tercera capa **C**, surgiendo las secuencias más simples e importantes en la química estructural

ABABAB.., conocida como **empaquetamiento hexagonal compacto**

ABCABCABC.., conocida como **empaquetamiento cúbico compacto**

El número de coordinación en ambos empaquetamientos es 12

El **politipismo** se refiere a la constatación de la formación de otras secuencias más complejas, con unidades repetitivas de más de una decena de capas

¿Qué celdas unidad corresponden a los empaquetamientos compactos ?

Al empaquetamiento cúbico compacto la **celda cúbica centrada en las caras** y al empaquetamiento hexagonal compacto la **celda hexagonal**

La relación entre empaquetamiento cúbico compacto y la celda cúbica centrada en las caras no es inmediata ya que las caras de la celda no se corresponden con las capas de máximo empaquetamiento

La celda unidad cúbica centrada en las caras contiene esferas en los vértices y el centro de las caras

El número de esferas por celda unidad es cuatro

La celda hexagonal es más simple y en este caso los planos de la base y altura sí coinciden con capas de máximo empaquetamiento

La celda unidad contiene esferas en los ocho vértices y en el interior de la celda (coordenadas $1/3, 2/3, 1/2$), en total dos esferas

¡ El volumen ocupado en las estructuras de máximo empaquetamiento es máximo, aproximadamente un 74.05 % de la celda !

Materiales que pueden describirse como estructuras de máximo empaquetamiento

Los metales y aleaciones son ejemplos de materiales cuya estructura se describe perfectamente mediante el modelo de máximo empaquetamiento

Algunos metales presentan **polimorfismo**, presentándose en más de una estructura (formas **polimórficas**)

El **Fe** se puede presentar en función de la temperatura en dos formas polimórficas con celdas unidad cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo

El **Co** se presenta en las dos estructuras de máximo empaquetamiento

Aunque los dos tipos de secuencia de apilamiento de capas de máximo empaquetamiento más simples son las mencionadas **ABAB..** y **ABCABC..** (empaquetamiento hexagonal compacto y empaquetamiento cúbico compacto), se pueden presentar un número infinito de secuencias más complejas, generando distintos **polítipos**

Caso del **Co** metálico

¡Las aleaciones son fases intermetálicas y como en los metales sus estructuras pueden ser consideradas como estructuras de máximo empaquetamiento !

¿Se pueden considerar las estructuras iónicas como empaquetamientos compactos ?

Las estructuras de fases componentes de muchos materiales cerámicos, tales como Al_2O_3 , MgO , Na_2O , ZnO , ..., en las que el anión es algo mayor que el catión pueden ser consideradas como formadas por capas de máximo empaquetamiento de aniones con los cationes ocupando **posiciones intersticiales**

Variables de las que dependen las posibles estructuras

La gran variedad de tipos de estructuras se genera considerando unicamente las variables

Secuencia de apilamiento de las capas de aniones, empaquetamiento hexagonal o cúbico compacto

Número y tipo de posiciones intersticiales que van a ocupar los cationes

Tipos de posiciones intersticiales

En un empaquetamiento compacto se presentan dos tipos de posiciones intersticiales

tetraédricas (T_+ y T_-), constituidas por tres aniones que forman la base de un tetraedro y pertenecen a una capa de máximo empaquetamiento y situando el apice del tetraedro en la capa por encima o por abajo, respectivamente

están situadas a un cuarto de la distancia entre las dos capas y más proximas a la base del tetraedro

octaédricas (O), coordinadas por tres aniones en cada capa

están situadas a la mitad de la distancia entre las capas

Balance de huecos en función del número de esferas empaquetadas

Por cada anión hay dos huecos tetraédricos (uno T_+ y otro T_-) y un hueco octaédrico (O)

¡En general, los cationes son demasiado grandes para ocupar los huecos intersticiales, por lo que aunque la disposición de aniones puede ser la misma que la de un empaquetamiento compacto, estos pueden no estar en contacto, lo que se conoce como estructuras eutácticas !

Algunas estructuras iónicas de máximo empaquetamiento.

En la Tabla se presentan algunas estructuras tipo considerando las variables comentadas anteriormente

Es importante tener en cuenta las siguientes consideraciones

Las diferentes estequiometrías surgen en función de la fracción de posiciones intersticiales ocupadas

En algunas estructuras es útil considerar los cationes como formadores de capas de máximo empaquetamiento compacto, caso de **CaF₂**, la antifluorita es exactamente la inversa de la fluorita, caso del **K₂O**

El concepto de máximo empaquetamiento puede incluir aquellas estructuras en las que las capas de máximo empaquetamiento estén constituidas por aniones y grandes cationes, caso de la perovskita **CaTiO₃**

Algunas estructuras pueden considerarse como de máximo empaquetamiento en las que se puede haber perdido algunos aniones, caso del **ReO₃**

Descripción de materiales con enlaces covalentes (direccionales) mediante el enfoque del empaquetamiento compacto

Estructura del diamante. Estructura eutáctica

Descripción estructural mediante el modelo de máximo empaquetamiento de fases con enlace intermedio

Descripción de estructuras de compuestos moleculares mediante el empaquetamiento compacto

Moléculas de forma esférica, H₂, CH₄ y HCl

Moléculas no esféricas basadas en octaedros y tetraedros, Al₂Br₆ y SnBr₄

¿Se conocen otras disposiciones de empaquetamiento derivadas del empaquetamiento compacto ?

Empaquetamiento tetragonal primitivo

Derivado del empaquetamiento hexagonal compacto

Número de coordinación, 11

Empaquetamiento tetragonal centrado en el cuerpo

Derivado del empaquetamiento cúbico compacto

Número de coordinación, 10

Descripción estructural mediante el modelo de poliedros ocupando espacio

En este modelo de descripción estructural se pone el énfasis en el **número de coordinación de los cationes** y el modo en que las estructuras pueden considerarse formadas por **poliedros** unidos mediante compartición de vértices, aristas o caras

En la estructura del NaCl cada catión Na⁺ está rodeado de 6 aniones Cl⁻

Esto se puede representar como un octaedro con iones Cl^- en los vértices y el Na^+ en el centro

Una visión tridimensional de esta estructura consiste en una red de octaédros compartiendo aristas

Cada arista está compartida por dos octaedros

¡El enfoque de poliedros ocupando espacio tiene la ventaja de mostrar la topología o conectividad de la red y además indica claramente la situación de las posiciones intersticiales vacías !

Ejemplos de estructuras mediante poliedros ocupando espacio

Variables que se presentan en esta descripción estructural

Se pueden encontrar una gran variedad de poliedros, aunque los tetraedros y octaedros son los más comunes

Los vértices y aristas pueden ser comunes a más de dos poliedros y obviamente sólo dos poliedros pueden compartir una cara común

¡Es de destacar que la descripción estructural mediante este modelo no implica la existencia de tales poliedros como entidades separadas !

En NaCl o SiC no podemos encontrar poliedros distintos físicamente

Las estructuras que poseen poliedros con existencia separada son

Los materiales moleculares, Al_2Br_6

Los compuestos que contienen iones complejos, silicatos

Estabilidad de estructuras compartiendo poliedros

Variación de la distancia catión-catión respecto a la catión-anión en diferentes poliedros con varias orientaciones posibles

Inestabilidad en el caso de tetraedros compartiendo caras

Ausencia de cristales cuyas estructuras sean equivalentes al empaquetamiento hexagonal compacto de la estructura fluorita

Estabilidad de estructuras con tetraedros con cationes muy cargados

Algunas estructuras tipo comunes

Sal común (NaCl), blenda de zinc o esfalérita (ZnS) y antifluorita (Na₂O)

Coordenadas de posiciones intersticiales (O, T₊ y T₋) en la celda cúbica centrada en las caras

Alternancia de huecos T₊ y T₋ en direcciones paralelas a los ejes de la celda

Celdas unidades de las estructuras de sal común (NaCl), blenda de zinc o esfalérita (ZnS) y antifluorita (Na₂O)

Números de coordinación

¡Regla general de relación entre los números de coordinación y la estequiometría en compuestos A_xB_y !

Visualización de la coordinación del anión en la celda de antifluorita

Desplazamiento de la celda unidad

Nueva celda de antifluorita

Intercambiabilidad de posiciones aniónicas y catiónicas en las estructuras de sal común (NaCl) y blenda de zinc (ZnS)

Descripción de las estructuras de sal común (NaCl), blenda de zinc o esfalérita (ZnS) y antifluorita (Na₂O) mediante un tercer modelo de poliedros ocupando espacio

Estructura de NaCl

Octaedros NaCl₆

Compartición de aristas entre dos octaedros

Dificultad de representación en un dibujo

Orientación de las caras de los octaedros respecto las capas de máximo empaquetamiento

Compuestos con estructura de sal común

Estructura de esfalerita

Coordinación del Zn^{+2} y del S^{-2}

Poliedros de coordinación ZnS_4 y SZn_4

Orientación de las caras de los tetraedros respecto las capas de máximo empaquetamiento

Compuestos con estructura esfalerita.

Estructura antifluorita

Poliedros de coordinación

Tetraedros NaO_4 y cubos ONa_8

Descripción como red tridimensional de tetraedros o cubos

Compuestos con estructuras fluorita y antifluorita

Empaquetamiento compacto y estructura fluorita, Distancias Ca-Ca y F-F

Estructuras wurtzita (ZnS) y arseniuro de níquel (NiAs)

Estructuras descritas mediante empaquetamiento hexagonal compacto

Celda unidad hexagonal

Coordenadas de los aniones

Relación entre c y a (c/a) cuando los aniones están en contacto

Posición de los huecos tetraédricos

Posición del hueco T. en la celda hexagonal compacta a 0.375 c

Coordenadas de las posiciones intersticiales

Celdas unidad de las estructuras de wurtzita y NiAs

Estructura de wurtzita

Poliedros de coordinación ZnS_4 y SZn_4

Diferencias entre los modelos de blenda y wurtzita

Compuestos con estructura de wurtzita

Estructura de NiAs

Poliedros de coordinación $NiAs_6$ y $AsNi_6$

Estructura de NiAs como poliedros de coordinación octaédricos

Estructura de NiAs como poliedros de coordinación prismas trigonales

Representación de prismas trigonales como triángulos en proyección sobre el plano xy

Compuestos con estructura de NiAs

Variación de c/a en compuestos con estructura de NiAs

Inestabilidad de compuestos AX_2 equivalentes a fluorita y antifluorita con empaquetamiento hexagonal

Cloruro de cesio

La celda unidad es cúbica primitiva

Números de coordinación

Diferencias de estructuras con máximo empaquetamiento

Compuestos con estructura de CsCl

Otras estructuras AX

Estructuras AX principales

Variaciones estructurales de las más conocidas.

Ortorombicidad y tetragonalidad

Otros compuestos AX con estructuras completamente diferentes

Compuestos con iones d^8

Coordinación plano-cuadrada

Compuestos con iones pesados del bloque p

Efecto del par inerte

Estructuras rutilo (TiO_2), CdI_2 , $CdCl_2$ y Cs_2O

Principales tipos de estructuras AX_2

Descripción de la estructura de rutilo

Ocupación de los huecos octaédricos

Poliedros de coordinación

Compartición de aristas de los octaedros paralelos al eje c

Compuestos con estructura rutilo

Estructura CdI_2

Diferencia con el rutilo

Estructura en capas

Secuencia de apilamiento en CdI_2

Compuestos con estructura CdI_2

Estructura $CdCl_2$

Diferencias con la estructura de CdI_2

Celda hexagonal o romboédrica

Magnitud de c respecto a la celda de CdI_2

Estructura en capas

Compuestos que presentan esta estructura

Estructura de Cs_2O

Consideración como estructura anti- CdCl_2

Entornos de coordinación del Cs^+

Carácter iónico del compuesto

Estructuras de K_2O y Rb_2O , comparación con la de Cs_2O

Cálculo de parámetros en celdas ortogonales

Distancias catión-catión, anión-anión y catión-anión

Estructura de silicatos. Algunas indicaciones para comprenderlas

Complejidad de las formulas y estructuras de silicatos

Es por tanto importante obtener información estructural a partir de las formulas químicas

¡Es generalmente aceptado que las estructuras silicato están constituidas por cationes y aniones silicato !

Son posibles varios tipos de aniones silicato desde tetraedros aislados a redes tridimensionales de silicato

Principios en los que se basan las estructuras silicato

En general los poliedros son tetraedros, SiO_4

Los tetraedros se unen compartiendo vertices

Un vertice común no se puede compartir por más de dos tetraedros

Los tetraedros nunca comparten entre si aristas o caras

Relación simple entre fórmula y estructura en silicatos

El factor mas importante es la relación silicio/oxígeno

Para establecerla debemos distinguir dos tipos de oxigenos en los aniones silicato

Los oxígenos puente que son los que unen o son comunes a dos tetraedros, pudiendo considerarse efectivamente que la mitad pertenecen a un silicio y la otra mitad al otro átomo de silicio

Los oxígenos no puente que son aquellos que están unidos a un sólo silicio o tetraedro se silicato y pueden considerarse como oxígenos terminales, perteneciendo por tanto a un sólo átomo de silicio

¡La relación Si/O en una estructura cristalina de silicato depende del número relativo de oxígenos puente y no puente !

Ejemplos de silicatos con diferentes relaciones Si/O y estructuras

Condición de que los poliedros de los tetraedros esten ocupados exclusivamente por **Si**

Ejemplos complejos en los que se puede obtener una idea aproximada del tipo de anión

Relaciones Si/O 1:2.33 y 1:2.25

Estructuras intermedias entre láminas y redes tridimensionales

Casos en los que se produce sustitución de **Si⁺⁴** por **Al⁺³**

Consideración de la relación (Si+Al)/O

Redes tridimensionales de albita, anortita, ortoclasa, eucryptita y espodumena

Casos de sustitución en estructuras en láminas: talco y flogopita

Presencia de **Al⁺³** en coordinación tetraédrica y octaédrica

Necesidad de distinguir entre ambos tipos de **Al⁺³**

Estructura de la moscovita

Palabras clave y conceptos

Cristaloquímica : Trata diferentes aspectos de la estructura de los cristales tales como la descripción y clasificación de las estructuras cristalinas, los factores que determinan la formación de una determinada estructura cristalina y la relación entre la estructura cristalina y sus propiedades físicas y químicas.

Cristalografía de rayos X : Trata principalmente de los métodos experimentales para resolver la estructura cristalina.

Descripción estructural : Información requerida para obtener una imagen completa y clara de la estructura en tres dimensiones.

Descripción mediante la celda unidad : La estructura viene descrita por la forma y tamaño de la celda unidad, y por la posición de los átomos en la celda.

Enfoque de máximo empaquetamiento : El factor determinante en este enfoque es que las estructuras se disponen de manera que tienen la máxima densidad.

Postulado de ocupación de espacio : Expresa el concepto de máximo empaquetamiento y dice que la estructura más probable o estable será aquella en la que se hace un uso más económico del espacio.

Empaquetamiento cúbico compacto : Modelo de empaquetamiento de esferas, especies químicas, en tres dimensiones en él que la secuencia de apilamiento de las capas es ABCABC..., es decir que la unidad de repetición es ABC.

Empaquetamiento hexagonal compacto : Modelo de empaquetamiento de esferas, especies químicas, en tres dimensiones en él que la secuencia de apilamiento de las capas es ABAB..., es decir que la unidad de repetición es AB.

Politipos : Tipo especial de polimorfismo, en el que las diferencias estructurales en un material surgen porque la unidad de repetición en el apilamiento de capas de máximo

empaquetamiento pueden contener largas secuencias constituidas por hasta varios cientos de capas, con tamaños de incluso 500 Å.

Celda cúbica centrada en las caras : Es la celda unidad correspondiente a un empaquetamiento cúbico compacto. Contiene cuatro esferas, especies químicas, por celda.

Celda hexagonal : Es la celda unidad correspondiente a un empaquetamiento hexagonal compacto. Contiene dos esferas, especies químicas, por celda.

Descripción estructural de sólidos iónicos : Las estructuras de estos sólidos en los que el anión es algo más grande que el catión, pueden considerarse constituidas por capas de aniones de máximo empaquetamiento con los cationes ocupando posiciones intersticiales. Una gran variedad de tipos de estructuras posibles pueden surgir considerando únicamente como variables la secuencia de apilamiento de las capas de aniones y el tipo y número de posiciones intersticiales que van a ocupar los cationes.

Estructuras eutácticas : Estructuras en las que la disposición de aniones es la misma que en un empaquetamiento compacto, pero en las que los iones no están necesariamente en contacto.

Posiciones intersticiales : Posiciones vacantes (huecos) presentes en las estructuras de máximo empaquetamiento.

Huecos tetraédricos : Posiciones vacantes constituidas por tres aniones que forman la base de un tetraedro y pertenecen a una capa de máximo empaquetamiento y otro anión, que constituye el ápice del tetraedro, en una capa por encima o por debajo.

Huecos octaédricos : Posiciones vacantes constituidas por seis aniones, tres en cada una de dos capas adyacentes.

Estructura tipo cloruro sódico : Se puede describir como una estructura cúbica de máximo empaquetamiento de aniones, ocupando los cationes todos los huecos octaédricos.

Estructura tipo esfalerita : Se puede describir como una estructura cúbica de máximo empaquetamiento de aniones, ocupando los cationes la mitad de los huecos tetraédricos, los T_+ o los T_- .

Estructura tipo antifluorita : Se puede describir como una estructura cúbica de máximo empaquetamiento de aniones, ocupando los cationes todos los huecos tetraédricos, los T_+ y los T_- . Esta relacionada con la de fluorita, en la que las especies empaquetadas son los cationes.

Estructura tipo arseniuro de níquel : Se puede describir como una estructura hexagonal de máximo empaquetamiento de aniones, ocupando los cationes todos los huecos octaédricos.

Estructura tipo wurtzita : Se puede describir como una estructura hexagonal de máximo empaquetamiento de aniones, ocupando los cationes la mitad de los huecos tetraédricos, los T_+ o los T_- .

Estructura rutilo : Se puede describir como una estructura hexagonal de máximo empaquetamiento de aniones, con cierta ondulación en las capas de empaquetamiento, ocupando los cationes la mitad de los huecos octaédricos.

Estructura perovskita : Se puede describir como una estructura cúbica de máximo empaquetamiento de aniones y el catión de mayor tamaño, ocupando los cationes menores un cuarto de los huecos octaédricos disponibles.

Enfoque de poliedros ocupando espacio : Esta forma de enfocar la descripción de estructuras cristalinas se basa en la consideración que dichas estructuras pueden

considerarse construidas por poliedros de coordinación de los cationes, unidos mediante compartición de elementos de poliedro, esto es vértices, aristas o caras.

Poliedro de coordinación : Los vecinos más próximos de una especie química, catión o anión, definen un poliedro constituido por aniones o cationes. El poliedro se representa conteniendo una especie química en el centro y los vecinos más próximos centrados en los vértices.

Disposición en la celda cúbica centrada en las caras de las especies empaquetadas y huecos : Las coordenadas surgen de la constatación que las esferas empaquetadas están situadas en los vértices de la celda y en el centro de las cara, las posiciones octaédricas en la mitad de las aristas y el centro de la celda, y las posiciones tetraédricas en el centro de cada uno de los cubos que surgen bisectando las aristas de la celda unidad.

Disposición en la celda hexagonal de las especies empaquetadas y huecos : Las coordenadas surgen de la constatación que las esferas empaquetadas están situadas en los vértices de la celda y en el interior de la celda (posición $1/3, 2/3, 1/2$), las posiciones octaédricas en el interior de la celda (posiciones $2/3, 1/3, 1/4$ y $2/3, 1/3, 3/4$, y las posiciones tetraédricas T_+ en $1/3, 2/3, 1/8$ y $0, 0, 5/8$, y las T_- en $1/3, 2/3, 7/8$ y $0, 0, 3/8$.

Tipos de poliedros presentes en las estructuras de máximo empaquetamiento : En función de la ocupación de los huecos, tipo y número, deben surgir disposiciones de poliedros (tetraedros u octaedros) más o menos conectados (compartiendo más o menos elementos del poliedro). No obstante, al considerar poliedros de coordinación aniónicos surgen poliedros con otras geometrías.

Estructura de silicatos y fórmula química : La fórmula química de los silicatos nos da información estructural sobre el tipo de anión silicato presente. Se basa en el principio que los silicatos están constituidos por tetraedros que comparten sus vértices con otros tetraedros. Así, se distinguen oxígenos puentes y no puentes, siendo el balance total de

oxígenos por silicio el que nos indica el tipo de anión silicato en la estructura. Los aniones silicato que podemos encontrar en las estructuras reales van desde tetraedros aislados hasta una red tridimensional de tetraedros, pasando evidentemente por situaciones intermedias en las que los aniones sean cadenas o láminas infinitas.