

CRISTALOQUÍMICA

TEMA 7

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Modelos estructurales básicos

ÍNDICE

- 7.1 Estructuras cúbicas compactas
- 7.2 Estructuras hexagonales compactas
- 7.3 Estructuras cúbicas centradas en el interior
- 7.4 Estructuras derivadas de las cúbicas compactas
 - 7.4.1 Estructuras tipo halita (NaCl)
 - 7.4.2 Estructuras tipo fluorita (CaF_2) y antifluorita
 - 7.4.3 Estructuras tipo esfalerita (ZnS)
 - 7.4.4 Estructura del diamante
- 7.5 Estructuras derivadas de las hexagonales compactas
 - 7.5.1 Estructuras tipo niquelina (NiAs)
 - 7.5.2 Estructuras tipo wurtzita (ZnS)
- 7.6 Otros tipos estructurales
 - 7.6.1 Estructura tipo CsCl
 - 7.6.2 Estructura de la calcita (CaCO_3)
 - 7.6.3 Estructura de la espinela (AB_2O_4)
- 7.7 Estructuras de los silicatos

7.1 ESTRUCTURAS CÚBICAS COMPACTAS

- Son estructuras típicas de metales como el oro (Au), la plata (Ag), el cobre (Cu) o el aluminio (Al).

Oro

- Los átomos de oro se disponen en los vértices y en los centros de las caras de una celda cúbica centrada en las caras (F).
- El número total de átomos es 4
- Las coordenadas son: $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$.

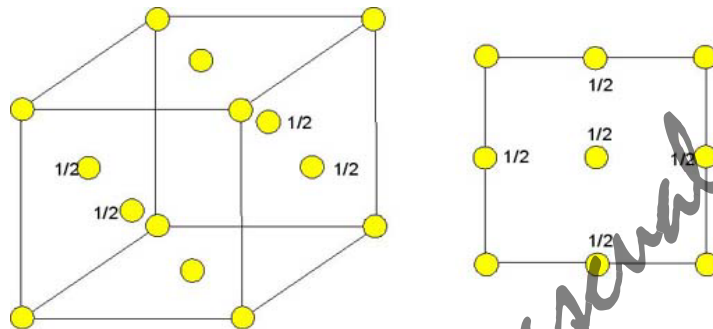


Figura 7.1.- Estructura cúbica compacta centrada en las caras

7.2 ESTRUCTURAS HEXAGONALES COMPACTAS

- Son estructuras típicas de muchos metales, incluyendo al magnesio (Mg), al cinc (Zn) y al titanio (Ti).

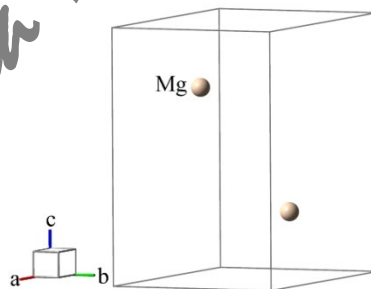


Figura 7.2.- Estructura del magnesio

7.3 ESTRUCTURAS CÚBICAS CENTRADAS EN EL INTERIOR

- Es otro tipo de estructura adoptada por muchos metales como hierro (Fe), cromo (Cr) o sodio (Na).

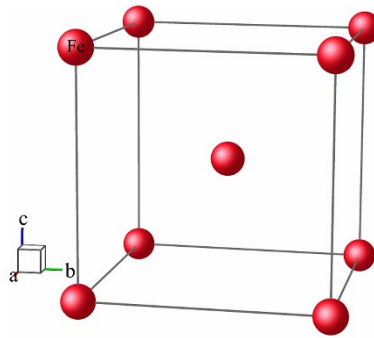


Figura 7.3.- Estructura del hierro

7.4 ESTRUCTURAS TIPO HALITA (NaCl)

- Son estructuras AX.
- Los aniones X forman el empaquetado compacto
- Los cationes A ocupan todas las posiciones octaédricas.
- Aniones y cationes tienen coordinación octaédrica.
- Esta estructura puede describirse como formada por dos redes interpenetradas, una de aniones y otra de cationes y desplazadas una respecto de la otra $1/2, 1/2, 1/2$.
- Las coordenadas del ión que forma el empaquetado compacto son $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$
- Las coordenadas del ión que ocupa las posiciones octaédricas son $(0,0,1/2)$, $(0,1/2,0)$, $(1/2,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$.

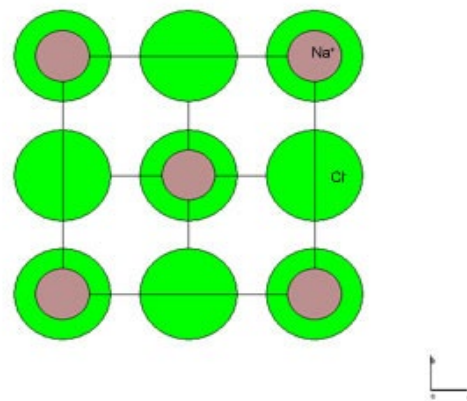
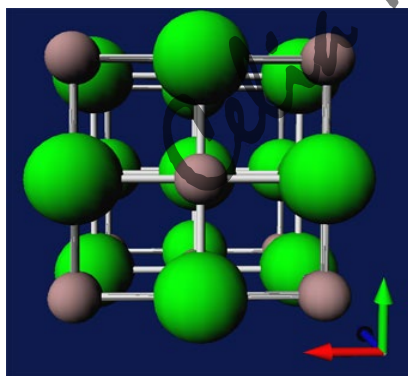


Figura 7.4.- Estructura de la halita: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.5 ESTRUCTURAS TIPO FLUORITA (CaF₂)

- Son estructuras AX₂.
- Los aniones (F-) ocupan todas las posiciones tetraédricas

- Hay 8 F^- por celda
- Sus coordenadas son $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$.
- Los cationes forman el empaquetado cúbico compacto.
 - El Ca^{2+} en la estructura de la fluorita tiene coordinación hexaédrica y ocupa los vértices y centros de caras de la celda cúbica
 - Hay 4 Ca^{2+} por celda
 - Sus coordenadas son $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$

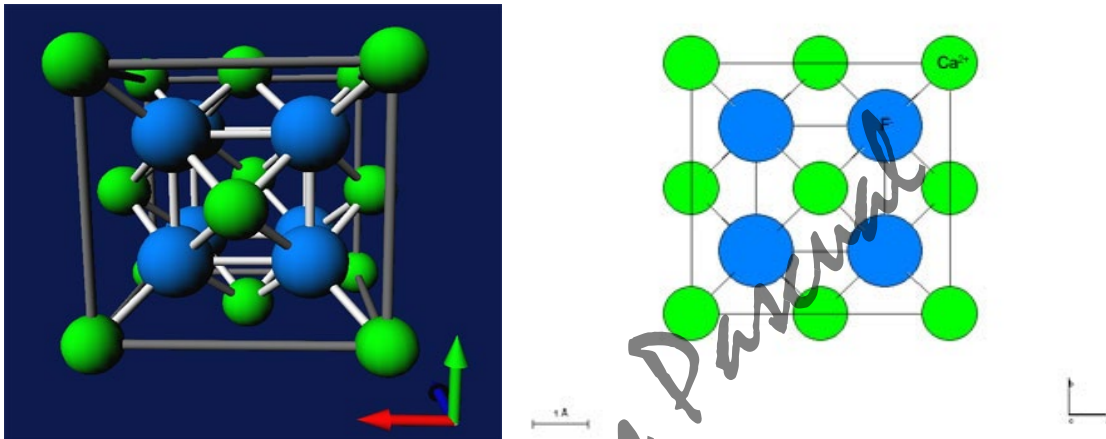


Figura 7.5.- Estructura de la fluorita: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.6 ESTRUCTURAS TIPO ANTIFLUORITA

- Son estructuras A_2X .
Los aniones ocupan las posiciones del empaquetado cúbico compacto y los cationes las posiciones tetraédricas. Ejemplo: Estructura del Na_2O

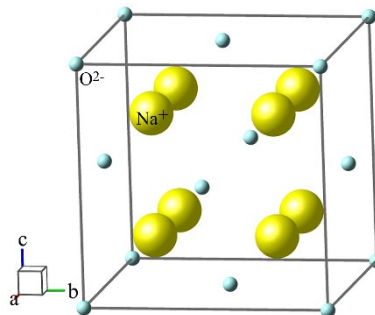


Figura 7.6.- Estructura del Na_2O

7.7 ESTRUCTURAS TIPO ESFALERITA (ZnS)

- Son estructuras tipo AX
- Los aniones X ocupan las posiciones del empaquetado cúbico compacto
 - En la esfalerita los S^{2-} ocupan los vértices y los centros de las caras de la celda cúbica centrada en las caras
 - El número de S^{2-} en la celda es 4
 - Sus coordenadas son $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$
- Los cationes (Zn^{2+}) ocupan la mitad de las posiciones tetraédricas.
 - Los ápices de los tetraedros apuntan en la misma dirección.
 - El número de Zn^{2+} en la celda es 4
 - Sus coordenadas son $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$

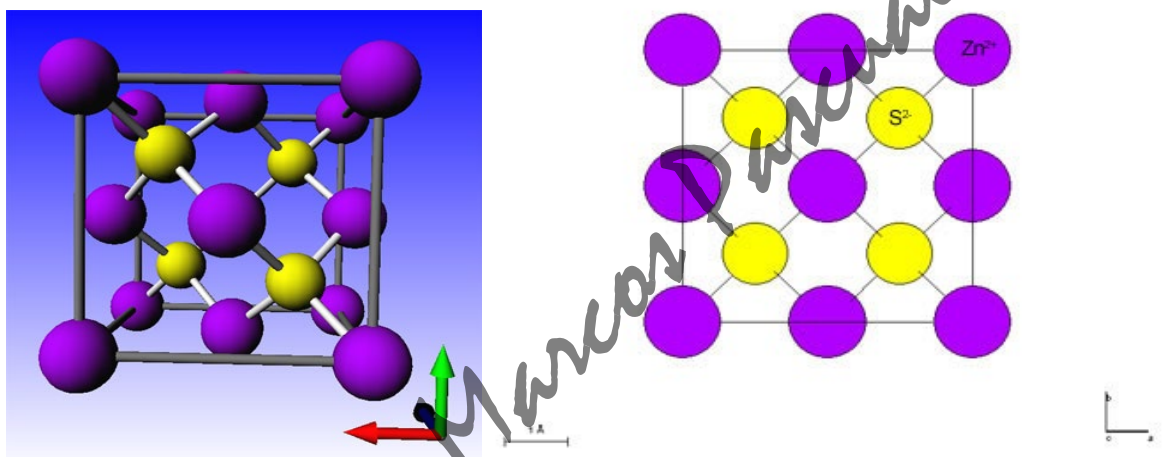


Figura 7.7.- Estructura de la esfalerita: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.8 ESTRUCTURA DEL DIAMANTE

En el diamante los C^{4+} ocupan dos tipos de posiciones:

1. Unos ocupan los vértices y centros de caras de la celda cúbica centrada en las caras
 - Sus coordenadas son $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$
 2. Otros ocupan la mitad de las posiciones tetraédricas.
 - Sus coordenadas son $(1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$
- El contenido de C^{4+} por celda es de 8.

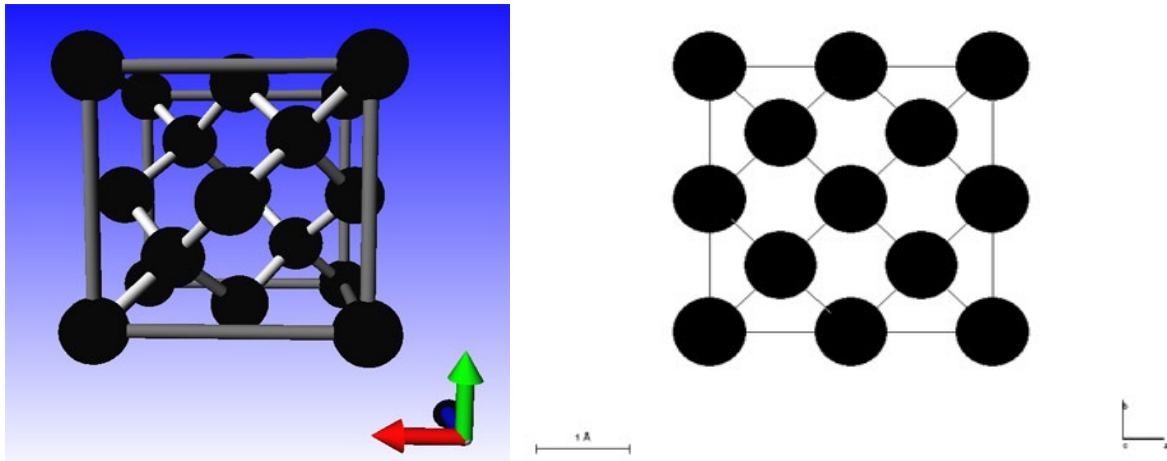


Figura 7.8.- Estructura del diamante: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.9 ESTRUCTURAS TIPO NIQUELINA (NiAs)

Son estructuras tipo AX

- Los aniones (As^{2-}) ocupan las posiciones del empaquetado hexagonal compacto
 - Son dos por celda
 - Sus coordenadas son $(0,0,0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$
- Los cationes (Ni^{2+}) ocupan todas las posiciones octaédricas.
 - Son dos por celda
 - Sus coordenadas son $(2/3, 1/3, 1/4)$, $(2/3, 1/3, 3/4)$

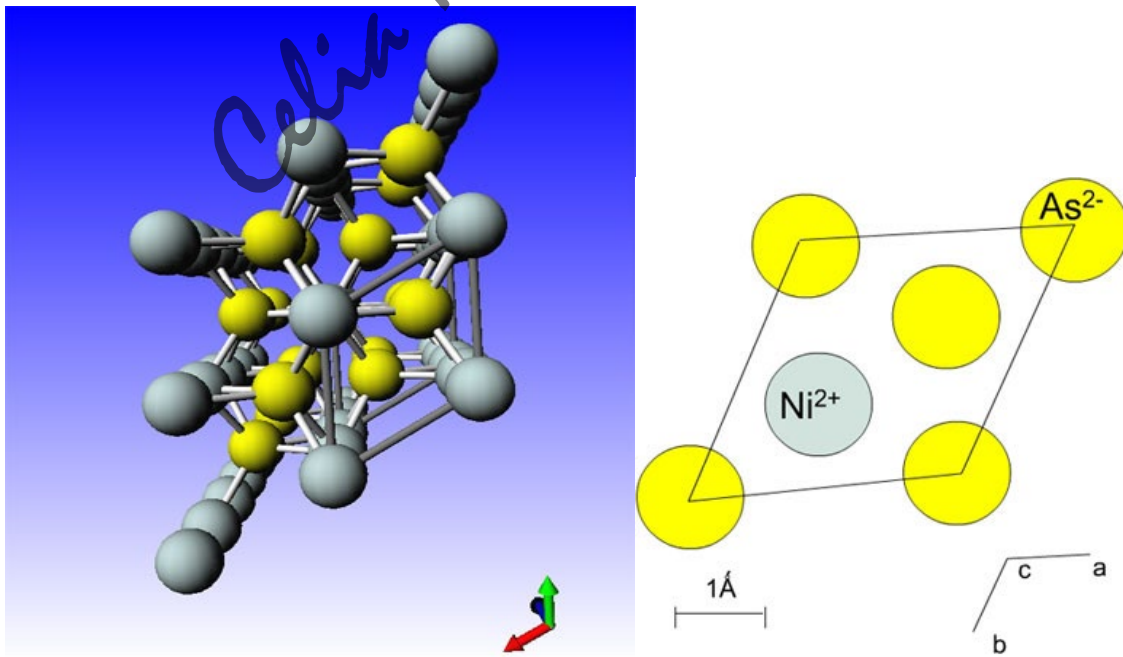


Figura 7.9.- Estructura de la niquelina: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.10 ESTRUCTURAS TIPO WURTZITA (ZNS)

Son estructuras tipo AX

- Los aniones (S^{2-}) ocupan las posiciones del empaquetado hexagonal compacto
 - Son dos por celda.
 - Sus coordenadas son $(0,0,0)$, $(1/3,2/3,1/2)$.
- Los cationes (Zn^{2+}) ocupan la mitad de las posiciones tetraédricas.
 - Son dos por celda.
 - Sus coordenadas son $(0,0,5/8)$, $(1/3,2/3,1/8)$.

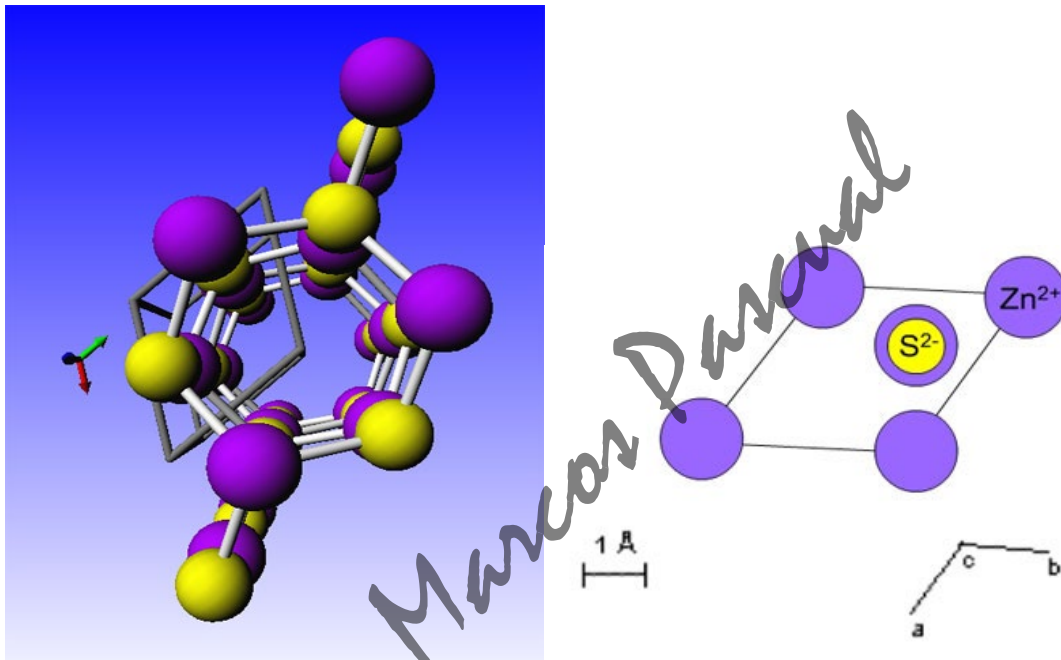


Figura 7.10.- Estructura de la wurtzita: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.11 ESTRUCTURA TIPO CsCl

- Es una estructura tipo AX,
 - Los cationes A ocupan las posiciones de una celda cúbica simple (sc)
 - Los aniones X se sitúan en el centro de dicha celda.
- Los Cl^- en la estructura del CsCl ocupan los vértices de un cubo
 - Su contenido es uno por celda
 - Sus coordenadas $(0,0,0)$
 - Los Cs^+ ocupan el centro de la celda cúbica
 - El contenido es uno por celda
 - Sus coordenadas son $(1/2,1/2,1/2)$.

En ambos casos la coordinación es hexaédrica o cúbica (el número de coordinación es 8).

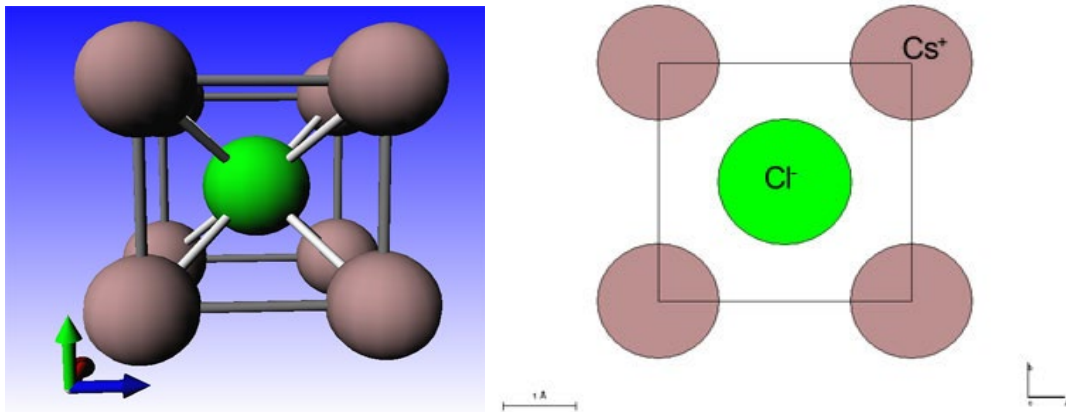


Figura 7.11.- Estructura del cloruro de cesio: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.12 ESTRUCTURA DE LA CALCITA (CaCO_3)

- Puede describirse como una estructura NaCl
- Los Na^+ han sido sustituidos por Ca^{2+}
- Los Cl^- han sido sustituidos por grupos triangulares planos del ión carbonato
- La celda cúbica ha sido comprimida a lo largo del eje ternario de rotación inversión, hasta hacer que el ángulo de 90° del cubo pase a un ángulo de $101^\circ 55'$, típico de romboedro.
- Los grupos carbonato son perpendiculares a dicho eje ternario de rotación inversión y los Ca^{2+} ocupan los vértices y centros de caras de dicho romboedro.
- La mayor parte de los carbonatos pertenecen a este tipo estructural.

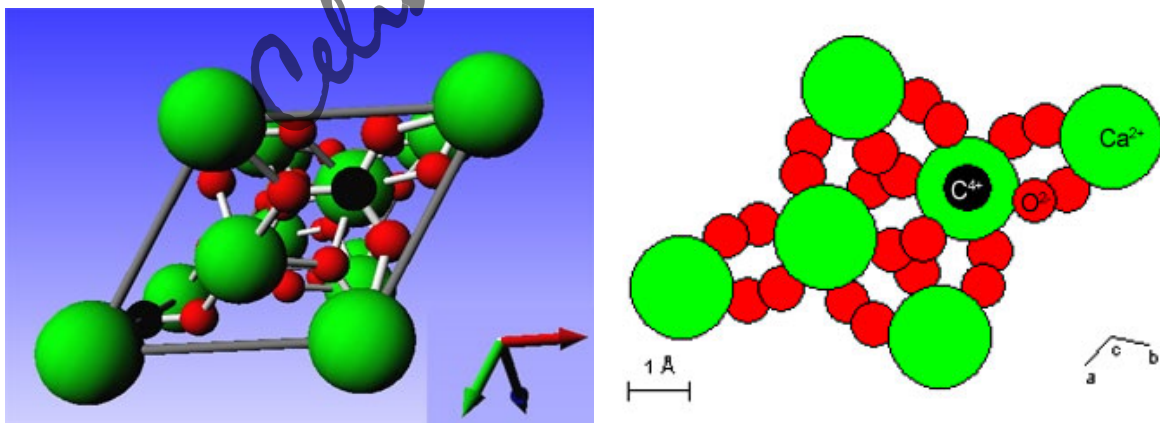


Figura 7.12.- Estructura de la calcita: 3 dimensiones (izquierda), proyección sobre plano (001) (derecha)

7.13 ESTRUCTURA DE LA ESPINELA (AB_2O_4)

- Consiste de un empaquetado cúbico compacto de oxígenos dispuestos en capas paralelas a $\{111\}$, en los que $1/8$ de las posiciones tetraédricas A y la mitad de las posiciones octaédricas B están ocupadas por cationes.
 - Los tetraedros y octaedros aparecen alternando
 - La posición tetraédrica A es más pequeña y ocupada por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} .
 - La posición octaédrica B es más grande y esta ocupada por Al^{3+} , Cr^{3+} o Fe^{3+} .
- Se clasifican en espinelas *normales* e *inversas*.
 - Espinelas normales son aquellas en las que las posiciones octaédricas son las más ocupadas.

Ejemplo: Espinela ($MgAl_2O_4$)

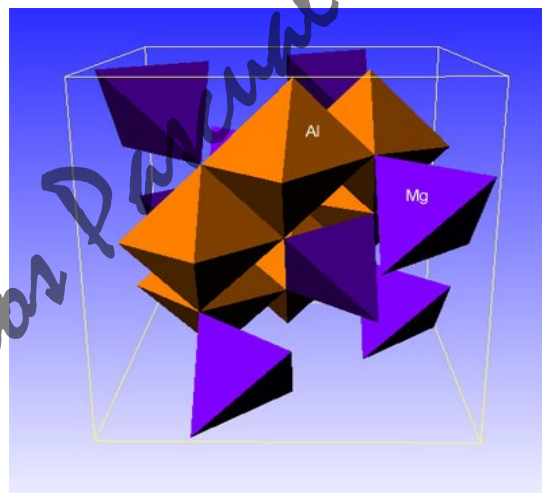
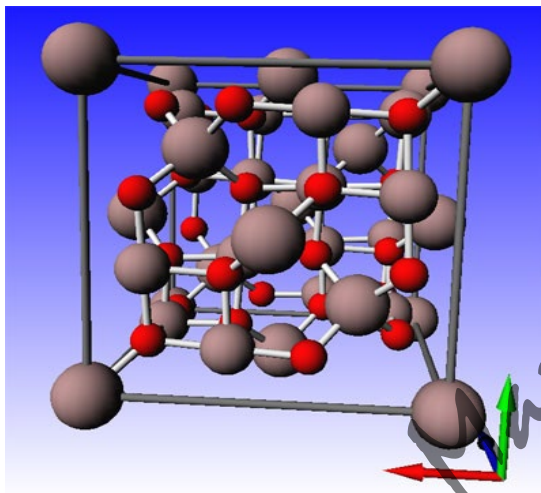


Figura 7.13.- Estructura de la espinela

- Espinelas inversas son las que tienen las posiciones tetraédricas más ocupadas.
 - Ejemplo: Magnetita (Fe_3O_4)

7.14 ESTRUCTURAS DE LOS SILICATOS

- Los silicatos son minerales en los que el silicio (Si) y el oxígeno (O) son elementos básicos y fundamentales en su composición y estructura cristalina.
- Los minerales silicatos son muy abundantes y forman la mayor parte de las rocas. Ello se debe a que:
 - El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza y manto terrestres, después del oxígeno.

- El enlace Si-O es considerablemente más fuerte que entre cualquier otro elemento y el oxígeno.
- La unidad fundamental de la estructura cristalina de los silicatos está formada por un tetraedro regular en cuyos vértices se sitúan los oxígenos y en el centro el silicio.

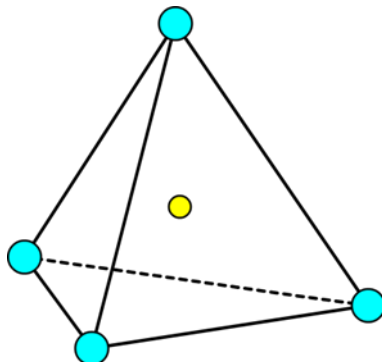


Figura 7.14.- Tetraedro de silicio

- La coordinación tetraédrica es la más estable, pues la relación de radios es 0,278.
- El origen de la gran variedad de estructuras existentes en los silicatos se debe a la capacidad de polimerización.
 - La polimerización es el enlace de tetraedros de silicio que comparten oxígenos apicales.
- En función de los diferentes enlaces de tetraedros se clasifican los silicatos

	Número de O compartidos por cada Si	Unidad de repetición	Relación Si:O	Ejemplos
Nesosilicatos	0	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	1:4	Olivino
Sorosilicatos	1	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	1:3.5	Epidota
Ciclosilicatos	2	$(\text{SiO}_3)_8^{2-}$	1:3	Turmalina
Inosilicatos de cadena simple	2	$(\text{SiO}_3)^{2-}$	1:3	Piroxeno
Inosilicatos de cadena doble	2.5	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{3-}$	1:2.75	Anfíbol
Filosilicatos	3	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_7^{2-}$	1:2.5	Mica
Tectosilicatos	4	$(\text{SiO}_2)^0$	1:2	Cuarzo

Ejemplos de estructuras de silicatos:

Nesosilicatos:

Olivino (forsterita)

La estructura del olivino puede describirse desde varios puntos de vista. Uno es el que considera la estructura proyectada perpendicularmente al eje a .

Los tetraedros de Si se disponen paralelos al eje c formando filas, unos apuntando hacia arriba y otros apuntando hacia abajo, alternativamente. Pero unos tetraedros están a un nivel ($a=0$) y otros a otro nivel ($a=1/2$).

Dentro de cada nivel los tetraedros se unen por medio de los octaedros que contienen a los cationes M y también forman filas a lo largo del eje c .

Hay dos clases de octaedros, los M1 y los M2. Estos octaedros en la estructura real están algo distorsionados. (En general, en cualquier estructura los octaedros y los tetraedros están algo distorsionados. Dicha distorsión viene dada por un parámetro denominado elongación cuadrática media).

Los M2 son ligeramente más grandes y un poco más distorsionados que los M1. Los M1 forman cadenas a lo largo de c . Estos octaedros están unidos a otra cadena de arriba (a lo largo del eje a) por medio de octaedros M2

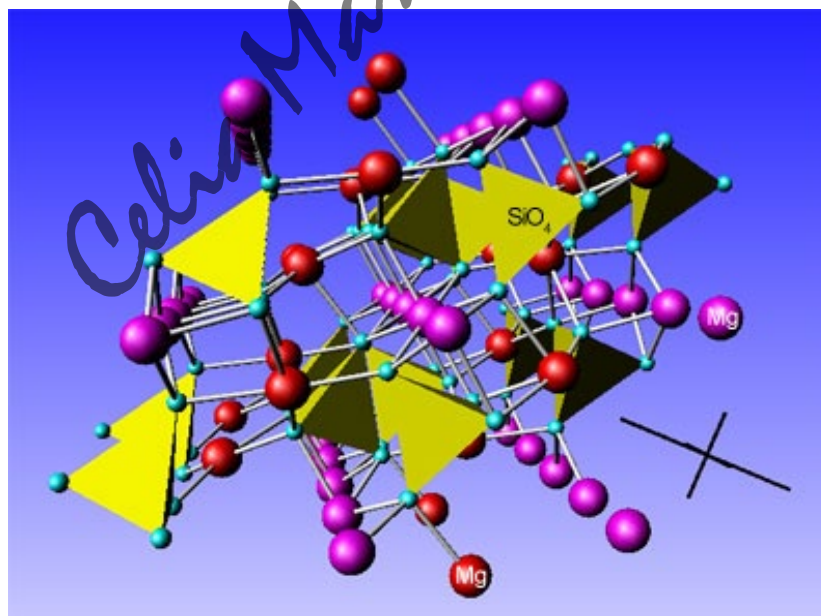


Figura 7.15.- Estructura del olivino

Aluminosilicatos:

Andalucita

Su estructura cristalina está formada por octaedros de Al (AlO_6) en cadenas paralelas a eje c , comparten aristas y contienen la mitad de Al y la otra mitad con coordinación 5.

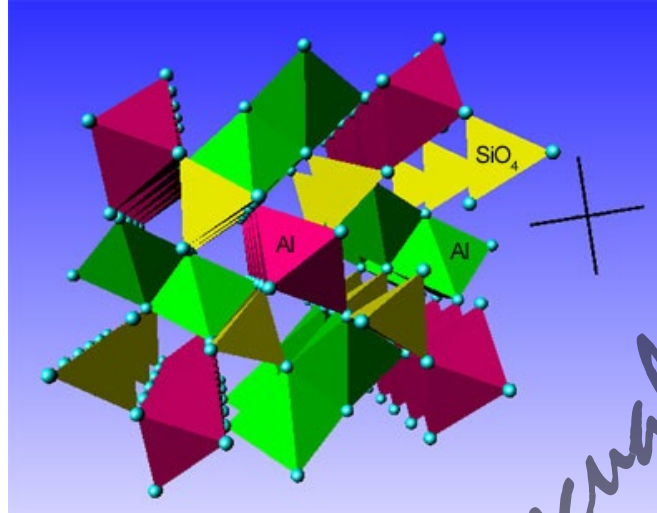


Figura 7.16.- Estructura de la andalucita

Cianita

Su estructura cristalina está formada por octaedros de Al (AlO_6) en cadenas paralelas a eje c , comparten aristas y contienen la mitad de Al y la otra mitad con coordinación 6.

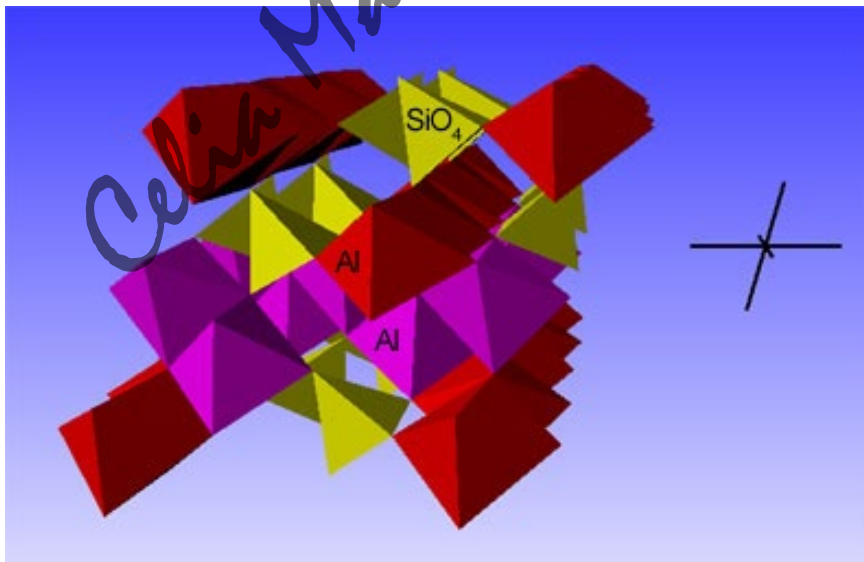


Figura 7.17.- Estructura de la cianita

Sillimanita

Su estructura cristalina está formada por octaedros de Al (AlO_6) en cadenas paralelas a eje c , comparten aristas y contienen la mitad de Al y la otra mitad con coordinación 4.

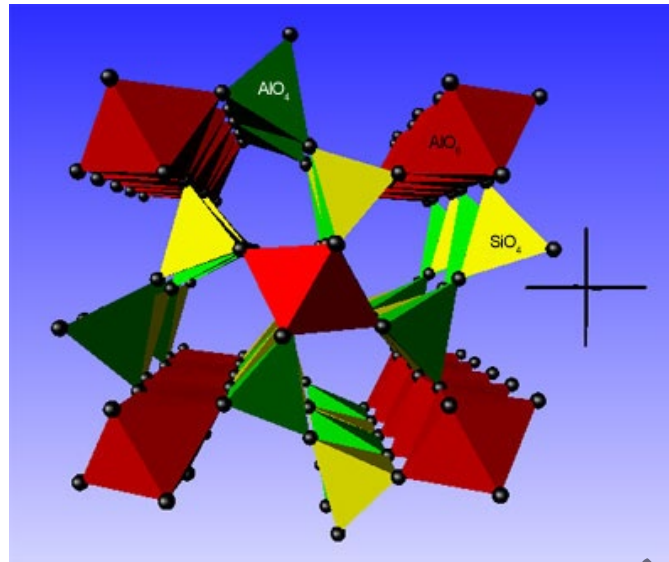


Figura 7.18.- Estructura de la sillimanita

Granates

Los granates son silicatos cuya fórmula general es $A_3B_2(SiO_4)_3$, donde:

$A = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$ o Mn^{2+}

$B = Al^{3+}, Fe^{3+}$ o Cr^{3+}

En la estructura del granate los tetraedros de silicio alternan con octaedros BO_6 con los que comparten vértices. Los cationes A son grandes con una coordinación 8, y los poliedros de coordinación que forman son cubos distorsionados.

Los tetraedros de silicio están distorsionados. La distorsión depende del tamaño del catión en los cubos AO_8 distorsionados, con los que los tetraedros de silicio comparten dos vértices opuestos.

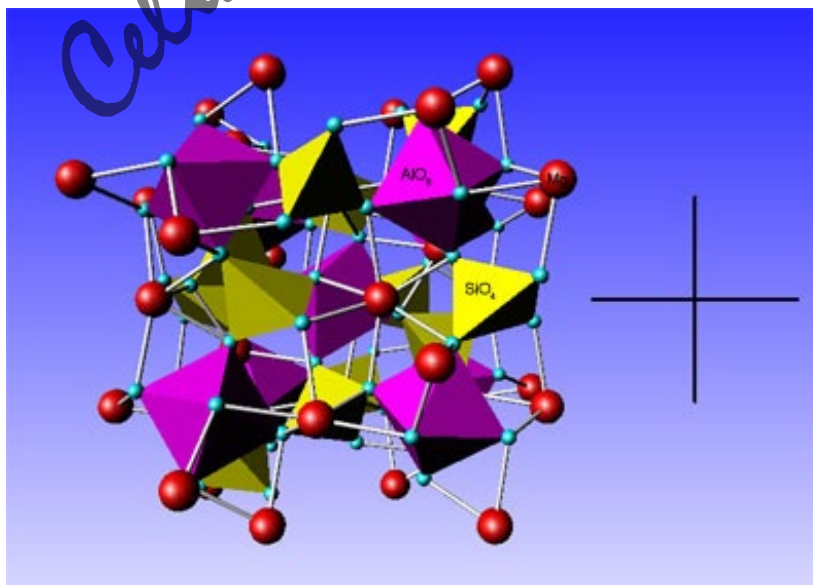


Figura 7.19.- Estructura del granate

Sorosilicatos

Epidota

Los sorosilicatos están formados por grupos tetraédricos dobles, es decir, por dos tetraedros SiO_4 compartiendo un oxígeno, siendo la proporción Si:O igual a 7:2. Forman grupos estructurales discretos de $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$

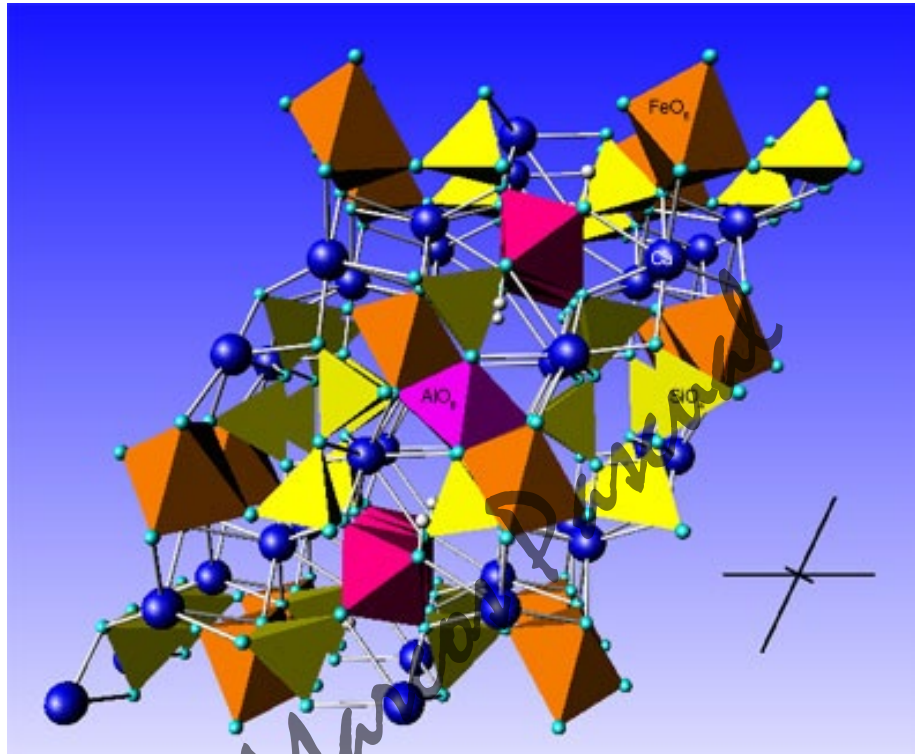


Figura 7.20.- Estructura de la epidota

Ciclosilicatos

Turmalina

La estructura de la turmalina está formada por anillos de tetraedros enlazados, con una relación Si:O = 1:3, que da lugar a una configuración cíclica cerrada Si_6O_{18} .

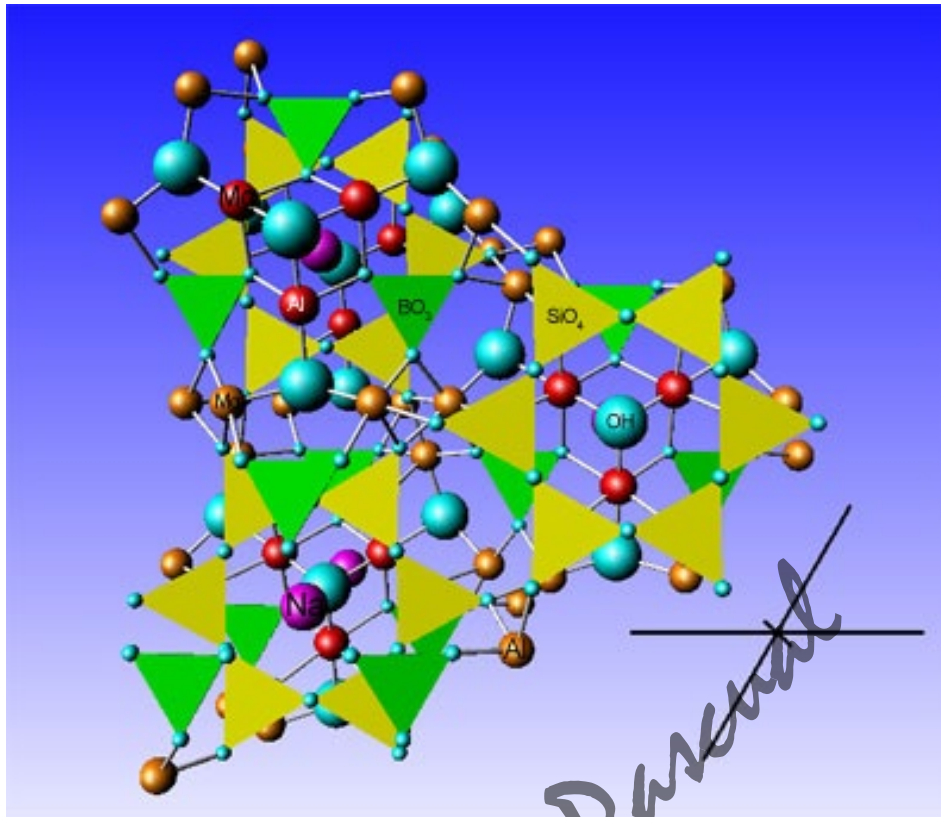


Figura 7.21.- Estructura de la turmalina

Inosilicatos

Diópsido

Pertenece a la subclase de los inosilicatos (clase silicatos).

La composición química está representada por la fórmula química general:



Donde:

X = Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} y Li^+ en la posición M2

Y = Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , en la posición M1

Z = Si^{4+} , Al^{3+} , en las posiciones tetraédricas.

El silicio está coordinado tetraédricamente al oxígeno. Los tetraedros se unen formando cadenas paralelas al eje cristalográfico c. Unos tetraedros tienen sus vértices enfrentados y otros tienen las bases enfrentadas.

Las posiciones catiónicas M son de dos tipos (Figura 7.22):

Las posiciones catiónicas M1 yacen entre los ápices de tetraedros opuestos.

Las posiciones M2 yacen entre las bases de dichos tetraedros.

Las posiciones M1 son más pequeñas y son casi octaedros regulares. En el diópsido son de Fe o Mg.

Las posiciones M2 son más grandes, más distorsionadas. En el diópsido son de Ca.

Las posiciones M forman cadenas que comparten aristas y son paralelas a las cadenas de tetraedros de sílice.

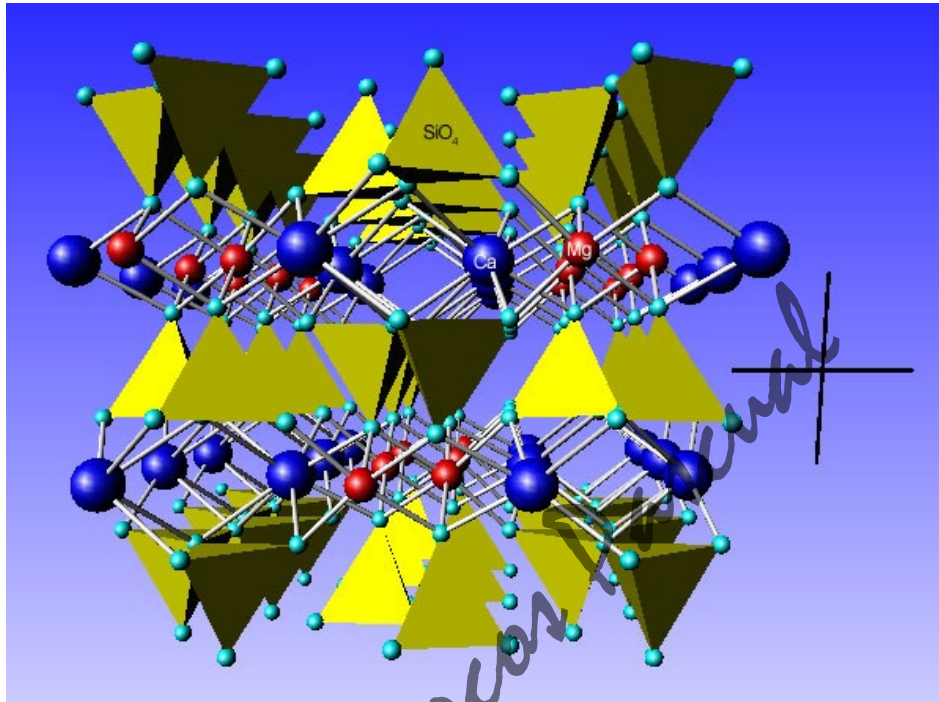


Figura 7.22. Estructura del diópsido

Filosilicatos

Moscovita

La estructura de la moscovita está constituida por apilamientos de las dos capas básicas, trioctaédrica y dioctaédrica.

La unidad estructural incluye tres capas: una octaédrica entre dos tetraédricas.

Las tres capas están unidas por iones alcalinos monovalentes (Na^+ , K^+) mediante enlaces débiles.

La distancia de repetición de las capas es de $10 \text{ \AA}$

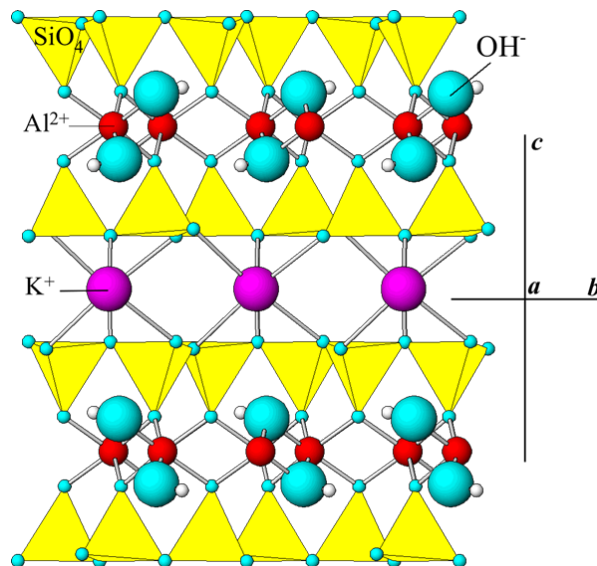


Figura 7.23.- Estructura de la moscovita

Tectosilicatos

Cuarzo

En la estructura del cuarzo los tetraedros de silicio comparten sus vértices de oxígeno con otros vecinos, dando lugar a una estructura con fuertes enlaces. El armazón que forma la estructura es muy compacto, tiene la composición SiO_2 y hay neutralidad de cargas.

Cuarzo β o de alta T

Tiene una estructura basada en cadenas de tetraedros con forma de espiral alrededor de un eje ternario helicoidal, paralelo al eje c cristalográfico. Las posiciones de los tetraedros de estas espirales están situados a 0, $1/3$ y $2/3$ del eje c cristalográfico (ver proyección de la estructura).

En la celda unidad hay dos espirales, cada una alrededor de un eje helicoidal, y ambas están unidas por vértices de los tetraedros. Estas espirales pueden ser de mano derecha o de mano izquierda porque el eje helicoidal ternario es enantiomorfo. Hay cristales de cuarzo enantiomorfos.

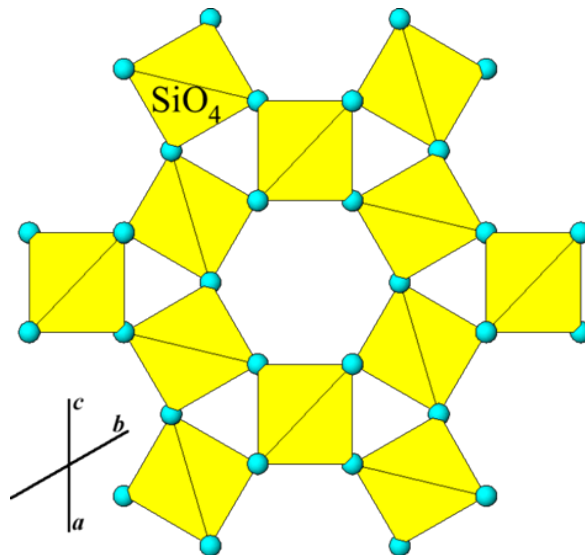


Figura 7.24.- Estructura del cuarzo alto

Cuarzo α o de baja T

Es similar al de alta en estructura y propiedades. Los tetraedros de Si en la estructura están rotados: el eje senario del cuarzo de alta T (hexagonal) se reduce a un eje ternario en el de baja T (romboédrico).

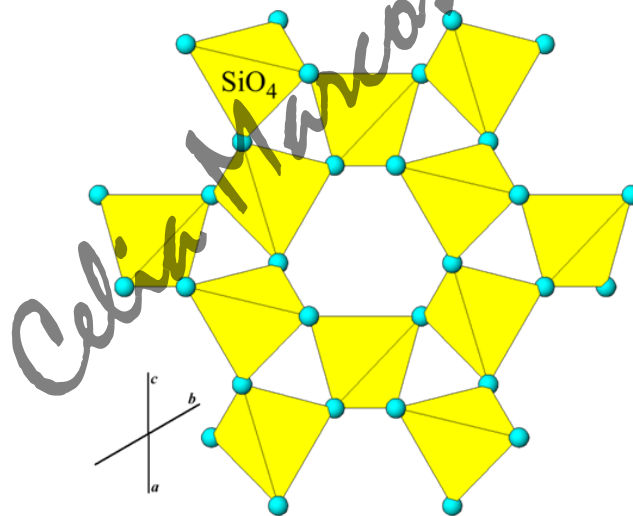


Figura 7.25.- Estructura del cuarzo bajo

Feldespatos

La estructura es monoclinica, con grupo espacial $C2/m$.

El armazón está constituido por anillos de cuatro tetraedros, 2 T1 y 2 T2, alternando y ocupados por Si y Al, con una distribución desordenada, pero la ocupación promedio de cada tetraedro es del 50% de silicio y 25% de aluminio.

En dicha estructura 2 tetraedros tienen los vértices apuntando hacia arriba y otros 2 los tienen apuntando hacia abajo.

Estos anillos se unen formando una capa.

En esta capa los anillos de 4 tetraedros se unen a otro anillo de otros 4 tetraedros, de manera que ambos anillos están relacionados por un plano de simetría (ver estructura proyectada).

Los tetraedros se unen a lo largo del eje a , dando lugar a una cadena en forma de cigüeñal. Entre los anillos de tetraedros quedan grandes huecos y en ellos se sitúan los iones K^+ , justamente sobre los planos de simetría. También forman una cadena. Estos iones tienen un número de coordinación 10.

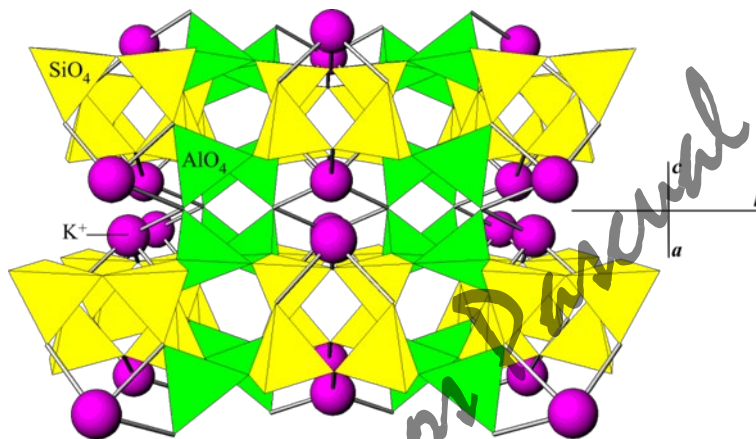


Figura 7.26.- Estructura de un feldespato, la sanidina