

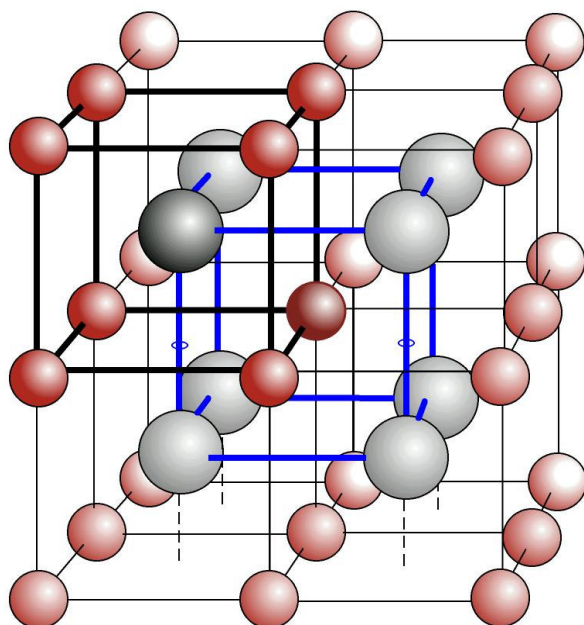
## ESTRUCTURAS CARACTERÍSTICAS

En este capítulo se describen algunas estructuras muy simples que permitirán analizar la disposición de los átomos de diversos compuestos característicos en los que el enlace responsable de su cohesión estructural es, básicamente, iónico.

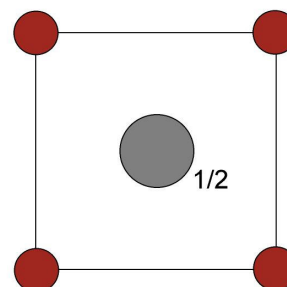
### Compuestos AX

Son aquellos en que la carga (valencia) del catión es la misma que la del anión, y por tanto, su relación estequiométrica es 1:1 (AX). Seguidamente de analizar estructuras con diversas relaciones de tamaño catión - anión, correspondientes a los límites que marcan los cambios de coordinación.

- ▶  $1 > R_A/R_X > 0.73$  (CsCl)



Esta relación de radios iónicos da lugar a coordinación cúbica (número de coordinación=8). En el CsCl los Cs se ubican en el centro de un cubo de Cl, y al revés, como se puede ver en la figura.



También adoptan esta disposición estructural los siguientes compuestos:

$\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $R_A/R_X=0.79$ );  $\text{CsBr}$  ( $R_A/R_X=0.86$ );  $\text{CsI}$  ( $R_A/R_X=0.76$ )

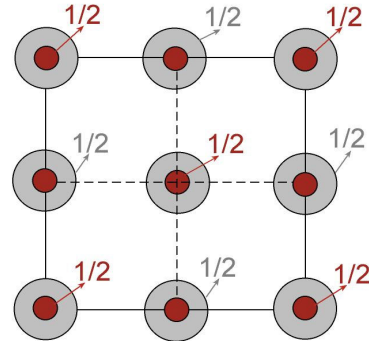
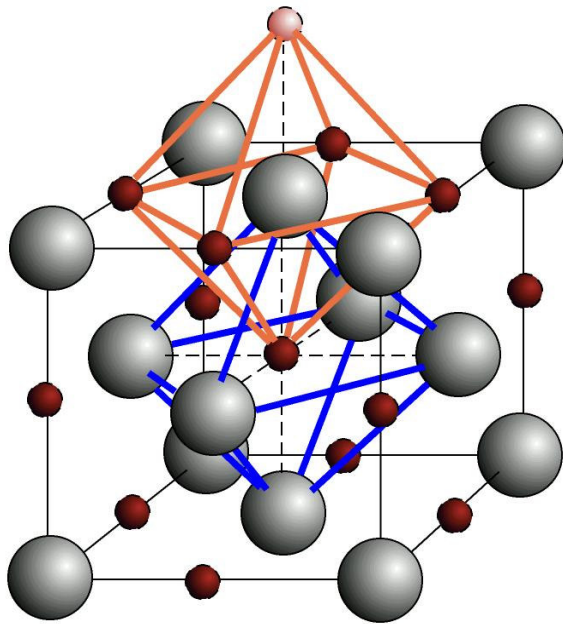
En la figura superior se ha proyectado la estructura sobre (001)

En la figura de la izquierda se han representado 8 celdas fundamentales del CsCl (Cl gris; Cs rojo), a la vez que los respectivos poliedros de coordinación. En negro el cubo de coordinación del Cl dibujado con color más intenso; en azul el cubo de coordinación del Cs dibujado más intenso

- ▶  $0.73 < R_A/R_X < 0.41$

Esta relación de tamaños favorece la coordinación octaédrica (NC=6), de manera que cada anión se rodea de seis cationes formando un octaedro de coordinación, y al revés. La estructura del NaCl es característica de este grupo de compuestos, y se adopta como disposición estructural, a partir de la cual describir otras estructuras que están relacionadas, al menos por lo que respecta a su geometría.

La estructura del NaCl se puede describir como un empaquetado cúbico compacto de  $\text{Na}^+$  (o  $\text{Cl}^-$ ), en el cual los  $\text{Cl}^-$  (o los  $\text{Na}^+$ ) ocupan todas las posiciones de coordinación octaédrica, es decir, el centro del cubo y los centros de todas las aristas.

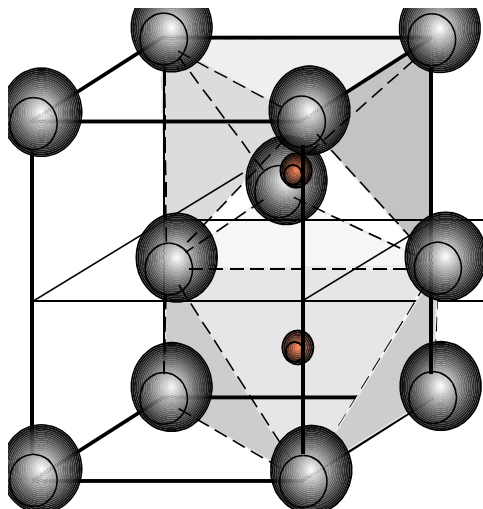


En la figura superior se ha proyectado la estructura sobre (001)

En la figura de la izquierda se han representado una celda fundamental del NaCl ( $\text{Cl}$  gris;  $\text{Na}$  rojo), a la vez que los respectivos poliedros de coordinación. En azul el octaedro de coordinación del  $\text{Na}$  central; en calabaza el octaedro de coordinación del  $\text{Cl}$ , para la cual cosa se ha dibujado un  $\text{Na}$  de la celda

Como se puede ver en la figura, la disposición de los octaedros de coordinación de los cationes y de los aniones es tal que están opuestos por los vértices, disposición característica de los compuestos típicamente iónicos.

Esta disposición estructural tiene lugar en todos los halenuros de  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{K}$ , a pesar que algunos tienen relaciones  $R_A/R_X$  fuera del intervalo correspondiente a la coordinación octaédrica.



Existen otros compuestos  $\text{AX}$ , con una relación de tamaños entre 0.73 y 0.41, pero con enlace apreciablemente metálico en lugar de iónico. En estos casos, la coordinación es octaédrica y la disposición estructural se puede describir tomando como ejemplo la del mineral nicolita ( $\text{NiAs}$ ), por bien que hay otros como la pirrotina ( $\text{FeS}$ ) o la breiktaupita ( $\text{NiS}$ ) que también la adoptan.

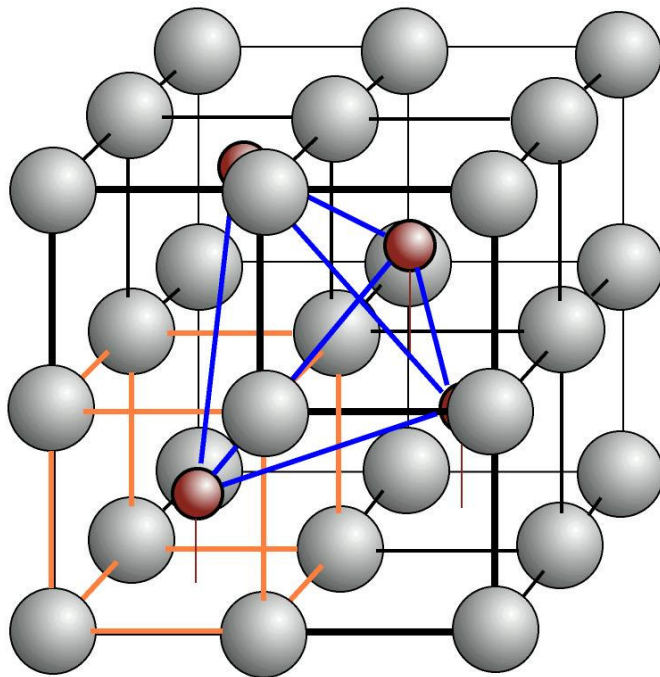
Estas estructuras se pueden describir como un empaquetado hexagonal compacto de aniones  $\text{X}$  ( $\text{As}$  en este ejemplo), mientras que los cationes  $\text{A}$  ( $\text{Ni}$ ) ocupan las posiciones de coordinación octaédrica. Por tanto, seis átomos de  $\text{As}$  rodean cada uno de los átomos de  $\text{Ni}$ , pero en este caso, los respectivos octaedros de coordinación comparten una cara, en lugar de estar opuestos por un vértice, como en los cristales típicamente iónicos.

- ▶  $0.41 < R_A/R_X < 0.22$

Esta relación de tamaños favorece la coordinación tetraédrica (NC=4). Dos compuestos característicos podrían ser las dos estructuras del ZnS descritas como disposiciones estructurales covalentes. De las dos, la correspondiente al mineral wurtzita (hexagonal) es más característica de los cristales con enlace polar (iónico), mientras que la de la esfalerita (cúbica) es más característica de cristales con enlace covalente. En su momento ya se discutió la diferente disposición de los tetraedros de coordinación de una y otra.

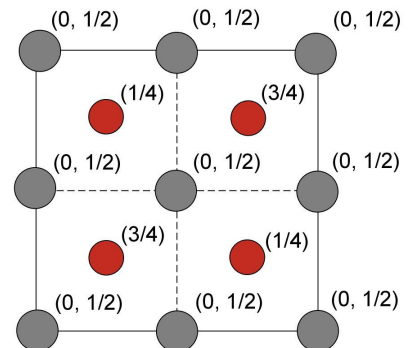
### Compuestos AX<sub>2</sub>

En estos casos, la carga del catión (A) es doble de la del anión (X), y para que las estructuras sean eléctricamente neutras, hace falta que haya el doble de átomos de X que de A, dando lugar a la fórmula general AX<sub>2</sub>.



Seguidamente se describirán algunas estructuras de esta fórmula características para las diversas relaciones  $R_A/R_X$ :

- ▶  $1 < R_A/R_X < 0.73$  (fluorita CaF<sub>2</sub>)



La estructura es similar a la del CsCl, pero para mantener la neutralidad eléctrica, solo uno de cada dos cubos de coordinación está ocupado por un átomo de Ca<sup>2+</sup> (F<sup>-</sup> gris; Ca<sup>2+</sup> rojo)

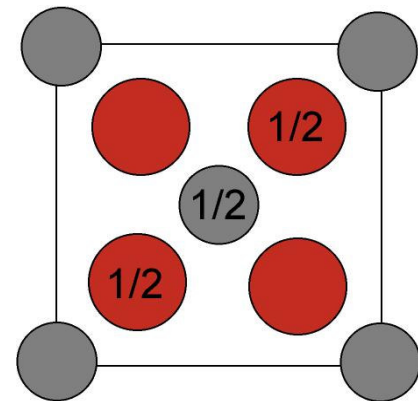
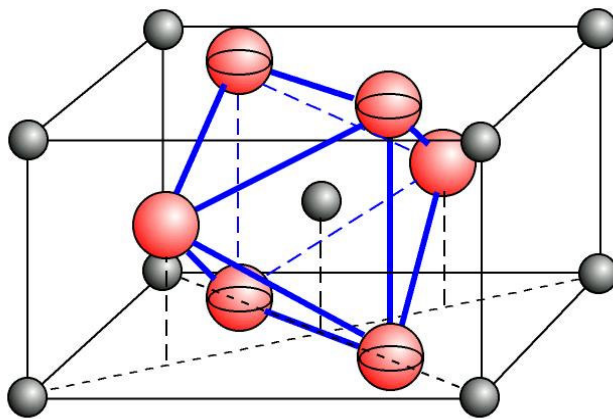
De esta manera, los calcio están en coordinación cúbica (dibujado en calabaza), mientras que los F lo están en coordinación tetraédrica con cuatro átomos de Ca. En la figura, el átomo central de F está rodeado por los cuatro átomos de Ca formando un tetraedro de coordinación (dibujado en azul).

Para mantener la periodicidad, la celda fundamental (la dibujada en la figura) abarca 8 cubos

de coordinación

- ▶  $0.73 < R_A/R_X < 0.41$  (Rutilo·la  $TiO_2$ )

En esta estructura los cationes  $Ti^{+4}$  se disponen en una celda tetragonal centrada en el interior, y los aniones  $O^{2-}$  forman un octaedro de coordinación a su alrededor.



- ▶  $0.41 < R_A/R_X < 0.29$  (Cristobalita  $SiO_2$ )

Ver cualquier libro... ..

## Compuestos $A_2X$

Básicamente existen dos tipos de estructuras por estos compuestos:

- ▶  $Na_2O$  Conocida como antifluorita porque la disposición de los átomos es idéntica, pero las posiciones de los F están ocupadas por los Na, y las de los Ca por los oxígenos.

- ▶  $Cu_2O$  (cuprita). En esta estructura los iones de Cu forman una celda cúbica centrada en el interior, mientras que los oxígenos forman un tetraedro de coordinación alrededor de Cu central.

