

# KIRİSTAL YAPISI, KİMYASI VE MİNERALLERİN BİLEŞİMİ

- ✚ Yeryuvarında değişik bileşikler halinde bulunan elementler, çeşitli olaylara bağlı olarak değişiklik gösterebilir: **Hidrotermal bozunma, oksidasyon, çözeltili halinde taşınma ...**
- ✚ Bu değişiklikler, iyon yarıçapı, bağ türleri, koordinasyon kavramı, elektronegativite, iyon potansiyeli, yer değiştirme, eşbiçimlilik (izomorfizma) ve çok biçimlilik (poliformizma) gibi element ve/veya minerallere ait bazı kavramlara bağlıdır.

# İYON YARIÇAPI

İyon yarıçapı, mineraller arasında element dağılımını kontrol eden en önemli faktörlerden birisidir ve ilk olarak Goldschmidt tarafından tanımlanmıştır. Angstrom (Å) cinsinden ölçülür. (1 Å=10<sup>-8</sup> mm'dir.).

Elementler son yörüngelerinde barındırdıkları elektron sayılarına göre davranır. Son yörüngelerinde boşluk bulunan elementler ya elektron alarak veya elektron vererek soygazlara benzemeye çalışır. Elektron veren elementler + yüklü (**katyon**); elektron alan elementler – yüklü (**anyon**).

Gruplarda atom yarıçapları aşağıya doğru artar: IIA Grubunda en küçük iyon yarıçapı Be<sup>2+</sup>(r=0,35 Å), en büyük iyon ise Ra<sup>2+</sup> (r=1,43 Å). NTE bu kuralın dışındadır: Atom yarıçapları artan atom numarasına bağlı olarak azalır.

Peryotlarda çekirdek yükü arttıkça elektronlar daha fazla merkeze çekileceklerinden iyon yarıçapı sağa doğru küçülür. Örnek: Na<sup>+</sup>'un iyon yarıçapı 0,97 Å, Cl<sup>7+</sup>' un iyon yarıçapı ise 0,27 Å'dır.

# İYON YARIÇAPI

Katyon yarıçapları, aynı elementin atom yarıçapına göre daha küçüktür. Çünkü elektron kaybıyla çekirdek ile elektron yörüngeleri arasındaki çekim gücü artar.

**NTE (atom no:57-71) farklıdır. Çünkü sağa doğru her yeni NTE'ye eklenen bir elektron o elementin son yörüngesine değil bir önceki yörüngeye yerleşir, son yörüngedeki elektron sayısı değişmez ve 3 olarak kalır. ( $_{57}\text{La}^{3+}$  için 1,14 Å,  $_{71}\text{Lu}^3$  için 0,85 Å.**

**SONUÇ:** peryodik çizelgede herhangi bir grup ve periyottaki bir element, bir önceki grubun bir üst periyodundaki elementle benzer atom yarıçapına sahiptir. Örnek: Na ile Ca. Alkali elementler (Li, Na, K, Rb, Cs), en büyük katyonlardır.

# Kristallerdeki Bağlayıcı Kuvvetler


Bir çok element moleküller halinde bulunur.  rnek: ( $O_2$ ) ve azot ( $N_2$ ).


Soygazlar basit atomlar halinde bulunurlar.

Kristallerdeki atomları birbirine bağlayan, **elektriksel bir kuvvettir**. Bu kuvvetin cinsi ve Őiddeti minerallerin sertlik, klivaj, elektrik ve ısı iletkenliği gibi özelliklerini denetler.

Genel olarak, bir bağ ne kadar kuvvetli ise, mineralin sertliği ve ergime derecesi o derece yüksektir.

## Örnekler:

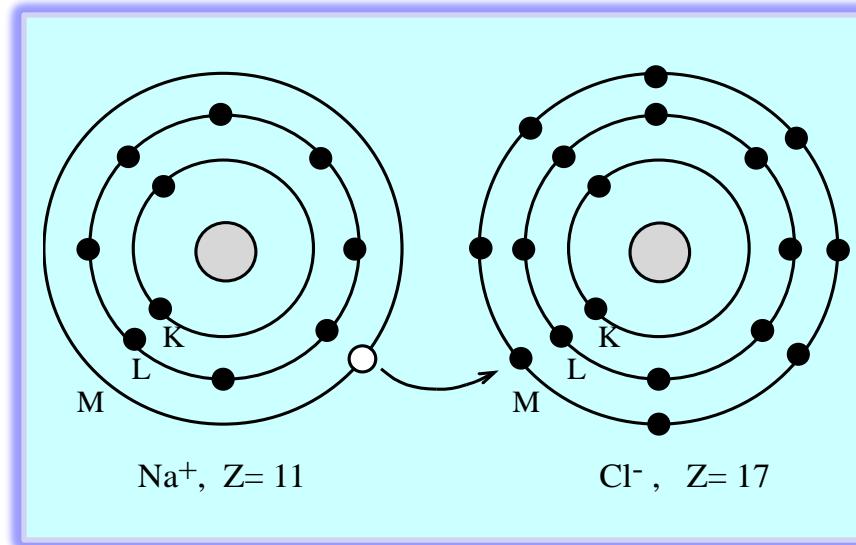
 Elmasın aşırı sertliği

 Periklaz ( $MgO$ ) ve halitin ( $NaCl$ ) yapısal özellikleri birbirine çok benzer. Ancak, periklaz  $2800\text{ }^\circ C$ 'de ergirken, halit  $801\text{ }^\circ C$ 'de ergir.

***Bu elektriksel bağlar aslında kimyasal bağlardır.*** a) iyonik bağ, b) kovalent bağ, c) metalik bağ ve d) Polar bağlar (Van der Waals bağı).

# Bağlayıcı Kuvvetleri: **1) İyonik Bağ**

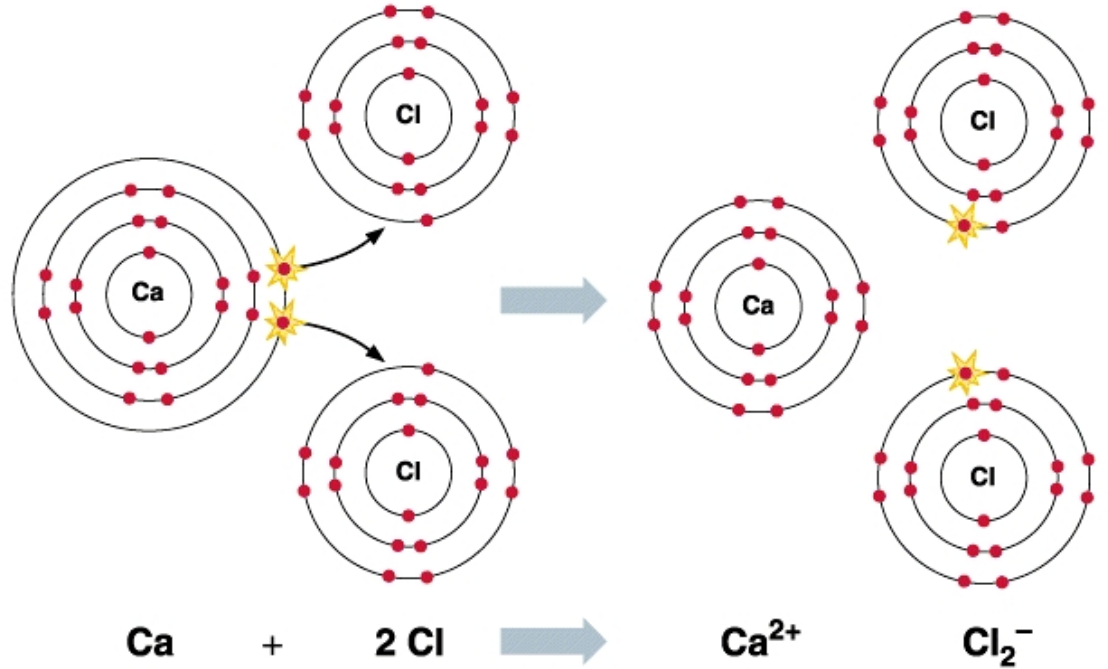
Herhangi bir elementin fazlalık elektronunu vermesi ve diğer bir elementin de verilen bu elektronu kabul etmesi sonucu farklı yüke sahip (pozitif ve negatif) iki iyon arasında gelişen elektrostatik kuvvetle her iki elementin birbirine bağlanması şeklinde ortaya çıkan bağa **iyonik bağ** denir.



# Bağlayıcı Kuvvetleri: **1) İyonik Bağ**

İyonik bağ ile minerallerin çözünürlüğü arasında çok önemli bir ilişki vardır.

Çözünme kolaydır.  $\text{CaCl}_2$ , su içinde çözüldüğünde,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $2\text{Cl}^-$  iyonlarına kolaylıkla çözülebilir. Çünkü bu iki iyon arasındaki bağ iyoniktir.



# Bağlayıcı Kuvvetleri: **1) İyonik Bağ**

## İyonik bağla bağlanan bileşikler

- Orta derecede bir sertlik ve yoğunluk değerine sahip olur.
- Ergime ve kaynama noktaları oldukça yüksektir.
- Isı ve sıcaklığı iyi iletmezler.
- Molekül simetrisi çok iyi gelişmiştir. Çünkü: Bağın elektrostatik yükü iyonun tüm çeperlerini etkilediğinden, bağ içindeki katyon mümkün olan en yüksek sayıda anyon tarafından sarılır.

Bileşik	İyonlar arası uzaklık (Å)	Ergime der. (°C)	Sertlik (mohs)	Bileşik	İyonlar arası uzaklık (Å)	Ergime der (°C)	Sertlik (mohs)
NaF	2,31	988	3,2	SrO	2,57	2430	3,5
NaCl	2,81	801		BaO	2,76	1923	
NaI	3,23	651		NaF	2,31	988	
MgO	2,10	2800	6,5	KF	2,67	846	
CaO	2,40	2580	4,5	RbF	2,82	775	

# Bağlayıcı Kuvvetleri: **1) İyonik Bağ**

## İyonik bağla bağlanan bileşikler de

Bağ kuvveti, iyonların yükleri ile doğru, iki iyonun merkezleri arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır.

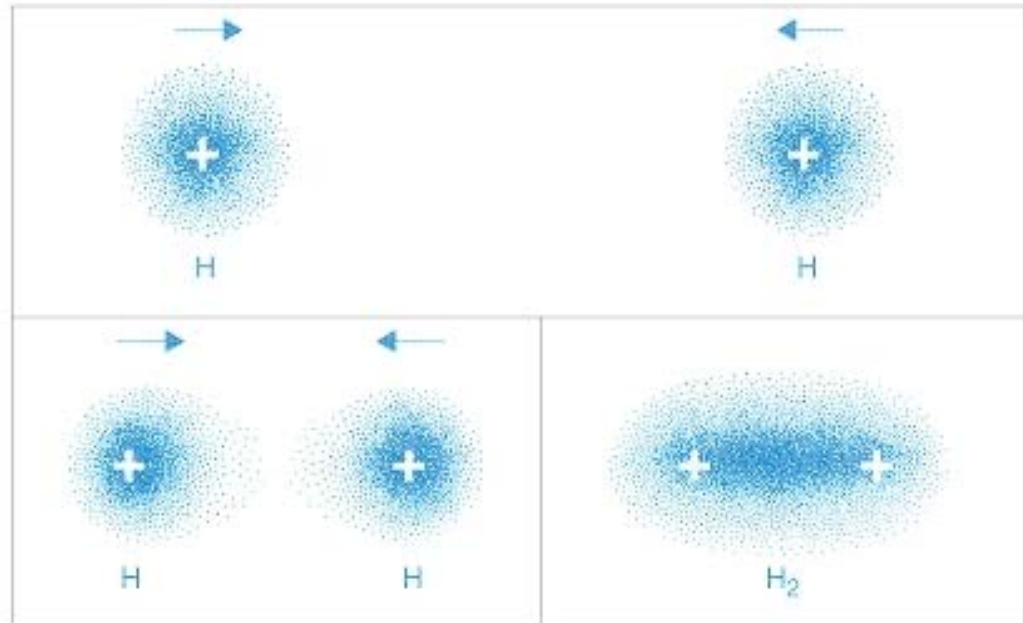
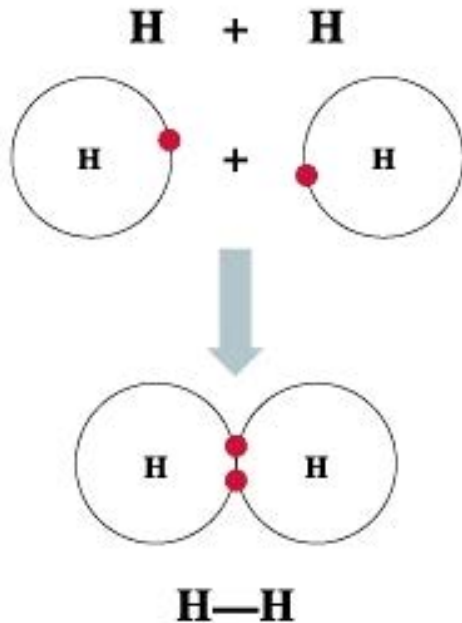
- İyonların merkezleri arasındaki uzaklık iyonik bağın dayanıklılığını ters yönde etkiler.
- İyon yükü ise iyonik bağın gücünü doğrusal olarak etkiler.
- Bir iyonik bağın gücü, bileşiğin ergime noktası ile ölçülür.

Bileşik	İyonlar arası uzaklık (Å)	Ergime der. (°C)	Sertlik (mohs)	Bileşik	İyonlar arası uzaklık (Å)	Ergime der (°C)	Sertlik (mohs)
NaF	2,31	988	3,2	SrO	2,57	2430	3,5
NaCl	2,81	801		BaO	2,76	1923	
NaI	3,23	651		NaF	2,31	988	
MgO	2,10	2800	6,5	KF	2,67	846	
CaO	2,40	2580	4,5	RbF	2,82	775	



# Bağlayıcı Kuvvetleri: **2) Kovalent Bağ**

Aynı cins iki atomun son yörüngelerindeki elektronu paylaşarak oluşturdukları bağı **kovalent bağ** denir. Örneğin halojenler (**Cl**). Cl son yörüngesinde yedi elektron bulundurur ve kendisine en yakın konumda bulunan diğer bir klor atomu ile bir araya gelerek bir elektronu paylaşırlar.



# Bağlayıcı Kuvvetleri: **2) Kovalent Bağ**

## **Kovalent bağla bağlanan bileşikler**

- Kimyasal bağlar arasında en sağlam olanıdır
- Genellikle çözünmezdirler ve son derece duraylıdırlar
- Çok yüksek ergime ve kaynama noktaları ile karakteristiktirler
- Çözünmüş iyon oluşturmazlar; ne katı halde, ne de çözündüklerinde elektriği iletmezler. Buna örnek olarak su molekülü içindeki H-O arasındaki bağ verilebilir.
- Bağ gücü yöne göre değişir ve oluşan simetri, iyonik bağlı bileşiklerdekine göre daha kötüdür.
- Kırılgandırlar. Çünkü çok sayıda elektronun paylaşıldığı durumlarda (C, Al ve Si) çekim gücü her paylaşım noktasında yüksektir ve böylece polarizasyon gelişir. Örneğin karbon tetrahedronu (elmas)

# Bağlayıcı Kuvvetleri: *3) Polar bağlar*

Elektron paylaşımı ile değil, atomların çekirdekleri ve elektronları arasındaki elektiksel yük dağılımı ile gelişen ve dipol momentleri olarak adlandırılan farklı yüklü moleküllerin birbirlerini çekmesi ile oluşan bağlardır.

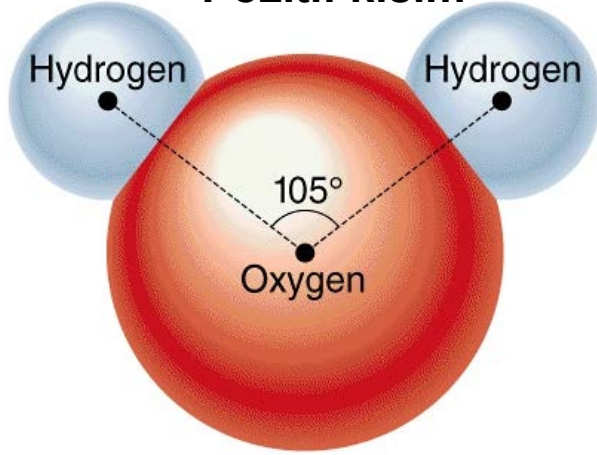
**Elektronların paylaşıldığı, fakat her iki atom tarafından eşit kuvvetle çekilmediği bileşiklerde gelişirler. Örnek HCl.** Bu molekülde klorun bulunduğu bölge kısmî bir negatif yük, hidrojenin bulunduğu bölge ise kısmî bir pozitif yük yüklenir ve zıt kutupları olan veya polar moleküller oluşur. Bu tür moleküllerin birbirlerini çekmesiyle de Polar bağlar oluşur.

**Sonuç: Polar bağlar,** moleküllerin yüzeylerinde bulunan kalıntı elektiksel yük etkisiyle nötr moleküllerin birbirine bağlanmasıyla oluşan bağ türüdür.

**Molekül nötrdür. Ancak yüklü gibi durur. Bu nedenle su iyi bir çözücüdür**

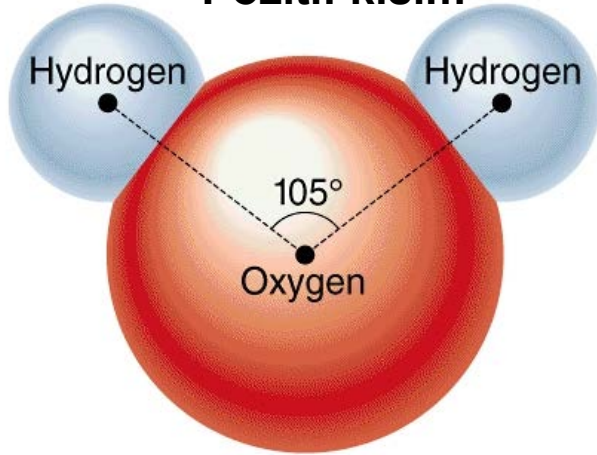
# Bağlayıcı Kuvvetleri: *3) Polar bağlar*

**Pozitif kısım**

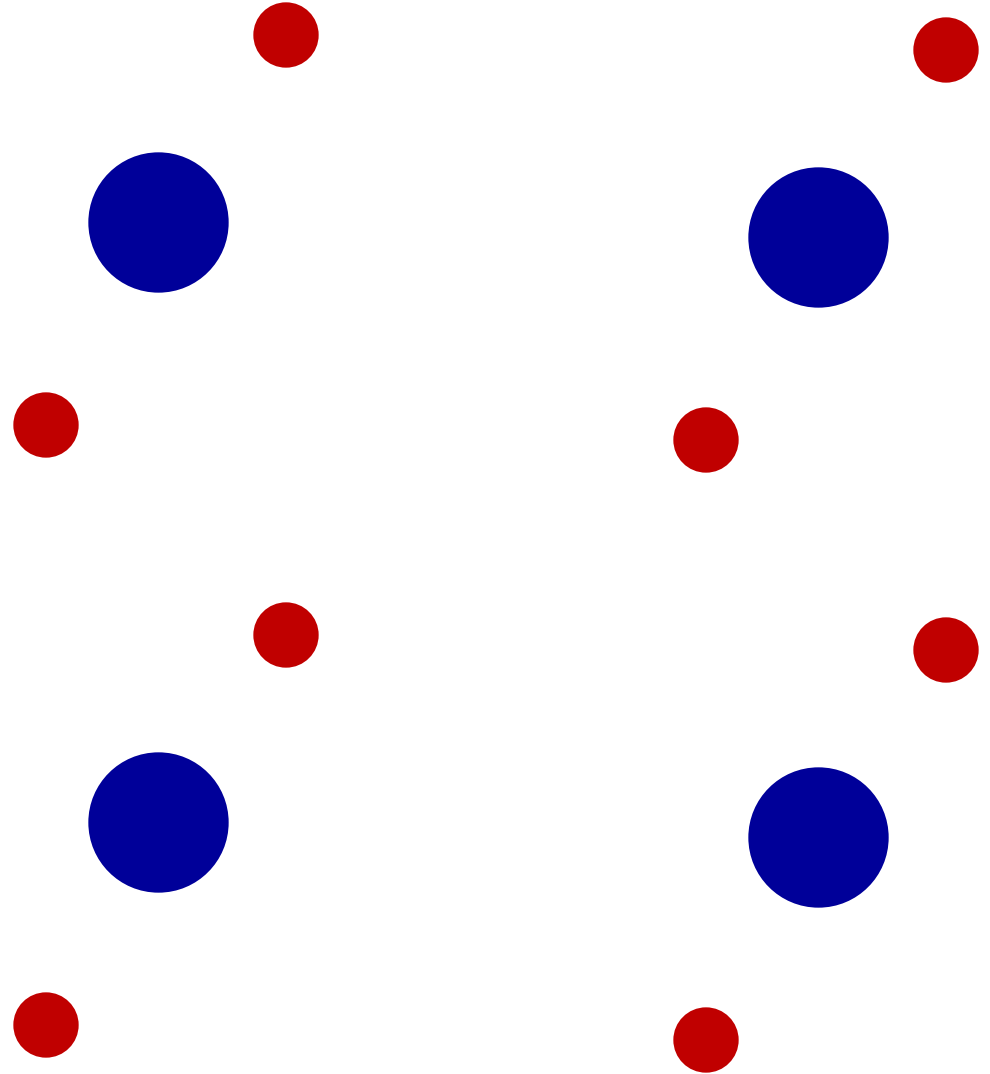


**Negatif kısım**

**Pozitif kısım**



**Negatif kısım**

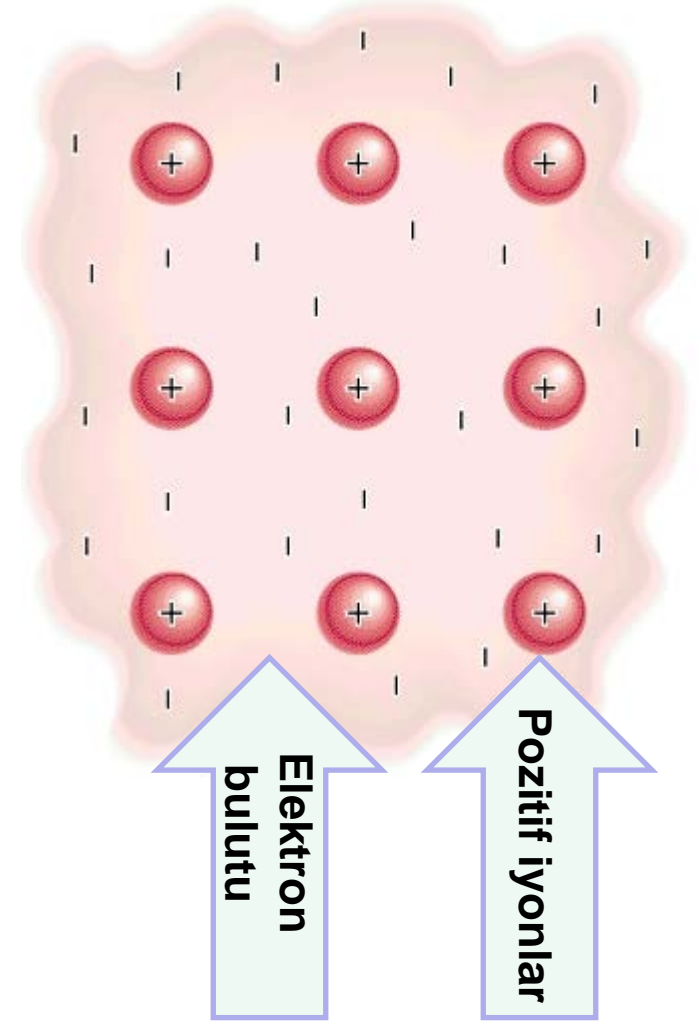


# Bağlayıcı Kuvvetleri: *4) Metalik bağlar*

Metallerin en önemli yapısal özelliği, elektronlardan oluşan bir bulut tarafından bağlanan metal atom çekirdeğidir.

Elektron bulutu içerisindeki elektronlardan çoğu ait oldukları çekirdeklere herhangi bir bağlılık göstermezler ve yapı içinde veya dışına doğru serbestçe hareket edebilirler. Çünkü metal atomlarda en dış yörüngede az sayıda elektron vardır.

Böylece en dış yörüngedeki elektronlar rahatlıkla hareket ederek başka atomların çekim alanına girebilirler. Böylece metalik bağ oluşur.



# Bağlayıcı Kuvvetleri: *4) Metalik bağlar*

Nabit metaller metalik bağla bağlanırlar

- ✓ yüksek plastisite,
- ✓ bükülebilirlik,
- ✓ düşük sertlik,
- ✓ düşük ergime ve kaynama noktaları

ile karakteristiktirler.

En dış elektronların serbestçe hareket etmelerinden ötürü, metal bağla bağlanan bileşikler ısı ve elektriği iyi derecede iletirler.

# Bağlayıcı Kuvvetleri: *4) Metalik bağlar*

Özellik	Bağ Türü			
	İyonik	Kovalent	Metalik	Polar
Bağ gücü	Güçlü	Çok güçlü	Değişken, genellikle orta	Zayıf
Sertlik	Orta – yüksek	Yüksek	Az – orta	Yumuşak kristal
Kırılma	Kırılgan	Kırılgan	Bükülebilir	plastik
Elektriksel	Kötü iletken	Yalıtkan	İyi iletken	Yalıtkan
Ergime ısı	Orta - yüksek	Yüksek	Değişken	Düşük
Çözünürlük	Çözünür	Düşük çözünürlük	(asit ve alkaliler dışında) çözünmez	Organik çözücülerde çözünebilir
Örnekler	Halit (NaCl) Kalsit (CaCO <sub>3</sub> )	Elmas (C) Sfalerit (ZnS)	Bakır (Cu) Gümüş (Ag)	İyot (I <sub>2</sub> ) Organik bileşikler

# Koordinasyon Prensipleri

Farklı yüklü iyonlar elektrostatik kuvvetler altında bir kristal yapısı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde, her iyon büyüklüğü ölçüsünde mümkün olan en fazla sayıda karşıt yüklü iyon ile birleşir veya koordine olur. Böylece her kristal yapısında, bir katyon koordine olan anyonların merkezinde bulunur.

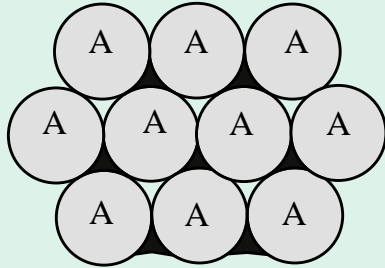
**Bu şekilde, herhangi bir kristal kafesinde bulunan bir katyonu aynı pozisyonda ve en yakın durumda çevreleyen anyon sayısına *koordinasyon sayısı* denir.**



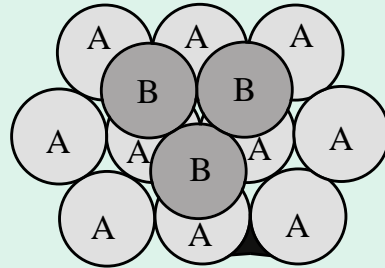
# Koordinasyon Prensipleri

$(r_a / r_b)$	Beklenen koordinasyon	Gözlenen koordinasyon	Aralık	Geometrik şekil
1,35	12	12	>1	Yakın hegzagonal veya yakın kübik istiflenme (nabit metaller)
1,11	12	8 – 12		
0,92	8	8	0,73 – 1,00	Kübik kristallenme ( $\text{CsCl}_2$ )
0,83	8	6, 8		
0,82	8	6, 8		
0,69	6	6	0,73 – 0,41	Oktahedral koordinasyon. ( $\text{NaCl}$ , $\text{CaCO}_3$ Oktahedronu)
0,65	6	6		
0,61	6	6		
0,46	6	4, 6		
0,26	4	4	0,41 – 0,23	Tetrahedron. ( $\text{ZnS}$ tetrahedronu)
0,15	3	4	0,23 – 0,15	Eşkenar üçgen. ( $\text{CO}_3$ , $\text{NO}_3$ , $\text{BO}_3$ .)
0,15	3	4		
<0,15	2	3, 4	< 0,15	Lineer koordinasyon. ( $\text{UO}_2$ ) <sup>2+</sup> , ( $\text{NO}_2$ ) <sup>2-</sup>

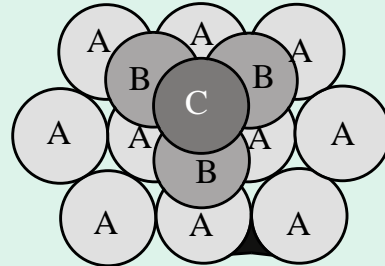
# Koordinasyon Prensipleri



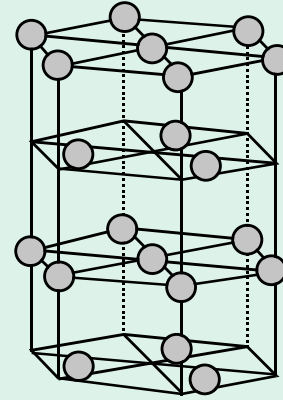
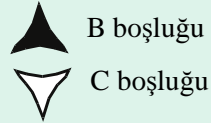
Hegzagonal yakın istif katmanı



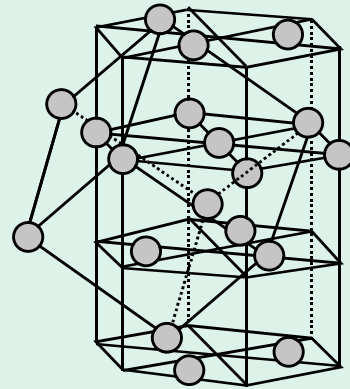
Hegzagonal yakın istif dizini  
AB AB.....



Kübik yakın istif dizini  
ABC ABC.....



Hegzagonal yakın istiflenme



Kübik yakın istiflenme

$$r_a/r_b > 1$$

$$r_a/r_b = 0,73-1$$

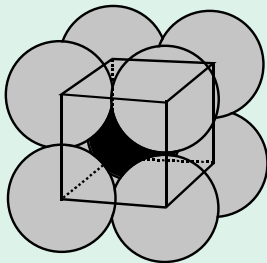
$$r_a/r_b = 0,41-0,73$$

$$r_a/r_b = 0,23-0,41$$

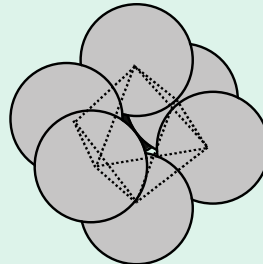
$$r_a/r_b = 0,15-0,41$$

$$r_a/r_b < 0,15$$

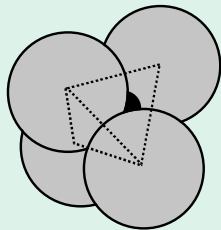
# Koordinasyon Prensibi



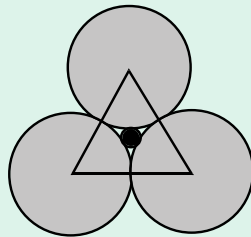
8 li (kübik) koordinasyon



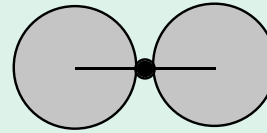
6 li (oktahedral) koordinasyon



6 li (oktahedral) koordinasyon



4 lü (tetrahedral) koordinasyon



2 li (lineer) koordinasyon

$$r_a/r_b > 1$$

$$r_a/r_b = 0,73-1$$

$$r_a/r_b = 0,41-0,73$$

$$r_a/r_b = 0,23-0,41$$

$$r_a/r_b = 0,15-0,41$$

$$r_a/r_b < 0,15$$

# Elektronegativite

Herhangi bir bileşimin atomlarının ne tür bir kimyasal bağla bağlanmış olduğunu kesin olarak belirlemek mümkün müdür?

Bunun için iki kavram tanımlanmıştır: 1) elektronegativite ve 2) iyonlaşma potansiyeli.

**Elektronegativite**, 'bir molekül içerisindeki bir atomun kendisine elektron çekebilme yeteneğidir'. Boyutsuz bir değer olan elektronegativite, moleküllerdeki atomlar arası bağların gücünden hesaplanmıştır.

***Elektronegativite kovalent bir bağın iyonik olabilme ölçüsüdür ve bir moleküldeki iki atomun yük elektronlarını ne ölçüde eşit olarak paylaşabileceklerini gösterir.***

# Elektronegativite

Elektronegativite periyotlarda sağa doğru artar, gruplarda aşağıya doğru azalır.

Elektronegativite değeri düşük olan elementler, elektron verici; yüksek olanlar elektron alıcıdır.

<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5		<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2	<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8		<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 2,0	<b>Sc</b> 1,3	<b>Ti</b> 1,5	<b>Ge</b> 1,8	<b>As</b> 2,0	<b>Se</b> 2,4	<b>Br</b> 2,8
<b>Rb</b> 0,8	<b>Sr</b> 1,0	<b>Y</b> 1,2	<b>Zr</b> 1,4	<b>Sn</b> 1,8	<b>Sb</b> 1,9	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 2,5
<b>Cs</b> 0,7	<b>Ba</b> 0,9						

Elektronegativite değerleri birbirine yakın iki element iyonik özelliği son derece düşük kovalent bağ oluşturur. Elektronegativite değerleri arasındaki fark arttıkça, iyonik özelliği o oranda artan bağlar oluşur

# Elektronegativite

Elektronegativite farkı	% iyonik özellik	Elektronegativite farkı	% iyonik özellik	Elektronegativite farkı	% iyonik özellik
0,1	0,5	1,2	30	2,3	74
0,2	1	1,3	34	2,4	76
0,3	2	1,4	39	2,5	79
0,4	4	1,5	43	2,6	82
0,5	6	1,6	47	2,7	84
0,6	9	1,7	51	2,8	86
0,7	12	1,8	55	2,9	88
0,8	15	1,9	59	3,0	89
0,9	19	2,0	63	3,1	91
1,0	22	2,1	67	3,2	92
1,1	26	2,2	70		

# Kimyasal Bağlar: *Genel kurallar*

Genel olarak, peryodik çizelgede komşu olarak bulunan iki element arasında güçlü bir kovalent bağ vardır.

Buna karşın peryodik çizelgenin farklı uç bölgelerinde yer alan elementler arasında güçlü iyonik bağlar oluşur (örneğin NaCl ve CsF' de olduğu gibi).

Metaller ile kompleks anyonlar arasındaki bağlar da güçlü iyonik karakter gösterirler (örneğin  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  gibi).

# Kimyasal Bağlar: *Genel kurallar*

- Herhangi bir katyon ve iki anyondan, iyon yarıçapı daha büyük olan anyonun oluşturacağı bağlar daha kovalenttir. (Örneğin  $MgS$ ,  $MgO$ ' den daha kovalenttir).
- Herhangi bir anyon ve iki katyondan, iyon yarıçapı daha küçük olan katyonun oluşturacağı bağlar daha kovalenttir. (Örneğin  $MgO$ ,  $BaO$ ' dan daha kovalenttir).
- İyon yarıçapları benzer fakat yükleri farklı olan iyonlardan, daha büyük yüklü olan iyon en kovalent bağı oluşturur. (Örneğin  $CaO$  daki  $Ca-O$  bağı  $Na_2O$  daki  $Na-O$  bağından daha kovalenttir).
- Peryodik Çizelgenin orta kesimindeki peryotların ortasında yer alan metallerin iyonları, peryodik çizelgenin ilk iki veya üç grubundaki iyonlara oranla, anyonlarla daha kovalent bağlar yaparlar. Örneğin  $CdS$ ,  $CaS$ ' den;  $FeO$ ,  $MgO$ ' den daha kovalenttir).



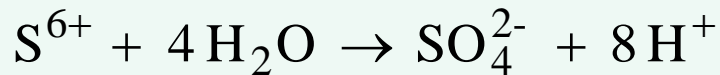
# İYON POTANSİYELİ

Herhangi bir iyonun bir hidroksit halinde çökelebilmesi, en azından teorik olarak, **iyon yükünün iyon yarıçapına oranı** olarak ifade edilen iyonik potansiyel kavramına bağlıdır.

Su içerisinde bulunan herhangi bir pozitif yüklü iyon, çevresindeki su moleküllerinin negatif yüküne yakınlık duyar.

Eğer metal ve oksijen arasındaki çekim, hidrojen ve oksijen arasındaki çekimden **daha zayıf ise**, metal su içerisinde çözülmüş katyon halinde kalır ve hareketine devam eder. **Örnek: Na<sup>+</sup>' nın davranışı**

Eğer metal ve oksijen arasındaki çekim ve oluşan bağ, hidrojen ve oksijen arasındaki çekimden **daha sağlam ise**, metal bir veya daha fazla sayıda oksijen atomu ile birleşerek bir anyon (hidroksit) oluşturur ve H<sup>+</sup> iyonu serbest kalır. Örneğin, S<sup>6+</sup> su ile reaksiyona girerek **sülfat** anyonunu oluşturur.



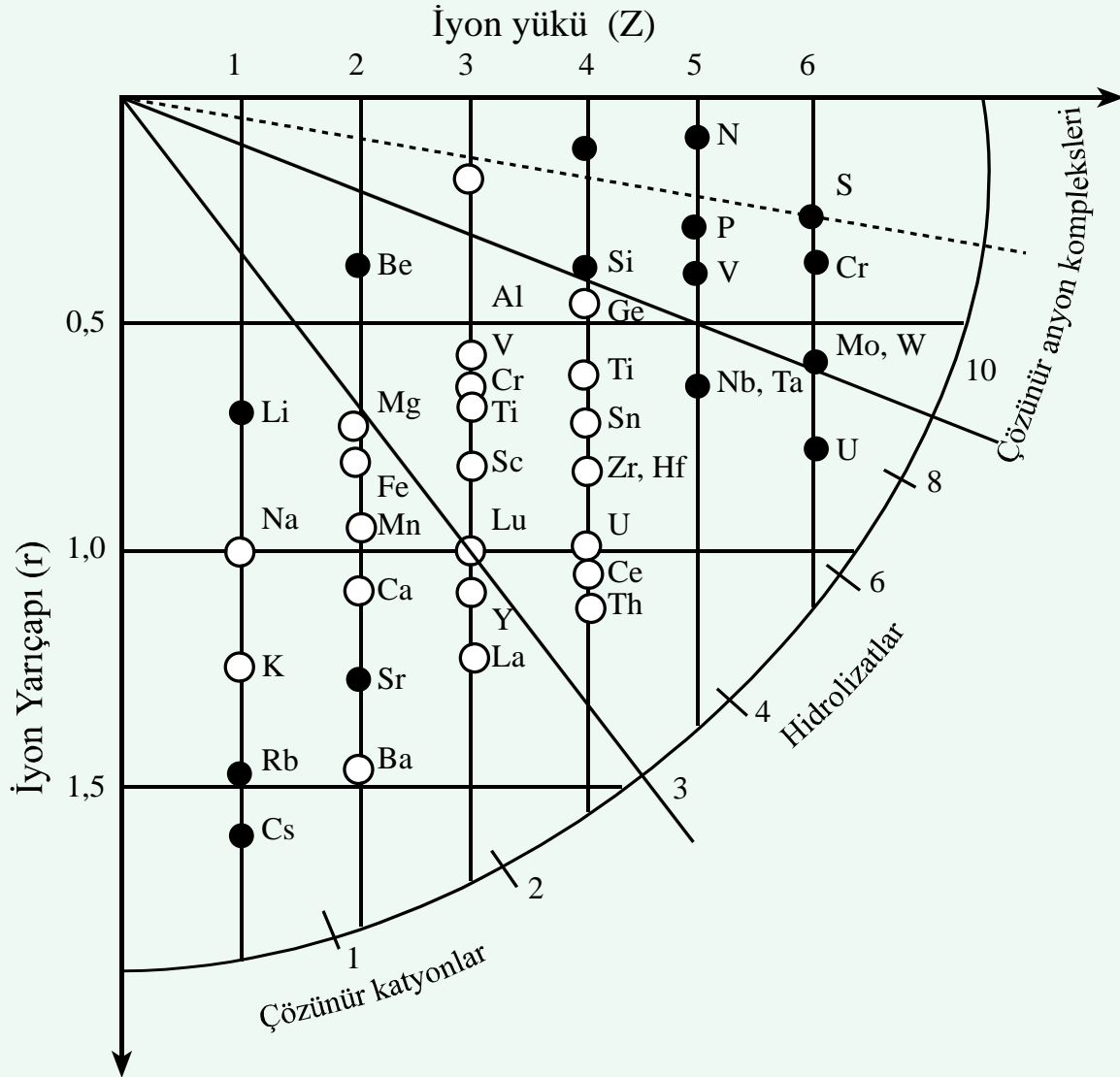
# İYON POTANSİYELİ

Eğer her iki bağ da benzer güçte ise, çözünmez hidroksit kompleksleri  $[Zn(OH)_2]$  oluşur. Böyle durumlarda, küçük iyon yarıçaplı ve büyük yüklü iyonlar en sağlam metal-oksijen bağlarını oluşturur.

*Böylece iyon potansiyeli, herhangi bir iyonun serbest mi davranacağı, oksijenle bir anyon mu oluşturacağı, yoksa bir hidroksit olarak mı çökeceğini denetleyen bir ölçüdür.*

İyon Pot.	Metallerin davranış şekilleri
1 - 3	Jeokimyasal olarak hareketli elementler. Kolay çözülür katyonlar.
4 - 5	Elektron vererek bazları oluştururlar. Normal pH da çözülebilirler.
4 - 5 ve 10 - 12	Amfoterdirler. Zor çözülürler. Oksit ve hidroksitler oluştururlar.
10 -12	Elektron alarak asitleri oluştururlar. Anyon kompleksleri oluşturmaya eğilimlidirler
> 12	Aşırı polarizasyon ve hidratizasyon söz konusudur.

# İYON POTANSİYELİ



# İZOMORFİZMA (Eşşekillilik)

Katı ergitik serisi oluşturan karışımların uç üyeleri genellikle benzer mineralojik özellikler sunar. Örneğin Olivin  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$

Bu mineral için her türlü Mg/Fe oranı mümkündür. Sonuçta oluşan her iki uç ürünün, yani Fe' li olivin (fayalit =  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) ve Mg'lu olivinin (forsterit =  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) kristal şekli ve yapısı çok benzerdir. Bu olaya **izomorfizma** denir ve olivinin forsterit ve fayalitin bir karışımı olduğu şeklinde ifade edilir.

- Aynı ya da çok benzer kristal şekline sahip bileşikler izomorfturlar.
- İzomorf iki bileşik, iyon yarıçapları birbirinin aynı ya da çok benzer iyonlar içermelidir.
- İzomorf iki bileşik katı ergiyik serisi oluşturabilir.
- İzomorfluğun en iyi ve katı ergiyiğin en mükemmel geliştiği bileşikler, iyonları benzer kovalent karakter gösteren bileşiklerdir. Örneğin,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  birbirlerine çok yakın büyüklükte olmalarına rağmen, sfaleritin yapısı pirotinin yapısından farklıdır. Çünkü Zn-S bağı Fe-S bağına göre daha kovalenttir.