

KRİSTALKİMYA

- Kristalkimyanın görevi; kristallerin kimyasal bileşimi ile fiziksel ve geometrik özellikleri arasındaki ilişkileri saptamak, özellikle kristal yapılarının, yani kristaldeki atom dizilişlerinin hangi esaslara göre onun kimyasal bileşimine bağlı olduğunu ortaya çıkarmaktır. Bir diğer ifade ile kristalkimyanın vazifesi; kristalin maddeler yapısında etkin olan kimyasal yasaları göstermek, bunlar yardımıyla fiziksel ve geometrik özelliklerini açıklamak, farklı kristaller arasındaki belirli ilişkileri ortaya çıkarmaktır. Tek tek moleküllerle ilgilenen molekülkimyasından farklı olarak, kristalkimya sayısız atom ve moleküller arasındaki karşılıklı etkilerden bahseder.

1. KRİSTAL KAFESİN YAPI UNSURLARI

► 1.1. Atom ve İyon Çapları

- Kristal kafesi oluşturan atom ve iyonlar birbirleriyle karşılıklı temas eden kürecikler şeklinde kabul edilir ve yarıçaplarının toplamı aralarındaki mesafeyi oluşturur.
- 1. Periyodik sistemde atomların çapları, atom ağırlığının artması ile düşey yönde yukarıdan aşağıya büyümektedir.
- 2. Periyodik sistemde yatay yönde soldan sağa atom hacmi ve çapları küçülmektedir.
- 3. Yukarıdaki iki kural nedeniyle, periyodik sistemde çapraz duran iki element yaklaşık aynı iyon yarıçapına sahiptir.
- 4. Aynı elementin iyon çapı negatif elektrik yükünün artmasıyla büyümektedir.
- Atom ve iyon çapları koordinasyon sayısı ile de değişmektedir. Kristal kafesteki koordinasyon sayısı arttıkça, atom ve iyon çapları da büyümektedir.
- Farklı elektrik yüklü iki iyon birbirlerine temas ettiklerinde; katyon, anyonun elektronlarını kendine çekerek elektron yörüngelerinin deforme olmasına, dolayısıyla iyonun simetrisinin bozulmasına neden olur. Bu olaya **iyon polarizasyonu** denir.

1.2. Koordinasyon grupları ve sayıları

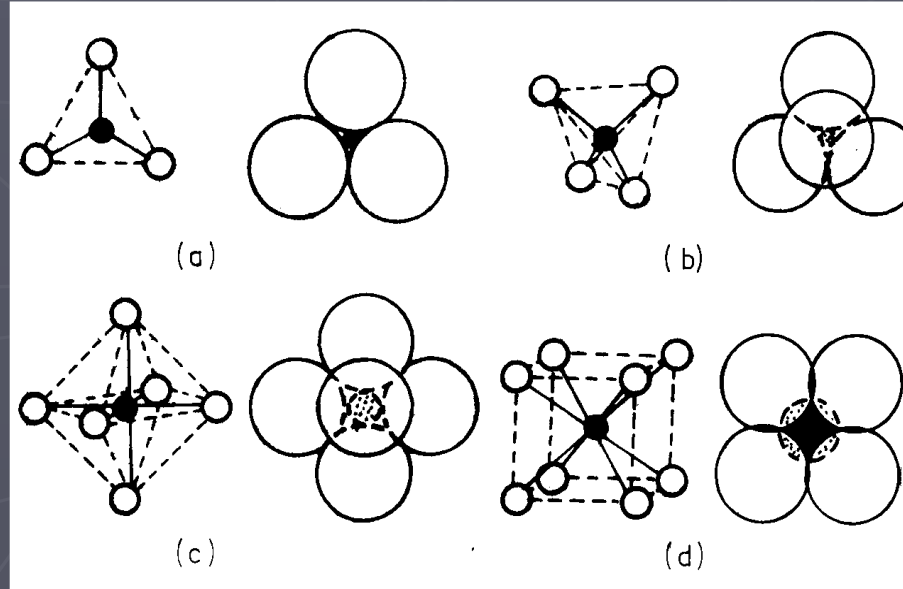
Kristal yapı unsurları katı kürecikler şeklinde kabul edildiğinde, farklı büyüklükteki küreciklerin karşılıklı temaslarında bunlar mümkün geometrik dizilişler, **koordinasyon grupları** meydana getirebilir.

a) A küresi üç tane B küresiyle sarılmıştır. B küreleri bir **eşkenar üçgen** oluştururlar.

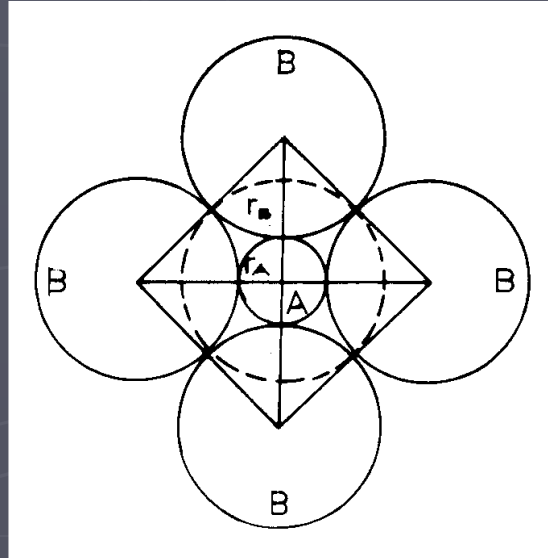
b) A küresi dört tane B küresi ile sarılmıştır. Bu suretle **tetraedrik** bir dizilim meydana gelmiştir.

c) A küresi altı tane B küresiyle sarılmıştır. Küreler bir **oktaeder** şeklinde gruplanmıştır.

d) A küresi sekiz tane B küresi ile sarılmıştır ve **küp** şeklinde bir dizilim meydana gelmiştir.



- Küre çapları arasındaki ilişkiler belirli sınır değerlerine, yani **çap-bölümleri** 'ne karşılık gelmektedir. Çap bölümleri $r_A:r_B$ (A= katyon, B=anyon) polarizasyondan başka kafes tipi ile de etkilenmektedir. Strüktür tiplerinde **sınır-değeri** 'nin önemi büyüktür. Bir çap-bölümünün sınır-değerinin geometrik elde edilmesini bir örnekle açıklayalım. Şekil 2 de NaCl-tipindeki bir kristalin oktaedrik küre dizilimi kağıt üzerinde iz düşürülmüştür. Noktalı B küresinin biri ön tarafta, diğeri arka tarafta düşünölmelidir.
- Çaplar arasındaki ilişki şu şekilde hesaplanabilir :
 $r_A+r_B=r_B \cdot \sqrt{2}$, $r_A/r_B = \sqrt{2}-1=0.414$



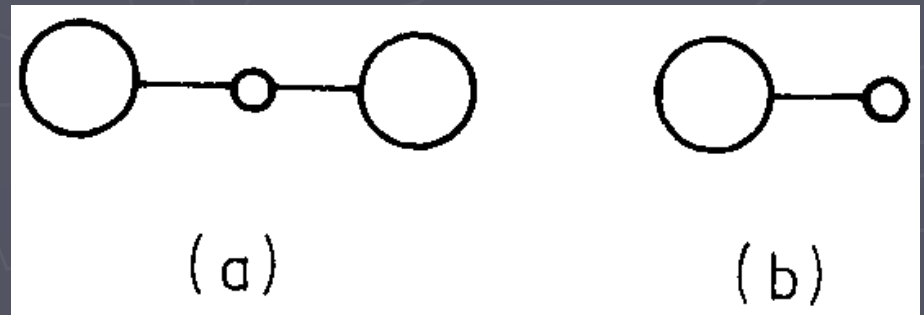
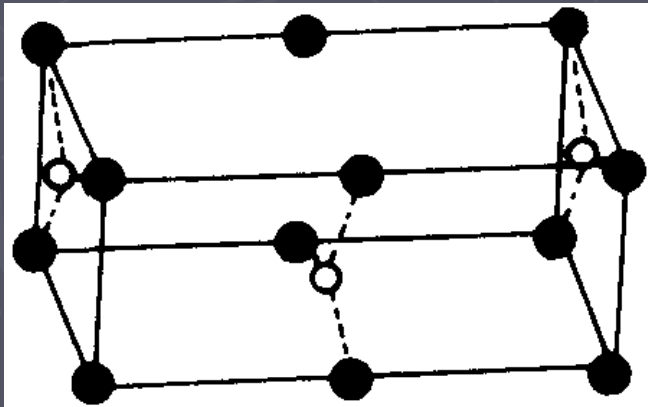
- İki sınır-değeri arasında tamamen belirli bir kafes tipi kararlıdır. Koordinasyon sayısı arttıkça, sınır-değeri de büyümektedir.

Koordinasyon Sayısı	Koordinasyon Grubu	Sınır-Değeri (r_A/r_B)	Kafes Tipi
3	Eşkenar üçgen	0.15	BN-tipi
4	Tetraeder	0.22	ZnS-tipi
6	Oktaeder	0.41	NaCl-tipi
8	Küp	0.73	CsCl-tipi

- AB₂ formüllü maddeler için çap ilişkisi $r_A:r_B$; >0.732 florit-tipi kafes, $0.732-0.414$ rutil-tipi kafes, $0.414-0.225$ kuvars tipi kafes.
- 3 tip atomdan oluşan bileşiklerde iki farklı çap-bölümü dikkate alınır. Örneğin CuFeS₂ de çap bölümü $r_{Cu}:r_S$ ve $r_{Fe}:r_S$ dir.

- Merkezi atomdan eşit mesafede bulunan aynı tip komşu atomların sayısına **koordinasyon sayısı** denir. Bu sayıyı atom çaplarının büyüklükleri tayin eder. Kristal strüktürlerinde daha çok 1, 2, 3, 4, 6, 8 ve 12 koordinasyon sayıları söz konusudur.
- 1. Bir merkezi atom 12 eşit büyüklükteki yapı unsuru tarafından sarılmışsa, kesif hekzagonal ve kesif kübik dizilim meydana gelir. 12 li koordinasyon yalnız küçük, nötr kafes unsurları içeren kristal kafeslerinde mümkündür. Örneğin asal gazlarda ve elementer metallerde.
- 2. Koordinasyon sayısı 8 olan kafeslere küp şeklinde dizilime sahip, daha çok metallerde rastlanır. Örneğin alkali-metaller.
- 3. Bir merkezi katyon etrafında oktaedrik olarak dizilmiş bir çok iyon-kafesin koordinasyon sayısı 6 dir. Yaygındır ve özellikle NaCl-, rutil- ve nikelarsenid-tipleri.
- 4. Koordinasyon sayısı 4 olan kafes tipi elementlerden C un modifikasyonu elmasta ve bileşiklerden örneğin çinkoblend de mevcuttur. Silikatların $[SiO_4]^{-4}$ grupları.

- ▶ 5. Üç aynı tip yapı unsuru bir eşkenar üçgenin köşelerinde bulunduğunda, koordinasyon sayısı 3 dür. Bu eşkenar üçgenler bir düzlem içinde yanyana gelerek bir kafes düzlemi veya kafes tabakası oluşturur. Böyle kafes tabakaları ise daha büyük aralıklarla üstüste yığılarak kristal-kafesi meydana getirir. Örneğin grafit, molibdenit gibitabaka kafesler.
- ▶ 6. Koordinasyon sayısı 2 olduğunda, merkezi atom her iki taraftan iki aynı atom ile sarılmış olup, bunlar bir doğru üzerinde bulunurlar ve iki yönlü molekül oluştururlar. Bu kompleksler yanyana gelerek zincirleri ve kafesleri meydana getirmektedir. Örneğin CO₂-kafesi.
- ▶ 7. Tek yönlü moleküllerin koordinasyon sayısı 1 dir. Bunlar molekül-kafes oluşturur.

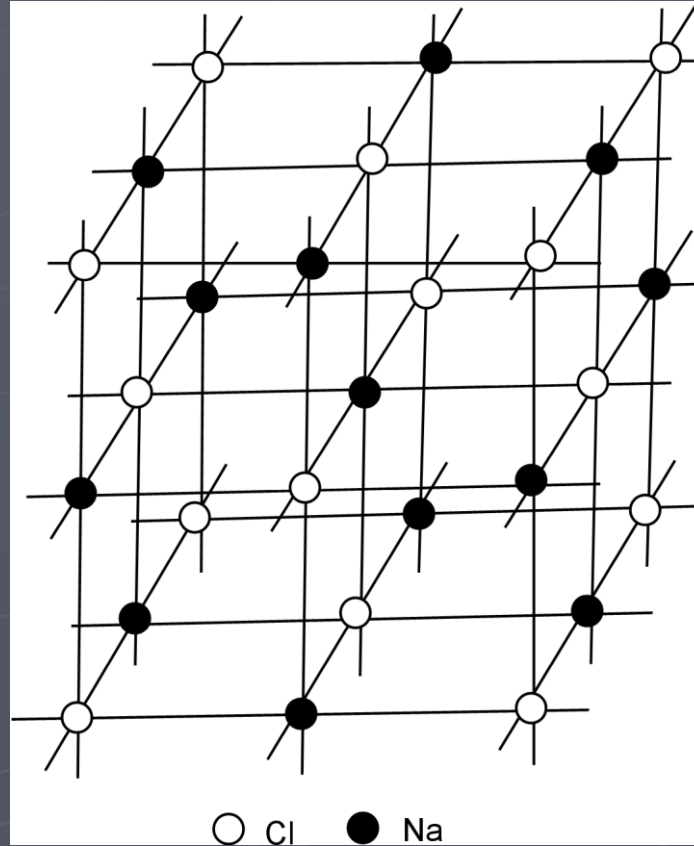


2. KOORDINASYON KAFESLERİ

- ▶ Birbirinden farklı koordinasyon kafesleri mevcuttur. Bunlarda kafes yapı unsurları yanyana dizilmekte, birbirleriyle koordine olmaktadır. Bir başka ifade ile, eşdeğer kafes yapı unsurları aynı kurallar çerçevesinde yanyana simetrik olarak yığılmaktadır.
- ▶ 1. Üç boyutlu sonsuz koordinasyon-kafes=Hacimkafes.
- ▶ 2. İki boyutlu koordinasyon-kafes=Ağ- veya Tabaka-kafes.
- ▶ 3. Bir boyutlu koordinasyon-kafes=Zincir- veya Şerit-kafes (düzgün-zincir, zikzak-zincir, tetraeder-zincir, oktaeder-zincir),
- ▶ 4. Sıfır boyutlu koordinasyon-kafes=Nokta-, Ada- veya Molekül kafes

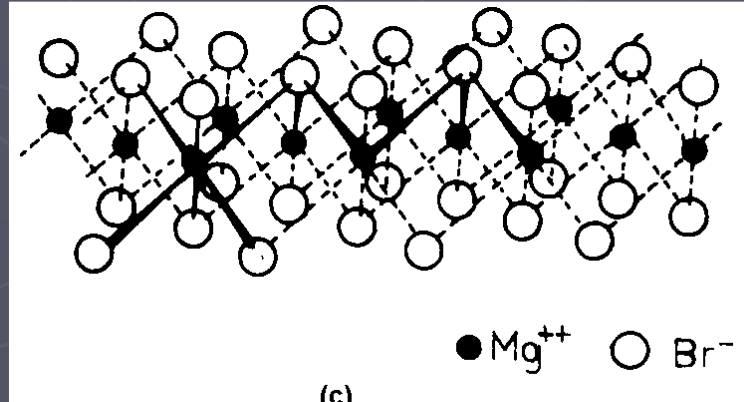
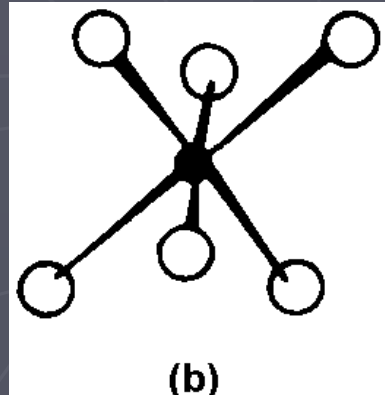
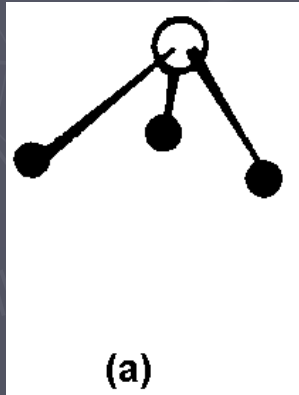
► 2.1. Hacim-kafes

- Hacimkafes biçimi koordinasyon sayısına bağlı olan koordinasyon-poliederi ile karakteristiktir. Örneğin Mg, Cu, -Fe, C (elmas), NaCl, CsCl, NiAs, ZnS, CaF₂, TiO₂, CuO₂ vs. kafes tipleri.



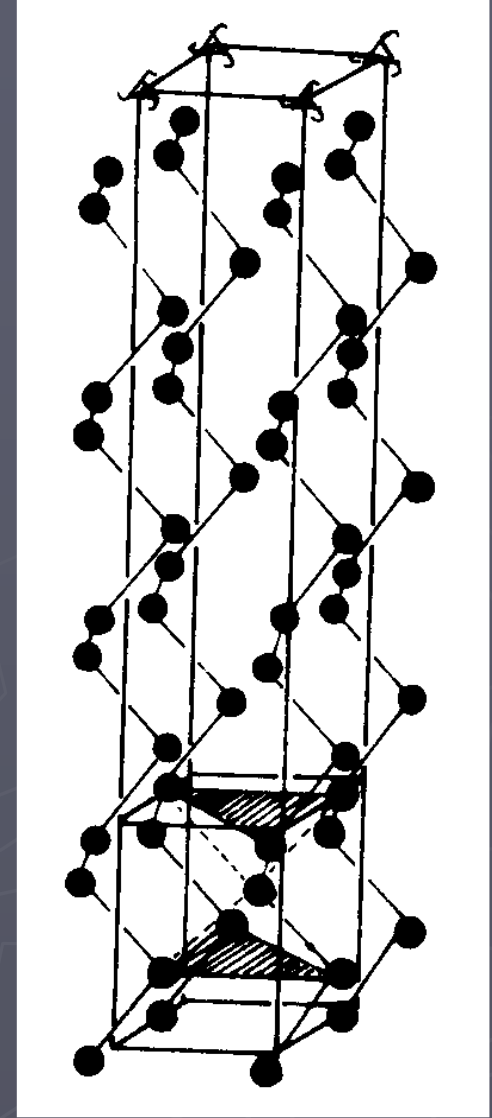
► 2.2. Ağ- veya Tabaka-kafes

- Ağ- veya tabaka kafeste yalnız iki yönde koordinasyon ilkesi sonsuza kadar devam etmekte ve bu suretle tabakalar meydana gelmektedir. Bu tabakalarda belirli mesafelerde üstüste paralel yığılarak tabaka-kafesi oluşturmaktadır. Her bir tabaka daha büyük ara boşluklarla birbirinden ayrılır. Bunlar grafitte olduğu gibi, bir tip atom diziliminden oluştuğu gibi, birçok tip atom dizilimlerinden (örneğin molibdenit) de oluşabilir. $MgBr_2$ 'ün tabaka-kafesi üç tip atom diziliminden meydana gelmiş tabakalar içermektedir. Br-atomlarının oluşturduğu iki tabaka arasında bir Mg-atom tabakası yer almaktadır. Her Mg-atomu 6 Br-atomu tarafından, oktaedrik olarak sarılmıştır ve her Br-atomu 3 tane Mg-atomu ile bağlantılıdır.
- Fillosilikatlar tabaka-kafese sahiptir.



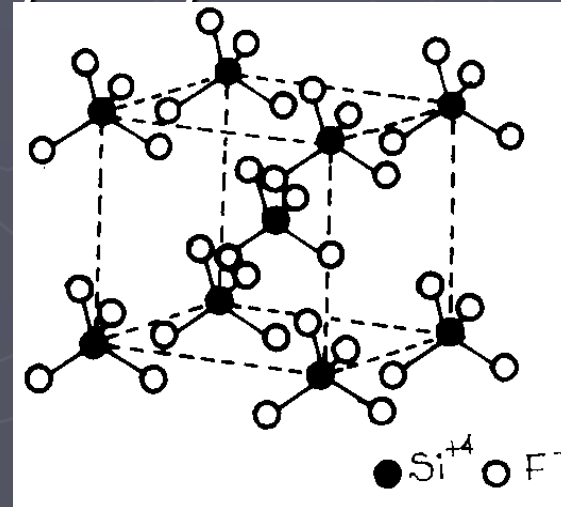
► 2.3. Zincirkafes

- Zincirkafeste atomlar doğrusal olarak (bir boyutta) Van der Waals tipi zayıf kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanmışlardır. Örneğin Te ve Se bağımsız zincirlerden oluşan bir kafese sahiptir. Bunlar trigonal bir zincirkafestir ve atomlar spiral şeklindeki zincirler halinde sıralanmışlardır. Minerallerden piroksen ve amfibol grubu (inosilikatlar) zincirkafese sahiptir.



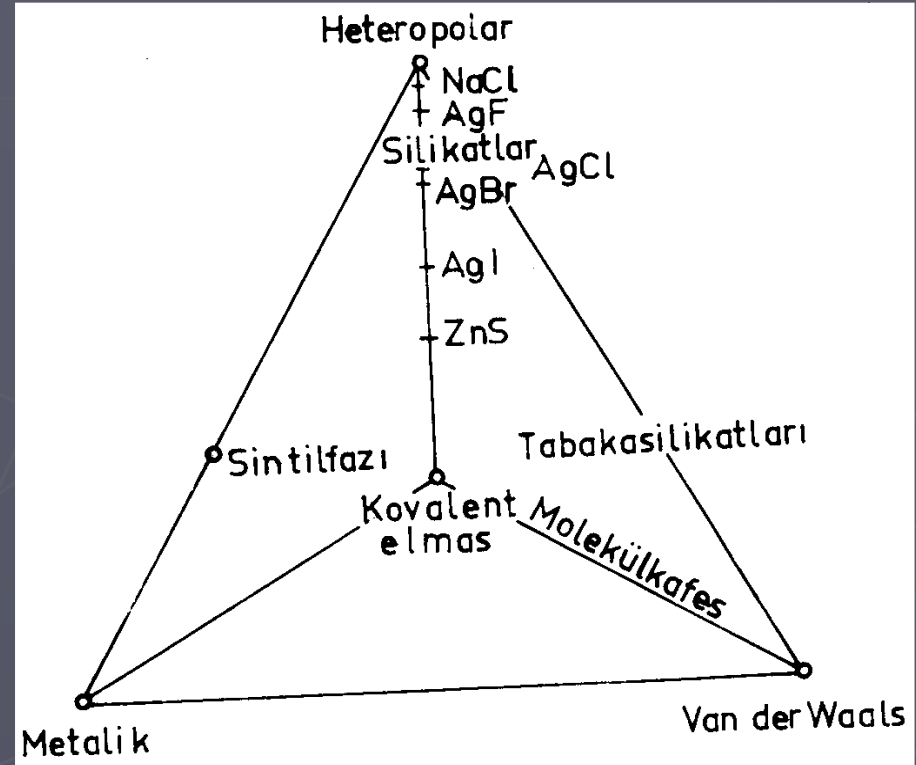
► 2.4. Ada Kafes

- Yapı unsurları arasında koordinatif bağlantı yoktur. Belirli miktarda yapı unsuru adalar veya moleküller halinde gruplanmaktadır. Bu ada veya moleküller genellikle kimyasal moleküllere veya çekirdeklere karşılık gelmektedir. Molekülün atomları birbirlerine kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Silisyum-tetraflorid'in (SiF_4) kafesinde 4 F-atomu tetraedrik olarak bir merkezi Si-atomu etrafında sıralanmıştır. Bunlar elektrik nötr bir kompleks oluşturmakta ve bu kompleksler (moleküller) iç merkezli bir küp simetrisine uygun olarak sıralanarak birim hücreyi meydana getirmektedir. Kristal kafes içerisinde kompleksler birbirleriyle zayıf Van der Waals tipi kuvvetlerle bağlanmışlardır.



3. KRİSTAL KAFESTEKİ KİMYASAL BAĞLAR

- Kristal kafesi oluşturan yapıtaşları arasında özellikle dört ayrı kimyasal bağ mümkündür.
- İyonik Bağ (Heteropolar Bağ),
- Atomik Bağ (Homoopolar Bağ veya Kovalent Bağ),
- Metalik Bağ
- Van der Waals Bağ (Molekül Bağ).



► **3.1. İyonik Bağ (Heteropolar Bağ)**

► İyonik bağlı kafeslerde kimyasal unsurlar pozitif ve negatif elektrik yüklü iyonlar, yani katyon ve anyonlardır. Bir başka ifade ile, atomlar elektriksel nötr durumlarını elektron vermek veya almak suretiyle yitirmişlerdir. Bu tip kimyasal bağlarda atom elektronlarını vermekte, bir diğer atom da bunları almakta, bu suretle oluşan iyonlar dış elektron yörüngeleriyle asal gaz yapısına, dolayısıyla büyük kararlılığa sahip olmaktadır.

► Kafeste bulunan iyonlar Coulomb elektrostatik çekme kuvveti ile birbirine bağlanmaktadır. İyonların birbirini çekme kuvveti elektrik yükleri ile doğru, iyon çapları ile ters orantılıdır. Burada K çekme kuvveti, n dielektrizite sabitesi, e_1 ve e_2 elektrik yükleri, r_1 ve r_2 pozitif ve negatif elektrik yüklü iki iyonun çaplarıdır.

►
$$K = \frac{1}{n} \cdot \frac{(e_1 \cdot e_2)}{(r_1 + r_2)}$$

- ▶ Çekme kuvveti ile kristallerin birçok fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. İyonik bağlı kristallerde iyon mesafesi büyüdükçe, erime ve kaynama noktaları azalmaktadır. Buna karşın elektrik yükü (değerlilik) arttıkça, erime noktaları da artmaktadır.
- ▶ İyon kafesli kristaller ortak şu karakteristik özellikler gösterirler:
 - ▶ a. Elektrik iletkenlikleri çok azdır.
 - ▶ b. Erimiş olduklarında oldukça büyük elektrik iletkenliğine sahiptir.
 - ▶ c. Genellikle suda kolay çözünürler.
 - ▶ d. Erime ve süblimasyon (katı→gaz) dereceleri yüksektir.
 - ▶ e. Genellikle şeffaf, renksiz ve renkli-şeffaftırlar.
 - ▶ f. Termik-genleşme, kompresibilite (sıkıştırılabilme), sertlik, kopma gibi diğer fiziksel özellikler iyonik bağın şiddetine bağlıdır.

► **3.2. Atomik Bağ (Homoopolar Bağ veya Kovalent Bağ)**

- Atomlar dış yörünge elektronlarını ortak kullanarak yapılarını asal gaz yapısına çevirirler. Örneğin, klor atomunun dış yörüngesinde 7 elektron bulunmakta, iki klor atomu yan yana gelerek dış yörüngelerindeki bir elektronu ortak kullanarak 8 elektrona sahip olurlar ve kararlı asal gaz yapısına ulaşırlar. ($\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{ClCl}$). Oluşan moleküller Wan der Waals gibi başka kuvvetlerle birbirlerine bağlanarak zincir oluşturabilirler.
- a. Koordinasyon sayısının küçük olduğu durumlarda Cl_2 , HCl , H_2O , S_8 , P_4 vs. gibi tek molekül oluştururlar.
- b. Erime ve buharlaşma dereceleri düşüktür.
- c. Yüksek koordinasyon sayılı kristaller genellikle suda çözünmezler, yüksek sertliğe ve erime derecelerine sahiptirler.
- d. Elektriği iletmezler, katı ve erimiş halde iyi izolatördürler.
- e. Işığı kırma indisleri yüksek, refleksiyon (yansıtma) yetenekleri kuvvetlidir. Örneğin elmas ve karbidler.
- f. Kristalin ve çözünmüş durumlarında farklı absorpsiyon gösterirler. Buna karşılık iyonik bağlı kristallerde kristalin fazdan çözünmüş faza geçişte herhangi bir absorpsiyon değişimi beklenmez.

► 3.3. Metalik Bağ

- Atomlar gene asal gaz yapısına dönüşme eğilimindedir. Bunun için atomlar değerlik elektronlarını vererek bir elektron bulutu meydana getirmişlerdir. Bu elektron bulutu içinde pozitif atom gövdeleri biraraya toplanmış olup, bunlar arasındaki çekme kuvveti kafes enerjisini meydana getirir.
- İyonik ve kovalent kafeslerde bağlar yönlenmiş ve değerlik elektronları tespit edilmiş olduğu halde, metalik kafeslerde atom gövdeleri yönsüz ve küresel bir yük dağılımı içerirler. Bu nedenle yapıda asıl rolü küresel dizilimin geometrisi oynar.
- Elementlerin çoğunluğu, 3/4 kadarı metalik bağa sahiptir. Metaller kübik yüzey ve hacim merkezli, hekzagonal basit ve ender olarak da basit küp şeklinde kristalleşirler.
- Gerek katı, gerekse erimiş durumlarında,
 - a. Elektrik ve ısı iletkenlikleri yüksektir.
 - b. Işığı geçirmezler, yani şeffaf değildirler.
 - c. Az veya çok metalik parlaklığa sahiptirler.
- Metallerin erime ve kaynama dereceleri, termik genleşmeleri, kompresibilite ve plastik şekillenme gibi diğer mekanik ve fiziksel özellikleri bağ kuvvetlerinin farklılığına göre değişir.

► 3.4. Van der Waals Bağ (Molekül Bağ)

- İyonik, kovalent ve metalik bağ tek başına asal gazların ve moleküllerin (N_2 , H_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_6 , S_8 , As_4O_6 vs.) kristal durumuna geçmesini mümkün kılmamaktadır. Bu tip kimyasal unsurların birleşmesinde Van der Waals kuvveti adı verilen zayıf bir ek kuvvet daha vardır. Van der Waals kuvvetlerine diğer bağların egemen olduğu kristal kafeslerde de rastlanmakla birlikte, diğer bağ kuvvetlerine göre çok küçüktür. Bu nedenle, ancak çok düşük sıcaklıklarda asal gaz ve moleküllerde fark edilebilecek niteliktedir. Örneğin, He -271.5 C ve H_2 -270 C de basit hekzagonal, Ne -268 C, Ar -233 C, Kr -191 C ve Xe -185 C de yüzey merkezli küp kafeste kristalleşmektedir.
- Bu tip bağ organik bileşiklerde oldukça yaygındır. Minerallerde ise kükürt (S_8), realgar (As_4S_4), kalomel (Hg_2Cl_2), arsenolit (As_4O_6) ve senarmontit (Sb_4O_6) bu gruba girerler. Van der Waals bağa sahip kristallerin sertlikleri çok düşük olup, elektriği de iletmezler.
- Minerallerin çok az bir kısmında bir tek tip kimyasal bağ mevcuttur. Çoğu kristallerde **karişik bağlar** egemendir.

4. KAFES ENERJİSİ

- Bir kristal kafesteki yapıtaşları arasındaki bağ kuvvetlerinin şiddeti büyük önem taşır ve aynı zamanda kohezyon için önemli bir ölçüt oluşturur. Bu, kafesi yapıtaşlarına parçalamak, yani yapıtaşlarını normal durumlarından sonsuza götürmek, geometrik dizilime sahip katı halinden gaz haline geçirmek için sarfedilmesi gereken enerjiye **kafes-enerjisi** denir. Diğer bir ifade ile, 1 mol kristalin maddeyi kafes yapıtaşlarına, yani atom, iyon veya moleküllerine parçalamak için gerekli olan enerjidir.
- Kafesteki yapıtaşlarını birarada tutan en önemli kuvvet kimyasal bağlardır. Kafes Enerjisi (U) = -çekme enerjisi + itme enerjisi -Van der Waals enerjisi + mutlak sıfır enerjisi. Bir iyonik kristalin kafesinde (+) ve (-) işaretli yapıtaşları olduğu için, karşıt işaretliler arasında çekim, aynı işaretli yapıtaşları arasında da bir itme kuvveti ve enerjisi oluşacaktır. Van der Waals enerjisi Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelmektedir. Mutlak sıfır enerjisi ise bir kristaldeki atomların titreşimleri ile ilişkili bir enerji olup, düşük sıcaklıklarda azalmaktadır.
- Kafes enerjisinin büyüklüğü ile kristalin kimyasal, elektriksel, termik ve mekanik özellikleri arasında sıkı bir ilişki vardır. Örneğin, kafes enerjisi küçüldükçe; kristallerin kaynama ve erime noktası azalmakta, termik genleşme ve kompresibilite katsayısı, sertlik ve ayrıca iyonlararası mesafe de büyümektedir.

5. POLİMORFİ VE İZOMORFİ

► 5.1. Polimorfi

- Aynı kimyasal bileşime sahip bir maddenin iki veya daha fazla kristal tipinde, yani farklı strüktürlerde oluşabilmesine **polimorfi**, bu kristal tiplerine de polimorf kristaller denir. Bir polimorf maddenin farklı dizilimlerine ise **modifikasyon** denir. O halde modifikasyonlar aynı kimyasal bileşime sahip bir maddenin farklı durumlardaki halleridir. İki kristalin modifikasyona sahip maddelere dimorf, üç modifikasyona sahip olanlara ise trimorf, fakat genel olarak polimorf denir. Aynı elementin modifikasyonlarına ise **allotrop modifikasyonlar** denir. Örneğin kükürt, karbon ve bir çok metalin allotrop modifikasyonları mevcuttur.
- Polimorf maddelerin farklı kafes yapıları, onların sertlik, dilinimlenme, yoğunluk, erime noktası vs. gibi fiziksel, keza kimyasal özelliklerinin farklı olmasına neden olur.

- Belirli bir kristal kafesin içindeki yapıtaşlarının kararlı dizilimi yalnız belirli P ve T de mevcuttur. P ve T'deki değişim; polimorf modifikasyonların kafeslerinin değişmesine, dolayısıyla daha kararlı strüktürlere ve daha büyük kafes-enerjilerine sahip olmalarına neden olurlar. Dönüşüm hızı bazen o kadar yavaştırki, madde değişen yeni P-T koşullarında da durumunu bir süre koruyabilir. Bu tip modifikasyonlara **yarı-kararlı (metastabil) modifikasyon** denir. Normal P ve T koşullarında elmas karbonun; aragonit ise kalsitin (CaCO_3) metastabil modifikasyonlarıdır. Keza tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), meyerhoferit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) inyoitin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) metastabil fazlarıdır.
- Madde sabit P altında belirli bir T'de diğer modifikasyonuna dönüşür. Bu sıcaklık noktasına **dönüşüm noktası** denir. Bu, iki kristalin yanyana kararlı olduğu noktadır. Örneğin kükürt için normal atmosfer basıncında $+95.3^\circ\text{C}$. Dönüşüm noktasında bütün özellikler kesiklilik gösterir. Örneğin SiO_2 -modifikasyonlarının yoğunlukları sırayla şöyledir: Alçak-kuvars=2.65, Yüksek-kuvars=2.52, Yüksek-tridimit=2.3, Yüksek-kristobalit=2.32, SiO_2 -camı=2.20.

- İki tip dönüşüm vardır. **Monotrop dönüşüm** 'de süreç tek yönlü, **enantiyotrop dönüşüm** 'de ise süreç iki yönlüdür (tersinir).

Madde	Kararlı modifikasyon	Kararsız modifikasyon
Karbon (C)	Grafit (Hekzagonal)	Elmas (Kübik-hemimorf)
Demir sülfür (FeS ₂)	Pirit (Kübik paramorf)	Markasit (Ortorombik)
Civa sülfür (HgS)	Sinnober (Trigonal enantiyomorf)	Metasinnober (Kübik)
Kalsiyum karbonat (CaCO ₃)	Kalsit (Romboedrik)	Aragonit (Ortorombik)

► 5.1.1. Politipi

- Polimorfinin özel bir tipi politipidir. Polimorf bir maddenin c-ekseni yönünde farklı kafes sabitesine sahip olmasına **politipi** denir.
- Politip strüktüre en karakteristik örnek kaolinit, dikit ve nakrit, $Al_4((OH)_8/Si_4O_{10})$, polimorflarıdır. Bu üç modifikasyon birbirlerinden tabaka paketlerinin üstüste farklı yığılması ile ayrılır. Şöyleki; c0 kafes sabitesi dikitte kaolinitinkinin iki; nakritte ise dört mislidir. Yani kaolinitte $c_0=7.37 \text{ \AA}$, dikitte $c_0=14.45 \text{ \AA}$ ve nakrit'te ise $c_0=28.72 \text{ \AA}$ dur. Biyotit, lepidolit, filogopit gibi muhtelif kimyasal bileşimdeki mikalarda bir tabakalı strüktürden altı tabakalı strüktürlüye kadar hepsi mevcuttur.
- Grafitin biri hekzagonal ($c_0=6,696 \text{ \AA}$), diğeri trigonal ($c_0=3/2.6,696 \text{ \AA}$) olmak üzere iki modifikasyonu bilinmektedir. Daha yaygın olan hekzagonal modifikasyonda aynı yapıdaki karbon-ağları iki tipte, trigonal grafit strüktüründe ise üç ayrı tipte üstüste yığılmıştır.

► 5.2. İzomorfi

- Kristal yapıtaşlarının büyüklük ve deformasyon özellikleri onların belirli strüktür tiplerinde oluşmalarına büyük etki etmektedir. Örneğin polimorfide olduğu gibi, kristal kafesin yapıtaşlarından biri oldukça farklı büyüklükte ve farklı polarizasyon özelliğinde bir yapıtaşı ile yer değiştirirse, kafes yapısı hemen değişir. Kristal kafesin yapıtaşlarından biri yaklaşık aynı büyüklükte ve aynı polarizasyon özelliğinde bir diğer yapıtaşı ile yer değiştirirse, strüktür tipi aynen korunur. Diğer bir ifade ile; kristallerin aynı sınıfa ve benzer kimyasal bileşime sahip olması ve değişik oranlarda birbiriyle karışabilmesine **izomorfi**, bu tip kristallere ise **izomorf kristaller** denir.

- İzomorfiye tipik bir örnek olarak feldispatlar verilebilir. Ortoklas (KAlSi_3O_8), albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Bu üyelerden albit ve anortit birbirleriyle sürekli karışım kristalleri (plajioklaslar) oluşturmalarına rağmen, ortoklas diğer üyelerle sürekli karışmaz. Söz konusu iyonların çaplarını Å cinsinden karşılaştırıldığında ($\text{K}^+=1.33$, $\text{Si}^{+4}=0.40$, $\text{Ca}^{+2}=1.05$, $\text{Al}^{+3}=0.55$, $\text{Na}^+=1.00$), Ca^{+2} ve Na^+ , iyonlarının çapları birbirine uymakta; K^+ iyonunununki ise bunlardan büyük sapma göstermektedir. Aynı zamanda Al^{+3} ve Si^{+4} iyonlarının çapları da birbirleriyle karşılaştırılabilir. Bu nedenle, albit ile anortit arasında sınırsız, buna karşılık ortoklas ise albit ve anortit ile ancak yüksek sıcaklıklarda sınırlı bir izomorf seri oluşabilecektir. İzomorfiye diğer bir örnek olivin grubu mineralleridir (Forsterit- Mg_2SiO_4 ve Fayalit- Fe_2SiO_4).
- İyonlar belirli sınırları içinde boyutları itibarıyla aynı veya benzer ise birbirinin yerini almaktadır. İyonların karşılıklı birbirinin yerini almasında elektiriksel dengenin sağlanması gerekir. Örneğin anortitte bir değerli Na^+ 'un yerini iki değerli Ca^{+2} ; aynı zamanda da dört değerli Si^{+4} 'un yerini üç değerli Al^{+3} almakta, bu suretle yük dengesi sağlanmaktadır.

► 5.2.1. İzotipi

- Aynı strüktüre ve atomik oranlara sahip, yapıtaşlarının yarıçap oranları eşit veya yaklaşık eşit olan kristallere **izotip kristaller** denir. Diğer bir ifadeyle, iki kristalin izotip olabilmesi için aynı simetriye (hacim grubu), belirli mesafede içi içe geçmiş iki aynı kafese, ayrıca iki kafesin aynı eksenler ilişkisine ve parametre değerlerine sahip olmalıdır. İzotip kristallere halit (NaCl), galenit (PbS) ve periklaz (MgO) örnek verilebilir. Bu kristaller aynı yapıda olup, NaCl yapısında (yüzey merkezli küp kafes) kristalleşirler.
- Benzer strüktüre sahip kristallere de **homootip kristaller** denir. Örneğin kalsit (CaCO_3) ve dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], spinel (MgAl_2O_4) ve korund (Al_2O_3), ZnS polimorfları (çinkoblend ve vurtzit), SiO_2 polimorfları (kristobalit ve tridimit) homootip kristallerdir.
- Ne izotip, ne de homootip olan kristaller ise **heterotip kristaller** olarak adlandırılır. Bunlar kristalgeometrik ilişkileri bütünüyle farklı olan kafeslere sahiptir.

► 5.3. Diyadohi (Süstitüsyon)

- Kristal kafesteki bir yapıtaşının (atom ve iyon) yerini bir başka yapıtaşının almasına **diyadohi**, birbirlerinin yerini alan elementlere de **diyadoh elementler** adı verilir. Diyadohinin gerçekleşebilmesi için, elementlerin benzer atom veya iyon yarıçaplarına ve kimyasal bağa sahip olması, elektrostik yük dengesinin korunması gerekir. Diyadoh elementlerin atom ve iyon çapları arasındaki fark % 10-15 i geçmemelidir.
- Periyodik sistemdeki elementlerden atom numaraları arasındaki fark 9, 19 ve 33 civarında olanlar diyadohi için birbirlerini tercih ederler. Si-Al, Na-Ca, Mg-Fe ve Zn-Fe gibi element çiftleri. Diyadoh elementler farklı değerlikli olabilir. Ancak yapının nötrleşmesi için başka süstitüsyonlar da gerekli olur.
- Diyadohi her oranda olabildiği gibi, sınırlı bir oranda da olabilir. Olivin grubunda Fe ve Mg her oranda (% 100) birbirinin yerini alabilirken, ZnS'de Zn nun yerine Fe ancak % 20 ye kadar girebilir. Metalik demirde ise Fe yerine hiç Zn girmez. Kristal kafesteki iyonların süstitüsyonları karışım kristalinin formülünden de anlaşılır. Birbirlerinin yerini alan elementler parantez içinde virgülle ayrılarak yazılır. Örneğin (Mg,Fe)SiO₄.
- Diyadohi, uygun P, T ve C koşullarında mümkündür.

► 5.4. Karışım Kristal Oluşumu

- Kafes strüktürü değışmeksizin iyonların birbirinin yerini alması, kafes sabitelerinin değişerek kesiksiz bir kristal dizisinin oluşmasıdır. Karışım kristal oluşumuna katı çözeltiden veya eriyikten oluşum adı da verilmektedir. Oluşan ara karışım kristalleri iki uç üyenin kimyasal ve fiziksel (yoğunluk, ışığı kırma indisi vs.) özellikleri ile sıkı bir ilişki halindedir. Karışım kristaller hem izotip (izotip karışma), hem de homootip (homomorf karışma) ve heterotip (heteromorf karışma) kristaller arasında gelişebilir.
- İzomorf karışmaya manyezit ($MgCO_3$) ve siderit ($FeCO_3$) örnek verilebilir. Burada manyezit kafesindeki Fe-iyonlarının yerine aşama aşama Mg iyonları alabilir. Saf manyezit oluşuncaya kadar kristalografik sabiteler devamlı değişir. Feldispat, mika, olivin ve granat minerallerinde de izomorf karışım kristal oluşumları yaygındır.

6. KRİSTALLERDE ÖRGÜ HATALARI

- Bazı kristallerin fiziksel özellikleri incelendiğinde, elde edilen deneysel sonuçların teorik bulgulara uymadığı, aralarında daima az veya çok farkların bulunduğu görülmüştür. Örneğin, araştırmalar bir kristalin birim hücrelerinden itibaren hesaplanan teorik yoğunluğunun, fiziksel yolla bulunan yoğunluğundan farklı, daima biraz daha büyük olduğunu göstermektedir.
- Elektriksel yalıtkanlıkta da durum yine aynıdır. Örneğin, elektriksel yapı araştırmalarına göre, NaCl tamamen yalıtkan olması gerekirken, az da olsa bir iletkenlik gösterebilmektedir. Kristallerde gözlenen bu uyumsuz sonuçlar, onların mekaniksel özelliklerinde de kendini gösterebilir. Bilindiği üzere; kristaller çekilmeye zorlandığında, belirli bir sınırın geçilmesiyle deformasyona uğrar. Bu elastikiyet sınırı kristalin diğer özelliklerinden hesaplanabilir. Hesapla bulunan değerlere göre; kristaller denel bulunandan yaklaşık 10^4 katı kadar çok daha sağlamdır.
- Kristallerde teorik ve denel değerler arasındaki bu uyumsuzluklar **örgü hataları**'nın varlığını ortaya koymaktadır.

► 6.1. Kristal Örgü Hatalarının Sınıflandırılması

► I. Strüktürel (yapısal) Örgü Hataları

► 1. Noktasal Örgü Hataları

► a) Ara yabancı atom hataları

► b) Boşluk hataları

► c) Schotty ve Anti-Schotty hataları

► d) Frenkel ve Anti-Frenkel hataları

► 2. Çizgisel Örgü Hataları

► a) Kamusal hatalar

► b) Vidasal (helezoni) hatalar

► 3. Düzlemsel Örgü Hataları

► a) Kristal içi hatalar

► b) Kristal yapışma yüzeyleri hataları

► c) Dizilim hataları

► 4. Hacimsel Örgü Hataları

► II. Kimyasal Örgü Hataları

► III. Elektiriksel Örgü Hataları

► 6.1.1. Strüktürel Örgü Hataları

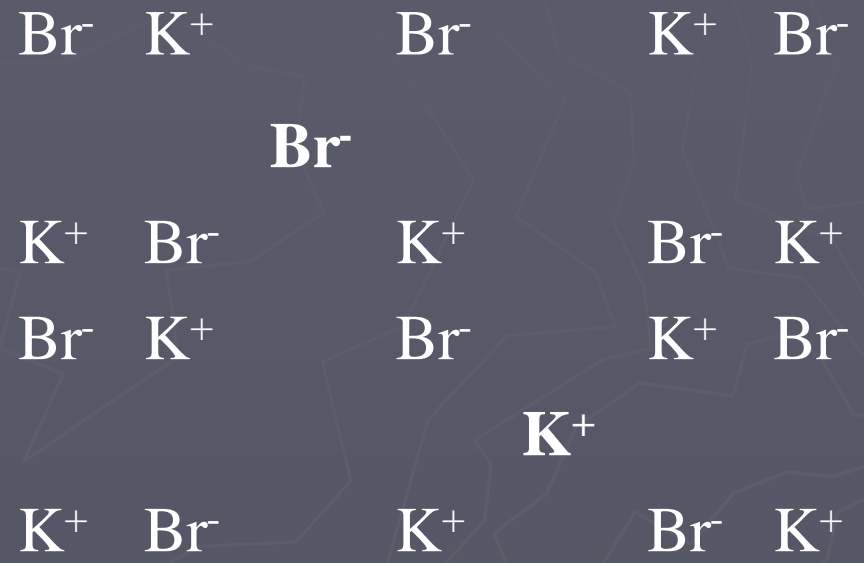
- Bu tip örgü hataları, yapıtaşlarının kristal içinde dizilmeleri gereken yerlerden başka yerlerde dizilmeleri ile meydana gelir. Bunlar kristallerde en çok rastlanan örgü hataları olup, özellikle metallerin bir çok özelliğini etkilemektedir. Yapıtaşlarının kristal kafesteki normal örgü noktalarına yerleşmemesi ile ortaya çıkan strüktürel örgü hataları kaç boyutlu olduklarına göre kendi aralarında sınıflandırılabilir.

► 6.1.1.1. Noktasal Örgü Hataları

- Bunlar sıfır boyutlu olup, bir yapıtaşının yerinin boş kalması ile meydana gelen **boşluklar**, yapıtaşının bulunmaması gereken yere bir yabancı yapıtaşının yerleşmesi ile meydana gelen **ara-atomları** ve bunların değişik kombinasyonlarından ibarettir.

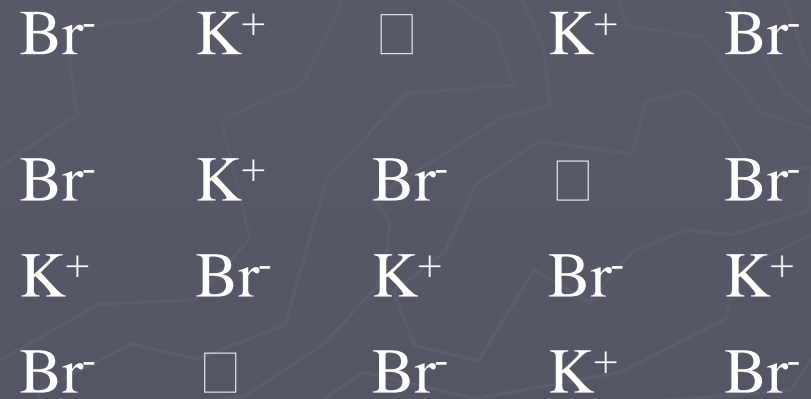
► **a) Ara Yabancı Atomları**

► Bu cins örgü hataları, kafeslerinde hiç bir yapıtaşı tarafından işgal edilmemiş boşluklar içeren kristallerde görülür. Doğadaki kristaller hiç bir zaman ideal koşullarda oluşmadıklarından, kafeslerine daima az veya çok yabancı atom veya molekül girebilir.



► b) Boşluklar

- Yüksek enerjili bir fotonun kristale çarpması ile bir elektron, hatta bir atom kafesten sökülüp atılabilir. Bu atom veya iyonun yeri bir boşluk olarak kalır ve bu da kristal kafesin periyodikliğini bozacağından bir noktasal örgü hatasına neden olur. Aynı zamanda kristal yüzeyindeki bir atomun yerini terk etmesiyle meydana gelen boşluk, kristalin içinden gelen atomlarla doldurulabilir ve bu suretle boşluk kristalin içine doğru kayar.

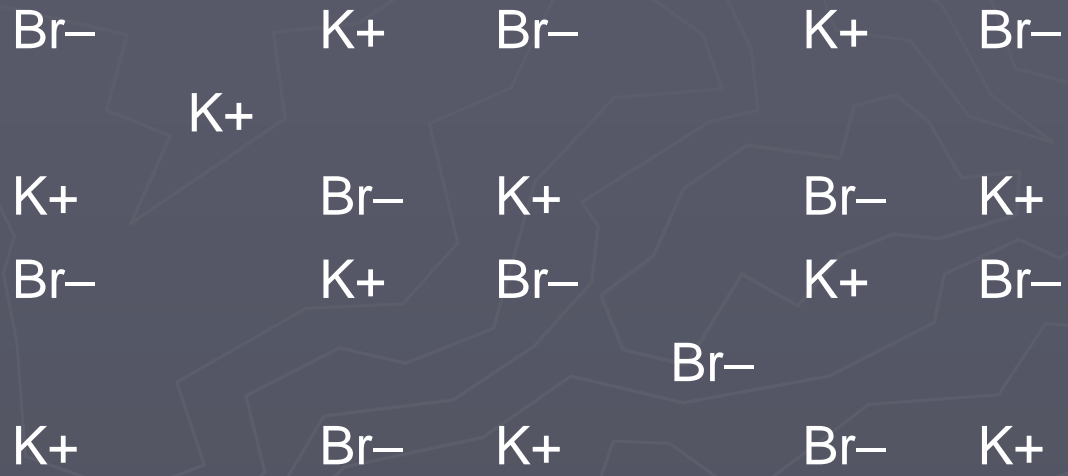
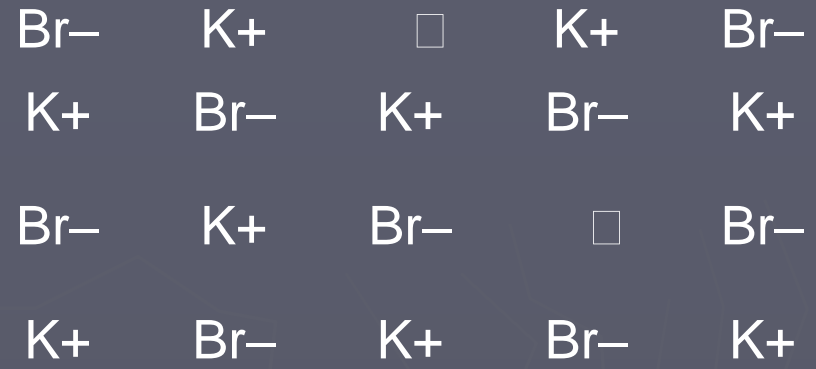


► c) Schottky ve Anti-Schottky Hataları

► Bir kristalden aynı sayıda katyon ve anyon çıkarılmasıyla **Schottky hataları** oluşur. Fakat bu tip hatalarda kristalin elektrostatik dengesi bozulmaz ve bu dizilim olasılıklarının yüksekliği enantiyotropiye etki eder.

► Kafes aralıklarında aynı sayıda anyon ve katyon bulunursa **anti-Schottky hataları** meydana gelir.

► Schottky hataları kristalin kimyasal özelliğine tesir etmez, fakat yoğunluğun oldukça küçülmesine sebep olur.

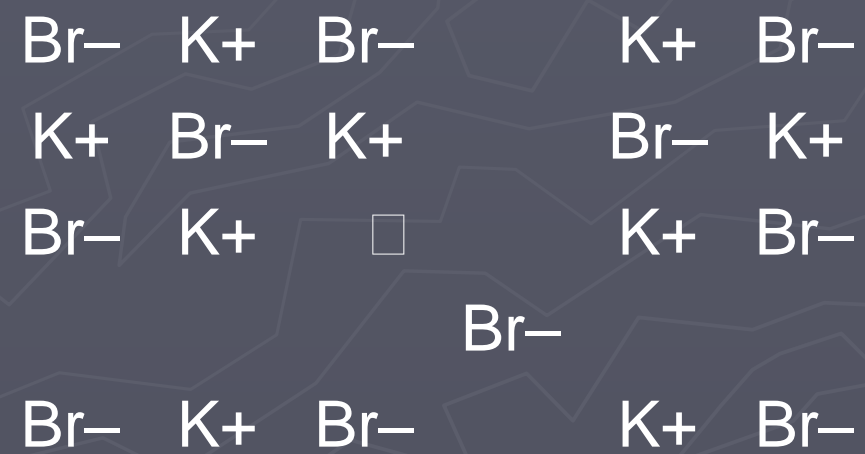
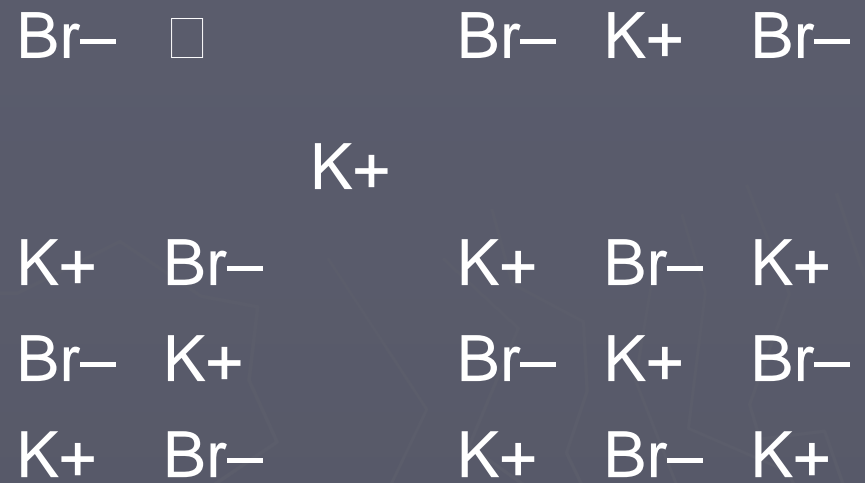


► **d) Frenkel ve Anti-Frenkel Hataları**

► Bir kristal kafesinde bir katyon ara -atomu ve bir katyon boşluk oluşursa, bu çifte hataya **Frenkel Hatası** denir.

► Kafes aralıklarında anyon ve anyon kafesinde boşluklar bulunursa **anti-frenkel hatası** meydana gelir.

► Frenkel ve anti-frenkel hataları kristalin yoğunluğu üzerine etki etmez ve stökiyometrik formülünü bozmaz.

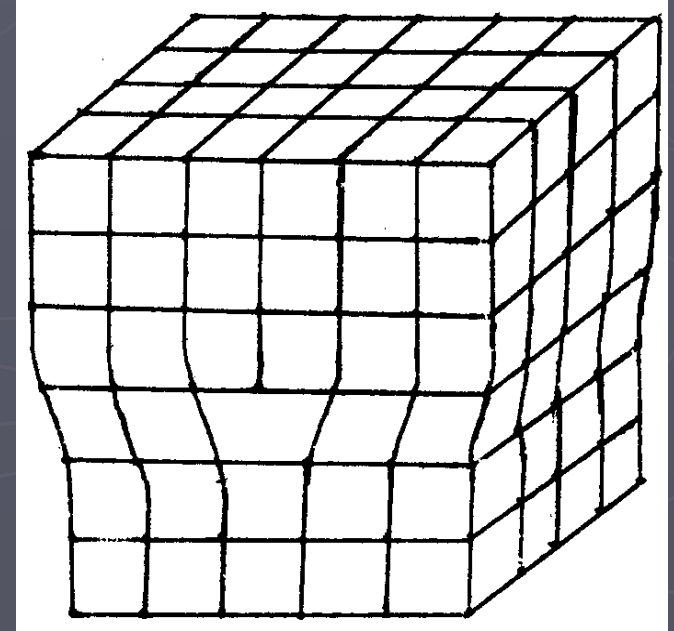


► 6.1.1.2. Çizgisel Örgü Hataları

► Belirli bir atom dizisini eksen olarak kabul eden örgü hataları çizgisel hatalardır. Bunlar da kamasal (Basamak Dislokasyonu) ve vidasal/helezoni (Burger Dislokasyonu) hata olmak üzere iki tiptir.

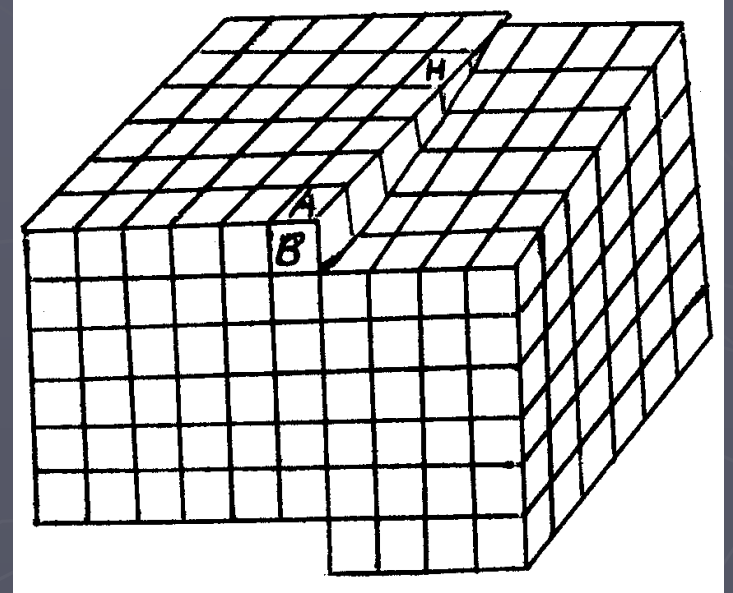
► a) Kamasal Hatalar

► Bir ideal kristal kafesinden yarım kristal düzlemi çıkarılır veya eklenirse, kamasal örgü hatası meydana gelir. Zira bu yarım atom düzlemi kristal içinde devam etmemekte, dolayısıyla kristal içerisinde kaymalara neden olmaktadır. Burada en büyük yapı bozukluğu yarım düzlemin son bulunduğu hat boyuncaadır. Bu basamaktan uzaklaşıncaya örgü hızla normale dönüşür.



► b) Vidasal/Helezoni Hatalar

- Bu hatalara Helezoni Hatalar da denir. Zira bu cins bir hatanın ayırdığı kristal parçalarından birinden diğerine helezoni bir hareketle geçilir (Şekil 16). Kristal içindeki helezoni diziliminin eksenini yüzeyde H noktasını vermektedir. Bu nokta kristal büyümesinde önemli bir rol oynar. Çünkü normal bir atom düzleminin oluşmasına gerek kalmadan helezoni hata eksenini etrafında kristal büyümesi gözlenir. Vidasal hatalarda kristalin iki tarafındaki yükseklik farkı (Burger vektörü) birkaç angstrondan yüzlerce angstrona kadar değişebilir.



► **6.1.1.3. Düzlemsel Örgü Hataları**

- Bu tip örgü hataları kristal yüzeyleri ile tane sınırlarından ibarettir. Kristal yüzeylerinde katı kristal ile yabancı madde arasında katı-katı, katı-sıvı veya çoğunlukla katı-gaz faz sınırları söz konusudur. Faz sınırlarındaki atomların kristal içindeki atomlardan daha fazla enerjili durumda buldukları muhakkaktır.
- Yüzey absorpsiyonu bu kuvvetlerden ileri gelir. Bir kristal yığınağı içinde aynı kimyasal maddeden oluşan birçok kristal vardır. Bunlara tane ismi verilir. Farklı tanelerin atom düzlemleri birbirleriyle uyuşmaz. Bu da düzlemsel örgü hatalarına neden olur.

► **a) Kristal İçi Hatalar**

- Bir kristalin bir parçası diğer bir parçasına göre belirli bir geometrik kurala karşılık gelecek şekilde kayabilir. Böylece kristallerde ikizler meydana gelir. Bu ikizin iki parçasının birleştiği atom düzlemi her iki parça için bir normal atom düzlemi sayılabilir. İkizler; kristal içi hatalar olarak değerlendirilebilir.

► **b) Kristal Yapışma Yüzeyleri Hataları**

► Kristal arası hatalar en çok rastlanan ve en önemli örgü hatalarıdır. Gerek doğada gerekse labatuvarlarda kristalleşen maddeler genel olarak çok kristalli maddelerdir. Bu kristallerin birbirleriyle karşılaştıkları yüzeylerde düzlemsel hata olarak görülebilir. İki kristal, büyümeleri esnasında etrafında buldukları ve yapıtaşlarına uyan yapıtaşlarını tesbit ederek büyürler. İki kristal arasındaki kristalleşmemiş madde bittiği zaman genel olarak iki kristalin kenarı temas mecburiyetinde kalır. Atom-ağı olanakları nisbetinde çeşitli hataları yüklenip iki atom-ağının bağlantısını sağlarlar. Bu sınır bölgesi geniş ölçüde örgü hatası içerebilir hatta bu bölgenin bazı kristaller için bir sıvı yapısına (büyük viskozite) sahip olduğu gösterilebilir.

► **c) Dizilim Hataları**

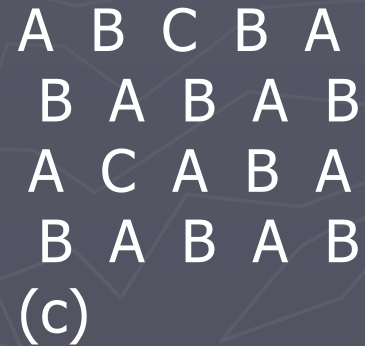
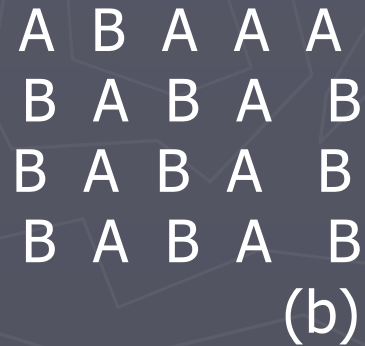
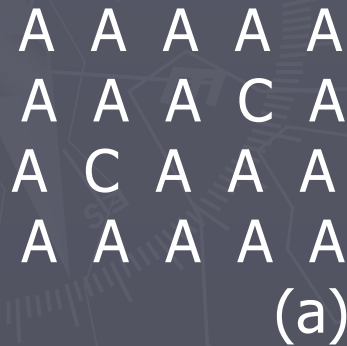
► Bu tip hatalar kesif hegzagonal (ABAB..) ve kesif kübik dizilimlerde (ABCABC...) görülür. Esas itibariyle A, B ve C düzlemleri birbirine eşdeğer bir yapı gösterirler, fakat üstüste dizilim sırasında hafif ötelenmeler gösterirler. Örneğin, A, B, C, A, B, A, A, B C dizilimindeki C durumlu atom düzlemi hegzagonal kesif dizilimde bir düzlemsel hatadır.

► 6.1.1.4. Hacimsel Örgü Hataları

- Kristalleşme sırasında bir kristal kırıntısı büyümekte olan ikinci bir kristal tarafından sarılıp hapsedilebilir. Hapsedilen kristale **kapanım veya enklüzyon** ismi verilir. Kapama halindeki kristal mikroskopik boyutlu veya daha büyük olabilir. Örneğin, koloyidal boydaki Fe_2O_3 kristallerinin KCl in yapısına girmeleri sonucu kristal pembe bir renk almaktadır. Burada Fe_2O_3 kristalleri bir hacimsel hata, bir renklenme meydana getirmektedirler. Aynı olay sıvı ve gaz halindeki maddenin kristal içerisinde kapanması sonucunda da oluşabilir. Bunlara duruma göre sıvı veya gaz kapanımları denir.

► 6.1.2. Kimyasal Örgü Hataları

► Bilindiği üzere kristaller, belirli kimyasal unsurların geometrik düzenli dizilmeleriyle oluşan homojen maddelerdir. Fakat kristallerde mutlak kimyasal homojenlik hemen hemen yok gibidir. Özellikle minerallerde hiç yoktur. Zira mineraller tamamen doğal koşullar altında oluşmakta, doğanın potasında da her tip element ve az veya çok mevcut olmaktadır. Bunun için kafesin içinde yabancı bir elementin yerleşmesi veya kristali oluşturan kimyasal yapıtaşlarının kendilerine ait olmayan kafes noktalarına yerleşmesi gibi nedenlerle örgü hataları meydana gelir ki, bunlar kimyasal örgü hatalarıdır.

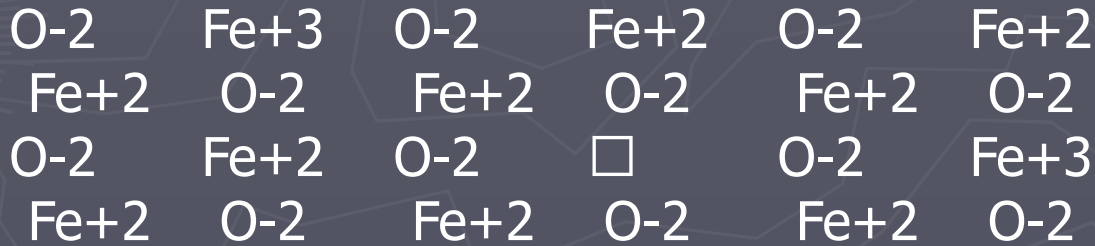


► Si, Ge gibi metallerin kafeslerine kısmen B, Al, Ga, In, Tl veya P, As, Sb gibi atomlar yerleşebilir ve bu suretle kimyasal örgü hataları meydana gelebilir (Şekil 18). Sonuçta valans-bandı ile iletgenlik-bandı arasında alıcı veya verici seviyeleri oluşur. İşte bu sebebledirki, öz yarı-iletgen olan Si ve Ge kristalleri iletgenlik özelliği kazanmaktadır. Bu tip yarı-iletgenlere hata yarı-iletgeni ismi verilir.

-Si-Si-Si-Si-Si-Al-Si-
-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-
-Si-Si-Al-Si-Si-Si-Si-

-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-
-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-
-Si-Si-Si-As-Si-Si-Si-

► Kimyasal örgü hataları elektriksel hatalarla kombine olabildiği gibi, noktasal hatalarla da müşterek gelişebilir. Örneğin alkali-halojenürler veya Ag-halojenürlerin kristallerine az miktarda Cd, Pb, Ca, Sr, Ba, Mg ilave edilirse, bunlarla yer değiştirebilirler. Bu katyonların değerliği kristali oluşturan katyonun değerliğinden bir fazla olduğundan, kristalin elektronötralitesini sağlamak üzere iki değerlikli iyonun teşkil ettiği her kimyasal hata yanında bir katyon boşluğu meydana gelir. Bir metal farklı değerliklere sahip ise, benzer durumla yine karşılaşmak mümkündür. Örneğin FeO 'in yapısında, bir Fe boşluğuna karşılık, iki Fe iyonu mevcuttur. Böylece kafeste Fe azlığı meydana gelir.



► 6.1.3. Elektriksel Örgü Hataları

- Bir kristalin sıcaklığı mutlak sıfırın üzerindeyse, bu kristalin atomları sıcaklıkla artan bir titreşim gösterirler. Atomlar uzayın üç yönünde titreşerek denge durumundan ayrılmaya çalışırken, atomlar arası kuvvetler bu yapıtaşlarını belirli bir durumda tutmaya çalışırlar. Yani, atomlar bir denge durumu etrafında sıcaklığa bağlı olarak titreşirler. Bu titreşimler normal sıcaklıkta atomlar arası mesafenin %5-10 'u kadardır. Bir kristaldeki atomun potansiyel enerjisi (EP) atomlar arası mesafeye göre değişir. Denge durumunda EP minimum bir değer taşır ve atomların birbirlerinden uzaklaşmasıyla büyümeye başlar ve sınır halde sıfıra eşit olur. Tersine atomlar birbirlerine yaklaştığında, EP çok hızlı olarak büyür ve yapı kararlılığını kaybeder.
- Bir kristalin yapısındaki atom $h\nu$ enerjisine sahip bir ısı kuantumu , fotonu absorplarsa atomun elektronik seviyelerinde bir yükselme olur, bu durum atomun yapısını çok hafifte olsa bir düzensizliğe götürür. Kristal tarafından çok yüksek enerjili elektromanyetik dalga fotonları absorplanırsa, elektron orbitalini veya atom kristal örgüsündeki yerini terk edebilir. Kristal atom ağında meydana gelebilecek bu tip yapıtaşı eksikliği boşlukların meydana gelmesine, dolayısıyla elektriksel örgü hatalarının oluşmasına neden olur.