البناء البلوري للمعادن Crystal structure of minerals

يعد البناء البلوري لأي معدن ميزة أساسية له تفرقة عن المعادن الأخرى، حتى لو كان لها نفس التركيب الكيميائي. وإن التكرار الذي يحصل في ترتيب ذرات العناصر المكونة للمعدن يؤدي إلى شكل خارجي معين إذا كانت ظروف تكوين المعدن (البلورة) مؤاتيه لذلك.

البلورة Crystal

هي جسم صلب متجانس ذو تركيب كيميائي محدد وترتيب ذري داخلي معين، يحدها أسطح أو مستويات ملساء وتربطها علاقة تماثل محددة. وتقسم البلورة إلى الأجزاء الرئيسية الآتية:

1- الأوجه البلورية .Crystal faces

هي انعكاس للترتيب الذري الداخلي والتي تحد البلورة من الخارج، والتي تعطي شكلها الهندسي غالبا ما تكون مستوية وأحيانا مقوسة أو منحنية.

2 - الأحرف (الحافات) Edges

هي الخطوط او الحواف الناتجة من تقابل وجهين متجاورين في البلورة.

3 - الزوايا المجسمة .Solid angles

وهي الزوايا التي تنشا من تقابل أكثر من وجهين في البلورة.

4 - الزوايا بين الوجهية Interfacial angles

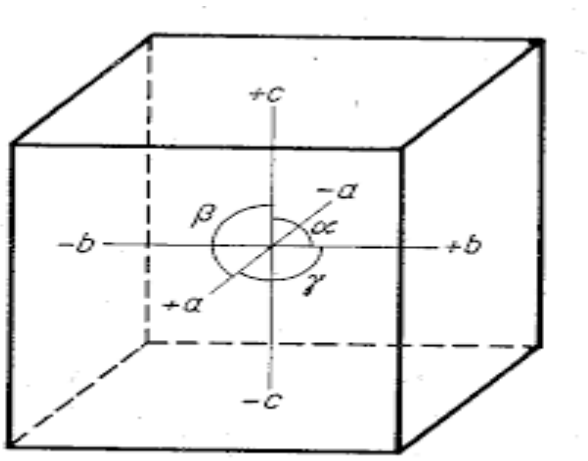
وهي الزوايا المحصورة بين وجهين متجاورين في البلورة، وفي علم البلورات تقدر هذه الزوايا بقيمة الزاوية المكملة للزاوية المحصورة بين العمودين الساقطين من مركز البلورة على الوجهين المراد قياس الزاوية بين الوجهية لهما، والزاوية بين الوجهية ثابتة في البلورات المختلفة للمعدن الواحد، وتعرف هذه الحقيقة باسم قانون ثبوت الزاوية بين الوجهية Law of constancy of interfacial angles

المواد غير المتبلورة Amorphous Materials

المواد غير المتبلورة عبارة عن مواد تفتقر إلى الترتيب الذري الداخلي، حيث لا تكون لها أوجه بلورية فضلا عن ذلك فهي تتميز بخاصية التجاهي Isotropism والتي يقصد بها تساوي الخواص الطبيعية في جميع الاتجاهات بالبلورة.

المحاور البلورية Crystallographic axe

وهي عبارة عن خطوط وهمية تمر داخل البلورة وتتقاطع في مركزها لتعطي ما يسمى بالتقاطع المحوري أو الصليب المحوري Axial Cross. وإن عدد هذه المحاور يكون ثلاثة في غالبية البلورات، لكنه يكون أربعة في حالة البلورات التابعة لنظامي السداسي والثلاثي. وتحدد اتجاهات هذه المحاور داخل البلورة على أساس محور رأسي يرمز له (C) والمحورين الآخرين (أو الثلاثة في حالة البلورات التابعة لنظامي السداسي والثلاثي تكون في مستوى أفقي بحيث يمتد أحدهما من اليمين إلى اليسار ويرمز له (B) والثاني من الأمام إلى الخلف ويرمز له (A) ولتفرق أطراف هذه المحاور باستعمال الإشارة الموجبة (+) بالنسبة للطرف الأمامي للمحور(A) والطرف الأيمن للمحور(B) والطرف الأعلى للمحور(C) ، في حين تكون الإشارة السالبة (−) بالنسبة للأطراف العكسية لهذه المحاور (الشكل9)



(الشكل9)

ينتج من تقاطع المحاور البلورية زوايا تعرف باسم الزاوية المحورية Axial angles، والزاوية المحصورة بين المحور(B) والمحور (C) تعرف بالزاوية الفا (α)، والزاوية المصورة بين المحور (C) والمحور (A) تسمى (β) بيتا، والزاوية المحصورة بين المحور(A) والمحور (B) تعرف باسم زاوية كاما (γ) وعلى أساس أطوال المحاور البلورية والزوايا المحصورة بينها أمكن تقسيم البلورات إلى سبعة أنظمة تسمى الأنظمة البلورية Crystal Systems.

الأنظمة البلورية Crystal systems

لقد وجد في دراسة المحاور البلورية وعلاقاتها الزاوية والطولية أنها ممكن أن تتجمع في سبعة نظم بلورية، وأن كل من هذه النظم يحتوي على عناصر تناظر معينة (الشكل 10).

1 – النظام المكعبي Cubic system

وتتميز البلورات التابعة لهذا النظام بثلاثة محاور بلورية متساوية في الطول ومتعامدة أي أن:

$$C = B = A$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90\ ^\circ$$

ونظرا لتساوي المحاور البلورية في الطول فيرمز لها أحيانا بالرمز A1 , A2 , A3.

2– النظام الرباعي Tetragonal System

ولهذا النظام ثلاثة محاور متعامدة، والمحورين الأفقين A،B متساوين في الطول، لكن المحور الراسي C مختلف عنهما (أما أقصر أو أطول) أي أن:

$$A = B \neq C$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90\ ^\circ$$

ويرمز للمحاور البلورية بالرمز A1 , A2, C.

3–النظام السداسي Hexagonal System

يشمل هذا النظام كل البلورات التي لها أربعة محاور بلورية. ثلاثة منها أفقية ومتساوية في الطول وتتقاطع في زاوية (° 120) ويرمز لها بالرموز A1 , A2 , A3 والمحور(C) رأسي ومختلف عن المحاور الأفقية في الطول، ويتعامد على المستوى الذي يشمل المحاور الأفقية أي أن:

$$A1, A2, A3, C$$

$$\alpha = \beta = 90\ ^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

ويتميز هذا النظام بالتماثل السداسي للمحور الرأسي (C)

4-النظام الثلاثي Trigonal System

ويتشابه هذا النظام مع النظام السداسي من حيث أن له أربعة محاور بلورية، ثلاثة منها أفقية متساوية في الطول ؛ A1 , A2 , A3 وتتقاطع في زاوية (° 120) والمحور الرابع (C) عمودي على مستوى المحاور الأفقية ومختلف عنها في الطول. وإن الفرق بين بلورات هذا النظام وبلورات النظام السداسي هو أن المحور الرأسي (C) سداسي التماثل في حالة النظام السداسي، وثلاثي التماثل في حالة النظام الثلاثي. كما أن بلورات النظام السداسي قد يكون فيها مستوى تماثل أفقي. اما بلورات النظام الثلاثي فليس فيها مستوى تماثل أفقي.

5- نظام المعيني الواحد Orthorhombic System

أن المحاور البلورية في هذا النظام تتميز بأنها متعامدة لكنها مختلفة الأطوال، وغالبا ما يكون المحاور غير متساوية أي أن:

$$A \neq B \neq C$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90\ ^\circ$$

6- نظام الميل الواحد Monocline System

البلورات التابعة لهذا النظام تتميز بان لها ثلاثة محاور مختلفة الطول، وتتقاطع بحيث يكون المحور (B)عمودي على المحور الرأسي(C) لكن المحور (A) يكون مائل على المستوى الراسي الذي يضم المحورين C وB، بمعنى أن الزاوية المحورية $\alpha = \gamma = 90\ ^\circ$

$$A \neq B \neq C$$

$$\alpha = \gamma = 90\ ^\circ$$

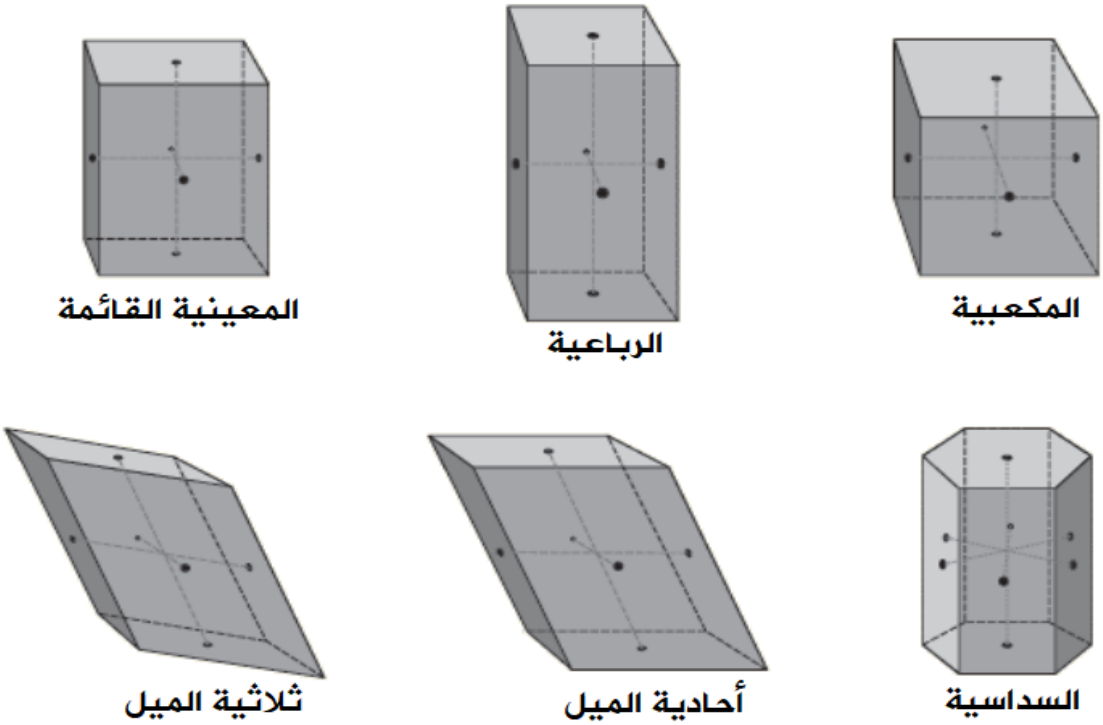
$$\beta \neq 90$$

7 - نظام الميول الثلاثة Triclinic System

في هذا النظام تكون المحاور البلورية الثلاث غير متساوية في الطول وغير متعامدة أي أن

$$A \neq B \neq C$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90\ ^\circ$$



(الشكل 10)

البناء البلوري للمعادن Crystal structure of minerals

يقصد بالبناء البلوري للمعدن المعلومات الرئيسية الثلاث الآتية:

1- الترتيب الهندسي الفراغي للذرات أو الأيونات التي تكون وحدات البناء في المعدن.

2- نوع الأواصر أو القوى الكهربائية الموجودة بين هذه الوحدات البنائية.

3- درجة التقارب بين هذه الوحدات وطريقة رصها.

وفيما يلي دراسة لهذه النقاط الثلاث على ضوء المعلومات التي يبحثها علم الكيمياء البلورية. ومن أجل ترابط الموضوع دمجت النقطتين 2 و3 معا تحت عنوان الارتباط بين الذرات، حيث أنه من الطبيعي أن ندرس درجة التقارب بين الوحدات البنائية عند الكلام عن الاصرة الأيونية.

1-الترتيب الهندسي الفراغي للذرات Space lattice

تترتب الذرات أو الأيونات المكونة لبلورة المعدن داخلية وبشكل منتظم ضمن الهيكل البلوري بحيث أن كل ذرة ضمن هذا الهيكل تأخذ موقعة محددة بالنسبة للذرات الأخرى، وإن موقع الذرة هذا يتكرر بصورة منتظمة وعلى امتداد المحاور البلورية المعروفة الثلاث. ويطلق على هذا الترتيب بالفراغ الشبكي للذرات

Space lattice، بحيث تكون الظروف المحيطة باي موقع للذرة وعلى امتداد نفس المحور متشابهة، لكن ليس بالضرورة أن يتشابه موقع أي ذرة على امتداد ذلك المحور مع موقع الذرة نفسها على امتداد محور آخر. فمثلا تتشابه ظروف موقع ذرة معينة على امتداد المحور b، بينما لا تتشابه تلك الظروف الموقع نفسه على امتداد المحور c. وينطبق ذلك الترتيب على ملايين الذرات الموجودة في أي جزء من المعدن مهما كان صغيرة أو كبيرة.

لذا يمكن أن نتصور أن هذا التكرار المواقع الذرات وبالاتجاهات المحورية المعروفة يمكن أن يشكل وحدة صغيرة تضم جميع العناصر في تركيب المعدن، أي أنها تضم جميع المواقع النسبية للذرات وبكل الاتجاهات. ويطلق على هذه الوحدة تسمية وحدة الخلية Unit cell. إذ تبدأ وحدة الخلية بالتكرار وبانتظام على امتداد المحاور البلورية وفق أسلوب تكرار مواقع الذرات سابقا.

أن هذا الترتيب الداخلي للذرات يكتسب أهمية خاصة. كونه يؤثر في تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لبلورة المعدن. كذلك فإن المظهر الخارجي لأي بلورة معدن يحدد بواسطة شكل وإبعاد الوحدة البنائية له. وفي الحقيقة يوجد هناك (14) نوعا من الوحدات البنائية تمثل الانواع المختلفة للفراغ الشبكي في البلورات، والذي يعرف باسم (الفراغ الشبكي لبرافياس) Space lattice of prives أي أن هناك (14) طريقة لترتيب ذرات العناصر بانتظام بحيث تكون مرتبة في إبعاد ثلاثة التكوين بلورات المعادن المختلفة. أي أن بلورة أي معدن تتكون وتنمو نتيجة تكرار هذه الوحدات البنائية في أبعاد ثلاثة.

أن وحدة الخلية الوحدة الأساسية في بناء بلورة المعدن وتكون بشكل متوازي السطوح، وإن الذرات المتكررة ضمن الهيكل البلوري تكون عدة مستويات إذا ما نظر إليها من جهات مختلفة ويجب أن نشير إلى أن أي من المستويات الموجودة في مستويات متكررة، وإن المسافة بينها هي مسافة منتظمة ومتساوية ويرمز لها بالرمز d ويطلق عليها تسمية المسافة القاعدية d- spacing.

2-الارتباط بين الذرات Bonding in crystals

ترتبط الذرات ببعضها داخل البلورة بعدة طرق أو أنواع من الأواصر (أصرة واحدة أو أكثر أو مزيج من أصرتين)، وإن أنواع الأواصر الشائعة في البلورات هي:

1) -الأصرة الأيونية أو الكهروستاتيكية .Ionic or Electrostatic Bond

2)- الأصرة التساهمية أو التعاونية .Covalent Bond

3)-الأصرة الفلزية .Metallic Bond

4)- أصرة فاندرفالس Van der Waals Bond

5)-لأصرة الهيدروجينية Hydrogen Bond

لأصرة الأيونية Ionic land

تنشأ هذه الأصرة نتيجة لقوة التجاذب الكهروستاتيكي بين أيونين مختلفين في الشحنة. ويتكون الأيون من ذرة فقدت إلكترونا وتصبح أيونا موجبة (cation) كما في حالة أيون الصوديوم أو أن الذرة تكتسب إلكترون وتصبح أيون سالبة (anion) كما في حالة أيون الكلوريد، وعند تجاذب الأيون السالب مع الأيون الموجب يتكون جزئ متعادل كهربائية من كلوريد الصوديوم. وللذرة نصف قطر محدد يطلق عليه نصف القطر الأيوني أو البلوري Ionic of crystal lattice radius يتوقف مقداره على امتداد مدارات الإلكترونات. فمثلا ذرة الصوديوم لها نصف قطر مقداره 1.55 أنكستروم وعند تحولها إلى أيون صوديوم فإنها تفقد إلكترون من مدارها الخارجي مما يؤدي إلى صغر نصف قطر أيون الصوديوم المتكون ويصبح 0.95 أنكستروم أي يتضاغط حجمه. ويقاس نصف القطر الأيوني لذرة ما في بلورة لأحد مركباتها. فمثلا من قياسات بلورة كلوريد الصوديوم أمكن معرفة نصف القطر الأيوني لأيون الصوديوم Na^+ والذي يساوي 0.95 أنكستروم ولأيون الكلوريد Cl 1.81 أنكستروم. ونظرا لأن قياس نصف القطر يتم في بلورة المركب لذا فانه يطلق أيضا على نصف القطر الأيوني تسمية نصف القطر البلوري. تختلف الأيونات اختلافا كبيرة في إنصاف أقطارها، فالأيون الموجب عموما أصغر حجما من ذرته المتعادلة، أما الأيون السالب فعادة يكون أكبر حجما من ذرته، ويتحدد القطر الأيوني لأيون معين بعاملين:

a -شحنة الأيون **b-العدد الذري**

عدد الإحاطة (التناسق) Coordination number

في تركيب البلورات ذات الأصرة الأيونية نجد أن الأيونات الموجبة موجودة في مركز شكل هندسي وحولها الأيونات السالبة متصلة بها مباشرة، أي في حالة تلامس كامل، ويطلق على عدد الأيونات السالبة التي تحيط مباشرة بأيون مركزي وفي حالة تلامس كامل بعد الإحاطة coordination number او عدد التناسق. وتختلف الأيونات الموجبة في الشكل الهندسي الذي تفضل الارتباط فيه

مع الأيونات السالبة وبالتالي في أعداد ارتباطها. ولا يتوقف عند إحاطة الأيون الموجب على شحنته وإنما يتوقف اساسا على نصف قطره وبالتالي إمكانية دخوله إلى الشكل الهندسي الذي يعطيه أكبر كمية من الثبات.

نسبة إنصاف الأقطار Radius ratio

تتوقف طاقة أي هيكل بلوري Lattice energy على قوى التجاذب بين الأيونات المختلفة الشحنة وقوى التنافر بين الأيونات المتماثلة الشحنة. وتتوقف قوى التجاذب على شحنة الأيون، وعلى المسافة بين الأيونين المتجاذبين وفقا لقانون كولومب.

الشكل الهندسي للبلورات

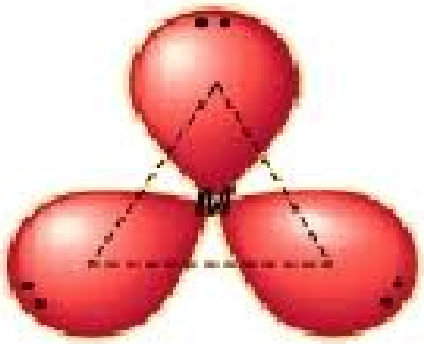
ذكرنا سابقا أن الأيونات المختلفة لها أعداد إحاطة معينة، أي أنها تفضل نوع محدد من الارتباط عند دخولها في مركبات مع عناصر أخرى. فمثلا نجد أن أيون السليكون (Si^{+4})يفضل الارتباط الرباعي مع أيونات الأوكسجين، أي أن الارتباط للسليكون يساوي أربعة بمعنى يدخل في شكل هندسي رباعي يكون فيه الأيون المركزي (السليكون) محاط بأربعة أيونات سالبة متلاصقة به تماما مكونة شكل رباعي الأوجه Tetrahedral والسؤال المطروح هنا هو كيف يتحدد هذا الشكل الهندسي. والجواب هو يتحدد الشكل الهندسي عن طريق النسبة بين أنصاف أقطار الأيونات الموجبة والسالبة، أو بمعنى آخر أنه لكي يتكون الشكل الهندسي لا بد أن تكون النسبة بين إنصاف الأقطار نسبة معينة وإلا فان الأيون المركزي لا يمكن أن يشغل الفراغ الذي يسمح به بالبناء.

وفيما يلي بعض الأمثلة لحالات الشكل الثلاثي والرباعي المسطح والشكل الرباعي الأوجه الهرمي وكذلك الشكل الثماني الأوجه (الأوكتاهيدري).

1 – حالة المثلث المسطح Planar Triangular structure

يكون عدد الإحاطة للأيون المركزي في هذا البناء هو ثلاثة (3). أي أن البناء في هذه الحالة عبارة عن ثلاثة أيونات متلامسة تكون مثلث متساوي الأضلاع، وفي الفراغ الداخلي يوجد الايون الموجب المركزي، وإن كل من الأيونات السالبة والأيون الموجب المركزي (الأيونات جميعها) تقع في مستوى واحد كما هو مبين في الشكل (11). معنى ذلك أنه أذا كان الأيون السالب أوكسجين نصف قطره يساوي 1.40 انكستروم فان نصف قطر الكاتيون الأيون الموجب المسموح بدخوله في الفراغ يساوي

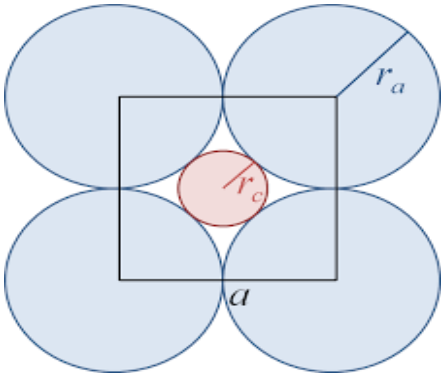
1.40 X 0.155 =0217 أنكستروم، وهو نصف قطر الفراغ الداخلي. ويكون عند الإحاطة في هذا الشكل هو (3)، أي هناك ثلاثة أيونات سالبة (anions) تحيط بالأيون المركزي.



الشكل (11)

2 – حالة الشكل الرباعي المسطح Square planar

يكون عدد الإحاطة للأيون المركزي في هذا البناء هو (4) أي أن البناء في هذه الحالة عبارة عن أربعة أيونات سالبة (anions) متلامسة في شكل رباعي مسطح وتحيط بالأيون المركزي الموجب (Cation) وأن الأيونات السالبة والموجبة جميعها تقع في مستوى واحد كما هو مبين في الشكل (12).

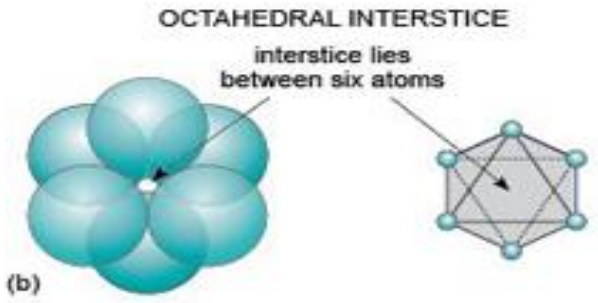


الشكل (12).

3- حالة الشكل ثماني الأوجه (الأوكتاهيدري) Octahedral structure

يمكن أن ننظر إلى الشكل الأوكتاهيدري على أنه طبقتين من الأيونات السالبة كل ثلاثة في مستوى موازي ومتعاكس كما هو في الشكل (13). وان الشكل الأوكتاهيدري يمكن تخيله على انه اربعة ايونات سالبة في مستوى، وواحدة في الأعلى، وواحدة في الأسفل، كما في المخطط

المرسوم. أما الأيون المركزي فيقع في الفراغ الموجود بين الأربعة أيونات السالبة الموجودة في مستوى واحد، وفوقه وتحته الايونات السالبة، ويكون الشكل كله ذو ستة أركان وثمانية وجوه.

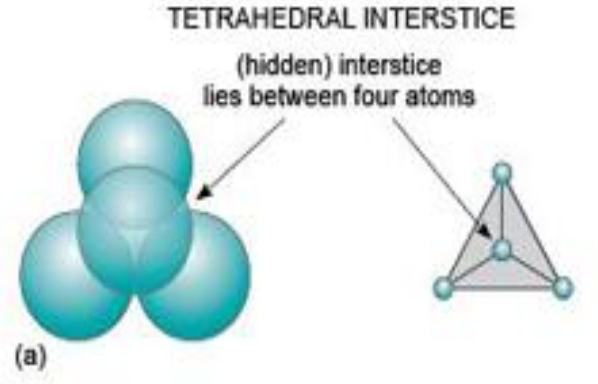


.

الشكل (13).

4-الشكل الرباعي الأوجه (التتراهيدرا) Tetrahedrs

يكون عدد الاحاطة للأيون المركزي في هذا البناء (4) أي يكون البناء من ثلاثة ايونات سالبة في مستوى واحد والرابع في القمة، وهذا التركيب يكون داخلة فراغا يسمح بدخول ايون مركزي صغير يصبح في حالة تلاصق تام مع الأيونات السالبة المحيطة به كما هو مبين في الشكل (14). اي أن النسبة بين نصف قطر الأيون الموجب المركزي والأيون السالب المحيط به في حالة التتراهيدرا هي 0,225. فإذا كان الأيون السالب هو الأوكسجين ونصف قطره 1.40 أنكستروم فإن نصف قطر الأيون الموجب المركزي أو بمعنى آخر نصف قطر الفراغ الموجود في التتراهيدرا يكون 0.225 x 1.40 =0.315 انكستروم تقريبا.



الشكل (14).