

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Т. А. Донцова
С. В. Нагірняк
О. І. Янушевська

СТРУКТУРНА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Рецензенти : *Куліков Л. М.*, старш. наук. співроб., д-р хім. наук, Інститут проблем матеріалознавства НАН України
Рудь О. Д., проф., д-р фіз.-мат. наук, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Відповідальний редактор *Астрелін І. М.*, д-р техн. наук проф.

*Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 6 від 04.06.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Донцова Тетяна Анатоліївна, канд. хім. наук, доц.
Нагірняк Світлана Валеріївна, асистент
Янушевська Олена Іванівна, асистент

СТРУКТУРНА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Структурна неорганічна хімія [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Т. А. Донцова, С. В. Нагірняк, О. І. Янушевська – Електронні текстові данні (1 файл: 9,8 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 225 с.

Анотація

Підручник містить розділи : «Вступ в структурну неорганічну хімію», «Кристалографія» та «Кристалохімія», в яких розглянуто важливість твердого тіла в неорганічній хімії, структуру різних типів кристалів, їх симетрію та зв'язок з властивостями речовини, просторове розташування і хімічний зв'язок атомів в кристалах тощо. Наведено методичні рекомендації до виконання практичних робіт, що містять короткі теоретичні відомості, приклади та завдання для самостійного виконання; надано рекомендації до домашньої контрольної роботи та самостійного вивчення даної дисципліни. Для забезпечення вивчення дисципліни «Структурна неорганічна хімія», що викладається бакалаврам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення».

© Донцова Т. А., Нагірняк С. В., Янушевська О. І., 2018
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ВВЕДЕННЯ В СТРУКТУРНУ НЕОРГАНІЧНУ ХІМІЮ	8
1.1. Виникнення структурної хімії	8
1.2. Загальні положення.....	13
1.3. Повна структурна хімія речовин	14
1.4. Важливе значення твердого стану в неорганічній хімії.....	14
Контрольні запитання	15
РОЗДІЛ 2. ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ	15
2.1. Кристал та його властивості	16
2.2. Кристалографічне індексування.....	26
2.3. Кристалографічні проекції	34
2.4. Симетрія та елементи симетрії кристалів.....	44
2.5. Сингонії кристалів	51
2.6. Класи симетрії, системи позначень та просторові групи	60
2.7. Прості форми.....	68
Контрольні запитання	77
РОЗДІЛ 3. КРИСТАЛОХІМІЯ.....	78
3.1. Типи хімічного зв'язку в кристалах	79
3.2. Атомні та йонні радіуси	85
3.3. Координаційні числа та координаційні багатогранники	91
3.4. Структурні та формульні одиниці.....	93
3.5. Найщільніші пакування в кристалах.....	95
3.6. Особливості структури йонних та ковалентних кристалів.....	100
3.7. Поляризація.....	103
3.8. Кристалохімічні закономірності у періодичній таблиці	
Д. І. Менделєєва	104
Контрольні запитання	109
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНА КРИСТАЛОГРАФІЯ.....	110
4.1. Класифікація структур та кристалів.....	110
4.2. Опис деяких кристалічних структур.....	116
Контрольні запитання	131
ПРАКТИЧНІ РОБОТИ	132

Практична робота № 1. Кристалографічне індексування.....	132
Короткі теоретичні відомості.....	132
Приклади кристалографічного індексування вузлів, рядів, площин	136
Завдання для самостійного виконання	138
Практична робота № 2. Опис моделей кристалів	139
Короткі теоретичні відомості.....	139
Приклади опису деяких моделей кристалів	143
Завдання для самостійного виконання	145
Практична робота № 3. Установка кристалів та прості форми.....	145
Короткі теоретичні відомості.....	145
Приклади установки кристалів та визначення простих його форм.	153
Завдання для самостійного виконання	154
Практична робота № 4. Розрахунок кристалохімічних радіусів сполук...	155
Короткі теоретичні відомості.....	155
Приклади розрахунку кристалохімічних радіусів	158
Завдання для самостійного виконання	158
Практична робота № 5. Визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників.....	163
Короткі теоретичні відомості.....	163
Приклади визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників	165
Завдання для самостійного виконання	167
Практична робота № 6. Визначення стехіометричної формули речовини.....	169
Короткі теоретичні відомості.....	170
Приклади визначення структурних та формульних одиниць	170
Завдання для самостійного виконання	172
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ДОМАШНЬОЇ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ (ДКР)	175
Основні положення	175
Завдання	175
Приклад виконання практичної частини ДКР	176
Варіанти завдань для ДКР	181

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО САМОСТІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ	182
Загальні положення.....	182
Особливості самостійного вивчення дисципліни	183
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	184
ДОДАТКИ.....	186
Додаток № 1. Теорема Ейлера.....	186
Додаток № 2. Просторові групи та їх міжнародні символи	190
Додаток № 3. Атомні та іонні радіуси	193
Додаток № 4. Важливі неорганічні структури	194
Додаток № 5. Символи, використовувані для зображення елементів симетрії.....	204
Додаток № 6. Значення між'ядерних відстаней в металах	205
Додаток № 7. Елементарні комірки кристалічних структур	206
Додаток № 8. Зразок оформлення титульного аркуша	210
ВИЗНАЧЕННЯ ОБРАНИХ ТЕРМІНІВ	211

ВСТУП

Підручник з дисципліни «Структурна неорганічна хімія» розроблено згідно з навчальним планом підготовки бакалаврів і призначено для формування у студентів здатності використовувати базові уявлення в галузі структурної неорганічної хімії, зокрема, кристалографії та кристалохімії, для успішного засвоєння дисциплін з технології неорганічних речовин з погляду матеріалознавства. Підручник надає змогу використовувати отримані знання й практичні навички для аналізу неорганічних речовин у твердому стані з метою встановлення взаємозв'язку «структура-властивість».

Дисципліна «Структурна неорганічна хімія» є базисною для профільних дисциплін у навчальному плані підготовки бакалаврів професійного спрямування «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» та складається з одного кредитного модулю. Метою підручника є поглиблено подати лекційний курс та методичні рекомендації до виконання практичних робіт, домашньої контрольної роботи та самостійного вивчення дисципліни.

Матеріали курсу містять 4 розділи, в яких розглядають виникнення структурної хімії; визначення термінології; особливості будови кристалічного стану; симетрію кристалів та кристалографічні формули; існуючі закономірності між типом хімічного зв'язку та будовою і структурою кристалів; типові неорганічні структури. Висвітлено основи структурної неорганічної хімії, кристалографії та кристалохімії, які необхідні студентам для розуміння впливу внутрішньої будови на кінцеві властивості речовин.

Передбачено в межах дисципліни «Структурна неорганічна хімія» практичні заняття, які мають свої особливості, вони висвітлені в підручнику в методичних рекомендаціях до виконання практичних робіт. Згідно з програмою дисципліни «Структурна неорганічна хімія» студенти самостійно виконують домашню контрольну роботу, тому, в підручнику наведено детальні

рекомендації щодо її підготовки. За умови дистанційного вивчення дисципліни надано рекомендації щодо самостійного її вивчення.

Отже, цей підручник навіть під час самостійного вивчення дисципліни дає змогу студентам опанувати теоретичні знання щодо будови речовин та особливостей складу кристалічних речовин, загальних принципів будови кристалів і класифікації кристалічних структур, особливостей геометрії та симетрії молекул та кристалів. Студенти також навчаться встановлювати зв'язки між структурою кристалів і природою хімічної взаємодії атомів, кристалічною структурою і фізико-хімічними властивостями кристалічних речовин.

РОЗДІЛ 1. ВВЕДЕННЯ В СТРУКТУРНУ НЕОРГАНІЧНУ ХІМІЮ

1.1. Виникнення структурної хімії

У першій половині ХІХ століття зародилась принципово нова концепція хімії – структурна хімія, яка заснована на тому, що властивості речовини визначаються не тільки його складом, а й структурою, тобто порядком атомного та просторового розташування.

Перші структурні уявлення виникають разом з атомістикою *Дальтона* та електрохімічною теорією *Берцеліуса*. *Дальтон* розвивав теорію про способи утворення «складних атомів» з «простих атомів», ґрунтуючись на емпіричних стехіометричних законах, *Берцеліус* розглядав деякі проблеми структурної хімії – сили зчеплення, положення атомів та інші, що стали згодом фундаментальними питаннями структурної хімії [1–3].

Виникнення же структурної хімії відносять до відкриття явища ізомерії в органічній хімії. У 1825 році *Йоганн Юстус фон Лібіх* виявив, що елементний склад гримучої (фульмінової) кислоти відповідає складу ціанової кислоти, яку за рік до цього отримав *Фрідріх Велер*. Повторні аналізи, що були проведені *Велером* і *Лібіхом*, однозначно виявили існування речовин, однакових за складом, але різних за властивостями. У 1830 році *Єнса Якоба Берцеліус* встановив, що виноградна і виннокам'яна кислоти також мають однаковий склад, але відрізняються за властивостями. *Берцеліус* запропонував для виявленого явища термін «ізомерія» (від грецького ἰσος μέρον – рівна міра). Незабаром виявилось, що це явище надзвичайно поширене в органічній хімії. До складу органічних речовин входить порівняно невелика кількість елементів – карбон, водень, азот, кисень, сульфур і фосфор, але при цьому органічні речовини мають велике розмаїття властивостей. Саме тому

впродовж майже всього XIX століття структурні уявлення виявилися затребувані, перш за все, в органічній хімії¹.

Теорії структурної хімії. При вирішенні питання про будову органічних речовин в той час було покладено уявлення *Берцеліуса* про радикали – полярні групи атомів, які здатні переходити з одних речовин в інші без зміни. *Теорія складних радикалів* виникла в 1832 році і стала активно розвиватись багатьма хіміками, зокрема, *Лібихом* і *Велером*. Кількість описаних радикалів швидко зростала. Теорія складних радикалів виходила з припущення, що радикали здатні до самостійного існування, хоча хімікам і не вдавалося їх виділити. *Берцеліус* з цього приводу писав: «Причина, по якій ми не можемо ізолювати радикали не в тому, що вони не існують, а в тому, що вони занадто швидко сполучаються» [2].

Трохи пізніше у 1834 році французький хімік *Жан Батист Андре Дюма* з вивчаючи реакцію отримання хлоралю ($C_2H_3Cl_3O$) з етанолу (C_2H_6O) описав явище металеписії², яке полягає в тому, що при реакціях заміщення спостерігається збереження основних властивостей речовини. *Дюма* (співавтор статті про радикали *Лібіха*) спочатку не надав великого значення відкритому явищу, але після отримання ним у 1839 році хлороцтової кислоти переглянув свої погляди. Явище металеписії корінним чином суперечило електрохімічному дуалізму *Берцеліуса*, однак, добре узгоджувалось із законом ізоморфізму *Мічерліха*. Після цього *Дюма* в своїх роботах розвивав думку про те, що властивості сполук визначаються лише розташуванням атомів у молекулі, а не їх природою. Тому, вважав *Дюма*, хімікам належить зайнятися питанням розташування атомів у молекулі [3].

Незабаром після цього французькі хіміки *Шарль Фредерік Жерар* і *Огюст Лоран* розробили нову теорію. У 40-ві роки XIX століття *Жерар* і *Лоран* запропонували принципово нове розуміння молекули хімічної сполуки

¹ Не слід ототожнювати поняття «структурна хімія» і «органічна хімія».

² Заміщення водню в органічних сполуках галогенами.

як унітарної (єдиної) системи, але висловлене ними припущення про те, що значення електростатичних сил перебільшено, викликало різку критику з боку *Берцеліуса* та інших прихильників електрохімічного дуалізму. І лише у 50-х роках XIX століття (після смерті *Берцеліуса*) погляди *Жерара* і *Лорана* у вигляді унітарної теорії отримали визнання. Потім, у 1852 році *Жерар* сформулював положення, що склали нову теорію типів (теорію типів *Жерара-Лорана*), яка на підставі унітарного підходу включила уявлення про складні радикали та ідеї *Дюма* про типи молекул.

Нова *теорія типів* поширилася у 50-ті роки XIX століття. Вона дозволила систематизувати органічні сполуки, список яких дуже швидко збільшувався і, що особливо важливо, привела до відкриття багатьох нових сполук (зокрема, існування ангідридів карбонових кислот було передбачене *Жераром* на підставі даної теорії). Нова теорія типів розвивалась в працях багатьох вчених, проте вона також не могла повністю задовольнити хіміків [4].

Наступним етапом розвитку структурної хімії стала *теорія валентності*, яка до певної міри представляла собою відмову від унітарних уявлень. Проте саме теорія типів *Жерара-Лорана* підвела хіміків до уявлення про одиниці спорідненості атомів і радикалів, на основі якого і було створено теорію валентності. Виникнення поняття валентності (атомності), зазвичай, пов'язують з ім'ям англійського хіміка *Едуарда Франкленд*. *Франкленд*, який був прихильником теорії складних радикалів, вивчаючи металоорганічні сполуки, прийшов до висновку про необхідність переглянути теорію радикалів і визнати деякі положення теорії типів. Розвиваючи висловлені *Жераром*, *Лораном*, *Одлінгом*, *Вільямсоном* та іншими ідеї про зв'язок між еквівалентністю атомів і еквівалентністю радикалів, *Франкленд* у 1852 році запропонував ввести поняття «сполучної сили» атомів. Вирішальну роль у створенні теорії валентності зіграв *Фрідріх Август Кекуле*. Мітова І. Я. і Самойлов А. М. у підручнику [4] згадують, про те, що в 1857 році *Кекуле* в своїй статті по новому розкрив теоретичний сенс трьох основних типів сполук *Жерара* –

водню, води та аміаку: число атомів одного елемента, пов'язаних з одним атомом іншого, залежить від основності або ступеня спорідненості. Основність, на думку *Кекуле*, це фундаментальна властивість атома, властивість така ж постійна і незмінна, як і атомна вага.

У 1858 році погляди *Купера* майже збігаються з ідеями *Кекуле*, однак, на відміну від *Кекуле*, *Купер* вважав, що деякі елементи здатні виявляти змінну валентність: вуглець характеризується двома ступенями спорідненості: нижчої в оксиді CO і вищої в діоксиді CO₂. Теорія валентності, незважаючи на те, що *Кекуле* прийшов до неї, як до розвитку теорії типів *Жерара-Лорана*, зовсім інакше трактувала ідею про цілісність молекули, а саме, лише як про нездатність її ділитися на самостійно існуючі радикали. Інакше кажучи, теорія валентності спочатку представляла молекулу адитивно. Уже через три роки, у вересні 1861 року російський хімік *Олександр Михайлович Бутлеров* вніс у теорію валентності найважливіші доповнення. У доповіді «Про хімічну будову речовини», прочитану на З'їзді німецьких натуралістів і лікарів у Шпейере, він виклав свою *теорію хімічної будови*, про що в «Історія хімії. Розвиток хімії з найдавніших часів до кінця XIX століття» пише Ю. І. Соловйов [5]. Основні положення цієї теорії *Бутлеров* сформулював таким чином :

1. «Вважаючи, що кожному хімічному атому притаманна лише певна й обмежена кількість хімічної сили (спорідненості), з якою він бере участь в утворенні тіла, я назвав би хімічною будовою цей хімічний зв'язок, або спосіб взаємного з'єднання атомів у складному тілі»;

2. «Хімічна природа складної сполуки визначається природою елементарних складових частин, кількістю їх і хімічною будовою».

Залишаючи відкритим питання про найбільш зручний вигляд формул хімічної будови, *Бутлеров* так висловився про їх зміст: «...коли стануть відомими загальні закони залежності хімічних властивостей тіл від їх хімічної будови, то подібна формула буде вираженням всіх цих властивостей». При

цьому *Бутлеров* був переконаний, що структурні формули не можуть бути просто умовним зображенням молекул, а повинні відображати їх реальну будову. Він підкреслював, що кожна молекула має цілком певну структуру.

Величезною перевагою теорії хімічної будови було те, що з'явилася можливість наочного зображення молекули. Історія розвитку графічного зображення валентності і хімічного зв'язку сама по собі надзвичайно цікава.

Стереохімія. Найважливішим етапом розвитку структурної хімії стало відкриття просторової будови молекул. Виникнення стереохімії було обумовлено цілою низкою відкриттів, які, здавалося, не мали відношення до хімії: наприклад, у 1801 році *Томас Юнг* провів досліди, що довели хвильову природу світла; *Огюстен Жан Френель* близько 1814 року показав, що світлові хвилі відносяться до типу поперечних хвиль, тим самим пояснивши природу плоскополяризованого світла, що було відкрито у 1808 році *Етьєн Луї Малюсом*; у 1815 році французький фізик *Жан Батист Біо* відкрив явище оптичної активності деяких речовин, а виділені *Берцелиусом* у 1832 році ізомерні винна і виноградна кислоти (винна кислота обертає площину поляризації світла вправо, виноградна кислота – оптично неактивна) стали першим прикладом оптичної ізомерії.

Координаційна хімія. Протягом досить довгого часу теорія валентності застосовувалась головним чином до органічних сполук. Однак, досить скоро структурні уявлення виявилися затребувані, також, і в неорганічній хімії, а саме, в хімії комплексних сполук. Теоретичні уявлення цього розділу неорганічної хімії формувалися на основі вивчення властивостей комплексів, одержаних взаємодією солей перехідних металів з аміаком. Першим кроком на шляху до координаційної хімії стала амонійна гіпотеза *Томаса Грема* (1840 рік). Наступним кроком стала ланцюгова теорія, яка була запропонована у 1869 році *Крістіаном Вільгельмом Бломстрандом*. У 1893 році швейцарський хімік *Альфред Вернер* опублікував статтю «Про будову неорганічних сполук», у якій виклав основні положення створеної ним координаційної теорії. Теорія

Вернера (який вже був відомий своїми працями із стереохімії органічних сполук нітрогену) істотно розвинула уявлення хіміків про валентності елементів [6].

1.2. Загальні положення

Структурна хімія – це галузь хімії, що вивчає зв'язок фізичних і фізико-хімічних властивостей речовин з їх хімічною будовою (атомне та просторове розташування) і реакційною здатністю. Отже, структурна хімія розглядає геометричну будову молекул, досліджує довжини хімічних зв'язків, валентні кути, координаційні числа, конформації і конфігурації молекул; ефекти їх взаємного впливу тощо.

Предмет структурної хімії – атомна (просторова) та електронна структура речовин і чинники, від яких вона залежить, а також вплив структури на фізико-хімічні властивості, тобто закономірності типу: склад-структура-властивості.

Методи структурної хімії:

1) експериментальні: дифракційні та спектроскопічні методи дослідження;

2) теоретичні: розрахункові, такі як метод молекулярних орбіталей, теорія функціоналу електронної густини та інші;

3) якісні й напівкількісні: статистичний аналіз та узагальнення вже розшифрованих структур, аналіз та різноманітні розрахунки об'ємних співвідношень, енергії стабілізації, молекулярних орбіталей і валентних зв'язків та ін.

Кристалографія – наука про кристали, їхню структуру, походження і властивості, яка тісно пов'язана з мінералогією, фізикою твердого тіла і хімією. Кристалографія поділяється на геометричну та структурну.

Кристалохімія – наука про кристалічні структури та їх зв'язок із природою речовини. Кристалохімія вивчає просторове розташування і хімічний зв'язок

одиниці (атома, йона) у кристалічній решітці, а також у молекулі. Під дальнім порядком розуміють просторове розташування структурних одиниць, їх повне (кристалічний стан) або неповне (аморфний стан) підпорядкування законам просторової решітки.

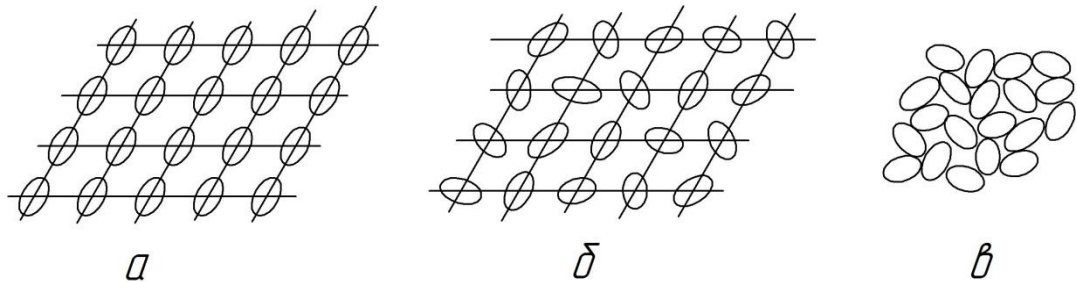


Рис. 1.2. Розміщення частинок: повністю впорядкована структура (кристал) (а); структура з дальнім порядком, але без ближнього (газокристалічний стан) (б); структура з ближнім порядком (рідкокристалічний стан) (в) [2]

Контрольні запитання

1. Назвіть і охарактеризуйте основні етапи розвитку структурної хімії.
2. Наведіть основні положення структурної хімії та методи, що використовують для дослідження структури речовини.
3. Дайте визначення понять кристалографії та кристалохімії.
4. Визначте поняття: повна структурна хімія речовини.
5. Обґрунтуйте важливість твердого стану речовини, наведіть його важливі характеристики.

РОЗДІЛ 2. ГЕОМЕТРИЧНА КРИСТАЛОГРАФІЯ

2.1. Кристал та його властивості

Кристали – це тіла, в яких матеріальні частинки (атоми, йони, молекули) утворюють впорядковану періодичну структуру.

Кристали поділяють на монокристали та полікристали. Якщо кристали є правильними та красивими багатогранниками, то вони є монокристалами. Приклади наведених монокристалів зображено на рис. 2.1 [7]. Більшість кристалічних речовин відомі у вигляді кристалічних агрегатів (кристалітів) – полікристалів.

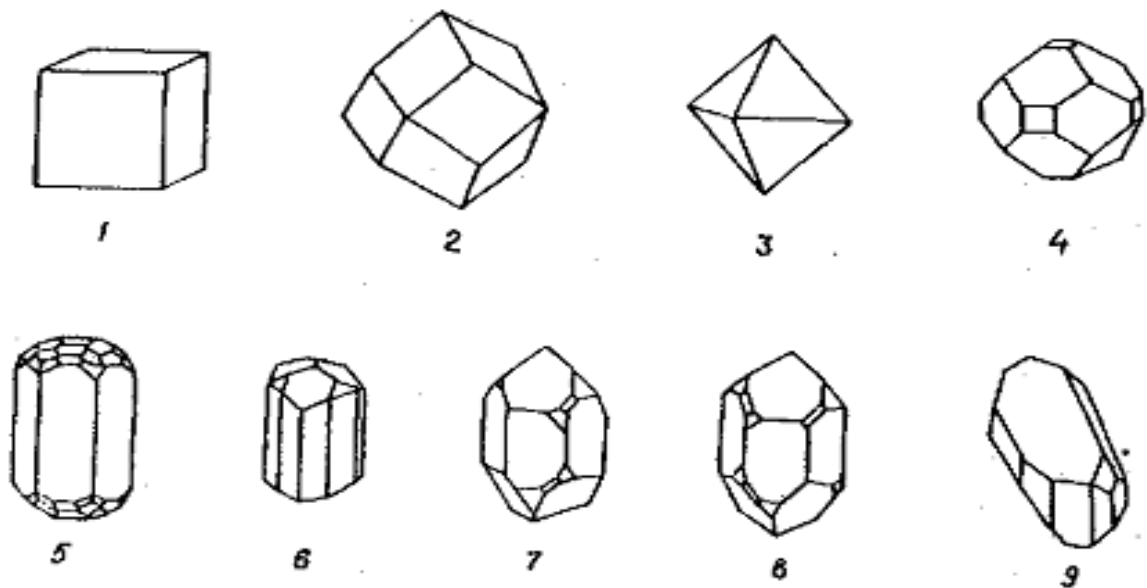


Рис. 2.1. Монокристали: кам'яна сіль (1); гранат (2); алмаз (3); галуни (4); берил (5); турмалін (6); лівий кварц (7); правий кварц (8); мідний купорос (9) [7]

До методів вирощування монокристалів належать: методи вирощування з розчинів, розплавів, із газової фази, методи газотранспортних реакцій.

Визначальним фактором кристалічності матеріалів є їх внутрішня будова, тобто характер розташування атомів, йонів або молекул у просторі. Для

кристалічних матеріалів характерною рисою є те, що атоми, йони або молекули розміщені строго закономірно, тобто утворюють певні типи структур, у яких відстані між окремими структурними елементами в різних напрямках є постійними (рис. 2.2). Останні з'єднуючись у певному порядку, утворюють просторові решітки (структуру), що складаються з окремих паралелепіпедів – *елементарних комірок Браве* (табл. 2.3).

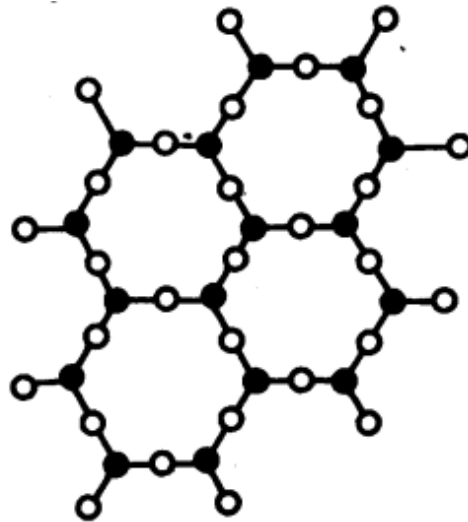


Рис. 2.2. Характер розміщення йонів у кристалічному кварці

Елементарна комірка – це той найменший паралелепіпед, який зберігає всі властивості кристала і паралельним переміщенням якого у просторі на ціле число ребер можна одержати увесь кристал.

Кожну елементарну комірку характеризують за двома типами параметрів: лінійними й кутовими (рис. 2.3).

Лінійні параметри a , b , c – це відстані між найближчими просторовими вузлами елементарної комірки по трьох осях координат x , y , z . Ці відстані в трьох напрямках можуть бути або однаковими, або різними. Вони вимірюються в ангстремах або нанометрах.

Кутові параметри α , β , γ – це кути нахилу просторових рядів, які збігаються з осями координат x , y , z . Теоретично вони можуть коливатись в межах від 0° до 180° .

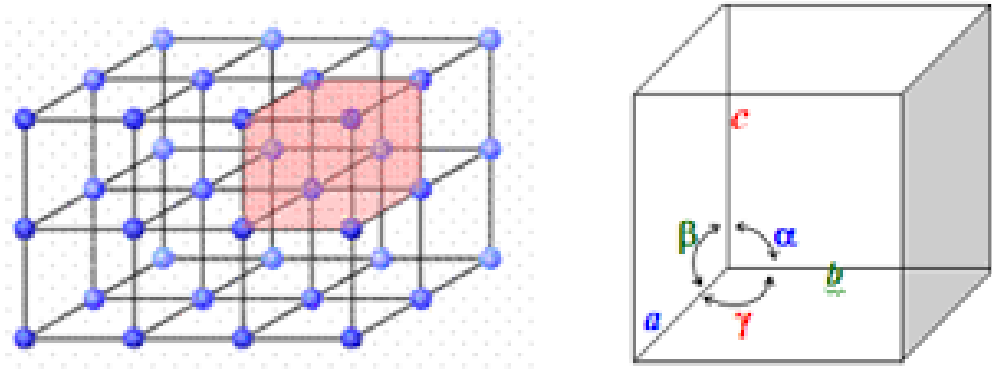


Рис. 2.3. Елементарна комірка та її параметри [8]

Приклад кубічних елементарних комірок у речовинах різної будови представлено на рис 2.4.

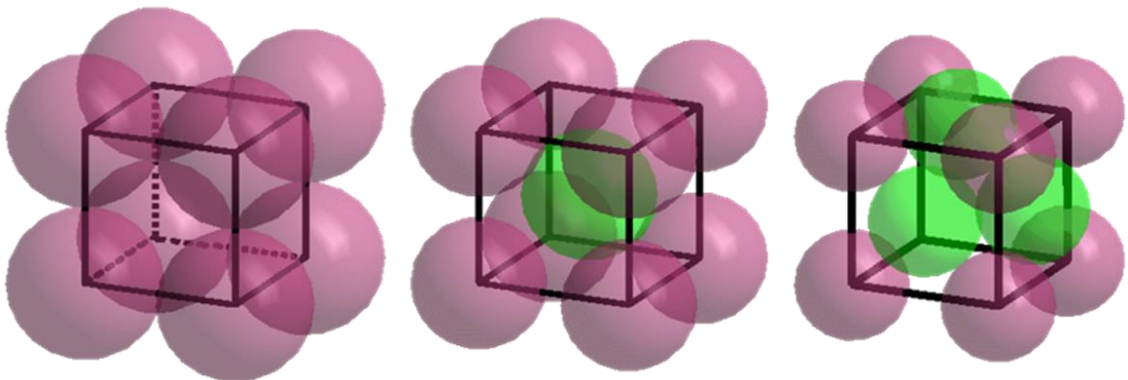


Рис. 2.4. Елементарна кубічна комірка в речовині [8]

Головними складовими елементарної комірки є [7]: просторовий вузол, просторовий ряд, пласка сітка.

Просторовий вузол – точка біля вершини або в іншому місці елементарного паралелепіпеда, яка заповнена атомами, йонами або молекулами (рис. 2.5, а).

Просторовий ряд – сукупність однозначних або різнозначних вузлів, розміщених вздовж прямої лінії, які повторюються через рівні проміжки довжини (рис. 2.5, б, в). Відповідно кількість просторових рядів у просторових ґратках дуже велика.

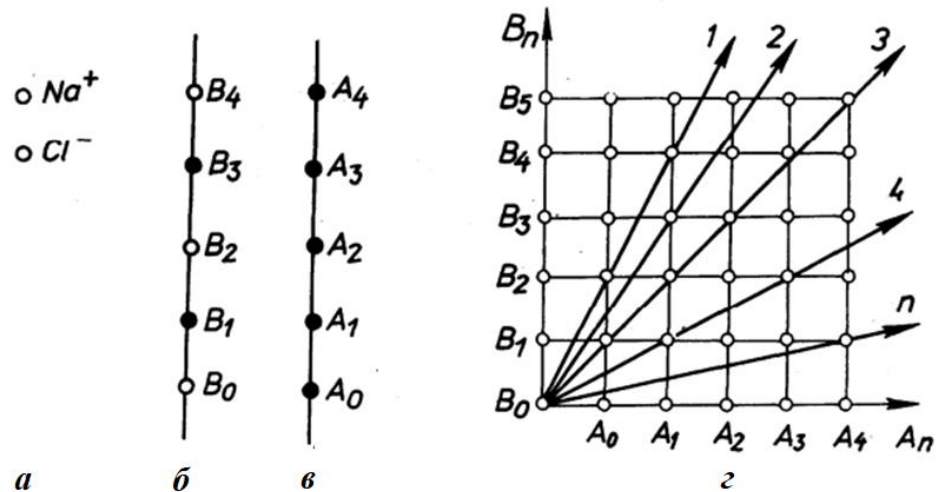


Рис. 2.5. Елементи кристалічної структури [7]: елементарні вузли (а); просторовий ряд з двох видів вузлів (б); просторовий ряд з одного виду вузлів (в); пласка сітка (г)

Пласка сітка – система просторових вузлів, розміщених в одній площині на певних відстанях один від одного у двох напрямках (рис. 2.5, г). Пласкі сітки розміщуються в різних напрямках просторової комірки.

Усі кристалічні багатогранники мають геометричну форму, яка характеризується гранями, ребрами й вершинами (рис. 2.6), що називаються *елементами структури кристалів*.

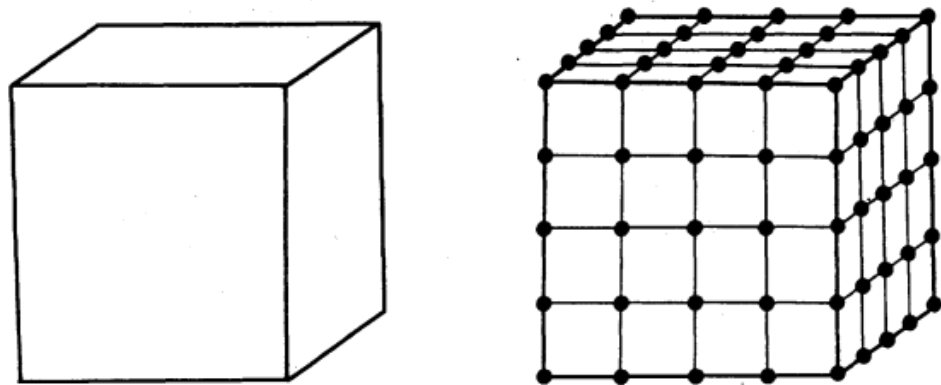


Рис. 2.6. Взаємозв'язок між елементами відображення кристалу (ребра, вершини, грані) і елементами просторової решітки (вузли, просторові ряди, пласкі сітки) [7]

Грані в ідеальному вигляді – це плоскі поверхні різноманітних форм та розмірів і відповідають плоским сіткам просторових решіток. Виходячи з того, що пласка сітка має двовимірну будову в просторі, а атоми, йони або молекули,

що складають її, лежать в одній математичній площині, і був сформульований один із законів геометричної кристалографії – *закон плоскогранності*: «Грань відповідає плоскій сітці реального кристала і являє собою ідеально рівну дзеркальну поверхню».

Ребра в ідеальному вигляді становлять прямі лінії, які утворюються на перетині двох граней і на мікрорівні відповідають просторовим рядам просторових решіток. Кількість ребер і їх розмір перебувають у прямій залежності від внутрішньої будови кристала.

Вершини – це місця перетину ребер кристала. Вони відповідають просторовим вузлам.

Між гранями, ребрами й вершинами є певна кількісна взаємозалежність, відома за назвою закону Ейлера-Декарта, що має такий вираз: $\sum \text{граней} + \sum \text{вершин} = \sum \text{ребер} + 2$.

На реальних кристалах грані, ребра й вершини дуже часто ускладнені різноманітними дислокаціями, які набувають викривленої форми.

*Закон сталості кутів*³ або *закон Роме-де-Ліля* (XVIII століття) полягає в такому: *кути між відповідними гранями (і ребрами) у всіх кристалах однієї й тієї самої речовини постійні*. Це фундаментальний закон кристалографії, на якому базуються дифракційні методи дослідження реальних кристалів.

Залежно від умов росту кристалу, число, форма й розміри граней змінюються (рис. 2.7). Незмінними залишаються лише кути між відповідними гранями при зростанні кристалу.

Відповідно до вищевикладеного закону: кристали певної речовини характеризуються своїми певними кутами, тому здебільшого вимірюванням кутів можна довести належність досліджуваного кристала до певної речовини. Звідси зрозуміло, яке значення має знання закону сталості кутів в історії вивчення кристалів.

³ Закон сталості кутів кристалів – відкрили Н. Стено (1638-1687 рр.), М. В. Ломоносов (1711-1765 рр.), Ж. Б. Роме-де-Ліль (1736-1790 рр.) незалежно один від одного.

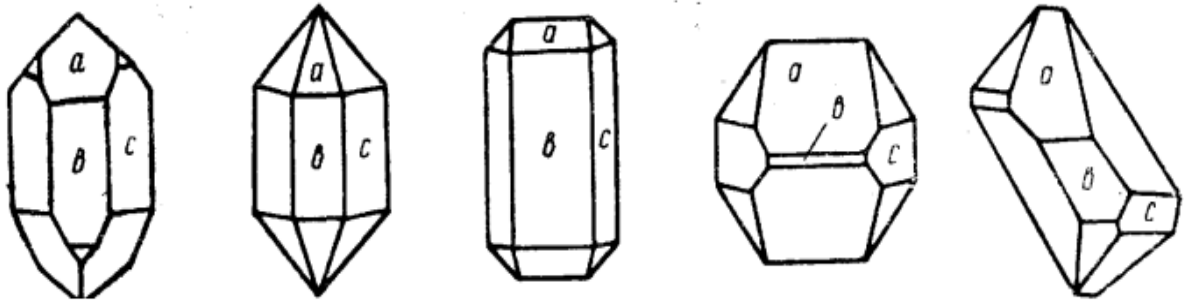


Рис. 2.7. Зовнішня форма різних кристалів кварцу (а-, b-, c-грані) [7]

Важливі властивості кристалів. До важливих властивостей кристалів відносяться *однорідність* та *анізотропність*. У площинах несиметричної кристалічної решітки атоми розміщені з різною густиною, ця неоднорідність призводить до того, що багато властивостей кристалів залежать від напрямку. Механічні, оптичні, електричні та інші властивості кристалів у різних напрямках неоднакові.

Однорідність – це така властивість тіла, що характеризується однаковими фізико-хімічними властивостями в усьому об'ємі. Анізотропність – це така властивість тіла, при якій спостерігається відмінність властивостей середовища у різних напрямках, при цьому для одних властивостей середовище може бути ізотропним, для інших – анізотропним (рис. 2.8).

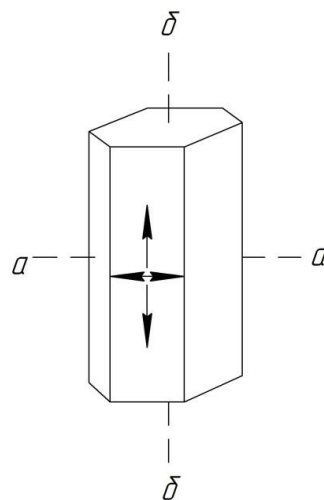


Рис. 2.8. Відмінності властивостей кристалу у різних напрямках (у напрямі *aa* твердість більша, ніж за напрямом *bb*)

Кристалічна структура неминуче пов'язана з анізотропією через неоднаковість проміжків між атомами за різних напрямів. Навіть у кристала хлориду натрію (рис. 2.9), який має форму куба, міцність за різних напрямів різна. Якщо вирізати стрижні за різних напрямів, що представлені на рисунку, то сила, яка потрібна для їх розриву буде різною.

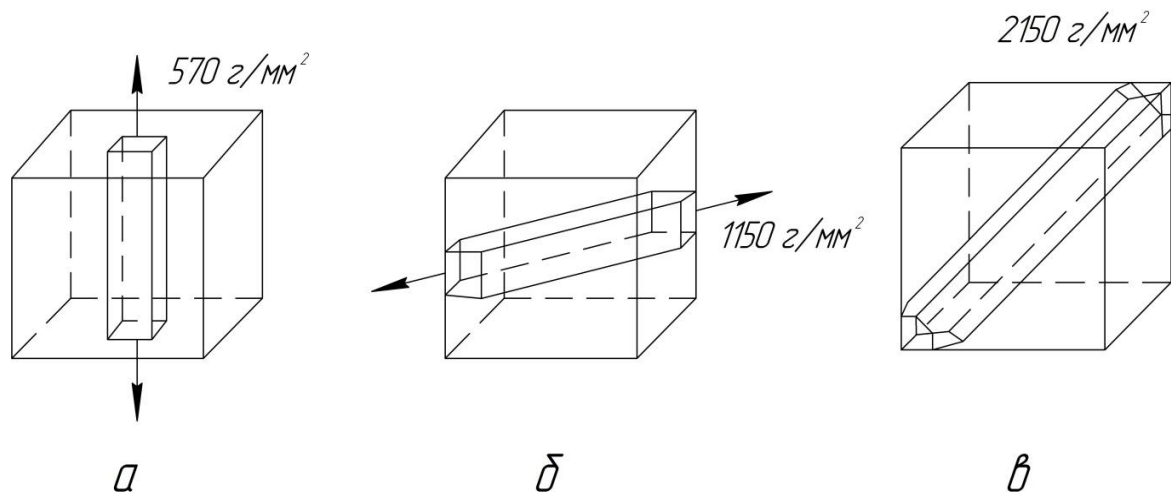


Рис. 2.9. Міцність кристала солі NaCl за різних напрямів [9]

Наведений приклад є наочним. Кристали інших матеріалів не мають такої характерної анізотропності, але всі кристали певною мірою володіють анізотропністю.

Зародження, зростання і руйнування кристалів. Розташування частинок в деяких простих кристалічних структурах надає наближене розуміння про процеси, що призводять до утворення кристалів. Наприклад, кристали кухонної солі кристалізуються з водних розчинів через групування та чергування позитивних частинок з негативними. Також відомі численні приклади кристалізації із рідкого стану (крига утворюється з води, шматки металу з його розплав та інші). Відомі також випадки утворення кристалів з газоподібного стану (конденсація) – з пари виникають крижинки, нальоти солей на хімічному посуді тощо. Також кристалічні матеріали можуть утворюватися з твердих речовин, наприклад, кристалічне скло (перехід аморфного стану в кристалічний), отримання інших модифікацій (перекристалізація).

У лабораторних умовах кристали, в основному, отримують з розчинів, але цим способом як правило одержують полікристали. Монокристали також можна отримати з розчинів, але найчастіше їх одержують із розплавів та газової фази.

Вирощуваючи монокристали з водних розчинів, необхідно дотримуватися таких рекомендацій:

- 1) обраний для вирощування кристалів реактив подрібнити;
- 2) подрібнений порошок розчинити в 100 см^3 води;
- 3) нагріти розчин до повного розчинення;
- 4) відфільтрувати від домішок;
- 5) фільтрат перенести в кристалізатор;
- 6) відокремити від розчину найкращі кристали на наступний день;
- 7) старий розчин зі старими кристалами вилити, а новий залити;
- 8) помістити в новий розчин відібрані кристали;
- 9) наведену послідовність дій повторити декілька разів.

Спостерігаючи зростання кристалів, можна помітити певні цікаві явища, деякі з них видно неозброєним оком, деякі – під мікроскопом. Що це за явища? По-перше, зростання відбувається за рахунок нових шарів речовини, які будуються паралельно самим собі; по-друге, швидкість зростання різних граней відрізняється; в-третьє, через зростання граней паралельно самим собі, кути між усіма гранями залишаються постійними.

Через друге явище можна спостерігати, як одні грані стають більшими, а інші зникають. На рис. 2.10 показано, як зникає грань BC через меншу швидкість зростання цієї грані у порівнянні з гранями AB та CD.

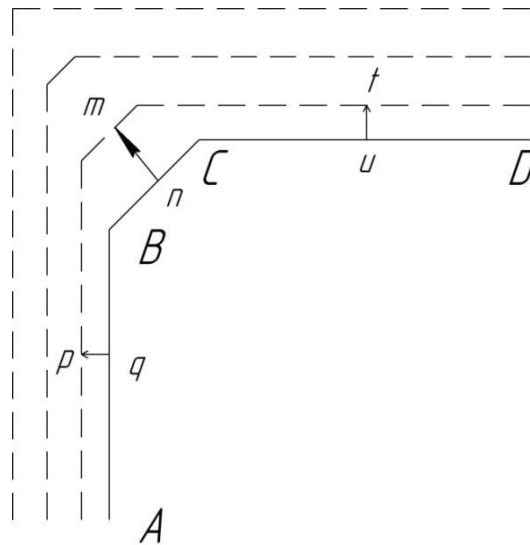


Рис. 2.10. Ефект зникнення грані BC у процесі росту кристалу [9]

Спостерігаючи за швидкістю зростання граней, припустили закономірність – в процесі зростання у кристалі переважають грані, атомні сітки яких густо вкриті матеріальними частинками. З іншого боку, повільне зростання грані сприяє збільшенню їх поверхні.

Виходячи з цього, можна зауважити, що грані, на яких міститься найбільша кількість матеріальних частинок, скоріш за все, володіють найменшою швидкістю зростання.

Останнє зумовлено тим, що сили між частинками в площині грані, на яких найбільша кількість матеріальних частинок, більші, ніж сили між частинками різних граней (площин), тому такі грані зростають повільніше.

Однак треба відзначити, що на зростання кристалів впливає абсолютно все – концентрація, тиск, температура, наявність інших йонів, що зрештою призводить до утворення різноманітних за формою кристалів з наявністю різних дефектів (рис. 2.11).

На зовнішню форму кристалів, безперечно, впливають й концентраційні потоки, що мають місце при утворенні або розчиненні кристалів. Це пов'язано з тим, що в зоні кристалізації (або розчинення) зменшується (або збільшується) густина розчину і відбувається вирівнювання концентрації, що викликає утворення цих концентраційних потоків.

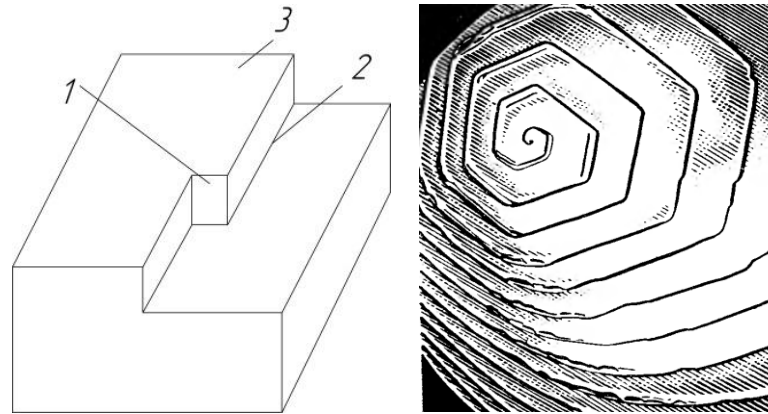


Рис. 2.11. Приклади наростання шарів: 1, 2, 3 – можливі випадки зростання граней [10]

Зменшити концентраційні потоки можна за рахунок перемішування розчину або руху самого кристала, тоді кристал більш-менш рівномірно зростатиме або розчинятиметься.

У промисловості для вирощування крупного однорідного кристала використовують динамічний метод (рис. 2.12) вирощування кристалів. Сутність його в наступному: кристал рівномірно переміщують з відповідною швидкістю, що забезпечує постійне рівномірне підведення речовини до всієї поверхні кристала. Також, вже вирощений кристал може змінювати свою форму, якщо помістити його в інші умови.

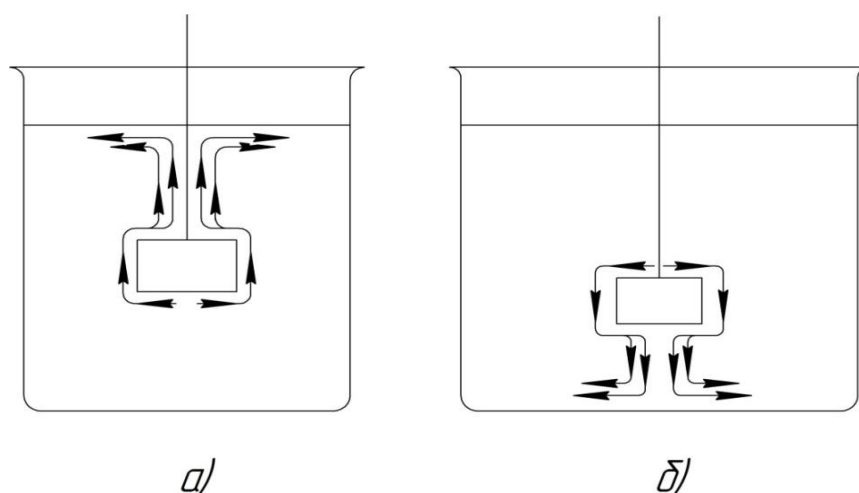


Рис. 2.12. Установа вирощування та розчинення кристалів і відповідні концентраційні потоки у розчинах: при вирощуванні (а); при розчиненні (б)

Вплив фізико-хімічних факторів на різноманітність кристалів ілюструється різними формами мінералів (рис. 2.13), які одержані за різних умов.

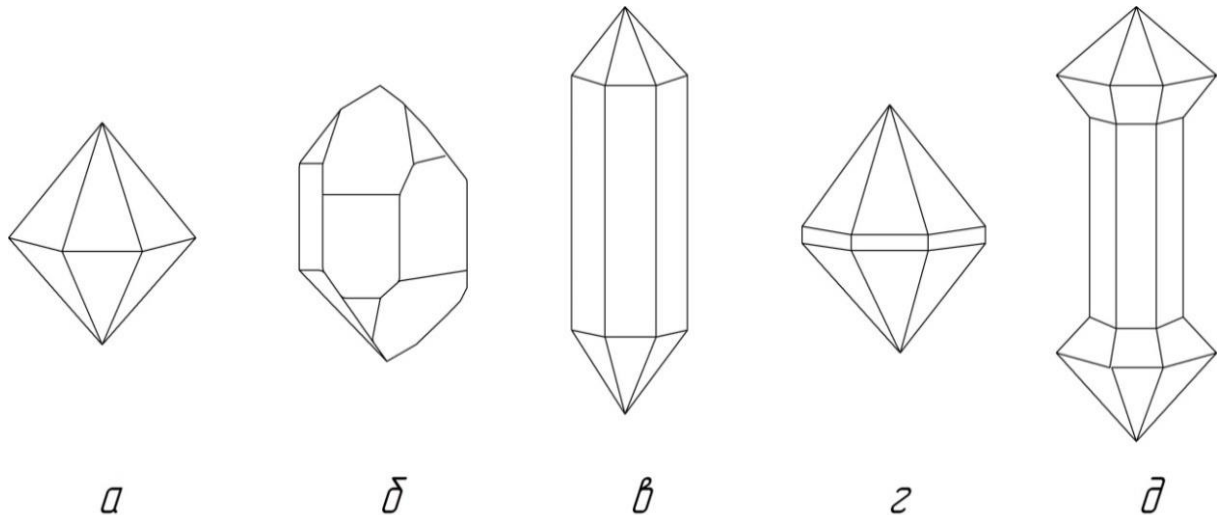


Рис. 2.13. Кристали кварцу, що утворені за різних умов [11]: з розплаву (а); з розчинів за високої температури (б); з розчинів різної концентраціями за низької температури (в, г); з розчинів за наявності йонів феруму (д)

2.2. Кристалографічне індексування

Символи вузлів. Якщо один з вузлів решітки обрати за початок координат, то будь-який інший вузол решітки визначається радіусом-вектором, який розраховується наступним чином: $R = ta + nb + pc$, де t, n, p – три числа, які називають індексами вузла. Сукупність чисел t, n, p (записана в подвійних квадратних дужках $[[t \ n \ p]]$), називається *символом вузла*. Числа в символі пишуться поспіль, без ком, читаються порізно. Коми ставляться лише в тих випадках, коли індекс двозначний.

У разі від'ємної координати індексу знак «мінус» пишуть над цифрою. Наприклад, $[[1 \ 3 \ 0]]$ читають «один, три, нуль», $[[0 \ \bar{2} \ 3]]$ – «нуль, мінус два, три».

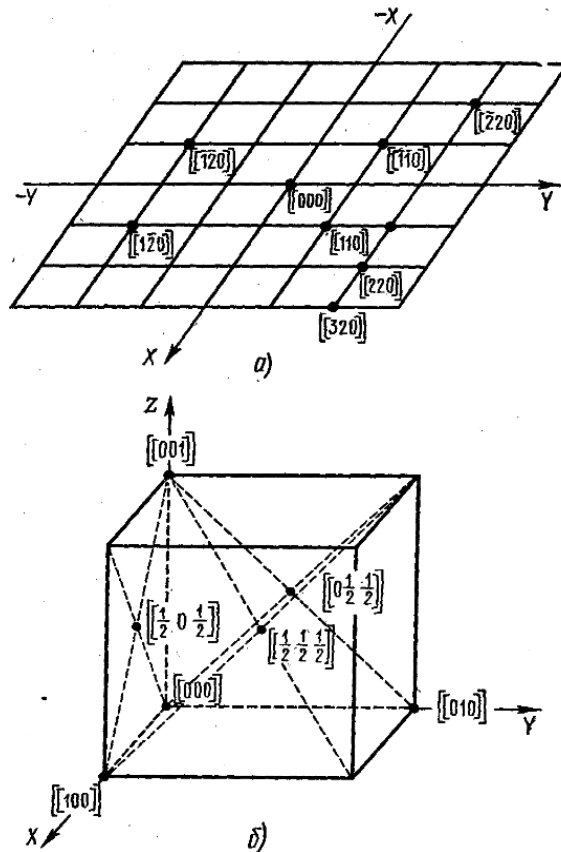


Рис. 2.14. Позначення вузлів на плоскій сітці (а) та символів вершин (б) [12]

На рис. 2.14 а показано символи декількох вузлів у косокутній плоскій сітці (індекс по третій осі дорівнює нулю), а на рис. 2.14 б – символи вершин, центрів граней і центра елементарної комірки, якщо одна з вершин комірки взята за початок координат.

Символи рядів (ребер). Ряд, або вузлова пряма, а також ребро кристалічного багатогранника характеризуються нахилом в обраній системі координат. Якщо ряд не проходить через початок координат, необхідно подумки зрушити його паралельно самому собі так, щоб він пройшов через початок координат. Тоді напрямок ряду визначиться двома точками: початком координат і будь-яким вузлом ряду. Символ цього вузла беруть за символ ряду й пишуть у квадратних дужках $[m \ n \ p]$. Вочевидь, цей символ характеризує систему паралельних рядів, а також і паралельні ребра кристалічного багатогранника.

Сукупність граней кристала, що перетинаються по паралельним ребрам, утворюють пояс, або зону, а загальний напрямок цих ребер називається віссю зони. Символ $[m\ n\ p]$ характеризує вісь зони. З рисунка 2.15 *a* видно, що ряд $[1\ 1\ 0]$ можна характеризувати символами $[2\ 2\ 0]$ й $[3\ 3\ 0]$ і так далі, але для визначення символу ряду слід обирати вузол, найближчий до початку координат. Якщо індекси в символі ряду кратні, їх можна скорочувати на ціле позитивне число. Осі координат OX , OY , OZ мають відповідно символи $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$, $[0\ 0\ 1]$ (рис. 2.15 *б*).

Символи площин (граней). Пласкі сітки в просторових ґратках і відповідні їм грані кристалічного багатогранника теж характеризуються нахилом у заданій системі координат. Будь-яка грань кристала паралельна будь-якій пласкій сітці, отже, нескінченній кількості паралельних їй пласких сіток.

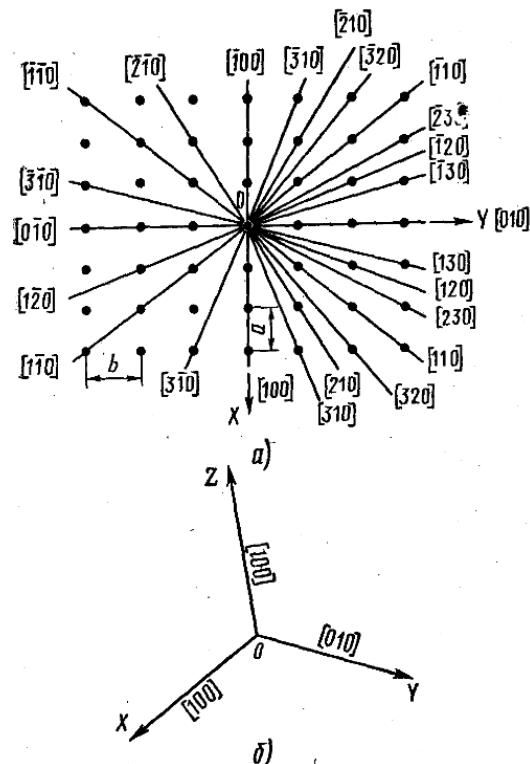


Рис. 2.15. Символи напрямів у плоскій сітці (*a*) і символи осей координат (*б*) [12]

Розглянемо сукупність площин 1, 2, 3, що паралельні осі Z (рис. 2.16), де для площини 1 по осях X , Y , Z мають наступні координати $a/2$, $b/3$, ∞ відповідно, а для площини 2 – a , $2/3b$, ∞ і т.п.

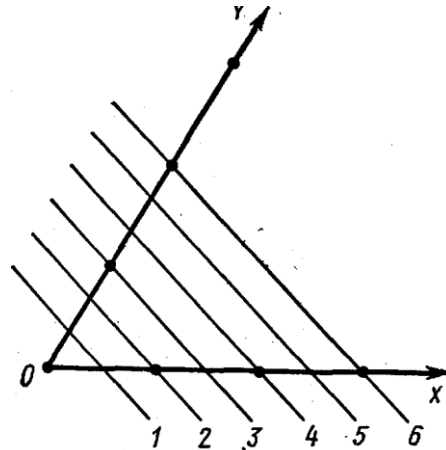


Рис. 2.16. Визначення символів системи паралельних площин

Отже, для сукупності площин на рис. 2.16 маємо координати площин, що наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Координати площин

Номер площини	Відрізки по осях			$m : n : p$	Параметри Вейса			Індекси Міллера		
	X	Y	Z		p	q	r	h	k	l
1	$a/2$	$b/3$	∞	$1/2 : 1/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$	3	2	∞	2	3	0
2	a	$2b/3$	∞	$1 : 2/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$	3	2	∞	2	3	0
3	$3a/2$	b	∞	$3/2 : 1 : \infty = 3 : 2 : \infty$	3	2	∞	2	3	0
4	$2a$	$4b/3$	∞	$2 : 4/3 : \infty = 3 : 2 : \infty$	3	2	∞	2	3	0

Параметри Вейса та індекси Міллера. Серію відношень раціональних чисел $m : n : p$ для всіх паралельних площин можна подати як відношення цілих взаємно простих чисел $p : q : r$, параметрів Вейса. У наведеному прикладі (табл. 1) $1/2 : 1/3 : \infty = 1 : 2/3 : \infty = 3/2 : 1 : \infty = 2 : 4/3 : \infty = p : q : r$, отже $p : q : r = 3 : 2 : \infty$.

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами Вейса, а індексами Міллера. *Індекси Міллера* – це величини, зворотні параметрам Вейса, зведені до цілих чисел. Якщо параметри площини – p , q , r , то індекси Міллера визначають

зі співвідношення $1/p : 1/q : 1/r = h : k : l$. У наведеному прикладі (рис. 2.17) маємо $h : k : l = 2 : 3 : 0$.

Числа h, k, l називають індексами площини; індекси, які написані поспіль і узяті в круглій дужці ($h k l$) називають символом площини; у нашому прикладі (табл. 1 та рис. 2.16) це $(2 3 0)$. І, як можна бачити, символом ($h k l$) характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин розсікає відрізок a на h частин, b на k частин і c на l частин, тобто відтинає на осях координат відрізки $a/h, b/k, c/l$. Отже, щоб побудувати площину ($h k l$), треба позначити на осях координат ці відрізки й провести через них площину.

У загальному вигляді рівняння площини ($h k l$) і всієї родини паралельних їй площин буде $hx + ky + lz = N$, де N – завжди ціле число; h, k, l – взаємно прості, цілі числа. Для площини, що проходить через початок координат – $N = 0$; для площини, найближчої до початку координат – $N = 1$.

На рис. 2.17 приведені площини та їх символи в кубічній системі. З цього рисунку видно, що якщо площина паралельна осі координат, тобто перетинається із цією віссю в нескінченності, то індекс площини по цій осі буде $1/\infty = 0$. Символи координатних площин незалежно від кутів між осями завжди будуть $XOY = (001)$, $XOZ = (010)$, $YOZ = (100)$.

Метод опису граней і ребер кристала за допомогою індексів і символів був установлений задовго до того, як дослідним шляхом була доведена структура решітки кристалу. Він ґрунтується на емпіричному законі кристалографії – законі цілих чисел.

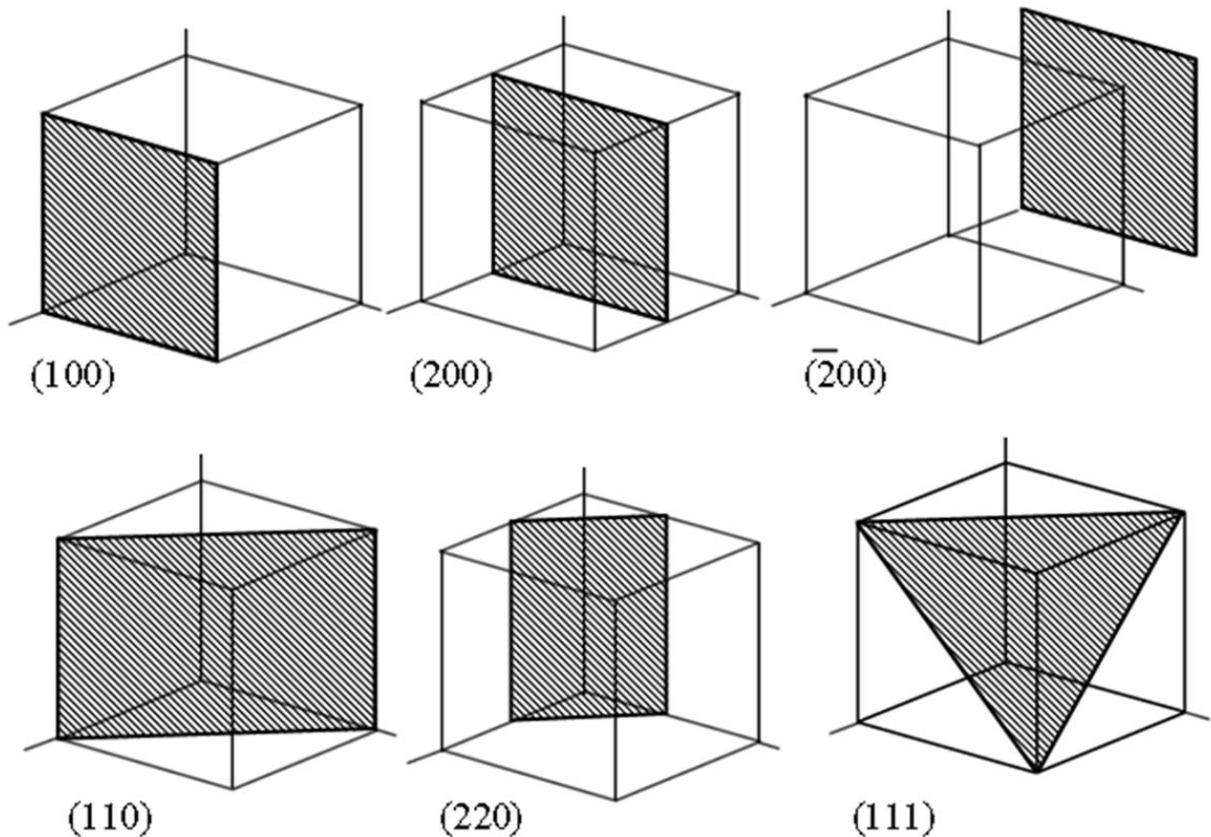


Рис. 2.17. Символи площин у кубічній системі [13]

Закон цілих чисел, виведений Гаюї (1783 рік), твердить: для будь-яких двох граней реального кристала подвійні відношення параметрів дорівнюють відношенню малих цілих чисел, тобто $OA'/OA : OB''/OB : OC'/OC = p : q : r$, де p, q, r – цілі, взаємно прості й для реальних кристалів малі числа. Цей закон називається також законом раціональних відношень, або законом раціональності параметрів і пояснює внутрішню будову кристалу.

Для пояснення закону слід взяти дві непаралельні грані $A_1B_1C_1$ та $A_2B_2C_2$ (рис. 2.18), які відсікають по 3 ребра OA_1, OB_1, OC_1 та OA_2, OB_2, OC_2 відповідно. Ці відрізки відповідають параметрам Вейса.

Розділивши параметри однієї грані на параметри іншої і, взявши відношення між ними, отримаємо цілі та відносно малі числа:

$$OA_1/OA_2 : OB_1/OB_2 : OC_1/OC_2 = p : q : r.$$

Позначимо $OA_1 = ua, OB_1 = vb, OC_1 = wc$ та $OA_2 = ra, OB_2 = sb, OC_1 = tc$,

де u, v, w, r, s, t – цілі або дробові, але обов’язково раціональні числа, a, b, c – параметри комірки. Тоді: $ra/ua : sb/vb : tc/wc = r/u : s/v : t/w$, привівши до спільного знаменника та взявши відношення між ними, завжди прийдемо до цілих чисел.

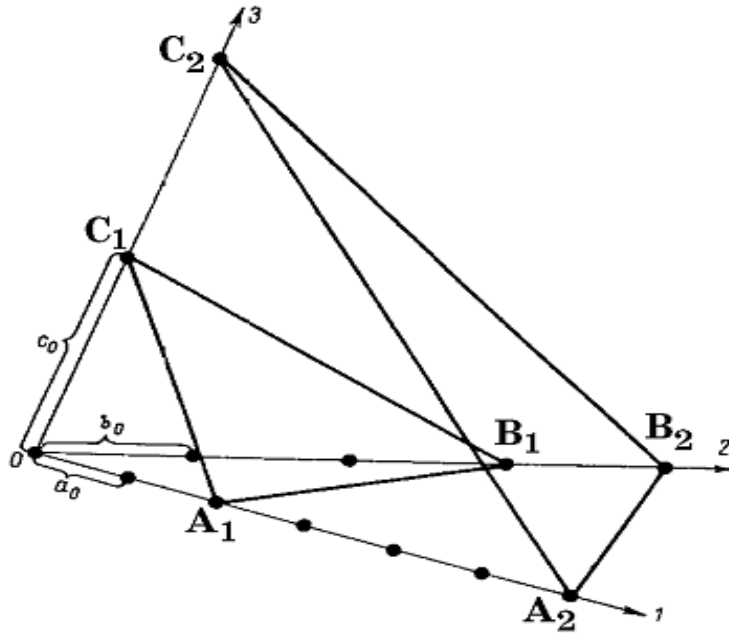


Рис. 2.18. Схема-пояснення до закону Гаюї [7]

На рис. 2.19 показано символи деяких площин у плоскій сітці (індекс по осі Z дорівнює нулю). Незавжно помітити характерну рису, загальну для будь-яких структур: *чим простіше символ площини (тобто чим менше значення індексів), тим більша ретикулярна щільність⁴ цієї площини*. Площини з більшими індексами мають малу ретикулярну щільність. Оскільки загальне число вузлів у одиниці об’єму для кожної даної структури постійне, відстані між паралельними площинами будуть тим більші, чим більша ретикулярна щільність цих площин. Отже, площини з малими індексами мають більшу ретикулярну щільність і більші міжплощинні відстані. Саме ці площини найчастіше зустрічаються

⁴ число вузлів плоскої сітки, що припадають на одиницю її площі.

у реальних кристалах (закон Браве). Цим пояснюється, що цілі числа в законі раціональних відношень є малими.

Отже, будь-яку кристалографічну площину й будь-яку грань кристала можна визначити трьома цілими числами-індексами Міллера, які становлять:

1) коефіцієнти в рівнянні площини, написаному в параметричній формі (за умови, що координати виражені у відносних одиницях x/a , y/b , z/c), або

2) величини, обернено пропорційні відрізкам, що відтинаються площиною на осях координат, або

3) величини, пропорційні подвійним відношенням осьових відрізків відповідно до закону цілих чисел.

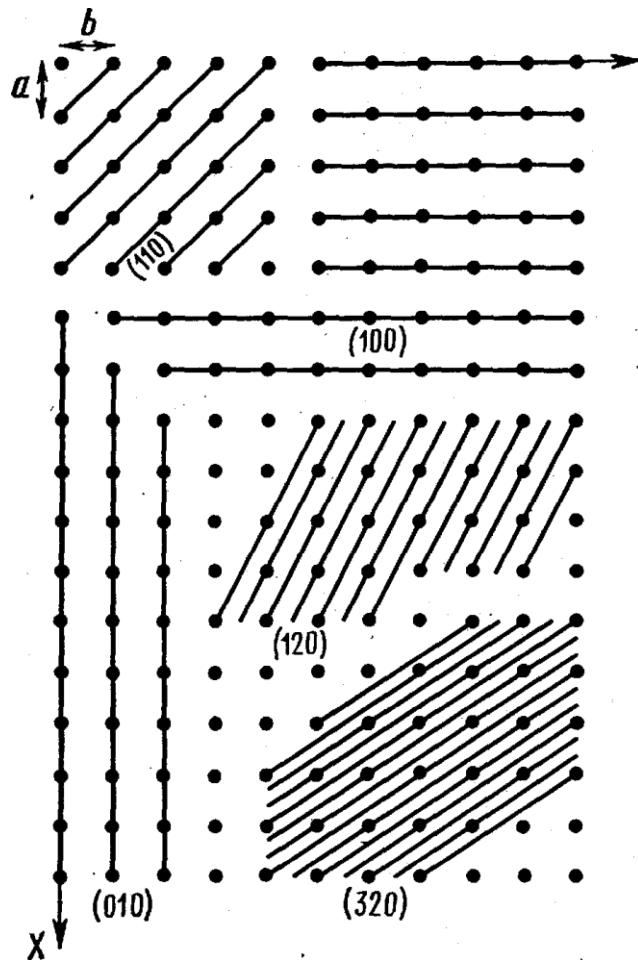


Рис. 2.19. Сліди площин із різними символами в простій кубічній решітці [9]

2.3. Кристалографічні проєкції

Для ідентифікації речовин, окрім вимірювання кутів кристалів, будують і їх зображення, що є також одним із суттєвих завдань кристалографії. Для цього використовують два методи:

- 1) образний або перспективний (аксонометрична та ортогональна проєкції (рис.2.20 *a* і 2.20 *б* відповідно);
- 2) графічний (графічні проєкції).

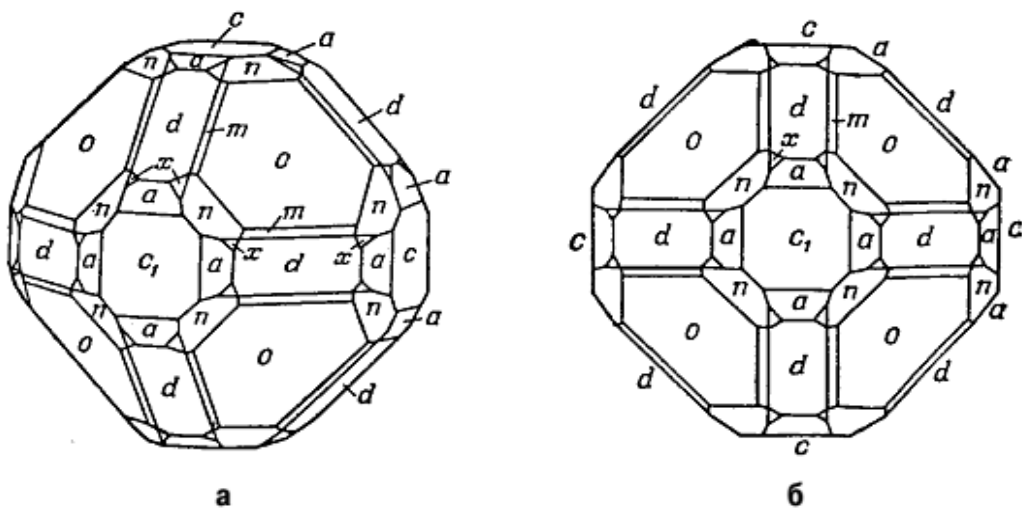


Рис. 2.20. Проєкції кристалу флюориту (CaF_2): аксонометрична (*a*); ортогональна (*б*) [12]

Образне проектування не дозволяє повною мірою визначати дійсні величини кутів між гранями, на відміну від графічних проєкцій. Відповідно до графічного методу кристал проектують або на поверхню сфери (сферична проєкція), або на екваторіальну площину сфери (стереографічна та гномостереографічна проєкції), або на площину, дотичну до північного (верхнього) полюсу сфери (гномонічна проєкція). Для цього кристал представляють у вигляді або прямого (кристалічного) комплексу (рис. 2.21, *a*), або у вигляді зворотного (полярного) комплексу (рис. 2.21, *б*). В останньому випадку кожен грань кристала, яка проектується, замінюють на нормаль.

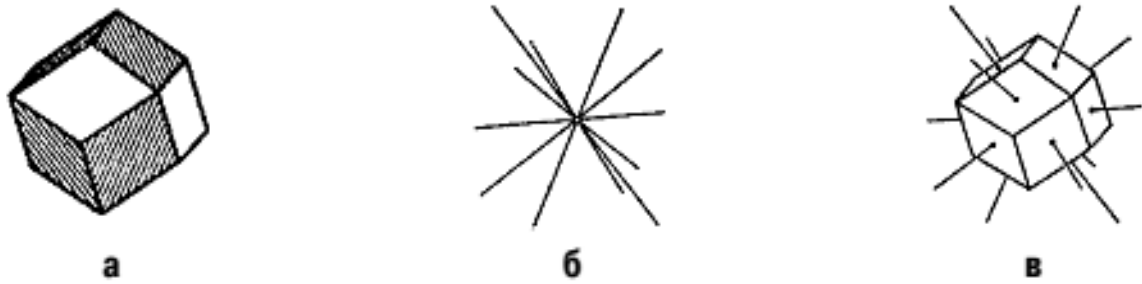


Рис. 2.21. Кристалічний багатогранник: кристалічний багатогранник (а); зворотній (полярний) комплекс (б); нормалі до граней багатогранника (в)

Сферична проекція. Сферичну проекцію будують так: точки перетину прямих (рис. 2.22, б) описують сферу (рис. 2.22, г); перетин нормалей до граней кристалу з поверхнею сфери і є сферичною проекцією цих нормалей (рис. 2.22, д); кожна нормаль проектується на поверхню сфери проекцій у вигляді точки; кожній точці проекції відповідає одна з граней кристала; отримані точки на сфері проекцій, називають полюсами граней кристала (рис. 2.22, е).

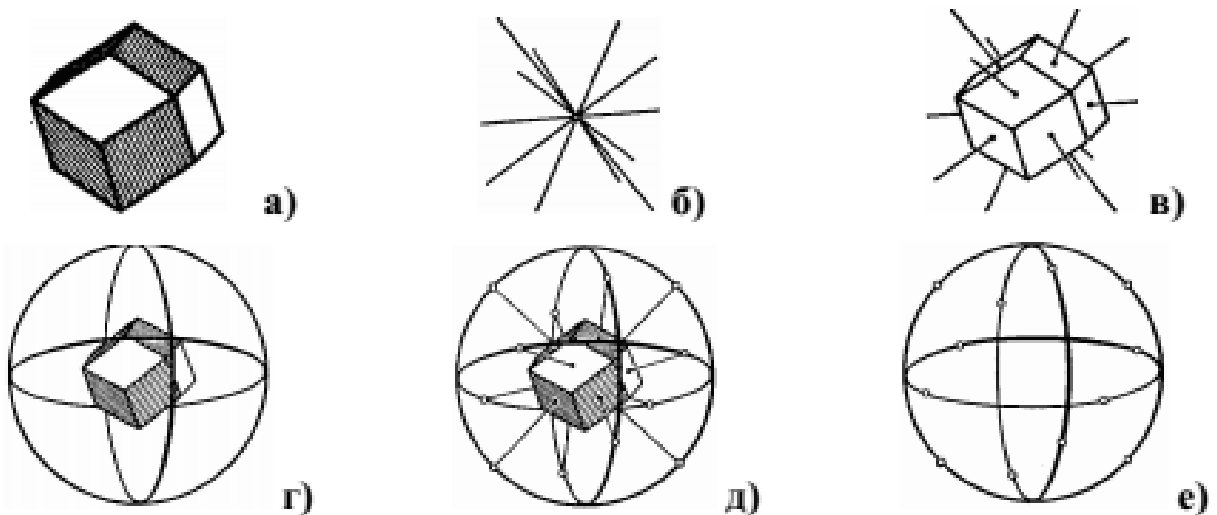


Рис. 2.22. Кристалічний багатогранник: ромбічний додекаедр (а); його полярний комплекс (б); нормалі до його граней (в); сфера проекцій (г); сферична проекція (д); повна сферична проекція ромбічного додекаедра (е)

Сферичну проекцію кристала можна будувати без заміни граней кристала їх нормаллями. У цьому разі всі грані кристала шляхом паралельного переносу

переміщують в центр сфери проєкцій та будують сліди перетину цих граней зі сферою проєкцій (рис. 2.23).

Положення кожної з таких точок однозначно визначається їх сферичними координатами: широтою $0 < \rho < 180^\circ$ (змінюється від північного полюса до південного) та довготою φ , обчислюється по екватору від меридіана, прийнятого за нульовий (рис. 2.24).

Сферична проєкція кристала є наочною, але об'ємною та для практичного використання її зручно спроектувати на площину, тому використовують стереографічну, гномостереографічну та гномонічну проєкції.

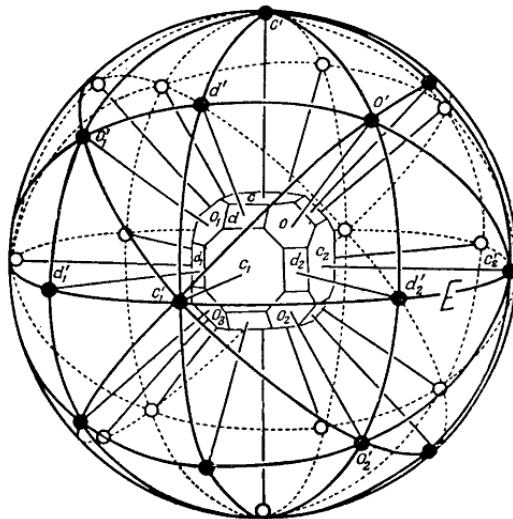


Рис. 2.23. Сферична проєкція кристала флюориту

Стереографічна проєкція. Згідно із законом сталості кутів, характерними константами в кристалах є кути між гранями або ребрами. Найбільш точні значення про кутові величини дає стереографічна проєкція (стерео – просторовий (грецькою)). Стереографічну проєкцію будують на основі сферичної проєкції.

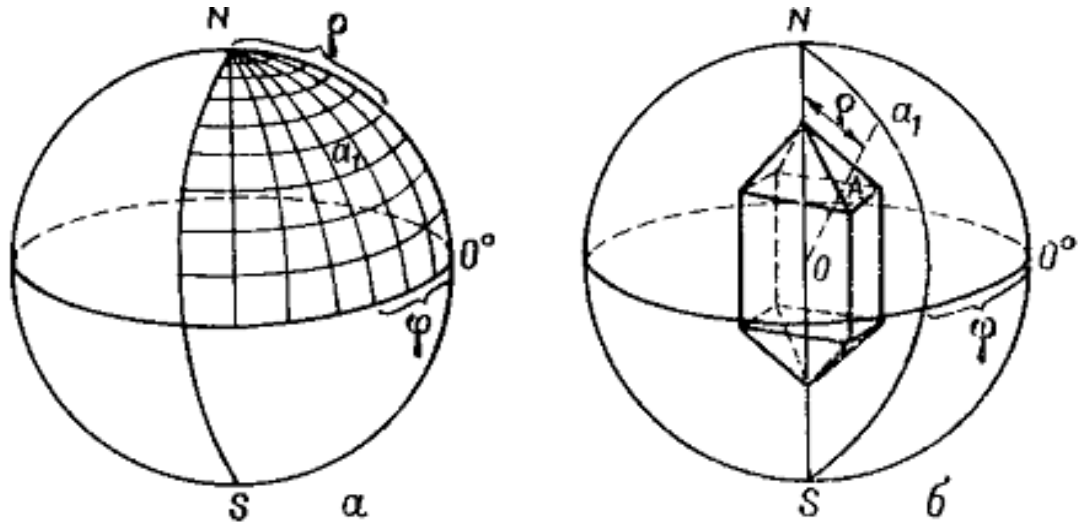


Рис. 2.24. Зображення грані a_1 зі сферичними координатами ρ та φ

За площину стереографічної проєкції обирають екваторіальну площину P , на яку сфера проєктується у вигляді круга проєкцій (рис. 2.25), тобто проєктують кристалічний комплекс.

Щоб спроектувати точку a , яка знаходиться всередині сфери з певним радіусом, на поверхню сфери, проводимо з центру O через точку a пряму до перетину зі сферою, отримана при цьому точка a' – сферична проєкція. З'єднуючи точку a' з південним полюсом S отримуємо на площині P точку a_1 – стереографічну проєкцію точки a (рис. 2.25).

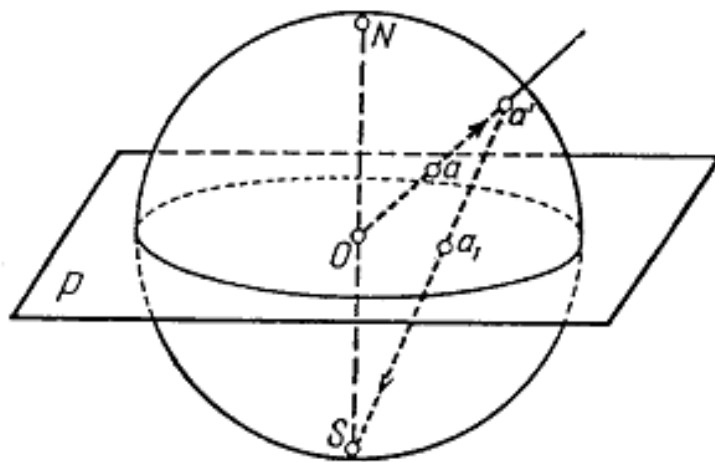


Рис. 2.25. Стереографічна проєкція точки

Якщо напрям вертикальний, то його зображують, як точку на колі проєкцій в полюсі стереографічної проєкції (рис. 2.26, а), горизонтальний напрям – як дві крапки на екваторі (рис. 2.26, б). Сферичну проєкцію напрямку, що проходить під кутом, зображують точкою всередині кола проєкцій, яка є точкою перетину вектору з полюсом S (рис. 2.26, в).

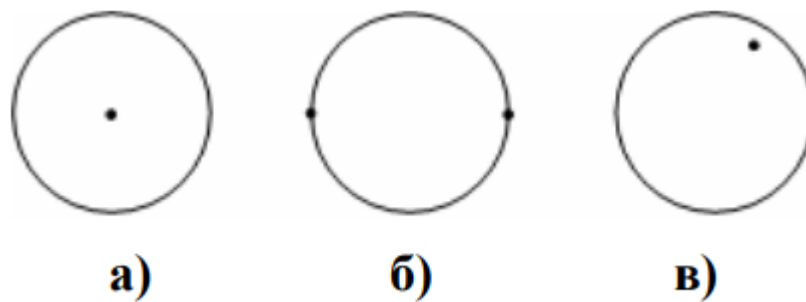


Рис. 2.26. Стереографічні проєкції напрямків

Стереографічну проєкцію вертикальної осі зображують двома накладеними одна на одну точками в центрі кола проєкцій, одна з яких відповідає верхньому, а інша – нижньому кінцю осі симетрії (рис. 2.27, а). Стереографічну проєкцію горизонтальної осі симетрії зображують двома діаметрально протилежними точками, які відповідають точкам стереографічної проєкції (рис. 2.27, б). Напрями, що проходять під кутом характерні лише для осей другого L_2 та третього L_3 порядків.

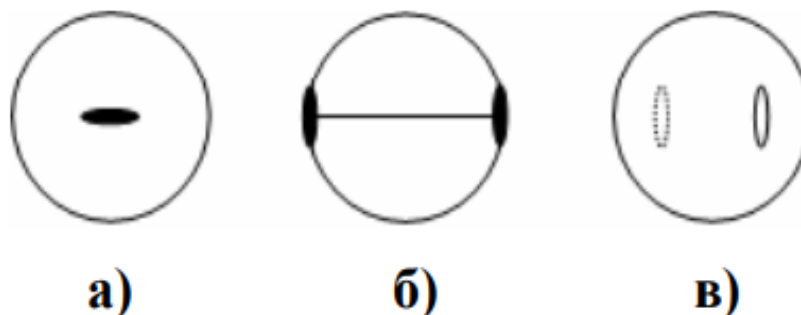


Рис. 2.27. Стереографічні проєкції осі другого порядку:

L_2 перпендикулярна до площини проєкції (а); L_2 паралельна до площини проєкції (б);

L_2 знаходиться під кутом до площини проєкції (в)

Проектуючи пряму лінію (напрям) AB (рис. 2.28), що проходить через центр сфери та перетинає її поверхню в точках n та m , спочатку знаходять проєкції цих точок на екваторіальній площині P , використовуючи південний та північний полюси. Знайдені точки n' , m' з'єднують та отримують проєкцію прямої $n'm'$. Оскільки відрізок Om знаходиться в верхній частині, а відрізок On – в нижній, то лінія $m'O$ зображується суцільною, а On' – пунктирною.

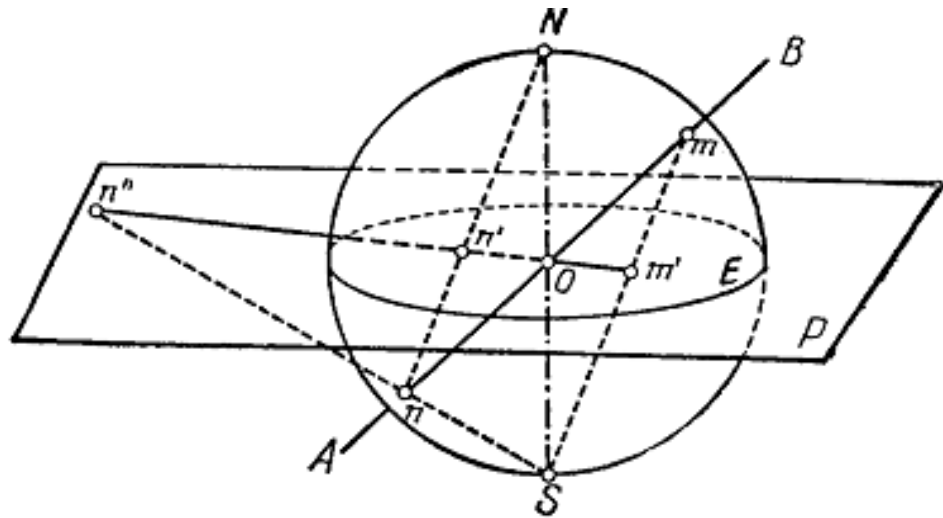


Рис. 2.28. Стереографічна проєкція довільної прямої

Стереографічні проєкції площин зображують дугами всередині круга проєкцій (рис. 2.29).

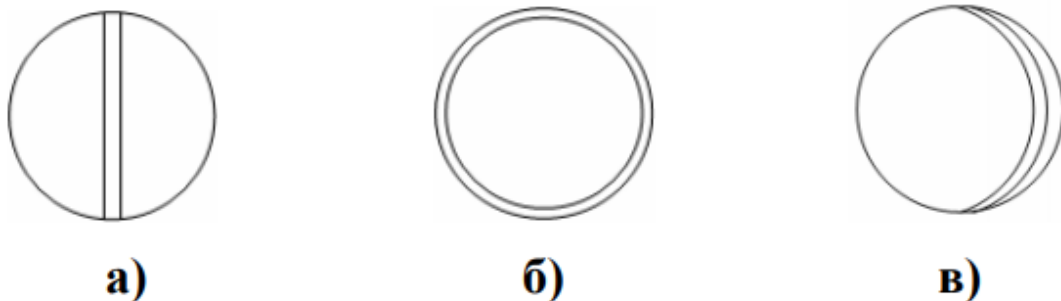


Рис. 2.29. Стереографічні проєкції площини, які знаходяться:
перпендикулярно до площини проєкцій (вертикальна площина) (а);
паралельно (горизонтальна площина) (б); під кутом (похила площина) (в)

Стереографічна проекція має такі властивості:

- 1) будь-яке коло, проведене на сфері, зображується на стереографічній проекції також колом;
- 2) на цій проекції не спотворюються кутові співвідношення;
- 3) кут між полюсами граней на сфері, вимірний за дугами великих кутів, дорівнює куту між стереографічними проекціями тих самих дуг.

Стереографічна проекція використовується для зображення елементів симетрії кристала, зображення симетричних перетворень і зовнішньої форми кристала, а також для визначення анізотропії фізичних властивостей кристала та ін. (рис. 2.30).

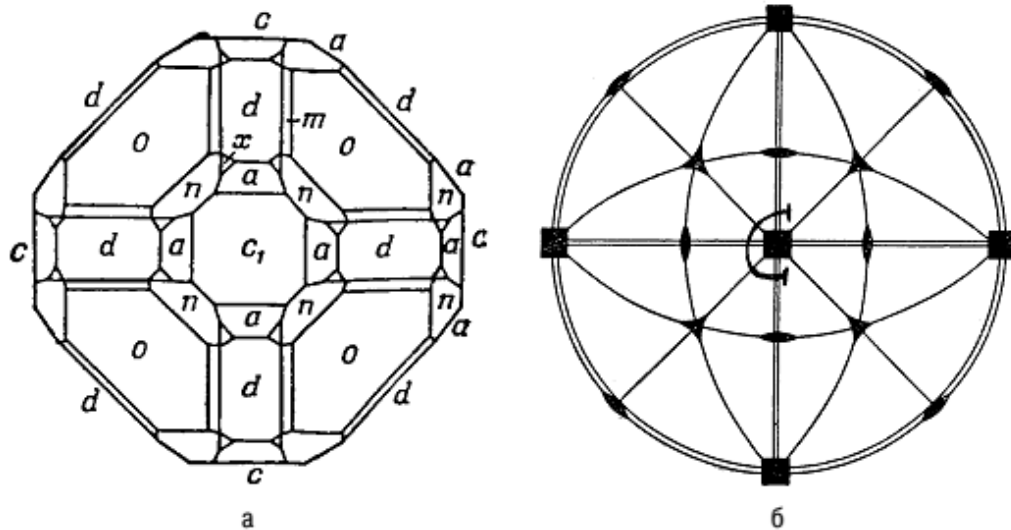


Рис. 2.30. Ортогональна (а) та стереографічна (б) проекції кристалу

Гномостереографічна проекція. Цей тип проекції застосовують для зображення багатогранників. Її будують аналогічно стереографічній проекції, але проєктують нормалі до граней кристала, тобто проєктується полярний комплекс. Площиною гномостереографічної проекції слугує також екваторіальна площина сфери проєкцій. Гномостереографічна проекція є сукупність стереографічних проєкцій нормалей до граней кристала (рис. 2.31).

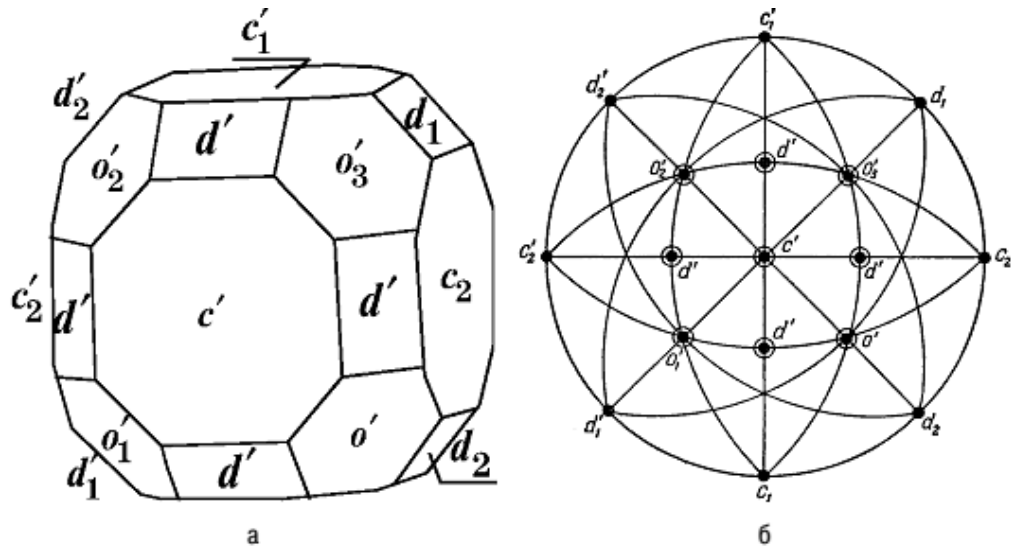


Рис. 2.31. Аксонометрична (а) та гномостереографічна (б) проєкції кристалу

Гномонічна проєкція. Можливості застосування цієї проєкції трохи менші, ніж у стереографічній, але за певних умов вона більш наочна; наприклад, на ній без застосування додаткових сіток легко розпізнаються пояси, легко читаються символи граней, що належать до одного поясу.

Площина гномонічної проєкції паралельна площині стереографічної та гномостереографічної проєкцій, але вона не екваторіальна, а дотична до північного полюсу поверхні. Гномонічна проєкція являє собою результат переносу точки зі сфери проєкцій на дотичну по променю, проведеному із центра сфери (рис. 2.32, а).

Точка, де нормаль перетинається з площиною, називається центром гномонічної проєкції. Проєкції горизонтальних і похилих граней будуть зображуватися у вигляді точок. Для кожної грані ця точка є точкою перетину нормалі грані з площиною проєкцій. Чим сильніше нахил грані, тим далі від центру розташується її проєкція.

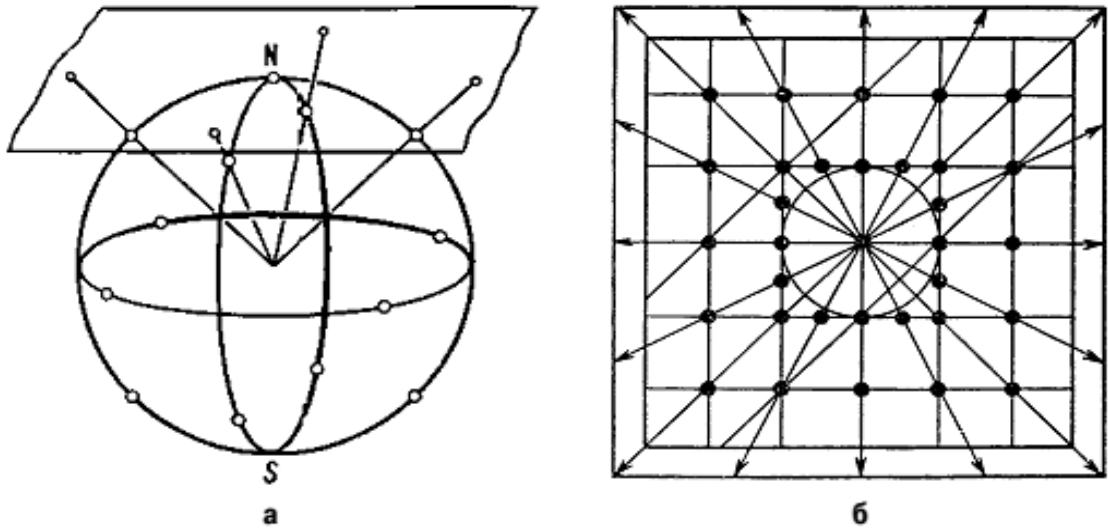


Рис. 2.32. Будова гномонічної проєкції та типовий вид гномограми

Вертикальні грані проєктуються в нескінченності і їх положення вказується на гномонічній проєкції у вигляді стрілок. Напрямок стрілок відповідає орієнтуванню нормалі до даної вертикальної грані (рис. 2.32, б). Отже, вертикальні грані кристалу не мають гномонічних проєкцій (тільки, як показано на рис. 2.32, б, напрямки), так як відповідні промені зору, які проведені з центра сфери, виявляються паралельними до площині гномонічної проєкції (рис. 2.33).

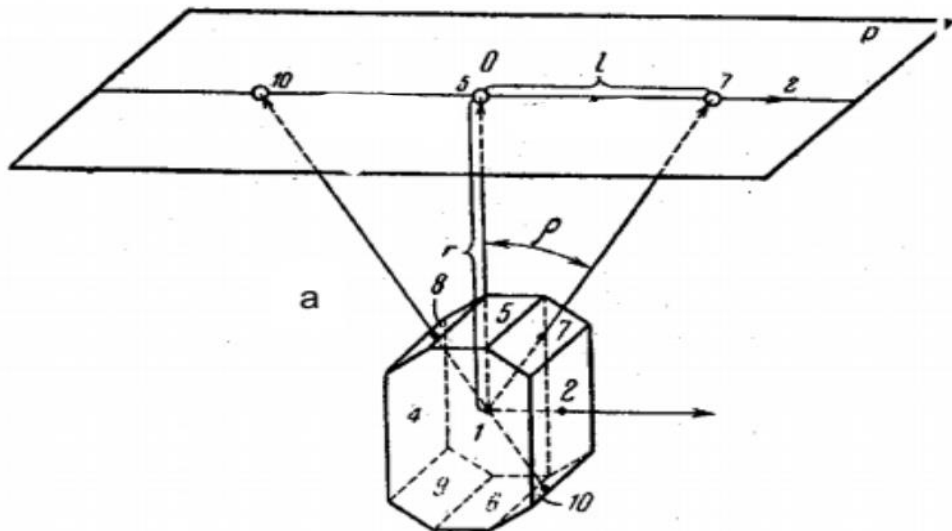


Рис. 2.33. Принцип побудови гномонічної проєкції кристалу

Гномонічна проекція використовується для розшифрування структури кристала при структурному аналізі. Перевага цієї проекції полягає у тому, що координати точок прямо пропорційні індексам Міллера. До недоліків відноситься те, що не зберігаються кутові співвідношення.

На рис. 2.34 зображені ортогональна, гномостеріографічна та гномонічна проекції кристалу топаза, можна прослідкувати за відображенням тих або інших граней на різних проекціях.

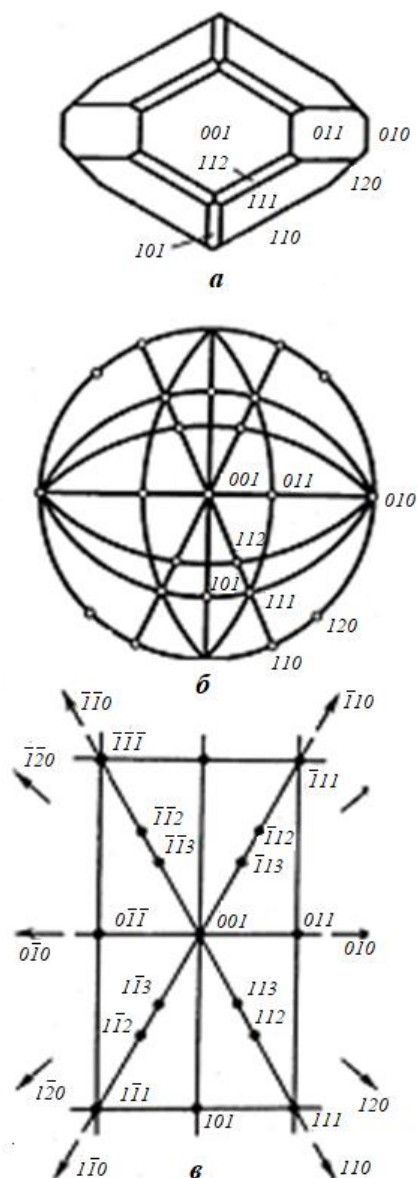


Рис. 2.34. Ортогональна (а), гномостеріографічна (б) та гномонічна (в) проекції кристала топаза [12]

2.4. Симетрія та елементи симетрії кристалів

Симетрією називається здатність геометричних фігур повторювати свої аналогічні частини деяке ціле число разів. Симетрія геометричних тіл має два поняття: геометричне й фізичне. Якщо з геометричної точки зору до симетричних тіл відносять тіла, які складаються з однакових за зовнішньою формою та розміром частин, то фізична симетрія передбачає не тільки геометричну рівнозначність, але й фізичну – колір, твердість та ін.

Елементами симетрії називають допоміжні геометричні образи (точки, прямі, площини), за допомогою яких визначається симетрія фігури або багатогранника.

До елементів симетрії кристалів належать:

- 1) центр інверсії C ;
- 2) площини симетрії P ;
- 3) поворотні осі симетрії L ;
- 4) інверсійні осі симетрії L_i ;
- 5) одиничні напрямки OH .

Центр інверсії (C). Центром інверсії називається така точка всередині фігури, через яку, якщо провести пряму, то з обох боків від неї на однакових відстанях перебувають аналогічні частини фігури. Як видно з рис. 2.35 а, проведені прямі AA_1 , BB_1 і DD_1 на однакових відстанях від точки C з обох боків мають аналогічні частини трикутників ABC і $A_1B_1C_1$. При цьому верхній трикутник ABC повернутий відносно нижнього трикутника $A_1B_1C_1$ на 180° . Це явище й одержало назву інверсії, а сама точка C , через яку проходить відбиття трикутника ABC у трикутник $A_1B_1C_1$, – центра інверсії. На рис. 2.35 б можна бачити два паралелограми, грані яких також пов'язані між собою центром інверсії.

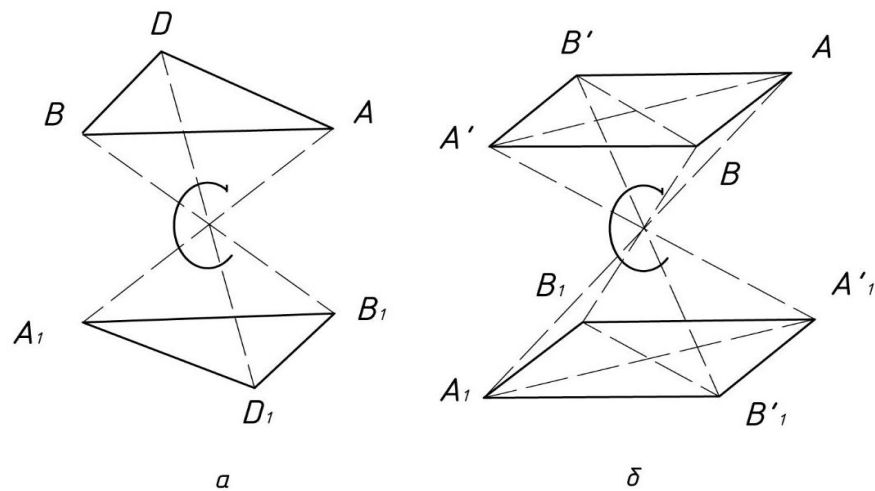


Рис. 2.35. Два трикутники (а) та два паралелограми (б)
пов'язані між собою центром інверсії С [7]

Наявність центра інверсії в об'ємній моделі зображена на рис. 2.36 а. Як видно, будь-яка пряма, проведена через центр цього багатогранника з обох боків від точки О на однакових відстанях перетинає аналогічні частини фігури, тобто якщо з одного боку точки С розміщена вершина А, відповідно із другого боку на тій самій відстані розміщена аналогічна вершина A_1 . Це стосується будь-яких точок, які можна розмістити як на ребрах, так і на гранях кристала.

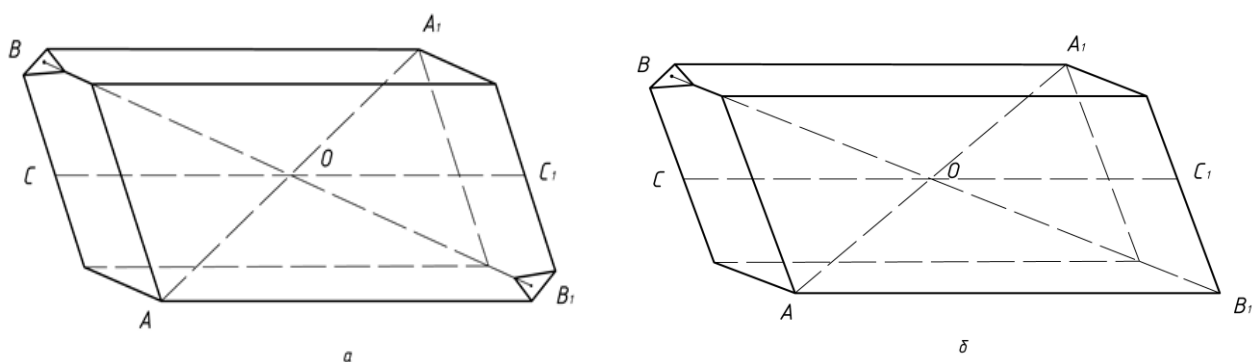


Рис. 2.36. Ілюстрація до пояснення наявності (а) і відсутності (б)
центра інверсії в об'ємних моделях кристалів [7]

На відміну від рис. 2.36 а, у якому центр інверсії присутній, у багатограннику, зображеному на рис. 2.36 б, центр інверсії відсутній. Це пов'язане з тим, що хоч прямі AA_1 і CC_1 з обох боків від точки О мають

однакові частини фігури (вершина – вершина, ребро – ребро), пряма BB_1 з обох боків від точки O перетинає різні частини фігури: OB – грань, OB_1 – вершину. Таким чином, необхідною умовою наявності центра інверсії в кристалах є наявність попарно-паралельних граней. *Якщо в кристалі наявна хоча б одна грань, що не має собі паралельної, то центр інверсії відсутній.*

Площина симетрії (P). Площиною симетрії називається уявна площина, що ділить фігуру на дві рівні частини, і коли одна частина є дзеркальним відображенням іншої.

Для визначення площин симетрії модель багатогранника необхідно встановити в певне положення так, щоб не врахувати ту саму площину кілька разів. Площини симетрії проходять через середини граней, ребер, паралельно ребрам або через протилежні вершини. Наприклад: у прямокутного паралелепіпеда (рис. 2.37, *a*) існує три площини симетрії (дві вертикальні P_1, P_2 та одна горизонтальна P_3), а в кубі (рис. 2.37, *б*) – дев'ять (чотири вертикальні P_1, P_2, P_3, P_4 , чотири похилі P_5, P_6, P_7, P_8 і одна горизонтальна P_9).

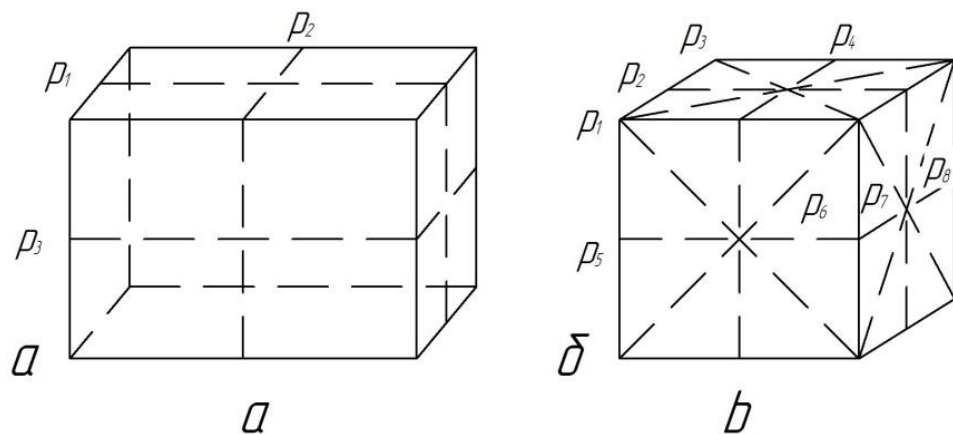


Рис. 2.37. Площини симетрії в багатогранниках [7]:
прямокутний паралелепіпед (*a*); куб (*б*)

Поворотні осі симетрії (L). Поворотна вісь симетрії є пряма, при повороті навколо якої на 360° частини фігури повторюються « n » – ціле число разів. При цьому частини фігури розміщені так, що шляхом їхнього

обертання навколо осі на деякий кут фігура займає в просторі те саме положення, що вона займала й до повороту, тільки на місці одних частин розташовуються інші, аналогічні їм. При цьому суміщаються не тільки окремі частини, але й ціла фігура сама з собою. Наприклад, на рис. 2.38 зображені три призми (a , b , z) і одна піраміда (δ).

Якщо провести осі, перпендикулярні до їхніх основ, то побачимо, що при повороті навколо обраних осей на 360° у першій призмі (L_2) є дві аналогічні частини, у другій – три (L_3), у третій (L_6) – шість; у піраміді (L_4) – чотири. Отже, для того щоб одержати характеристику осі симетрії, необхідно знайти найменший кут повороту, що призведе до отримання аналогічних частин фігури. Такий кут називається *елементарним кутом повороту α* . Відповідно порядок осі симетрії відповідає числу, що показує, скільки разів елементарний кут α повторюється при обертанні кристала навколо осі симетрії на кут 360° .

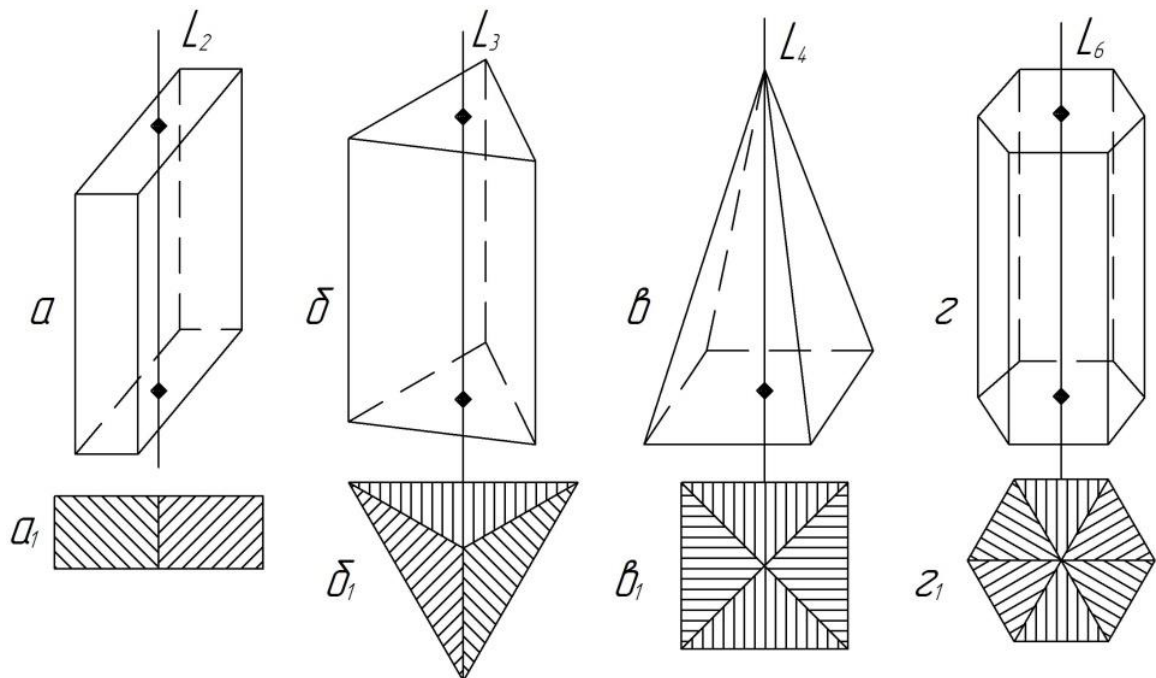


Рис. 2.38. Приклади багатогранників з поворотними осями симетрії [7]:

L_2 (a); L_3 (δ); L_4 (β); L_6 (z)

У кристалічних багатогранниках існують поворотні осі симетрії другого (L_2 , $\alpha = 180^\circ$), третього (L_3 , $\alpha = 120^\circ$), четвертого (L_4 , $\alpha = 90^\circ$)

і шостого (L_6 , $\alpha = 60^\circ$) порядків (рис. 2.35). Осі першого порядку (L_1 , $\alpha = 360^\circ$) наявні у всіх кристалах у необмеженій кількості і визначального значення для систематики кристалічних тіл не мають. Осі п'ятого, шостого й вище – непарних, а також парних – восьмого, дванадцятого й інших порядків у кристалах відсутні.

Інверсійні осі симетрії (L_i). Інверсійною віссю симетрії називається пряма, у разі обертання навколо якої на 360° з відповідним перенесенням – відбиттям (інверсією) через центр кристала, аналогічні частини сполучаються самі із собою « n » – ціле число разів. У кристалах можуть бути наявними інверсійні осі четвертого L_{i4} і шостого L_{i6} порядків, інші осі відповідають раніш розглянутим елементам симетрії: $L_{i1} = C$; $L_{i2} = P$; L_{i3} – відповідає осі симетрії третього порядку (L_3) за наявності центра інверсії.

Для визначення інверсійних осей симетрії кристал рекомендується орієнтувати так, щоб L_{i4} або L_{i6} розміщалися вертикально. У подальшому при такій орієнтації кристал повертається на 60° або на 90° , а елементи кристала (вершини, ребра, грані) переносяться через його центр на протилежні боки. Якщо після повороту навколо заданої осі зазначені елементи огранювання (вершина, ребро, грань) верхньої частини кристала будуть являти собою відбиття-інверсію через центр нижньої частини, то дана вісь дійсно є віссю інверсії певного порядку (L_{i4} або L_{i6}), якщо ж не будуть являти собою відбиття-інверсію – інверсійна вісь відсутня. Порядок осі визначається сумою частин кристала, які повторюються при його повороті на 360° .

Розглянемо інверсійну вісь і визначимо порядок у багатограннику, зображеному на рис. 2.39. Він має вісь третього порядку L_3 (пряма LL), що одночасно є інверсійною віссю симетрії шостого порядку (L_{i6}). При повороті всіх частин багатогранника навколо осі LL на 60° і подальшому відбитті їх у центральній точці фігура суміститься сама із собою.

Так, після повороту ребра AB навколо LL на 60° , ребро займе положення A_1B_1 , що шляхом відбиття через центр сумістить A_1B_1 з ребром HE . При

повному повороті на 360° таких суміщень буде шість. Отже, вісь LL є інверсійною віссю шостого порядку.

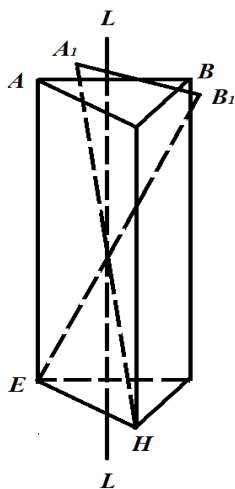


Рис. 2.39. Приклад багатогранника з інверсійною віссю третього порядку

Одиничні напрями (ОН). Одиничним напрямом називається напрям (пряма) у кристалах, що не має аналогічного собі напрямку, тобто не повторюється. У кристалах може бути наявним один одиничний напрям (рис. 2.40, а), або три (рис. 2.40, б), або множина.

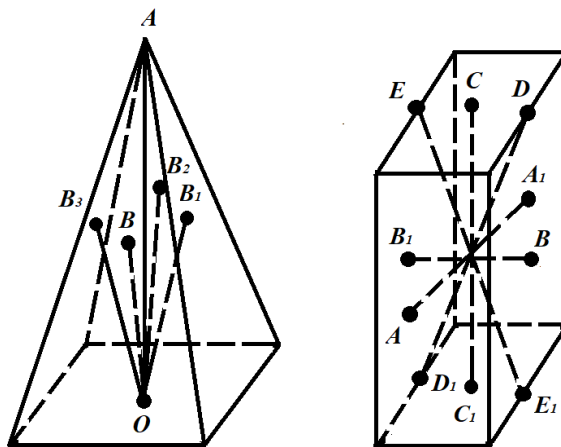


Рис. 2.40. Приклади багатогранників з різною кількістю одиничних напрямів

Відносно розміщення одиничних напрямів щодо елементів симетрії, то вони можуть проходити через центр інверсії (рис. 2.41, а), збігатися із площинами й осями симетрії або розміщуватись перпендикулярно до них (рис. 2.41; б, 2.41; в; 2.41, г; 2.41, д).

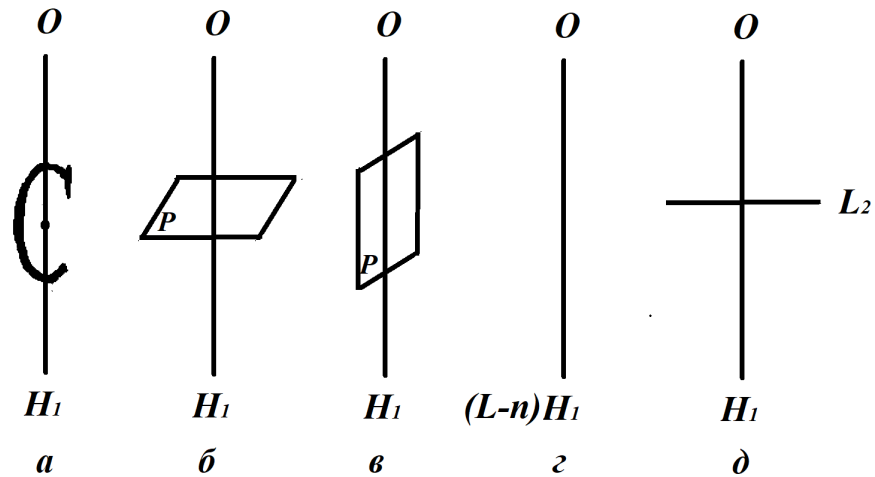


Рис. 2.41. Можливі варіанти розміщення одиничних напрямів відносно елементів симетрії

Напрями, які повторюються в кристалі та зв'язані з елементами симетрії, називаються симетрично рівними. В кубі будь-який напрям повторюється декілька разів. Наприклад, потрійна вісь трапляється чотири рази ($4L_3$), вісь четвертого порядку – тричі ($3L_4$) і т.д., з цього випливає, що у кубі немає одиничних напрямів, а існують лише симетрично рівні напрями.

Для прикладу визначимо елементи симетрії куба (рис. 2.42, 2.43). У кубі можна встановити центр інверсії C , три осі четвертого порядку – $3L_4$, що проходять через середини граней; чотири осі третього порядку $4L_3$, що проходять через вершини куба; шість осей другого порядку – $6L_2$, що проходять через середини ребер і дев'ять площин симетрії. Всі вони можуть бути виражені формулою $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

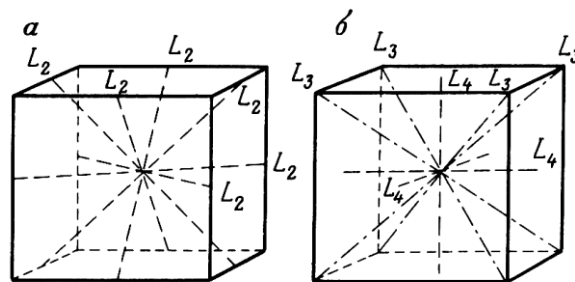


Рис. 2.42. Елементи симетрії куба: осі симетрії 2-го порядку (а); осі симетрії 3-го та 4-го порядків (б)

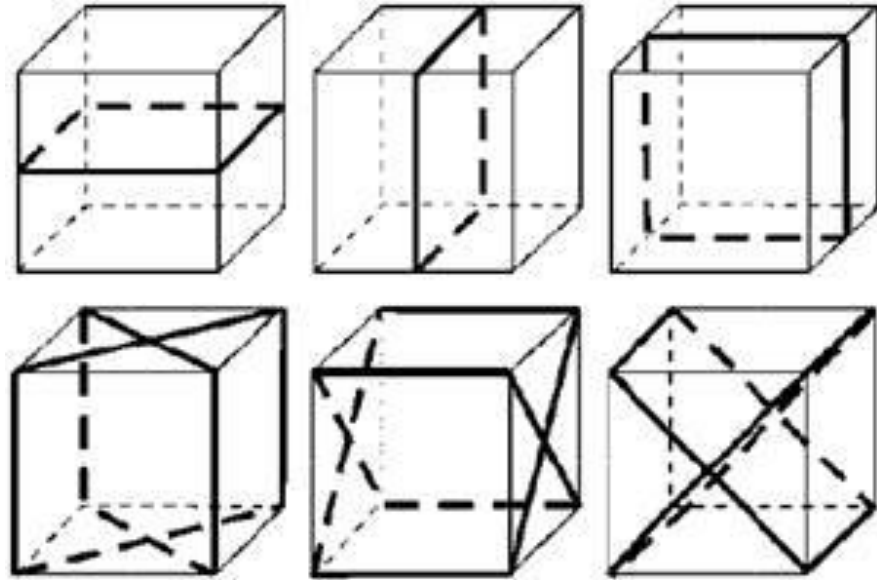


Рис. 2.43. Площини симетрії куба

2.5. Сингонії⁵ кристалів

Сингонією називається група видів симетрії, які володіють одним або декількома схожими елементами симетрії при однаковій кількості одиничних напрямків.

Класифікація кристалів за сингоніями визначається вибором кристалографічної системи координат або елементарної комірки кристала. Кожний елементарний паралелепіпед характеризується трьома лінійними параметрами a , b , c , які дорівнюють сторонам елементарної комірки (що називаються періодами решітки) та трьома кутівими параметрами α , β , γ між його координатними осями. Всі перелічені шість параметрів називають постійними решітки.

Виходячи з цих параметрів розрізняють 7 сингоній в паралелепіпедах (табл. 2.2).

⁵ Назва «сингонія» походить від грецької «син» – «схожість» та «гон» – «кут». Сингонію кристала визначають за обов'язковими та схожими для кожної сингонії елементами симетрії, а також, враховуючи наявність чи відсутність одиничних напрямів.

Таблиця 2.2. Характеристика сингоній паралелепіедів за лінійними та кутовими параметрами

Сингонія	Характеристика сингоній (параметри)	Кількість класів у сингонії
Триклинна	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	2
Моноклінна	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3
Ромбічна	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3
Ромбоєдрична (тригональна)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	5
Тетрагональна	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7
Гексагональна	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	7
Кубічна	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	5
Всього		32

Характеристики елементарних паралелепіедів кожної сингонії за їх формою і типові приклади кристалів у сингоніях наведені нижче.

1. *Триклинна сингонія.* До неї відносять два класи симетрії L_1 і C , в яких відсутні осі і площини (табл. 2.2). Усі три кути між ребрами елементарних паралелепіедів просторової решітки кристалів цієї сингонії гострі або тупі. Усі напрямки в кристалах одиничні.

2. *Моноклінна сингонія.* До неї належать три класи симетрії, які мають або одну площину P , або одну вісь L_2 , або наступну комбінацію L_2PC (кожний з простих елементів симетрії наявний лише в однині). Між ребрами елементарного паралелепіеда є лише один кут – гострий. Кристали цієї сингонії містять множину одиничних напрямів і множину симетрично рівних. Усім напрямам, косим до L_2 або P , відповідають симетрично рівні напрями. Усі напрями, які лежать у площині симетрії або в площині, перпендикулярній до L_2 , а також збігаються з L_2 або з нормалю до P , є одиничними.

3. *Ромбічна сингонія* також об'єднує три класи симетрії. Вони характеризуються наявністю подвоєних і потроєних простих елементів симетрії, але не містять поворотних осей вище L_2 . Усі кути між ребрами елементарного паралелепіеда прями. У кристалів ромбічної сингонії – три одиничних напрями, які збігаються з $3L_2$ або з нормалю до P .

4. *Ромбоедрична сингонія* містить п'ять класів, які мають один єдиний напрям, який збігається з єдиною L_3 . Цю сингонію можна розглядати, також, як окремий випадок гексагональної сингонії. Елементарним паралелепіпедом просторової решітки у кристалів даної сингонії є ромбоедр.

5. *Тетрагональна сингонія* складається з семи класів, які мають єдиний одиничний напрям, який збігається з одиничною L_4 або L_{i4} .

6. *Гексагональна сингонія* об'єднує сім класів, які характеризуються єдиним одиничним напрямом L_6 або L_{i6} .

7. *Кубічна сингонія*. Завжди має декілька осей з порядком вище L_2 і обов'язково наявним $4L_4$. Одиничних напрямів немає.

Сингонії об'єднуються у три категорії: нижню – триклинна, моноклінна й ромбічна; середню – ромбоедрична, тетрагональна й гексагональна; вищу – кубічна.

Решіткою *Браве* називається група трансляцій, які характеризують положення матеріальних частинок у просторі. Решітки Браве обираються таким чином, щоб:

- 1) їх симетрія залишалася такою самою, як і симетрія всієї решітки;
- 2) число прямих кутів і рівних ребер було б максимальним;
- 3) об'єм решітки був мінімальним.

Унаслідок таких умов вибору, решітки Браве можуть бути примітивними, базоцентрованими, об'ємноцентрованими та гранецентрованими. У таблиці 2.3 наведені усі 14 комірок Браве. По вертикалі позначені типи решіток: 1 – примітивний; 2 – базоцентрований; 3 – об'ємноцентрований; 4 – гранецентрований. По горизонталі – сингонії: 1 – триклинна (всі ребра і кути різні, серед них жодного прямого); 2 – моноклінна (всі ребра різні, але два кута з трьох – прямі); 3 – ромбічна (всі ребра різні, а всі кути – прямі); 4 – тетрагональна (два ребра однакові, всі кути прямі); 5 – тригональна або ромбоедрична (всі ребра рівні, два кути рівні, але обидва – не прямі);

6 – гексагональна (два ребра однакові і утворюють між собою кут 120° , два інших кута прямі; 7 – кубічна (всі ребра рівні, всі кути прямі).

Таблиця 2.3. Чотирнадцять комірок Браве

	1	2	3	4	5	6	7
1							
2							
3							
4							

У примітивній решітці ці матеріальні частинки знаходяться лише в її вузлах (біля вершин елементарних паралелепіпедів). Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, за якими були охарактеризовані сингонії кристала. При визначених співвідношеннях між a , b , c , α , β , γ зручно користуватись не примітивними, а складними решітками, оскільки вони краще відображають симетрію структури.

У непримітивних решітках частинки розміщуються не тільки в її вузлах, але й на перетині діагоналей двох протилежних граней (базоцентрована), або у центрі решітки (об'ємноцентрована), або у центрі кожної грані (гранецентрована).

У гексагональній сингонії за примітивну елементарну комірку беруть призму з ребром, паралельним осі L_6 і основою у формі ромба ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Комірка визначається двома параметрами a і c , але не відповідає симетрії всієї решітки. Тому користуються гексагональною призмою, яка складена із трьох примітивних комірок. Отже призма вже є непримітивною, а базоцентрована.

Для тетрагональної сингонії примітивної елементарної комірки, яка задовольняє умови вибору решіток Браве, є ромбоєдр, у якого $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (табл. 4). Отже, будь-яка із 14 комірок Браве є сукупність всіх еквівалентних вузлів кристалічної решітки, які можна поєднати один з одним завдяки трансляції. Комірки Браве вичерпують всі можливі варіанти простих решіток, які складаються із атомів одного сорту, які можуть бути побудовані на основі семи сингоній кристалів.

Розглянемо наведені вище сингонії детальніше.

Триклинна сингонія – $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$. В цій сингонії усі три кута між ребрами елементарного паралелепіпеда просторової решітки є гострими або тупими (клинос (грец.) – косий). Примітивна комірка цієї сингонії несиметрична – косокутний паралелепіпед. В триклинних кристалах немає ані осей, ані площин симетрії. Усі напрямки в кристалах одиничні. Осі координат не задані елементами симетрії, а обираються по ребрам кристала при обов'язковій умові $c < a < b$. Одне ребро встановлюють вертикально (вісь Z); з двох інших більш коротке приймається за вісь X , а більш довге за вісь Y (рис. 2.44). Характерна симетрія $1, \bar{1}$.

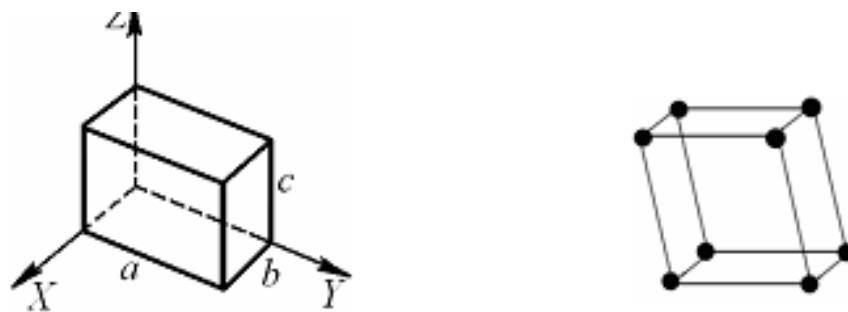


Рис. 2.44. Елементарна комірка триклинної сингонії

Моноклінна сингонія – $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$. Дві осі (X та Z) перетинаються під гострим або тупим кутом. Третя вісь (Y) перпендикулярна до осей X та Z . Між вказаними ребрами є лише один непряний кут (два інші прямі). Кристал встановлюють так, щоб вісь була нахилена вперед. Елементарна комірка – пряма призма, в основі якої лежить паралелограм (рис. 2.45). У кристалах моноклінної сингонії є тільки одна вісь другого порядку L_2 або тільки площина P , або L_2PC . Кристали цієї сингонії мають багато одиничних напрямів, які проходять в площині перпендикулярній до L_2 , а також співпадають з L_2 , або нормаллю до P , та багато симетрично рівних, що проходять під кутом до L_2 або P .

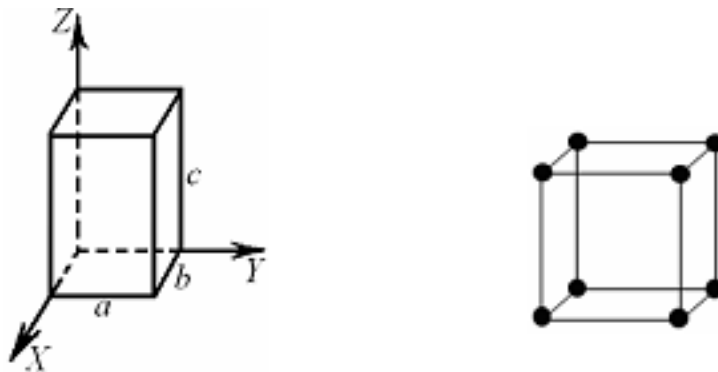


Рис. 2.45. Елементарна комірка моноклінної сингонії

Ромбічна (орторомбічна) сингонія – $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, характеризується тим, що прості форми, які до неї належать, дуже часто мають форму ромбів у перерізі. Цій сингонії відповідає прямокутна система координат, але осьові відрізки різні $c < a < b$. Тут не має значення, яку з трьох кристалографічних осей прийняти за вісь X , Y або Z . При розміщенні (див. далі) ромбічних мінералів прийнято вважати віссю X вісь, якій відповідає найменший осьовий відрізок, а віссю Y вісь із найбільшим осьовим відрізком. Елементарна комірка – прямокутний паралелепіпед – «цеглинка» (рис. 2.46).

Для ромбічної сингонії характерна наявність трьох взаємно перпендикулярних осей L_2 . Характерна симетрія: три осі L_2 або три площини P . У кристалів ромбічної сингонії три одиничних напрями, що збігаються із $3L_2$ або з нормаллями до P .

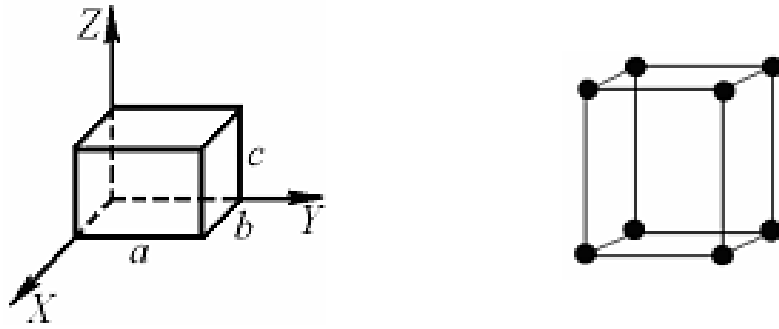


Рис. 2.46. Елементарна комірка ромбічної сингонії

Тригональна (ромбоєдрична) сингонія: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (рис. 2.47). Ромбоєдричною її часто називають тому, що для більшості видів симетрії цій сингонії притаманна проста форма, яка називається ромбоєдром. Ця система є фактично підсистемою гексагональної сингонії. Кристали тригональної сингонії мають єдину вісь L_3 . В цих кристалах є один одиничний напрям, який співпадає з єдиною віссю L_3 . Усі напрями відносно L_3 симетрично рівні та повторюються щонайменше три рази. Характерна симетрія: 3 та $\bar{3}$. Цю сингонію можна розглядати як частковий варіант гексагональної сингонії.

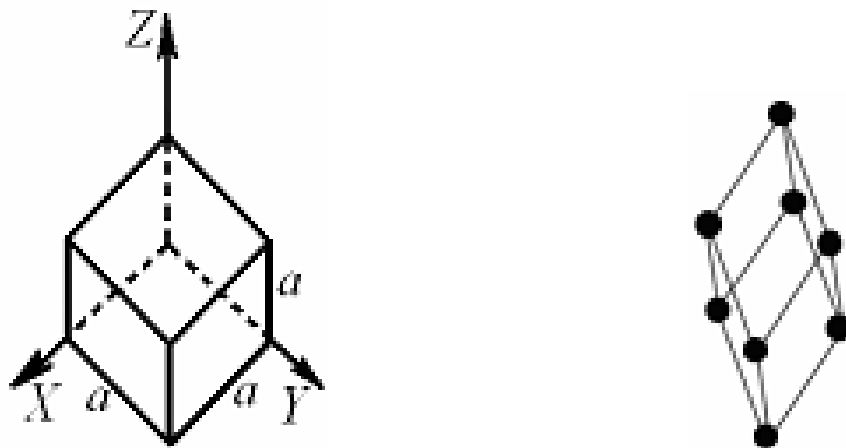


Рис. 2.47. Елементарна комірка тригональної сингонії

Тетрагональна сингонія: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 2.48). Тут є наявність трьох взаємно перпендикулярних кристалографічних осей. Осьова одиниця вздовж осі Z не дорівнює осьовим одиницям вздовж осей X та Y . Для цієї сингонії характерна вісь L_4 , яка співпадає з віссю Z . Елементарний паралелепіпед – призма з квадратною основою. Характерна симетрія – 4 або $\bar{4}$.

Володіє одним одиничним напрямком, який співпадає з єдиною віссю L_4 або L_4^- . Усі напрямки відносно L_4 (або L_4^-) симетрично рівні напрямки, які повторюються щонайменше 4 рази. Для цієї сингонії вводиться відношення c/a , яке називається матеріальною константою речовини.

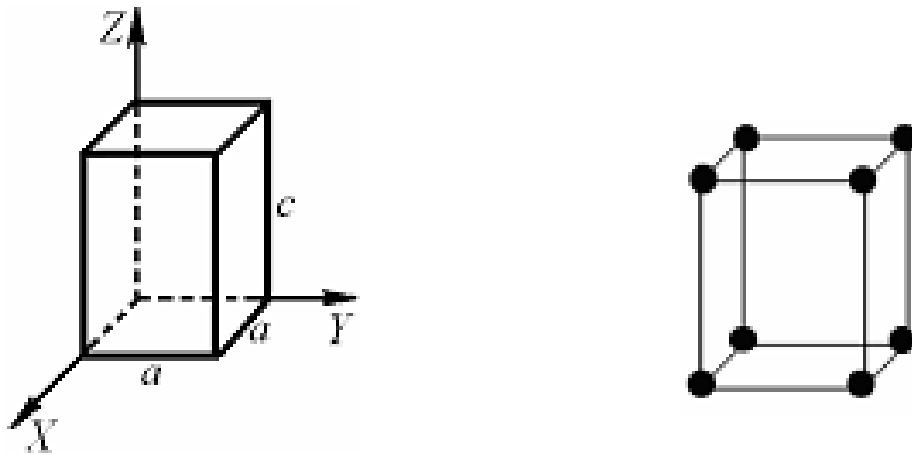


Рис. 2.48. Елементарна комірка тетрагональної сингонії

Гексагональна сингонія: $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Для опису гексагональної сингонії використовують чотири осі (рис. 2.49). Три з них (осі X , U , Y) лежать у горизонтальній площині та перетинаються під кутом 120° та 60° , а четверта (вісь Z) перпендикулярна до цієї площини. Відношення осьових одиниць в гексагональному кристалі $a:c$ може бути більшим або меншим за одиницю. Характерною є вісь L_6 або L_6^- . Елементарний паралелепіпед – призма, в основі якої є ромб з кутом 120° . Три такі призми разом становлять шестигранну призму, яка не є примітивною. Характерна симетрія вісь 6 або 6^- . Ця сингонія характеризується одиничним напрямком, який співпадає з L_6 або L_6^- . Усі напрямки відносно L_6 (або L_6^-) – симетрично рівні напрямки, які повторюються 6 разів.

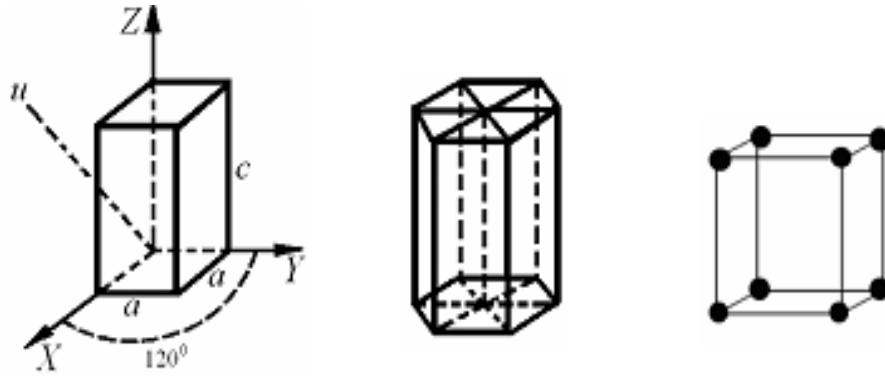


Рис. 2.49. Елементарна комірка гексагональної сингонії (три примітивні комірки разом складають гексагональну призму; тому в даному випадку зручно додати четверту координатну вісь U в площині XU)

Кубічна сингонія: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рис. 2.50). Кристали цієї системи проєктуються на три взаємно перпендикулярні кристалографічно рівноцінні осі. Кристали кубічної сингонії володіють просторовими решітками, елементарні паралелограми, яких за формою є куб. У кристалах цієї сингонії обов'язково повинні бути $3L_4$ та декілька осей порядку вище L_2 . Одиничних напрямів немає. Характерна симетрія $4L_3$.

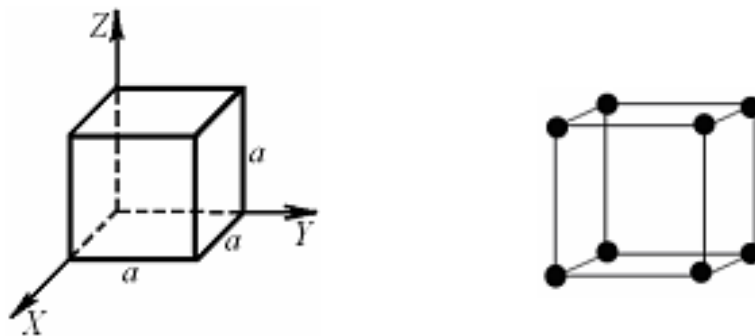


Рис. 2.50. Елементарна комірка кубічної сингонії

За симетрією та кількістю одиничних напрямів кристали поділяють на три категорії:

1. Нижчу категорію, яка об'єднує триклинну, моноклінну, ромбічну сингонії. Характеризується наявністю декількох одиничних напрямів (в кількості не менше 3-х) та відсутністю осей симетрії порядку вище двох. Це

найменш симетричні кристали з яскраво вираженою анізотропією властивостей.

2. Середню категорію, яка об'єднує тригональну, тетрагональну, гексагональну сингонії. Характеризується наявністю одного одиничного напрямку, який співпадає з єдиною віссю порядку вище двох. Анізотропія фізичних властивостей менша порівняно з нижчою категорією. Особливо помітна різниця властивостей вздовж та перпендикулярно до головної осі. Характерні форми кристалів – призми, піраміди.

3. Вищу категорію, яка містить кубічну сингонію. Тут відсутні одиничні напрями. Завжди є кілька осей порядку вище двох. Це високо симетричні кристали. Довільному напрямку в кристалі відповідають інші симетрично еквівалентні напрямки. Анізотропія властивостей дуже мала, оскільки в симетрично еквівалентних напрямках фізичні властивості мають бути однаковими. При розподілі кристалів на категорії та сингонії важливими є правила кристалографічного розміщення.

2.6. Класи симетрії, системи позначень та просторові групи

Класом симетрії називають повну сукупність (комбінацію) елементів кристалічного багатогранника. Кожний клас характеризується певним комплексом елементів симетрії, який може бути виражений відповідною кристалографічною формулою (табл. 2.4). Формула симетрії складається з записаних поспіль усіх елементів симетрії даного об'єкта. На першій позиції разом пишуть осі симетрії від вищих до нижчих, на другій – площини симетрії, потім центр. Так, формула симетрії куба $3L_44L_36L_29PC$.

Позначення, якими ми використовували до цього часу – позначення за Є. Є. Флінтом – це перерахування всіх наявних елементів симетрії. Вони є дуже громіздкими. Їх можна спростити, врахувавши теореми про сполучення елементів симетрії. В системі *Флінта* використовуються такі позначення:

поворотні осі симетрії L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 , дзеркально поворотні осі L_2^4, L_6^3 або L_{i4}, L_{i6} , площина симетрії P та центр симетрії C .

У кристалографії також діє і міжнародна система позначень – система позначень Германа-Могена. Символ точкової групи містить в собі лише такий набір елементів симетрії, за допомогою якого за відомими правилами можна знайти їх повний набір. Вони є більш компактними і по запису символу можна встановити взаємне розташування елементів симетрії. Для цього необхідно враховувати теореми про сполучення операцій симетрії (теореми Ейлера⁶) і правила установки кожної системи. В міжнародному символі кожного класу пишуться не всі, а тільки основні, або так звані «породжувальні» елементи симетрії, а «породжені» елементи симетрії, які можна вивести зі сполучень «породжувальних» елементів, не пишуться.

Міжнародна система одразу дає вихідні елементи симетрії цього класу. У літературі зустрічаються повні та скороченні позначення. Вони показують вихідні елементи симетрії в певних переважних геометричних напрямках, які проходять паралельно до осей симетрії, нормалей, площин симетрії, тобто пов'язані з розміщенням кристалів. Тут поворотні осі симетрії позначаються цифрами, які відповідають порядку осей (2, 3, 4 та 6), площини – літерою m (з французької *miroir* – дзеркало). В цій системі введені інверсійні поворотні осі $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Класи позначають різним сполученням цифр та літери m .

Основні позначення:

n – вісь симетрії n -го порядку;

\bar{n} – інверсійна вісь симетрії n -го порядку;

m – площина симетрії;

nm – вісь симетрії n -го порядку і n площин симетрії, які проходять вздовж неї;

n/m – вісь симетрії n -го порядку і перпендикулярна до неї площина симетрії;

$n2$ – вісь симетрії n -го порядку і n осей другого порядку, які є перпендикулярними до неї;

⁶ Теореми Ейлера наведено в Додатку 1.

n/m – вісь симетрії n -го порядку і паралельні та перпендикулярні до неї площини m .

Записуючи або читаючи міжнародні символи, символи пишуть за правилами кристалографічного розміщення і порядку запису: позиція цифри або літери, яка означає елемент симетрії, залежить від того, на якій позиції у символі вона поставлена. В міжнародній символіці розрізняють «координатні» елементи симетрії, які проходять вздовж координатних площин, і «діагональні» – по бісектрисам кутів між ними. *Увага! Перестановка літери або цифри в символі з однієї позиції на іншу повністю змінює зміст символу. Наприклад, $m3 = 4L_33L_23PC$ – кубічна сингонія, $3m = L_33P$ – тригональна сингонія.*

При визначенні класів симетрії враховуються такі дані:

1. Наявність або відсутність одиничних напрямків (кристали, що мають одиничні напрямки, відносяться до нижчої та середньої категорій і складають 27 класів; кристали, що не мають одиничних напрямків, належать до вищої категорії і складають 5 класів).

2. Відповідно до з теорем про сполучення елементів симетрії: а) лінія перетину дзеркальних площин симетрії є віссю симетрії, порядок якої визначається кутом поділення на два між площинами симетрії, що перетинаються; б) кількість дзеркальних площин симетрії, що проходять через поворотну вісь симетрії, дорівнює порядку цієї осі; в) за наявності центру симетрії та парних осей симетрії перпендикулярно їм розміщується дзеркальна площина симетрії; г) кількість поворотних осей симетрії другого порядку, що розміщуються паралельно до осі симетрії n -го порядку, чисельно дорівнює порядку цієї осі n .

Таблиця 2.4. Тридцять два класи (види) симетрії






Категорія	Сингонія	Вид симетрії						
		примітивний	центральный	планальний	аксіальний	планааксіальний	інверсійно-примітивний	Інверсійно-планальний
Нижча	Триклінна	L_1	C	–	–	–	–	–
	Моноклінна	–	–	P	L_2	L_2PC	–	–
	Ромбічна	–	–	L_2P	$3L_2$	$3L_23PC$	–	–
Середня	Тригональна	L_3	L_3C	L_33P	L_33L_2	L_33L_23PC	–	–
	Тетрагональна	L_4	L_4PC	L_44P	L_44L_2	L_44L_25PC	$L_{i4}=L_2^*$	$L_{i4}=(L_2^*)=2L_22P$
	Гексагональна	L_6	L_6PC	L_66P	L_66L_2	L_66L_27PC	$L_{i6}=L_3P$	$L_{i6}3L_23P=L_33L_24P$
Вища	Кубічна	$4L_33L_2$	$4L_33L_23PC$	$3L_{i4}4L_36P$	$3L_44L_36L_2$	$3L_44L_36L_29PC$	–	–

Виходячи з цього, розглянемо розподілення на класи симетрії. Розглянемо класи, в яких є одиничні напрямки.

1. Примітивний або простий клас симетрії

Ознака: єдина поворотна вісь симетрії n -го порядку, яка співпадає з одиничним напрямом. До цього виду симетрії відносяться 5 класів симетрії. Згідно з міжнародною класифікацією формули набувають вигляду: для $L_1 - 1$; $L_2 - 2$; $L_3 - 3$; $L_4 - 4$; $L_6 - 6$. Відповідно до елементів симетрії наведено стереографічні проекції (табл. 2.5).






Таблиця 2.5. Характеристика примітивного класу симетрії

Символіка Браве	L_1	L_2	L_3	L_4	L_6
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	1	2	3	4	6
Проекція елементів симетрії					

2. Центральний клас симетрії

Ознака: до одиночного напрямку додається центр симетрії. Одиничний напрям може співпадати з віссю симетрії. Згідно теореми Ейлера 1 з'являється площина, що перпендикулярна осі парного порядку. Отже, до цього виду симетрії відносяться 5 класів симетрії із формулами: $C - \bar{1}$; $L_2PC - 2/m$; $L_3C - \bar{3}$; $L_4PC - 4/m$; $L_6PC - 6/m$. Стереографічні проекції наведено в табл. 2.6.






Таблиця 2.6. Характеристика центрального класу симетрії

Символіка Браве	C	L_2PC	L_3C	L_4PC	L_6PC
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	$4/m$	$6/m$
Проекція елементів симетрії					

3. Плантальний клас симетрії

Ознака: до вихідного одиночного напрямку додається площина симетрії, що проходить вздовж напрямку. Одиначний напрям співпадає з віссю симетрії. Згідно теореми Ейлера 4 таких площин з'являється n . До цього виду симетрії відносяться 5 класів симетрії із формулами: $P - \bar{2}$; $L_22P - 2mm$; $L_33P - 3m$; $L_44P - 4mm$; $L_66P - 6mm$. Стереографічні проекції наведено в таблиці 2.7.






Таблиця 2.7. Характеристика планального класу симетрії

Символіка Браве	P	L_22P	L_33P	L_44P	L_66P
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	$\bar{2}$	$2mm$	$3m$	$4mm$	$6mm$
Проекція елементів симетрії					

4. Аксиальний клас симетрії

Ознака: до поворотної осі симетрії n -го порядку, яка співпадає з одиначним напрямом, додається вісь 2-го порядку і згідно теореми Ейлера 3 таких осей n . Таким чином, до цього виду симетрії відносяться наступні класи симетрії: $L_2 - 2$, $3L_2 - 222$, $L_33L_2 - 32$, $L_44L_2 - 422$, $L_66L_2 - 622$. Проекції представлено в табл. 2.8.


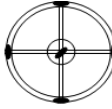



Таблиця 2.8. Характеристика аксіального класу симетрії

Символіка Браве	L_2	$3L_2$	L_33L_2	L_44L_2	L_66L_2
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	2	222	32	422	622
Проекція елементів симетрії					

5. Планаксіальний клас симетрії

Ознака: до поворотної осі симетрії n -го порядку, яка співпадає з одиничним напрямком, додаються паралельні площини та \perp осі 2-го порядку. Згідно теореми Ейлера 4 кількість паралельних площин та осей 2-го порядку дорівнює порядку осі і згідно теореми Ейлера 2 з'являється ще й поперечна площина. Тобто, з'являються наступні класів симетрії: $L_2PC - 2/m$, $3L_23PC - mmm$, $L_33L_23PC - 32/m$, $L_44L_25PC - 4/mmm$, $L_66L_27PC - 6/mmm$. Відповідні стереографічні проекції наведено в табл. 2.9.



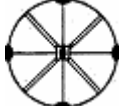

Таблиця 2.9. Характеристика планаксіального класу симетрії

Символіка Браве	L_2PC	$3L_23PC$	L_33L_23PC	L_44L_25PC	L_66L_27PC
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	$2/m$	mmm	$32/m$	$4/mmm$	$6/mmm$
Проекція елементів симетрії					

6. Інверсійно-примітивний та інверсійно-планальний класи симетрії

Ознака інверсійно-примітивного класу симетрії: одиничний напрям співпадає з єдиною інверсійною віссю: $L_{4i} - \bar{4}$, $L_3P - \bar{6}$. Ознака інверсійно-планального класу симетрії: до вихідного одиничного напрямку, що співпадає з єдиною інверсійною віссю, додаються вісь 2-го порядку та площини симетрії. З теореми Ейлера 5 випливає, що кількість осей 2-го порядку дорівнює порядку осі вищого порядку: $L_{i4}2L_22P - \bar{4}2m$, $L_3P - \bar{6}m2$. Стереографічні проекції наведено в табл. 2.10.






Таблиця 2.10. Характеристика інверсійно-примітивного та інверсійно-планального класів симетрії

Символіка Браве	L_{4i}	L_3P	$L_{i4}2L_22P$	$L_{i6}3L_24P=L_33L_24P$
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	$\bar{4}$	$\bar{6}$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}m2$
Проекція елементів симетрії				

7. Класи симетрії, в яких немає одиничних напрямів

Розглянемо випадки, в яких немає одиничних напрямків (табл. 2.11). Для кожного напрямку довільні осі повторюються декілька раз. До них відноситься кубічна сингонія, яка має 5 класів симетрії: примітивний – 23 (комбінація поворотних осей), центральний – $m\bar{3}$ (комбінація поворотних та інверсійних осей), планальний – $43m$ (комбінація поворотних та інверсійних осей), аксіальний – 432 (комбінація поворотних осей) та планаксіальний – $m\bar{3}m$ (комбінація поворотних та інверсійних осей).

Таблиця 2.11. Характеристика класу симетрії вищої категорії

Символіка Браве	$4L_33L_2$	$3L_44L_36L_2$	$4L_33L_2$	$3L_44L_36L_2$	$4L_33L_2$
Міжнародна символіка (Германа-Могена)	23	432	23	432	23
Проекція елементів симетрії					

Взаємодія елементів симетрії (точкових груп) та 14 решіток Браве призводить до появи 230 просторових груп (Федоровські групи). Набір цих груп необхідно розглядати як константу природи.

Точкові групи симетрії характеризують симетрію зовнішньої форми кристала та його фізичні властивості. Просторові групи характеризують

структуру симетрії кристалу. Вони є головним критерієм, що виділяють кристалічні структури з інших утворень.

Для визначення просторових груп використовують зазвичай тип комірки Браве (позначається відповідною буквою, див. табл. 2.12) та міжнародний символ точкової групи⁷.

Таблиця 2.12. Тип комірки Браве та відповідне йому позначення

Тип комірки Браве	
Базоцентрована	<i>C</i>
Гранецентрована	<i>F</i>
Об'ємноцентрована	<i>I</i>
Ромбодрична	<i>R</i>
Примітивна	<i>P</i>

2.7. Прості форми

Огранювання кристала⁸ є важливою характеристикою кристалічної речовини, що відрізняє кристали однієї речовини від кристалів іншої. Саме при дослідженні зовнішньої форми кристалів кристалографія сформувалась як наука.

У природі кристали однієї речовини можуть мати найрізноманітнішу форму, при цьому одні грані зустрічаються частіше, інші – рідше. Наявність одних й тих самих граней в різних кристалах однієї і тієї ж самої речовини стало підставою для виявлення першого основного закону кристалографії – закону постійності кутів.

Огранювання кожного кристалу строго підпорядковується його симетрії, тобто однієї з точкових груп. При рівномірному розвитку кристалічного багатогранника кристал отримує ідеальну форму, але майже не існує ідеальних умов росту, тому форма реальних кристалів викривлюється. Однак той факт, що при зростанні кристалу грані (ребра) переміщуються паралельно самим собі,

⁷ Наведено в Додатку 2.

⁸ Або габітус.

дозволяє визначати їх грані нормаллями, завдяки яким кристал, незважаючи на його форму, отримує єдиний опис.

Простою формою кристала називають сукупність граней, що пов'язані між собою всіма симетричними операціями точеної групи симетрії.

В огранюванні кристала можуть брати участь або грані однієї простої форми, або декількох, утворюючи комбінаційні багатогранники. При цьому розрізняють закриті прості форми (ті, які повністю замикають собою простір, наприклад – куб), та відкриті (ті, які не замикають собою простір, наприклад, призма та пінакоїд). Тобто, відкрита проста форма утворити замкнутого багатогранники не може.

Всього існує 47 простих форм⁹, серед них 32 форми належать до нижчої та середньої категорії, а 15 – до вищої категорії.

Прості форми, що відносяться до *нижчої та середньої категорії*, наведено на рис. 2.51–2.57.

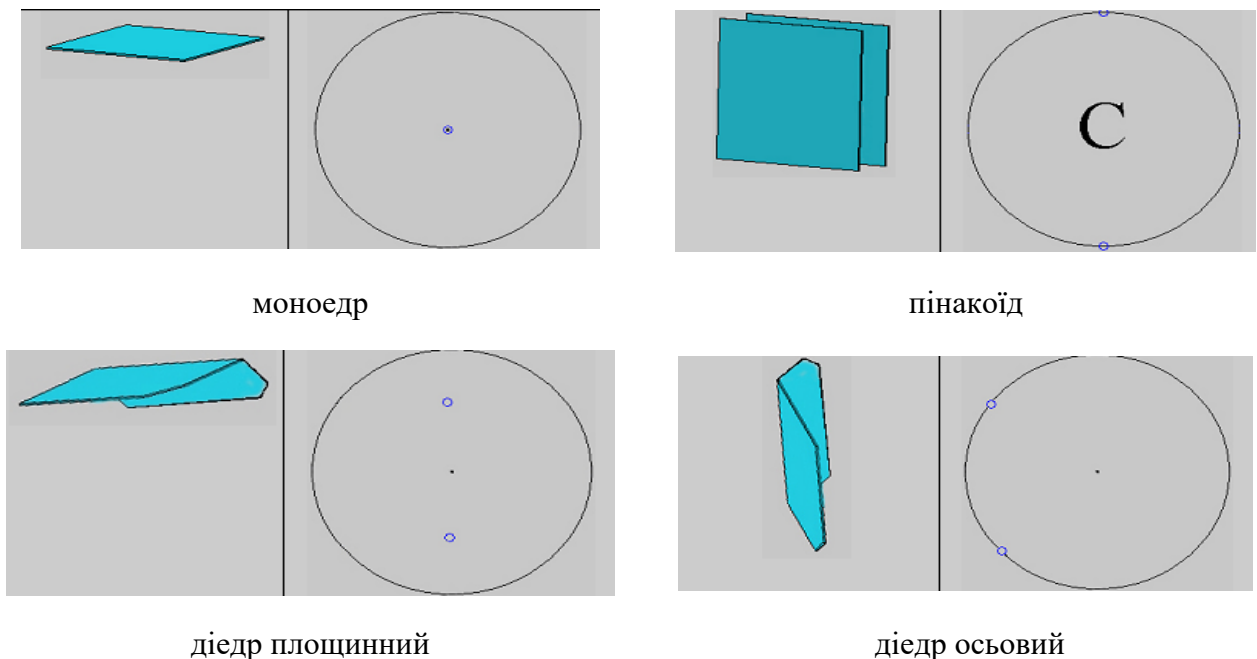
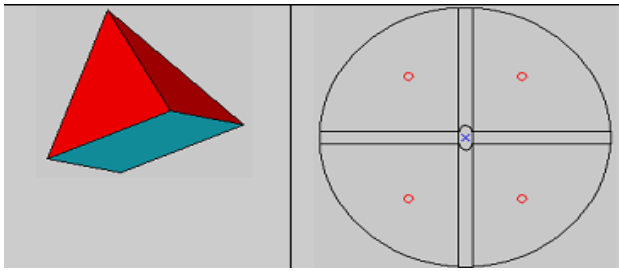
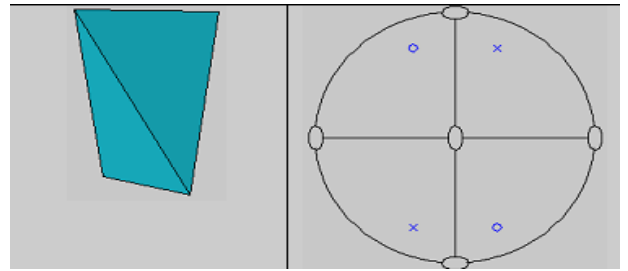


Рис. 2.51. Типи відкритих простих форм

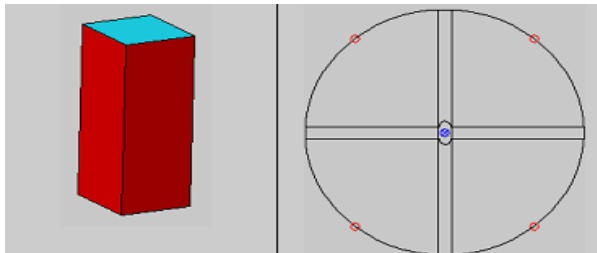
⁹ Терміни, що лежать в основі опису форм (від грецького): моно – один, ді – двічі, три – тричі, тетра – чотири, пента – п'ять, гекса – шість, окта – вісім, дека – десять, додека – дванадцять, едра – грань, гоніа – кут, пінаке – дощечка, кліно – нахилляю, скаленос – різносторонній трикутник, трапеца – неправильний чотирикутник.



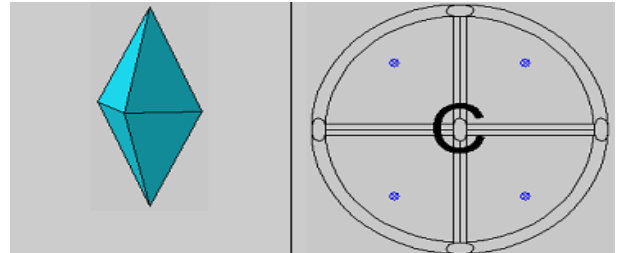
ромбічна піраміда + моноедр



ромбічний тетраедр (замкнутий чотиригранник з гранями у вигляді різносторонніх трикутників)

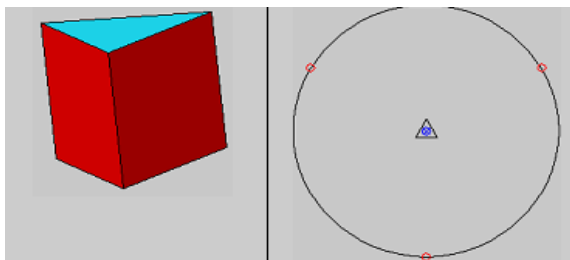


ромбічна призма+пінакоїд

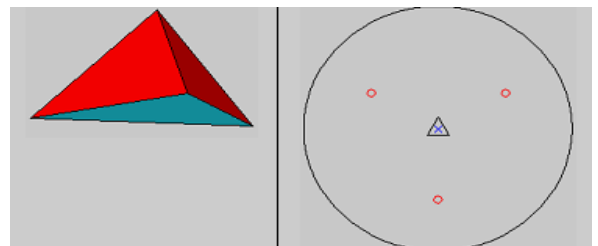


ромбічна біпіраміда

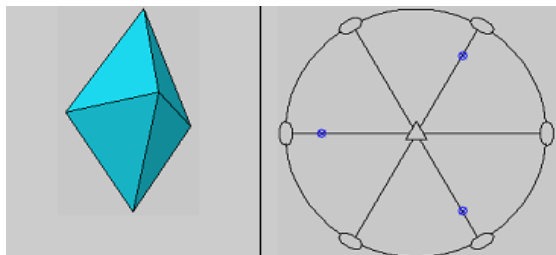
Рис. 2.52. Типи ромбічних простих форм



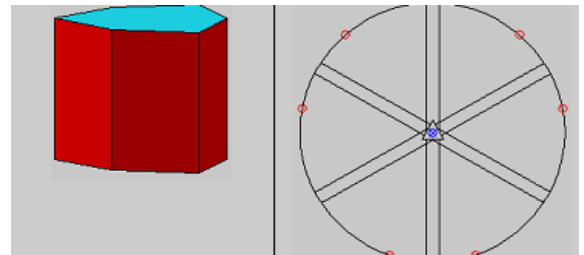
тригональна призма+пінакоїд



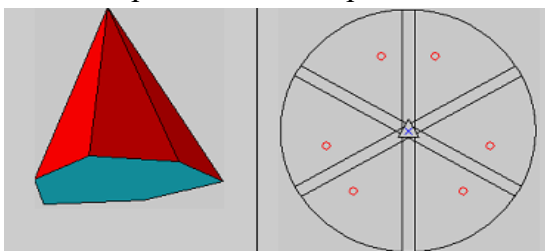
тригональна піраміда+моноедр



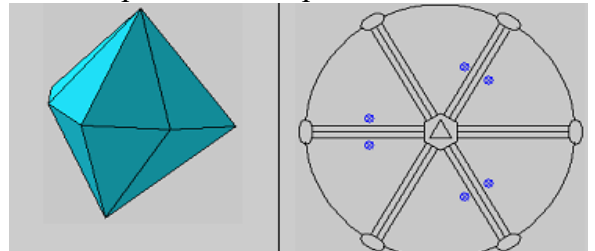
тригональна біпіраміда



дітригональна призма+пінакоїд

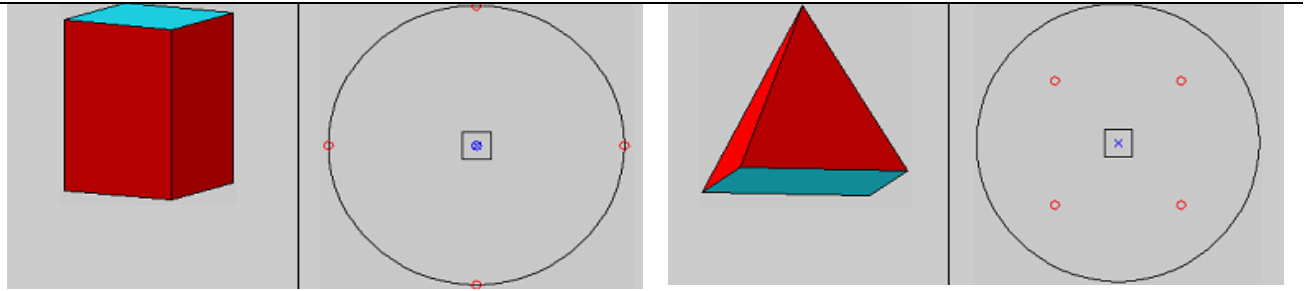


дітригональна піраміда



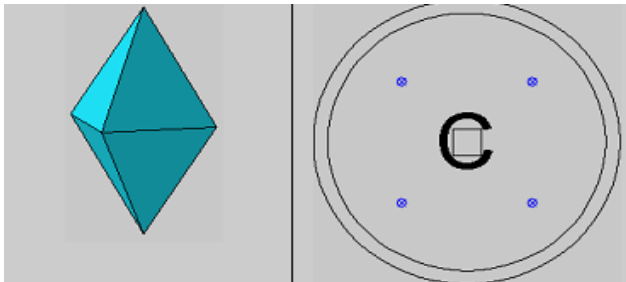
дітригональна біпіраміда

Рис. 2.53. Типи тригональних простих форм

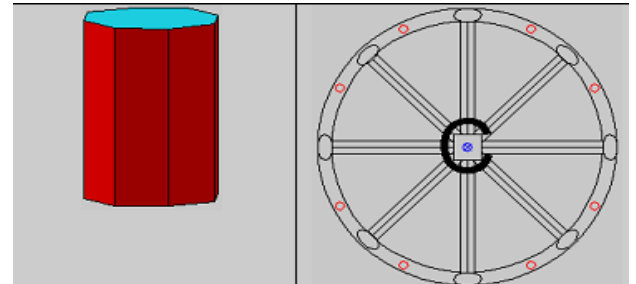


тетрагональна призма + пінакоїд

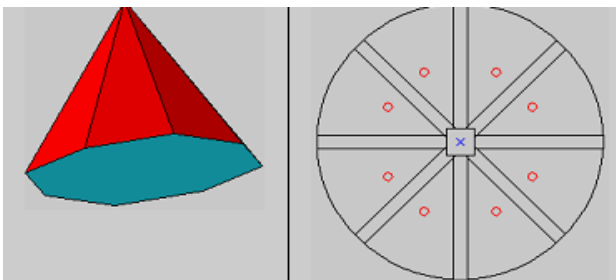
тетрагональна піраміда + пінакоїд



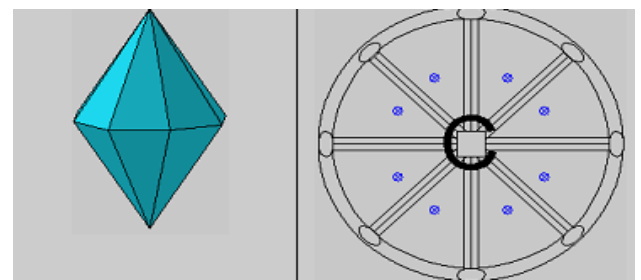
тетрагональна біпіраміда



дітетрагональна призма + пінакоїд

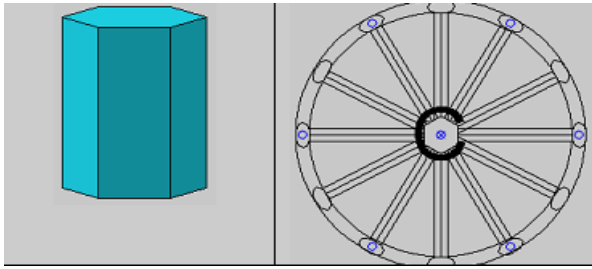


дітетрагональна піраміда + моноєдр

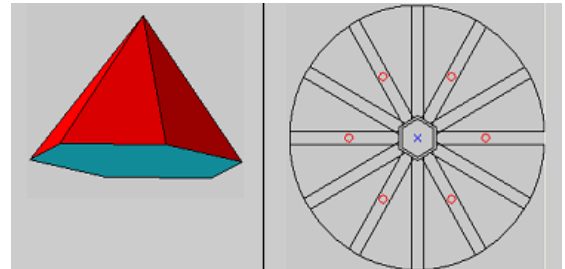


дітетрагональна біпіраміда

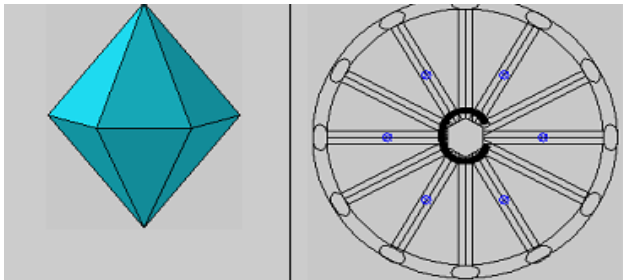
Рис. 2.54. Типи тетрагональних простих форм



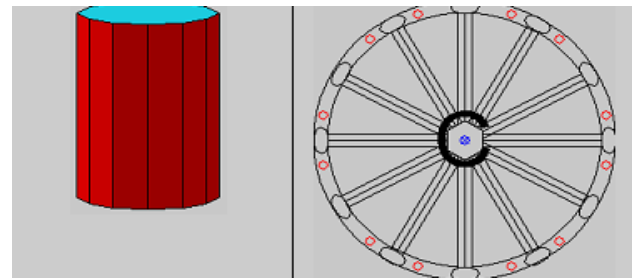
гексагональна призма + пінакоїд



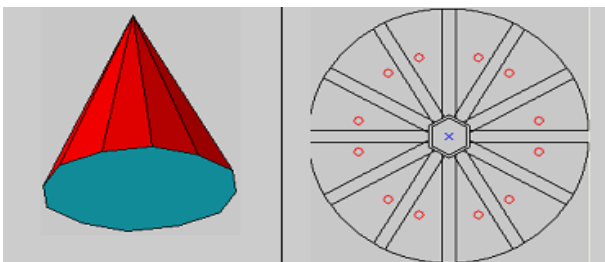
гексагональна піраміда + пінакоїд



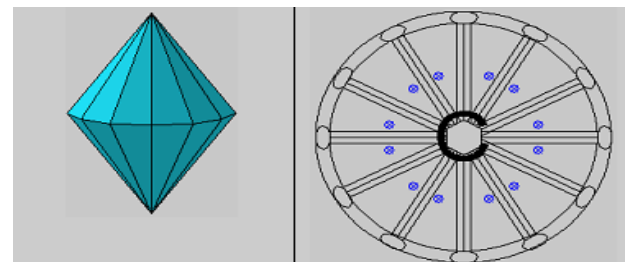
гексагональна біпіраміда



дігексагональна призма + пінакоїд



дігексагональна піраміда + моноєдр



дігексагональна біпіраміда

Рис. 2.55. Типи гексагональних простих форм

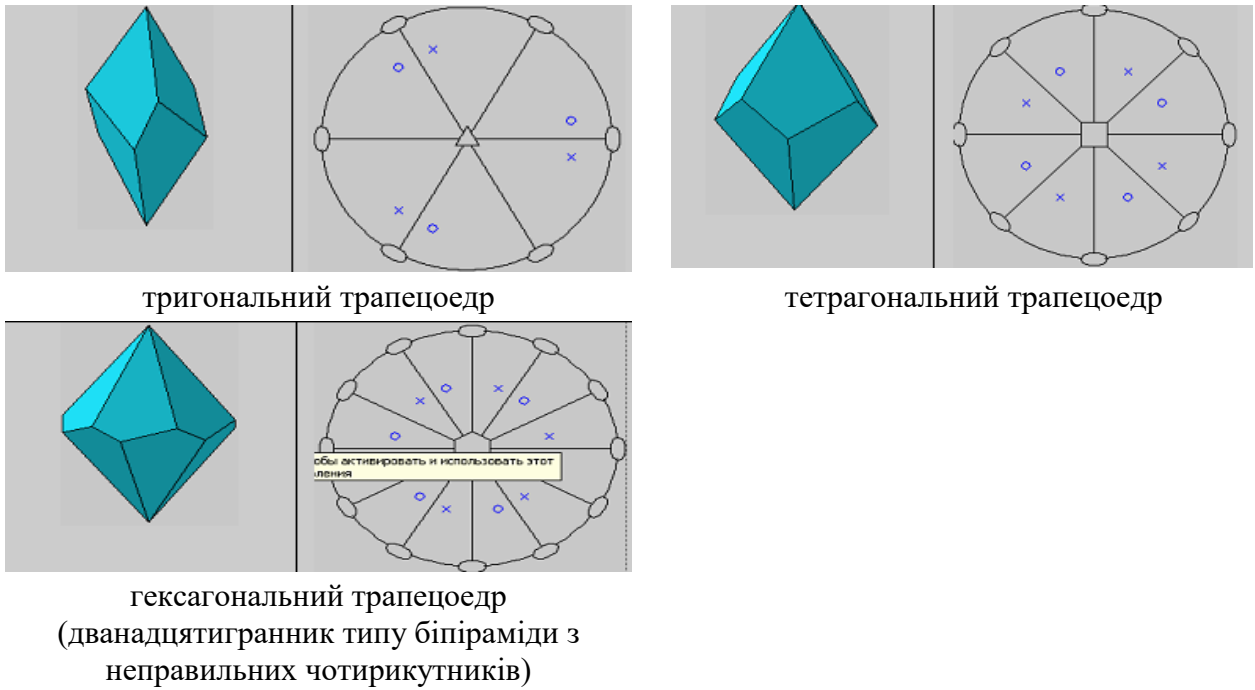


Рис. 2.56. Типи простих форм для трапецеюдрів

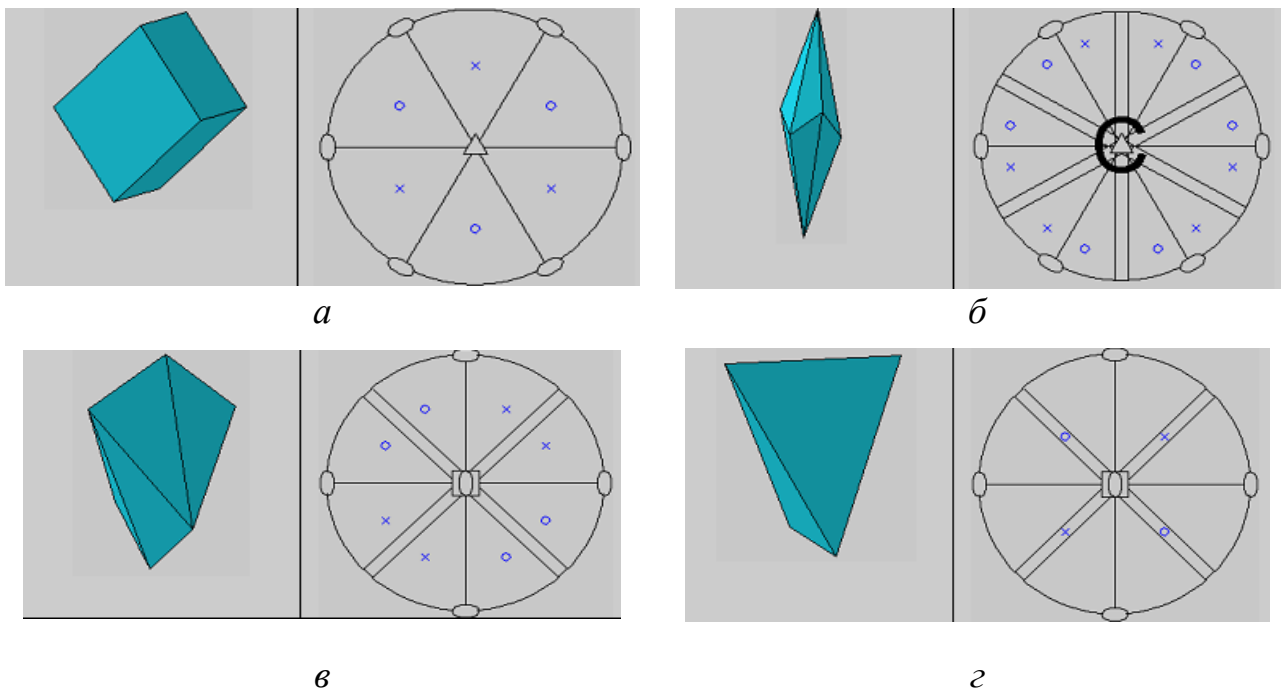
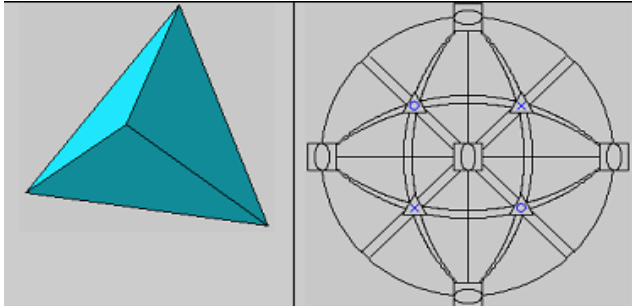
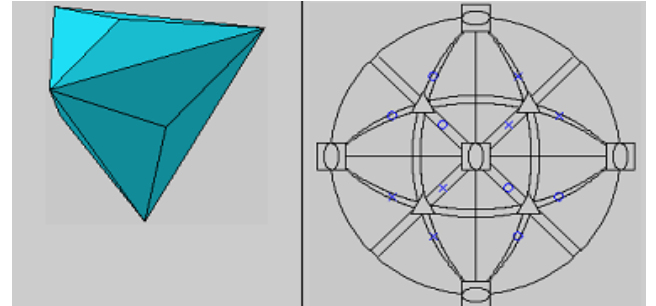


Рис. 2.57. Типи простих форм: ромбеюдр (паралелепіпед, грані якого є ромби) (*a*); тригональний скаленюдр (дванадцятигранник типу біпіраміди з нерівносторонніх трикутників) (*б*); тетрагональний скаленюдр (восьмигранник, який становить тетрагон, тетраедр, кожна грань якого складається з двох нерівносторонніх трикутників) (*в*); тетрагональний тетраедр (чотиригранник з гранями у вигляді рівнобедрених трикутників) (*г*)

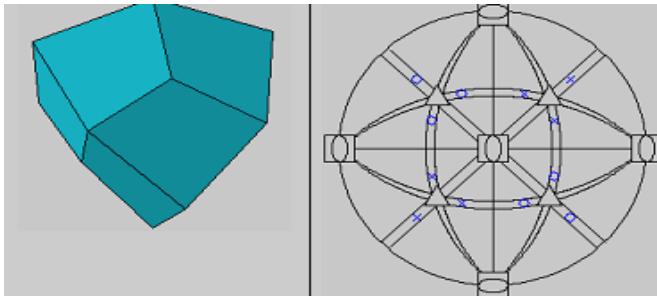
Прості форми, що відносяться до *вищої категорії або кубічної сингонії*, наведено на рисунках 2.58–2.60 [7].



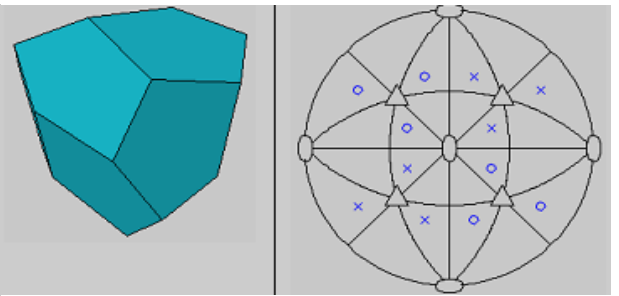
тетраедр (чотиригранник з гранями у вигляді правильних трикутників)



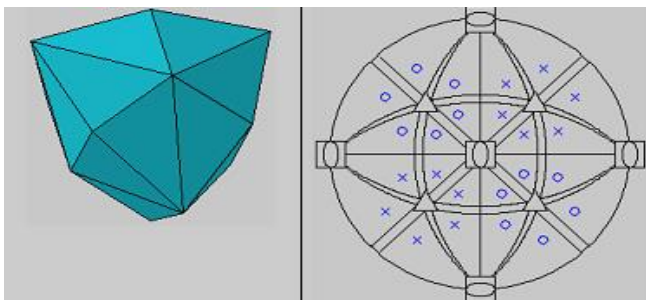
тригонритетраедр (три грані у вигляді трикутників на тетраедрі)



тетрагонритетраедр (три грані у вигляді чотирикутників на тетраедрі)

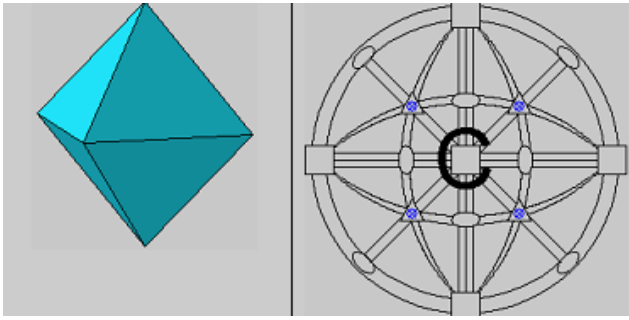


пентагонритетраедр (три грані у вигляді п'ятикутників на тетраедрі)

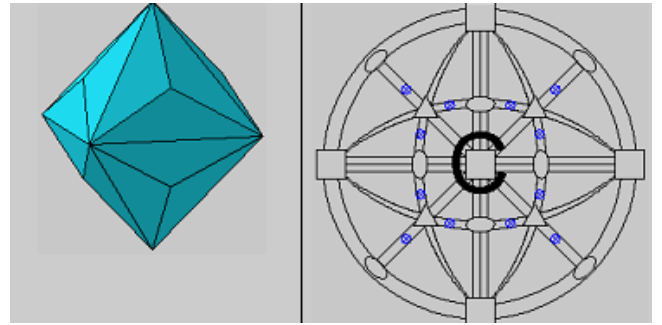


гексатетраедр (шість граней у вигляді трикутників на тетраедрі)

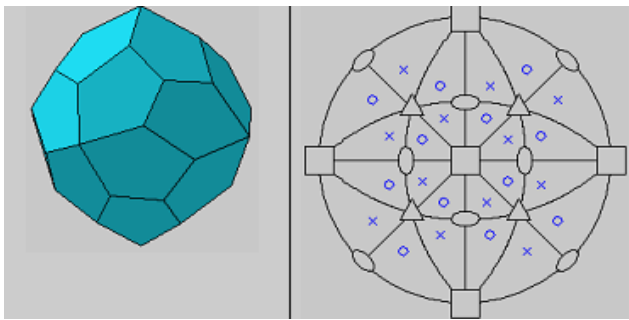
Рис. 2.58 . Типи простих форм для фігур на основі тетраедра



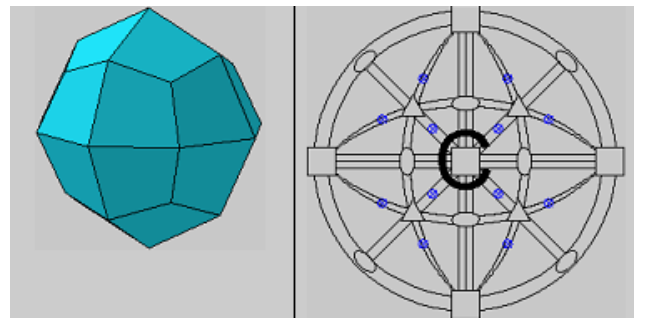
октаедр



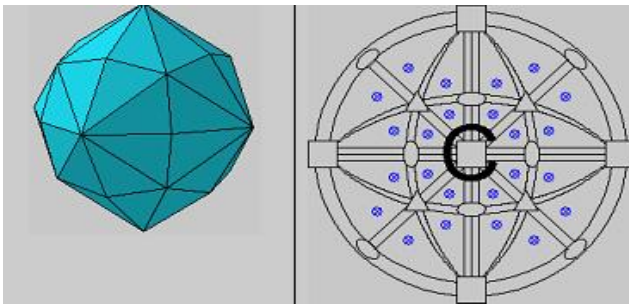
тригонтриоктаедр



тетрагонтриоктаедр

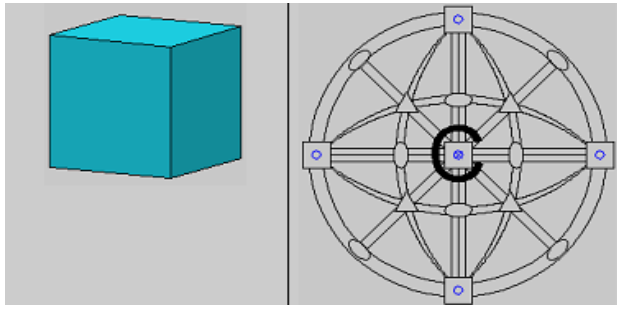


пентагонтриоктаедр

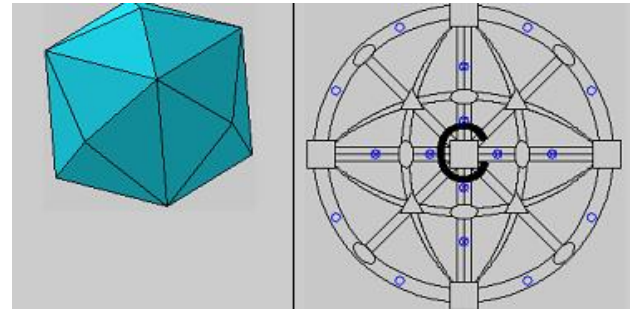


гексоктаедр

Рис. 2.59. Типи простих форм для фігур на основі октаедра



гексаедр (куб)



тетрагексаедр

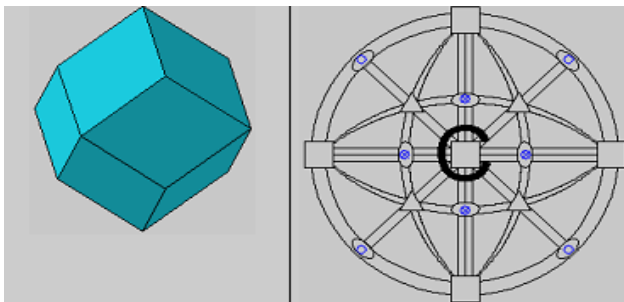
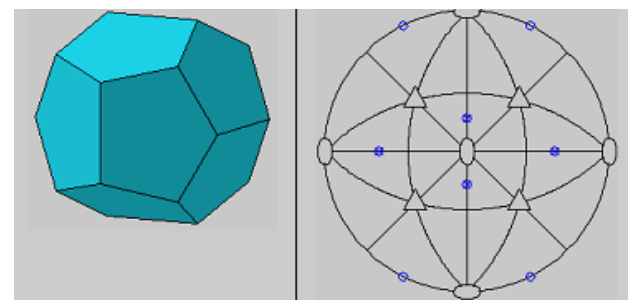
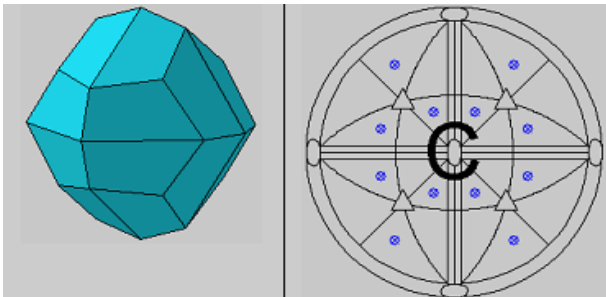
ромбододекаедр (дванадцятигранник,
складений з однакових ромбів)пентагондодекаедр (дванадцятигранник,
складений з неправильних п'ятикутників)дідодекаедр (складається з 24 граней –
подвійний додекаедр)

Рис. 2.60 . Типи простих форм для фігур на основі гексаедра

Контрольні запитання

1. Надайте визначення кристалам, назвіть їх елементи.
2. Наведіть визначення елементарної комірки та її елементи.
3. Наведіть визначення закону сталості кутів кристалів. Що з нього випливає?
4. Наведіть принципи індексування вузлів.
5. Наведіть принципи індексування граней.
6. Поясніть параметри Вейса та індекси Міллера.
7. За якими принципами відбувається складання символів площин?
8. Наведіть визначення та значення закону цілих чисел.
9. Що являють собою числа-індекси Міллера?
10. Які методи зображення кристалів використовуються в кристалографії?
11. Як будують сферичну проекцію кристалу?
12. Як будують стереографічну проекцію кристалу?
13. Які елементи зображуються на стереографічній проекції?
14. Як елементи симетрії та площини зображуються на стереографічній проекції?
15. Як будують гномостереографічну проекцію кристалу?
16. Як будують гномонічну проекцію кристалу?
17. Які геометричні образи відносять до елементів симетрії?
18. Що таке центр інверсії та його ознаки? Що таке площина симетрії?
19. Що таке поворотна вісь симетрії та як її визначають?
20. Наведіть визначення інверсійної осі симетрії.
21. Що таке одиничний напрям?
22. Що таке сингонія? Які сингонії розрізняють?
23. Що таке решітки (комірки) Браве?
24. Як елементи симетрії та площини зображуються на стереографічній проекції?
25. Наведіть визначення симетрії.

26. Назвіть елементи симетрії та наведіть їх позначення.
27. Що таке поворотна вісь симетрії?
28. Що таке одиночні напрями?
29. Наведіть переваги, недоліки та вигляд гномічної проекції.
30. Охарактеризуйте сингонії нижчої категорії.
31. Охарактеризуйте сингонії середньої категорії.
32. Наведіть характеристику вищої категорії.
33. Що таке клас симетрії? Назвіть системи позначень елементів симетрії.
34. Охарактеризуйте простий клас симетрії.
35. Охарактеризуйте центральний клас симетрії.
36. Охарактеризуйте планальний клас симетрії.
37. Охарактеризуйте аксіальний клас симетрії.
38. Охарактеризуйте планаксіальний клас симетрії.
39. Охарактеризуйте інверсійні класи симетрії.
40. Наведіть характеристику класу симетрії, що не має ОН.
41. Що таке проста форма кристалу? Які прості форми є і скільки їх буває?

РОЗДІЛ 3. КРИСТАЛОХІМІЯ

Кристалохімія вивчає зв'язок між закономірностями внутрішньої будови кристалічних речовин, відображенням якої є геометрично правильна зовнішня форма кристалів, та їх хімічними, фізичними й геометричними властивостями [13]. Таким чином, кристалохімія займає проміжне положення між хімією та кристалографією і нерозривно пов'язана з геологічними науками, а також з хімією та фізикою твердого тіла.

3.1. Типи хімічного зв'язку в кристалах

Визначення типу хімічного зв'язку. Під хімічним зв'язком розуміють сили, які об'єднують атоми в (кристалічну) структуру й утримують їх у визначених положеннях. Різні його прояви називають «типами» або «видами» хімічного зв'язку. Кожен тип зв'язку накладає певні вимоги на геометрію структури, на фізичні та хімічні властивості кристалу. Залежно від того, які елементарні частинки розміщуються у вузлах кристалічних решіток, розрізняють чотири основні типи хімічного зв'язку: йонний, ковалентний, металічний і молекулярний. Проте в більшості кристалічних сполук мають місце зв'язки декількох типів, які умовно описують як змішані зв'язки. Йонний, ковалентний та металічний відносяться до сильних хімічних зв'язків, молекулярний є слабким зв'язком.

До основних характеристик хімічного зв'язку відносяться:

1) *довжина зв'язку* – відстань між центрами ядер атома в молекулі кристалу. Вона залежить від природи атомів, які взаємодіють, та від кратності зв'язку. Зі збільшенням кратності довжина зв'язку зменшується, і, як наслідок, збільшується його міцність. Наприклад: довжина C–C зв'язку в молекулі етану становить 0,154 нм; довжина C=C зв'язку в молекулі етену становить 0,134 нм; довжина C≡C зв'язку в молекулі етину становить 0,120 нм;

2) *кратність зв'язку* визначається числом електронних пар, які зв'язують два атоми. Зі збільшенням кратності енергія зв'язку зростає;

3) *кут зв'язку* – кут між уявними прямими, що проходять через ядра двох хімічно взаємозв'язаних сусідніх атомів (рис. 3.1).

4) *енергія зв'язку* – енергія, яка виділяється при утворенні зв'язку та витрачається для його розірвання. Це міра міцності зв'язку. Чим вища енергія, тим міцнішим є зв'язок. Наприклад: утворення зв'язків в 1 моль водню супроводжується виділенням 432,1 кДж теплоти, тобто енергія зв'язку Н–Н складає 432,1 кДж/моль.

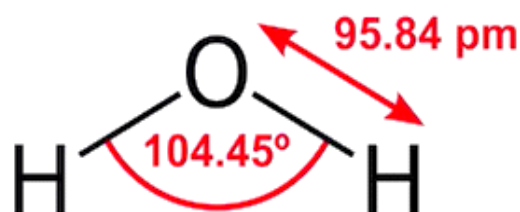


Рис. 3.1. Структура молекули води

Про належність до кожного з типів зв'язку роблять висновок на підставі непрямих даних, порівнюючи різні фізичні властивості сполуки, що досліджується (табл. 3.1).

Йонний (гетерополярний) зв'язок наявний в йонних кристалічних будовах і виникає між двома різнойменно зарядженими йонами. За суттю він є кулонівською взаємодією між різнойменними йонами (катионами й аніонами) у кристалі, що утворюються внаслідок переходу зовнішніх валентних електронів від одного атома до іншого (від металу до неметалу). Взаємодія електростатичних сил притягання й відштовхування утримує йони на певній відстані один від одного. Сили зчеплення є ненаправленими, кожний йон пов'язаний однаковими силами з усіма сусідніми йонами. У кристалі не можна виділити окрему молекулу. Весь кристал можна розглядати як молекулу.

Таблиця 3.1. Порівняльна характеристика окремих типів хімічного зв'язку [14]

Характеристика \ Зв'язок	Ковалентний	Іонний	Металічний	Молекулярний
Кристалохімічна	Насичений Напрямлений Малі координаційні числа (1,2,3,4,6)	Ненасичений Ненаправлений Великі координаційні числа (12,8,6,4) Найщільніші упаковки		
Міжатомна відстань*, нм	0,1-0,15*	0,1-0,15*	0,1-0,15*	0,37-0,38*
Електропровідність	Ізолятори	Середні ізолятори в твердому стані; іонна провідність у рідкому стані	Провідники, електронна провідність	Ізолятори в твердому і рідкому стані
Температура плавлення	Висока	Висока	Різна	Мала
Температурний коефіцієнт розширення	Малий	Малий	Значний, різні значення	Великий
Енергетична, кДж/моль	Сотні	Сотні	Десятки	Менше 0,5
Оптична	p** великий. Поглинає в УФ, видимій та ІЧ областях спектра	p** різний. Здебільшого в УФ та видимій області не поглинає, максимум поглинання в ІЧ області. Здебільшого абсорбція в твердому стані подібна до абсорбції в рідкому стані	Непрозорість Металічний блиск	p** різний
Механічна	Зчеплення сильне, висока твердість	Зчеплення сильне, висока твердість, крихкість	Міцність на розрив різна, пластичність	Слабке зчеплення, кристали м'які
Розчинність	У неполярних розчинниках з малою ϵ^{***}	У полярних розчинниках з великою ϵ^{***}	Не розчиняються або хімічно взаємодіють	Розчиняються у полярних розчинниках

*для елементів 2 періоду, **показник заломлення світла, ***діелектрична стала.

Для сполук з йонним типом зв'язку характерні максимально щільні пакування. Йонні кристали крихкі, мають низькі тепло- та електропровідності.

Більшість із них діелектрики, провідність яких на 20 порядків менша за електропровідність типових металів. Сполуки з йонними зв'язками легко дисоціюють у водному розчині (тобто добре розчиняються). Вони відрізняються високою температурою плавлення, скляним блиском, світлим забарвленням. Енергія йонного зв'язку значна. Її значення знаходиться у межах (5–17) еВ/молекулу.

Йонний зв'язок найбільш простий й найчастіше поширений серед неорганічних сполук – галогенідів, нітратів, карбонатів, сульфатів. Прикладом мінералів з йонним типом зв'язку може служити NaCl (рис. 3.2).



Рис. 3.2. Приклади речовин з різними типами хімічного зв'язку

Ковалентний (гомополярний, атомний) зв'язок здійснюється в атомних й частково йонних кристалічних будовах. Характерною особливістю ковалентного зв'язку є утворення однієї або кількох (двох, трьох) спільних електронних пар, які перебувають у спільному користуванні атомів, що утворили зв'язок. Два атоми або йона ніби «стягуються» разом завдяки появі в них загальних електронних оболонок. Цей зв'язок дуже міцний, чим і пояснюється підвищена твердість мінералів з ковалентним зв'язком.

Основні властивості ковалентного зв'язку:

1) *направленість* (орієнтація електронних оболонок одна відносно одної) характеризує хімічну будову та форму речовин і зумовлює просторову структуру молекул, тобто їх геометричну форму;

2) *насиченість* – властивість атомів утворювати строго визначене число ковалентних зв'язків. Завдяки насиченості зв'язків молекули мають певний склад. Кількість зв'язків, які здатні утворювати атоми, називається валентністю;

3) *полярність* зв'язку виникає через нерівномірне розподілення електронної густини між двома атомами з різною електронегативністю. Ковалентні зв'язки поділяють на полярні та неполярні;

4) *поляризованість* – здатність електронів зв'язку зміщуватись під дією зовнішнього електричного поля (зокрема, електричного поля іншої частинки). Поляризованість залежить від рухливості електронів. Чим далі електрон знаходиться від ядра, тим більш він рухливий, відповідно, і молекула більш поляризована.

Всі ковалентні кристали слідуєть правилу, що координаційне число дорівнює $(8-N)$, де N – номер групи періодичної системи (*правило Юм-Розері*). Фактично координаційне число дорівнює числу електронів, які може приєднати атом.

Для ковалентних кристалів характерні малі координаційні числа, відсутність щільних пакувань, суттєвий вплив домішок і температури на фотота електропровідність, високі температури плавлення. Ковалентний зв'язок – ознака напівпровідникових кристалів. Електропровідність ковалентних кристалів змінюється в дуже широких межах: від ізоляторів до провідників. Усі мінерали з ковалентним зв'язком нерозчинні у воді, більшість із них відрізняється алмазним блиском, підвищеною твердістю, яскравим або світлим забарвленням. Енергія зв'язку – $(3-12)$ еВ/частинку. Типовим прикладом мінералів з ковалентним зв'язком є алмаз (рис. 3.2).

Металічний зв'язок здійснюється взаємодією вільних електронів та позитивно заряджених атомних ядер. Металічний кристал можна уявити як решітку з позитивно заряджених атомних ядер (атомний скелет), занурених у негативно заряджений «газ» («електронний газ»).

Атомний скелет – це ядро з внутрішніми, міцно зв'язаними з ним електронними оболонками.

«Електронний газ» – електрони, що слабо зв'язані з атомним скелетом.

Кожний атом кристалічної решітки віддає свої електрони й стає при цьому позитивно зарядженим йоном (атомним скелетом). Віддані ж електрони не закріплюються за яким-небудь атомом, а перебувають «у загальному користуванні» у вигляді електронного газу.

Вільне переміщення та рухливість електронів зумовлюють високі електро- та теплопровідність. Металевий зв'язок є сферично симетричним, а отже, ненаправленим. Для металічного зв'язку характерні великі координаційні числа, щільні пакування частинок, мала ширина забороненої зони, малі коефіцієнти стиснення і теплового розширення, ковкість, непрозорість, темне забарвлення та металевий блиск. Характерна енергія зв'язку металічних кристалів – 3 еВ/атом. Речовини з металічним типом зв'язку – мідь, золото, срібло (рис. 3.2).

Молекулярний (залишковий, Ван-дер-Ваальсовий) зв'язок характерний для молекулярних кристалів. У молекулярних кристалічних решітках зв'язок здійснюється між двома молекулами за рахунок так званих залишкових сил (або зв'язків Ван-дер-Ваальса). Структури з даним типом зв'язку складаються з нейтральних молекул, проте останні можуть мати незначний надлишок позитивного заряду з одного кінця молекули з відповідною нестачею на іншому її кінці (наприклад, молекулярна структура Cl_2). Тобто центр ваги всіх позитивно заряджених частинок у молекулі не збігається із центром ваги всіх негативно заряджених частинок. Такі молекули взаємодіють як слабо

заряджені диполі, і в результаті диполь-дипольних взаємодій виникають слабкі зв'язки, які називаються Ван-дер-Ваальсовий.

Кристалічні структури з молекулярним зв'язком є діелектриками (низькі тепло- та електропровідність), відрізняються невеликою твердістю, крихкістю, мають низькі температури плавлення й кипіння.

Характерна енергія молекулярного зв'язку – 0,2 еВ/атом, тобто це слабкий зв'язок. При найменшому зовнішньому впливі (нагріванні, тиску й ін.) молекули легко роз'єднуються. До молекулярних кристалів належать O_2 , H_2 , HCl , CH_4 та органічні кристали (рис. 3.2).

У деяких кристалах, іноді, окремо виділяють *водневий зв'язок*, який має електростатичний характер і виникає внаслідок притягання воднем електронів сусідніх атомів. Найчастіше він виникає між атомом водню та сильно електронегативними атомами F , O , Cl , N . Зазвичай водневий зв'язок проявляється як додатковий до основного зв'язку в кристалі. Енергія водневого зв'язку – (0,1–0,5) еВ/атом.

3.2. Атомні та йонні радіуси

Радіус атома не є сталим, а залежить від типу хімічного зв'язку та валентного стану атома. За рахунок притягання, яке створюється хімічним зв'язком, зв'язані атоми зближаються («втискаються» один в одного). Таким чином, радіус атома в сполуці (молекулі, кристалі) буде меншим за радіус вільного атома (рис. 3.3).

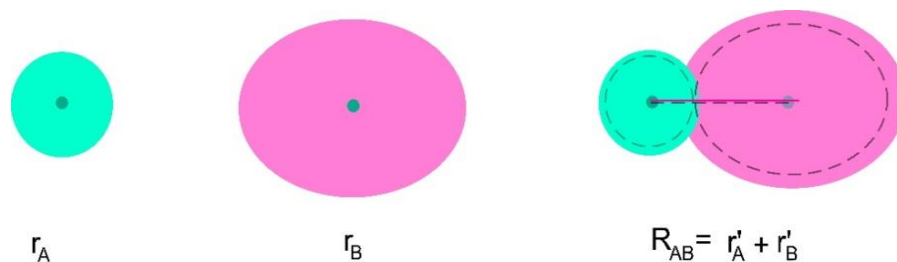


Рис. 3.3. Розрахунок кристалохімічного радіуса

Під *ефективним радіусом* атома або йона розуміють радіус сфери його дії. Атом уявляють як ядро, навколо якого по орбітам обертаються електрони. Ефективний радіус йона залежить від заповнення електронних оболонок, проте не дорівнює радіусу зовнішньої орбіти. Для визначення ефективного радіусу уявляють атоми (йони) в структурі кристалу як жорсткі кулі, що дотикаються так, що відстань між їх центрами дорівнює сумі їх радіусів [15].

Атомні (йонні) радіуси фактично визначають відстань між вузлами решітки, таким чином, характер структури даної кристалічної речовини. Атомні (йонні) радіуси різних хімічних елементів мають неоднакову величину.

Значення атомного (йонного) радіуса залежить від [7]:

1) заряду йона. Негативно заряджені аніони характеризуються більшими радіусами за рахунок надлишку електронів;

2) поляризаційної здатності атома або йона, тобто здатності атома або йона змінювати свою конфігурацію під впливом зовнішнього електричного поля. Поляризаційна здатність залежить від типу зв'язку й інтенсивно проявляється при ковалентному зв'язку;

3) термодинамічних умов. Йонний радіус тим більший, чим більша температура й чим менший тиск.

Безпосереднього методу визначення радіусів атомів (йонів) не існує. Атомні та йонні радіуси визначені експериментально за рентгенівськими вимірюваннями міжатомних відстаней та вираховані теоретично на основі квантово-механічних уявлень.

Для щільноупакованих структур металічного типу зв'язку атомні радіуси обчислюються поділом навпіл відстані між двома однаковими атомами. Наприклад, міжплощинна відстань для магнію становить 0,32 нм, отже, відповідний атомний радіус становить 0,16 нм. Для сполук із залишковим типом зв'язку обчислення радіусів здійснюють аналогічно до металів.

Найскладнішим є визначення радіусів частинок у кристалах з йонним типом зв'язку. Значення радіусів йонів різних елементів суттєво відрізняються,

але при цьому один і той же елемент може мати різні значення радіусів йонів за рахунок їх різної валентності. Нині, розрізняють три системи радіусів хімічних елементів – Гольдшмідтівська, Полінга та Белова-Бокія. Всі три системи здійснені на основі опорного значення йонного радіусу кисню. В. М. Гольдшмідт використав йонний радіус кисню 0,132 нм, одержаний з рефрактометричних вимірювань. Полінг знайшов теоретичне значення йонного радіуса кисню 0,140 нм шляхом квантово-механічних розрахунків. Оскільки подальші дослідження призвели до висновку, що для йонного радіусу кисню значення за В. М. Гольдшмідтом мале, а за Л. К. Полінгом велике, М. В. Белов та Г. Б. Бокій склали таблицю йонних радіусів з урахуванням середнього значення йонного радіуса кисню 0,136 нм (Додаток 3) [14].

Закономірності зміни атомних (йонних) радіусів у таблиці Менделєєва:

- 1) вправо – зменшуються (збільшуються заряд ядра та ступінь окислення);
- 2) стрибкоподібно зростають при переході від катіонів до аніонів;
- 3) вниз – зростають (збільшується число електронних оболонок).

Розрахунок кристалохімічних радіусів у сполуках з *металічним типом зв'язку* залежить від типу решітки (щільного пакування). Як відомо, більшість металів утворюють одну з наступних високосиметричних решіток зі щільною упаковкою атомів: кубічне об'ємцентроване щільне пакування (рис. 3.4) та кубічне гранецентроване щільне пакування (рис. 3.5).

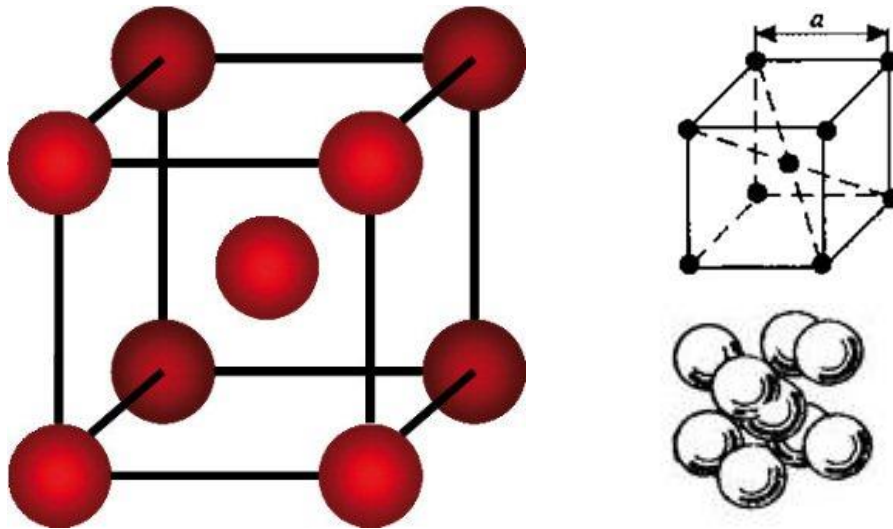


Рис. 3.4. Кубічне об'ємноцентроване щільне пакування

Кубічне об'ємноцентроване щільне пакування – атоми розміщені у вершинах куба і один атом в центрі об'єму куба. Приклади: К, Na, Li, β -Ti, β -Zr, Ta, W, V, α -Fe, Cr, Nb, Ba.

У цьому випадку розрахунок кристалохімічного радіусу зводиться до вимірювання міжядерної відстані у відповідному металі, яку потім слід поділити на два.

Приклад. Визначити кристалохімічний радіус натрію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємноцентроване. Значення міжядерної відстані становить 3,716 Å.

Розв'язання: Виходячи з того, що тип щільного пакування у натрію – кубічне об'ємноцентроване, то $r = a / 2 = 3,716 \text{ Å} / 2 = \underline{1,858 \text{ Å}}$.

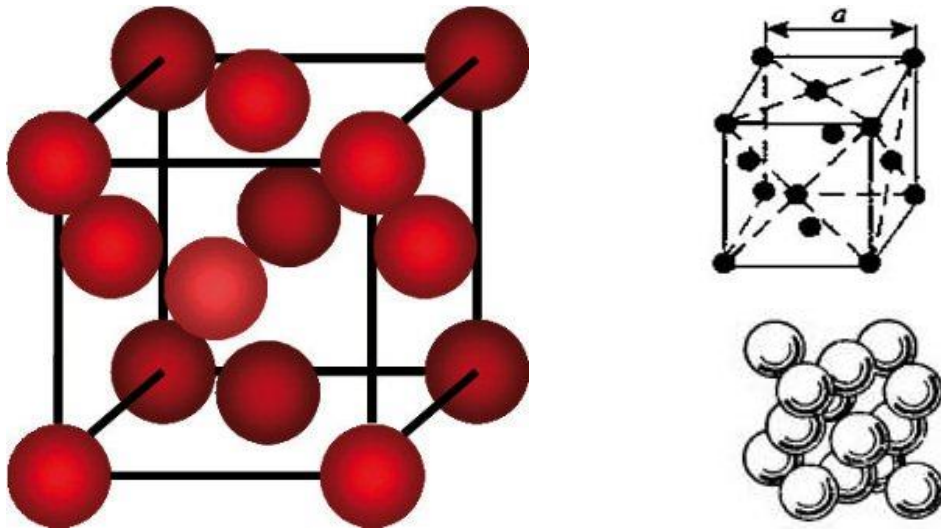


Рис. 3.5. Кубічне гранецентроване щільне пакування

Кубічне гранецентроване щільне пакування – атоми розташовані в вершинах куба та в центрі кожної грані. Приклади: α -Ca, Ce, α -Sr, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, γ -Fe, Cu, α -Co.

Приклад: Визначити кристалохімічний радіус міді. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване. Значення міжядерної відстані становить $2,556 \text{ \AA}$.

Розв'язання: Кристалохімічний радіус дорівнює половині діагоналі рівнобедренного прямокутного трикутника (рис. 3.6). Довжину діагоналі в цьому випадку розраховують за теоремою Піфагора.

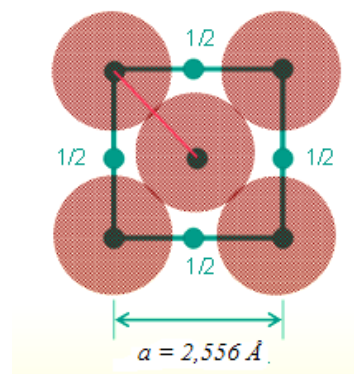


Рис. 3.6. Визначення кристалохімічного радіусу в кубічних гранецентрованих щільних пакуваннях

Відповідно, радіус становитиме:

$$r = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{2}a\right)^2 + \left(\frac{1}{2}a\right)^2}}{2} = \frac{\sqrt{\frac{1}{4}a^2 + \frac{1}{4}a^2}}{2} = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot a = \frac{\sqrt{2}}{4} \cdot 2,556 = 0,904 \text{ \AA}.$$

У разі *гексагонального щільного пакування* атоми розташовані в вершинах та в центрі шестигранних основ призми, а три атоми – в середній площині призми (рис. 3.7). Приклади: Mg, α -Ti, Cd, Re, Os, Ru, Zn, β -Co, Be, β -Ca.

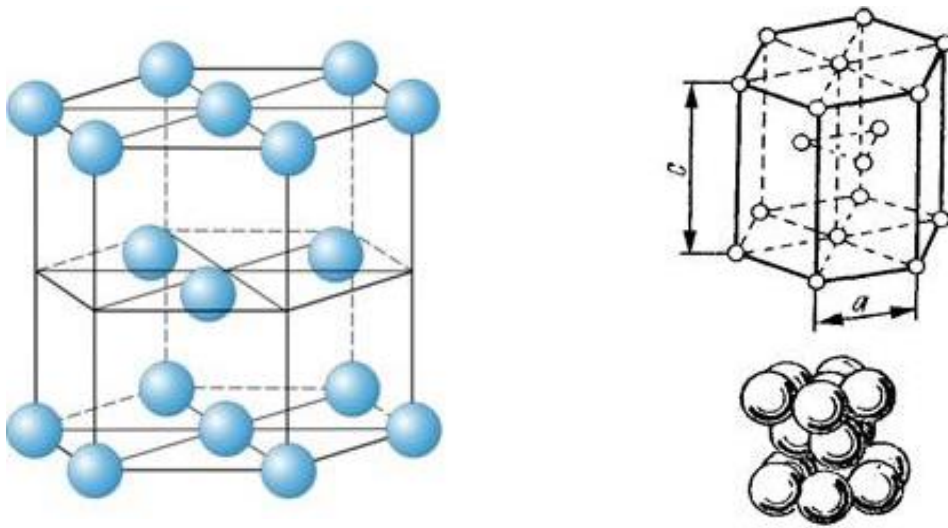


Рис. 3.7. Гексагональне щільне пакування

У випадку гексагонального щільного пакування визначення кристалохімічного радіусу проводять аналогічно до кубічного об'ємного пакування.

Визначення кристалохімічних радіусів у сполуках з *йонним типом зв'язку* можливо за умови, що відомий радіус хоча б одного йона. Розрахунок в цьому випадку реалізують з виразу: $a = 2r_a + d_k$, де r_a – радіус аніону, d_k – діаметр катіону.

Приклад: Дана сполука RbJ, що має структуру NaCl. Радіус J = 2,20 Å. Визначити радіус Rb⁺, вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків. Значення міжядерної відстані $a = 7,33 \text{ \AA}$.

Розв'язання: На рис. 3.8 зображена модель кристалу RbJ, де аніон – зелена кулька, катіон – фіолетова кулька.

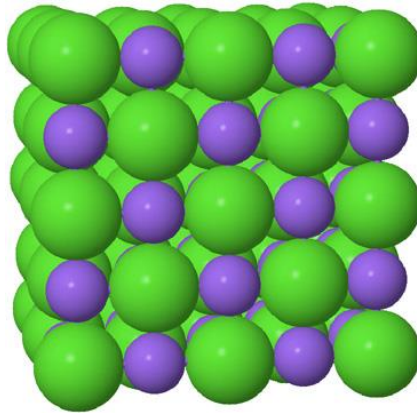


Рис. 3.8. Будова RbJ

З рисунка видно, що міжядерна відстань становить:

$$a = 2 \cdot R_{J^-} + d_{Rb^+} = 2 \cdot R_{J^-} + 2 \cdot R_{Rb^+}, \text{ звідки радіус катіона:}$$




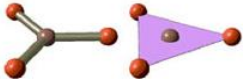
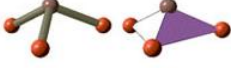
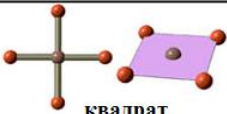
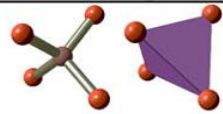
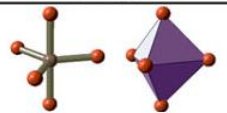
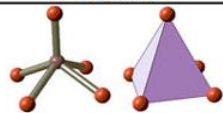
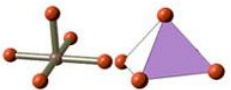

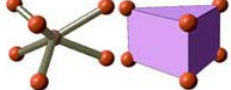

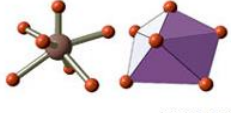

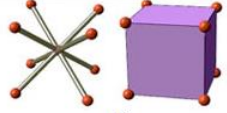

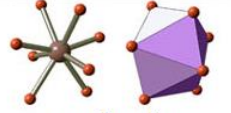
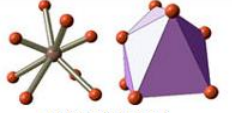
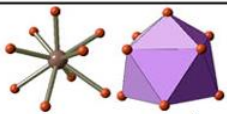
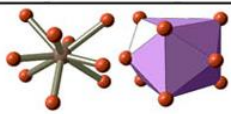
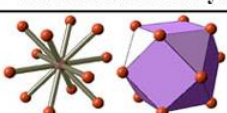
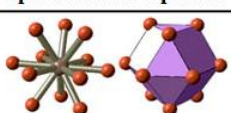
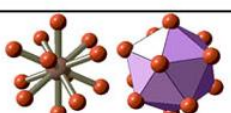
$$R_{Rb^+} = \frac{a}{2} - R_{J^-} = \frac{7,33}{2} - 2,2 = 1,46 \text{ \AA}.$$

3.3. Координаційні числа та координаційні багатогранники

Число однотипних сусідніх атомів (йонів протилежного знаку) з найближчого оточення в кристалічній структурі даного атома (йона) називається *координаційним числом* (КЧ) атома (йона). Геометрична фігура, що утворюється при сполученні центрів цих атомів (йонів) прямими лініями називається *координаційним багатогранником* (КБ) [7,15].

Типові координаційні числа та відповідні їм координаційні багатогранники наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Координаційні числа та відповідні координаційні багатогранники

КЧ	Координаційні багатогранники			
1				
2	 гантель			
3	 трикутник	 трикутний поліедр		
4	 квадрат	 тетраедр		
5	 тригональна біпіраміда	 тетрагональна піраміда	 тетрагональна піраміда (половина октаедра)	
6	 октаедр	 тригональна призма		
7	 пентагональна біпіраміда	 октаедр	 одношапкова тригональна призма	
8	 куб	 куб Томпсона (квадратна антипризма)	 дисфеноїд	 двошапкова тригональна призма
9	 одношапковий томпсонівський куб	 тришапкова тригональна призма		
12	 кубооктаедр	 гексагональний аналог кубооктаедра	 ікосаедр	

Приклад: Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів натрію та хлору в структурі кам'яної солі (рис. 3.9).

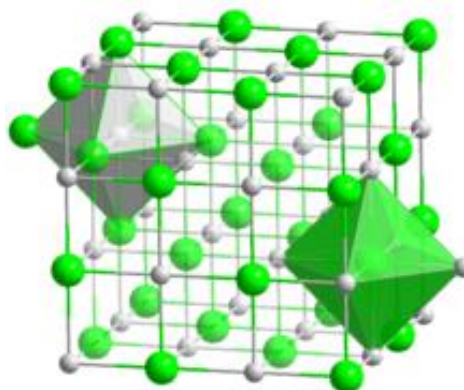


Рис. 3.9. Будова NaCl для визначення КЧ та КБ

Розв'язання: В структурі кам'яної солі кожен йон натрію оточений шістьма йонами хлору, тобто КЧ = 6. Йони хлору розташовані у вершинах октаедра, тобто КБ – координаційний багатогранний октаедр. Таке саме оточення характерне й для йонів хлору відносно йонів натрію.

3.4. Структурні та формульні одиниці

Число структурних одиниць (СО) показує, скільки треба взяти атомів (або молекул) даної хімічної сполуки, щоб побудувати одну елементарну комірку. Число СО завжди більше одиниці й набуває лише цілих чисельних значень [7].

Для простих речовин, які складаються з атомів одного елемента (Сu, Fe, Se), число структурних одиниць відповідає числу атомів в елементарній комірці. *Для простих молекулярних речовин* (I_2 , S_8) та молекулярних сполук (CO_2) число СО рівне числу молекул в комірці. В переважній більшості *неорганічних сполук* (NaCl, CaF_2 , CuAu) замість терміну «кількість молекул» використовують термін «число формульних одиниць» (Z).

Приклад: Дана структура NaCl (рис. 3.10). Визначити число структурних та формульних одиниць, вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

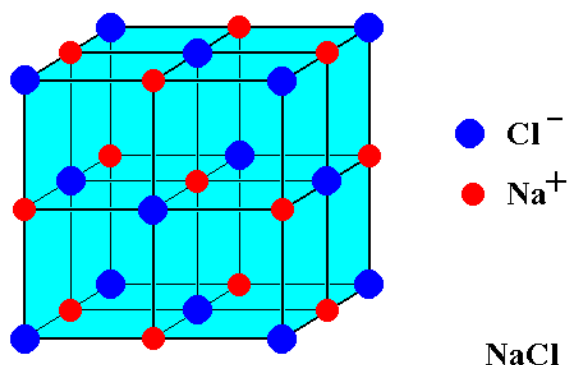


Рис. 3.10. Будова NaCl для розрахунку структурних та формульних одиниць

Розв'язання: В структурі NaCl, типовій для йонних кристалів типу АВ (де А – атоми (йони) одного типу, В – іншого), в побудові елементарної комірки беруть участь 27 атомів двох типів, з них 14 атомів А (йони хлору) та 13 атомів В (йони натрію). Проте повністю входить до комірки лише один атом, що знаходиться в центрі. Атом, що знаходиться в центрі грані елементарної комірки, належить одночасно двом коміркам – даній та суміжній з нею. Тому даній комірці належить лише половина цього атома. В кожній з вершин комірки сходиться одночасно по 8 комірок, тому даній комірці належить лиш 1/8 атома, розташованого у вершині. Від кожного атома, що знаходиться на ребрі комірки, їй належить лише 1/4.

Таблиця 3.3. Загальне число атомів, що припадає на одну елементарну комірку NaCl

Положення атома	Об'єм, що входить в комірку	Число атомів	Всього на комірку припадає
У вершині	1/8	8	1 (хлор)
У середині ребра	1/4	12	3 (натрій)
У центрі грані	1/2	6	3 (хлор)
У центрі комірки	1	1	1 (натрій)
Усього		27	8

Таким чином, на комірку NaCl припадає не 27 атомів, а всього 8 атомів: 4 атома натрію та 4 атоми хлору. Тобто для кристала типу АВ, до якого відноситься NaCl, на одну комірку припадає по чотири атоми А і В. Число структурних одиниць (кількість атомів обох типів) дорівнює 8.

В структурі NaCl у формуванні елементарної комірки приймають участь 8 атомів (4 атоми натрію та 4 атоми хлору), які утворюють 4 структурні одиниці NaCl. Отже, число формульних одиниць $Z=4$.

У найпростіших структурах для підтвердження хімічної формули сполуки можна використовувати координаційні числа. Так, у структурі хлористого натрію (координаційне число NaCl = 6) відношення координаційних чисел $6:6 = 1:1$, що приводить до стехіометричної формули АВ (NaCl).

3.3. Найщільніші пакування в кристалах

Стійкість кристалічної структури може бути досягнена при мінімальному значенні її потенційної енергії. Зменшення потенційної енергії спостерігається при максимальному зближенні структурних одиниць, тобто при їх щільному пакуванні. При цьому кожна частинка повинна взаємодіяти з якомога більшим числом інших частинок.

Тенденція до здійснення щільного пакування властива всім типам кристалічних структур, але найсильніше вона виражена в металевих та йонних структурах, де зв'язки не спрямовані, атоми або йони можна вважати сферичними.

У разі найщільнішого пакування куль (атомів, йонів) одного сорту кожна куля дотикається до шести куль і оточена шістьма лунками (порожнечами), а кожна з лунок – трьома кулями (рис. 3.11).

Чим більша кількість однотипних сусідніх атомів, тим більший і коефіцієнт компактності в структурі, який визначається співвідношенням:

$$K = \frac{\text{об'єм куль}}{\text{загальний об'єм (кулі + порожнечі)}} \quad (3.1)$$

Елементарна комірка шару – ромб зі стороною, що дорівнює діаметру кулі. Елементарна комірка містить одну кулю та дві лунки, тобто число лунок у шарі вдвічі більше числа куль. Лунки відрізняються за орієнтацією в площині

шару: трикутники вершинами вгору (лунки B) та трикутники вершинами вниз (лунки C) (рис. 3.11).

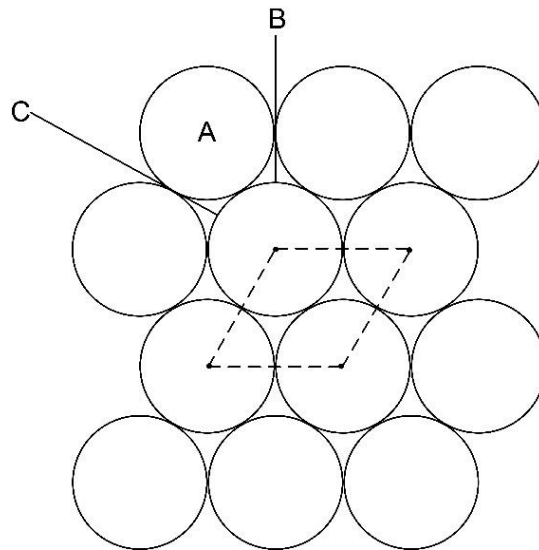


Рис. 3.11. Схема найщільнішого пакування куль одного розміру на площині [8]

Для одержання структури щільного пакування на перший шар необхідно накласти такий самий щільно упакований другий шар, потім третій і т.д. (рис. 3.12). Вочевидь, що при накладанні другого шару не має сенсу накладати кулю на кулю (чергування $A - A$), тому що при цьому пакуванні не буде щільним; кулі A другого шару варто укласти в лунки B або C .

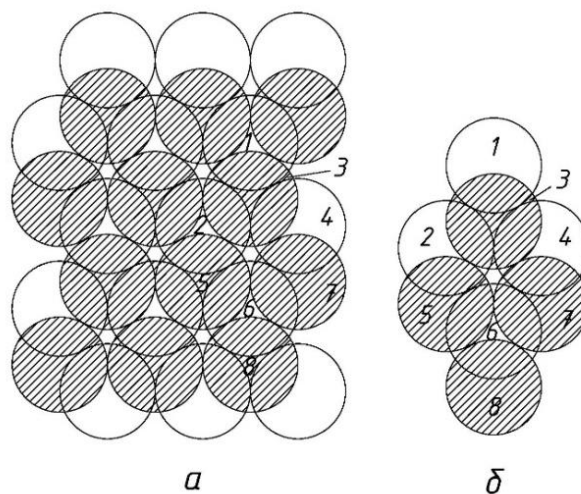


Рис. 3.12. Щільніше пакування двох шарів куль (a) та фрагмент цього пакування (b).

Кулі верхнього шару заштриховано [7]

Лунки першого шару розрізняються тільки поворотом у площині шару, а координаційне оточення в них є однаковим. У другому ж шарі утворюються порожнечі двох типів, що розрізняються за координаційним оточенням. До першого типу відносяться пустоти утворені трьома кулями першого шару та однією кулею другого шару, або однією кулею нижнього шару та трьома кулями верхнього шару. Тобто над лункою першого шару перебуває куля другого шару (або лунка другого шару над кулею першого шару). Порожнеча в обох шарах оточена чотирма кулями, центри яких утворять правильний тетраедр (рис. 3.13, *a*). Такі порожнечі називаються *тетраедричними T*.

До другого типу належать пустоти утворені трьома кулями першого та трьома кулями другого шарів. У цьому разі порожнеча другого шару перебуває над порожнечею першого шару. Порожнеча оточена шістьма кулями, що розміщуються по вершинах октаедра (рис. 3.13, *б*). Відповідно порожнечу називають *октаедричною O*.

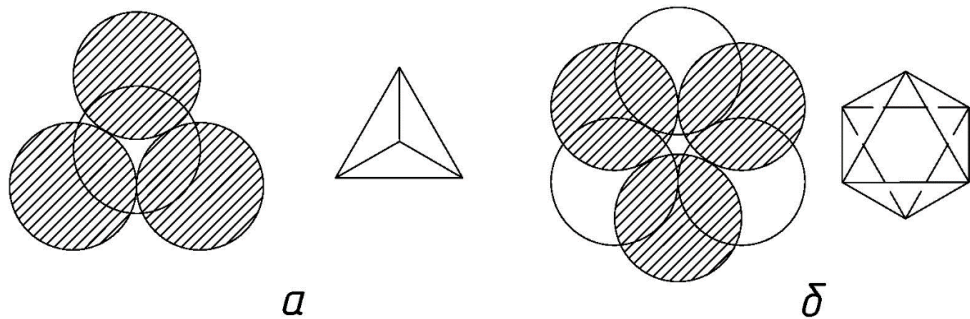


Рис. 3.13. Порожнечі щільного пакування: тетраедрична (*a*);
октаедрична (*б*) [7]

Кількість порожнеч O дорівнює числу куль, а кількість порожнеч T удвічі більше. Розміри порожнеч між кулями характеризуються радіусом кулі, яку можна в них розмістити. Якщо взяти радіус основної кулі за одиницю, то радіуси куль, які можна розмістити в порожнечах типу O – 0,41, у порожнечах T – 0,22 [7].

Оскільки другий шар характеризується двома типами порожнеч, є два варіанти укладання куль третього шару: або в лунки T , або в лунки O . При

цьому в залежності від варіанту укладання можна одержати два різних види пакування.

Якщо кулі третього шару покладені в лунки T , тобто кожна куля третього шару перебуває над кулею першого шару, то третій шар повторює укладання першого. Відповідно одержуємо пакування ...АВАВАВ... (рис. 3.14). У двошаровому щільному пакуванні ...АВАВАВ... координаційне число дорівнює 12, тобто кожна куля оточена 12 кулями: шістьма в тій же площині, трьома знизу й трьома зверху. Із ряду в ряд повторюються октаедричні порожнечі, утворюючи наскрізні суцільні канали. За цими каналами може відбуватися дифузія домішок у кристалі.

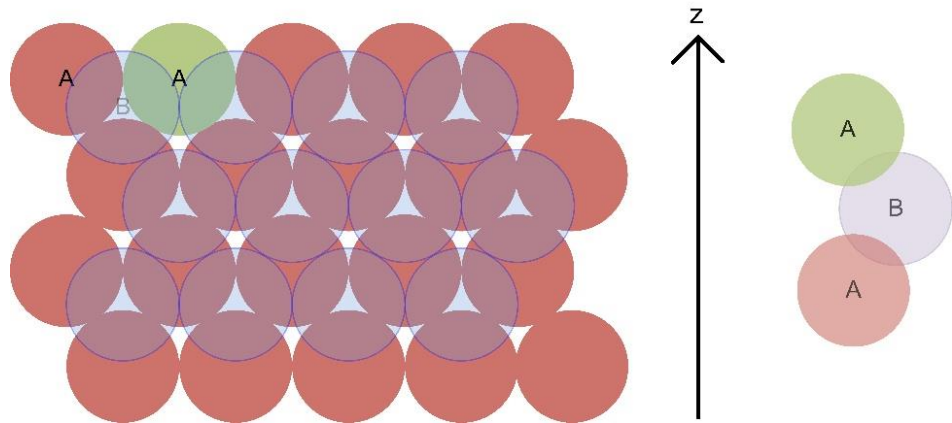


Рис. 3.14. Схема щільного пакування типу ...АВАВАВ...

Якщо кулі третього шару покладені в лунки O , тобто третій шар не повторює перший шар і кулі четвертого шару можна розташовувати над першим шаром, то одержуємо упакування ...АВСАВС... (рис. 3.15). У тришаровому щільному пакуванні ...АВСАВС... над порожнечею O розміщується порожнеча T і навпаки. В структурах суцільних стовпчиків з порожнеч немає.

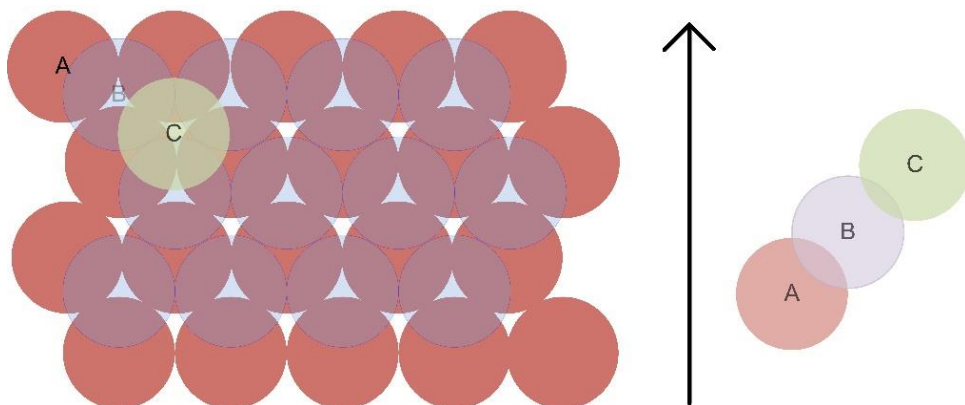


Рис. 3.15 Щільне пакування типу ...ABCABC...

Подальші шари можна укладати аналогічним чином, одержуючи будь-яке чергування без повторення двох літер. Відомі структури з багат шаровою щільністю пакування, що складаються з 80-ти і більше шарів (політіпія). Зі зростанням числа шарів збільшується й кількість варіантів кожного шарового пакування. Однак, щільнішими пакуваннями виявляються тільки два: двошарове (гексагональне – ГЦП) ...АВАВАВ... та тришарове (кубічне – КЦП) ...ABCABCABC... (рис. 3.16). Коефіцієнт компактності для даних пакувань $K = 74,05\%$.

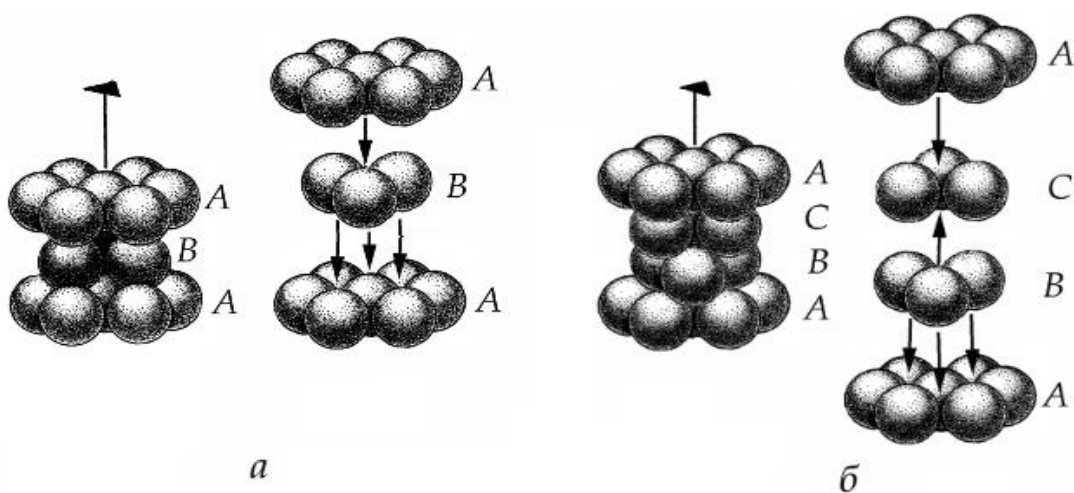


Рис. 3.16. Схеми щільних пакувань: двошарове гексагональне ...АВАВАВ... (а); тришарове кубічне ...ABCABC... (б) [15]

У порожнечах між кулями щільних пакувань металів можуть розміщуватися атоми Si, C, O, H, N, утворюючи силіциди, карбіди, оксиди, гідриди, нітриди. Принцип щільного пакування залишається справедливим і для йонних сполук: аніони утворюють щільні упакування, а катіони розміщуються в порожнечах.

3.4. Особливості структури йонних та ковалентних кристалів

Йонні кристали утворені частинками, зчеплення яких зумовлено переважно йонними зв'язками. Прикладом йонного кристалу є звичайна кухонна сіль (рис. 3.17).

Біля кожного йону хлору розташовується 6 йонів натрію, а біля кожного йону натрію – 6 йонів хлору. Така впорядкована упаковка йонів називається йонним кристалом. Якщо в кристалі виділити окремий атом хлору, то серед оточуючих його атомів натрію вже неможливо знайти той, з яким хлор вступає у реакцію.

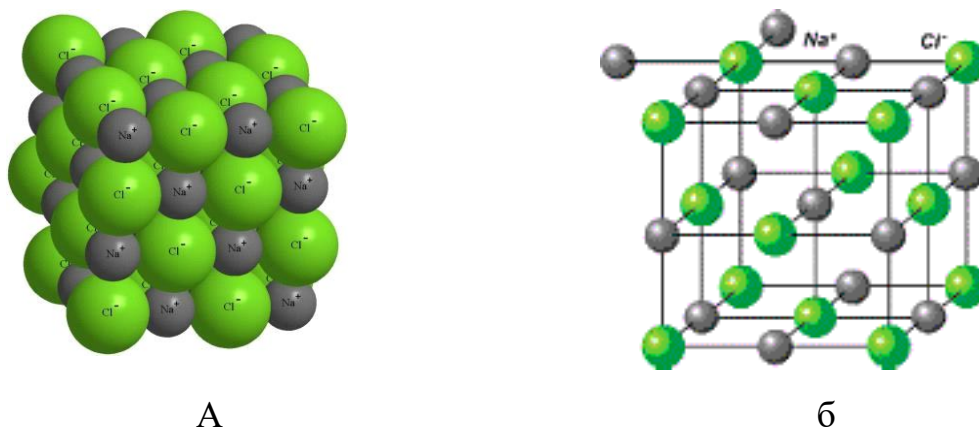


Рис. 3.17. Йонна кристалічна структура хлориду натрію: пакування йонів в кристалі (а); елементарна комірка (б)

Притягнуті один до одного електростатичними силами, йони вкрай складно змінюють своє місце розташування під впливом зовнішнього зусилля або підвищення температури. Але, якщо хлорид натрію розплавити і продовжувати нагрівати у вакуумі, то він випаровується, утворюючи

двоатомні молекули NaCl, що вказує на те, що сили ковалентного зв'язку ніколи не зникають.

Кристали, в яких атоми в решітці утримуються міцними ковалентними зв'язками, називаються ковалентними каркасними кристалами або атомними кристалами. Найдрібнішими структурними частинками в них є окремі атоми, пов'язані ковалентними або полярними ковалентними зв'язками в «нескінченний» тривимірний каркас. Завдяки цьому речовини з атомною кристалічною решіткою мають високу механічну міцність, не мають запаху і нерозчинні у воді.

На рис. 3.18 зображено фрагмент атомної кристалічної решітки оксиду кремнію SiO_2 (пісок, кварц). Атоми кремнію і кисню пов'язані між собою міцними полярними ковалентними зв'язками.

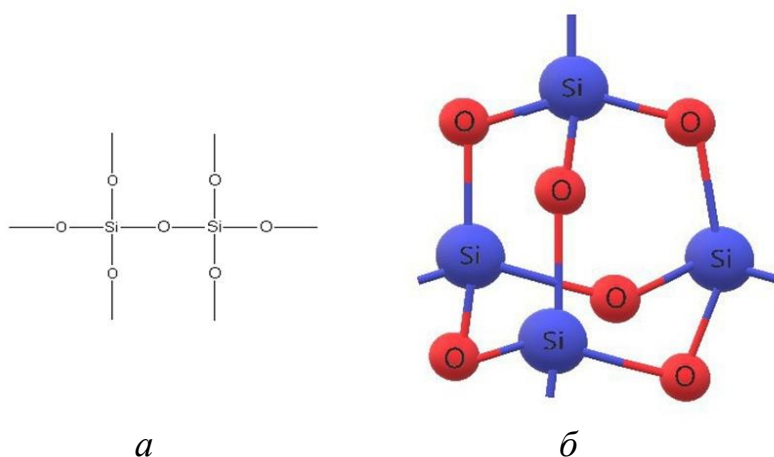


Рис. 3.18. Оксид кремнію SiO_2 : фрагмент структурної формули (а); будова атомного кристала (б)

Ще один дуже відомий атомний кристал – це алмаз (рис. 3.19). В алмазі кожен 4-валентний атом вуглецю пов'язаний з іншим атомом вуглецю ковалентним зв'язком і кількість таких пов'язаних в каркас атомів надзвичайно велика. Алмаз можна було б назвати гігантської молекулою, якби до молекул не висувалася вимога мати постійний склад. Атоми вуглецю утворюють вигнуті шестичленні кільця. При цьому кожен атом вуглецю знаходиться в центрі правильного тетраедра, в вершинах якого – інші вуглецеві атоми, зв'язані з ним

ковалентними зв'язками. Кути між зв'язками складають 109° – як в математичному тетраедрі.

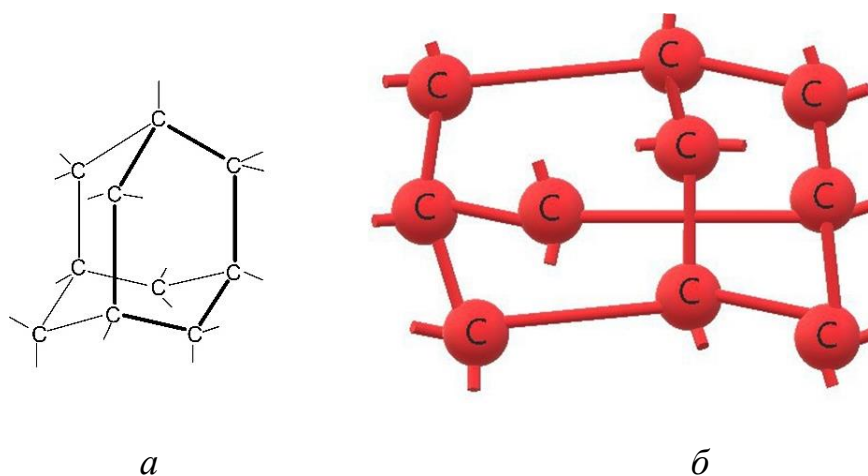


Рис. 3.19. Структурна формула алмаза (а) та будова його атомного кристала (б).

У кристалі графіту атоми вуглецю зв'язані по-іншому (рис. 3.20). Вони об'єднані в шари, що складаються з плоских шестикутників. У першому наближенні можна уявити, що в цих шестикутниках атоми вуглецю зв'язані між собою простими і подвійними зв'язками, що чергуються. Відстань між окремими шарами в графіті досить велика, а сили взаємодії між ними досить слабкі. Всередині шарів атоми вуглецю зв'язані один з одним міцними ковалентними зв'язками, а між шарами діють значно слабкіші сили міжмолекулярної взаємодії.

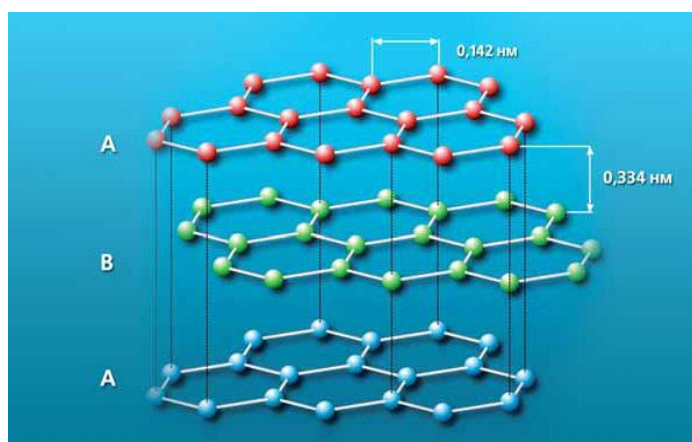


Рис. 3.20. Просторове розміщення атомів в кристалічній решітці графіту

Коли хімічний елемент утворює дві або більше прості речовини, різні за будовою і властивостями, таке явище називається *алотропією*. Графіт і алмаз – дві алотропні модифікації вуглецю [16]. Алотропні модифікації за певних умов можуть переходити одна в одну. Наприклад, за дуже високих тисків і температур графіт може переходити в алмаз. Саме так з графіту одержують штучні алмази. Виникнення природних алмазів у надрах Землі, ймовірно, теж відбувається під впливом величезних температур і тисків, але протягом більш тривалого часу.

3.5. Поляризація

Вважати йони кулями, які не піддаються стисканню, можна лише за грубого наближення. Насправді ж, при взаємодії атомів їх електронні оболонки деформуються, тобто змінюються їх точних радіусів. Це явище називається *поляризацією* [7].

Установлено такі закономірності поляризації йонів (*правила Фаянса*):

1) поляризація аніона тим більша, чим більший його радіус. У великих аніонів зовнішні орбіти екрановані від позитивно зарядженого атомного ядра декількома повністю забудованими оболонками, тому вони порівняно легко поляризуються;

2) поляризуюча дія катіона тим інтенсивніша, чим менший його радіус та більший його заряд, оскільки в малому катіоні позитивний заряд сконцентрований на невеликій поверхні. Катіони, що мають малі розміри та великі заряди, володіють більшою поляризуючою здатністю, ніж аніони, проте самі майже не поляризуються;

3) поляризуюча здатність катіона буде вищою, якщо він не має електронної конфігурації благородного газу, оскільки остання досить ефективно екранує заряд ядра, що перешкоджає поляризації.

Атоми одного й того ж елемента в різних сполуках виявляють різну поляризацію залежно від типів зв'язку. Поляризація може призвести до

зменшення відстані між частинками та зумовити зміну координаційного числа й типу структури.

3.6. Кристалохімічні закономірності у періодичній таблиці Д.І. Менделєєва

Періодична система елементів Д. І. Менделєєва в її розгорнутій формі (рис. 3.21) є зручною для розгляду типів структур. Згідно неї елементи з типовими металічними властивостями належать до підгруп «а» всіх груп, а також до підгруп «б» I-III груп та IV групи 4–6 періодів, і займають ліву частину таблиці. Праворуч з IV групи «б» підгрупи зображені елементи з неметалічними властивостями. Розподілення на підгрупи найбільш обґрунтовано, як з точки зору спільності хімічних властивостей елементів, так і з точки зору кристалохімічних особливостей. Різні кристалічні структури показані в таблиці умовними позначеннями.

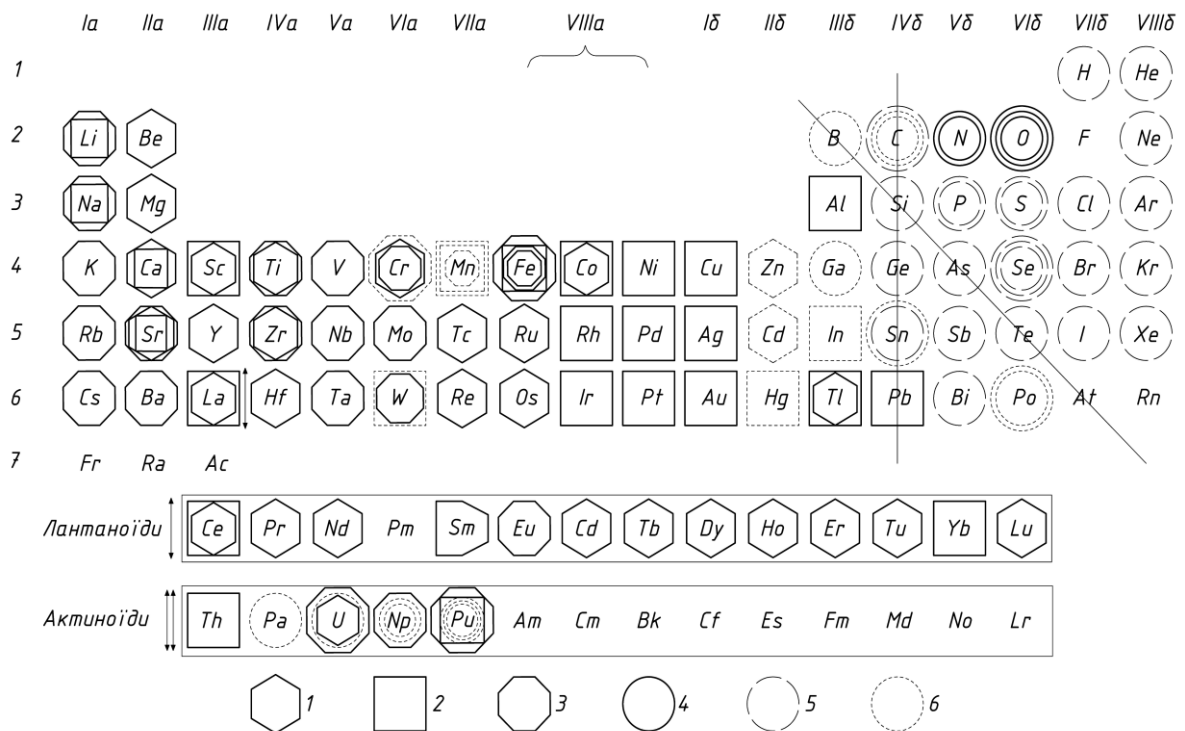


Рис. 3.21. Кристалічні структури простих речовин в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва [14]

Усю різноманітність типів структур хімічних елементів можна звести до шести основних варіантів:

- 1 – гексагональне щільне пакування;
- 2 – кубічне щільне пакування;
- 3 – кубічне центроване пакування;
- 4 – молекулярна структура;
- 5 – структура з координаційним числом $KЧ = 8 - N$;
- 6 – інші структури.

Елементи підгруп I-VIII «а» та I-III «б» мають прості структури щільних кульових пакувань та близьких до них, внаслідок ненаправленості металічного зв'язку. Кристалічні структури елементів, розташованих праворуч від IV «б» підгрупи, значно різноманітніші та складніші внаслідок направленості та обмеженості числа ковалентних зв'язків. Виділяти серед них окремі структурні типи недоцільно, оскільки в їхньому різноманітті складно буде помітити спільні риси.

Деякі елементи в таблиці оточені двома або навіть трьома колами або багатокутниками. Ці умовні позначення відносять до поліморфних модифікацій¹⁰. Низькотемпературній модифікації відповідає внутрішній багатокутник або коло, високотемпературній модифікації – зовнішній.

Умовне позначення у вигляді точкового пунктиру відповідає складним структурам. При цьому значок елемента, структура якого близька до якого-небудь простого структурного типу, оточують у формі фігури відповідного структурного типу [14,17,18].

Кристалічні структури металів (елементів підгруп «а»)

Найбільш поширеними в лівій частині таблиці типами структур є:

- 1) тип гексагонального щільного пакування (тип магнію);

¹⁰ Поліморфізм — у мінералогії здатність однакових за складом хімічних речовин кристалізуватись у різних видах симетрії, які належать до різних сингоній. Існування поліморфних відмін (модифікацій) визначається певними термодинамічними умовами, при яких відбуваються зміни в будові кристалічної ґратки речовин.

- 2) тип кубічного щільного пакування (тип міді);
- 3) тип кубічного об'ємноцентрованого пакування (тип α -заліза).

В перших двох типах атоми займають 74,05% простору, в третьому – 68,01%. Структура α -Fe більш характерна для високотемпературних модифікацій металів. У цілому структурний тип α -Fe переважає в лівій та центральній частині періодичної системи аж до VIII «a» підгрупи. Для VIII «a» та «б» підгруп характерний структурний тип міді. Структурний тип магнію характерний для металів II «a», III «a», IV «a» підгруп та частини металів VII «a» і VIII «a» підгруп.

Як для гексагонального, так і для кубічного щільного пакування, координаційне число становить 12, для центрованого кубічного – 8. Високі координаційні числа зумовлені ненаправленістю металічного зв'язку, наслідком чого є прагнення металічних атомів оточити себе максимально можливими числом сусідніх атомів.

Кристалічні структури елементів підгруп «б»

Для простих речовин елементів підгруп «б» характерні дві особливості:

- 1) багато з них утворюють молекулярні структури;
- 2) їх координаційне число в структурі $KЧ = 8 - N$, де N – номер групи періодичної системи (правило Юм-Розері).

Благородні гази існують в атомному стані, що стало причиною віднесення їх до VIII «б» підгрупи ($KЧ = 8 - 8 = 0$). Їхні структури відповідають: He – ГЦП, решта – КЦП, $KЧ = 12$. Проте міжатомні відстані відповідають міжмолекулярним, тобто $KЧ = 0$.

Елементи III «б» підгрупи не підпорядковані правилу Юм-Розері. Згідно правилу координаційне число елементів даної підгрупи повинно було б дорівнювати 5, проте, як відомо з теорії кристалічних решіток, в структурах не може бути осей симетрії п'ятого порядку або багатогранників з п'ятьма тотожними вершинами.

Важлива вертикальна межа проходить в таблиці через елементи IV «б» підгрупи. Справа від межі розташовуються елементи з гетеродесмічними структурами, що підпорядковуються правилу $KЧ = 8 - N$.

Зліва – елементи з *гомодесмічними* структурами, що не підпорядковуються строго правилу розрахунку координаційного числа через номер групи.

Структури з різними типами зв'язку між атомами називаються *гетеродесмічними* (від грец. «гетеро» – різний, інший; «демос» – зв'язок). Причому один тип зв'язку проявляється всередині будь-якого угруповання атомів, інший між атомами з сусідніх угруповань або між окремими атомами та атомами угруповань.

Структури, в яких між атомами спостерігається один тип хімічного зв'язку, називаються *гомодесмічними* (від грец. «гомо» – рівний; «демос» – зв'язок). В таких структурах заповнення простору атомами всіх сортів рівномірне, а довжини зв'язків між різними сусідніми атомами однакові або близькі.

Самі ж елементи IV «б» підгрупи мають ознаки тих та інших: з одного боку їх структури є гомодесмічними; з іншого – більшість з них підпорядковуються правилу Юм-Розері. Подвійність природи цих елементів позначається не лише у структурах їх простих речовин, але і у ряді інших хімічних властивостей.

Межа, що проходить через вуглець, позначена пунктиром, оскільки для вуглецю більш характерною буде структура графіту, а не алмазу. Все ж сказане вище відноситься до структури алмазу.

Справа від межі вже не зустрічаються металічні структурні типи. Таким чином, межа, що проходить через IV «б» підгрупу, відділяє металічні елементи (метали) від неметалічних (неметали).

Установлення однієї вертикальної межі (на рівні IV «б» підгрупи) вже досить для проведення першого поділу бінарних хімічних сполук на три області:

1) область інтерметалічних сполук, тобто сполук елементів, що знаходяться зліва від межі, між собою;

2) область сполук металічних елементів з неметалічними. Ці сполуки зазвичай підпорядковуються правилам валентності і складають головний предмет вивчення неорганічної хімії та мінералогії (неорганічні сполуки);

3) третю область сполук аналогічно до попередніх можна було б скласти з неметалічних елементів. Проте за властивостями ці елементи значно більше відрізняються один від одного, ніж метали.

Тому, для виділення більш однорідних частин доводиться провести ще діагональну межу, що проходить від бору до астату. Справа від цієї межі розташовані елементи, у яких кристалічні структури хоча б для однієї модифікації молекулярні (або складні, де $KЧ < 8 - N$, наприклад графіт).

Елементи, розміщені нижче діагональної межі (Sb, Bi, Te, Po) складають область напівметалів. Якщо їх структури не підпорядковуються правилу Юм-Розері, то $KЧ > 8 - N$. Сполуки цих елементів один з одним не утворюють особливої області сполук, оскільки за властивостями вони наближаються то до першої, то до другої, то до третьої області більш типових сполук.

Діагональна межа має значення не стільки для класифікації, скільки для об'єднання речовин зі схожими електричними властивостями, оскільки металічний характер зростає в періодичній таблиці справа наліво і зверху вниз.

Для першої області сполук буде характерний металічний зв'язок. Друга область буде характеризуватись поступовим переходом від типових йонних зв'язків (типу NaCl) до типових ковалентних (PtS). Сполуки третьої області зазвичай мають гетеродесмічні структури з ковалентним зв'язком всередині молекул і залишковим – між молекулами. Сполуки напівметалічних елементів

за своїм характером будуть наближатись до одної з цих областей в залежності від властивостей елементів, що сполучаються, та зовнішніх умов.

Контрольні запитання

1. Що таке хімічний зв'язок? Назвіть типи хімічного зв'язку, вказати які належать до сильних, слабких.
2. Назвіть основні характеристики різних типів хімічного зв'язку.
3. Що таке ефективний радіус атома або йона? Методи його визначення.
4. У чому полягає умова стійкості кристалічної структури? Дайте визначення коефіцієнта компактності у структурі.
5. Навести види порожнеч, які утворюються у разі накладання другого шару.
6. Що таке координаційне число атома (йона), координаційний багатогранник?
7. Що таке йонні та атомні кристали?
8. Навести визначення алотропії та алотропні модифікації вуглецю.
9. Що таке поляризація? Навести правила Фаянса.
10. Кристалохімічні закономірності в періодичній таблиці.
Характеристика елементів з металічними та неметалічними властивостями.
11. Навести основні випадки типів структур хімічних елементів у періодичній таблиці.
12. Надати визначення гетеродесмічної та гомодесмічної структурам.

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНА КРИСТАЛОГРАФІЯ

4.1. Класифікація структур та кристалів

Міжнародна класифікація структур за хімічним зв'язком (стехіометрична класифікація структур). Багато різних неорганічних сполук мають за топологією однакову будову на відміну від органічних або координаційних сполук, які мають, як правило, унікальну кристалічну структуру. Під однаковою за топологією будовою розуміють не абсолютні розміри атомних угруповань або параметрів решітки, а їх відносні величини. Тому, тільки за топологічними характеристиками структури (симетрія, наявність або відсутність зв'язків, взаємне розташування атомів) кристали об'єднують у так звану *стехіометричну класифікацію структур*, де неорганічні речовини відносять до певних структурних типів [19].

Під структурою кристала (кристалічною структурою) розуміють конкретне просторове розташування матеріальних частинок (атомів, йонів, молекул і їхніх груп), що його утворюють. Ці частинки називають також структурними частинками або одиницями. У кристалічній структурі положення частинок збігаються з вузлами решітки, яка її відображає, або частинки розташовуються навколо вузлів симетричними групами.

Згадаємо просторову модель кристалу тришарового пакування ...АВСАВС... і ГЦК комірки, що відповідає йому, на прикладі міді (рис. 4.1). Ця модель характеризує структуру не тільки міді, але й срібла, алюмінію та ін. Однак для віднесення цієї моделі саме до міді на її зображенні потрібно додатково вказати відстані між атомами, тобто дати масштаб.

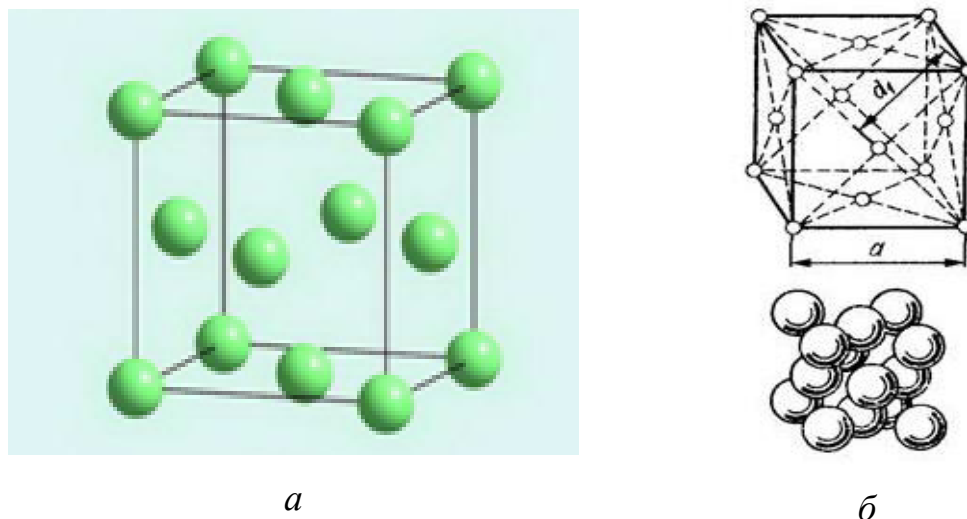


Рис. 4.1. Елементарна комірка міді: будова (а); геометричні параметри (б)

Отже, для відображення просторових структур міді, золота, срібла та інших металів їх зображують однаковими на вигляд, але різномасштабними структурами, оскільки міжатомні відстані в них відрізняються.

Для класифікації структур обмежуються зображенням відносного розташування частинок, тобто відкидають масштаб, як на рис. 4.1, і вводять поняття характерної структури або структурного типу для деякої низки речовин із якісно схожою структурою, а в таблицях, що додаються до зображення структурного типу, вказують кристалографічні параметри (a b c) та (α β γ) зазначених речовин. Структурний тип позначають іменем однієї з речовин, наприклад: структурний тип міді. Однак є речовини, що не мають структурних аналогів. Наприклад, структурний тип графіту представляє тільки графіт.

Для кожного структурного типу додатково наводять просторову групу, базис (координати частинок у комірці), а також координаційне (-і) число (-а) та координаційний (-і) багатогранник (-и).

Отже, кристалічні структури класифікуються в такі групи [19]:

- 1) структури простих елементів: *A*-елементи (всі прості елементи);
- 2) структури сполук типу АВ: *B*-сполуки (наприклад, NaCl, CsCl);
- 3) структури сполук типу АВ₂: *C*-сполуки (TiO₂, CaF₂);
- 4) структури сполук типу А_{*n*}В_{*m*}: *D*-сполуки (Al₂O₃);

5) структури складних сполук: *E*-сполуки (CuFeS_2), *F*-сполуки (NaHF_2), *G*-сполуки (CaCO_3), *H*-сполуки ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), і рідкі *I*-сполуки, *J*-сполуки, *K*-сполуки;

6) структури сплавів: *L*-сполуки;

7) структури силікатів: *S*-сполуки.

Часто сполуки однієї стехіометрії (наприклад, АВ) утворюють різні структури, тому, кожна з цих структурних (стехіометричних) груп містить ще низку нумерованих структурних типів. Деякі структурні типи поділяються на підтипи, що відображає нижній малий цифровий індекс. Таким чином, кожна кристалічна структура має характерний, згідно класифікації символ, який складається з великої латинської літери (структурна група), великої цифри (структурний тип) та може мати малий цифровий індекс (підтип).

На сьогодні класифікація структур за типом стехіометричної формули втратила своє значення, але досі використовується.

Класифікація за символом Пірсона. Символ або позначення Пірсона – це набір символів, що використовують в кристалографії як засіб опису кристалічної структури, який запропонований В. Б. Пірсоном (*W.B. Pearson*). Символ складається з двох літер (одна маленька, друга велика) і числа, наприклад: для структури алмазу символ Пірсона – *cF8*, для структури рутилу – *tP6*. Перші дві літери вказують на решітку Браве, при цьому перша літера показує сингонію або клас кристалу (табл. 2.25), а друга літера тип решітки (табл. 2.14). Число свідчить про кількість атомів (структурних одиниць) в елементарній комірці.

Символ Пірсона неоднозначно визначає структуру кристала і його просторову групу. Наприклад, три різні кристалічні структури – NaCl (просторова група *Fm3m*), алмаз (*Fd3m*) і сфалерит (*F43m*) – мають різні просторові групи, але один і той же символ Пірсона – *cF8*, тому поряд зі структурною групою, як символ Пірсона вказують і просторову групу.

Таблиця 4.1. Сингонія або клас кристала

Класи кристалів (сингонія)		
триклинний	anorthic	a
моноклинний	monoclinic	m
орторомбічний	orthorhombic	o
тетрагональний	tetragonal	t
Гексагональний та ромбоєдричний (тригональний)	hexagonal	h
кубічний	cubic	c

Кристалохімічна класифікація кристалів. Стехіометрична класифікація не є єдиною систематикою кристалів. Спочатку було зручно розподіляти кристали за типом, притаманним їхньому хімічному зв'язку. Однак така класифікація є неоднозначною та ускладнює класифікацію гетеродесмічних¹¹ кристалів, тобто кристалів, в яких є більше, ніж один тип хімічного зв'язку. У зв'язку з цим сучасна кристалохімічна класифікація всіх кристалічних речовин, у тому числі й мінералів, ґрунтується на врахуванні двох основних факторів: фізико-хімічного зв'язку та характеру координації в кристалах.

За цими ознаками всі кристалічні структури поділяють на п'ять груп: гомодесмічні – на *координаційні*, а гетеродесмічні – на *шаруваті*, *ланцюжкові*, *острівні* та *каркасні*.

У координаційних кристалах усі атоми (йони) об'єднані однаковими хімічними зв'язками та створюють просторову решітку. Характеризуються великими координаційними числами та правильними координаційними многогранниками, звідси й назва. Кристали інших чотирьох груп побудовані зі структурних фрагментів, усередині яких частинки поєднані міцними (найчастіше – ковалентними) зв'язками, а фрагменти пов'язані між собою слабше. Фрагменти можуть являти собою шари, ланцюжки, скінчені угруповання атомів («острови»), каркаси, що й дає кристалам відповідні назви.

¹¹ Кристали з одним типом зв'язку називають *гомодесмічними* (дуже рідко зустрічаються, при цьому з єдиним типом зв'язку взагалі не зустрічаються), а зі зв'язками декількох типів – *гетеродесмічними*.

Наведемо приклади із зазначених груп.

1. *Координаційні структури* – це структури з тривимірною просторовою координацією частинок, тобто з рівномірним розподіленням атомів по всьому кристалічному простору, при цьому атоми не утворюють будь-яких кінцевих або нескінченних угруповань. Такі структури характеризуються однаковими відстанями між сусідніми атомами, що вказує практично на один тип реалізованого у них хімічного зв'язку, тобто ці структури гомодесмічні. Прикладом координаційних структур можуть служити структури з йонним зв'язком – NaCl, з ковалентним зв'язком – алмаз, з Ван-дер-Ваальсовим зв'язком – кристали благородних газових елементів, з металевим зв'язком – Cu, Mg, Fe і т.п.

Чотири інших типи структур – гетеродесмічні, тобто такі, в яких проявляється хімічний зв'язок декількох типів і спостерігається різка відмінність в міжатомних відстанях.

2. До шаруватих кристалів, що складаються з валентно-насичених шарів відносять структури: α -графіту (графіт 2H), де ковалентні (з домішками металевих) зв'язки реалізовані всередині шару, а Ван-дер-Ваальсові – між шарами; бруситу $Mg(OH)_2$, як й CdI_2 , гетеродесмічність визначається йонно-ковалентними зв'язками в шарі з Mg-октаєдрів та Ван-дер-Ваальсовими між пакетами.

Оскільки між шарами діють молекулярні сили зв'язку, то кожний шар можна розглядати як пласку молекулу, обмежену розмірами кристала. Шаруваті кристали мають спайність паралельно шарам. Зустрічаються в природі пластинчасті, таблитчасті та листоваті утворення.

3. *Ланцюжкові кристали* складаються з угруповань частинок у вигляді паралельних довгих ланцюжків. Відстані між атомами чи йонами в ланцюжку (переважно ковалентний зв'язок) набагато менші, ніж між ланцюжками. Останні можуть буди утворені частинками одного чи декількох типів. Як і в шаруватих структурах, між паралельними ланцюжками діють

міжмолекулярні сили, і кожен ланцюжок можна вважати окремою молекулою, що обмежена розмірами кристалу. Ланцюжкова будова характерна для однієї з модифікацій селену, в якій атоми пов'язані в спіралі, для телуру, азбесту та ін. Такі кристали в природі найчастіше виглядають як призми чи волокна.

4. *Острівні структури* складаються з окремих кінцевих угруповань (часто молекул). Наприклад, в острівній структурі кристалічного хлору, побудованої з окремих двохатомних молекул, найкоротша відстань між двома атомами в молекулі ($d_1=2 \text{ \AA}$) відповідає ковалентному зв'язку, тоді як мінімальна відстань між атомами хлору з різних молекул ($d_2=3,56 \text{ \AA}$) відображає міжмолекулярну взаємодію, тобто Ван-дер-Ваальсовий зв'язок. Кристалічна ромбічна сірка побудована з вісьмиатомних молекул. Ці вісім атомів утворюють замкнену молекулу – «острів».

Окрім валентно-насичених, тобто нейтральних, «острівців» у молекулярних структурах Cl_2 , S_8 , CO_2 , O_2 наявні угруповання катіонного або аніонного характеру. Так, у кальциті CaCO_3 між ковалентно зв'язаними атомами всередині карбонатного угруповання $(\text{CO}_3)^{2-}$ та йоном Ca^{2+} зв'язок йонний. Аналогічні угруповання є у сполуках $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ та деяких інших неорганічних речовинах.

5. *Каркасні кристали* – вони не мають чітко виражених лінійних або шаруватих конфігурацій, а утворюють тривимірну каркасну структуру з достатньо великими пустотами всередині. Прикладом є перовскіт CaTiO_3 . У ньому атоми Ti та O поєднані ковалентними зв'язками та утворюють ажурний каркас, у пустотах містяться йони Ca^{2+} , які з каркасом пов'язані іонним зв'язком.

Відомі каркасні структури, в яких співіснують структурні фрагменти різних типів, наприклад, побудовані з «островів» і ланцюжків. Часто зустрічаються каркасні кристали з неповною впорядкованістю, в яких окремі атоми або структурні фрагменти статистично займають декілька можливих положень.

У деяких каркасних структурах за достатньо високої температури окремі групи атомів або навіть цілі молекули перебувають у стані вільного чи загальмованого обертання.

4.2. Опис деяких кристалічних структур

Зі структур *простих речовин* найважливішими вважаються п'ять структурних типів [7,19]: структури міді, α -заліза, магнію, алмазу та графіту, які були визначені одними з перших і отримали порядкові позначення *A1*, *A2*, *A3*, *A4* і *A9* відповідно.

A-елементи.

Структурний тип міді (A1). Просторова група (далі – Пр. гр.) – *Fm3m*. Структура елементарної комірки – гранецентрована кубічна (ГЦК), $a = 3,6153 \text{ \AA}$, найщільніше тришарове пакування атомівABCABC....., кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$.

Число атомів *Z* в елементарній комірці – 4; КЧ = 12 (CuCu_{12}); КБ – правильний кубооктаедр (рис. 4.2).

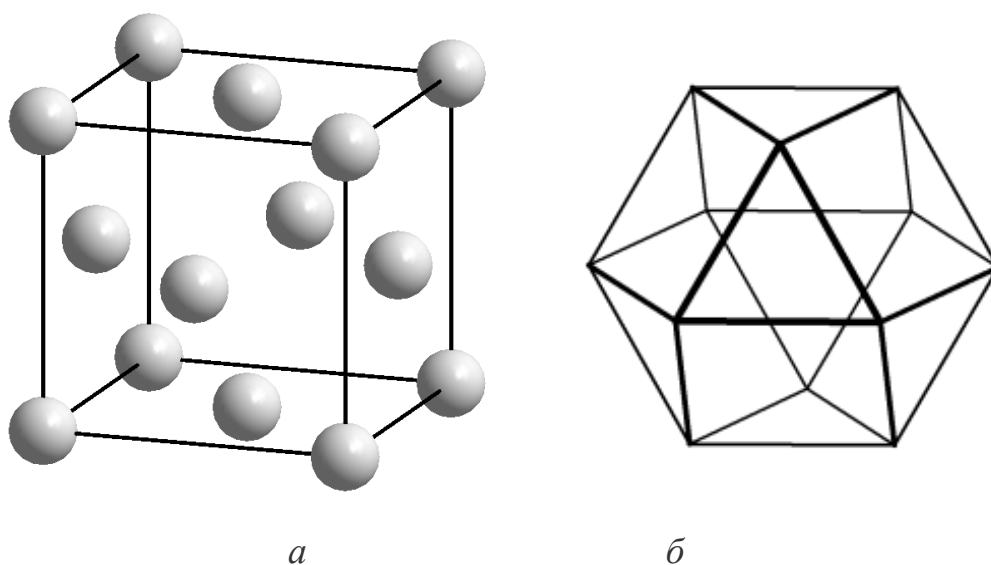


Рис. 4.2. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу міді

У структурному типі міді кристалізується багато металів: золото, срібло, нікель, кальцій, алюміній, β -Co, γ -Fe та ін. Всі ці метали відносно м'які, пластичні, легко обробляються. Багато з них утворює тверді розчини. Структурою міді також володіють інтерметалічні сполуки, такі як AuSb, Au₂Bi, Au₂Pb, Cu₂Mg, Bi₂K, ZrH, TiH та ін.

Структурний тип α -заліза (A2). Пр. гр. – $Im\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – ОЦК, $a = 2,8665 \text{ \AA}$, щільне пакування атомів, кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]], [[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 8 (WW_8); КБ – правильний куб (рис. 4.3).

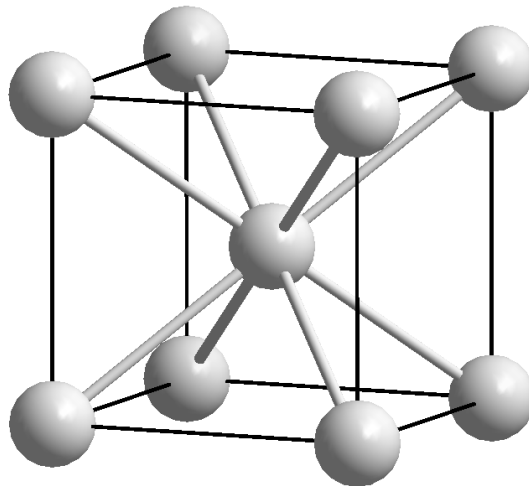


Рис. 4.3. Елементарна комірка структурного типу α -феруму

До цього типу належать Li, Na, K, V, Cr, δ -Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu, Ta, α -W, Fr, Ra та поліморфні модифікації інших металів.

Структурний тип магнію (A3). Пр. гр. – $P6_3/mmc$. Структура елементарної комірки – ГПУ, $a = 3,2093$, $c = 5,2116 \text{ \AA}$, гексагональне щільне пакування атомів, кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]], [[\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 12 ($MgMg_{12}$); КБ – гексагональний кубооктаедр (рис. 4.4).

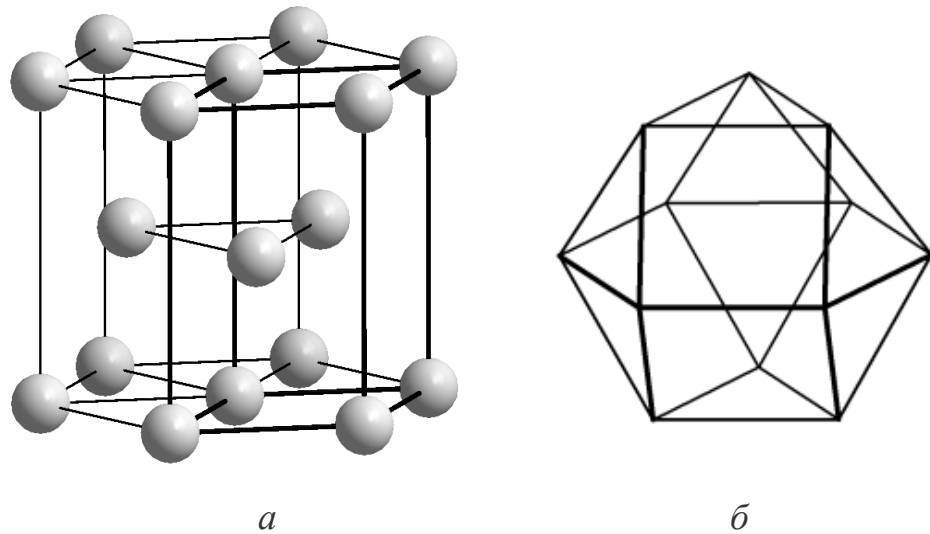


Рис. 4.4. Елементарна комірка (а) та координаційний багатогранник (б) структурного типу магнію

До цього типу відносяться Be, β -Ca, Sc, α -Ti, α -Co, α -Ni, Zn, Y, α -Zr, Tc, Ru, Cd, α -Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Re, Os, Tl та поліморфні модифікації інших металів, а також структура твердого гелію.

Структурний тип алмазу (A4). Пр. гр. – $Fd\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – ГЦК, $a = 3,559 \text{ \AA}$, інша різновидність найщільнішого пакування атомів, кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 4; КЧ = 4 (CC_4); К.б. – правильний тетраедр (рис. 4.5). Ступінь заповнення простору – 34,01%.

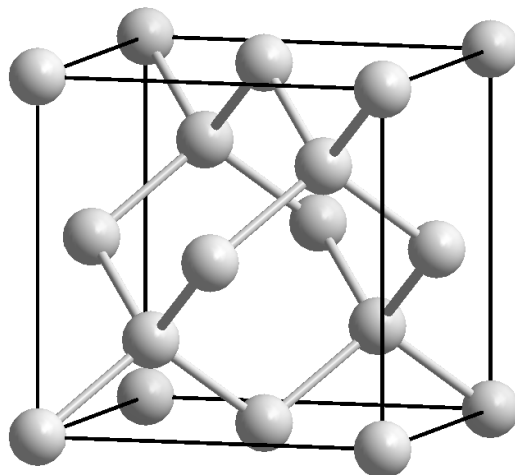


Рис. 4.5. Елементарна комірка структурного типу алмазу

До цього структурного типу відносяться також силіцій, германій та α -Sn. Окрім кубічного алмазу, відома ще його гексагональний різновид – лонсдейліт. Їх структурі співвідносяться також, як структури сфалериту і вюрциту.

Структурний тип графіту (A9). Пр. гр. – $P6_3/mmc$. Структура елементарної комірки – гексагональна, $a = 2,461$, $c = 6,708$ Å, атоми карбону утворюють гексагональні шари, паралельні площині (001), де трансляція складає два шари, структура з мотивом ...АВАВ... Кристалічна структура – шарувата. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ u]]$, $[[\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}\ u]]$, де параметр u дуже малий (менший за $(1/60)c$).

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 3 (CC_3); КБ – рівносторонній трикутник (рис. 4.6). Ступінь заповнення простору – 16,9%.

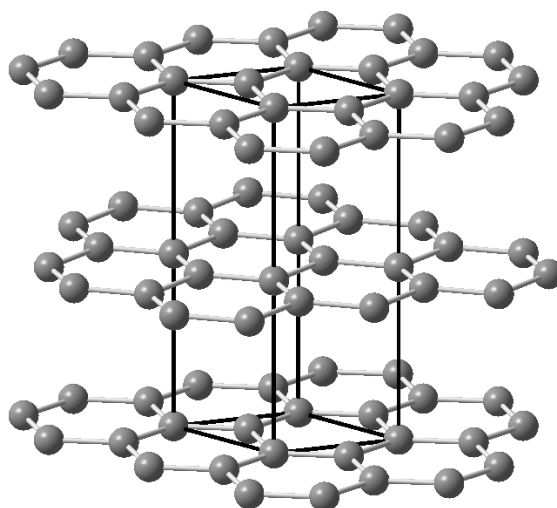


Рис. 4.6. Елементарна комірка структурного типу графіту

Графіт – це унікальна структура. Найбільш близькими до цієї структури є ромбоедрична модифікація β -графіту (14% від всього графіту) та гексагональна форма BN.

Зі структури *бінарних, потрійних та більш складних сполук* виділяють дванадцять основних структурних типів [7,19]: NaCl, CsCl, ZnS (сфалерит і вюрцит), нікелін NiAs, флюорит CaF_2 , пірит FeS_2 , рутил TiO_2 , CdI_2 , корунд $\alpha-Al_2O_3$, перовськіт $CaTiO_3$, шпінель $MgAl_2O_4$.

Структурний тип NaCl (B1). Пр. гр. – $Fm\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – ГЦК, $a = 5,6287 \text{ \AA}$, найщільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 4; КЧ = 4; КБ – октаедри (рис. 4.7).

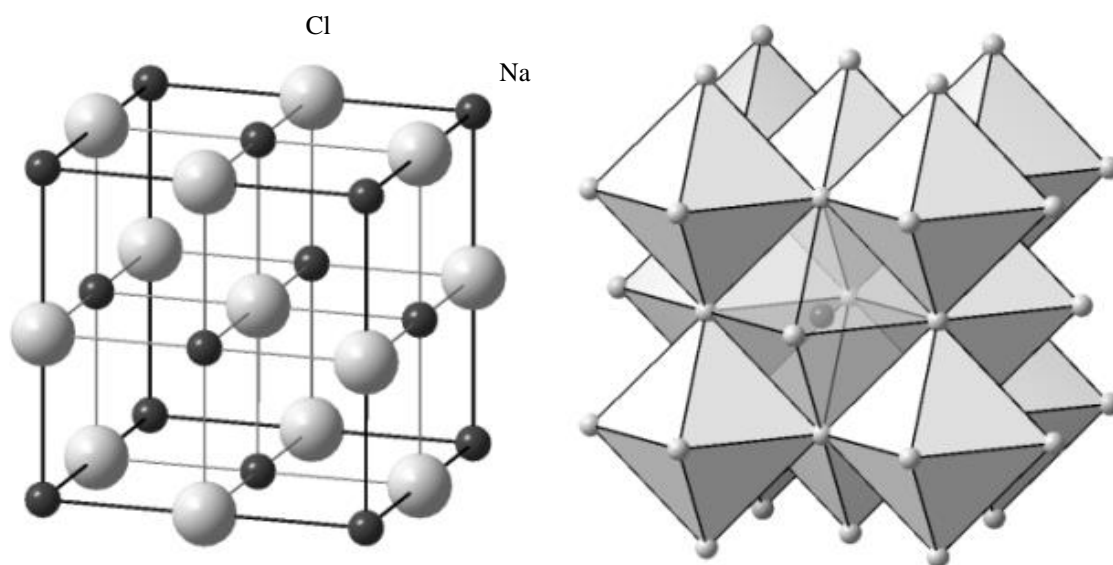


Рис. 4.7. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу хлориду натрію

До цього типу відносяться:

- всі гідриди та галогеніди лужних металів (окрім CsCl, CsBr, CsI), AgF, AgCl, AgBr;
- оксиди двовалентних металів – MnO, CoO, NiO, FeO;
- халькогеніди щелочноземельних елементів та деяких актиноїдів;
- MnS (зелений), MnSe, PbS, PbSe, β -PbTe, пніктіди РЗЕ, торію, урану та ін. [20].

Структурний тип CsCl (B2). Пр. гр. – $Pm\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – кубічна, $a = 4,123 \text{ \AA}$, найщільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): йони хлору $[[0\ 0\ 0]]$, йони цезію $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 1; КЧ = 8; КБ – правильні куби (рис. 4.8).

Структуру типу CsCl мають CsBr, CsI, TlCl, CuPd, хлориди, броміди й йодиди калію та рубідію за високих тисків, а також інші сполуки та сплави.

Структурний тип ZnS (B3). Пр. гр. – $F\bar{4}3m$. Структура елементарної комірки – ГЦК, $a = 5,406 \text{ \AA}$, найщільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – координаційна.

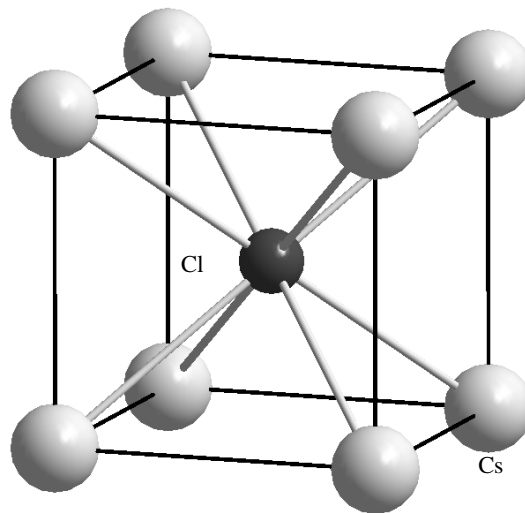


Рис. 4.8. Елементарна комірця структурного типу хлориду цезію

Координати атомів у комірці (базис): сульфур $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$, цинк $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 4; КЧ = 4; КБ – правильні тетраедри (рис. 4.9).

Така структура притаманна багатьом широко використовуваним напівпровідникам CdS, CdSe, CdTe, GaP, GaAs та ін., а також низки сплавів (AlMg, AlSb), CuF, CuCl, CuBr, CuI, BeS, BeSe, BeTe, MnS (красний), MnSe, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, AlP, AlAs, AlSb, GaSb, InP, InAs, InSb, SiC.

Структурний тип ZnS (B4). Пр. гр. – $R\bar{6}3m$. Структура елементарної комірки – гексагональна, $a = 3,811$, $c = 6,234 \text{ \AA}$, найщільніше пакування йонів сульфуру (по типу Mg(A3)). Кристалічна структура – координаційна.

Координати атомів у комірці (базис): сульфур $[[0\ 0\ 0]]$, $[[2/3\ 1/3\ 1/2]]$, цинк $[[2/3\ 1/3\ u]]$, $[[0\ 0\ 1/2\ u]]$, де параметр $u = 1/8\ c$.

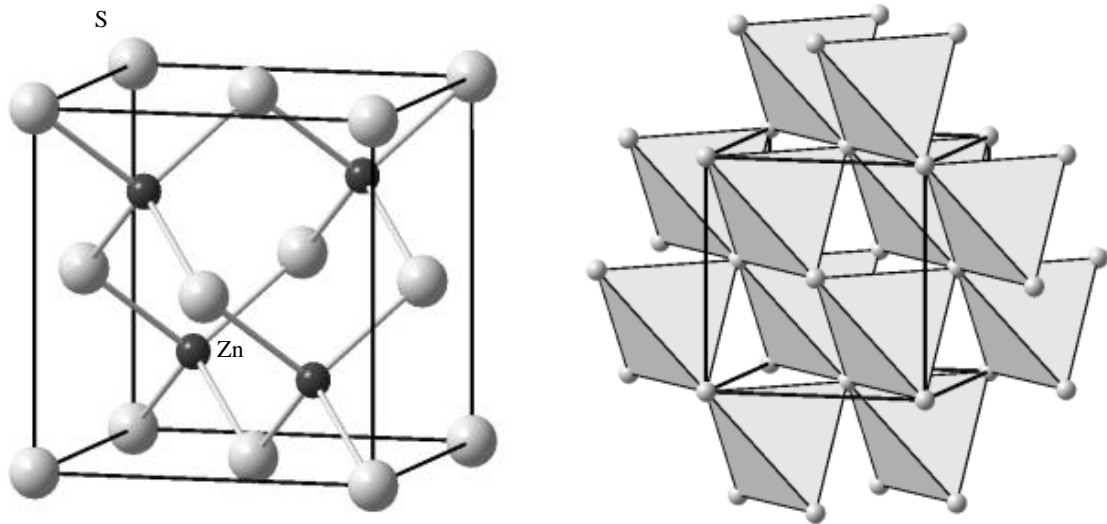


Рис. 4.9. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу сульфїду цинку (сфалерит)

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 4; КБ – правильні тетраедри (рис. 4.10).

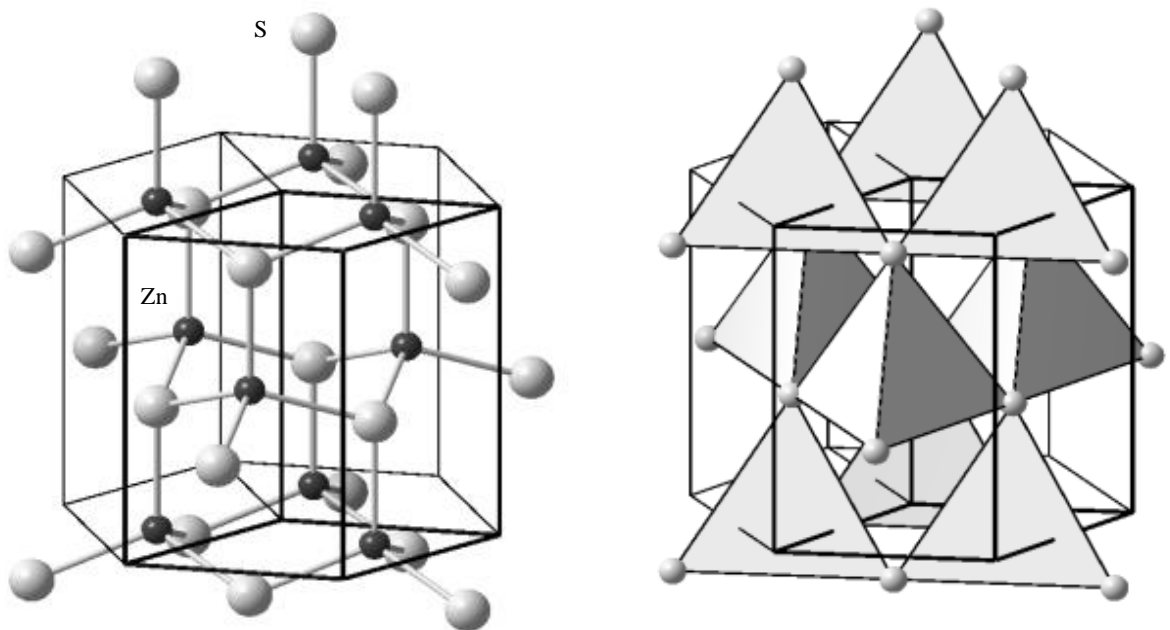


Рис. 4.10. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу сульфїду цинку (вюрцит)

У цьому типі кристалізуються AgI, BeO, MgTe, MnS (рожевий), MnSe, ZnO, AlN, GaN, InN та деякі інші сполуки [21].

Структурний тип нікелін NiAs (B8). Пр. гр. – $R\bar{6}_3/mmc$. Структура елементарної комірки – гексагональна, $a = 3,602$, $c = 5,009$ Å, найщільніше пакування йонів сульфуру (за типом Mg(A3)). Кристалічна структура – координаційна.

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 6 (Ni), 6 (As); КБ – октаедр (Ni), правильна тригональна призма (As) (рис. 4.11).

До цього типу відносяться халькогеніди Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, а також MnTe, PdTe, PtTe. MnAs, деякі інтерметаліди. Пірротин $Fe_{1-x}S$ та ряд інших халькогенідів 3d-металів мають дефектну за катіонами структуру типу нікеліну, обумовленою окисненням частини атомів металів.

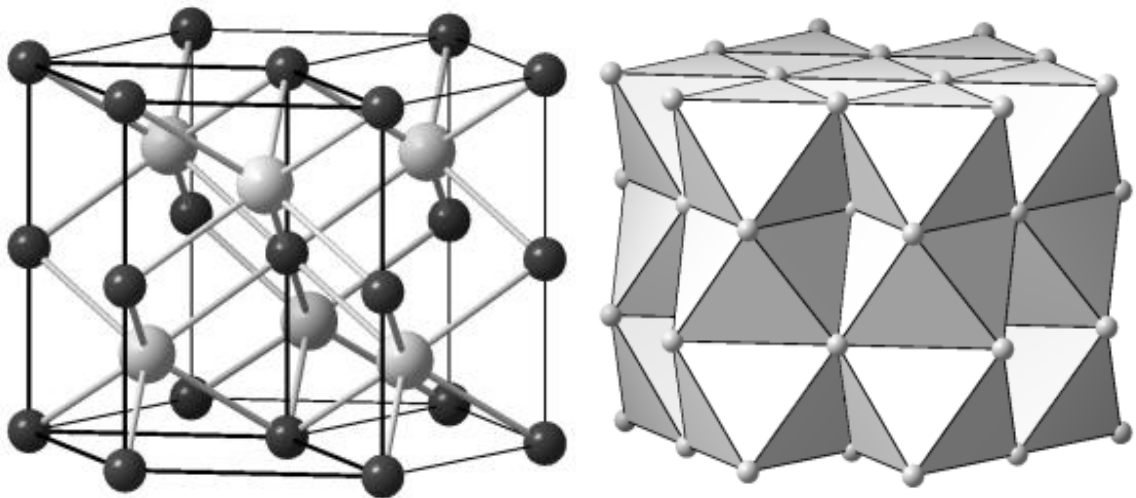


Рис. 4.11. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу нікеліну

Структурний тип флюорит CaF_2 (C1). Пр. гр. – $Fm\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – ГЦК, $a = 5,462$ Å, найщільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – координаційна. Координати атомів у комірці (базис): кальцій $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$, фтор $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 4; К.ч. = 8 (Ca), 4 (F); К.б. – правильний куб (Ca), правильний тетраедр (F) (рис. 4.12).

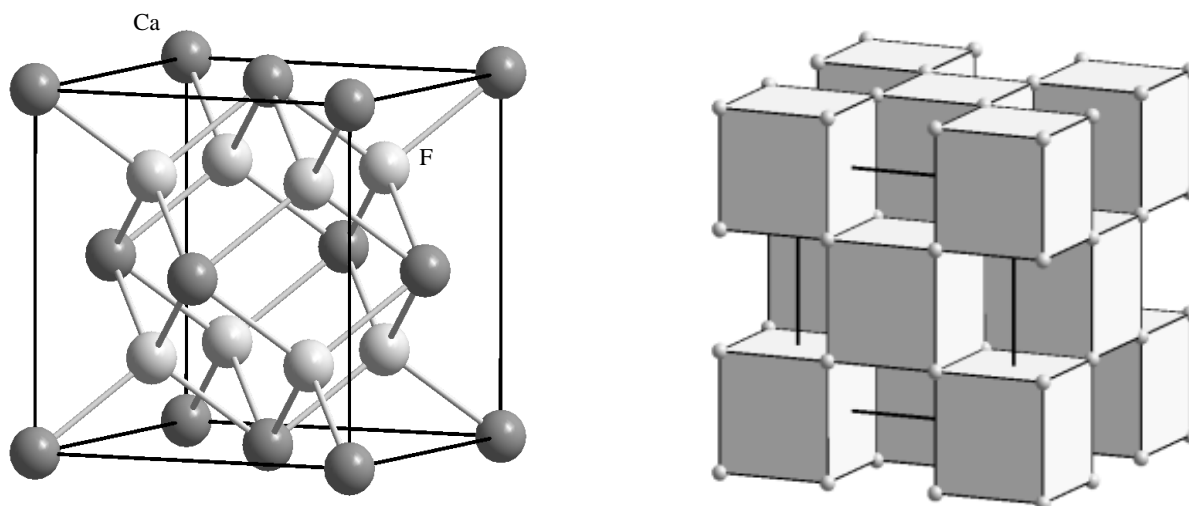


Рис. 4.12. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу флюориту

У цьому структурному типі кристалізується багато різних за складом речовин, зокрема, SrCl_2 , ZrO_2 , HfO_2 , UN_2 , фториди лужноземельних металів.

Є пакування типу флюоритового, однак у ньому катіони та аніони міняються місцями. Це так звана антифлюоритова структура. Она властива, наприклад, Li_2O , Na_2O , K_2O , Na_2S , K_2S , тобто сполукам у яких за даної стехіометрії катіони та аніони значно відрізняються за йонними радіусами.

Структурний тип пірит FeS_2 (C2). Пр. гр. – $Pa\bar{3}$. Структура елементарної комірки – кубічна, $a = 5,418 \text{ \AA}$, найщільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – каркасна. Число атомів Z в елементарній комірці – 4; К.ч. = 6 (Fe), 4 (S); К.б. – октаедр (Fe), тетраедр (S) (рис. 4.13).

Дисульфідні групи S_2^{2-} займають середини ребер й центр елементарної комірки і, разом з атомами феруму, утворюють структуру за типом структури NaCl . Даний структурний тип притаманний також дихалькогеніду мангану, CoS_2 , NiS_2 , NiSe_2 , RhS_2 [22].

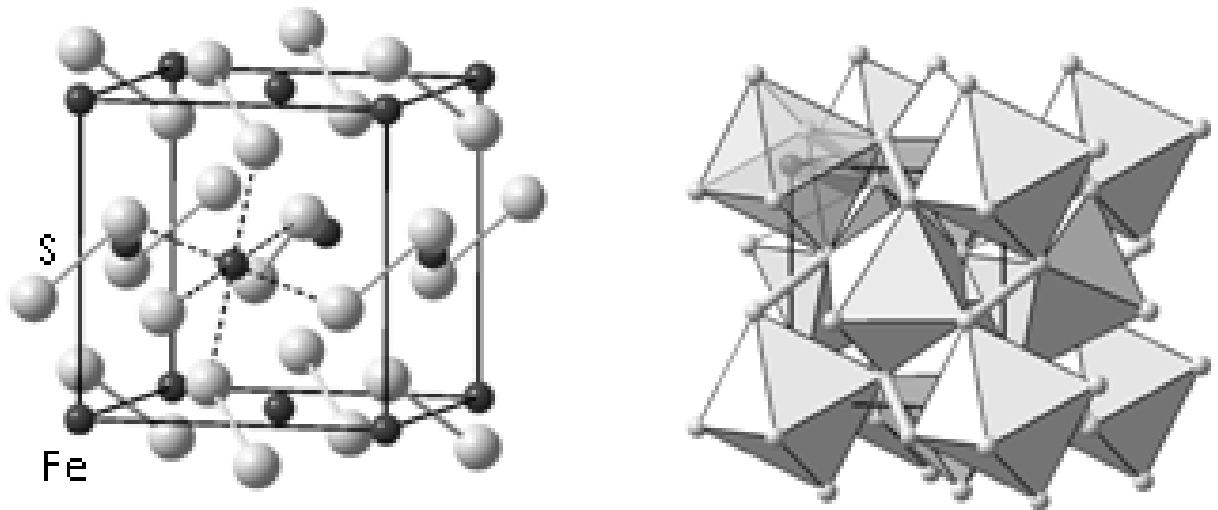


Рис. 4.13. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу піриту

Структурний тип рутил TiO_2 ($C4$) (рис. 2.63). Пр. гр. – $P4_2/mnm$. Структура елементарної комірки – тетрагональна, $a = 4,594$, $c = 2,958$ Å, найщільніше гексагональне пакування кисню (рис. 4.14). Кристалічна структура – каркасна, але близька до координаційної через майже рівні довжини зв'язків Ti–O. Координати атомів у комірці (базис): титан $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, кисень $[[0\ \frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}]]$, де $u = 0,31$.



Рис. 4.14. Структурний тип рутилу

Число атомів Z в елементарній комірці – 2; КЧ = 6 (Ti), 3 (O); КБ – деформований октаедр (Ti), рівнобедрений трикутник (O) (рис. 4.15).

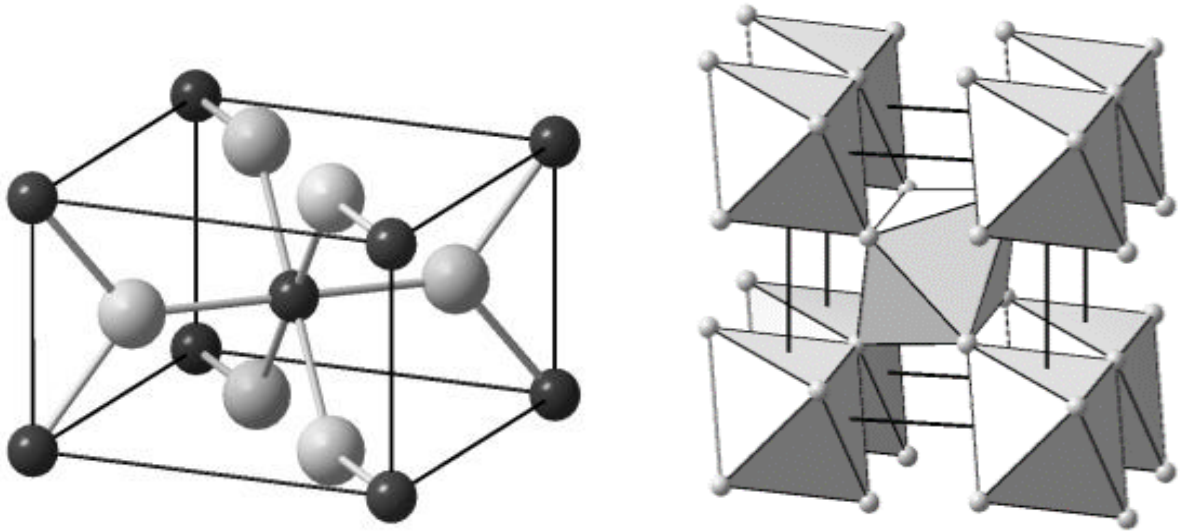


Рис. 4.15. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу рутилу

Проекція елементарної комірки рутилу зображено на рис. 4.16. Параметри комірки рутилу $a = 4,594$, $c = 2,958$ Å, число атомів у комірці 6, їх координати (базис) Ti (0, 0, 0), O (0.3053, 0.3053, 0).

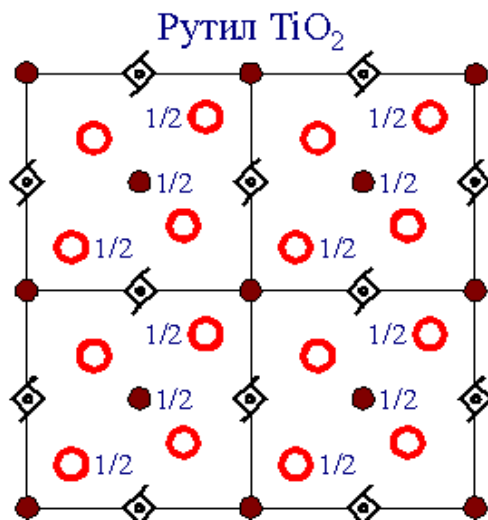


Рис. 4.16. Проекція елементарної комірки рутилу

Такий тип структури належить також дифторидам Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, диоксидам V, Cr, Mn, Ge, Nb, Ir, Ru, Os, Sn, Pb.

Структурний тип CdI₂ (C6). Пр. гр. – $P\bar{3}m1$. Структура елементарної комірки – гексагональна, $a = 4,25$, $c = 6,84$ Å, щільне тришарове гексагональне

пакування йонів йоду. Кристалічна структура – шарувата. Координати атомів у комірці (базис): кадмій $[[0\ 0\ 0]]$, йод $[[1/3\ 2/3\ z]]$, $[[2/3\ 1/3\ z]]$ де $z = 0,25$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 1; КЧ = 6 (Cd)/3 (I); КБ – (Cd) октаедр (рис. 4.17).

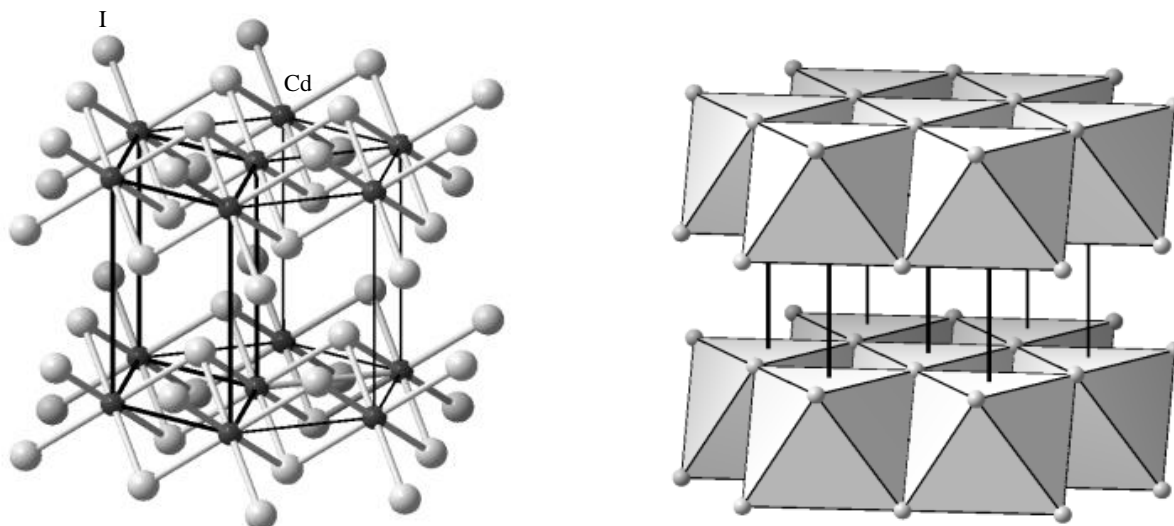


Рис. 4.17. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу йодиду кадмію

Структура типу CdI_2 властива $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, NiTe_2 , ZrS_2 , ZrSe_2 , VSe_2 , TaS_2 , ReS_2 , CoSe_2 , CoTe_2 , PdTe_2 , SnS_2 , дихалькогенідам титану та платини.

Структурний тип корунду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D5_1$). Пр. гр. – $R\bar{3}c$. Структура елементарної комірки – ромбоєдрична (тригональна), $a = 4,754$, $c = 12,99$ Å, деформоване найщільніше гексагональне пакування кисню. Кристалічна структура – каркасна, але близька до координаційної через майже рівні довжини зв'язків Al–O. Координати атомів у комірці (базис): алюміній $[[0\ 0\ z]]$, $[[0\ 0\ -z]]$, $[[0\ 0\ 1/2 - z]]$, $[[0\ 0\ 1/2 + z]]$, кисень $[[x\ 0\ 1/4]]$, $[[0\ 3/4\ 0]]$.

Число атомів Z в елементарній комірці – 2 (в гексагональній установці $Z = 6$); КЧ = 6 (Al) / 4 (O); КБ – октаедр (Al), тетраедр (O) (рис. 4.18).

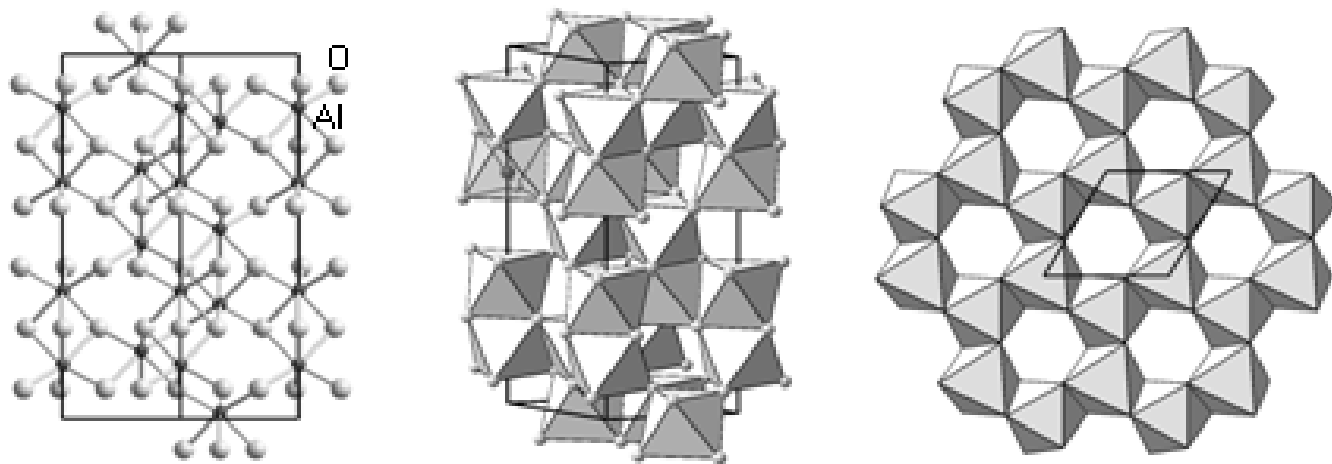


Рис. 4.18. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу корунду

До типу корунду відносяться гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Rh_2O_3 . Близькою до структури корунду є структура ільменіту FeTiO_3 . Вона відрізняється лише тим, що в катіонних шарах послідовно чергуються йони Fe та Ti.

Структурний тип перовськіту CaTiO_3 ($E2_1$). Пр. гр. – $Pm\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – кубічна, $a \approx 3,8\text{--}3,9$ Å. Щільніше кубічне пакування. Кристалічна структура – каркасна: титан утворює тривимірний каркас, а усі кубооктаедричні пустоти зайняті атомами кальцію.

Число атомів Z в елементарній комірці – 1; К.ч. = 6 (Ti) / 12 (Ca); К.б. – правильний октаедр (Ti), кубооктаедр (Ca), атоми оксигену мають неправильну октаедричну координацію (рис. 4.19).

У структурі кубічного перовськіту кристалізується BaTiO_3 , SrZrO_3 , KTaO_3 , KFeF_3 , SrLiH_3 , Ag_3SBr («антиперовськіт») та багато інших сполук.

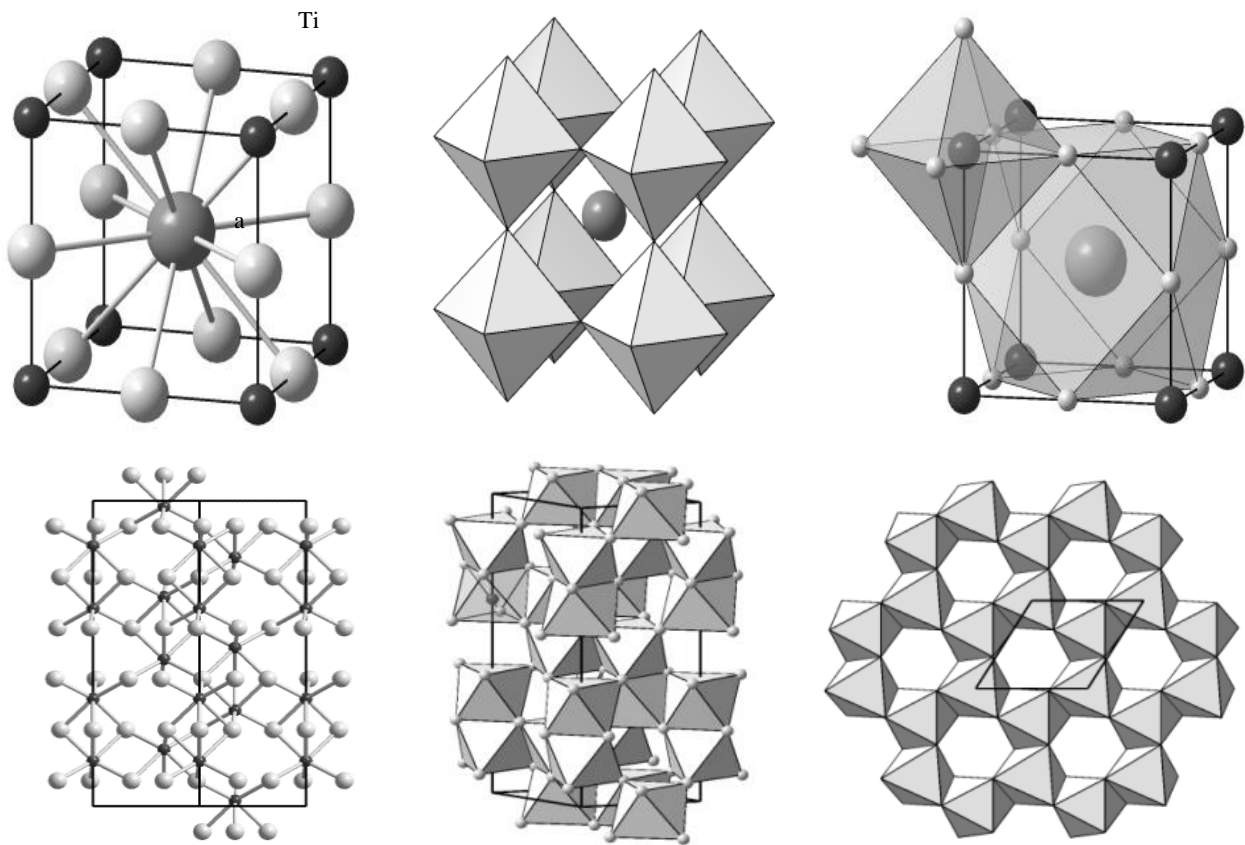


Рис. 4.19. Елементарна комірка та координаційний багатогранник структурного типу перовськіту

Структурний тип шпінелі MgAl_2O_4 (H11). Пр. гр. – $Fd\bar{3}m$. Структура елементарної комірки – кубічна, $a = 8,081 \text{ \AA}$. Щільніше кубічне пакування.

Координати атомів у комірці (базис): магній $[[0\ 0\ 0]]$, $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$, алюміній $[[5/8\ 5/8\ 5/8]]$, кисень $[[x\ x\ x]]$.

До цього структурного типу відносяться ZnAl_2O_4 , Fe_3O_4 , Na_2MoO_4 , Zn_2SnO_4 , CuCr_2S_4 і велике число інших сполук – оксидів, рідше сульфідів – із загальною хімічною формулою AB_2X_4 , де А, В – найчастіше дво- і тривалентні метали (Mg, Al, Cr, Fe, Mn, Zn та ін.).

Число атомів Z в елементарній комірці – 8; КЧ = 4 (Mg) / 6 (Al); КБ – правильний октаедр (Mg), практично правильний октаедр (Al), атоми кисню мають неправильну октаедричну координацію (рис. 4.20).

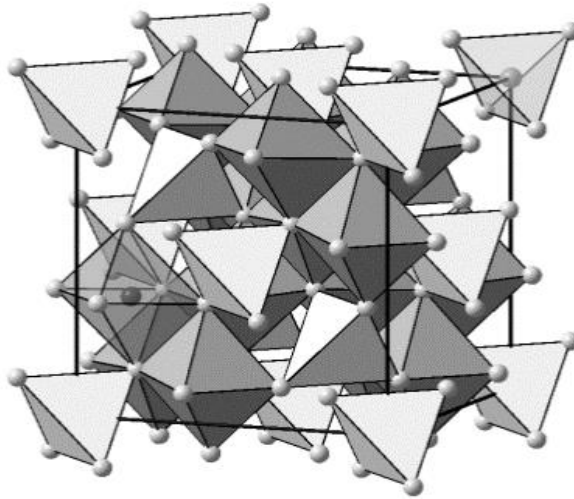


Рис. 4.20. Координаційний багатогранник структурного типу шпінелі

У MgAl_2O_4 та інших оксидних *нормальних шпінелях* з кристалохімічною формулою $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}_2\text{O}_4$ різні дрібні і середні катіони A^{2+} і B^{3+} (інші варіанти – катіони A^{4+} і B^{2+} , A^{6+} і B^+) впорядковано займають тетраедричні і октаедричні положення відповідно, наприклад, $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_4$, $\text{Ge}^{4+}\text{Co}^{2+}_2\text{O}_4$, $\text{Mo}^{6+}\text{Ag}^+_2\text{O}_4$. Натомість, в *обернених шпінелях* (наприклад, $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, $\text{Ti}^{4+}\text{Mg}^{2+}_2\text{O}_4$) розподіл катіонів підпорядковується формулі $B^{\text{IV}}(A_{1/2}B_{1.2})^{\text{VI}}_2\text{O}_4$. Обидві форми, як крайні випадки, зустрічаються рідко і у більшості шпінелей реалізуються проміжні варіанти $(A_{1-x}B_x)^{\text{IV}}(A_xB_{2-x})^{\text{VI}}\text{O}_4$, де параметр x характеризує *ступінь оборотності* шпінелі. Для нормальних шпінелей $x = 0$, а для оборотних $x = 1$, тому при значеннях $0 < x < 1$ (наприклад, $x = 0,2$ для $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ і $x = 0,8$ для $\text{V}^{4+}\text{Mn}^{2+}_2\text{O}_4$) обидва виду катіонів статистично розподіляються по T - і O -порожнечам. Ступінь оборотності може сильно змінюватися з температурою: так, за звичайних і підвищених температур магнетит Fe_3O_4 має оборотну структуру $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, але нижче 120 К відбувається впорядкування катіонів.

Відомі, також, дефектні шпінелі, наприклад: кубічна високотемпературна модифікація $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в якій положення магнію в комірці MgAl_2O_4 зайняті тільки на $2/3$ катіонами Al^{3+} .

Типові структури важливих неорганічних сполук наведено в Додатку 4.

Контрольні запитання

1. Наведіть та обґрунтуйте міжнародну класифікацію структур хімічних сполук.
2. Приведіть класифікацію структур за символом Пірсона.
3. Що лежить в основі кристалохімічної класифікації кристалічних структур?
4. Опишіть особливості структурного типу міді.
5. Наведіть характеристику типу α -феруму.
6. Охарактеризуйте структурний тип магнію.
7. Наведіть особливості типів графіту та алмазу.
8. Приведіть характеристику типам NaCl та CsCl .
9. Наведіть особливості будови сфалериту і вюрциту.
10. Опишіть структурний тип нікеліну (NiAs).
11. Чим різняться структурні типи флюориту, піриту та рутилу?
12. Наведіть характеристику структурному типу CdI_2 .
13. Назвіть особливості сполук, що належать до структурного типу корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).
14. Охарактеризуйте потрійні складні сполуки.

ПРАКТИЧНІ РОБОТИ

Практична робота № 1. Кристалографічне індексування

Мета роботи: індексування вузлів, напрямків та площин у кристалічних фігурах методами кристалографічного індексування.

Короткі теоретичні відомості

Кристаллами називають тверді тіла, що мають натуральну форму багатогранника та характеризуються закономірним розташуванням у просторі елементарних частинок – атомів, йонів, молекул. До них відносяться природні кристали мінералів, що утворилися у земній корі, та синтетичні кристали, отримані у лабораторіях. Кристал може і не мати форму багатогранника, але він, так як і уламок будь-якого кристала, володіє рядом макроскопічних фізичних властивостей, які характерні, також, і добре огранованому кристалу. Окремі цілісні кристали називають монокристаллами, у той час як агрегати хаотично орієнтованих дрібних кристаликів різного розміру та неправильної формі називають полікристаллами.

Ідеальний кристал можна побудувати за допомогою нескінченного закономірного повторювання у просторі однакових структурних одиниць. Характерне для кристалів тривимірне періодичне розташування матеріальних частинок можливо наочно зобразити просторовою решіткою. Просторова решітка – це абстрактний математичний образ, який дозволяє фіксувати розташування матеріальних частинок у просторі. У структурі ідеального кристала всі гомологічні (однаково розташовані) точки розташовуються нескінченними правильними симетричними рядами.

Пряма, яка проходить у кристалічній решітці через два задовільно обраних, але однакових вузла, проходить також через інші вузли решітки та утворює нескінчений одномірний ряд (рис. 1,а). Відстань між гомологічними

точками у нескінченному ряді a називають періодом трансляції, параметром або проміжком ряду.

Сукупність двох систем паралельних рядів з параметрами a і b дозволяє отримати сукупність гомологічних точок у вигляді площинної сітки (рис. 1, б). Отже двомірна площинна сітка визначається двома параметрами (трансляціями) a і b або трьома вузлами, які не лежать на одній прямій. Комірка, сторонами якої є елементарні трансляції (періоди решітки), називається елементарною коміркою площинної сітки. Таким чином площинна сітка цілком визначена двома рядами і являє собою систему однакових площинних елементарних комірок, які паралельно орієнтовані, прилягають одна до одної та без проміжків заповнюють площину.

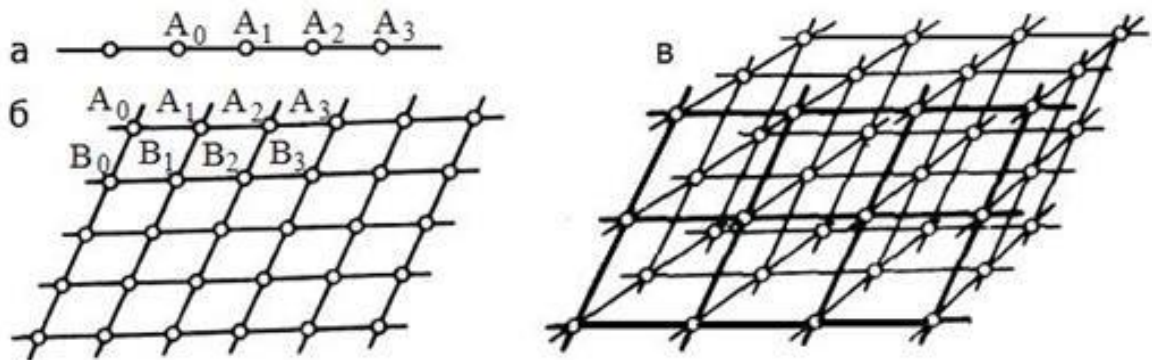


Рис. 1. Просторова решітка (в) та її елементи:
одномірний ряд (а), площинна сітка (б)

Якщо взяти (провести) ще один нескінченний ряд з проміжком c , який лежить поза площиною креслення, то в цьому випадку вже можливо через три системи паралельних рядів з параметрами a , b та c провести три системи паралельних площин. Це дає просторову решітку, тобто тривимірну систему гомологічних точок (рис. 1, в). Таким чином, просторову решітку можна подати як три системи паралельних сіток з параметрами (a і b), (a і c) та (b і c); ці системи, взаємно перетинаючись, утворюють сукупність паралелепіпедів, які паралельно орієнтовані та суміжні по цілим граням.

Просторову решітку кристала слід розглядати як математичну абстракцію, за допомогою якої можна зручно (математично) описати

періодичність кристалічної структури. Решітка відображає симетрію структури, незалежно від того, чи збігається вузол з атомом певного типу чи є проміжком між атомами. Поняття «решітка кристалу» неприпустимо плутати з поняттям «структура кристалу».

Таким чином головною властивістю кристалічних речовин є закономірне упорядковане розташування матеріальних частинок у вузлах кристалічної решітки. Вузли решітки відповідають вершинам реальних кристалів; ряди, густо вкриті матеріальними частинками – ребрам кристалів; а площинні сітки з великою ретикулярною густиною – граням кристалів.

Під структурою кристалу розуміють конкретне розташування матеріальних частинок у просторі, симетрію та закони цього розташування. Для цього застосовують особливу символіку, однакову для всіх сингоній.

Символи вузлів. Вузли індексуються за радіусом-вектором, який розраховується як: $R = ta + nb + pc$, де t, n, p – три числа, які називають індексами даного вузла.

На рис. 2 проіндексовано вузли, що розташовані у вершинах, у центрі граней та в центрі куба.

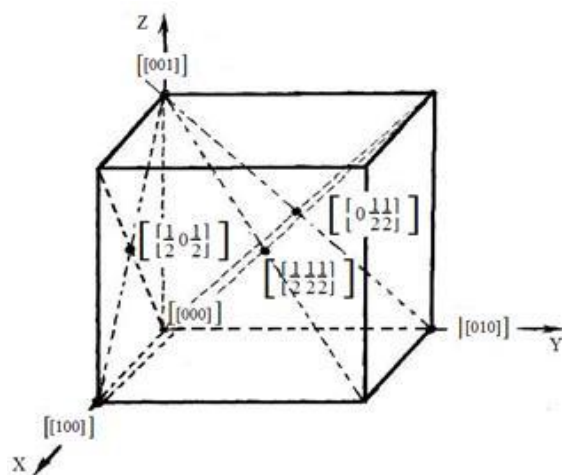


Рис. 2. Символи вузлів, що розташовані у вершинах, у центрі граней та в центрі куба

- 1) знайти відрізки, які відсікає дана площина на кристалографічних осях (за одиницю вимірювання приймають період решітки вздовж кожної осі);
- 2) узяти обернені значення цих відрізків;
- 3) привести відношення отриманих величин до співвідношення трьох цілих чисел. Ці три числа, що узяті у круглі дужки ($h k l$) являють собою символ площини.

Символи ($h k l$) та (\overline{hkl}) характеризують орієнтацію у просторі родин паралельних площин (рис. 4). Сукупність усіх непаралельних кристалографічно еквівалентних площин, які мають однакову атомну будову, відзначається символами, що беруть у фігурні дужки. Так, сукупність шести граней куба позначають символом $\{1 0 0\}$, восьми площин октаедра – $\{1 1 1\}$ та дванадцяти площин ромбічного додекаедра – $\{1 1 0\}$.

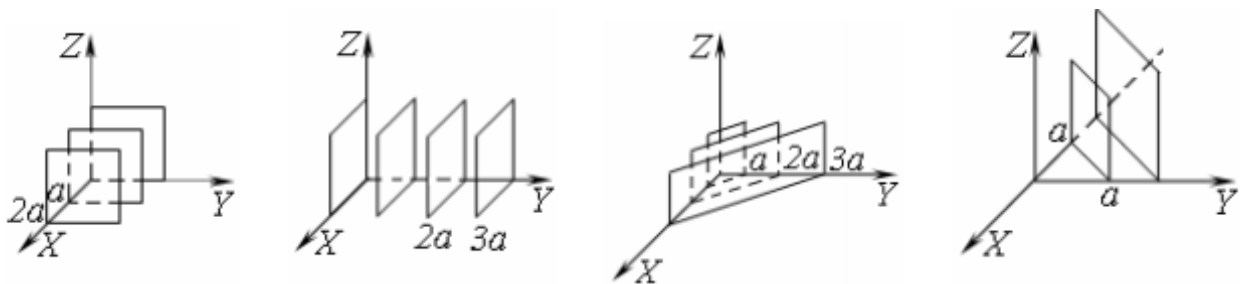


Рис. 4. Родини паралельних площин

Приклади кристалографічного індексування вузлів, рядів, площин

Індексувати вузли, напрями та площини потрібно у зворотній послідовності визначення цих індексів: спочатку обрати початок координат, при цьому врахувати, що додатні (+) та від'ємні (-) напрями осей відносно координат проводять таким чином:

- 1) перша вісь (I або X) – по горизонталі вперед (+) і назад (-);
- 2) друга вісь (II або Y) – по горизонталі праворуч (+) і ліворуч (-);
- 3) третя вісь (III або Z) – по вертикалі вгору (+) і вниз (-).

Обираючи початок координат ураховують, що точка початку координат може бути суміщена з будь-якою вершиною кристалу.

Для побудови заданої площини з індексами $(h k l)$ необхідно:

- 1) вибрати початок координат для побудови завданої площини;
- 2) записати величини обернені індексам площини – ці індекси і визначають відрізки, які відсікає площина на трьох координатних осях;
- 3) з'єднати отримані три кінці відрізків прямими лініями – це і буде задана площина з індексами $(h k l)$.

Як приклад на рис. 5 проіндексовано символи деяких найважливіших вузлів, напрямків та площин у кубічній решітці.

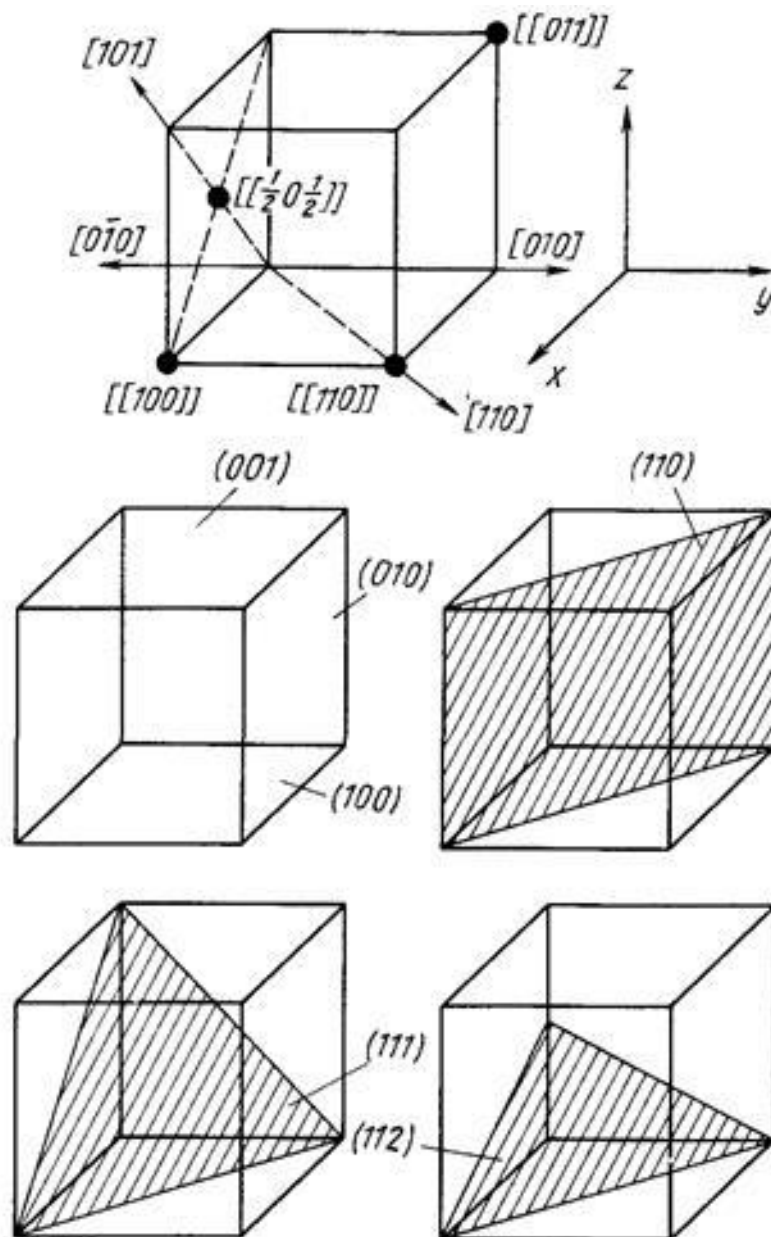


Рис. 5. Символи деяких найважливіших вузлів, напрямків та площин в кубічній решітці

Завдання для самостійного виконання

1. Проіндексувати всі вузли решіток Браве, що наведені на рисунку 6.
2. Проіндексувати площини куба, що наведені на рисунку 7.

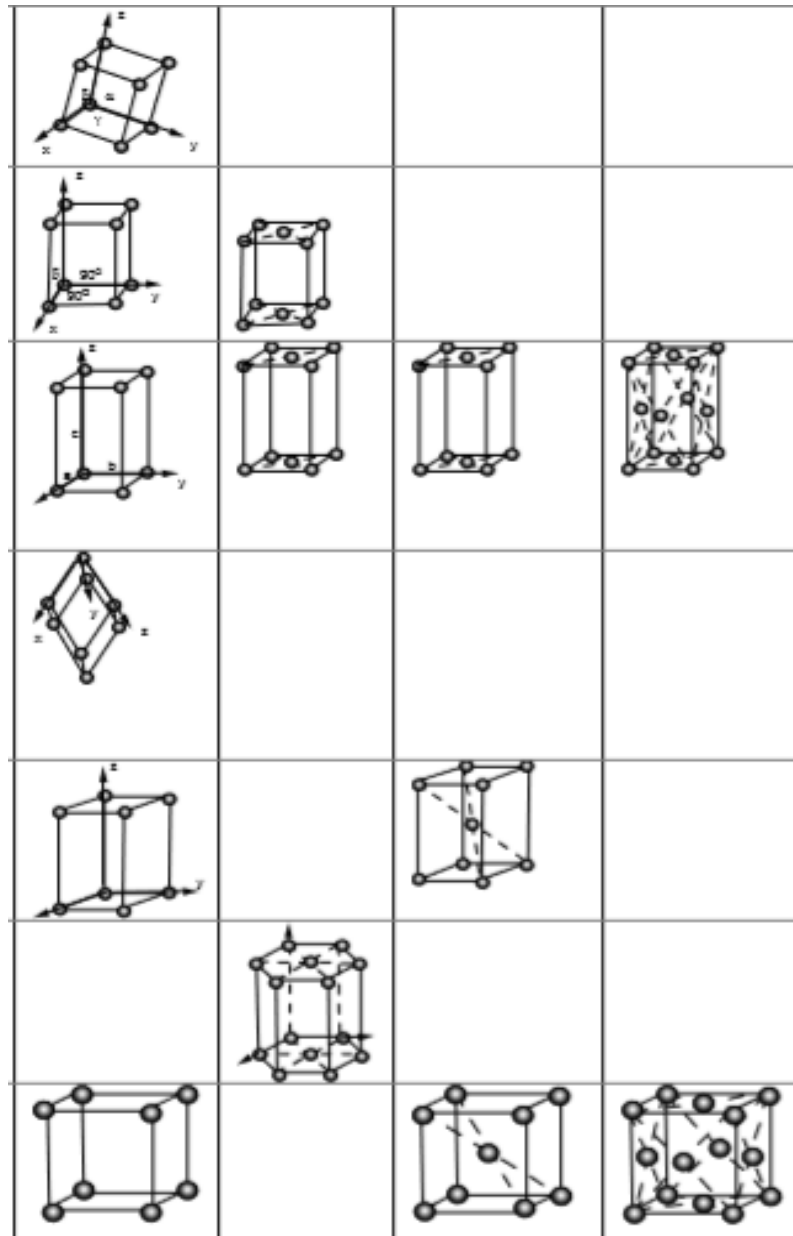


Рис. 6. Чотирнадцять решіток Браве

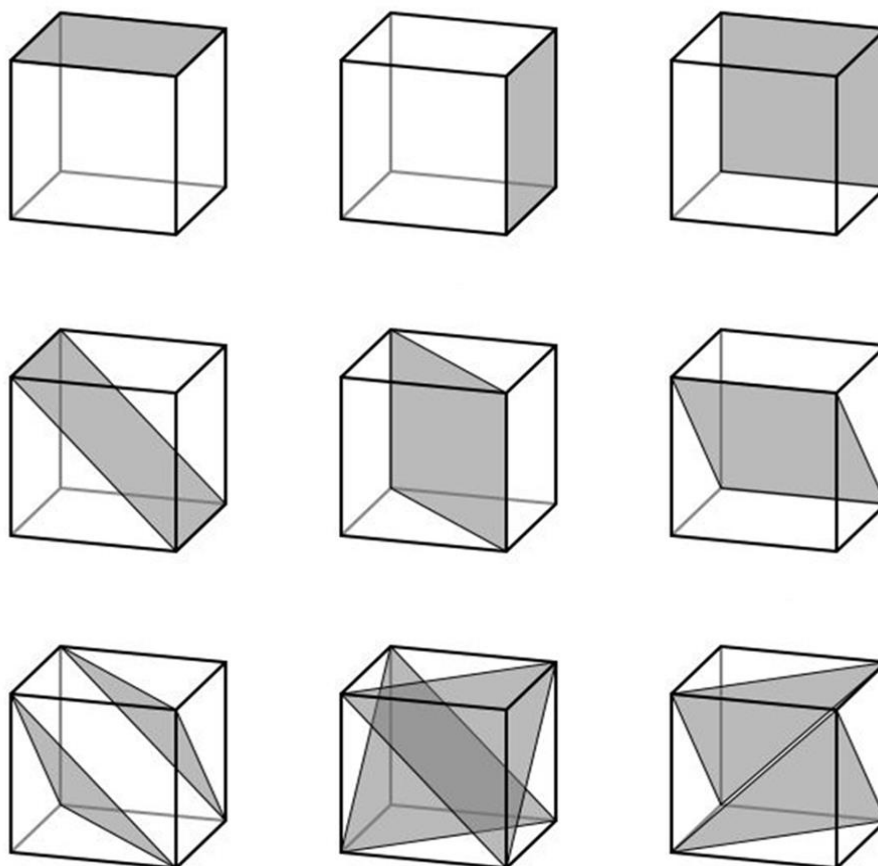


Рис. 7. Деякі площини куба

Практична робота № 2. Опис моделей кристалів

Мета роботи: визначення елементів симетрії та відповідно ним сингоній, категорій та класу симетрії, стереографічної проекції кристалу.

Короткі теоретичні відомості

Відмінності у внутрішній будові кристалічних і аморфних тіл зумовлюють відмінності в їх властивостях. Наприклад, для кристалічного стану речовини характерна *анізотропність*: властивості кристалічного тіла залишаються незмінними в усіх паралельних напрямках і можуть змінюватися лише в непаралельних. Фізичні властивості аморфних тіл залишаються незмінними в усіх напрямках. Тіла, властивості яких не змінюються залежно від напрямку, називають *ізотропними*.

Зовні кристали мають форму різних багатогранників – кубів, призм, пірамід (рис. 8) і характеризуються симетрією або кристалічною сингонією, тобто закономірною повторюваністю однакових ребер, кутів, граней кристала у просторі.

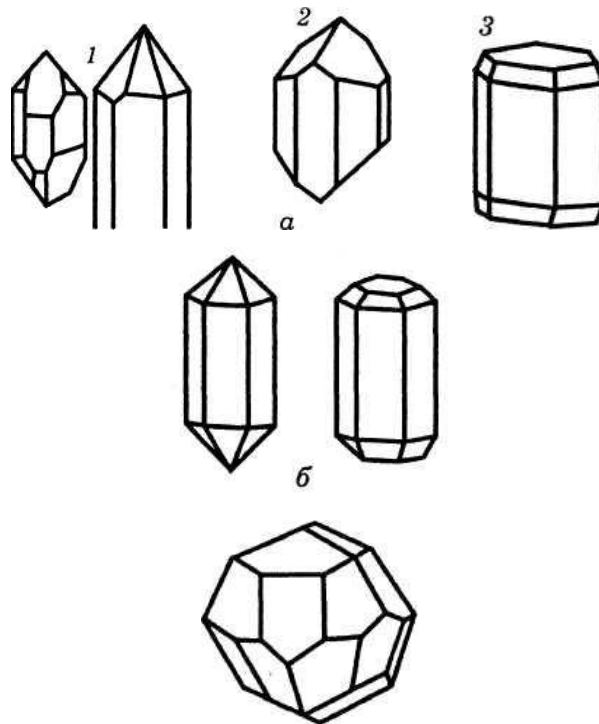


Рис. 8. Форми поширених кристалів: силікати (1 – кварц, 2 – апатит; 3 – нефелін) (а); фосфати (б); оксиди (гематит) (в)

Симетричність кристалів виражається у правильному повторенні елементів обмеження – граней, ребер і вершин. Розрізняють такі елементи симетрії кристалів: центр (О), осі (L), площини (Р).

Центр симетрії (С) – це уявна точка всередині кристалу, в якій перетинаються і діляться навпіл усі діагоналі.

Вісь симетрії (L) – це уявна пряма лінія, при обертанні навколо якої на певний кут усі елементи обмеження кристала суміщаються. Залежно від числа таких суміщень у разі повного обертання кристала на 360° розрізняють осі 2-, 3-, 4- та 6-го порядків. Наприклад, якщо при обертанні кристала на 360° елементи обмеження суміщаються зі своїм вихідним положенням двічі, то кристал має вісь симетрії 2-го порядку, якщо тричі – вісь 3-го порядку і т.п.

Площина симетрії (P) – це уявна площина, яка ділить кристал на дві однакові і протилежно обернені частини, кожна з яких є дзеркальним відображенням іншої.

У кристалах всі елементи симетрії взаємозв'язані. Внаслідок залежності одних елементів симетрії від інших, взаємні їх поєднання досить обмежені. Російський учений О.В. Гадолін у 1869 р. довів, що у кристалів можливі 32 різні комбінації (класи) елементів симетрії (розд. 2, табл. 2.4). За ступенем складності всі класи елементів симетрії умовно групують у сім кристалографічних сингоній: кубічну, тетрагональну (квадратну), гексагональну, тригональну, ромбічну, моноклінну, триклинну (рис. 9). Триклинна, моноклінна і ромбічна сингонії належать до нижчої категорії, тригональна, гексагональна і тетрагональна – до середньої, кубічна сингонія – до вищої.

Кожна сингонія характеризується певним числом осей і площин симетрії, наявністю або відсутністю центра симетрії С. Одна й та сама кристалографічна сингонія може мати кристали з різним числом площин і осей симетрії, але яке не перевищує певного максимального числа елементів симетрії.

Для отримання стереографічної проекції малюють коло, на якому зображують всі винайдені елементи симетрії. Символи, що використовуються для зображення елементів симетрії, наведено в Додатку 5.

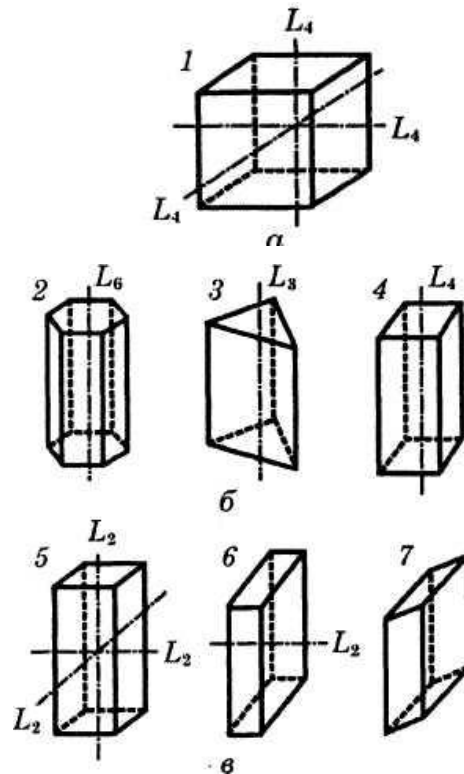


Рис. 9. Кристалографічні сингонії: вища (більше однієї осі вищого порядку) (а); середня (одна вісь вищого порядку) (б); нижча (жодної осі вищого порядку) (в); кубічна (1); гексагональна (2); тригональна (3); тетрагональна (4); ромбічна (5); моноклінна (6); триклинна (7)

На рис. 10 наведено найпоширеніші форми кристалів, характерні для різних сингоній.

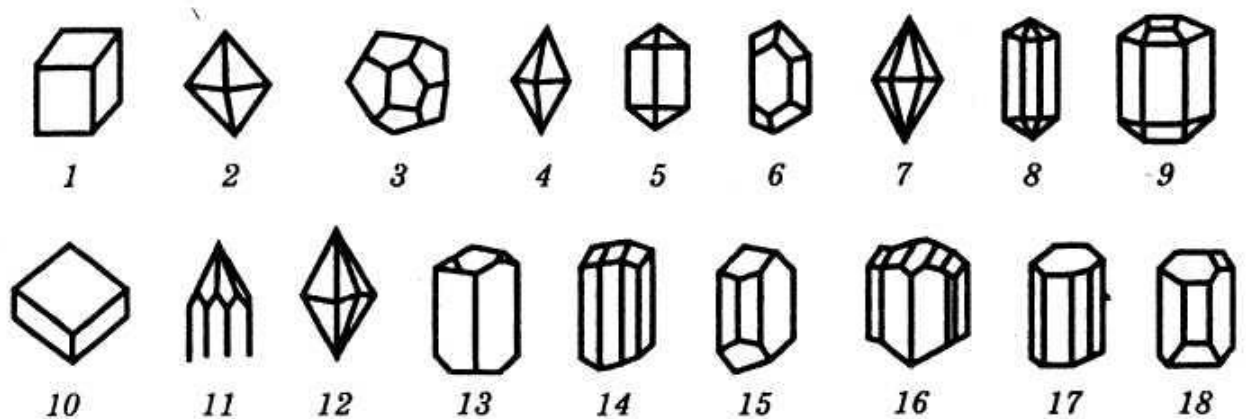


Рис. 10. Найпоширеніші форми кристалів кубічної (1–3), тетрагональної (4–6), гексагональної (7–9), тригональної (10–12), ромбічної (13,14), моноклінної (15,16) та триклинної (17,18) сингоній

Приклади опису деяких моделей кристалів

Приклад 1: для кристала, зображеному на рис. 11, визначити елементи симетрії кристала, вид симетрії, сингонію та категорію (по табл. 2.5), навести стереографічну проекцію кристала.

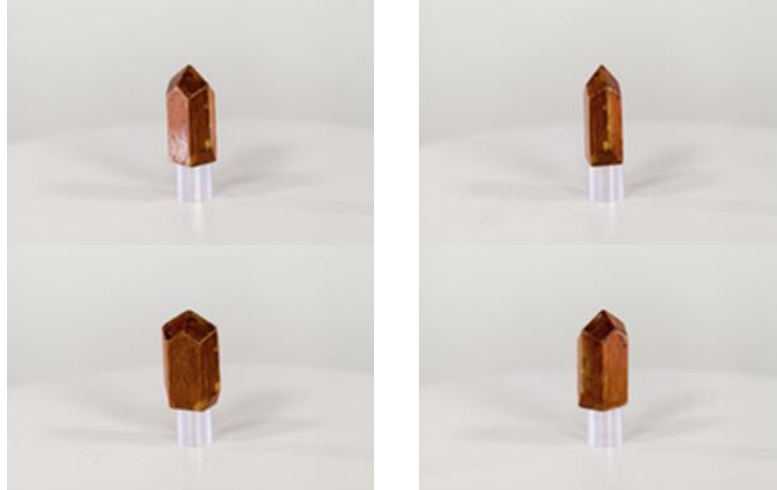


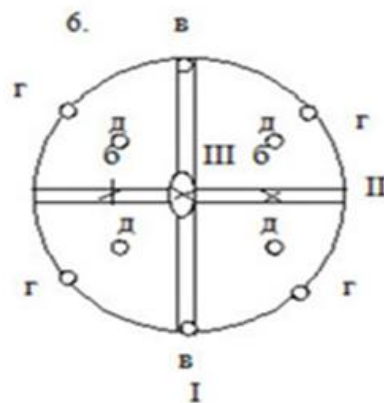
Рис. 11. Модель кристала 1

Розв'язання:

- 1) формула симетрії – L_22P ;
- 2) вид симетрії – планальний;
- 3) сингонія – ромбічна.

Категорія – нижча.

Стереографічна проекція:



Приклад 2: для кристала, зображеного на рис. 12, визначити елементи симетрії кристала, вид симетрії, сингонію та категорію (по табл. 2.5), навести стереографічну проекцію кристала.



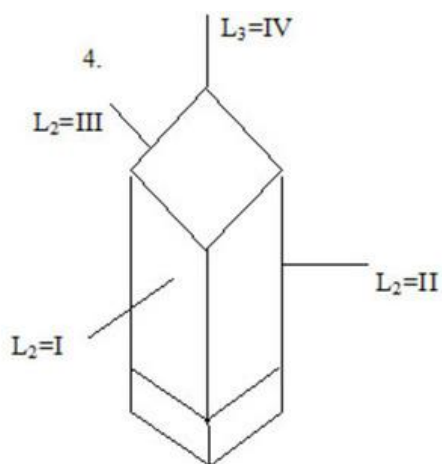
Рис. 12. Модель кристала 2

Розв'язання:

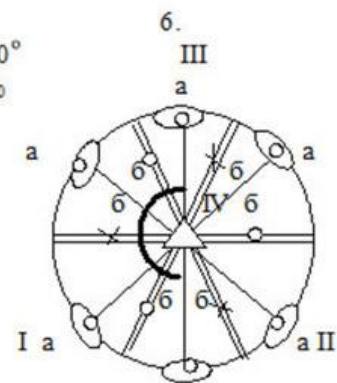
- 1) формула симетрії – L_33L_23PC ;
- 2) вид симетрії – планаксіальний;
- 3) сингонія – тригональна;

Категорія – середня.

Стереографічна проекція:



5. $\gamma = 90^\circ$
 $\alpha = \beta = \delta = 120^\circ$
 $a_0 = b_0 = d_0 \neq c_0$
 $1 : 1 : 1 : c$



Завдання для самостійного виконання

Для кристала (5–10 моделей) навести:

1. Формулу за Флінтом.
2. Сингонію, категорію, тип симетрії.
3. Стереографічну проекцію.

Практична робота № 3. Установка кристалів та прості форми

Мета роботи: визначення простих форм в моделях кристалів для виявлення їх символів та установка кристала згідно з його сингонією.

Короткі теоретичні відомості

Простою формою кристала називають сукупність граней, що пов'язані між собою всіма симетричними операціями точечної групи симетрії.

Розрізняють *закриті* прості форми (ті, які повністю замикають собою простір, наприклад, куб), та *відкриті* (ті, які не замикають собою простір, наприклад, призма та пінакоїд).

Щоб визначити вид конкретної простої форми, необхідно встановити який вигляд мають її грані і подумки продовжити їх до перетину одна з одною. За виглядом багатогранника, що утворився, визначають назву такої простої форми. Назви більшої частини простих форм нижчої і середньої категорій утворюються за простою схемою – вказуються дві ознаки: форма основи відповідної фігури і її загальна назва, як то: призма, піраміда і діпіраміда. Зовнішній вигляд цих простих форм наведено на рис. 13 та 14.

Основою призми, піраміди і діпіраміди може служити один із правильних пласких багатокутників: ромб, рівносторонній трикутник – тригон (рис. 13, *з*), дітригон – подвоєний трикутник, одержаний із рівностороннього трикутника за рахунок подвоєння його сторін (рис. 14, *з*), тетрагон – квадрат (рис. 13, *и*), дітетрагон – подвоєний квадрат (рис. 14, *и*), гексагон – правильний шестикутник (рис. 13, *н*), дігексагон – подвоєний гексагон (рис. 14, *н*).

Сполучення обох ознак визначає повну назву простої форми. Наприклад, тригональна призма, ромбічна піраміда, дігексагональна діпіраміда, дітетрагональна піраміда.

Особливе положення займає сімейство трапецеодрів (від грецького слова «трапеція» – чотирикутник). На рис.15 показані трапецеодри трьох сингоній.

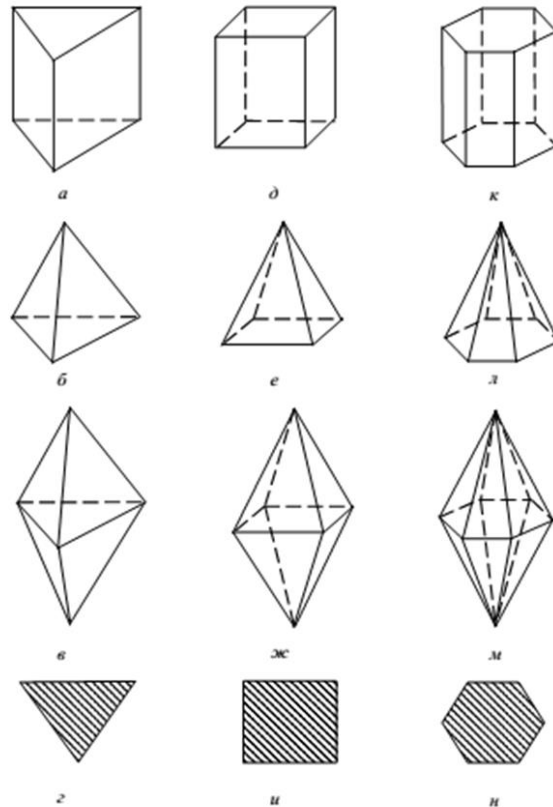


Рис. 13. Призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи

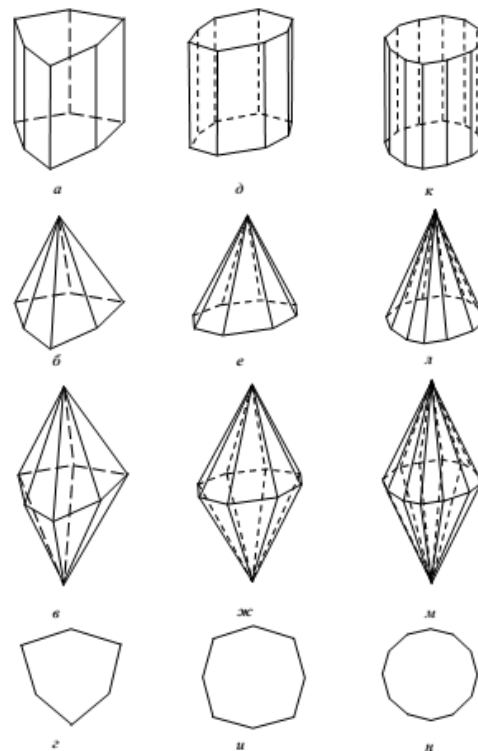


Рис. 14. Подвійні призми, піраміди, діпіраміди та їх перерізи

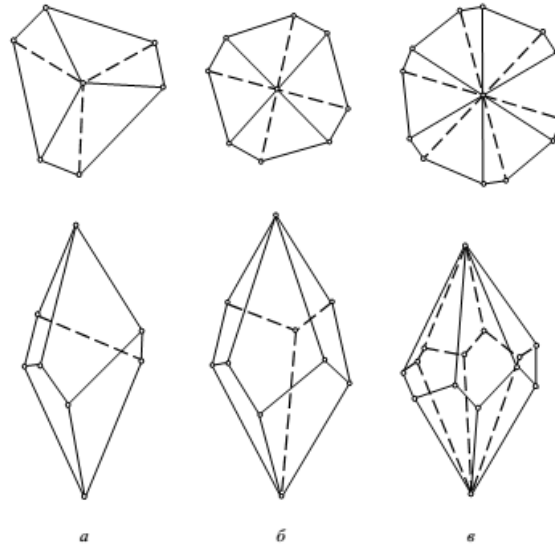


Рис. 15. Трапецоєдри

Кожний з них утворений чотирикутними гранями у формі нерівнобедреної трапеції. Серед простих форм нижчої і середньої категорій варто позначити ромбічний (рис. 16, а) і тетрагональний (рис. 16, б) тетраедри. Ромбічний тетраедр утворений чотирма гранями у формі косокутних

трикутників. Тетрагональний тетраедр утворений чотирма гранями у формі рівнобедрених трикутників.

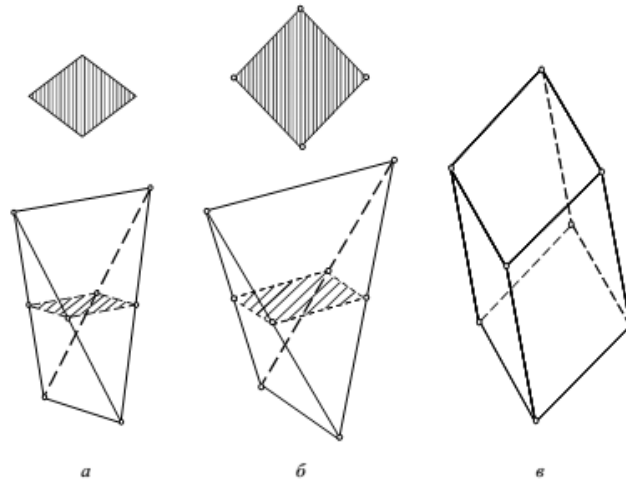


Рис. 16. Тетраедри і ромбоедр

Ще одна проста форма нижчої та середньої сингоній – ромбоедр (рис. 16, в). Ромбоедр можна зобразити як стиснутий (або розтягнутий) по одній з об'ємних діагоналей куб, який складається з шести граней у вигляді правильних ромбів, які можуть утворювати трьохгранну вершину, сполучаючись або гострими кутами, і тоді утворюється витягнутий ромбоедр, або тупими кутами, тоді ромбоедр буде стиснутий. Через цю трьохгранну вершину проходить інверсійна вісь симетрії третього порядку.

Оригінальною зовнішньою огранкою виділяються скаленоедри (рис. 17). Скаленоедри бувають тригональні (рис. 17, а) та тетрагональні (рис. 17, б). Тригональний скаленоедр зображують як ромбоедр із подвоєною кількістю граней (число граней тригонального скаленоедра вдвічі більше числа граней ромбоедра). Тетрагональний скаленоедр зображують як тетрагональний тетраедр із подвоєними гранями.

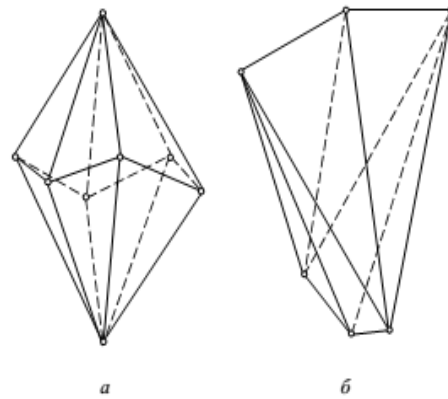


Рис. 17. Скаленоедри

Прості форми вищої категорії умовно можна розбити на три групи по п'ять простих форм у кожній: група тетраедра, група гексаедра (куба), група октаедра. Назви цих п'ятнадцяти простих форм вищої категорії на перший погляд здаються складними. Однак більшість цих назв формуються з трьох частин: а) в першій частині вказана форма грані (тригон, тетрагон, пентагон); б) в другій – число цих граней, утворених в результаті поділу однієї грані вихідної простої форми (тетраедра, октаедра або куба) – три, чотири (тетра) або шість (гекса); в) в останній – назва вихідної простої форми (тетраедр, октаедр або гексаедр). До групи тетраедра (рис. 18) належать такі похідні форми як тригонтритетраедр, тетрагонтритетраедр, пентагонтритетраедр та гексатетраедр.

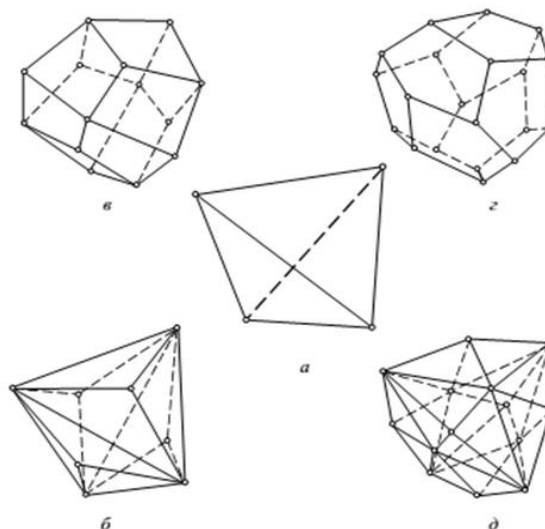


Рис. 18. Група тетраедра

До групи октаедра (рис. 19) – тригонтриоктаедр, тетрагонтриоктаедр, пентагонтриоктаедр та гексаоктаедр.

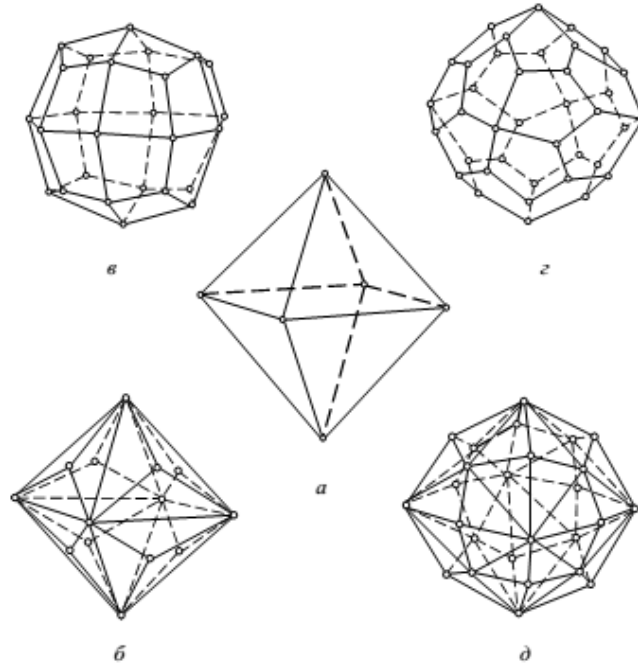


Рис. 19. Група октаедра

До групи гексаедра (куба) (рис. 20) – ромбододекаедр, який має 12 граней у формі ромбів, пентагондодокаедр (12 граней у формі п'ятикутників), дідодокаедр (подвоєний додекаедр) та тетрагексаедр.

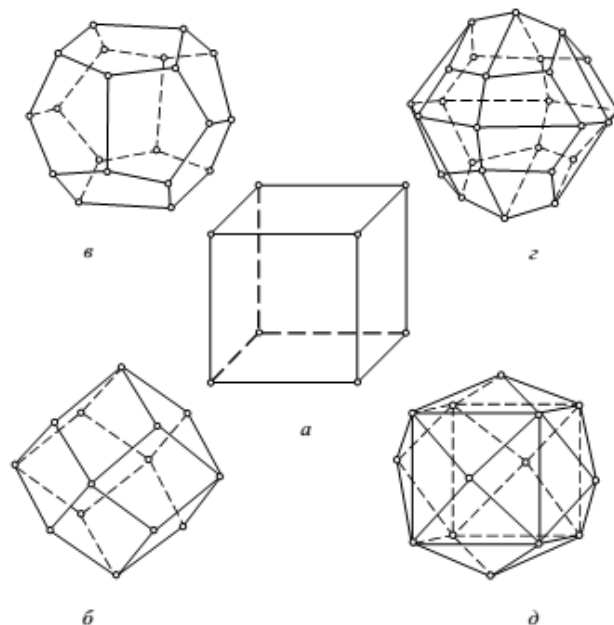


Рис. 20. Група гексаедра

Установка кристалів може бути довільна і стандартна (рис. 21). У стандартній установці дотримуються міжнародних правил вибору системи координат і одиничної грані з урахуванням симетрії і сингонії кристала. Системи координатних осей в кристалографії можуть бути тривісні і чотиривісні в залежності від симетрії кристала.

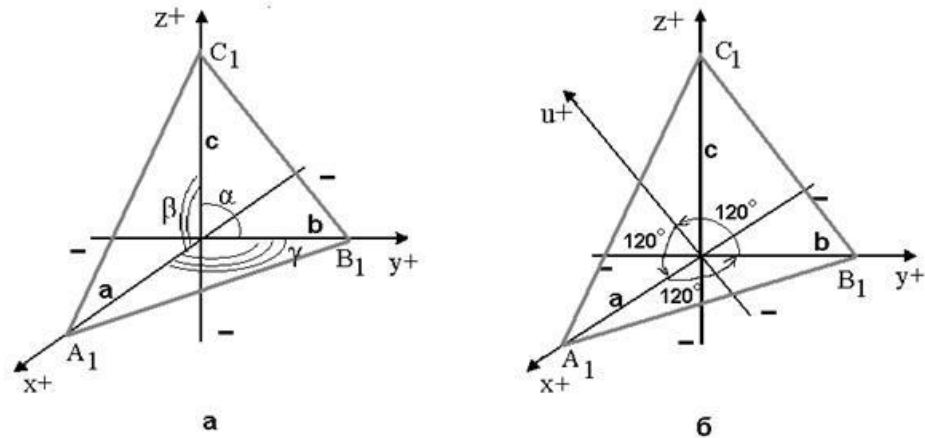


Рис. 21. Трикоординатні та чотирикоординатні системи

Для трикоординатної обрано права система координат, тобто позитивними напрямками вважаються: для осі X – вперед на спостерігача, Y – вправо від спостерігача, Z – вгору. У чотирикоординатній системі осі X , Y , U , лежать в одній площині, кут між ними становить 120° , вісь Z – перпендикулярна їм.

Одиничну грань приймають таким чином, щоб вона перетинала або всі координатні осі, або максимальне їх число. При цьому масштабні відрізки, що відсікаються нею, приймаються за одиниці виміру за відповідною координатною осі.

Для кожної сингонії характерними є кути між координатними осями: між X і Y – α , між Z і X – β , між X і Y – γ і масштабні відрізки (одиничні параметри) на координатних осях: на осі X відрізок позначається a , на осі Y – b , на осі Z – c .

Отже, правила вибору координат в кристалах:

1. Осі координат слід поєднувати з осями симетрії, надаючи перевагу осям вищого порядку. Єдину вісь вищого порядку слід поєднувати з віссю Z . У кристалах моноклінної сингонії L_2 слід поєднувати з віссю Y .

2. Якщо немає осей симетрії, кристали слід розташовувати $\perp P$.

3. Якщо немає осей і площин симетрії, координатні осі слід проводити по найбільш розвинутим граням.

4. Осі координат повинні перетинатись у геометричному центрі кристала.

У таблиці 1 наведені правила установки кристалів за сингоніями, а також характеристики координатних систем. Фактично в кожній сингонії своя система координат, яка відрізняється від системи координат іншої сингонії координатними кутами і одиничними параметрами. Тільки в тригональній і гексагональній сингоніях використовується єдина чотирикоординатна система.

Таблиця 1. Характеристика систем координат залежно від сингонії

Установка	Сингонія	Вибір координатних осей	Вибір одиничної грані
Тривісна 1 – X, 2 – Y, 3 – Z.	Кубічна	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c$, X, Y, Z по L_4, L_2, L_{i4}	Грані октаедра, тетраедра
	Тетрагональна	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b\neq c$, Z по L_4, L_{i4} , X, Y по $L_2, \perp P$, \parallel ребрам	Грані піраміди, біпіраміди, тетраедра
	Ромбічна	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a\neq b\neq c$, Z по L_2 , X, Y по $L_2, \perp P$, \parallel ребрам	Грані піраміди, біпіраміди, тетраедра
	Моноклінна	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$, $\beta\neq 120^\circ$, $a\neq b\neq c$, Y по $L_2, \perp P$, X, Z \parallel ребрам	Грані призми ромбічної
	Триклинна	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$, $a\neq b\neq c$, X, Y, Z \parallel ребрам	Грані моноедра, пінакоїда
Чотири- вісна 1 – X, 2 – Y, 3 – U, 4 – Z.	Гексагональна	$\alpha=\beta=90^\circ$, $a=b\neq c$, $\gamma=120^\circ$, Z по L_6, L_{i6} , X, Y, U по $L_2, \perp P$, \parallel ребрам	Грані піраміди, біпіраміди
	Тригональна	$\alpha=\beta=90^\circ$, $a=b\neq c$, $\gamma=120^\circ$, Z по L_3, L_{i3} , X, Y, U по $L_2, \perp P$, \parallel ребрам	Грані піраміди, біпіраміди, ромбоедра

Приклади установки кристалів та визначення його простих форм

Приклад 1: для кристала, зображеному на рис. 22, виконати установку моделі кристала, користуючись даними табл. 2.5, визначити прості форми, навести їх символи.

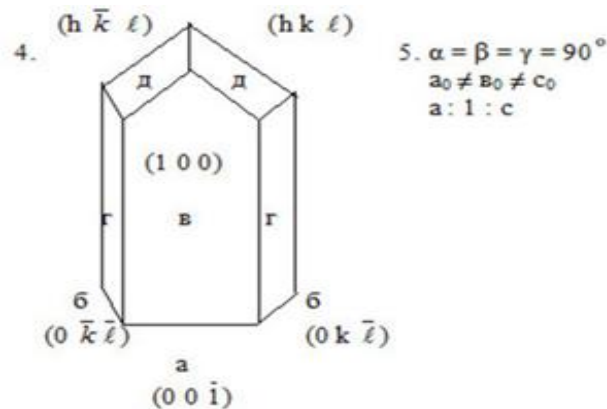


Рис. 22. Модель кристала

Розв'язання:

- 1) моноедр ($0\ 0\ \bar{1}$);
- 2) диєдр ($0\ k\ l$);
- 3) пинакоїд ($1\ 0\ 0$);
- 4) ромбічна призма ($h\ k\ 0$).

Приклад 2: для кристалу, зображеному на рис. 23, виконати установку моделі кристала, користуючись даними табл. 2.5, визначити прості форми, навести їх символи.

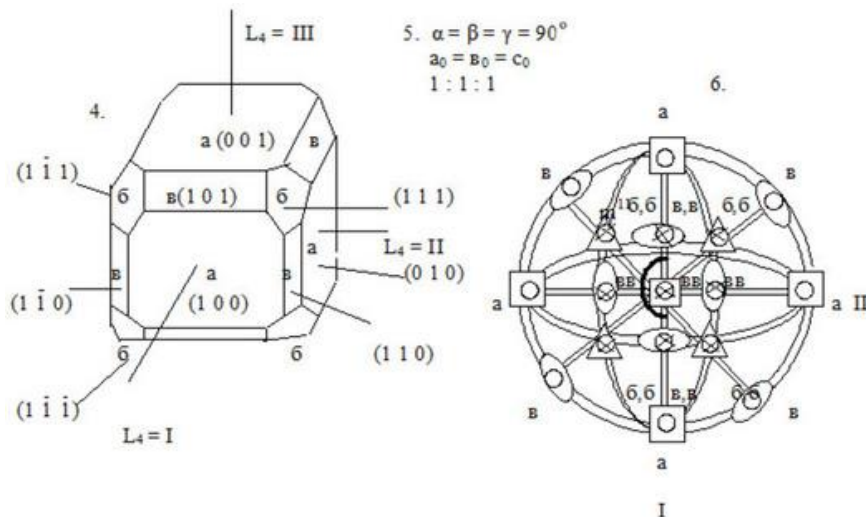


Рис. 23. Модель кристала

Розв'язання:

- 1) гексаєдр;
 - 2) октаєдр;
 - 3) ромбододекаєдр.
- Усі форми закриті.

Завдання для самостійного виконання

1. Визначити прості форми 5–10 моделей кристалів.
2. Виконати установку 5–10 моделей кристалів різних категорій.
3. Навести індекси винайдених простих форм.

Практична робота № 4. Розрахунок кристалохімічних радіусів сполук

Мета роботи: вивчення закономірностей розрахунку кристалохімічних радіусів у сполуках з різним типом зв'язку.

Короткі теоретичні відомості

Під час утворення хімічних сполук зазвичай вихідні радіуси елементів деформуються та відбувається перекривання атомів, основні типи якого подано на рис. 24.

При визначенні кристалохімічних радіусів у сполуках виходять із найпростіших міркувань, тому вводять поняття «ефективного» радіуса. Для цього уявляють атоми (йони) у структурі кристалу як жорсткі кулі, що дотикаються, так що відстань між їх центрами дорівнює сумі їх радіусів.

Визначення кристалохімічних (ефективних) радіусів сполук розглянемо на прикладі сполук з металічним та іонним типами.

У сполуках з металічним типом зв'язку спосіб розрахування кристалохімічного радіуса залежить від типу решітки (щільного пакування). Як відомо, більшість металів утворюють одну з наступних високосиметричних решіток зі щільною упаковкою атомів.

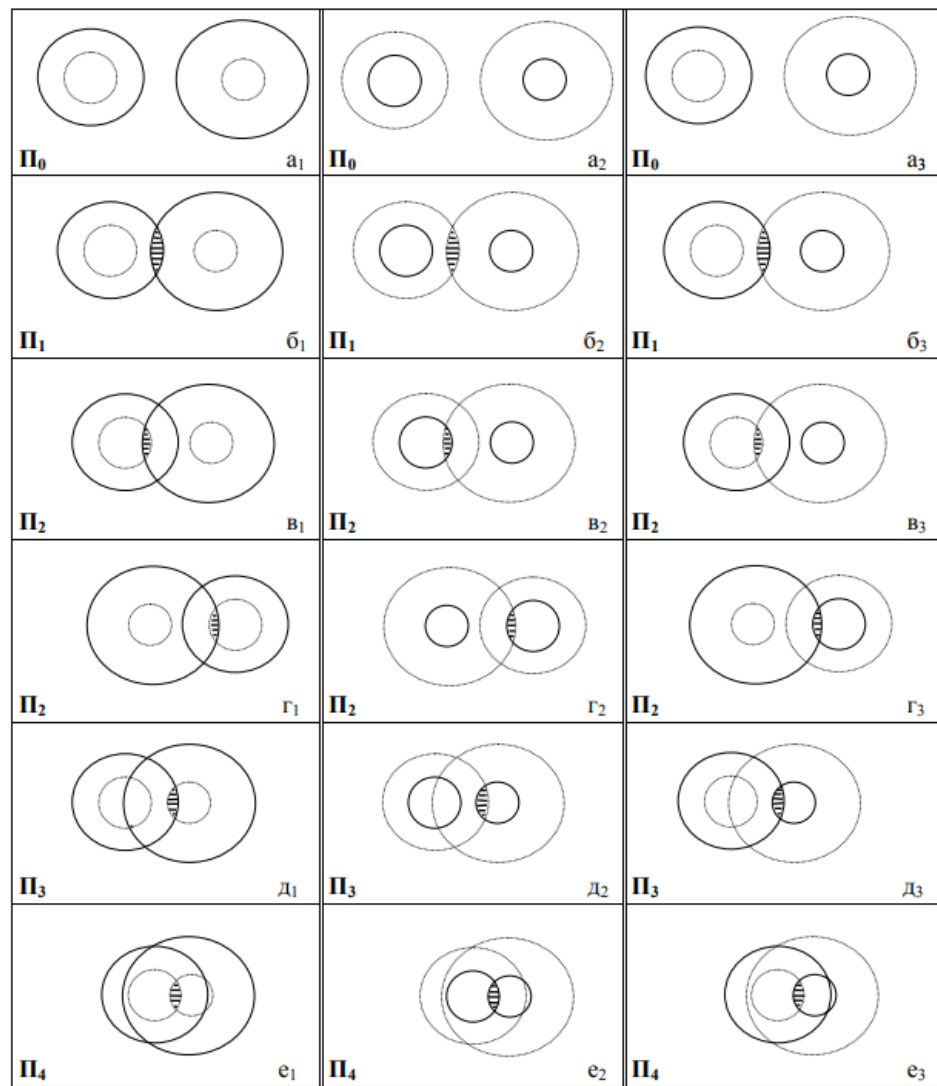


Рис. 24. Схематичне зображення основних типів перекривання атомів

Кристалічні решітки, характерні сполукам з металічним типом зв'язку, наведено на рис. 25.

Кубічне об'ємцентроване щільне пакування – атоми розташовані в вершинах куба та один атом в центрі об'єму куба. У цьому разі, для розрахування кристалохімічного радіусу потрібно виміряти міжядерну відстань у відповідному металі і поділити на два.

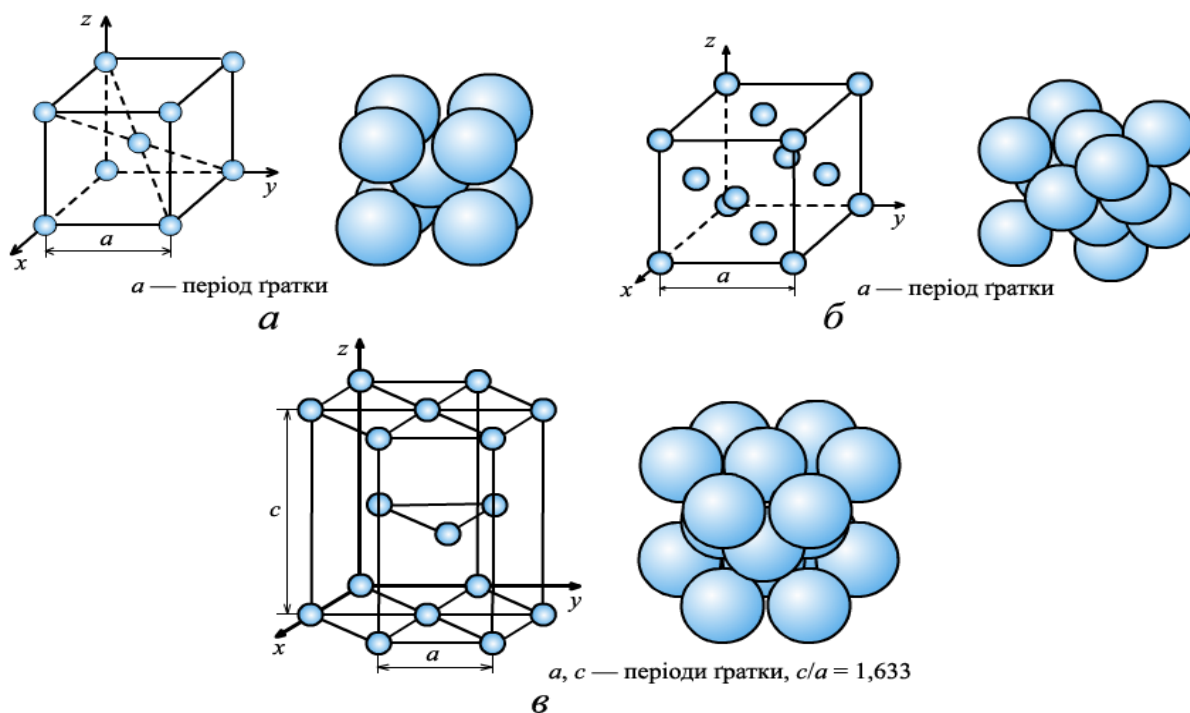


Рис. 25. Елементарні кристалічні решітки: об'ємоцентричний куб (а);
гранецентричний куб (б); гексагональна щільного пакування (в)

Кубічне гранецентроване щільне пакування – атоми розташовані в вершинах куба та в центрі кожної грані. В цьому випадку для розрахування кристалохімічного радіусу використовують теорему Піфагора.

Гексагональне щільне пакування – атоми розташовані в вершинах та в центрі шестигранних основ призми, а три атоми – в середній площині призми. У цьому разі гексагонального щільного пакування визначення кристалохімічного радіусу проводять аналогічно до кубічного об'ємоцентрованого пакування.

Для обчислення радіусів в йонних сполуках спочатку визначають хоча б один з них і далі, використовуючи правило адитивності $R_{ab} = r_a + r_b$, розраховують всі інші, віднімаючи від значення межатомної відстані значення відомого радіуса. Згідно з йонною моделлю В. Косселя, негативні частинки – електрони, відриваючись від одного атома і тим самим перетворюючи його в катіон (К), переносяться до іншого атома, надаючи йому негативний заряд (роблячи його аніоном (А)) і цим збільшуючи його розмір.

Приклади розрахунку кристалохімічних радіусів

Приклад 1: дана сполука CsCl. Значення радіуса $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$. Визначити радіус Cs^+ . Значення міжядерної відстані $a = 7,132 \text{ \AA}$.

Розв'язування: для розрахунку радіуса Cs^+ скористаємось теоремою Піфагора (рис. 26):

$$(2 \cdot R_{\text{Cl}^-} + 2 \cdot R_{\text{Cs}^+})^2 = a^2 + a^2,$$

$$2 \cdot R_{\text{Cl}^-} + 2 \cdot R_{\text{Cs}^+} = \sqrt{2a^2},$$

$$R_{\text{Cl}^-} + R_{\text{Cs}^+} = \frac{\sqrt{2}a}{2},$$

$$R_{\text{Cs}^+} = \frac{\sqrt{2}a}{2} - R_{\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 7,132 - 1,81 = 3,23 \text{ \AA}.$$

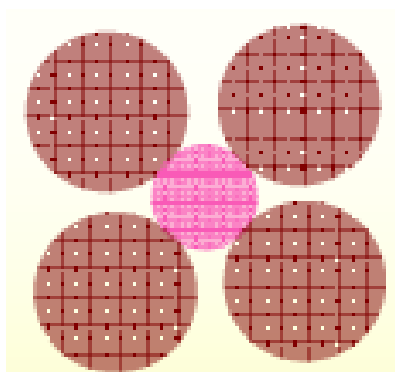


Рис. 26. Будова сполуки CsCl

Завдання для самостійного виконання

Значення між'ядерних відстаней наведено в Додатку 6.

1. Визначити кристалохімічний радіус калію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

2. Визначити кристалохімічний радіус α -Са. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

3. Дана сполука NaCl. Значення радіуса $\text{Na}^+ = 0,98 \text{ \AA}$. Визначити радіус Cl^- , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

4. Визначити кристалохімічний радіус літію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

5. Визначити кристалохімічний радіус церію. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

6. Дана сполука BaO , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{O}^- = 1,36 \text{ \AA}$. Визначити радіус Ba^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

7. Визначити кристалохімічний радіус $\beta\text{-Ti}$. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

8. Визначити кристалохімічний радіус $\alpha\text{-Sr}$. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

9. Дана сполука CaO , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{O}^- = 1,36 \text{ \AA}$. Визначити радіус Ca^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

10. Визначити кристалохімічний радіус $\beta\text{-Zr}$. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

11. Визначити кристалохімічний радіус плюмбуму. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

12. Дана сполука CsF , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$. Визначити радіус Cs^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

13. Визначити кристалохімічний радіус танталу. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

14. Визначити кристалохімічний радіус нікелю. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

15. Дана сполука LiF , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$. Визначити радіус Li^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

16. Визначити кристалохімічний радіус вольфраму. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

17. Визначити кристалохімічний радіус аргентуму. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

18. Дана сполука CsI, що має структуру CsCl. Значення радіуса $r = 2,2 \text{ \AA}$. Визначити радіус Cs^+ .

19. Визначити кристалохімічний радіус ванадію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

20. Визначити кристалохімічний радіус ауруму. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

21. Дана сполука MgO, що має структуру NaCl. Значення радіуса $\text{O}^- = 1,36 \text{ \AA}$. Визначити радіус Mg^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

22. Визначити кристалохімічний радіус $\alpha\text{-Fe}$. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

23. Визначити кристалохімічний радіус паладію. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

24. Дана сполука NaI, що має структуру NaCl. Значення радіуса $r = 2,2 \text{ \AA}$. Визначити радіус Na^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

25. Визначити кристалохімічний радіус хрому. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

26. Визначити кристалохімічний радіус платини. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

27. Дана сполука RbBr, що має структуру NaCl. Значення радіуса $\text{Br}^- = 1,96 \text{ \AA}$. Визначити радіус Rb^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

28. Визначити кристалохімічний радіус барію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

29. Визначити кристалохімічний радіус родію. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

30. Дана сполука SrO , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{O}^- = 1,36 \text{ \AA}$. Визначити радіус Sr^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

31. Визначити кристалохімічний радіус ніобію. Тип щільного пакування – кубічне об'ємоцентроване.

32. Визначити кристалохімічний радіус $\gamma\text{-Fe}$. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

33. Дана сполука KBr , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{Br}^- = 1,96 \text{ \AA}$. Визначити радіус K^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

34. Визначити кристалохімічний радіус магнію. Тип щільного пакування – гексагональне.

35. Визначити кристалохімічний радіус $\alpha\text{-Co}$. Тип щільного пакування – кубічне гранецентроване.

36. Дана сполука CsBr , що має структуру CsCl . Значення радіуса $\text{Br}^- = 1,96 \text{ \AA}$. Визначити радіус Cs^+ .

37. Визначити кристалохімічний радіус $\alpha\text{-Ti}$. Тип щільного пакування – гексагональне.

38. Дана сполука KCl , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{Cl}^- = 1,81 \text{ \AA}$. Визначити радіус K^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

39. Визначити кристалохімічний радіус кадмію. Тип щільного пакування – гексагональне.

40. Дана сполука KF , що має структуру NaCl . Значення радіуса $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$. Визначити радіус K^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

41. Визначити кристалохімічний радіус ренію. Тип щільного пакування – гексагональне.

42. Дана сполука KI, що має структуру NaCl. Значення радіуса $I^- = 2,2 \text{ \AA}$. Визначити радіус K^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

43. Визначити кристалохімічний радіус осмію. Тип щільного пакування – гексагональне.

44. Дана сполука LiI, що має структуру NaCl. Значення радіуса $I^- = 2,2 \text{ \AA}$. Визначити радіус Li^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристалу здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

45. Визначити кристалохімічний радіус цинку. Тип щільного пакування – гексагональне.

46. Дана сполука NaBr, що має структуру NaCl. Значення радіуса $Br^- = 1,96 \text{ \AA}$. Визначити радіус Na^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

47. Визначити кристалохімічний радіус β -Co. Тип щільного пакування – гексагональне.

48. Визначити кристалохімічний радіус берилію. Тип щільного пакування – гексагональне.

49. Дана сполука PbS, що має структуру NaCl. Значення радіуса $S^- = 1,82 \text{ \AA}$. Визначити радіус Pb^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

50. Визначити кристалохімічний радіус β -Ca. Тип щільного пакування – гексагональне.

51. Дана сполука RbCl, що має структуру NaCl. Значення радіуса $Cl^- = 1,81 \text{ \AA}$. Визначити радіус Rb^+ , вважаючи, що в структурі йонного кристала здійснюється зв'язок між йонами різних знаків.

52. Визначити кристалохімічний радіус рутенію. Тип щільного пакування – гексагональне.

Практична робота № 5. Визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників

Мета роботи: встановлення координаційних чисел та координаційних багатогранників атомів (йонів) в структурі різних сполук

Короткі теоретичні відомості

Число однотипних сусідніх атомів (йонів протилежного знаку) з найближчого оточення в кристалічній структурі даного атома (йона) називається *координаційним числом* (КЧ) атома (йона). Геометрична фігура, що виходить при сполученні центрів цих атомів (йонів) прямими лініями називається *координаційним багатогранником* (КБ) [7,15].

Історія КЧ та КБ була такою. Л. К. Полінгом запропонував надавати зображення катіонів у вигляді координаційних багатогранників (поліедрів) – октаедрів та тетраедрів (рис. 27).

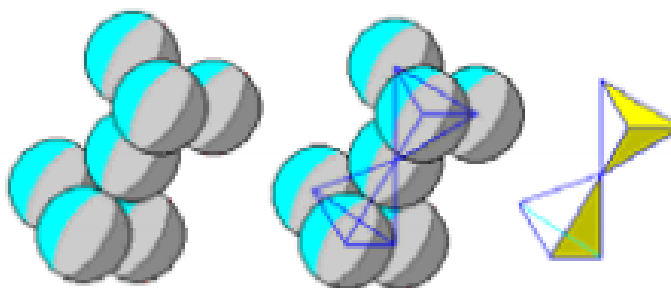


Рис. 27. Катіони та відповідні їм КБ

Потім М. В. Белов запропонував використовувати метод Л. К. Полінга для будь-яких структур (рис. 28). При цьому з'ясував, що одному координаційному числу можуть відповідати різні поліедри (рис. 29).

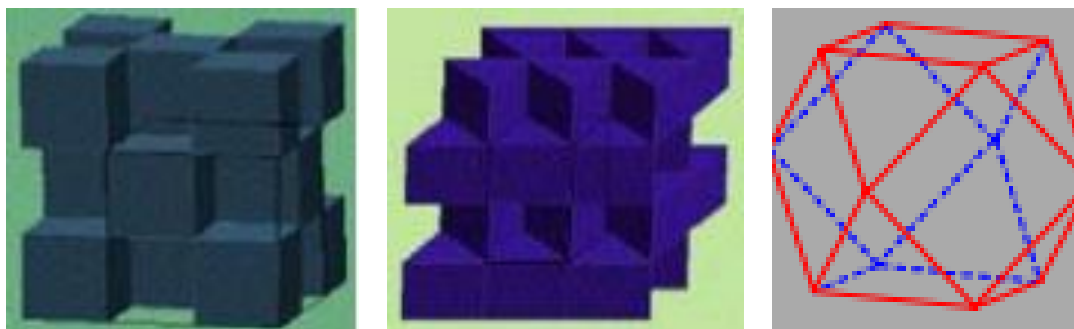


Рис. 28. Зображення КБ для різних структур

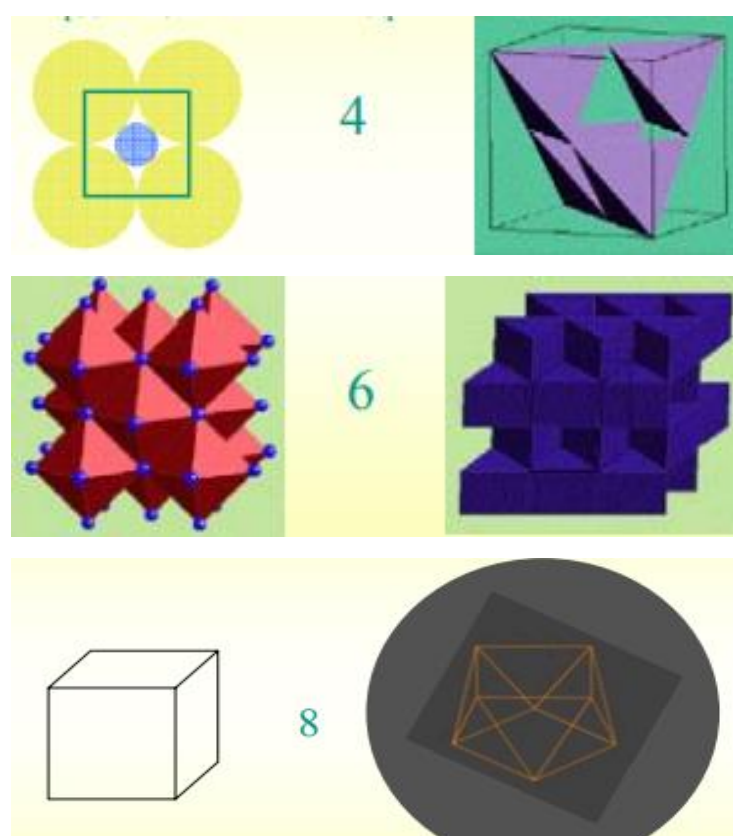


Рис. 29. Різні структури та однакові КБ

Типові координаційні числа та відповідні координаційні багатогранники наведено в розд. 3, табл. 3.2.

Приклади визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників

Приклад 1: визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів натрію та хлору в структурі кам'яної солі (рис.30).

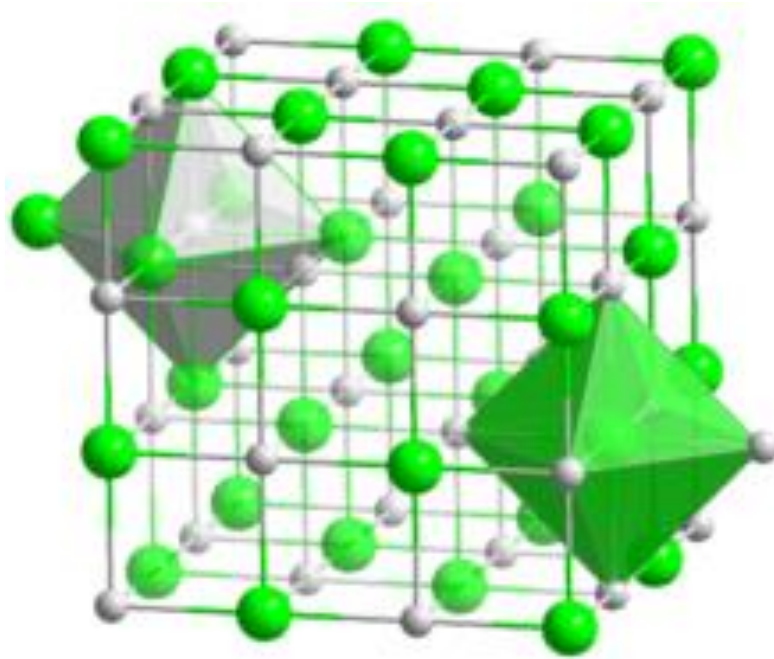


Рис. 30. Структура NaCl

Розв'язування: в структурі кам'яної солі кожен іон натрію оточений шістьма іонами хлору, тобто КЧ = 6. Йони хлору розташовані у вершинах октаедра, отже координаційний багатогранник – октаедр. Таке ж оточення характерне і для іонів хлору відносно іонів натрію.

Приклад 2: визначити координаційне число та координаційний багатогранник іонів вуглецю в структурі алмазу (рис. 31).

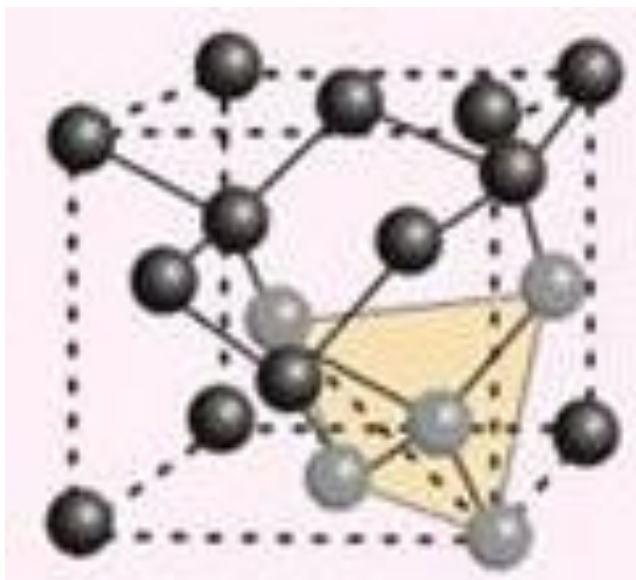


Рис. 31. Структура алмазу

Розв'язування: в структурі алмазу число найближчих сусідніх атомів, тобто координаційне число, становить 4, координаційний багатогранник – тетраедр.

Приклад 3: визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів кальцію та фтору в структурі флюориту (рис. 32).

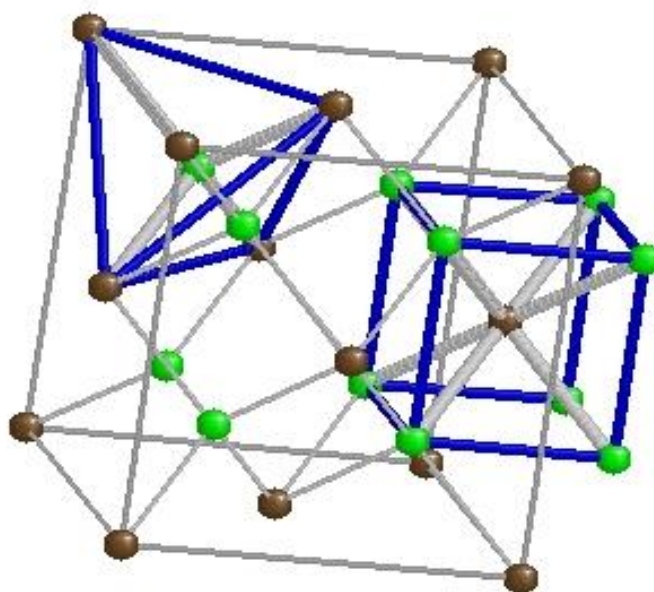


Рис. 32. Структура флюориту

Розв'язування: в структурі флюориту CaF_2 йон кальцію оточений 8-ма іонами фтору, а йон фтору – 4-ма іонами кальцію; к.ч. $\text{Ca}_F = 8$; координаційний багатогранник – куб; к.ч. $F_{\text{Ca}} = 4$; координаційний багатогранник – тетраедр.

Завдання для самостійного виконання

Додаткова інформація для виконання завдань міститься в Додатку 7.

1. Дана структура LiF . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів літію та фтору в структурі.
2. Визначити координаційне число та координаційний багатогранник атома в структурі германію.
3. Дана структура CaO . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів кальцію та кисню в структурі.
4. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів цезію та йоду в структурі CsI .
5. Дана структура NaF . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів натрію та фтору в структурі.
6. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів стронцію та фтору в структурі SrF_2 .
7. Дана структура PbS . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів свинцю та сульфуру в структурі.
8. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів цезію та бромиду в структурі CsBr .
9. Дана структура AgBr . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів срібла та бромиду в структурі.
10. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів срібла та цинку в структурі Ag_2Zn .

11. Дана структура RbF . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів рубідію та фтору в структурі.

12. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів талію та хлору в структурі TlCl .

13. Дана структура MgO . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів магнію та кисню в структурі.

14. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів цезію та фтору в структурі CsF .

15. Дана структура GeTe . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів германію та телуру в структурі.

16. Визначити координаційне число та координаційний багатогранник атома в структурі кремнію.

17. Дана структура LiCl . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів літію та хлору в структурі.

18. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів купруму та фтору в структурі CuF_2 .

19. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів рубідію та броду в структурі RbBr .

20. Дана структура AgCl . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів аргентуму та хлору в структурі.

21. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів купруму та цинку в структурі CuZn .

22. Дана структура MnO . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів марганцю та кисню в структурі.

23. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів талію та броду в структурі TlBr .

24. Дана структура RbCl . Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів рубідію та хлору в структурі.

25. Визначити координаційне число та координаційний багатогранник атома в структурі сірого олова.

26. Дана структура FeO. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів феруму та кисню в структурі.

27. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів рубідію та йоду в структурі RbI.

28. Дана структура SnTe. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів стануму та телуру в структурі.

29. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів цирконію та фтору в структурі ZrF₂.

30. Дана структура AgF. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів аргентуму та фтору в структурі.

31. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів аргентуму та цинку в структурі AgZn.

32. Дана структура PbTe. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів плюмбуму та телуру в структурі.

33. Дана структура TiO. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів титану та кисню в структурі.

34. Дана структура NiO. Визначити координаційні числа та координаційні багатогранники йонів нікелю та кисню в структурі.

Практична робота № 6. Визначення стехіометричної формули речовини

Мета роботи: визначення структурних, формульних одиниць та розрахування загальної кількості атомів, що припадає на одну елементарну комірку.

Короткі теоретичні відомості

Визначення хімічної (стехіометричної) формули речовини ґрунтується на підрахунку числа атомів кожного сорту, що припадають на одну елементарну комірку.

Число структурних одиниць (СО) показує, скільки треба взяти атомів (молекул) даної хімічної сполуки, щоб побудувати одну елементарну комірку. Число СО завжди більше одиниці й набуває лише цілих чисельних значень [7].

Для простих речовин, які складаються з атомів одного елементу (Сu, Fe, Se), число структурних одиниць відповідає числу атомів в елементарній комірці. Для простих молекулярних речовин (I_2 , S_8) та молекулярних сполук (CO_2) число СО рівне числу молекул в комірці. В переважній більшості неорганічних сполук ($NaCl$, CaF_2 , $CuAu$) замість терміну «кількість молекул» використовують термін число «формульних» одиниць Z .

Приклади визначення структурних та формульних одиниць

Приклад 1: дана структура $CsCl$. Визначити число структурних та формульних одиниць, вказати положення атомів в структурі та їх кількість (рис. 33).

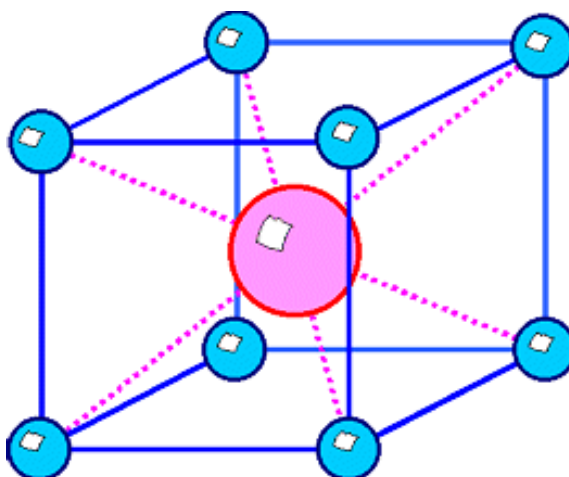


Рис. 1. Структура хлориду цезію

Розв'язування: у структурі CsCl один атом Cl перебуває в центрі комірки, атоми Cs займають 8 вершин, тобто на 1 комірку припадає $8 \times 1/8 = 1$ атом Cs, отже, $A : B = 1:1$, стехіометрична формула AB (CsCl), $Z = 2$.

Розрахування загального числа атомів, що припадає на одну елементарну комірку CsCl наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Розрахунок загального числа атомів елементарної комірки в структурі CsCl

Положення атома	Об'єм, що входить в комірку	Число атомів	Всього на комірку припадає
В вершині	1/8	8	1 (цезій)
В середині ребра	1/4	0	-
В центрі грані	1/2	0	-
В центрі комірки	1	1	1 (хлор)

Приклад 2: дана структура CaF₂. Визначити число структурних та формульних одиниць у структурі CaF₂, вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

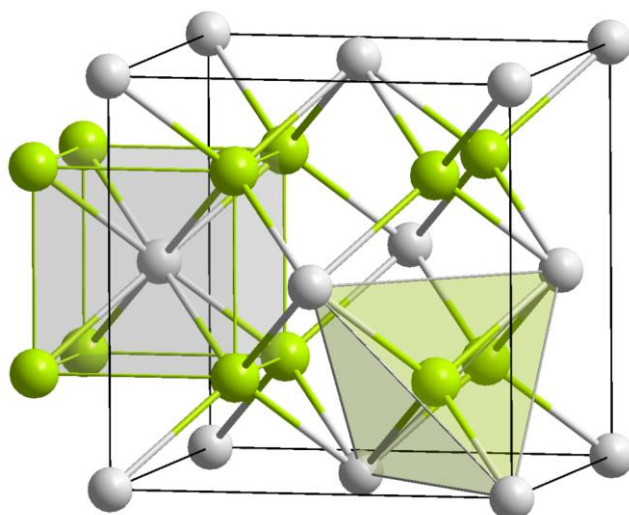


Рис. 2. Структура флюориту

Розв'язування: у структурі флюориту CaF₂ атоми Ca займають вузли гранецентрованого осередку, число структурних одиниць типу А (Ca) дорівнює 4 (табл. 3). У структурі флюориту координаційне число Ca = 8 (табл. 3),

координаційне число $F = 4$, відношення координаційних чисел дорівнює $8:4 = 2:1$, стехіометрична формула AB_2 (CaF_2).

На одну елементарну комірку припадає 4 атоми Ca та 8 атомів F. Число структурних одиниць $Z = 4$.

Таблиця 3. Розрахунок загальної кількості атомів елементарної комірки в структурі CaF_2

Положення атома	Об'єм, що входить в комірку	Число атомів	Всього на комірку припадає
В вершині	1/8	8	1 (кальцій)
В середині ребра	1/4	0	-
В центрі грані	1/2	6	3 (кальцій)
В центрі комірки	1	8	8 (фтор)

Завдання для самостійного виконання

Додаткова інформація для виконання завдань міститься в Додатку 7.

1. Дана структура LiF. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
2. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі германію
3. Дана структура CaO. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
4. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі CsI.
5. Дана структура NaF. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
6. Вказати положення та кількість атомів в структурі SrF_2 . Визначити число структурних та формульних одиниць.
7. Дана структура PbS. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
8. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі CsBr.

9. Дана структура AgBr . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
10. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі AuZn .
11. Дана структура RbF . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
12. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі TlCl .
13. Дана структура MgO . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
14. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі CsF .
15. Дана структура GeTe . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
16. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі кремнію.
17. Дана структура LiCl . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
18. Вказати положення та кількість атомів в структурі CuF_2 . Визначити число структурних та формульних одиниць.
19. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі RbBr .
20. Дана структура AgCl . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
21. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі CuZn .
22. Дана структура MnO . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
23. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі TlBr .
24. Дана структура RbCl . Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.
25. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі сірого олова.

26. Дана структура FeO. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

27. Вказати число структурних та формульних одиниць структурі RbI.

28. Дана структура SnTe. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

29. Вказати положення та кількість атомів в структурі ZrF_2 . Визначити число структурних та формульних одиниць.

30. Дана структура AgF. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

31. Вказати число структурних та формульних одиниць в структурі AgZn.

32. Дана структура PbTe. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

33. Дана структура TiO. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

34. Дана структура NiO. Визначити число структурних та формульних одиниць; вказати положення атомів в структурі та їх кількість.

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ДОМАШНЬОЇ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ (ДКР)

Основні положення

Домашню контрольну роботу (ДКР) подають у вигляді спеціально підготовленого рукопису (шрифт Times New Roman, 14 пт, полуторний інтервал), що викладається українською мовою. При друкуванні тексту роботи необхідно залишати поля наступних розмірів: зліва – 30 мм, справа – 10 мм, зверху – 20 мм та знизу – 20 мм.

Титульний аркуш має містити повну назву навчального закладу та його відомчу підпорядкованість, назву факультету та кафедри, назву роботи, дані про студента та наукового керівника, місто та рік подання роботи до захисту. Нумерація сторінок на титульному аркуші не проставляється. Зразок оформлення титульного аркушу міститься у Додатку 8.

Зміст роботи повинен відповідати завданню до ДКР. Єдиною відмінністю є зазначення номерів сторінок.

Висновки повинні містити результати виконаного завдання. Після висновків подають «Список використаних джерел», який має містити повний бібліографічний опис будь-яких документів, наукових праць та довідкової літератури, використаних автором у будь-якій формі. Оформлення списку використаних джерел повинно відповідати вимогам чинного стандарту з бібліографічного опису ДСТУ ГОСТ 7.1:2006. Список використаних джерел слід розміщувати в порядку появи посилань у тексті.

Завдання

Домашня контрольна робота має містити:

1. Теоретична частина.

Опис заданої сполуки (*обсяг 2–3 сторінки*) за наступними пунктами:

1) хімічний склад та походження;

- 2) фізичні (щільність, механічні, теплові, електричні, оптичні, магнітні, скалярні характеристики) властивості з наданням зображення зовнішнього вигляду сполуки (кристалу);
- 3) хімічний зв'язок та характер структури;
- 4) родовища в Україні;
- 5) практичне значення та застосування.

2. Практична частина.

- 1) Елементарна комірка (рисунок) та її проекція, параметри комірки, число атомів в комірці, їх координати (базис);
 - 2) тип решітки з обґрунтуванням, число структурних та формульних одиниць;
 - 3) КЧ (розрахування); відстань між атомами;
 - 4) КБ (рисунок); прості форми: індексування граней;
 - 5) елементи симетрії Браве (запис формули за Флінтом), клас симетрії, запис за міжнародною символікою (за Германно-Могеном), стереографічна проекція.

Приклад виконання практичної частини ДКР

Сполука: *стануму (II) оксид*.

1. На рис. 1 наведено елементарну комірку SnO та її проекцію на площину.

Для сполуки стануму (II) оксиду характерна тетрагональна сингонія з параметрами комірки: $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;

$a = 0,3802$ нм; $c = 0,4837$ нм.

Координати атомів в комірці (їх базис):

- 1) O $[[0;0;0]]$;
- 2) Sn $[[0;1;0]]$.

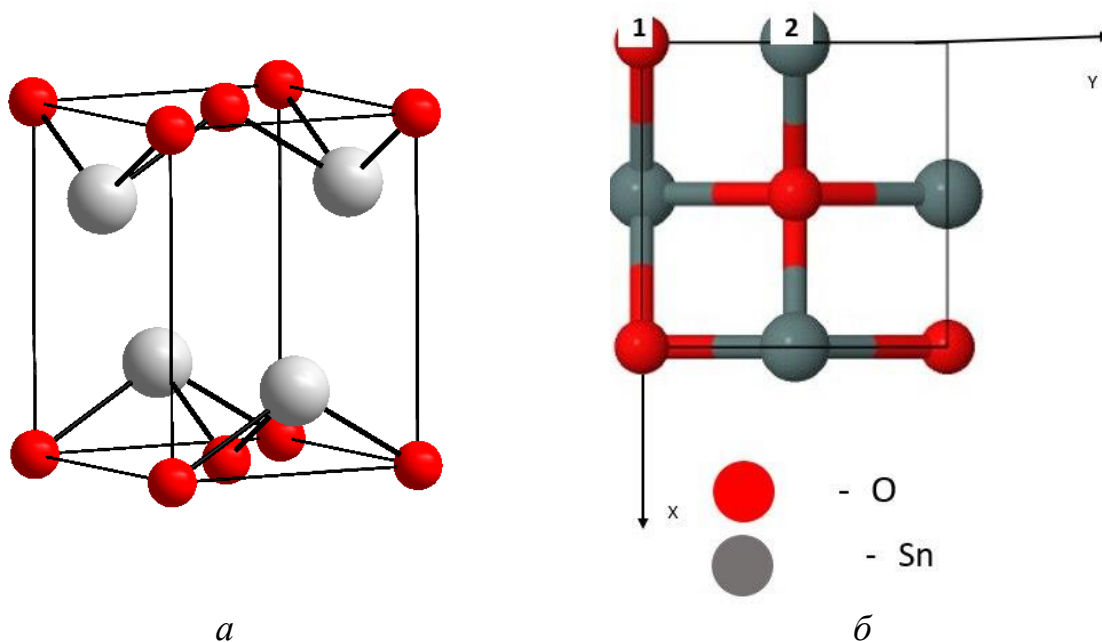


Рис. 1. Елементарна комірка SnO (а) та її проекція (б)

Число атомів в елементарній комірці розраховуємо, приймаючи до уваги розташування атомів. Розрахунок числа атомів, що припадає на одну елементарну комірку SnO наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Розрахунок числа атомів в комірці

Положення атома	Об'єм, що входить в комірку	Число атомів	Всього на комірку припадає
В вершині	1/8	8	1 (оксиген)
В середині ребра	1/4	-	-
В центрі грані	1/2	6	2 (станум) 1 (оксиген)
В центрі комірки	1	-	-

Отже, комірка містить 4 атоми.

2. Тип решітки Браве SnO – примітивна тетрагональна. В тетрагональній сингонії два з трьох базових векторів мають однакову довжину, а третій відрізняється від них. При цьому всі три вектори перпендикулярні один одному (рис. 2).

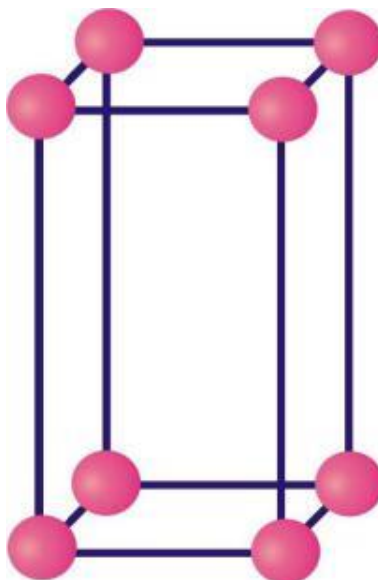


Рис. 2. Тип решітки Браве SnO

Характерним елементом симетрії структури SnO є наявність осі 4-го порядку. Просторова група: $P4_2/nmm$

Індекс Пірсона: tP4 (t – тетрагональна сингонія; P – примітивна решітка; цифра вказує кількість атомів або структурних одиниць).

Число структурних одиниць, тобто кількість атомів для формування однієї елементарної комірки SnO, $CO = 1(O) + 2(Sn) + 1(O) = 4$.

Число формульних одиниць SnO $Z = 4 / (1+1) = 2$.

3. У структурі SnO кожен атом стануму оточений чотирма атомами оксигену, а кожен атом оксигену має в своєму оточенні чотири атоми стануму. Тобто координаційні числа атомів стануму та оксигену рівні між собою і дорівнюють:

$$K.Ч.(Sn) = K.Ч.(O) = 4.$$

Атомні радіуси для стануму та оксигену становлять:

$$R(Sn^{2+}) = 0,99479 \text{ \AA}.$$

$$R(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}.$$

Значення міжатомної відстані розраховуємо за формулою:

$$a = 2 R(O^{2-}) + 2 R(Sn^{2+}) = 2 \cdot 1,40 + 2 \cdot 0,99479 = 4,78958$$

4. Виходячи зі значення координаційних чисел, координаційними багатогранниками атомів в сполуці стануму (II) оксиду є октаедри (рис. 3). Проста форма, октаедр, містить 8 однакових граней у формі трикутників ($\alpha = 45^\circ$).

Індекси грані біпіраміди – (1 0 1).

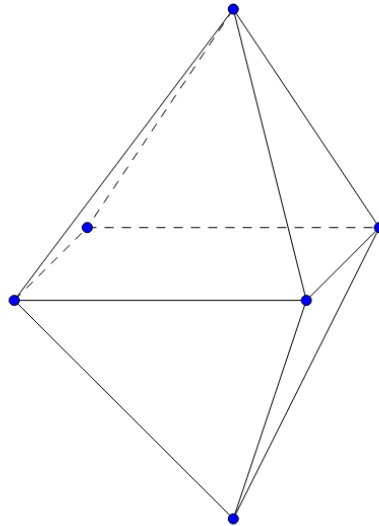


Рис. 3. Координаційний багатогранник SnO

5. Кристалічний багатогранник структури стануму (II) оксиду містить одну вісь четвертого порядку, чотири осі другого порядку, п'ять площин та центр симетрії. Отже, ця сполука належить до планаксіального класу симетрії.

Формула по Флінту – L_44L_25PC .

Формула за міжнародною символікою – $4/m\bar{3}m$.

На рис. 4 представлена стереографічна проекція SnO з нанесеними елементами симетрії.

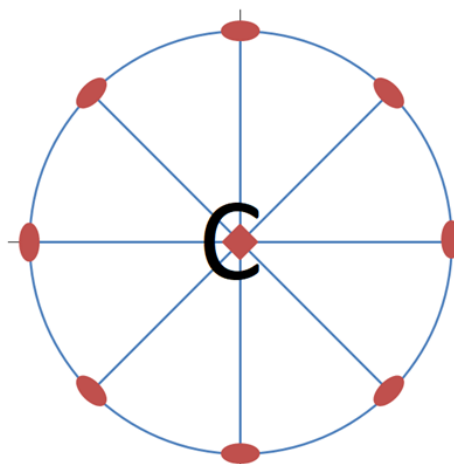


Рис. 4. Стереографічна проекція SnO

Висновки повинні містити інформацію стосовно типу решітки Браве, просторової групи, координаційних чисел та координаційних багатогранників, числа структурних та формульних одиниць, елементів та класу симетрії.

Варіанти завдань для ДКР

Варіант	Сполука
1	Au
2	CdS
3	δ -Fe
4	α -Ti
5	MnO
6	α -Fe ₂ O ₃
7	VO ₂
8	BaTiO ₃
9	NiCo ₂ O ₄
10	NiO
11	Ti ₂ O ₃
12	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
13	β -Ca
14	CdSe
15	Ag
16	γ -Fe ₂ O ₃
17	Ca(OH) ₂
18	CoS ₂
19	Sn (сіре олово)
20	ZnO
21	Fe ₃ O ₄
22	Fe(OH) ₂
23	CaCO ₃
24	ZrO ₂ (кубічна модифікація)
25	Al(OH) ₃
26	SnO ₂
27	CaSO ₄
28	C ₆₀ (фулерен)
29	FeO
30	WSe ₂
31	TiO ₂ (анатаз)
32	Ca ₃ (PO ₄) ₂
33	SiO ₂
34	C (алмаз)
35	TiO ₂ (рутил)

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО САМОСТІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ

Загальні положення

Самостійне вивчення дисципліни студентом є самостійною навчальною діяльністю студента, що організована викладачем та здійснюється без його участі, але за його завданнями і під його контролем.

Самостійне вивчення дисципліни має ряд властивостей:

- 1) виконується самостійно поза розкладом навчальних занять;
- 2) виконується за індивідуальними завданнями;
- 3) передбачає використання сучасних освітніх технологій;
- 4) проводиться паралельно і у взаємодії з аудиторною роботою з дисципліни;
- 5) забезпечує формування компонентів дисциплінарних компетенцій «знати», «вміти» і «володіти».

Після засвоєння дисципліни «Структурна неорганічна хімія» студент має продемонструвати *здатність* використовувати здобуті теоретичні знання для встановлення будови речовин та особливостей складу в різних агрегатних станах: газоподібному, рідкому, кристалічному; загальних принципів будови кристалів і класифікації кристалічних структур; особливостей геометрії та симетрії молекул та кристалів. Студенти також мають продемонструвати уміння встановлювати зв'язки між структурою кристалів і природою хімічної взаємодії атомів; між кристалічною структурою і фізико-хімічними властивостями кристалічних речовин. Набути досвід в охарактеризуванні будови неорганічних речовин у різних агрегатних станах; у визначенні елементів симетрії та встановленні формули симетрії молекул та кристалів; у визначенні залежності енергії кристалічних структур від типу зв'язків в кристалах, у дослідженні кристалів рентгеноструктурним аналізом.

Особливості самостійного вивчення дисципліни

Особливостями самостійного вивчення дисципліни «Структурна неорганічна хімія» студентами спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» є те, що студентам при самостійному вивченні даної дисципліни окрім представленого курсу лекцій в підручнику необхідно буде додатково опанувати і іншу літературу для якісного виконання домашньої контрольної роботи. Студенти повинні самостійно виконати домашню контрольну роботу. В результаті студентам необхідно буде тісно співпрацювати із викладачем для успішного засвоєння дисципліни.

Особливістю проходження практикуму студентами є виконання індивідуальних завдань за тематикою практичних робіт, що направлено на розширення і поглиблення компонентів дисциплінарних компетенцій «знати», «вміти» і «володіти», як правило, до рівня «середній» і «високий».

Зміст роботи полягає у дослідженні студентами питання за тематикою практичних робіт, які потребують поглибленого засвоєння компонентів компетенції з метою досягнення таких цільових індикаторів як: вміє застосовувати на практиці; вміє аналізувати; вміє оцінювати. Це можливо досягти, наприклад, виконанням ситуаційної задачі з використанням практичної термінології.

Формою представлення результатів виконання індивідуальних завдань за тематикою практичних робіт є звіт про їх виконання. Контроль рівня засвоєння заданих компонентів компетенцій включає захист всіх робіт.

Взаємодія студентів з викладачем під час самостійного вивчення дисципліни відбувається за допомогою електронної пошти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Азимов А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии / А. Азимов. – М. : Мир, 1983. – 187 с.
2. Зефирова О. Н. Краткий курс истории и методологии химии / О. Н. Зефирова. – М. : Анабасис, 2007. – 140 с.
3. Левченков С. И. Краткий очерк истории химии / С. И. Левченков. – Ростов н/Д : Изд-во РГУ, 2006. – 112 с.
4. Миттова И. Я. История химии с древнейших времен до конца XX века : учеб. пособие в 2-х томах / И. Я. Миттова, А. М. Самойлов. – Долгопрудный : ИД «Интеллект», 2009. – 416 с.
5. Соловьев Ю. И. История химии. Развитие химии с древнейших времён до конца XIX века / Ю. И. Соловьев. – М. : Просвещение, 1983. – 368 с.
6. Пчелінцев В. О. Кристаллографія, кристалохімія та мінералогія : навч. посіб. / В. О. Пчелінцев. – Суми : СумДУ, 2007. – 226 с.
7. Зиман З. З. Основи структурної кристаллографії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / З. З. Зиман. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 212 с.
8. Вест А. М. Химия твердого тела. Теория и приложения, в 2-х ч. Ч. 1 / А. М. Вест под ред. Акад. Ю. Д. Третьякова, – М. : Мир, 1988. – 558 с.
9. Карапетьянц М. Х. Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Высш. шк., 1978. – 304 с.
10. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии / Э. Партэ. – М. : Мир: 1993. – 144 с.
11. Мюллер У. Структурная неорганическая химия / У. Мюллер. – Долгопрудный : Изд. дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
12. Кузьмичева Г. М. Основные разделы кристаллографии : учеб. пособ. / Г. М. Кузьмичева. – М. : МИТХТ, 2002. – 80 с.
13. Попов Г. М. Кристаллография / Г. М. Попов, И. И. Шафрановский. – М. : Высш. шк., 1972. – 352 с.

14. Шевченко Л. Л. Кристалохімія : підручник / Л. Л. Шевченко. – Київ : Вища шк., 1993. – 174 с.
15. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М. : КДУ, 2005. – 592 с.
16. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М. : Наука, 1971. – 400 с.
17. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс . – М. : Мир, 1971. – 304 с.
18. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
19. Уэллс А. Структурная неорганическая химия : В 3-х т. / А. Уэллс – М. : Мир, 1987.
20. Ахметов Н. С. Неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк. – 1978. – 716 с.
21. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М. : Химия, 1987. – 696 с.
22. Ормант Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию проводников / Б. Ф. Ормант. – М. : Высш. шк., 1973. – 656 с.

ДОДАТКИ

Додаток № 1. Теореми Ейлера

ТЕОРЕМИ ПРО СПОЛУЧЕННЯ ОПЕРАЦІЙ СИМЕТРІЇ КРИСТАЛІЧНИХ БАГАТОГРАННИКІВ.

Кожний кристалічний багатогранник характеризується певним комплексом елементів симетрії, які являють собою певну комбінацію одного або декількох елементів симетрії, що можливі для цих багатогранників: $P, C, L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, L_{4i}, L_{6i}$.

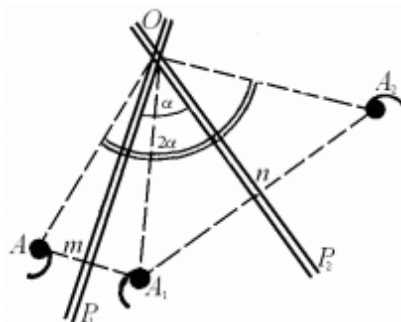
В симетричних багатогранниках операції симетрії сполучаються одна з одною. Враховуючи особливості будови кристалів по відношенню кількості елементів симетрії, маємо певні обмеження кількості їх сполучень. Наприклад, вісь L_4 не може бути перпендикулярною до осі L_3 або осі L_6 . Але, два елемента симетрії неминуче призводять до появи третього, який є рівнодіючим елементом, дія якого дорівнює сумі дії двох перших.

Рівнодійний елемент симетрії можна знайти на основі теорем про сполучення операцій симетрії. Доведемо ці теореми за допомогою ілюстрацій.

Теорема 1. *Лінія перетину двох площин симетрії є віссю симетрії, причому кут повороту навколо цієї осі в два рази більший кута між площинами.*

Доведення цієї теореми представлено на рис. 38. Послідовні відбивання фігурки (коми) в двох дзеркалах, що поставлені під кутом α , еквівалентні повороту на кут 2α навколо осі, яка перпендикулярна площині креслення в точці O .

Теорема 1а (обернена). *Поворот навколо вісі симетрії на кут α еквівалентний відображенням в двох площинах симетрії, що проходять вздовж осі; кут між площинами рівний $\alpha/2$, причому відлік кута проводиться в напрямку повороту.* Доведення теореми впливає з того ж самого рис. 38.



До теорем 1 і 1а.

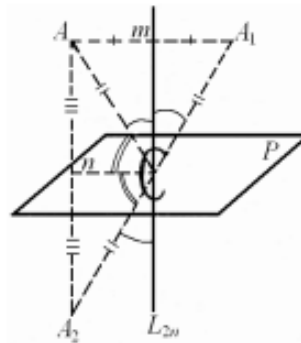
Наслідок теореми 1: Кількість площин симетрії, які проходять через вісь (паралельних осі) рівна порядку осі n . Якщо $\epsilon L_n \parallel P$, то всього буде nP площин.

Теорема 2. Точка перетину парної вісі симетрії з перпендикулярною їй площиною симетрії є центр симетрії.

Теорема 2а (обернена). Якщо є парна вісь симетрії і на ній центр симетрії, то перпендикулярно до цієї осі проходить площина симетрії.

Теорема 2б (обернена). Якщо є центр симетрії і через нього проходить площина симетрії, то перпендикулярно до цієї площині через центр проходить парна вісь симетрії.

Доведення теорем випливає з рис.39, так як будь-яка парна вісь L_{2n} (L_2, L_4, L_6) одночасно є віссю L_2 (її елементарний кут повороту містить ціле число раз в 180° , тобто $\frac{360^\circ}{2n} = \frac{180^\circ}{n}$, де n – ціле число).



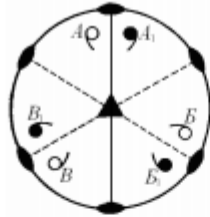
До теорем 2, 2а і 2б

Наслідок із теореми 2: При наявності центра симетрії C сума парних осей дорівнює сумі площин симетрії, причому, кожна парна вісь перпендикулярна площині симетрії.

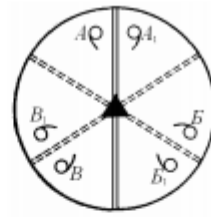
Теорема 3. Якщо є вісь симетрії порядку n і перпендикулярно до цієї осі проходить вісь 2 , то всього є n осей 2 -го порядку, які перпендикулярні до вісі n -го порядку.

Доведемо цю теорему на прикладі осі L_2 , яка лежить в площині креслення і перпендикулярна до осі L_3 . Поворот навколо осі L_2 (на 180°) приведе фігуру A в положення A_1 , поворот навколо осі L_3 (на 120°) приведе A в B і B , A_1 – в B_1 і B_1 . Кожна пара фігур, B та B_1 або B і B_1 , пов'язана між собою також і поворотами навколо осі L_2 , яка проходить між ними в площині креслення, тобто є не одна вісь L_2 , а три такі осі.

Цю теорему легко зрозуміти також і з самого визначення осі симетрії: навколо осі n довільний об'єкт симетрично повторюється n раз. Позначення такого сполучення: $n2$ ($L_n n L_2$).



До теореми 3



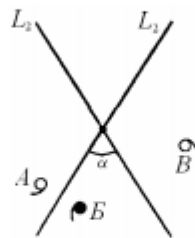
До теореми 4

Теорема 4. Якщо є вісь симетрії n -го порядку і вздовж неї проходить площина симетрії, то таких площин є n .

Доведення показано на рисунках. Площина m , що проходить вздовж осі L_3 , перетворює фігуру $A \rightarrow A_1$. Поворот навколо осі L_3 перетворює $A \rightarrow B$ і $B, A_1 \rightarrow B_1$ і B_1 . Але кожна пара B і B_1 або B і B_1 , пов'язана між собою і відбиванням в площині симетрії, тобто всього є три повздовжні площини m ($L_n n P$).

Теорема 5 (теорема Ейлера). Рівнодійна двох осей симетрії, які перетинаються є третя вісь, що проходить через точку їх перетину.

Рис. ілюструє цю теорему. Дві осі 2 лежать в площині креслення та перетинаються під кутом α . Поворот навколо першої осі приводить фігуру A в положення B , при цьому фігура змінює свій білий колір (лицьова сторона) на чорний (виворіт). Поворот навколо другої осі – в положення B , знову фігура змінює свій колір, вже навпаки. Кінцевий результат схожий на випадок перетину двох площин (див. рис. 38), хоча проміжні операції різні. Фігуру B можна було би отримати також і поворотом фігури A в площині креслення на кут 2α навколо осі симетрії, яка проходить через точку перетину заданих осей.

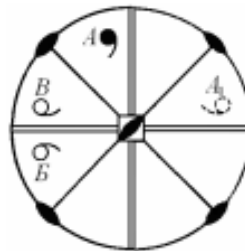


До теореми 5

Справедливість теореми легко доводиться за допомогою сірничкової коробки: якщо до довільної точки на фігурі застосувати послідовно дві задані осі, то результат співпаде із застосуванням однієї третьої осі.

Теорема 6. Площина, що проходить вздовж парної інверсійної вісі симетрії, приводить до появи осі 2-го порядку, яка перпендикулярна інверсійній осі і проходить по бісектрисі кута між площинами.

Доведення цієї теореми ми розглянемо на прикладі осі $\bar{4}$ (рис. Нагадаємо, що інверсійна вісь $\bar{4}$ є одночасно простою віссю симетрії 2. Згідно теореми 4, якщо задана одна площина симетрії P вздовж осі 2, неминуче з'явиться і друга площина симетрії. За допомогою осі $\bar{4}$ переводимо фігуру з положення $A \rightarrow B$ через положення A_1 , а за допомогою другої площини – із $B \rightarrow B$. Можна побачити, що фігура A може перейти в фігуру B також і поворотом навколо осі 2-го порядку, що проходить по бісектрисі кута між площинами симетрії. Дійсно, це вісь 2, а не площина m : фігура B повернута білою стороною, а фігура A – чорною, тобто відбувся поворот з «лиця навиворіт». Отже, від додавання повздовжньої площини симетрії до осі $\bar{4}$ з'явилися друга повздовжня площина m і дві осі 2. Повне сполучення елементів симетрії записується як $L\bar{4}2L_22P$, або L_42L_22PC .



До теореми 6

Аналогічно, якщо додати площину вздовж осі $\bar{6}$, отримуємо сполучення $L\bar{6}3L_23P$, або що і те саме L_33L_24P (або $\bar{6}m2$).

Узагальнимо основні закономірності:

Теорема	При наявності у кристалічного багатогранника	Отримаємо
1	$2P$, які перетинаються під кутом $\alpha/2$	L_n з кутом повороту α
1(наслідок)	$L_n \parallel P$	nP
2	$L_{2n} \perp P$	C
2а	$C + L_{2n}$	$P \perp L_{2n}$
2б	$C + P$	$L_{2n} \perp P$
2(наслідок)	C	$\Sigma L_{2n} = \Sigma P$
3	$L_n \perp L_2$	nL_2
4	$L_n \parallel P$	$L_n nP$
5	$2L_n$ (що перетинаються)	3-тя рівнодійна вісь
6	$L_{2n} \parallel P$	$L_2 \perp L_{2n}$, проходить по бісектрисі кута між площинами

Додаток № 2. Просторові групи та їх міжнародні символи

Двісті тридцять просторових груп (федорівських груп),
відповідних 32 видам симетрії

Вид симетрії	Просторова група
Нижча категорія	
<i>Триклінна сингонія</i>	
1 – моноклічний	$P1$
$\bar{1}$ – пінакоїдальний	$P\bar{1}$
Моноклінна сингонія	
2 – дієдричний осьовий	$P2, P2_1, C2$
m – дієдричний безосьовий	Pm, Pc, Cm, Cc
$2/m$ – ромбо- призматичний	$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$
Ромбічна сингонія	
222 – ромбо- тетраєдричний	$P222, P222_1, P2_12_12, P2_12_12_1, C222_1, C222, F222, I222, I2_12_12_1$
$mm2$ – ромбо- пірамідальний	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pca2_1, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2$
$2/m2/m2/m$ (mmm) – ромбо- дипірамідальний	$P2/m2/m2/m$ ($Pmmm$), $P2/n2/n2/n$ ($Pnnn$), $P2/c2/c2/m$ ($Pccm$), $P2/b2/a2/n$ ($Pban$), $P2_1/m2/m2/a$ ($Pmma$), $P2/n2_1/n2/a$ ($Pnna$), $P2/m2/n2_1/a$ ($Pmna$), $P2_1/c2/c2/a$ ($Pcca$), $P2_1/b2_1/a2/m$ ($Pbam$), $P2_1/c2_1/c2/n$ ($Pccn$), $P2/b2_1/c2_1/m$ ($Pbcm$), $P2_1/n2_1/n2/m$ ($Pnmm$), $P2_1/m2_1/m2/n$ ($Pmmn$), $P2_1/b2/c2_1/n$ ($Pbcn$), $P2_1/b2_1/c2_1/a$ ($Pbca$), $P2_1/n2_1/m2_1/a$ ($Pnma$), $C2/m2/c2_1/m$ ($Cmcm$), $C2/m2/c2_1/a$ ($Cmca$), $C2/m2/m2/m$ ($Cmmm$), $C2/c2/c2/m$ ($Cccm$), $C2/m2/m2/a$ ($Cmma$), $C2/c2/c2/a$ ($Ccca$), $F2/m2/m2/m$ ($Fmmm$), $F2/d2/d2/d$ ($Fddd$), $I2/m2/m2/m$ ($Immm$), $I2/b2/a2/m$ ($Ibam$), $I2/b2/c2/a$ ($Ibca$), $I2/m2/m2/a$ ($Imma$)
Середня категорія	
<i>Тетрагональна сингонія</i>	
4 – тетрагонально- пірамідальний	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$
$\bar{4}$ – тетрагонально- тетраєдричний	$P\bar{4}, I\bar{4}$
422 – тетрагонально- трапецедричний	$P422, P42_12, P4_122, P4_12_12, P4_222, P4_22_12, P4_322, P4_32_12, I422, I4_122$
$4/m$ – тетрагонально- дипірамідальний	$P4/m, P4_2/m, P4/n, P4_2/n, I4/m, I4_1/a$

$4mm$ – дитетрагонально-пірамідальний	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$
$\bar{4}2m$ – тетрагонально-скаленоедричний	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$
$4/m2/m2/m$ ($4/mmm$) – дитетрагонально-дипірамідальний	$P4/m2/m2/m$ ($P4/mmm$), $P4/m2/c2/c$ ($P4/mcc$), $P4/n2/b2/m$ ($P4/nbm$), $P4/n2/n2/c$ ($P4/nnc$), $P4/m2_1/b2/m$ ($P4/mbm$), $P4/m2_1/n2/c$ ($P4/mnc$), $P4/n2_1/m2/m$ ($P4/nmm$), $P4/n2/c2/c$ ($P4/ncc$), $P4_2/m2/m2/c$ ($P4_2/mmc$), $P4_2/m2/c2/m$ ($P4_2/mcm$), $P4_2/n2/b2/c$ ($P4_2/nbc$), $P4_2/n2/n2/m$ ($P4_2/nmm$), $P4_2/m2_1/b2/c$ ($P4_2/mbc$), $P4_2/m2_1/n2/m$ ($P4_2/mnm$), $P4_2/n2_1/m2/c$ ($P4_2/nmc$), $P4_2/n2_1/c2/m$ ($P4_2/ncm$), $I4/m2/m2/m$ ($I4/mmm$), $I4/m2/c2/m$ ($I4/mcm$), $I4_1/a2/m2/d$ ($I4_1/amd$), $I4_1/a2/c2/d$ ($I4_1/acd$)
Тригональна сингонія	
3 – тригонально-пірамідальний	$P3, P3_1, P3_2, R3$
$\bar{3}$ – ромбоедричний	$P\bar{3}, R\bar{3}$
32 – тригонально-трапезоедричний	$P312, P321, P3_112, P3_121, P3_212, P3_221, R32$
$3m$ – дитригонально-пірамідальний	$P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c$
$\bar{3}2/m$ ($\bar{3}m$) – дитригонально-скаленоедричний	$P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, R\bar{3}m, R\bar{3}c$
Гексагональна сингонія	
6 – гексагонально-пірамідальний	$P6, P6_1, P6_5, P6_2, P6_4, P6_3$
$\bar{6}$ – тригонально-дипірамідальний	$P\bar{6}$
$6/m$ – гексагонально-дипірамідальний	$P6/m, P6_3/m$
622 – гексагонально-трапезоедричний	$P622, P6_122, P6_522, P6_222, P6_422, P6_322$
$6mm$ – дигексагонально-пірамідальний	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$
$\bar{6}m2$ – дитригонально-дипірамідальний	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
$6/m2/m2/m$ ($6/mmm$) –	$P6/m2/m2/m$ ($P6/mmm$), $P6/m2/c2/c$ ($P6/mcc$),

дигексагонально- дипірамідальний	$P6_3/m2/c2/m$ ($P6_3/mcm$), $P6_3/m2/m2/c$ ($P6_3/mmc$)
Вища категорія	
Кубічна сингонія	
23 – пентагон- тритетраедричний	$P23$, $F23$, $I23$, $P2_13$, $I2_13$
$2/m\bar{3}$ ($m\bar{3}$) – дидодекаедричний	$P2/m\bar{3}$ ($Pm\bar{3}$), $P2/n\bar{3}$ ($Pn\bar{3}$), $F2/m\bar{3}$ ($Fm\bar{3}$), $F2/d\bar{3}$ ($Fd\bar{3}$), $I2/m\bar{3}$ ($Im\bar{3}$), $P2_1/a\bar{3}$ ($Pa\bar{3}$), $I2_1/a\bar{3}$ ($Ia\bar{3}$)
432 – пентагон- триоктаедричний	$P432$, $P4_232$, $F432$, $F4_132$, $I432$, $P4_332$, $P4_132$, $I4_132$
$\bar{4}3m$ – гекса- тетраедричний	$P\bar{4}3m$, $F\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $F\bar{4}3c$, $I\bar{4}3d$
$4/m\bar{3}2/m$ ($m\bar{3}m$) – гексоктаедричний	$P4/m\bar{3}2/m$ ($Pm\bar{3}m$), $P4/n\bar{3}2/n$ ($Pn\bar{3}n$), $P4_2/m\bar{3}2/n$ ($Pm\bar{3}n$), $P4_2/n\bar{3}2/m$ ($Pn\bar{3}m$), $F4/m\bar{3}2/m$ ($Fm\bar{3}m$), $F4/m\bar{3}2/c$ ($Fm\bar{3}c$), $F4_1/d\bar{3}2/m$ ($Fd\bar{3}m$), $F4_1/d\bar{3}2/c$ ($Fd\bar{3}c$), $I4/m\bar{3}2/m$ ($Im\bar{3}m$), $I4_1/a\bar{3}2/d$ ($Ia\bar{3}d$)

Додаток № 3. Атомні та йонні радіуси

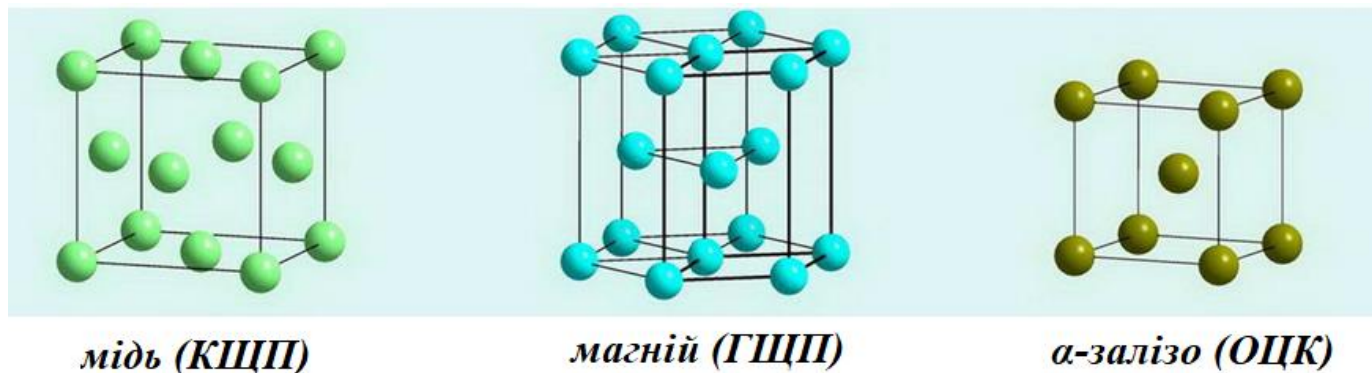
Атомні та йонні радіуси*

H 0,046 1 ⁻ 0,136 1 ⁺ 0,000	He 0,122	Li 0 0,156 1 ⁺ 0,068	Be 0 0,113 2 ⁺ 0,034	B 0 0,091 3 ⁺ (0,020)	C 0 0,077 4 ⁺ 0,020 4 ⁺ 0,015 4 ⁻ (0,260)
N 0 0,071 3 ⁺ 5 ⁺ 0,015 3 ⁻ 0,148	O 2 ⁻ 0,136	F 1 ⁻ 0,133	Ne 0,160	Na 0 0,189 1 ⁺ 0,098	Mg 0 0,160 2 ⁺ 0,074
Al 0 0,160 2 ⁺ 0,074	Si 0 0,134 4 ⁺ 0,039	P 0 0,013 3 ⁺ 5 ⁺ 0,035 3 ⁻ 0,186	S 2 ⁻ 0,182 6 ⁺ (0,029)	Cl 1 ⁻ 0,181 7 ⁺ (0,026)	Ar 0,192
K 0 0,236 1 ⁺ 0,133	Ca 0 0,197 2 ⁺ 0,104	Sc 0 0,164 3 ⁺ 0,083	Ti 0 0,146 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 4 ⁺ 0,064	V 0 0,134 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,040	Cr 2 ⁺ 0,073 3 ⁺ 0,062 4 ⁺ 0,032
Mn 2 ⁺ 0,067 3 ⁺ 0,053 4 ⁺ 0,053 7 ⁺ (0,046)	Fe 2 ⁺ 0,061 3 ⁺ 0,055	Co 2 ⁺ 0,065 3 ⁺ 0,061	Ni 2 ⁺ 0,069	Cu 1 ⁺ 0,077 2 ⁺ 0,073	Zn 2 ⁺ 0,074
Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,073 4 ⁺ 0,053	As 3 ⁺ 0,058 5 ⁺ 0,056 3 ⁻ 0,191	Se 2 ⁻ 0,198 4 ⁺ 0,050 6 ⁺ 0,042	Br 1 ⁻ 0,196 7 ⁺ (0,039)	Rb 1 ⁺ 0,152
Sr 2 ⁺ 0,118	Y 3 ⁺ 0,090	Zr 4 ⁺ 0,072	Se 4 ⁺ 0,068 5 ⁺ 0,064	Mo 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ 0,061 6 ⁺ 0,059	Ru 3 ⁺ 0,068 4 ⁺ 0,062
Rh 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,060	Pd 2 ⁺ 0,082 4 ⁺ 0,062	Ag 1 ⁺ 0,115	Cd 2 ⁺ 0,095	In 3 ⁺ 0,080	Sn 4 ⁺ 0,069
Sb 3 ⁺ 0,076 5 ⁺ 0,060 3 ⁻ 0,208	Te 1 ⁻ 0,221 4 ⁺ 0,097 6 ⁺ (0,056)	I 1 ⁻ 0,220 7 ⁺ (0,053)	Bi 3 ⁺ 0,103 5 ⁺ (0,076)	Cs 1 ⁺ 0,167	Ba 2 ⁺ 0,135
La 3 ⁺ 0,103 4 ⁺ 0,090	Hf 4 ⁺ 0,071	Ta 5 ⁺ (0,064)	W 4 ⁺ 0,066 6 ⁺ 0,060	Re 5 ⁺ 0,058 6 ⁺ 0,053 7 ⁺ 0,053	Os 4 ⁺ 0,063 6 ⁺ 0,055
Ir 4 ⁺ 0,063	Pt 2 ⁺ 0,080 4 ⁺ 0,063	Au 1 ⁺ 0,137	Hg 1 ⁺ 0,119 2 ⁺ 0,102	Tl 1 ⁺ 0,150 3 ⁺ 0,089	Pb 2 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,077

* в нм (за М. В. Беловим та Г. Б. Бокієм)

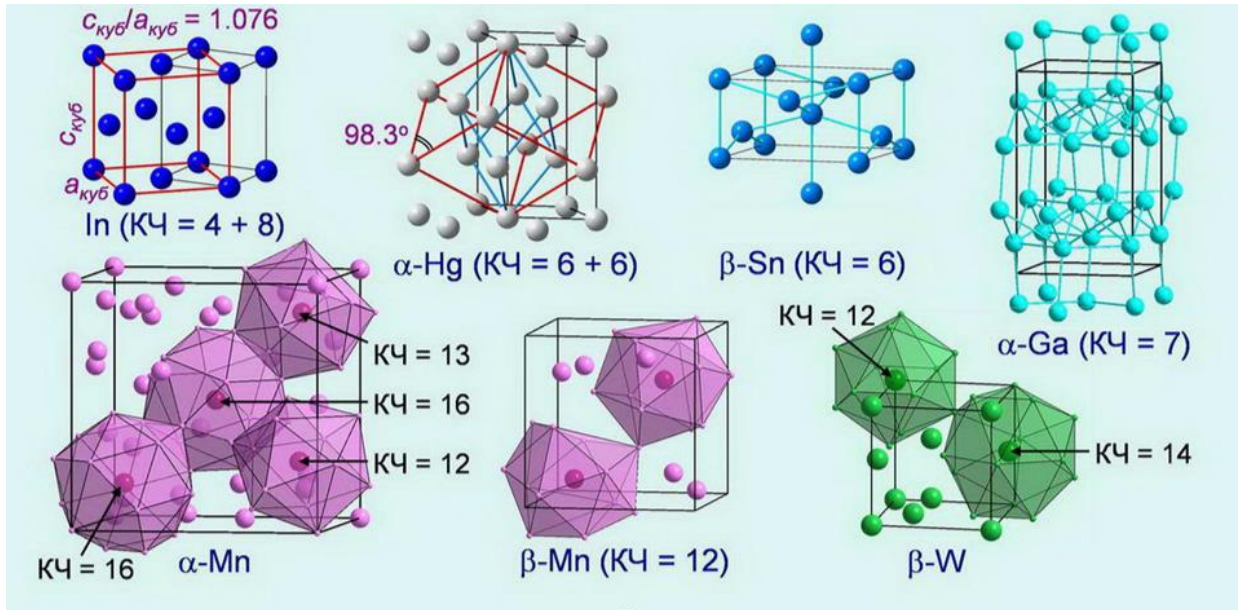
Додаток № 4. Важливі неорганічні структури

Структури металів. Структури відомі у 74 металів. У трьох структурних типах Cu, Mg та α -Fe за звичайних умов кристалізуються відповідно 16, 16 та 23 елементи, тобто більше 3/4 всіх відомих структур металів.

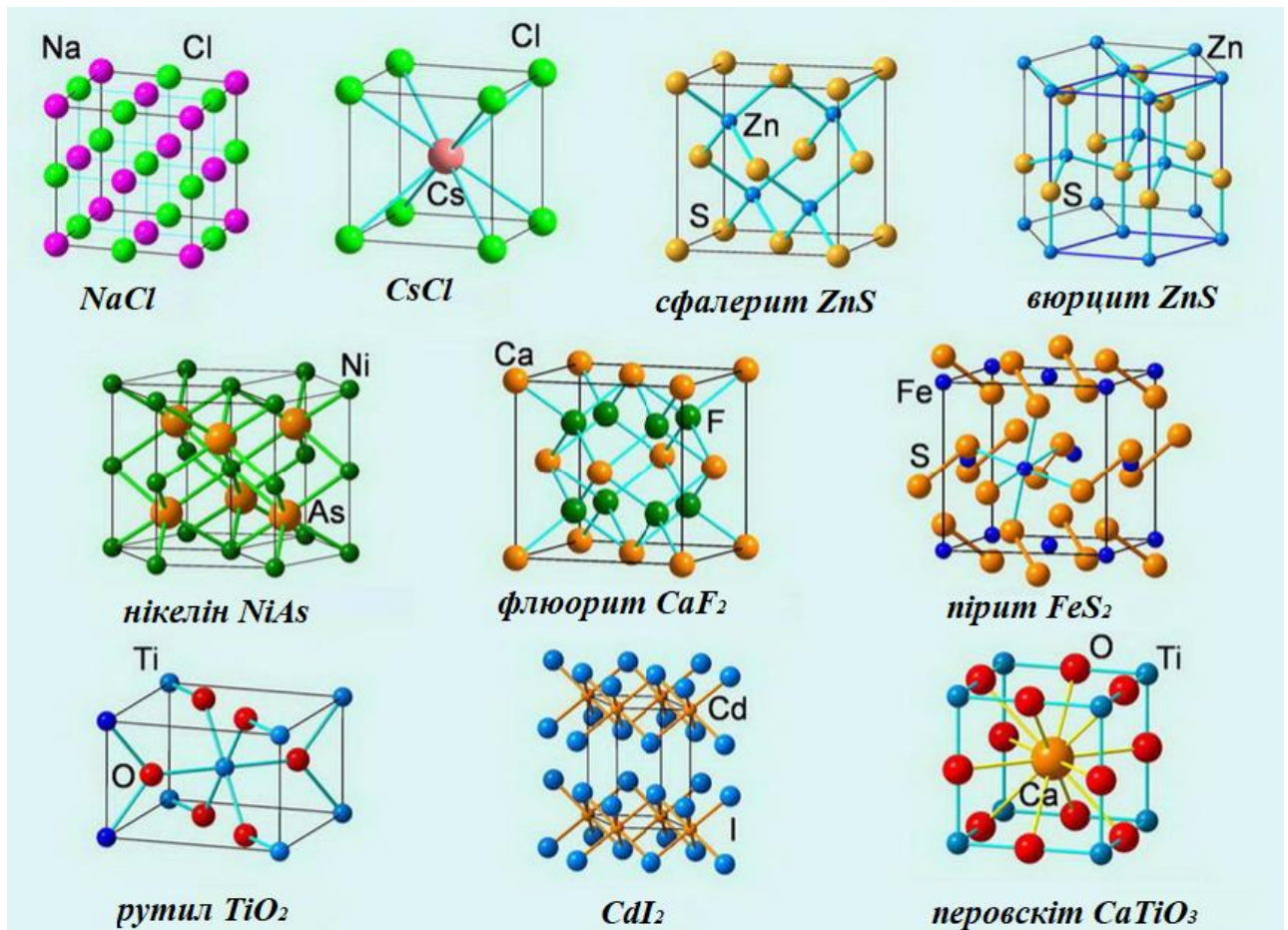


Структура	Метали
КЦП (ГЦК)	Al, Ca, Ni, Cu, Sr, Rh, Pd, Ag, Ce, Yb, Ir, Pt, Au, Pb, Ac, Th
ГЦП	Be, Mg, Sc, Ti, Co, Zn, Y, Zr, Tc, Ru, Cd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Hf, Re, Os, Tl
ОЦК	Li, Na, K, V, Cr, Fe, Rb, Nb, Mo, Cs, Ba, Eu, Ta, W, Fr, Ra
Інші	Mn, Ga, In, Sn, La, Nd, Pm, Sm, Hg, Bi, Po, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf

Ряд структур металів, наведених нижче, похідні від трьох основних типів. Так структури In та α -Hg можна отримати деформацією КЦП вздовж осей четвертого та третього порядку, відповідно. Біле олово та α -Ga мають нещільні структури та низькі КЧ = 6 і 7, відповідно, а α -Mn, β -Mn і β -W володіють щільними структурами з високими КЧ = 12–16.

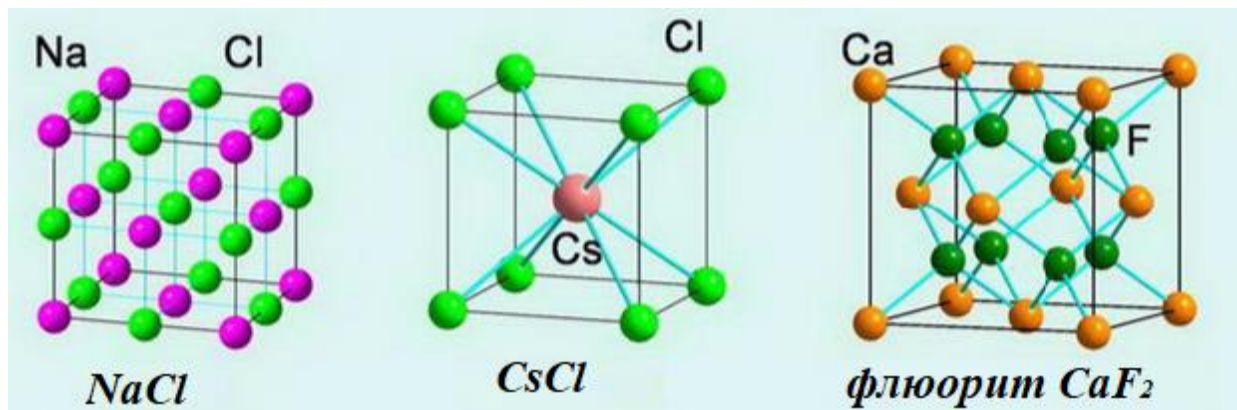


Найважливіші структури сполук

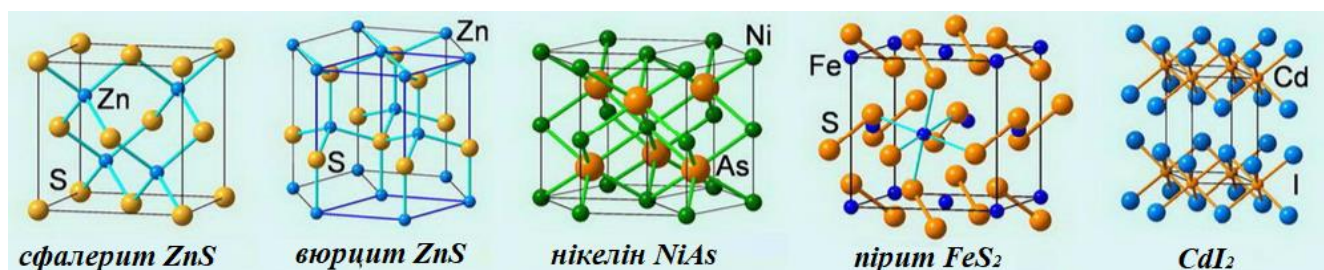


Класи сполук та структури. Типи NaCl, CsCl та CaF_2 , зазвичай, зустрічаються в йонних сполуках – галогенідів та оксидів досить великих і

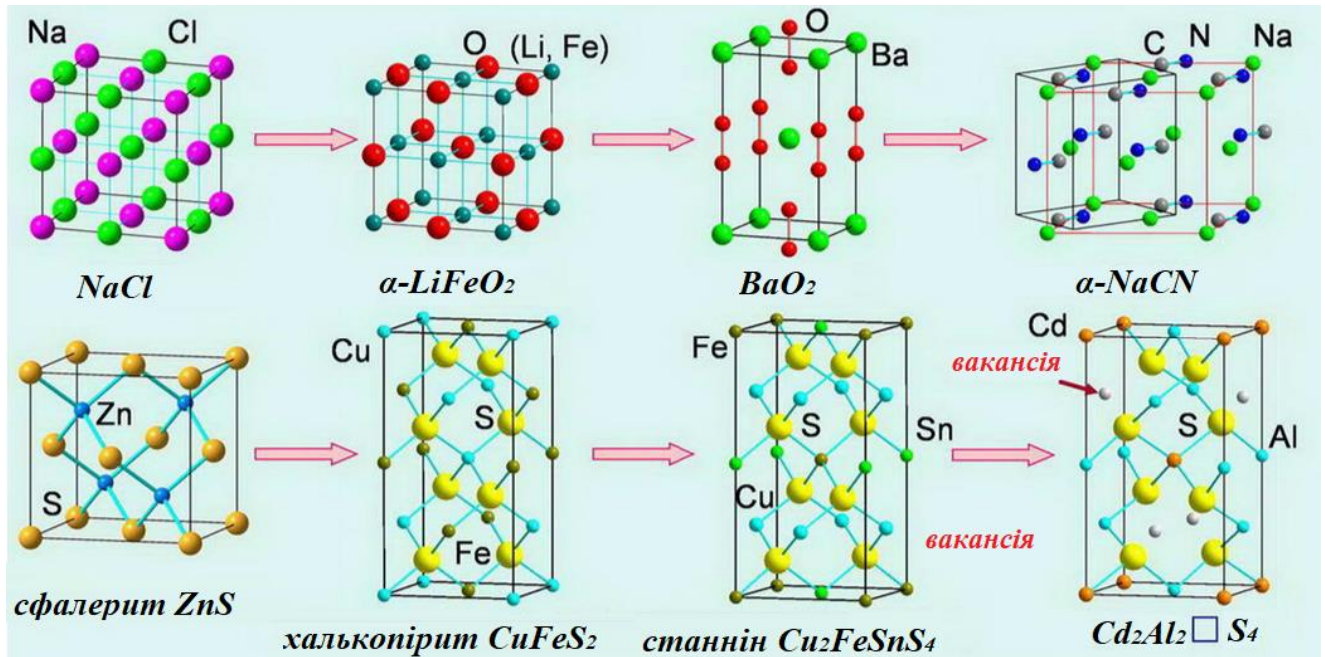
низькозарядних катіонів. Ці ж структури характерні і для деяких інтерметалідів.



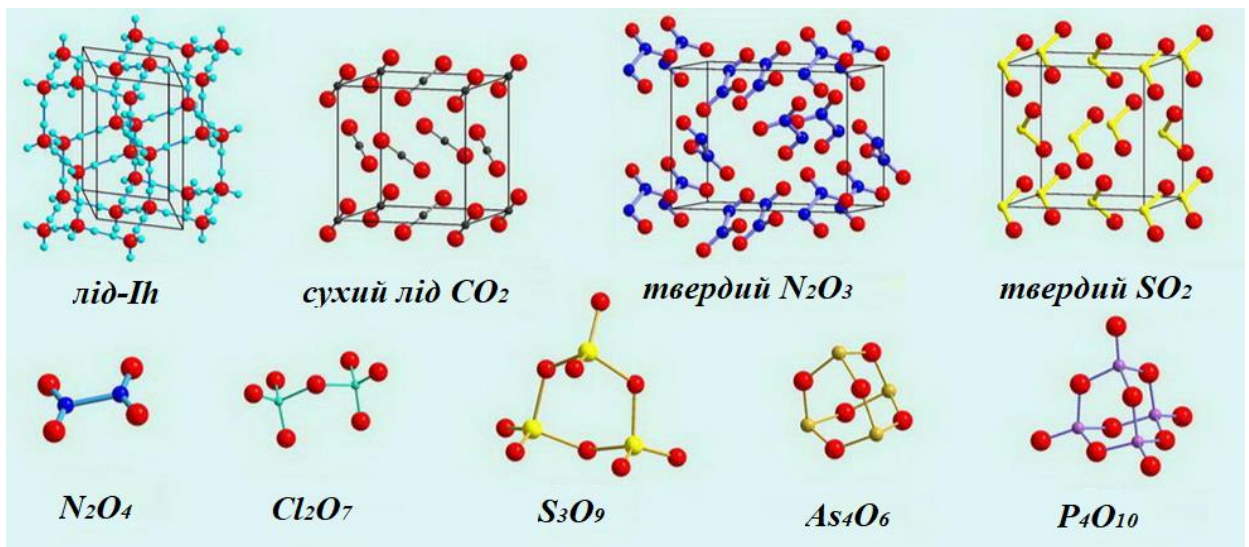
Для ковалентних сполук (галогенідів, халькогенідів, пниктидів та ін.) характерні структури сфалериту, вюрциту, NiAs, FeS₂, CdI₂. Серед оксидів останні три структури взагалі не зустрічаються.



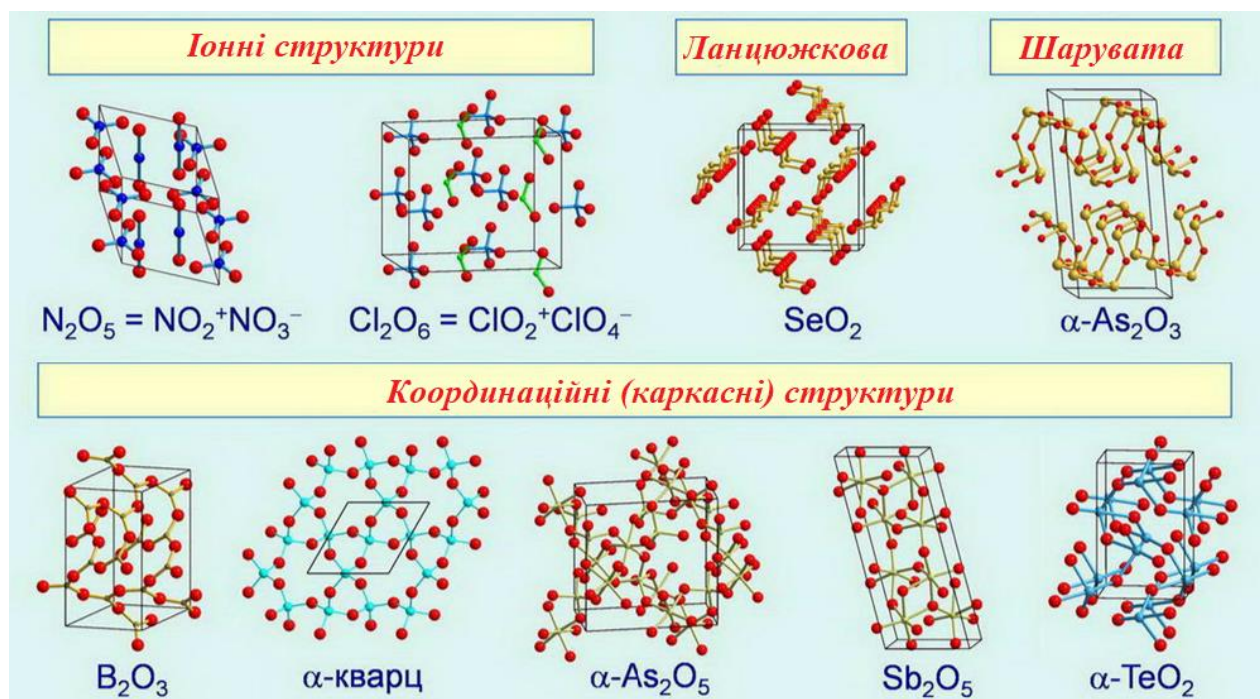
Похідні структури. Ті ж закономірності зберігаються при переході до похідних основних структур, які виникають внаслідок ізоморфних заміщень з ускладненням складу. Серед похідних структур рекордсменами є структурні типи NaCl, ZnS, CaF₂, CdI₂, CaTiO₃, мотиви яких можна знайти в сотнях і, навіть, тисячах структур.



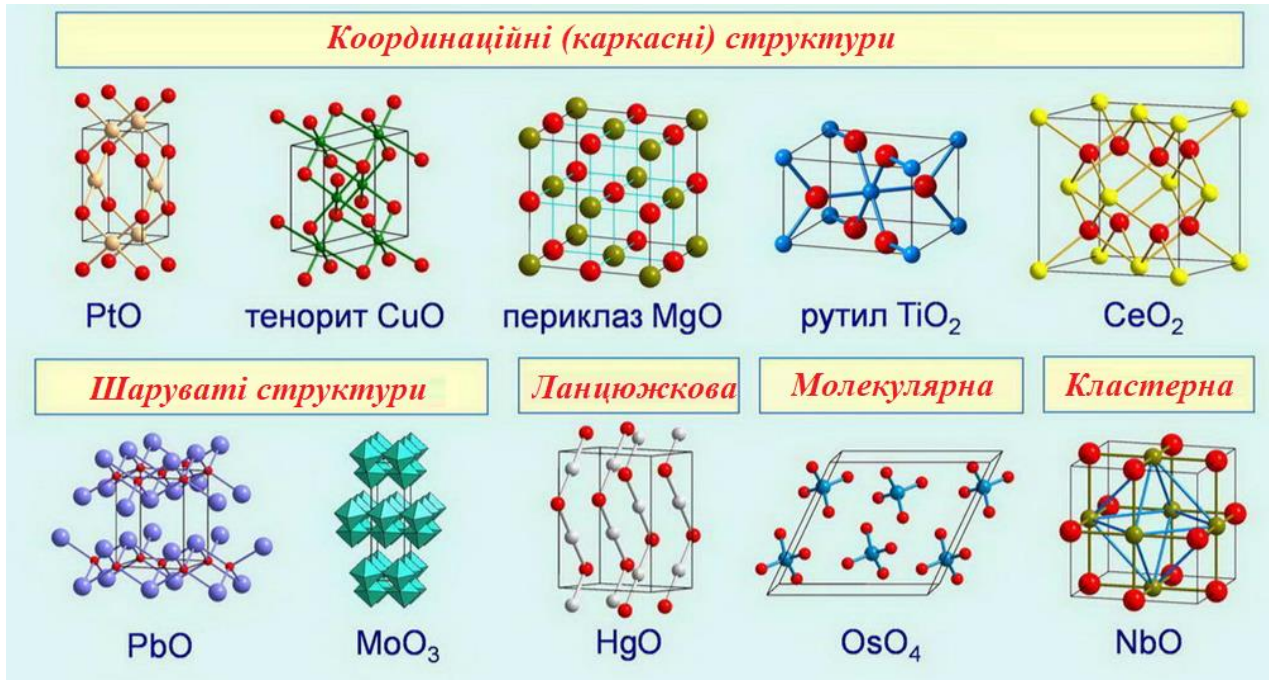
Молекулярні оксиди неметалів. Найбільші значення для неорганічної кристалохімії мають структури оксидів. Структури простих оксидів типових неметалів – молекулярні. Особливе місце займає лід з водневими зв'язками між молекулами H_2O . Зв'язки неметал-кисень в молекулах – ковалентні, а КЧ не перевищує 4.



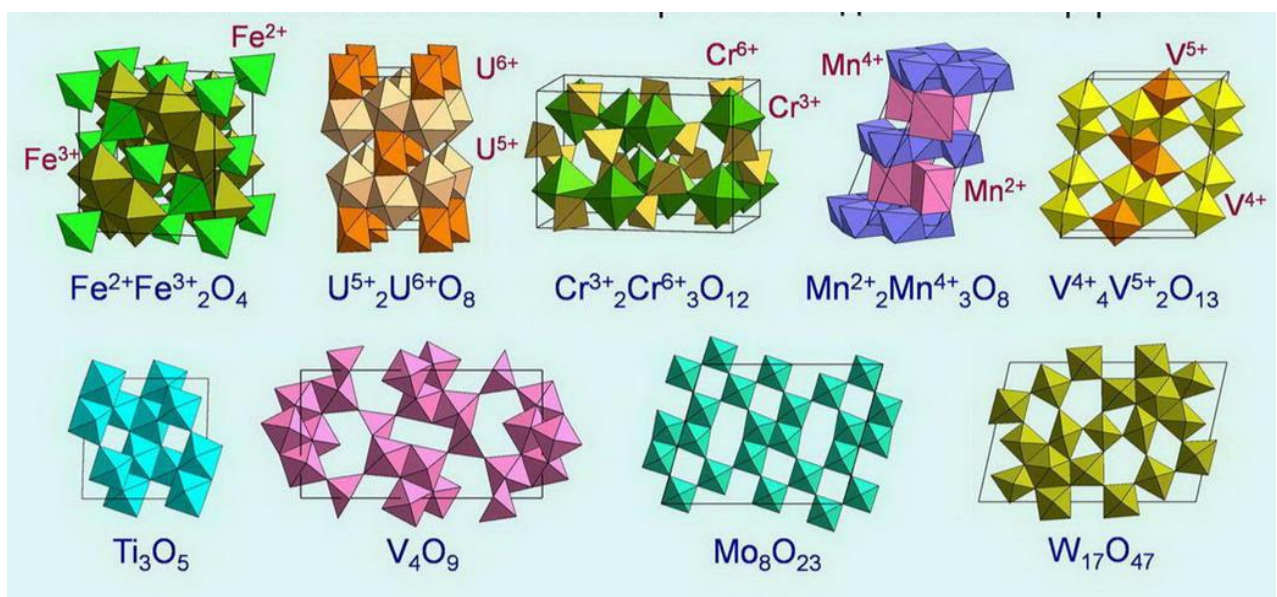
Немолекулярні оксиди неметалів. Незвичайні йонні структури знайдені у N_2O_5 та Cl_2O_6 . Полімерний характер мають оксиди В, Si, Ge, As, Sb, Se та Te. В немолекулярних простих оксидах неметалів КЧ = 3–6 (найчастіше не більше 4).



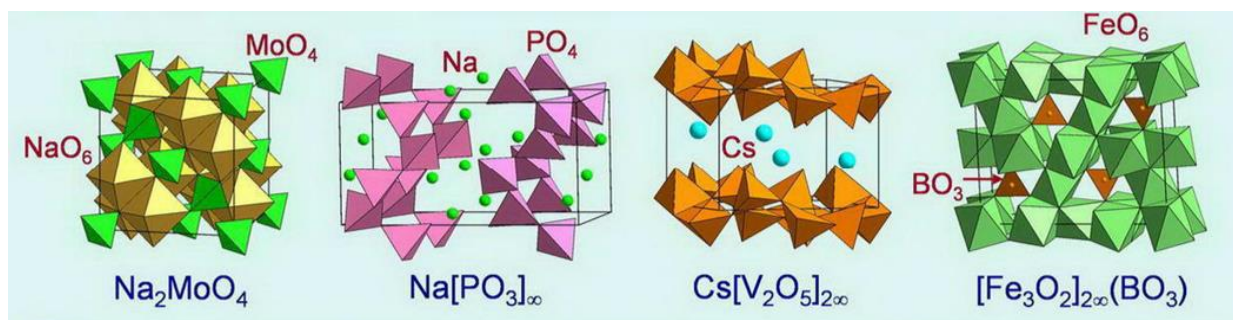
Структури простих оксидів металів. Структури простих оксидів металів бувають координаційними (каркасними), шаруватими, ланцюжковими, молекулярними і кластерними, катіони металу зазвичай мають КЧ = 4–8.



Змішановалентні оксиди металів. Серед бінарних оксидів металів зустрічаються змішановалентні фази: F_3O_4 , U_3O_8 , U_4O_9 , Cr_5O_{12} , Mn_5O_8 , V_6O_{13} , Pr_6O_{11} , Tb_7O_{12} . Катіони різного заряду можуть бути упорядковані або знаходитися в одних кристалографічних позиціях, як у фазах кристалографічного зсуву та інших оксидах Ti, V, Mo і W. Багато оксидів перехідних металів відхиляються від стехіометрії та володіють поліморфізмом.

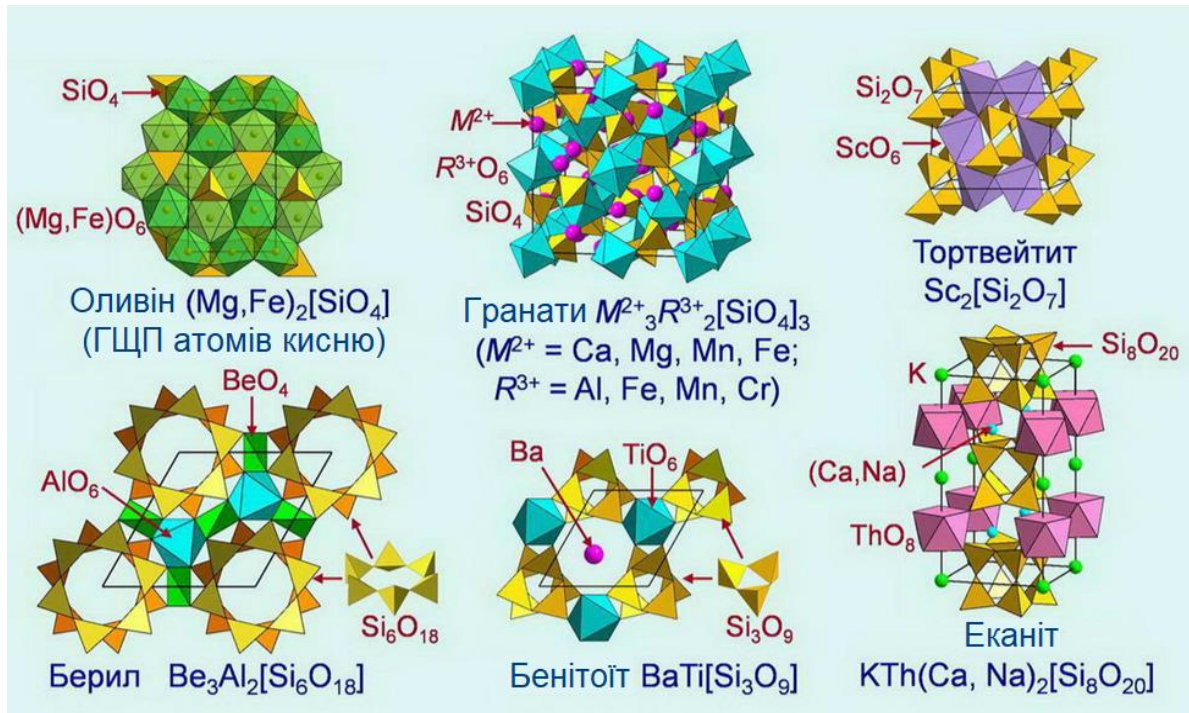


Багатокомпонентні оксиди. Поняття «солі оксокислот» та «складні оксиди» узагальнюються і на оксиди з великою кількістю компонентів (тобто вони містять крім кисню атоми трьох і більшого числа елементів).

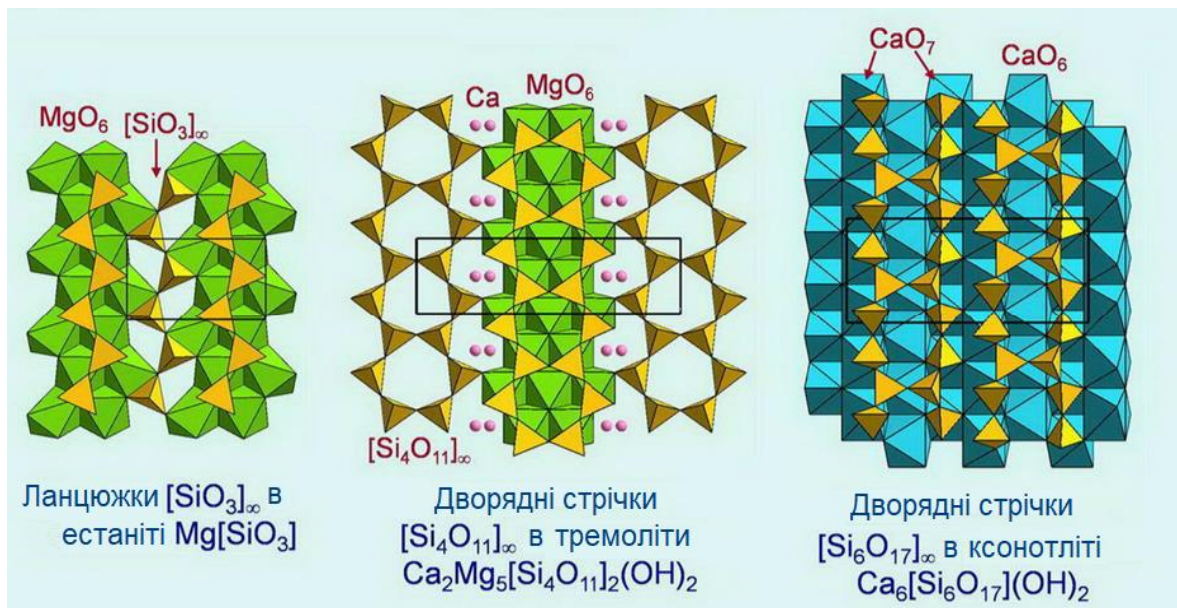


Між солями оксокислот і складними оксидами немає суворих меж: ряд оксосолей має полімерну структуру, як і складні оксиди, а деякі зі структур складних оксидів схожі з оксосолями (так, структуру шпінелі MgAl₂O₄ має типова сіль Na₂MoO₄). Для багатьох складних оксидів традиційно вкоренилися старі хімічні назви, аналогічні солям: титанати, ніобати, рутенати і навіть «купрати», що кристалохімічно не обґрунтовано.

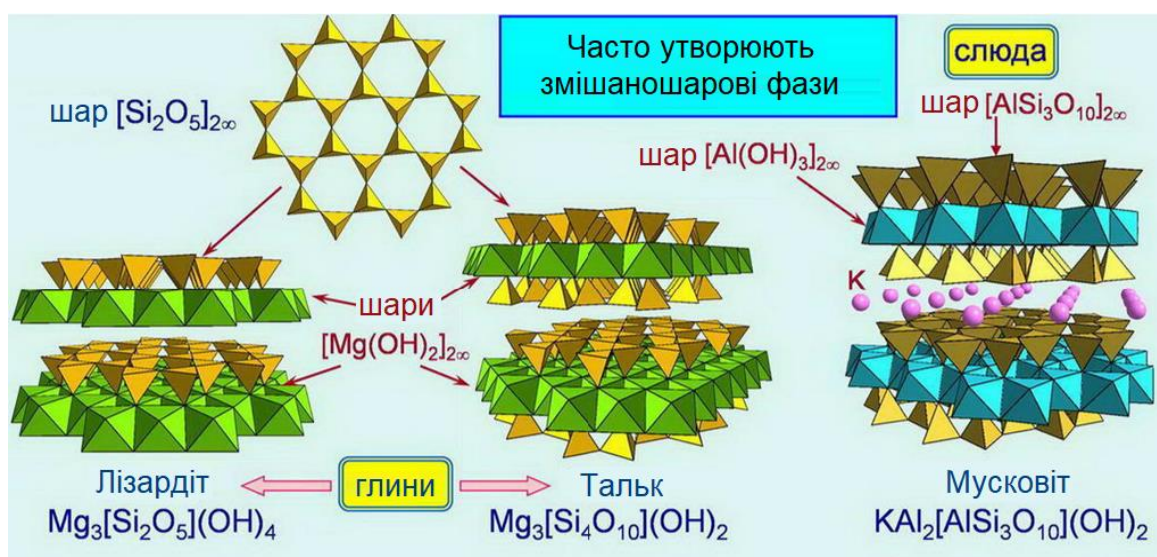
Острівні силікати. Острівні силікати містять окремі тетраедри SiO₄⁴⁻ (ортосилікати), подвоєні тетраедри Si₂O₇⁶⁻ (діортосилікати), циклічні тетраедричні групи (кільцеві силікати) та більш складні угруповання.



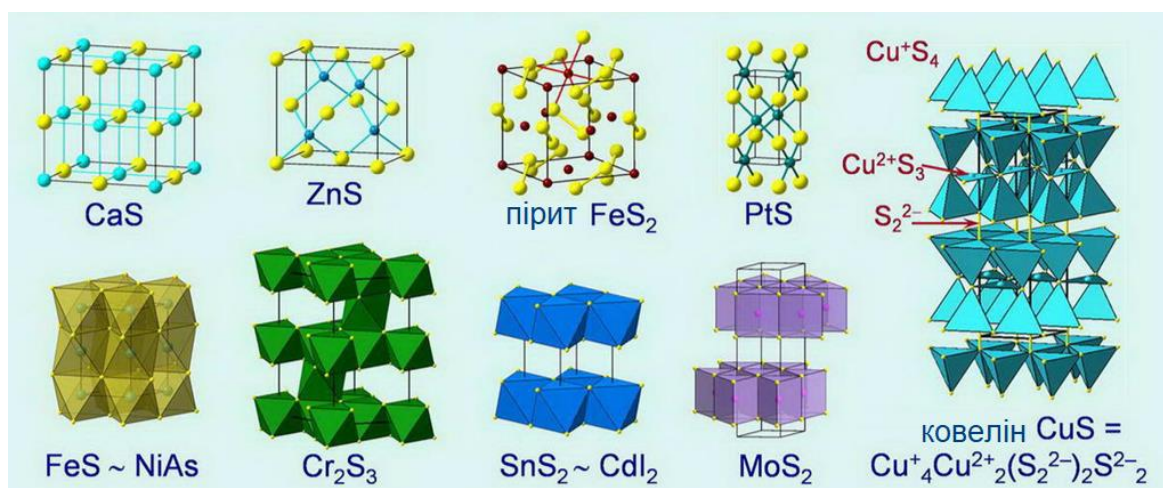
Ланцюжкові силікати. Ланцюжкові силікати містять одиничні ланцюжки $[\text{SiO}_3]_\infty$ або стрічки з таких ланцюжків, які складаються з двох, трьох і більшої кількості рядів. Найбільш поширеними є силікати з одиничними ланцюжками – піроксени $(\text{Mg, Ca, Fe, Mn, Al, Na, Li})[\text{SiO}_3]$ та дворядними стрічками – амфіболи $(\text{Ca, Mg, Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{OH})_2$.



Шаруваті силікати. Шаруваті силікати і алюмосилікати містять солі $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{2\infty}$ та $[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5]_{2\infty}$, які зв'язуються з шарами з поліедрів Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} та ін. в дво- і триповерхневі пакети. В природі, зазвичай, зустрічаються гексагональні шари, які є нейтральними та зв'язаними Ван-дер-Ваальсовими силами в глинистих мінералах, а в слюдах негативний заряд шарів компенсують міжшарові катіони.



Прості сульфіди металів. Іонним характером зв'язків володіють лише сульфіди лужних, лужноземельних металів, РЗЕ та актиноїдів, які, зазвичай, повторюють структури оксидів.



У сульфідів *d*- та *p*-металів ковалентний характер зв'язку метал–сірка більш виражений. Структури сульфідів цих металів зазвичай відрізняються від структур оксидів, а типи NiAs, CdI₂, MoS₂ серед оксидів, майже, не зустрічаються. Зв'язки S-S характерні для FeS₂ (пірит і марказит) та CuS.

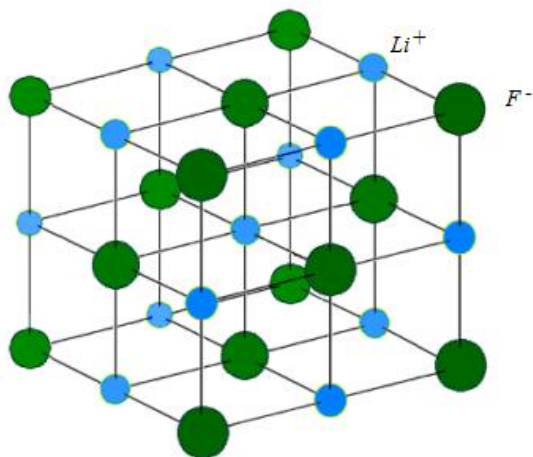
Додаток № 5. Символи, що використовувані для зображення елементів симетрії

Назва	Позначення		Зображення на стереографічній проекції	
	міжнародна символіка	по формулі симетрії	перпендикулярне до площини креслення	паралельне до площини креслення
Площина симетрії	m	P	$\parallel = \parallel$	
Центр симетрії	$\bar{1}$	C	$C \cdot \circ$	
Поворотна вісь симетрії:	n	L_n	(\cdot)	(---)
другого порядку	2	L_2		
третього порядку	3	L_3	(\blacktriangle)	(---)
четвертого порядку	4	L_4	(\blacksquare)	(---)
шостого порядку	6	L_6	(\bullet)	(---)
Інверсійна вісь симетрії:	\bar{n}	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$	(\blacktriangle)	(---)
третього порядку	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{3i} (L_3C)$		
четвертого порядку	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$	(\blacklozenge)	(---)
шостого порядку	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{6i} (L_6P)$	(\bullet)	(---)

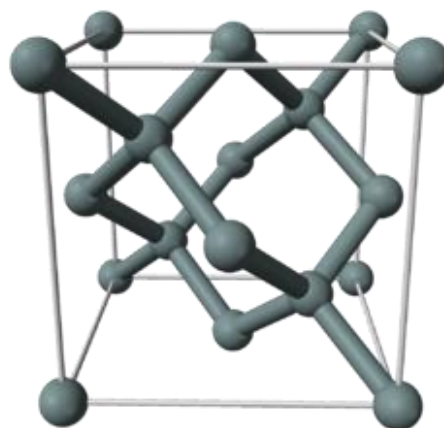
Додаток № 6. Значення між'ядерних відстаней у металах

Назва	Формула	Міжядерна відстань, Å
Срібло	Ag	2,889
Золото	Au	2,884
Барій	Ba	4,347
Берилій	Be	2,226
Кальцій	Ca	3,947
Кадмій	Cd	2,979
Церій	Ce	3,650
Кобальт	Co	2,506
Хром	Cr	2,498
Мідь	Cu	2,556
Залізо	Fe	2,482
Калій	K	4,544
Літій	Li	3,039
Магній	Mg	3,197
Натрій	Na	3,716
Ніобій	Nb	2,858
Нікель	Ni	2,492
Осмій	Os	2,675
Свинець	Pb	3,500
Паладій	Pd	2,751
Платина	Pt	2,775
Реній	Re	2,741
Родій	Rh	2,690
Рутеній	Ru	2,650
Стронцій	Sr	4,303
Тантал	Ta	2,860
Титан	Ti	2,896
Ванадій	V	2,622
Вольфрам	W	2,741
Цинк	Zn	2,665
Цирконій	Zr	3,179

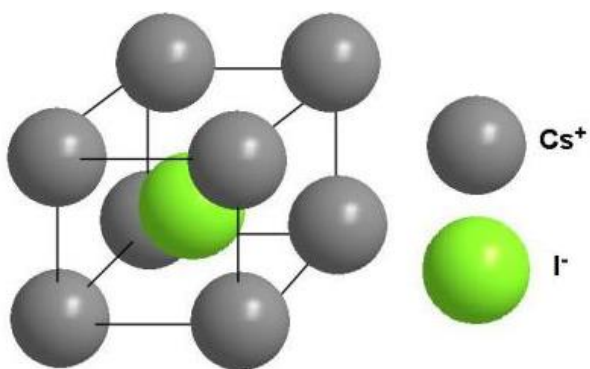
Додаток № 7. Елементарні комірки кристалічних структур



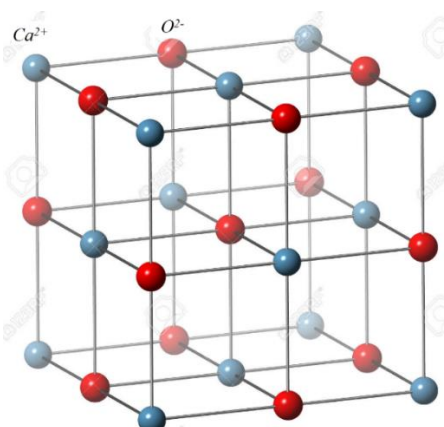
Структура LiF (LiCl)



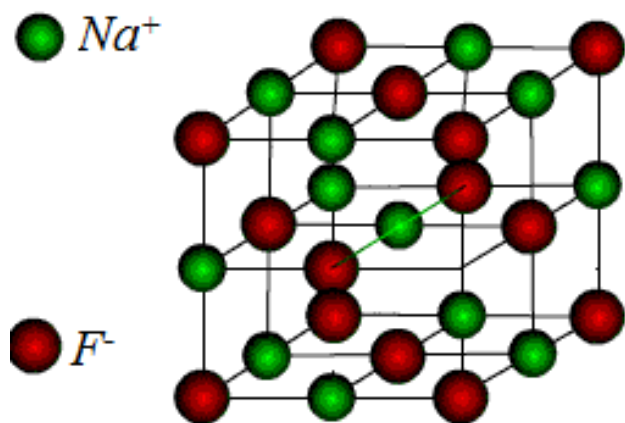
Структура Германію



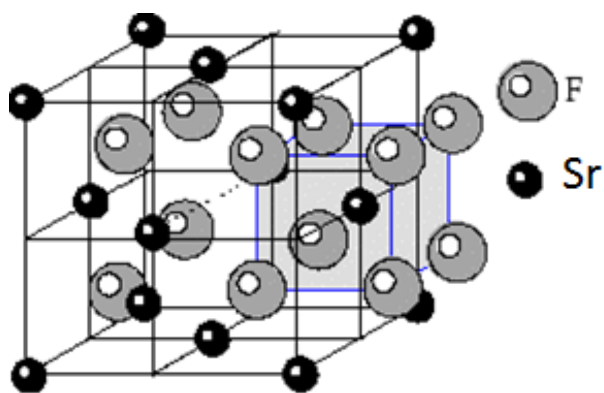
Структура CsI (CsBr , CsF)



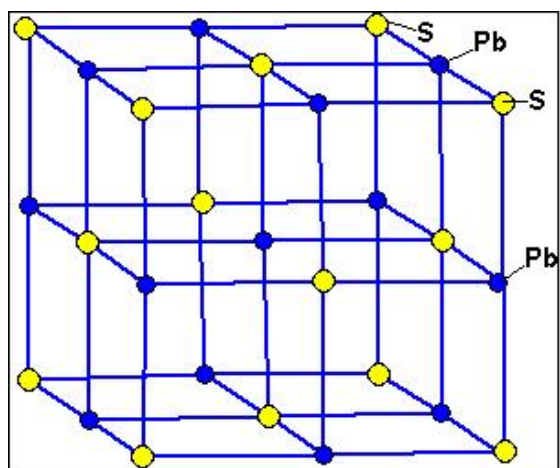
Структура CaO (MgO)



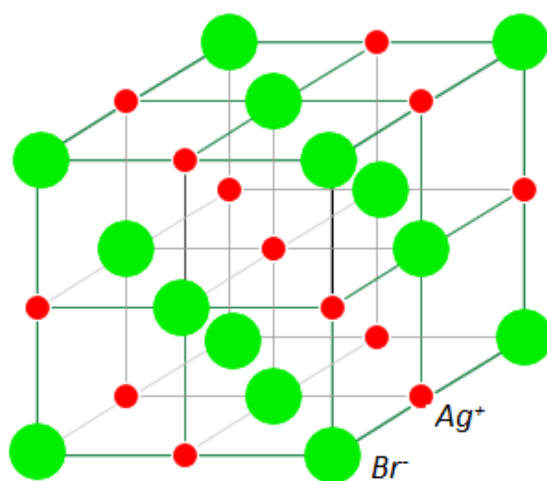
Структура NaF



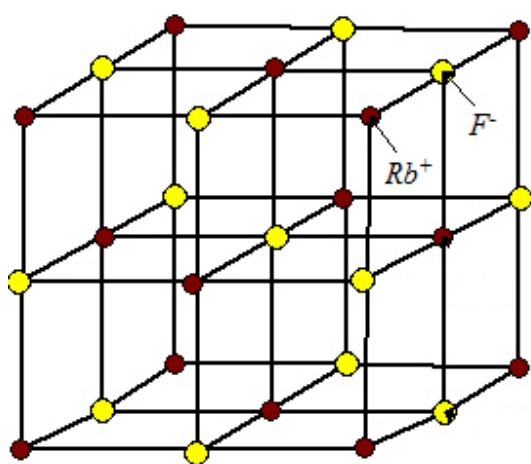
Структура SrF_2



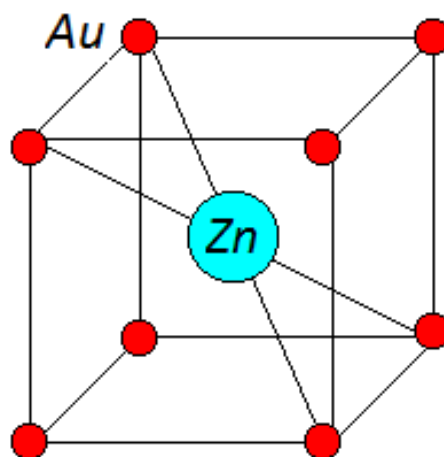
Структура PbS (PbSe, PbTe)



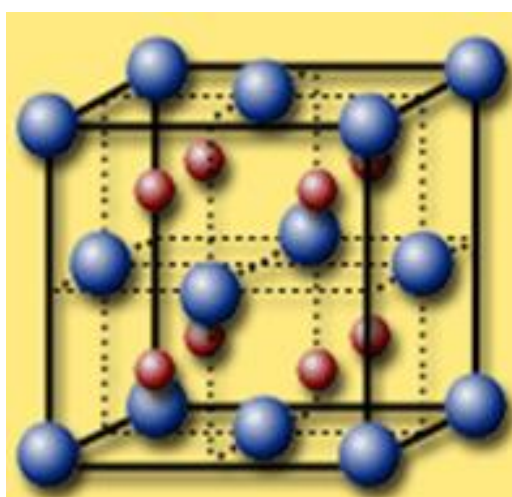
Структура AgBr (AgF, AgCl)



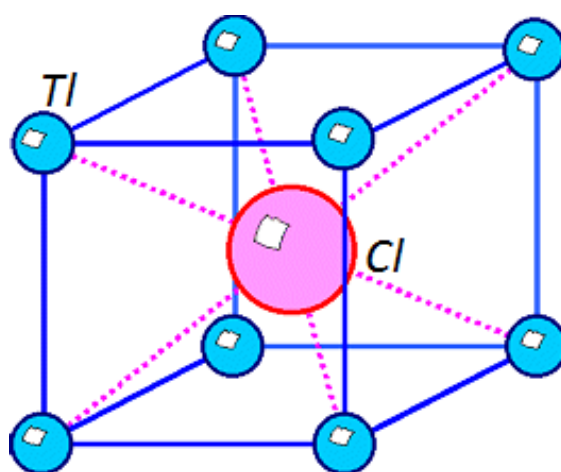
Структура RbF (RbCl)



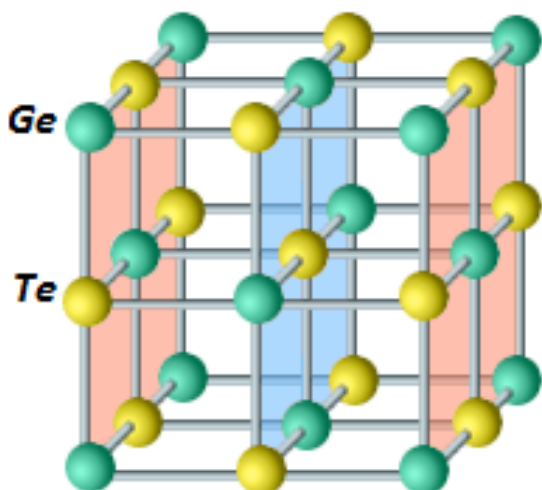
Структура AuZn (CuZn, AgZn)



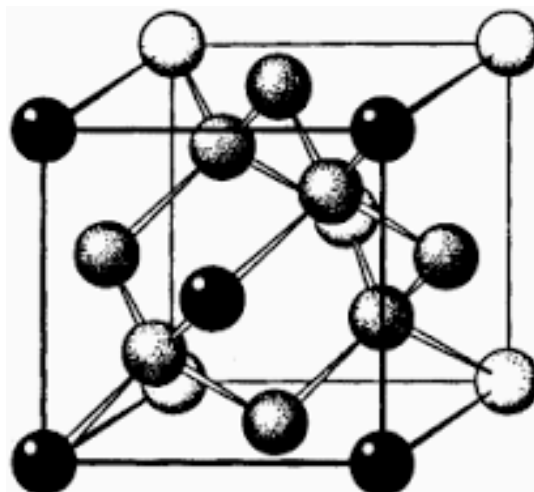
Структура CuF₂ (ZrF₂)



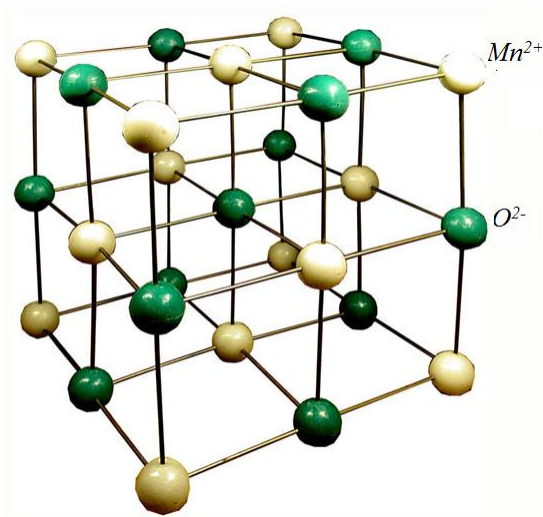
Структура TlCl (TlBr)



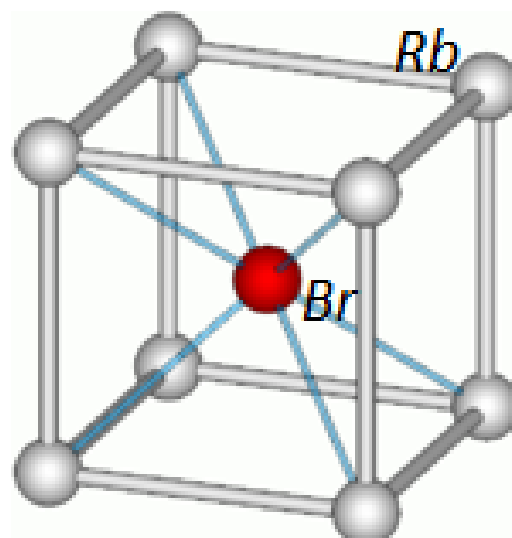
Структура GeTe (SnTe)



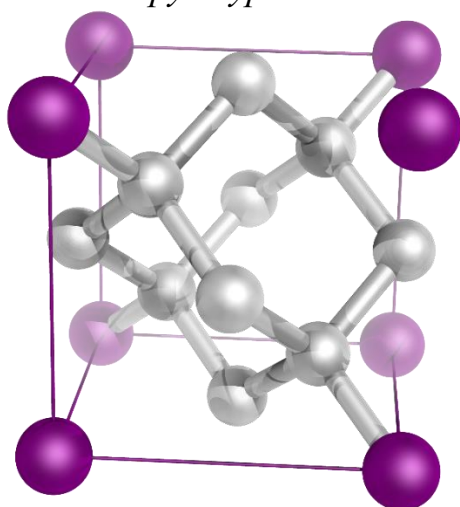
Структура Кремнію



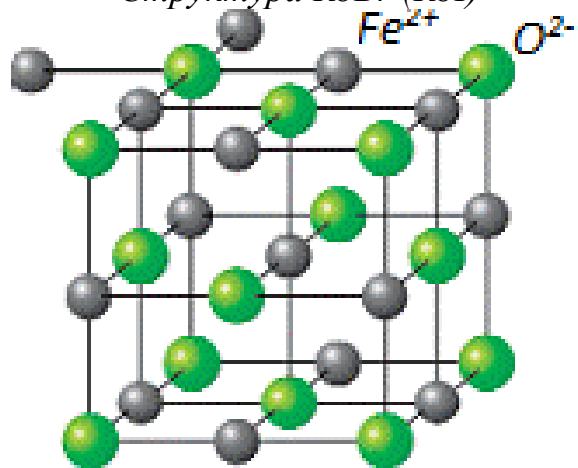
Структура MnO



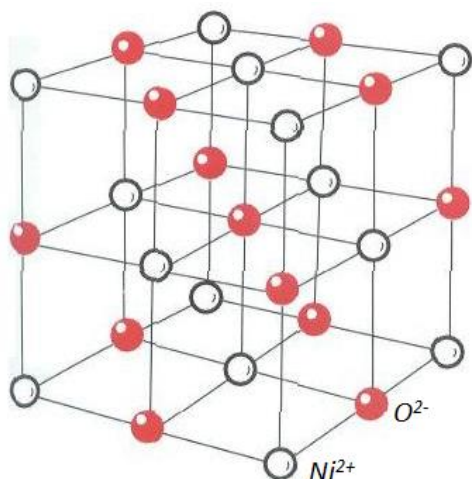
Структура RbBr (RbI)



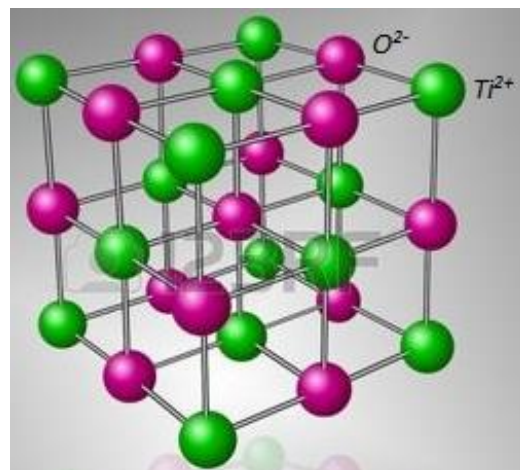
Структура сірого олова



Структура FeO



Структура NiO



Структура TiO

Додаток № 8. Зразок оформлення титульного аркуша

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”
Кафедра «Технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології»

ДОМАШНЯ КОНТРОЛЬНА РОБОТА

з дисципліни _____

на тему: _____

Виконав(ла):
студент(ка) групи __________
(прізвище, ім'я, по батькові)

Перевірив:

(прізвище, ім'я, по батькові)

КИЇВ-20__

ВИЗНАЧЕННЯ ОБРАНИХ ТЕРМІНІВ

Визначення термінів наведено згідно з даних навчального посібника автора Зиман З. З.[7].

АДИТИВНІСТЬ – визначення міжатомних відстаней в йонних і ковалентних кристалах шляхом додавання відповідних геометричних радіусів сусідніх елементарних частинок.

АТОМИ: *біля вершини* – атоми, розміщені біля вершин елементарної комірки; *гранні* – атоми, розміщені на гранях елементарної комірки; *об'ємні* – атоми, розміщені всередині елементарної комірки; *реберні* – атоми, розміщені на ребрах елементарної комірки.

БАГАТОГРАННИК КРИСТАЛІЧНИЙ – результат мимовільної, природної огранки кристалу у вигляді замкнутої геометричної фігури з плоскими гранями, прямими ребрами, двограними кутами і багатограними вершинами.

БАГАТОГРАННИКИ СТРУКТУРНІ – фрагменти кристалічної структури, які утворені групою атомів і мають форму кристалічних багатогранників: наприклад, тетраedr – з чотирьох каркасних атомів; октаedr – з шести каркасних атомів.

БАЗИС КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ – перелік координат всіх атомів, які належать одній елементарній комірці кристалічної структури.

ВЕКТОР-НОРМАЛЬ – радіус-вектор, який паралельний нормалі конкретної атомної площини: зворотної просторової решітки – радіус-вектор, який з'єднує початок координат зворотної просторової решітки з конкретною вузловою точкою.

ВІСЬ ЗОНИ – лінія перетину сукупностей граней кристалу, які входять в дану зону, по паралельним ребрам.

ГНОМОСТЕРЕОГРАФІЧНА ПРОЕКЦІЯ – стереографічна проекція нормалі грані кристалу.

ГРАНЬ: *одиночна* – похила грань кристалу, яка відсікає на осях координат відрізки, довжина яких вимірюється рівним числом відповідних осьових (масштабних) одиниць; *кристала: можлива* – грань кристалічного багатогранника, яка або наявна в його огранці, або може в ній з'явитися (при зміні умов процесу утворення кристалу); *дійсна* - грань кристалу, яка реально наявна в його огранці.

ГЦК – умовне скорочене позначення гранецентрованої кубічної кристалічної структури (або її елементарної комірки).

ГЦУ – умовне скорочене позначення гексагональної щільно упакованої кристалічної структури (або її елементарної комірки).

ДЕКАРТОВІ СИСТЕМИ – тривимірні координатні системи (прямокутні і косокутні) для опису різноманітних кристалічних структур:

для гексагональних $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ; a_0=b_0\neq c_0$

для кубічних $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0=b_0=c_0$;

для моноклінних $\alpha=\gamma=90^\circ\neq \beta; a_0\neq b_0\neq c_0$;

для ромбічних $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0\neq b_0\neq c_0$;

для тетрагональних $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ; a_0=b_0\neq c_0$;

для тригональних $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ; a_0=b_0=c_0$;

для триклінних $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ; a_0\neq b_0\neq c_0$.

ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ – викривлення періодичної атомної будови кристала:

лінійні (або одновимірні) – один із вимірів дефекту співрозмірний з розмірами кристалу, а два інші – порядком міжатомних відстаней;

об'ємні (або тривимірні) – всі три виміри співрозмірні з величиною кристалу;

поверхневі (або двовимірні) – два виміри співрозмірні з розмірами кристалу, а третій – порядком міжатомних відстаней;

точкові (або нульвимірні) – всі три виміри співрозмірні з порядком міжатомних відстаней;

атом міжвузловий – атом, який залишив своє постійне місце в кристалічній структурі і зайняв положення між іншими атомами у «вузлах» кристалічної структури;

вакансії – вузли кристалічної структури, які звільнилися від атомів;

диск – результат об'єднання вакансій у вигляді плаского гіпотетичного диска;

надлишкові – вакансії, об'ємна концентрація яких перевищує їх рівноважну концентрацію;

щільність – кількість вакансій на 1см^3 об'єму кристала;

рівноважні – вакансії, об'ємна концентрація яких відповідає їх рівноважній (термодинамічній) концентрації;

за Френкелем – парні дефекти атомної будови кристалу типу: міжвузловий атом + вакансія;

за Шотткі – парні дефекти атомної будови кристалу типу: аніонна вакансія + катіонна вакансія;

упаковки – ділянки вихідного довершеного атомного кристалічного шару з порушеним розміщенням атомів, які обмежені двома неповними (частковими) дислокаціями;

домішкові – дефекти атомної будови кристалів, що викликані наявністю атомів домішок, які заміщають атоми основної речовини.

ДИСЛОКАЦІЇ – лінійні дефекти кристалічної структури, які виражені в порушенні її періодичної будови під дією зовнішнього впливу або внутрішніх напружень:

гвинтові – вектор Бюргерса гвинтової дислокації паралельний лінії дислокації;

крайові – вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації;

лінія (або ядро) – край екстраплощини або вісь гвинтової дислокації в області максимального викривлення довершеної кристалічної структури;

неповні (або часткові) – вектор Бюргерса за модулем складає частку трансляції; при проходженні такої дислокації через кристал порушується початкове положення атомів;

повні – вектор Бюргерса повної дислокації кратний цілому числу трансляції кристалічної структури;

змішаного типу – вектор Бюргерса змішаної дислокації займає похиле положення відносно лінії дислокації і характеризується як крайовою, так і гвинтовою компонентою.

ЕЛЕМЕНТИ:

огранки – плоскі грані, прямі ребра, двогранні кути, багатогранні вершини кристалічного багатогранника;

симетрії – геометричні образи відповідних симетричних перетворень (відображень в площинах симетрії або в центрах симетрії чи поворотів навколо простих та інверсійних осей симетрії), за допомогою яких відбувається поєднання аналогічних елементів природної огранки кристалічних багатогранників.

ЕПІТАКСІЯ – процес утворення орієнтованого кристалічного шару однієї фази на поверхні іншої кристалічної фази:

газофазна – утворення епітаксійного шару на кристалічній підкладці під час контакту з парогазовою фазою;

рідкофазна – утворення епітаксійного шару на кристалічній підкладці під час контакту з рідкою фазою.

ЗАКОН:

анізотропії – кристалічні тіла мають однакові властивості за паралельними напрямками і різні властивості за іншими напрямками;

зон – грані кристала, які перетинаються по паралельних ребрах, побудовані із ідентичних паралельних атомних рядів;

ізоморфізму – аналогічному хімічному складу кристалічних речовин відповідають однакові форми природної огранки і аналогічні кристалічні будови;

максимальної ретикулярної щільності (закон Браве) – природним граням кристала відповідає максимальне значення ретикулярних щільностей (кількість атомів, які припадають на одиницю площі) або порівняно щільні атомні сітки;

поліморфізму – одна й та сама речовина може мати декілька різних кристалічних форм залежно від зовнішніх умов (температура, тиск) і умов кристалізації;

постійності двогранних кутів кристалічного багатогранника (закон Стенона) – кути між відповідними природними гранями кристалів одного складу (і однакової модифікації) – величини постійні;

симетрії внутрішньої будови кристалічної речовини – однакове періодичне розміщення атомів і однакові фізичні властивості за деякими непаралельними напрямками;

симетрії природної зовнішньої огранки кристалічних багатогранників (закони Гадоліна) – грані кристалу, які мають однакову геометричну форму і ідентичні розміри, регулюються відповідними сукупностями елементів симетрії (32 точкові групи симетрії);

цілих чисел (закон Гаюї) – відношення довжин відрізків, які відтинають будь-які дві грані кристалу на кожному із трьох ребер кристалу, що перетинаються, виражається відношенням невеликих цілих чисел.

ІЗОМОРФІЗМ – здатність кристалічних речовин різного хімічного складу утворювати геометрично подібні кристалічні структури.

КАРКАСНІ АТОМИ – порівняно великі атоми, які торкаються один одного і утворюють каркас кристалічної структури.

КАТЕГОРІЇ – об'єднання кристалів декількох сингоній за симетричною ознакою (за наявністю чи відсутністю осей симетрії за порядком вище другого) в три групи: нижчу, середню і вищу:

вища – сингонії з кількома осями симетрії вищого порядку;

нижча – об'єднує сингонії, де немає осей симетрії вищого порядку;

середня – сингонії з однією віссю симетрії вищого порядку.

КОМІРКА ЕЛЕМЕНТАРНА – мінімальний об'єм кристалічної структури у вигляді паралелепіпеда, повторенням якого за всіма напрямками можна відтворити всю кристалічну структуру.

КОМПЛЕКС:

планарний – сукупність всіх граней кристалічного багатогранника, які в результаті паралельного перенесення отримують загальну точку перетину;

полярний – сукупність нормалей всіх граней кристалічного багатогранника, які виходять з однієї точки.

КРИСТАЛ – тверде тіло, яке має властивість при своєму розвитку з розчину або з розплаву, або з парогазової фази, утворюватися у вигляді багатогранників з плоскими гранями і прямими ребрами.

КУТ ЕЛЕМЕНТАРНИЙ – мінімальний кут повороту навколо осі симетрії, який забезпечує поєднання однакових (і рівних) елементів природної огранки кристалічного багатогранника.

МЕТОД:

індексів – визначення просторового положення грані кристалу за допомогою трьох чисел – індексів, які обернено пропорційні параметрам грані;

косинусів – визначення положення грані відношенням трьох направлених косинусів її нормалі, помножених на відповідні осьові одиниці;

параметрів – визначення просторового положення грані безпосередньо за трьома відрізками (параметрами), що відтинаються на осях координат і виражені в осьових одиницях;

трьох точок – визначення атомної площини (грані) за координатами трьох її атомів.

МІНЕРАЛИ – природні тіла, які мають певний хімічний склад і фізичні властивості, а також утворюються у результаті геохімічних процесів, які відбуваються в земній корі.

НАПРЯМОК:

одиничний – особливий, який не повторюється у кристалі;

максимальної міцності – максимальне значення вектора межі міцності кристалу;

мінімальної міцності – мінімальне значення вектора межі міцності кристалу.

ОСІ СИМЕТРІЇ:

гвинтові – особливі елементи симетрії кристалічної структури, які описують поворот цієї структури навколо прямої на елементарний кут (чи кут, кратний елементарному) і ковзання вздовж цієї прямої (осі симетрії) на визначену частку трансляції;

інверсійні – елементи симетрії кристалічних багатогранників або кристалічних структур, які описують їх поворот навколо прямої на елементарний кут (або кут, кратний елементарному) і відображення в центрі інверсії, як і в центрі симетрії;

прості – елементи симетрії кристалічних багатогранників або кристалічних структур, які описують їх поворот навколо прямої на елементарний кут (чи кут, кратний елементарному).

ОЦК – умовне скорочене позначення об'ємноцентрованої кубічної кристалічної структури.

ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ (АБО ПЕРЕНАСИЧЕННЯ) – переохолодження материнської фази (розплаву, розчину чи парогазової фази) як стимул для зародження епітаксійного шару.

ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМОРФНЕ – твердофазний фазовий перехід, який супроводжується зміною кристалічної структури.

ПІДКЛАДКА – багатокристалічна поверхня однієї кристалічної фази, на якій відбувається орієнтована кристалізація іншої кристалічної фази у вигляді епітаксійного шару.

ПЛОЩИНА КОВЗАННЯ – ділить кристал на дві частини, зсунуті відносно одна одної.

ПЛОЩИНА СИМЕТРІЇ – уявна площина, яка ділить кристалічний багатогранник на дві дзеркально рівні частини.

ПОЛІМОРФІЗМ – здатність речовини мати декілька кристалічних модифікацій.

ПОРОЖНЕЧІ – проміжки між шарами рівновеликих сфер каркасних атомів:

тетраедричні – проміжки між четвірками каркасних атомів, що прилягають, центри яких утворюють структурний тетраедр;

октаедричні – проміжки між шістьками прилеглих каркасних атомів, центри яких утворюють структурний октаедр;

ступінь заповнення – частки заповнення тетраедричних та октаедричних порожнеч, кожна з яких може становити від нуля до одиниці.

ПОРЯДОК ОСІ СИМЕТРІЇ – кількість суміщень однакових елементів огранки кристалічного багатогранника за один його повний поворот навколо осі симетрії.

ПРИНЦИП СТРУКТУРНОЇ Й РОЗМІРНОЇ ВІДПОВІДНОСТІ – одна з перших моделей епітаксійної кристалізації (Данков, Конобеєвський), де необхідними і достатніми умовами цього процесу вважаються геометрична й розмірна відповідність між сполученими атомними шарами підкладки та епітаксійного шару.

ПРОЕКЦІЇ:

стереографічні – точка перетину прямої, яка з'єднує точку сферичної проекції конкретного напрямку в кристалі (або нормалі грані) з протилежним полюсом сферичної проекції, з плоским екваторіальним перерізом сфери проекції – площиною стереографічної проекції;

полюс (або вісь) – центр кола стереографічної проекції, який збігається, як правило, з проекцією одного з характерних кристалографічних напрямків (найчастіше – з проекцією вертикального напрямку $[001]$ або $[0001]$);
сферичні – точка перетину напрямку, який виходить з центра сфери, з її поверхнею.

РАДІУС :

атомний – величина радіуса атома в простих речовинах в наближенні жорсткої сферичної моделі (в таблицях – частіше для координаційного числа 12);

додекаедричний – значення радіуса атома (або йону) для координаційного числа 12 (синонім: кубоктаедричний радіус за найменуванням відповідного кристалічного багатогранника);

йонний – розмір радіуса йону в кристалах з переважною часткою йонного хімічного зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 6);

ковалентний – розмір радіуса атома в кристалах з переважною часткою ковалентного хімічного зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 4);

металевий – атомний радіус для кристалів з переважною часткою металевого зв'язку (в таблицях, як правило, зазначається для координаційного числа 12);

октаедричний – розмір радіуса йону (або атома) для координаційного числа 6;

тетраедричний – розмір радіуса атома (або іона) для координаційного числа 4.

РЕШТКА ПРОСТОРОВА – тривимірна математична модель знаковимірного, періодичного просторового положення атомів в кристалічній структурі, яка подібна за своєю геометрією та розмірами до конкретної кристалічної структури;

паралелепіпед повторюваності – елементарний об'єм просторової решітки, який за своєю геометрією та розмірами відповідає елементарній комірці кристалічної структури;

площина вузлова – сукупність паралельних компланарних вузлових рядів просторової решітки, яка відображає періодичну атомну будову кристалічної структури;

ряд вузловий – прямолінійний ряд вузлових точок просторової решітки, який характеризує періодичну атомну будову кристалу;

типи – різновиди просторових решіток Браве, які відрізняються за складом, симетрією та взаємним положенням вузлових точок.

РЕШІТКИ БРАВЕ ПРОСТОРОВІ:

базоцентровані – з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях a , b , і c , а також з вузлами в центрах верхньої та нижньої основ паралелепіпеда;

гранецентровані – з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях a , b , і c , а також з вузлами в центрах всіх граней паралелепіпеда;

об'ємноцентровані – з кутами біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях a , b , і c , а також з вузлом в центрі паралелепіпеда;

примітивні – з вузлами лише біля вершин елементарного паралелепіпеда, який побудований на трьох базових трансляціях a , b , і c .

РУДА – природне мінеральне утворення, яке містить будь-який метал, декілька металів або неметалеві корисні копалини в концентраціях, при яких економічно доцільно їх виявлення.

РЯД ІЗОМОРФНИЙ – сукупність геометрично подібних кристалічних структур.

САМОСПОЛУЧЕННЯ ФІГУРИ – сполучення однакових елементів природної огранки кристалічного багатогранника у результаті того чи іншого симетричного перетворення (відображення в площині симетрії, або відображення в центрі симетрії, або повороту навколо простої чи інверсійної осі симетрії); у результаті цього сполучення кінцеве положення кристалічного багатогранника практично не відрізняється від його початкового просторового положення.

СІТКИ АТОМНІ ПЛОСКІ – ідентичні елементи кристалічних структур, які орієнтовані паралельно один одному, мають однаковий атомний рисунок і повторюються через рівні проміжки, які дозволяють уявити кристалічну будову як пакет відповідних однакових паралельних атомних сіток.

СИМВОЛ КРИСТАЛОГРАФІЧНИЙ:

напрямки – трійка індексів напрямку в кристалі, які пропорційні координатам коаксіального вектора, записаним в квадратні дужки;

атомного рядка – символ прямої лінії, який проходить через початок координат;

атомної площини – трійка індексів – невеликих цілих, взаємно простих чисел, обернено пропорційних відрізка, які відтинаються площиною на осях координат.

СИНГОНІЯ – сукупність точкових груп (класів) симетрії, які об'єднані за загальним елементом симетрії:

гексагональна – об'єднує класи симетрії з єдиними осями симетрії шостого порядку (простими або інверсійними);

кубічна – класи симетрії, кожний з яких має по чотири осі симетрії третього порядку;

моноклинна – класи симетрії з єдиною віссю симетрії другого порядку або з єдиною площиною симетрії, або з віссю симетрії другого порядку і однією площиною симетрії;

ромбічна – класи симетрії з трьома осями симетрії другого порядку або з трьома площинами симетрії, або з віссю симетрії другого порядку та двома площинами симетрії;

тетрагональна – класи симетрії з єдиними осями симетрії четвертого порядку (простими чи інверсійними);

тригональна – класи симетрії з єдиними осями симетрії третього порядку (простими чи інверсійними);

триклинна – класи симетрії з єдиним елементом симетрії центром симетрії і навіть без всіляких елементів симетрії.

СТІЙКІСТЬ СТРУКТУР – здатність кристала зберігати свою атомну будову при зміні зовнішніх умов і складу кристала:

інтервал – область допустимих значень зовнішніх чи кристалохімічних параметрів, в якій не відбувається змін атомної структури кристалу;

межа – границя інтервалу стійкості кристалічної структури.

СТРУКТУРА КРИСТАЛІЧНА – пакет паралельних ідентичних атомних площин, які слідуєть один за одним через рівні проміжки:

ряд атомний – розміщення ідентичних атомів по прямій лінії через рівні проміжки (наприклад, ребро кристалічного багатогранника);

площина атомна – заповнення площини паралельними ідентичними атомними рядами, які слідуєть один за одним через рівні проміжки.

СФЕРА ПРОЕКЦІЙ – графічний метод фіксації просторового положення напрямків у кристалі:

великі кола – сліди перетину плоских центральних перерізів зі сферою проекцій;

довгота (φ) – центральний кут (в екваторіальному перерізі сфери проекції) між нульовим і конкретним меридіальним перерізом сфери проекцій;

координати (полярні або сферичні) – довгота (φ) та полярна відстань (ρ);

малі кола – сліди перетину плоских нецентральных перерізів зі сферою проекцій;

меридіани – лінії (дуги) перетину сфери проекцій з плоскими полярними перерізами;

полюси (північний, південний) – в точках перетину полярної осі зі сферою проекцій;

полярна відстань (ρ) – центральний кут між конкретним напрямком у кристалі та полярною віссю сфери проекцій;

екватор – лінія, яка ділить сферу проекцій на верхню (або північну) та нижню (або південну) напівсфери.

ТИП СТРУКТУРНИЙ – поняття, яке характеризує певний просторовий рисунок кристалічної структури з точністю до подібності розмірних параметрів.

ТОЧКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ – значення температури чи іншого параметра стану, при якому відбувається поліморфне перетворення.

ТРАНСЛЯЦІЇ – особливі елементи симетрії кристалічних структур, які відрізняються від векторів своєю біполярністю – двонаправленістю і описують паралельне перенесення всієї структури в цілому і кожного її атома окремо; за допомогою трьох (некомпланарних) трансляцій можна на базі однієї елементарної комірки відтворити всю (нескінченну) кристалічну структуру:

основні - перенесення здійснюється вздовж відповідних ребер елементарної комірки на величину цих ребер; у результаті такого перенесення атоми біля вершини, наприклад займають положення ідентичних атомів біля вершини; такі трансляції характерні для будь-яких кристалічних структур: базоцентрованих, гранецентрованих, об'ємноцентрованих і примітивних.

ФАЗА – однорідна частина системи, відокремлена від іншої частини системи поверхнею розподілу, при перетині якої властивості змінюються стрибкоподібно:

високотемпературна – фаза, яка постійна в області температур вище T_0 ;

низькотемпературна - фаза, яка постійна в області температур нижче T_0 .

ФОРМИ ОГРАНКИ – сукупність всіх граней, які представлені в природній огранці кристалу:

закриті – сукупність граней даної простої форми повністю обмежують об'єм кристалу (закриває його з усіх боків);

відкриті – сукупність граней даної простої форми взагалі не може обмежувати об'єм кристалу (не може закрити його з усіх боків);

прості – сукупність природних граней кристалу, цілком однакових за своєю геометрією, розмірами і поєднаних одна з одною елементами симетрії;

складні – комбінації декількох простих форм.

ФОРМУЛА СТЕХІОМЕТРИЧНА – формула, яка відображає хімічний склад кристалу.

ЦЕНТР:

дифракційний (або рентгенівський рефлекс) – результат дифракції пучка паралельних рентгенівських променів, які відображені сім'єю паралельних атомних площин кристалічної структури;

інверсії – особлива точка всередині фігури, яка входить складовою часткою в кожен інверсійну вісь симетрії, але не є самостійним елементом симетрії, яка формально діє так само, як центр симетрії (як «дзеркальна» точка);
симетрії – особлива («дзеркальна») точка, яка ділить на дві рівні частини будь-яку пряму, яка знаходиться всередині кристалічного багатогранника.

ЧИСЛО:

координаційне – кількість найближчих атомів (або іонів), які оточують даний атом (або іон), розміщених на однакових відстанях;

формульних одиниць – кількість молекул, що приймають участь у хімічному зв'язку, необхідних і достатніх для побудови однієї елементарної комірки (з урахуванням місцезнаходження кожного з атомів елементарної комірки та його частинок, які припадає на кожен елементарну комірку).

ЧОТИРИСОБОВА СИСТЕМА КООРДИНАТ – особлива координатна система з допоміжною (третьою) горизонтальною віссю координат для гексагональних та тригональних кристалів.