

Н.Ф. Косенко
Кристаллография
и кристаллохимия



Иваново - 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Н.Ф. Косенко

Кристаллография и кристаллохимия

Учебное пособие

Иваново 2017

УДК 548

Косенко, Н.Ф.

Кристаллография и кристаллохимия: учеб. пособие / Н.Ф. Косенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 240 с.

В пособии сочетается изложение основных понятий кристаллографии и кристаллохимии с лабораторным практикумом. Охарактеризованы важнейшие теоретические принципы; описан порядок выполнения работ; проанализирован ряд моделей кристаллических многогранников и кристаллохимических структур; приведены примеры решения задач и выполнения упражнений, а также вопросы, упражнения и задачи для самоконтроля.

Предназначено студентам 2–4 курсов дневной и заочной форм обучения, обучающимся по направлениям "Химическая технология" (профили "Технология керамики и стекла", "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов"), "Материаловедение и технологии материалов" (профиль "Материаловедение и технология новых материалов"), "Технология художественной обработки материалов" (профиль "Технология художественной обработки материалов").

Табл. 28. Ил. 216. Библиогр.: 13 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук А.В. Агафонов (Институт химии растворов РАН);
академик Российской академии архитектуры и строительных наук,
доктор технических наук С.В. Федосов (Ивановский государственный
политехнический университет)

© Косенко Н.Ф., 2017

© ФГБОУ ВО "Ивановский государственный
химико-технологический университет", 2017

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

C	центр инверсии
L_n	поворотная ось n порядка
P	плоскость симметрии
ГПУ	гексагональная плотнейшая упаковка
ГЦК	гранецентрированная кубическая
КГ	кристаллография
ККТ	кремнекислородный тетраэдр
КПУ	кубическая плотнейшая упаковка
КХ	кристаллохимия
к. ч.	координационное число
к. м.	координационный многогранник
O -пустота	октаэдрическая пустота
ОЦК	объемно-центрированная кубическая
ПУ	плотнейшая упаковка
T -пустота	тетраэдрическая пустота

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое использование кристаллических веществ в технике и технологии и постоянно растущие запросы промышленности на новые материалы требуют изучения основ кристаллографии и кристаллохимии. Без усвоения азов этих наук невозможно понимание и регулирование многих физических свойств твердых материалов (оптических, механических, тепловых и др.), целенаправленное получение кристаллов с заданными свойствами и их использование в современных полупроводниковых, диэлектрических, сегнетоэлектрических материалах, а также в нанотехнологиях.

Современная кристаллография (КГ) – наука о кристаллах, включающая следующие разделы:

- *геометрическая кристаллография*, описывающая закономерности формообразования (морфологии) кристаллов;
- *кристаллохимия*, или структурная КГ, предметом которой является установление связи между структурой и химическими свойствами кристаллических веществ, а также описание различных структур;
- *кристаллофизика*, изучающая физические свойства кристаллов;
- *кристаллогенезис*, характеризующий появление и рост кристаллов.

Кристаллография базируется на таких науках, как физика, математика, химия и др. В свою очередь, кристаллографические данные широко используют в материаловедении, металлографии, рентгенографии, физике и химии твердого тела, минералогии, петрографии, геохимии и др. Без знаний по КГ невозможно получение высококачественных кристаллических материалов, необходимых для удовлетворения потребностей новейшей техники и технологии. Искусственные алмазы, кварц, рубин, многочисленные полупроводники, люминесцентные кристаллы и т.п. широко используют в обрабатывающей и оптической промышленности, в радиоэлектронике и компьютерах, в космических исследованиях и ультразвуковой технике.

Отсутствие элементарных, но весьма специфических знаний о кристаллах – умение определить сингонию, формулу симметрии, описать форму и структуру кристалла, понять характеристику кристалла в справочной литературе, связать структуру со свойствами вещества – может вызвать серьезные затруднения.

Пособие сочетает в себе лекционный материал – основные определения и понятия, данные во вводных частях каждой темы, – с лабораторным практикумом, то есть описанием порядка выполнения соответствующих работ.

Наряду с традиционными таблицами по кристаллографии, предполагающими формальное заучивание, приведены разработанные нами блок-схемы алгоритмов определения основных характеристик кристаллов, позволяющие заметно ускорить процесс усвоения этого раздела кристаллографии. Составленные блок-схемы могут быть реализованы на компьютере в режиме диалога.

В каждом разделе разобраны примеры анализа моделей и решения задач, даны вопросы, упражнения и задачи для самоконтроля полноты усвоения материала. Порядок оформления лабораторных работ описан в приложении 1.

Хорошо оформленные монокристаллы – большая редкость, недоступная в учебной практике, к тому же они часто бывают связаны с той или иной породой. Поскольку форма кристаллов, как правило, бывает искаженной, первое знакомство с кристаллическими многогранниками обычно осуществляют с помощью идеализированных моделей (деревянных, пластмассовых и т.п.). Такие модели полнее отражают форму кристалла и его симметрии. Элементы кристаллохимии изучают на моделях кристаллических решеток.

Определение элементов симметрии, выявление простых форм, кристаллохимический анализ моделей должны вестись систематически по рекомендованному алгоритму.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен *узнать* основные понятия и законы геометрической кристаллографии и кристаллохимии, их значение для решения практических задач; структурные особенности веществ и их взаимосвязь с составом, свойствами и областью применения; основные методы изучения кристаллов.

Обучающийся приобретает *умения*: использовать в профессиональной деятельности основные законы кристаллографии и кристаллохимии, данные о составе и структурных особенностях минералов для прогнозирования их свойств в той или иной области их практического применения; выполнять эксперимент по заданной методике, составлять описание проводимых исследований и анализировать их результаты; составлять отчет по работе.

Обучающийся *приобретает опыт* изучения симметрии и формы кристаллов, кристаллохимического анализа вещества.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Частицы под влиянием действующих между ними сил располагаются по установленному закону и образуют кристаллы, в которых можно однозначно определить положение каждой частицы. Такое состояние реализуется при относительно низких температурах и высоких давлениях (рис. 1.1, *а*). Если температуры будут достаточно высоки, а давление – низкое, то вещество может перейти в другое предельное состояние – газ, в котором взаимное притяжение частиц, находящихся в движении, отсутствует (рис. 1.1, *в*). Промежуточное положение занимают жидкости (рис. 1.1, *б*).

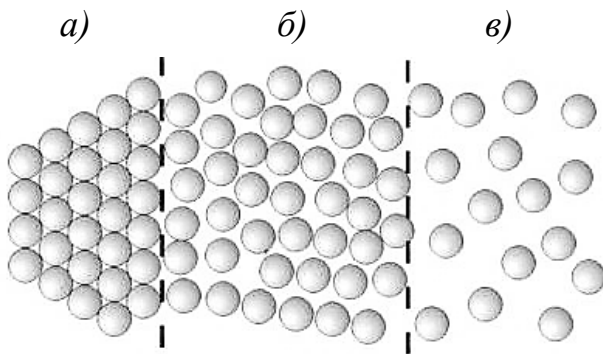


Рис. 1.1. Схематическое
расположение частиц в веществе:
а – твердое вещество
(кристалл); *б* – жидкость;
в – газ

Регулярность положения частиц в межатомных масштабах (0,1–1 нм) называют *ближним порядком*, а регулярность на неограниченно больших расстояниях – *дальним порядком*. Наличие ближнего и дальнего порядка обусловлено взаимодействием между частицами: чем оно сильнее, тем более выражен порядок. В газе ближний и дальний порядок отсутствуют; в жидкостях есть только ближний порядок; в кристаллах присутствуют оба вида порядка.

До 95 % литосферы – каменной оболочки Земли – составляют кристаллы.

1.1. Понятие о кристалле и аморфном теле

В нормальных условиях известны два типа состояния твердых тел: *кристаллическое* и *аморфное*. Если расположение частиц (атомов, ионов или молекул) в твердом теле подчиняется правильной трехмерной периодичности, то такие тела называют *кристаллическими*.

Первоначально слово *кристалл* (от греч. *κρύσταλλος*) означало "лед", затем "горный хрусталь", который считали окаменевшим льдом, а с XVII века

данный термин стали применять в современном смысле, то есть к любому веществу, в котором существует пространственная решетка.

Таким образом, кристаллическими называют твердые¹ вещества, построенные из материальных частиц – ионов, атомов или молекул, *геометрически правильно расположенных в пространстве* (рис. 1.2, а).

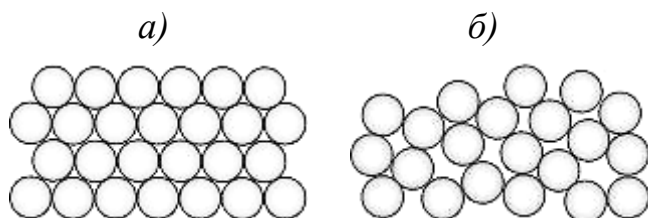


Рис. 1.2. Относительное расположение частиц в кристаллическом (а) и аморфном (б) веществе

Твердые тела, не имеющие упорядоченного (решетчатого) строения, называют *аморфными* (рис. 1.2, б). Примерами аморфных тел могут служить различные стекла, смолы и т.п. Рис. 1.3 иллюстрирует примерное положение атомов кремния и кислорода в кристаллическом (а) и стеклообразном (б) кремнеземе SiO_2 .

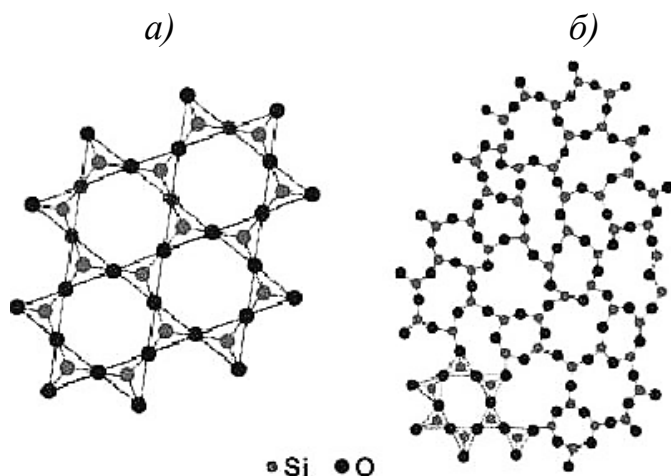


Рис. 1.3. Расположение атомов кремния и кислорода в кварце (а) и кварцевом стекле (б)

Кристаллическое состояние – термодинамически равновесное. Это состояние твердого тела по сравнению с аморфным более устойчиво, так как закономерному расположению материальных частиц в кристаллах отвечает минимальная внутренняя энергия. Аморфные вещества с течением времени обнаруживают тенденцию к кристаллизации. Например, стекло "закристаллизовывается", образуя агрегаты мелких кристаллов; аморфный сахар (леденец) с течением времени покрывается хрупкой корочкой кристаллического сахара. Время перехода из аморфного состояния в кристаллическое определяется природой вещества и может измеряться сутками, годами, столетиями.

¹ Особое положение занимают жидкие кристаллы (анизотропные жидкости) - органические вещества, сочетающие присущую жидкости текучесть с анизотропией некоторых свойств. В данном курсе жидкие кристаллы не рассматриваются.

1.2. Признаки аморфных и кристаллических тел

Признаками аморфных тел являются:

- изотропность, т. е. одинаковость свойств во всех направлениях;
- отсутствие определенной температуры плавления.

Кристаллы – *твердые, анизотропные, однородные* вещества, способные в подходящих условиях *самоограняться*, то есть принимать формы многогранников. Важной особенностью твердых тел является их плавление при *определенной и постоянной* температуре с резким изменением свойств веществ.

Рассмотрим названные признаки подробнее.

Анизотропность, или *анизотропия* ("неравносвойственность"), выражается в том, что физические свойства кристаллов (твердость, прочность, теплопроводность, электропроводность, скорость распространения света) неодинаковы в разных направлениях¹. Частицы, образующие кристаллическую структуру по непараллельным направлениям, отстоят друг от друга на разных расстояниях, вследствие чего и свойства кристаллического вещества по таким направлениям должны быть различными.

Если из кристалла галита кубической формы вырезать стерженьки в разных направлениях, то для разрыва образцов потребуются разные усилия (рис. 1.4).

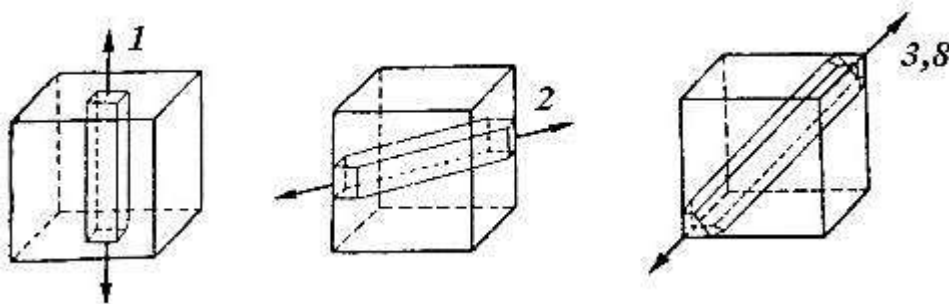


Рис. 1.4. Прочность на разрыв кристалла галита (поваренной соли) NaCl в различных направлениях (в направлении, соединяющем грани куба, принята за единицу)

Характерным примером вещества с ярко выраженной анизотропностью является слюда. Кристаллические пластинки этого минерала легко расщепляются лишь по плоскостям, параллельным его пластинчатости. В поперечных

¹ Анизотропия свойств кристаллов исчезает при рассмотрении поликристаллических тел, состоящих из мелких кристалликов. При этом зависимость свойств от направления, характерная для монокристаллов, сохраняется в отдельных кристаллических зернах. Однако из-за различной ориентации зерен в поликристалле свойства усредняются, и образец в целом оказывается изотропным.

направлениях разделить пластинки слюды значительно труднее. Кристалл минерала дистена имеет различную твердость в продольном и поперечном направлении.

Анизотропия проявляется и в различии скоростей растворения в разных направлениях при воздействии на кристалл растворителя.

Однородность выражается в том, что любые элементарные объемы кристаллического вещества, аналогично ориентированные в пространстве, абсолютно одинаковы по всем своим свойствам: имеют один и тот же цвет, массу, твердость и т.д. Таким образом, всякий кристалл есть однородное, но в то же время и анизотропное тело.

Однородность присуща не только кристаллическим телам. Твердые аморфные образования также могут быть однородными, но ни при каких условиях аморфные вещества не могут сами по себе формировать многогранники.

Способность к самоограничению заключается в возможности принимать многогранную форму в результате свободного роста в подходящей среде. Внешние границы кристаллов отражают правильность их внутреннего строения. Любой обломок или выточенный из кристалла шарик в соответствующей для его роста среде с течением времени покрывается характерными для данного кристалла гранями (рис. 1.5). Аморфный шарик, например стеклянный, такой особенностью не обладает.

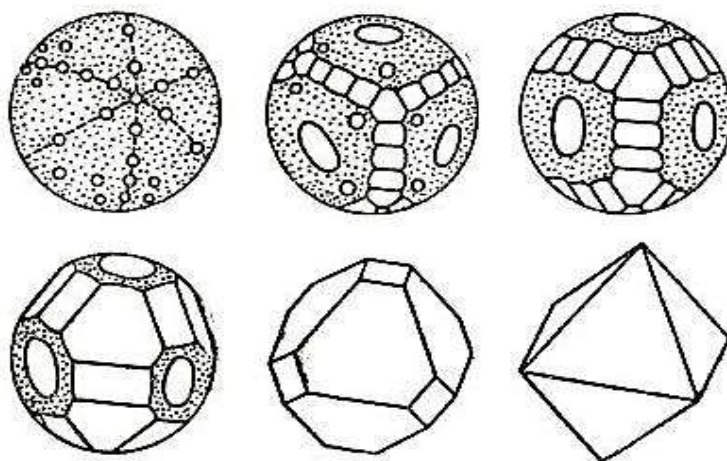


Рис. 1.5. Превращение шара квасцов в кристалл равновесной формы (опыты М.П. Шаскольской)

Вместе с тем, следует отметить, что способность кристаллического вещества самоограничаться проявляется только в особо благоприятных условиях. В противном случае образуются неправильные или деформированные кристаллы. Если же последние поместить в оптимальные условия, в которых кристаллы

смогут свободно расти, то они через некоторое время примут форму многогранника, присущую данному веществу.

При нагревании кристаллического тела температура повышается до определенного предела. При дальнейшем нагревании вещество начинает плавиться, а температура некоторое время остается постоянной, так как всё подводимое тепло расходуется на разрушение кристаллической решетки. Температуру, при которой начинается и продолжается плавление, называют *температурой плавления*. Упорядоченность внутренней структуры и однородность свидетельствуют об одинаковом характере и прочности химических связей в объеме кристалла, что приводит к постоянной температуре плавления.

Аморфные вещества в отличие от кристаллических не имеют четко выраженной температуры плавления. На кривых нагревания кристаллических и аморфных веществ (рис. 1.6) можно видеть, что в первом случае имеются два резких перегиба, соответствующие началу и концу плавления (кристаллизации); для аморфного вещества мы имеем плавную кривую. По этому признаку легко отличить кристаллические вещества от аморфных. Горизонтальный участок соответствует постоянной *температуре плавления*. При этой температуре начинается и протекает процесс разрушения кристаллической структуры, на который затрачивается определенная энергия.



Рис. 1.6. Кривые нагревания кристаллических (1) и аморфных (2) тел

Открытие немецким физиком Максом фон Лауэ в 1912 г. явления дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл явилось первым экспериментальным подтверждением решетчатого строения кристаллов. Данное открытие, за которое Лауэ получил Нобелевскую премию по физике в 1914 г., позволяет с помощью рентгеновских лучей исследовать внутреннее строение кристаллов. Было доказано, что абсолютно все кристаллы состоят из частиц, расположенных друг относительно друга закономерно.

1.3. Кристаллы в природе

Кристаллы многолики и разнообразны. Это прозрачный кварц и черный графит, мягкий тальк и сверхтвердый алмаз, мельчайшие кристаллики поваренной соли и кристаллы-гиганты, достигающие 5–15 т (в редких случаях и более).

Кристаллы, сформировавшиеся в природе, могут находиться в виде монокристаллов (рис. 1.7), кристаллов, сросшихся с горной породой (рис. 1.8), но чаще всего они образуют различные агрегаты и сростки¹.

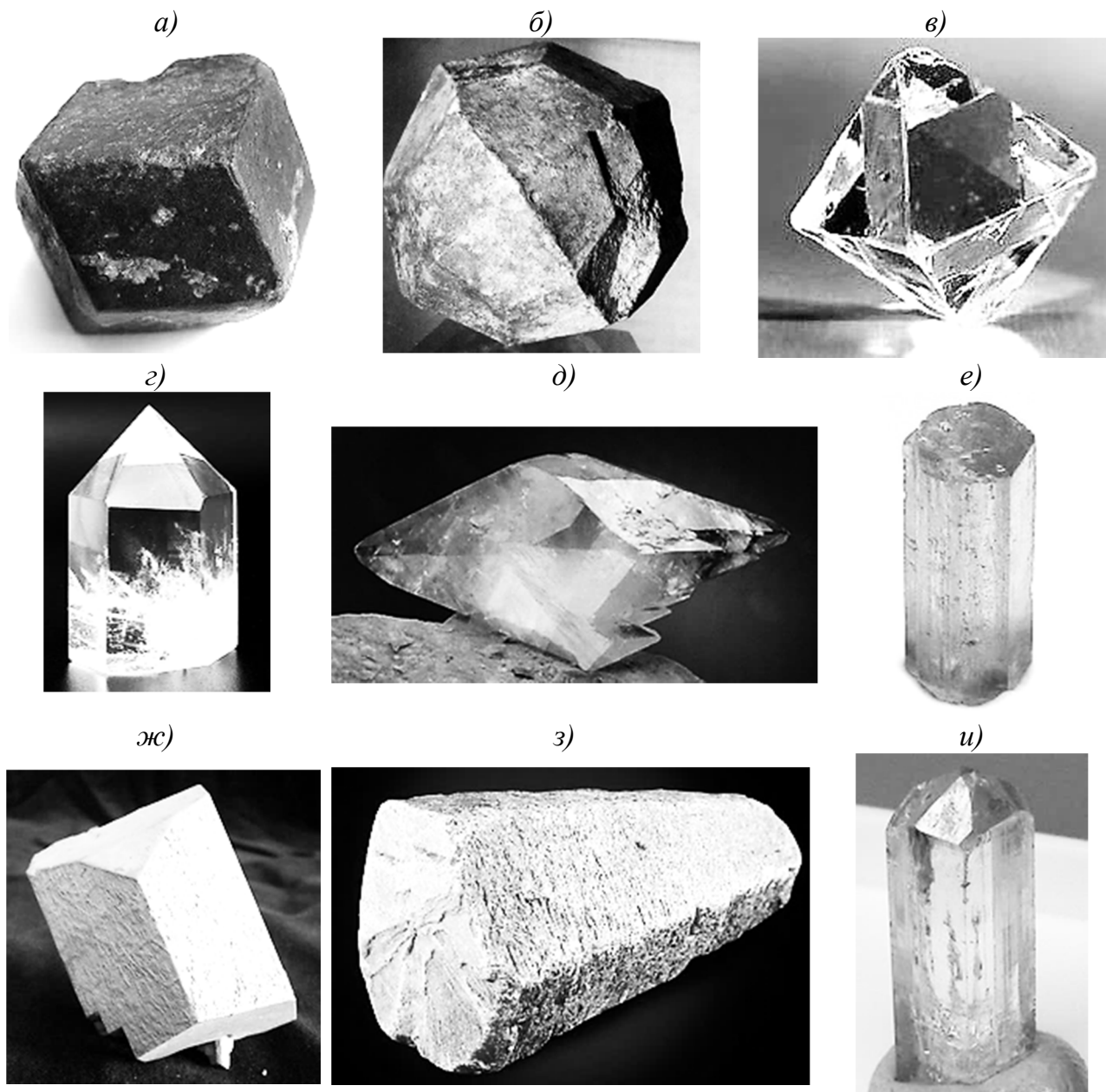


Рис. 1.7. Монокристаллы альмандина (а), лейцита (б), алмаза (в), кварца (г), кальцита (д), берилла (е), микроклина (ж), корунда (з), топаза (и)

¹ Мелкие монокристаллические зерна, составляющие горные породы, минералы, металлические слитки, поликристаллы и другие кристаллические образования, в отличие от более крупных кристаллов (размерами порядка 10^{-2} – 10^3 мм), называют *кристаллитами*.

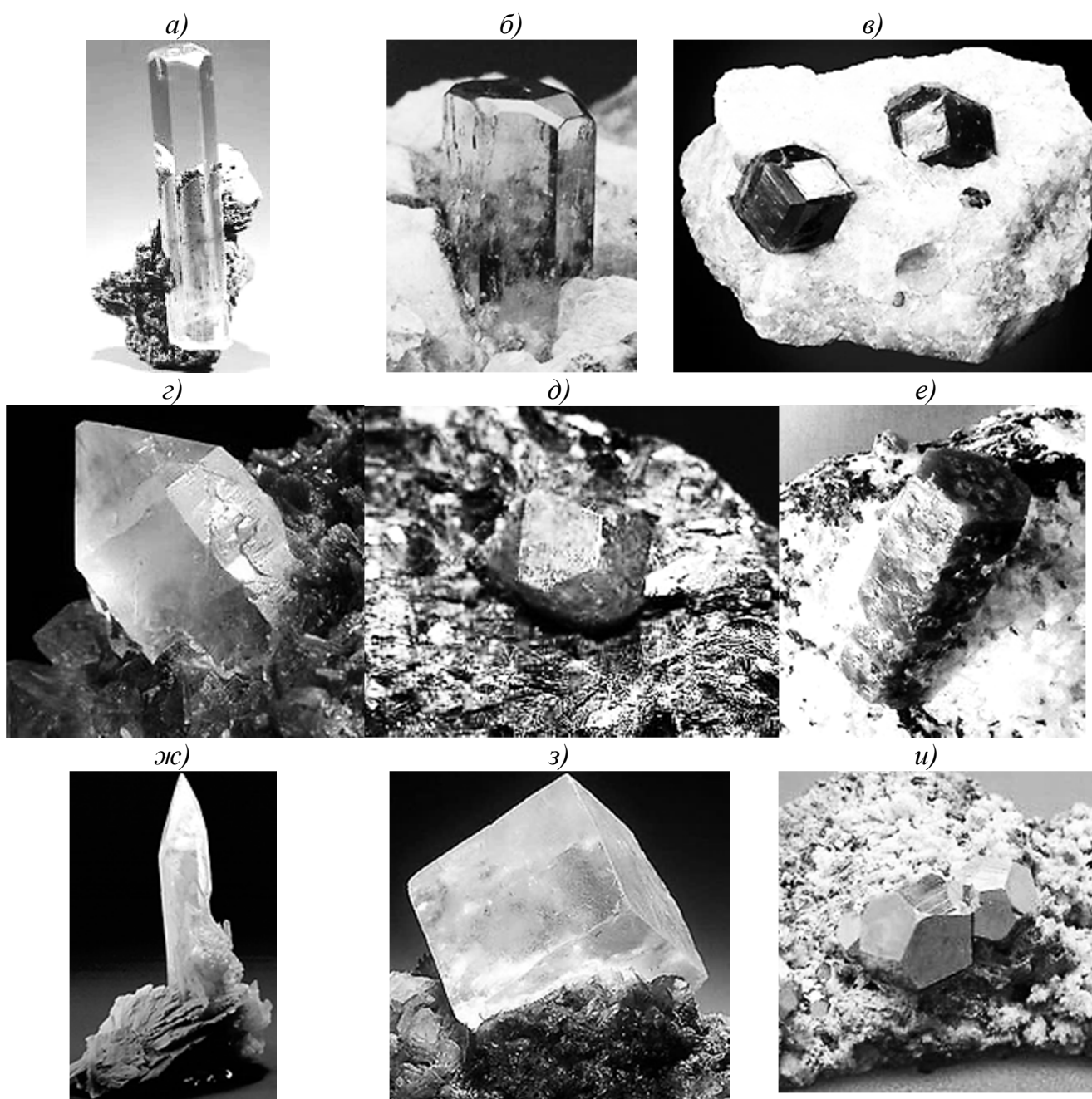


Рис. 1.8. Хорошо сформированные монокристаллы, связанные с породой:
а, б – берилла (аквамарины и изумруда), *в* – альмандина, *г* – кварца, *д* – циркона,
е – корунда (рубина), *жс* – кальцита, *з* – галита, *и* – пирита

1.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Чем отличается расположение частиц в кристаллах, жидкостях и газах?
2. Что такое дальний порядок в расположении частиц? Ближний порядок?
3. Какие тела называются кристаллическими? Аморфными?
4. Назовите и охарактеризуйте признаки кристаллических тел.
5. Перечислите особенности аморфных тел.
6. Какой метод позволяет изучать внутреннее строение кристаллов?

2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

2.1. Основные определения и понятия

2.1.1. Кристаллические многогранники. Закон постоянства углов

Тела, имеющие правильное (решетчатое) строение и ограниченные естественно образованными гранями, называют *кристаллическими многогранниками*. Как правило, грани многогранников являются плоскими¹ (рис. 2.1). Грани пересекаются по прямым линиям – *ребрам*. Точки пересечения ребер образуют *вершины*.

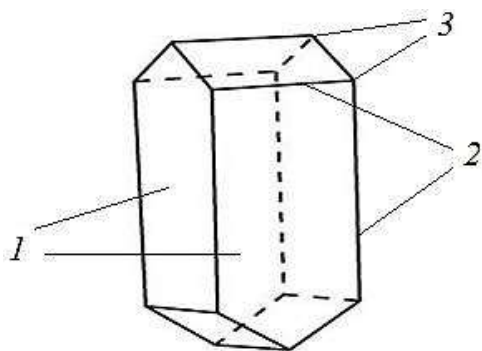


Рис. 2.1. Элементы кристаллического многогранника:

1 – грани; 2 – ребра; 3 – вершины

В любом выпуклом многограннике число вершин (B), граней (Γ) и ребер (P) подчиняется уравнению Эйлера:

$$B + \Gamma = P + 2. \quad (2.1)$$

Предметом рассмотрения геометрической кристаллографии являются *идеальные* формы кристаллов, то есть их внешний вид, обусловленный внутренним строением.

Грани растущих кристаллов передвигаются параллельно самим себе от центра кристаллизации. В реальных условиях одинаковые по строению грани часто развиваются с разной скоростью, поэтому образуются искаженные кристаллы (сплюснутые, вытянутые и т.д.). Величина и форма граней у различных кристаллов одного и того же вещества, расстояние между ними и даже их число могут меняться. Однако *углы между соответственными гранями во всех кристаллах одного и того же вещества при одинаковых условиях постоянны*. Этот закон постоянства граничных углов впервые установил датский ученый Н. Стенон² (1699) на кристаллах железного блеска и горного хрусталя. Впоследствии М.В. Ломоносов (1749) связал эту закономерность с внут-

¹ Исключение составляют некоторые монокристаллы алмаза, доломита.

² Николай Стенон, также называемый Николас Стено или Нильс Стенсен.

ренным строением кристаллов, а французский ученый Ромэ де Лилль (1783) подтвердил и уточнил ее. Закон постоянства граничных углов получил название *первого закона кристаллографии*.

Таким образом, кристаллы каждого вещества характеризуются определенными углами, поэтому, измеряя углы, можно установить принадлежность исследуемого кристалла к тому или иному веществу. Для измерения у кристаллов двугранных углов были изобретены специальные приборы – гониометры.

На рис. 2.2, впервые приведенном в "Кристаллографии" Ромэ де Лиллем (1783), показаны кристаллы кварца SiO_2 , отличающиеся по внешнему виду, но углы между соответственными гранями a , b , c постоянны: $a \wedge b = 141^\circ 47'$, $a \wedge c = 113^\circ 08'$, $b \wedge c = 120^\circ 00'$.

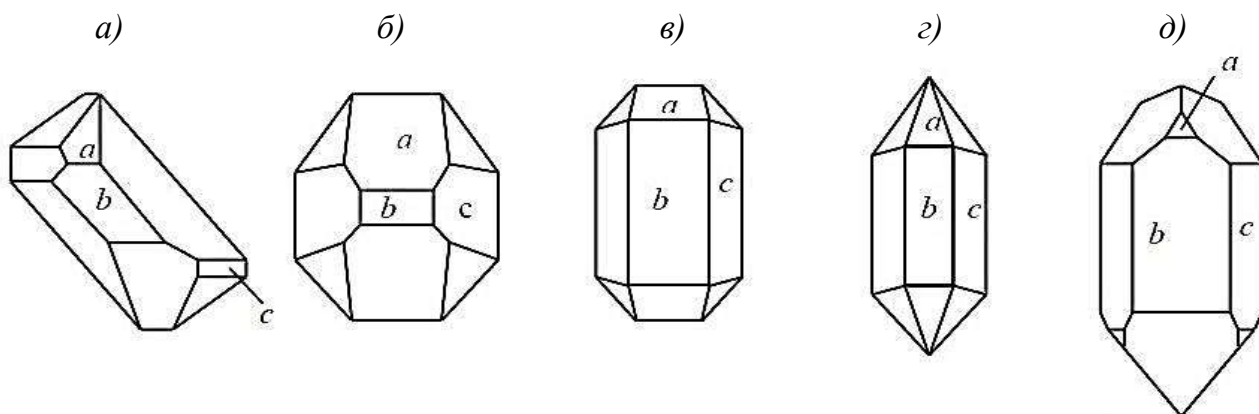


Рис. 2.2. Кристаллы кварца, иллюстрирующие закон постоянства углов.
(Соответственные грани обозначены одинаковыми буквами.)

Различие в скоростях роста различных граней кристалла обуславливает его внешний облик: некоторые грани в процессе роста кристалла увеличиваются и становятся доминирующими, а другие грани постепенно уменьшаются в размерах и могут совсем исчезнуть с поверхности кристалла. На рис. 2.3 видно, что зарастают и исчезают те грани, которые имеют наибольшую скорость роста (грань BC). В результате кристалл, как правило, покрывается гранями с малыми скоростями роста (при условии, что двугранный угол между смежными гранями превышает 90°).

Плоские сетки имеют неодинаковое строение и различаются ретикулярной плотностью (см. п. 9.1.1). Грани с малыми плотностями растут быстрее, то есть кристаллы покрываются преимущественно гранями с большими ретикулярными плотностями (закон Бравэ).

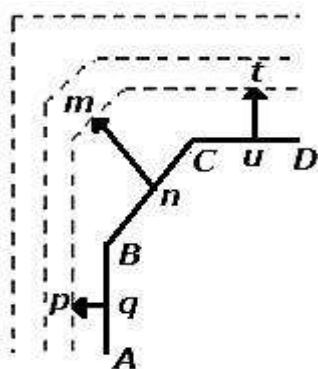


Рис. 2.3. Заращение грани BC , имеющей наибольшую скорость роста:
 pq – скорость нарастания грани AB ;
 mn – скорость нарастания грани BC ;
 ut – скорость нарастания грани CD

2.1.2. Симметрия. Простые элементы симметрии

Симметрия (от греч. *συμμετρία* – соразмерность) – широко распространенное в природе явление (рис. 2.4).

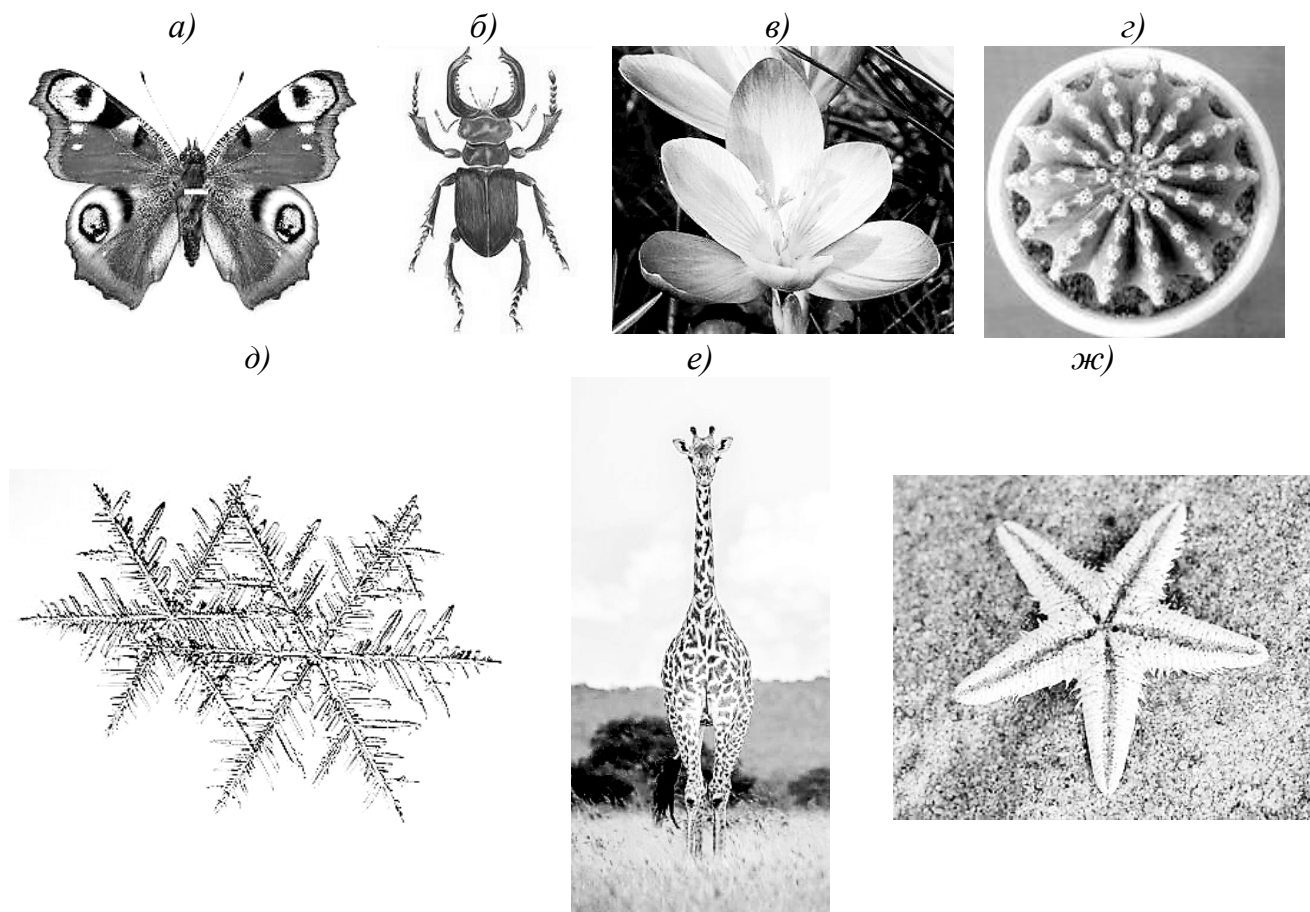


Рис. 2.4. Проявление симметрии в природе

Повсюду нас окружают примеры рукотворной симметрии: архитектурные сооружения, садово-парковые ландшафты, керамическая плитка, ткани, ковры и многое другое (рис. 2.5).

Всякая симметричная фигура состоит из закономерно повторяющихся равных частей. Кристаллы – яркие представители симметричных тел неживой природы. Их симметрия – отражение их закономерного внутреннего строения.

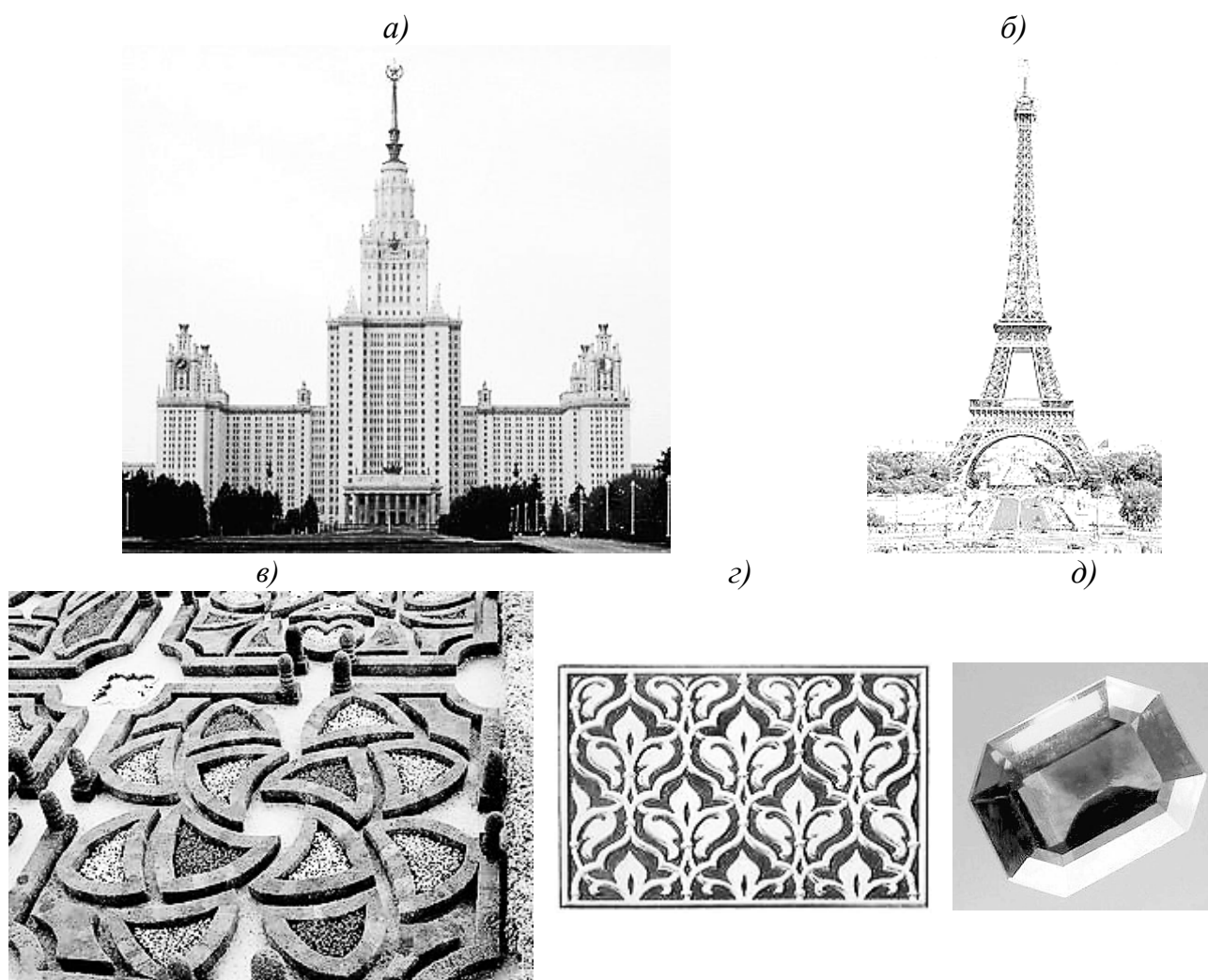


Рис. 2.5. Рукотворная симметрия архитектурных сооружений (а, б), ландшафта (в), керамической плитки (г), драгоценного камня для ювелирного изделия (д)

Симметрия для кристаллов – определенная повторяемость одинаковых граней, ребер и углов при его отражении или вращении в пространстве.

Симметричной называют фигуру, отдельные части которой можно совместить друг с другом посредством симметричного преобразования, в результате которого все равные части фигуры совмещаются друг с другом, и фигура совпадает сама с собой. В процессе трансформации перемещаемый предмет может совмещаться сам с собой один или несколько раз.

Каждое симметрическое преобразование есть результат действия *элемента симметрии* – вспомогательного геометрического образа, с помощью которого обнаруживают симметрию фигур.

К элементам симметрии относят *центр инверсии, плоскости симметрии и оси симметрии*.

Знание элементов симметрии позволяет выявить специфические кристаллографические направления, которым отвечают особые, экстремальные значе-

ния физических свойств кристалла (например, направления максимальной прочности, теплопроводности, электропроводности). Информация о симметрии кристалла дает возможность прогнозировать свойства кристаллов, области их применения и т.п. Так, для изготовления излучателей ультразвука можно использовать только кристаллы без центра инверсии. Кристаллы для приборов, использующих пьезоэлектрический эффект (появление электрических зарядов при нагреве), не должны иметь центра и некоторых плоскостей симметрии.

Рассмотрим подробнее основные элементы симметрии.

Центр инверсии, или центр симметрии (C), – особая точка внутри фигуры, при отражении в которой всех точек фигура совмещается сама с собой. Иначе говоря, любая прямая, проведенная через центр инверсии, по обе стороны от него на одинаковых расстояниях встречает соответственные точки фигуры (рис. 2.6).

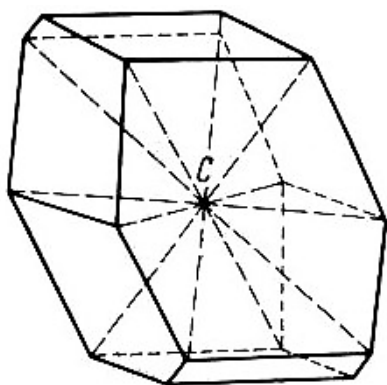


Рис. 2.6. Отражение в центре инверсии C

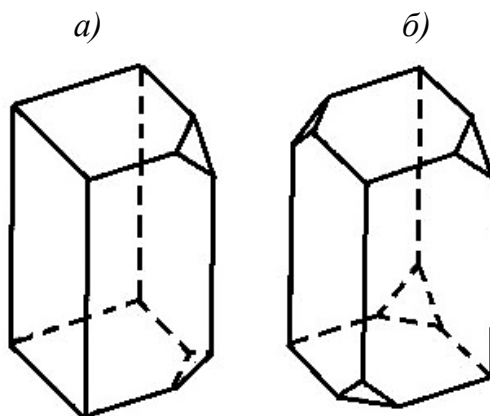


Рис. 2.7. Центр инверсии отсутствует

Для практического определения наличия центра инверсии прибегают к следующему простому приему: модель помещают на горизонтальную поверхность (например на стол) последовательно на различные грани; проверяют, горизонтальна ли верхняя грань; если да, то сравнивают ее с нижней гранью.

Если *каждой* грани многогранника соответствует *равная и параллельная* (антипараллельная) грань, то такой многогранник имеет центр инверсии. Если хотя бы одной грани нет соответствующей, то центр отсутствует (рис. 2.7).

Плоскостью симметрии (P^1) называют плоскость в фигуре, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой. Плоскость симметрии делит

¹ Нами используется учебная символика, предложенная О. Бравэ. Для понимания и использования международных символов Германа-Могена необходимо знание теорем о сложении элементов симметрии (см. п. 3.1); принципы составления этих символов изложены в приложении 2.

фигуру на две *зеркально-равные* части, расположенные относительно друг друга как предмет и его зеркальное отражение.

Зеркальной симметрией обладают многие живые существа (рис. 2.4). Плоскости симметрии имеют многие архитектурные сооружения (рис. 2.5).

При нахождении плоскостей симметрии многогранник мысленно рассекают плоскостью надвое так, чтобы при отражении в этой плоскости половинки совместились друг с другом (рис. 2.8).

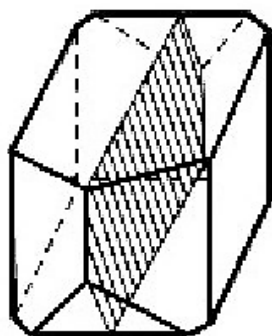


Рис. 2.8. Многогранник с плоскостью симметрии (заштрихована)

Легче всего "увидеть" плоскость симметрии многогранника тогда, когда она совпадает с "плоскостью симметрии" наблюдателя (рис. 2.9, а) или при рассмотрении модели сверху (рис. 2.9, б).

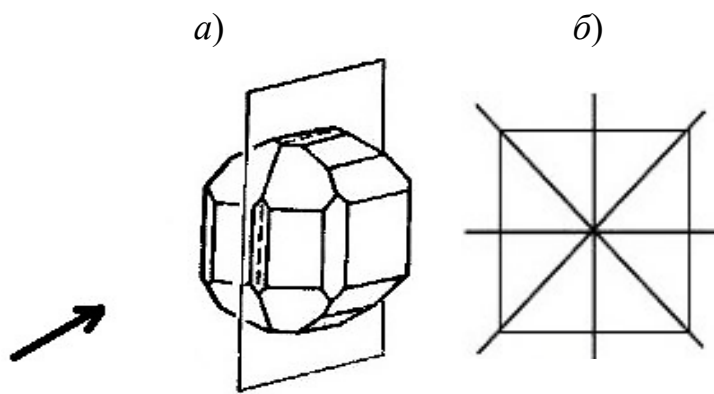


Рис. 2.9. Выявление плоскости симметрии у многогранника:
а – держа модель перед собой (проверяемая плоскость вертикальна); стрелка указывает направление взгляда;
б - рассматривая модель сверху (так можно найти сразу все имеющиеся вертикальные плоскости симметрии)

Не каждая плоскость, делящая фигуру *пополам*, является плоскостью симметрии. Например, в прямоугольнике только две плоскости, параллельные его сторонам, являются плоскостями симметрии (рис. 2.10, а). Плоскости, след которых совпадает с диагоналями прямоугольника, плоскостями симметрии не являются, т. к. образующиеся треугольники зеркально не равны (рис. 2.10, б). Отражением треугольника ADC является $\triangle AD'C$, а не $\triangle ABC$.

Часто ошибочно принимают за плоскость симметрии плоскость, проходящую через грань в виде параллелограмма или ромба по линии EF (рис. 2.11).

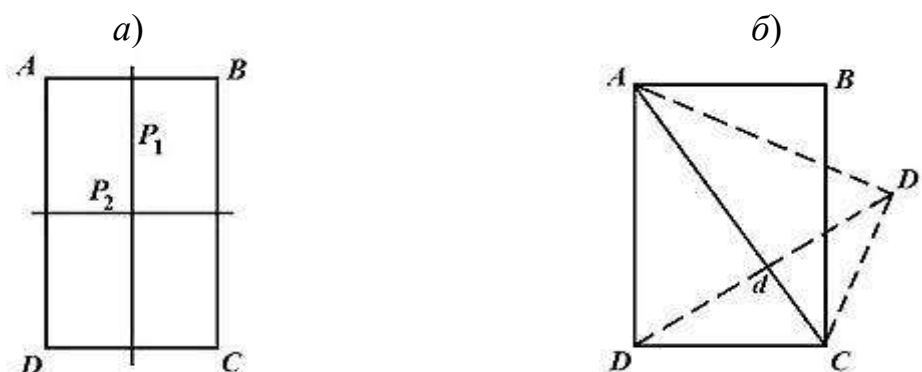


Рис. 2.10. Выявление плоскостей симметрии в многограннике, имеющем грани в виде прямоугольников

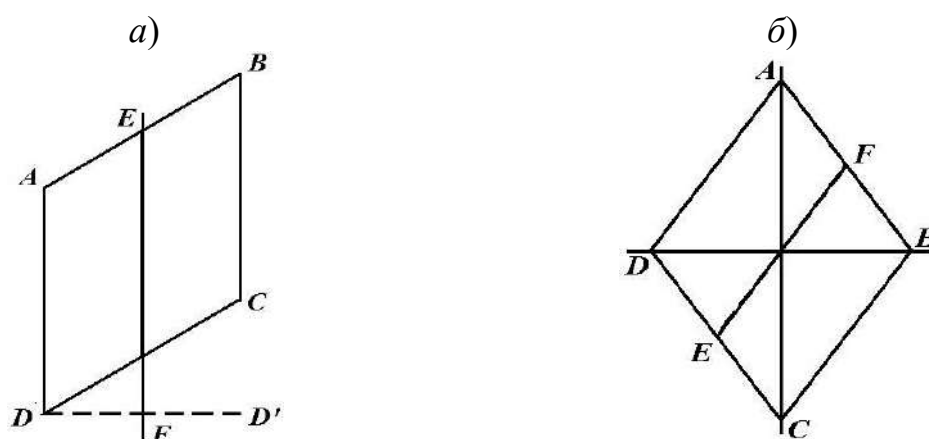


Рис. 2.11. Плоскости EF не являются плоскостями симметрии

По обе стороны от линии EF находятся *равные*, но не *зеркально-равные* части. Если отразить в таких плоскостях любую точку, например т. D (рис. 2.11, a), то ее изображение (т. D') не совместится с соответственной точкой фигуры – с вершиной.

Кристаллические многогранники могут иметь одну или несколько (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 или 9) плоскостей симметрии. Многие кристаллы вообще не имеют плоскостей симметрии (рис. 2.12). Плоскости симметрии могут проходить через *середины граней* и *ребер* многогранника, *перпендикулярно* им, или же располагаться *вдоль ребер*, образуя равные углы с одинаковыми гранями и ребрами.

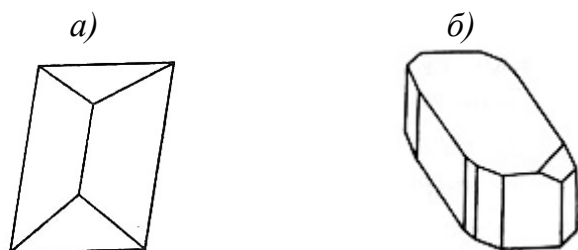


Рис. 2.12. Кристаллы с наклоном не имеют плоскостей симметрии

Число плоскостей симметрии указывают коэффициентом перед буквой P . Например, куб имеет $9P$, т. е. девять плоскостей симметрии (рис. 2.13), в том числе 4 вертикальных, 1 горизонтальную и 4 наклонных.

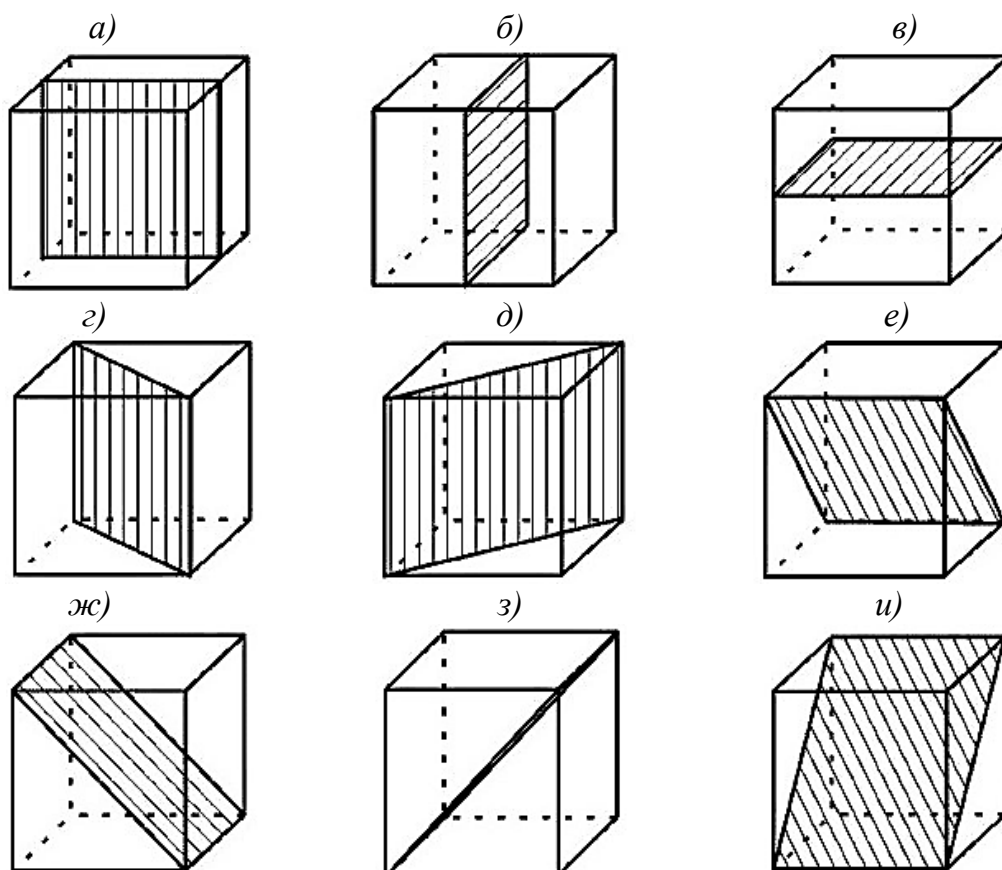


Рис. 2.13. Плоскости симметрии в кубе: вертикальные, проходящие через середины ребер (а, б); горизонтальная (в); вертикальные диагональные (г, д); наклонные (е-и)

Простой (поворотной) *осью симметрии* (L) называется воображаемая прямая линия, при повороте вокруг которой на определенный угол модель совмещается сама с собой.

Поворотную, или радиальную, симметрию хорошо иллюстрируют цветы, снежинки (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Поворотная симметрия у цветка тюльпана (а) и у снежинки (б)

Наименьший угол, приводящий фигуру к самосовмещению, – *элементарный угол поворота* (α) данной оси. Число самосовмещений фигуры при ее повороте вокруг этой оси на 360° называют *порядком оси* (n).

Очевидно, что

$$n = 360^\circ / \alpha. \quad (2.2)$$

Для оси второго порядка L_2 $\alpha = 180^\circ$; для L_3 $\alpha = 120^\circ$; для L_4 $\alpha = 90^\circ$; для L_6 $\alpha = 60^\circ$ (рис. 2.15). Подстрочным индексом указывают порядок оси.

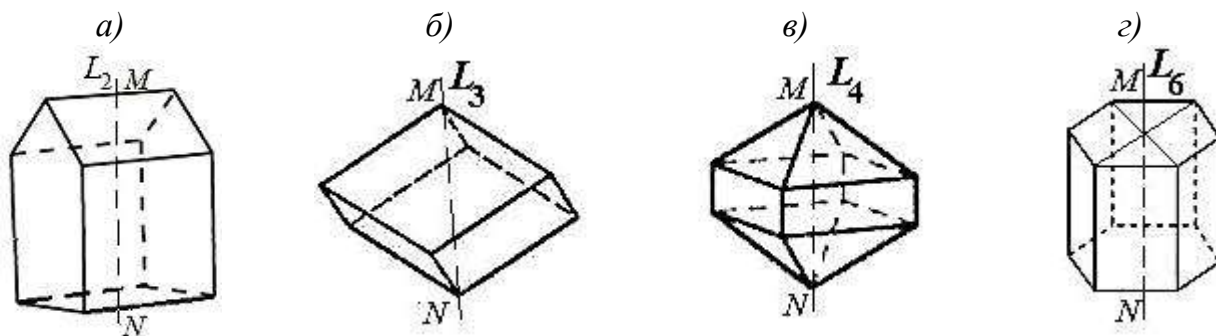


Рис. 2.15. Многогранники с осями симметрии второго (а), третьего (б), четвертого (в) и шестого порядка (г); М, N – точки выхода осей

Оси L_3 , L_4 и L_6 – оси *высшего* порядка.

В геометрических фигурах и природных объектах возможны оси любого порядка. Так, для морских звезд и некоторых цветов характерно наличие оси L_5 , для кактуса *Echinopsis* – ось 14 порядка (рис. 2.4, ж, з). В кристаллических многогранниках могут быть только оси симметрии *второго, третьего, четвертого и шестого* порядков. Это утверждает **закон симметрии кристаллов**: *оси симметрии пятого и выше шестого порядка в кристаллах невозможны*. Закон симметрии связан с решетчатым строением кристаллов; возможны только элементы симметрии, не противоречащие свойствам пространственной решетки.

Докажем, что ось пятого порядка не удовлетворяет законам пространственной решетки, то есть невозможна в кристаллических многогранниках.

Предположим, что в кристалле существует L_5 , выходящая из т. О (рис. 2.16); тогда на кратчайших равных расстояниях от нее находятся точки A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 , совмещаемые друг с другом при повороте на $360^\circ/5 = 72^\circ$. Поскольку все 5 точек лежат в одной плоскости, они образуют плоскую сетку.

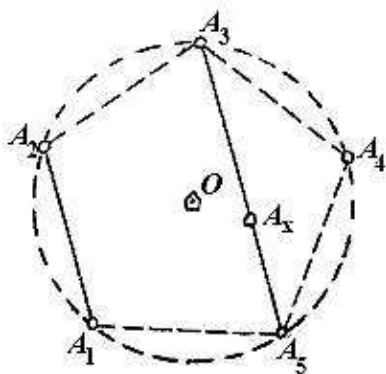


Рис. 2.16. Ось симметрии пятого порядка невозможна в пространственных решетках

Известно, что все параллельные ряды такой сетки (решетки), например A_1A_2 и A_3A_5 должны иметь одинаковые промежутки между узлами. Отложив на линии A_3A_5 отрезок, равный A_1A_2 , получим внутри пятиугольника узел A_x . Но $OA_x < OA_{1+5}$, что противоречит исходному предположению.

Равными пятиугольниками невозможно заполнить плоскость (рис. 2.17, а), а значит, создать плоские сетки пространственной решетки.

Аналогично можно доказать невозможность существования в кристаллах осей симметрии выше шестого порядка (рис. 2.17, б, в).

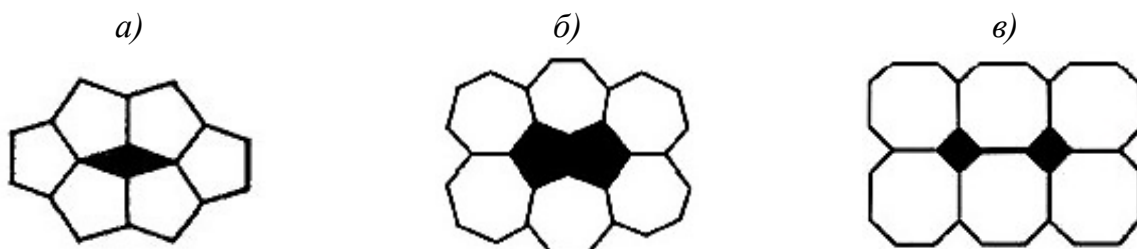


Рис. 2.17. Иллюстрация невозможности заполнения плоскости пятиугольниками (а), семиугольниками (б), восьмиугольниками (в)

Так как каждая фигура, будучи повернута вокруг любого направления на 360° , совмещается сама с собой, то всякая фигура обладает бесконечным количеством осей первого порядка. Такие оси не являются характерными, поэтому их обычно не упоминают.

Оси симметрии могут иметь выходы в *центрах граней*, в *середирах ребер* (только L_2), в *вершинах многогранных углов* (рис. 2.18).

В центре правильного *треугольника* может иметь выход только ось *третьего* порядка; в центре *квадрата* – ось *четвертого* (иногда второго) порядка; в центре *шестиугольника* – *шестого* или *третьего* порядка. Аналогично: через вершины, в которых сходятся 3, 4 или 6 ребер одинаковой длины, могут проходить оси L_3 , L_4 , L_6 . Для определения порядка оси симметрии рекомендуется смотреть на модель так, чтобы направление взгляда совпало с анализируемой осью, и сосчитать, сколько раз вокруг нее повторяются равные грани или ребра (рис. 2.18).

Чтобы проверить, действительно ли эта линия является осью симметрии многогранника, модель следует взять двумя пальцами одной руки в точках выхода предполагаемой оси и, поворачивая фигуру на определенный угол (α), определить, полностью ли при этом модель совмещается сама с собой. Для выявления других осей – того же или другого порядка – надо обязательно сменить положение пальцев на модели.

Полезно запомнить: в кристаллическом многограннике ось L_6 может присутствовать только в единственном числе; L_4 – одна или три; L_3 – одна или четыре; L_2 – одна, две, три, четыре, шесть.

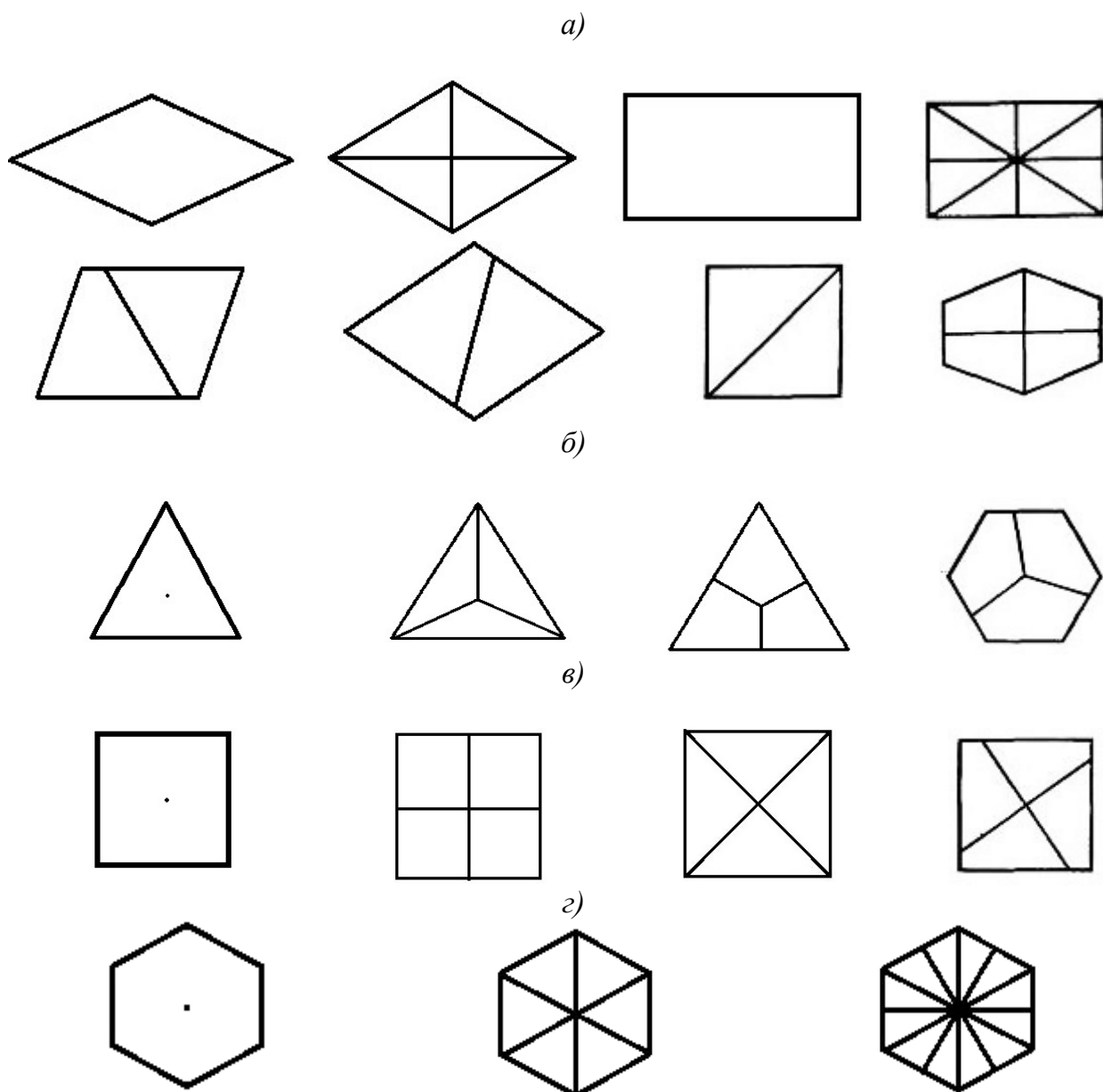


Рис. 2.18. Различные варианты вида сверху на многогранники при наличии оси: L_2 (а), L_3 (б), L_4 (в), L_6 (г). (Направление взгляда совпадает с осью симметрии и перпендикулярно плоскости чертежа.)

Кристалл может иметь несколько осей симметрии одного порядка, количество которых указывается коэффициентом перед буквой L . Например, в прямоугольном параллелепипеде присутствуют $3L_2$, то есть три оси симметрии второго порядка (рис. 2.19); в кубе имеются $3L_4$, $4L_3$ и $6L_2$ – три оси симметрии четвертого порядка, четыре оси третьего порядка и шесть осей второго порядка (рис. 2.20) и т. д.

При анализе сложных комбинаций многогранников необходимо обращать внимание на *полное совмещение* при повороте *самых маленьких граней и сочетаний ребер*.

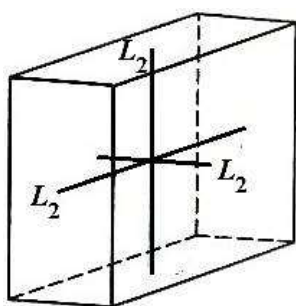


Рис. 2.19. Оси симметрии
в прямоугольном параллелепипеде

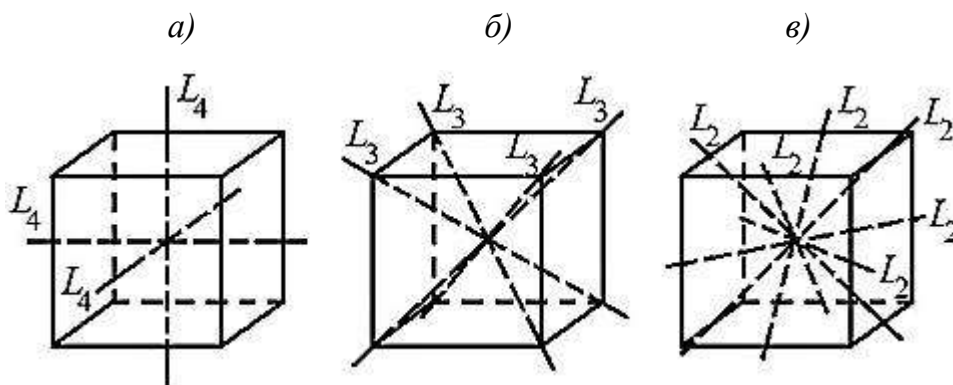


Рис. 2.20. Оси симметрии четвертого (а), третьего (б) и второго (в) порядка в кубе

На этих представлениях основан представленный на рис. 2.21 алгоритм определения осей симметрии в кристаллическом многограннике (1 способ).

Если у кристалла имеется *одна* ось высшего порядка (L_6, L_4, L_3), такая ось называется *главной*. У многогранников, имеющих главную ось, оси второго порядка могут быть расположены только *перпендикулярно* к главной оси (рис. 2.22).

Главная ось, а также ось второго порядка, присутствующая в многограннике *в единственном числе*, представляет собой *единичное направление*. Так, оси второго, третьего, четвертого и шестого порядка у моделей, показанных на рис. 2.15 и на рис. 2.22, являются одновременно единичными направлениями многогранников. В то же время ни одна из осей L_2 на рис. 2.19 и на рис. 2.22 не является единичным направлением, так как все три оси L_2 равноценны, или *симметрично-равные*.

В многограннике могут быть несколько или одно единичное направление, а модели, характеризующиеся высокой симметрией, вовсе не имеют единичного направления.

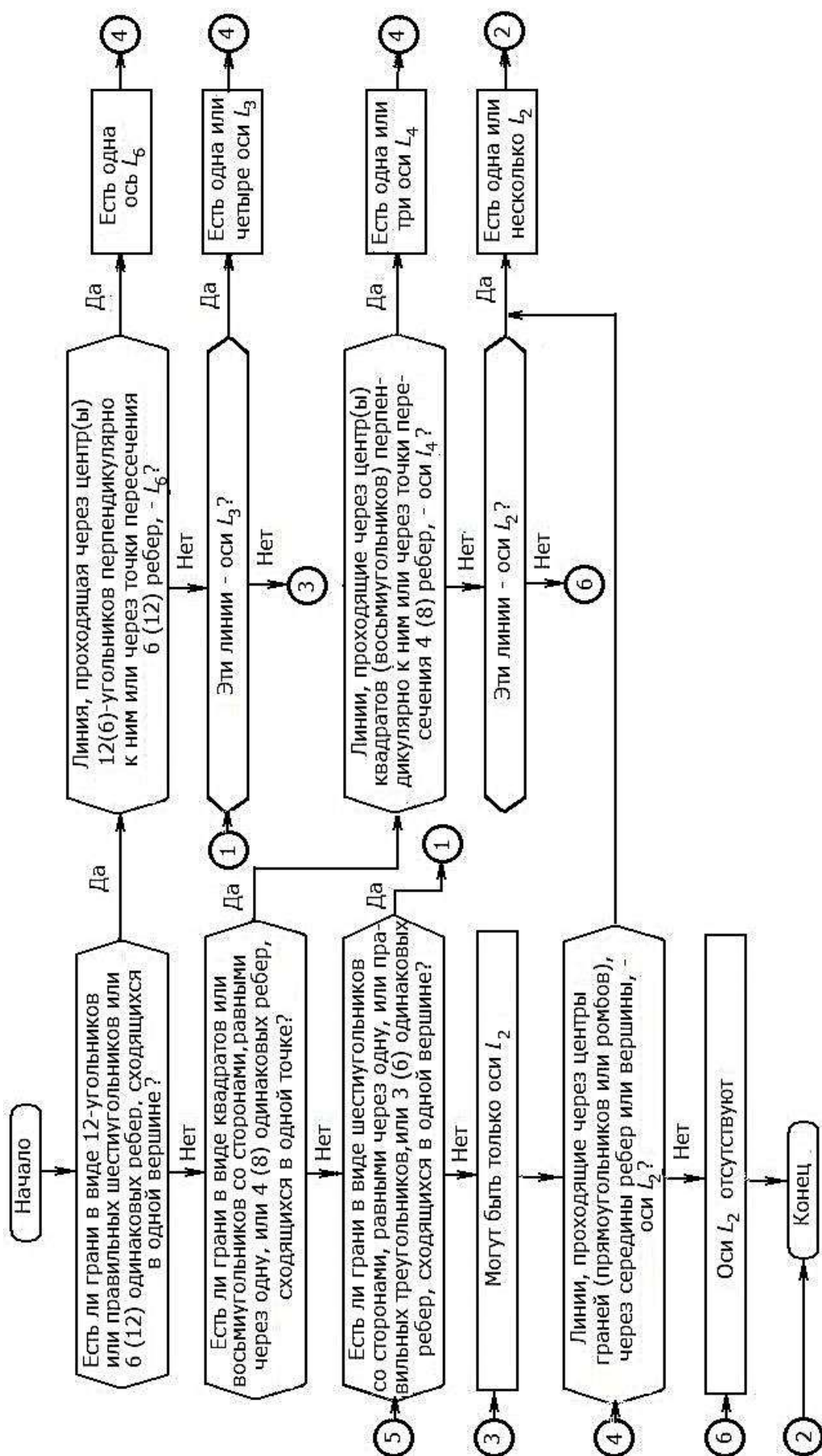


Рис. 2.21. Блок-схема алгоритма определения осей симметрии кристаллических многогранников (1 способ)

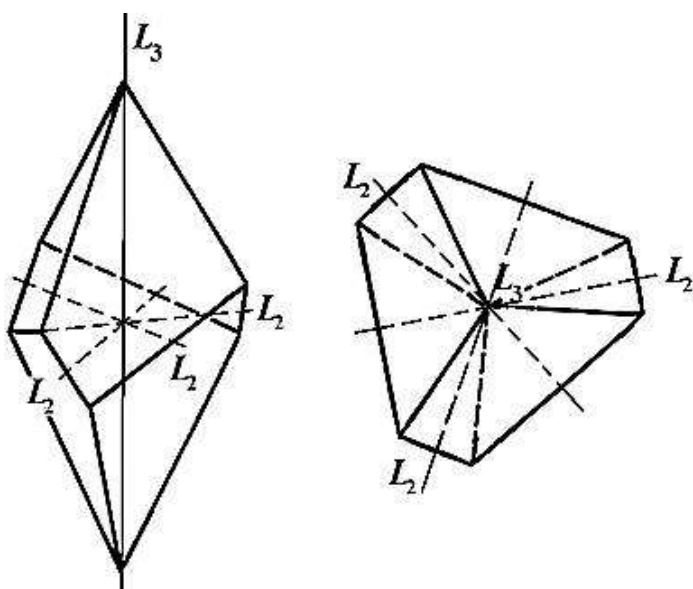


Рис. 2.22. Многогранник
с симметрией $L_3 3L_2$

На рис. 2.23 представлена блок-схема алгоритма определения осей симметрии в кристаллических многогранниках вторым способом, исходя из количества единичных направлений в анализируемой модели.

2.1.3. Инверсионные оси симметрии

Кроме простых осей симметрии, которые были рассмотрены выше, в кристаллах встречаются сложные оси симметрии. Они позволяют совмещать равные части фигуры путем двойной операции – поворота на некоторый угол и отражения либо в плоскости, перпендикулярной к оси вращения, либо в точке на этой оси. В первом случае ось называют *зеркальной*, во втором – *инверсионной*. Разберем последнюю подробнее.

Инверсионная ось симметрии – прямая, при повороте вокруг которой на определенный угол и при отражении в центральной точке фигуры, как в центре инверсии, фигура совмещается сама с собой.

В принципе можно говорить об инверсионных осях первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Однако действие оси первого порядка равноценно действию центра инверсии ($L_{i1} \equiv C$); второго порядка – плоскости, перпендикулярной к L_{i2} ($L_{i2} \equiv P$); L_{i3} – действию простой оси L_3 и C ($L_{i3} \equiv L_3 C$). Так, например, в кубе, где совместно присутствуют C и L_3 , каждая из четырех осей симметрии третьего порядка является в то же время тройной инверсионной осью. Наличие L_{i3} , всегда совпадающей с простой осью симметрии третьего порядка, обычно не указывается. Поэтому при анализе многогранников принято указывать *только инверсионные оси четвертого и шестого порядка*.

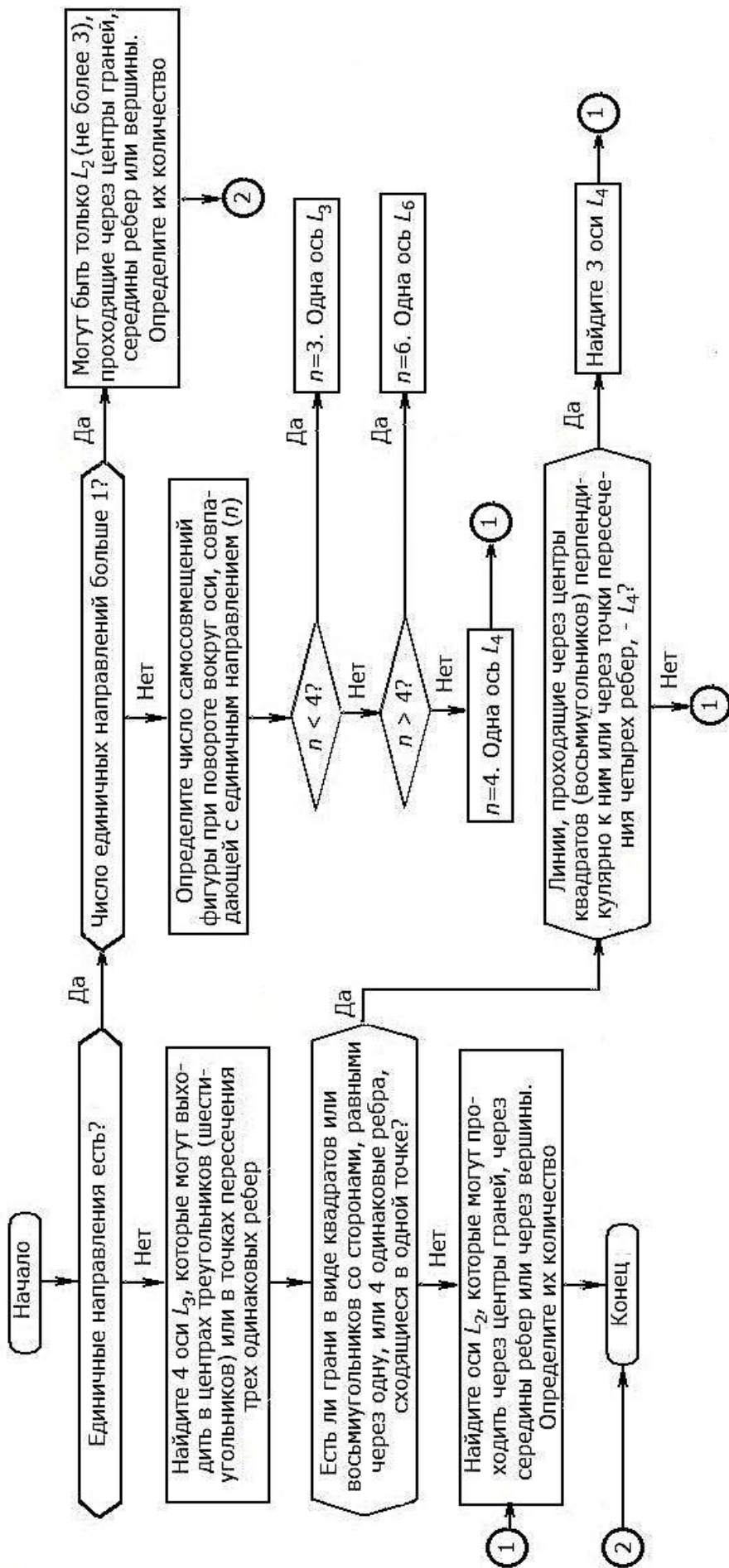


Рис. 2.23. Блок-схема алгоритма определения осей симметрии кристаллических многогранников (2 способ)

Выявление этих осей проводят только в многогранниках, *не имеющих центра инверсии*.

Рассмотрим четырехгранник – тетраэдр, у которого ребра AB и CD взаимно перпендикулярны (рис. 2.24). На первый взгляд может показаться, что этот многогранник имеет только L_2 , то есть может совместиться сам с собой лишь при повороте на 180° .

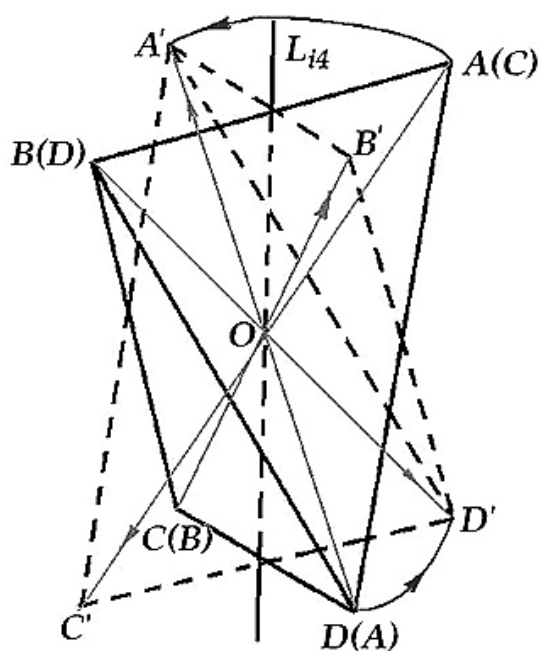


Рис. 2.24. Многогранник с инверсионной осью L_{i4}

Повернем тетраэдр не на 180° , а на 90° . Новые положения вершин – A', B', C', D' . Отразим полученные точки в т. O , как в центре инверсии (см. рис. 2.6). Тогда отражение т. A' совпадет с т. D , отражение т. B' – с т. C , C' – с A и D' с B .

Таким образом, после совместного действия поворота фигуры на 90° вокруг прямой L_{i4} и отражения в т. O , как в центре инверсии, все вершины тетраэдра совмещаются друг с другом (A с D ; B с C ; C с A ; D с B). Следствием этого является совмещение ребер, граней, а значит, и всего многогранника.

При новом повороте на 90° и отражении в т. O происходит новое совмещение, и так повторяется четыре раза при повороте на 360° . Направление L_{i4} называют *инверсионной осью симметрии четвертого порядка*.

Инверсионная ось четвертого порядка L_{i4} является самостоятельным элементом симметрии и не может быть ничем заменена. В многогранниках, обладающих L_{i4} , центр инверсии отсутствует. Эта ось всегда является одновременно осью симметрии второго порядка ($L_{i4}=L_2$), однако не любая двойная ось при отсутствии C отвечает L_{i4} .

На рис. 2.25 изображена призма, в основании которой находится правильный треугольник (тригональная призма).

Прямая L_{i6} является простой осью симметрии третьего порядка, то есть многогранник совмещается сам с собой при повороте вокруг этого направления на 120° , и вместе с тем – *инверсионной осью шестого порядка*.

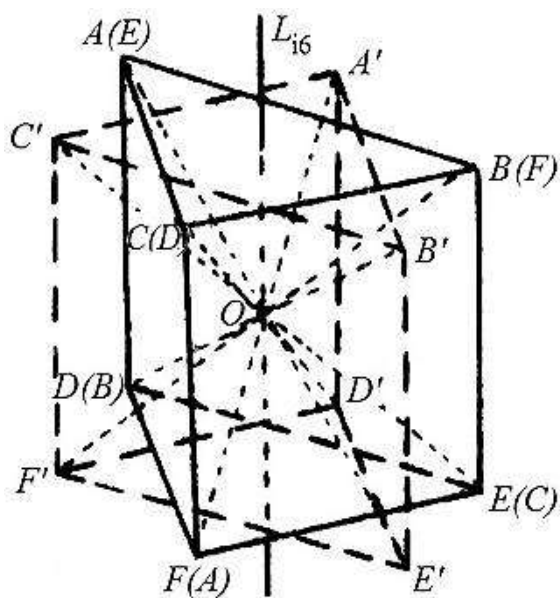


Рис. 2.25. Многогранник с инверсионной осью L_{i6}

После поворота многогранника $ABCDEF$ на 60° вокруг L_{i6} он займет положение $A'B'C'D'E'F'$. Отражение вершин A', B', C' в т. O , как в центре инверсии, приведет к совмещению их с вершинами F, D, E , то есть верхние вершины заняли положение нижних. Аналогично получим совпадение вершин D, E, F с A, B, C . Таким образом, после двух совместных действий – поворота на 60° вокруг L_{i6} и отражения в т. O – много-

гранник занял первоначальное положение, то есть совместился сам с собой.

Инверсионная ось шестого порядка L_{i6} может быть заменена осью симметрии третьего порядка, совпадающей с L_{i6} и перпендикулярной к ней плоскостью симметрии: $L_{i6} = L_3 P (P \perp L_3)$.

Кристаллические многогранники, обладающие L_{i6} , самостоятельного центра инверсии не имеют.

При анализе моделей наибольшие затруднения вызывает обнаружение L_{i4} . Некоторую помощь в этом может оказать следующий критерий. Если в многограннике установлено наличие одного единичного направления, являющегося осью L_2 , то это ось не второго, а четвертого порядка – L_{i4} .

2.2. Порядок выполнения работы № 1 "Определение элементов симметрии кристаллических многогранников"

1. Определите наличие центра инверсии.
2. Подсчитайте число плоскостей симметрии.
3. Определите, имеется ли в модели единичное направление.
4. С помощью алгоритмов, приведенных на рис. 2.21 и 2.23, определите первым или вторым способом наличие и порядок осей симметрии.
5. Запишите формулу симметрии в рабочую тетрадь.
6. Проверьте правильность записи самостоятельно, а затем у преподавателя.

7. Составив формулы симметрии для 3-4 моделей (по заданию преподавателя), оформите работу начисто в журнале. Правила оформления отчета приведены в приложении 1.

2.3. Примеры определения формулы симметрии

Модель 1 (рис. 2.26)

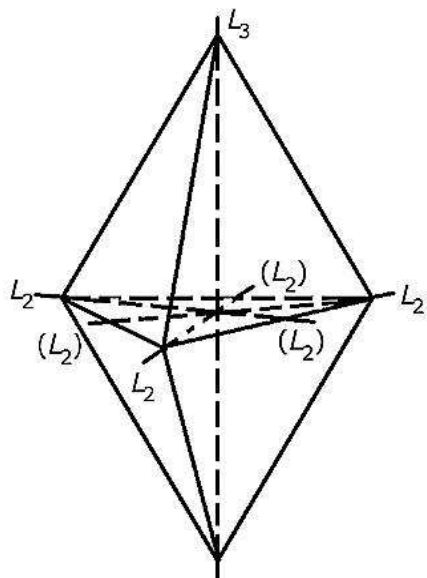


Рис. 2.26. Определение элементов симметрии тригональной дипирамиды

Определение осей симметрии ведем первым способом (блок-схема алгоритма на рис. 2.21). В многограннике отсутствуют грани, имеющие форму двенадцати-, шести-, восьмиугольников и квадратов. Ни в одной из вершин не сходятся более трех одинаковых ребер. Через вершины, в которых сходятся по три одинаковых ребра, проходит ось L_3 . (Она же является инверсионной осью L_{i6} .)

Три оси L_2 расположены перпендикулярно к L_3 . Каждая из этих осей проходит через вершину и середину противоположного ребра. Перпендикулярно к L_3 проходит плоскость

симметрии. Еще 3 плоскости пересекаются по L_3 .

Центр инверсии отсутствует, так как грани попарно не параллельны.

Полная совокупность элементов симметрии – *формула симметрии*: $L_3 3L_2 4P (\equiv L_{i6} 3L_2 3P)$. В формуле симметрии на первом месте записывают оси (последовательно от осей высшего порядка к осям низшего порядка), затем плоскости и в конце – центр инверсии. Никакие знаки препинания внутри формулы симметрии не ставят и пробелы не делают.

Модель 2 (рис. 2.27)

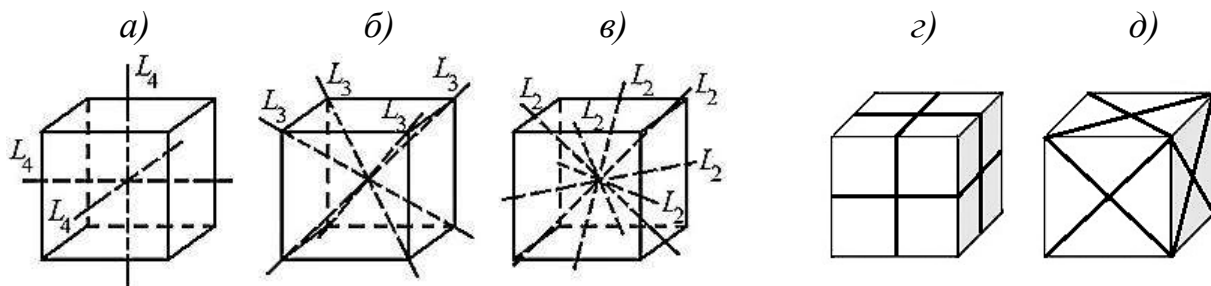


Рис. 2.27. Элементы симметрии куба: а, б, в – оси; г, д – плоскости

Анализ модели куба начинаем вторым способом (рис. 2.23).

У куба отсутствуют единичные направления. Четыре оси L_3 совпадают с биссектрисами трехгранных углов, то есть проходят через вершины, в которых сходятся по три одинаковых ребра (рис. 2.27, б). Три взаимно перпендикулярные оси L_4 выходят в центрах граней, имеющих форму квадрата (правильного четырехугольника) (рис. 2.27, а). Шесть осей второго порядка проходят через середины противоположных ребер (рис. 2.27, в).

В кубе насчитывается максимально возможное число плоскостей симметрии – 9: три взаимно перпендикулярные, проходящие через середины ребер параллельно граням (рис. 2.27, г), и шесть диагональных плоскостей, проходящих через диагонали граней и ребра (рис. 2.27, д).

Формула симметрии: $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

2.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Приведите примеры симметричных фигур в природе и в быту.
2. Какие элементы симметрии характерны для природных и искусственных объектов, показанных на рис. 2.4, а–ж и 2.5, а–д?
3. Определите количество граней, вершин и ребер многогранников, изображенных на рис. 2.1, 2.6, 2.7, 2.15, 2.19. Проверьте выполнимость формулы Эйлера для анализируемых многогранников.
4. Сформулируйте закон постоянства гранных углов. Какое значение имеет данный закон?
5. Найдите соответственные грани на различных многогранниках (рис. 2.28–2.31) и проставьте на них буквы, используя обозначения граней кристаллов на рис. 2.28, а; 2.29, а; 2.30, а; 2.31, а.

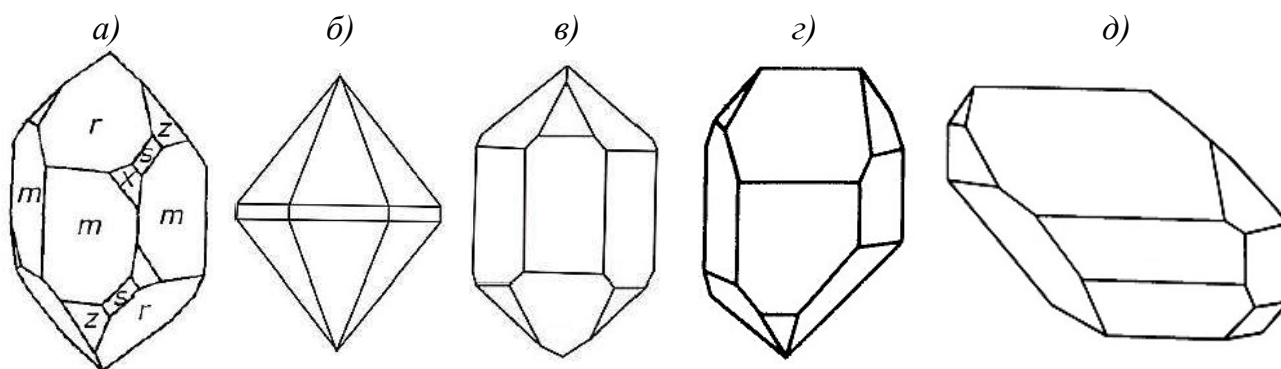


Рис. 2.28. Формы кристаллов кварца SiO_2

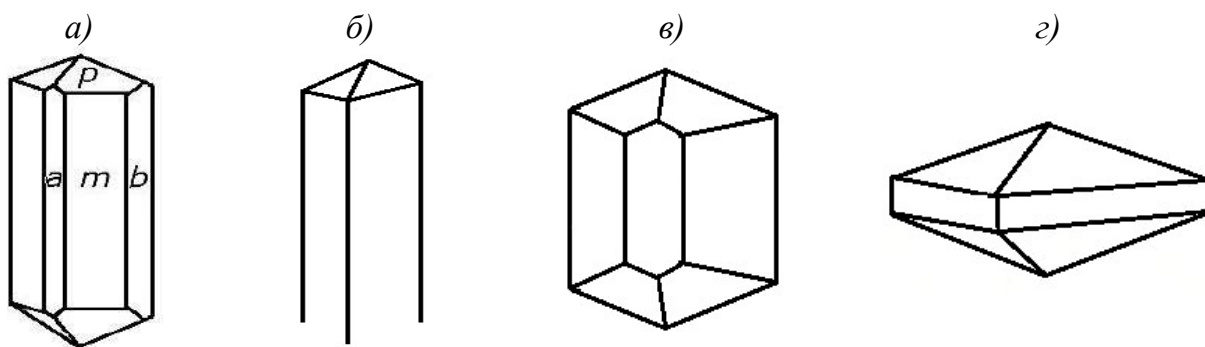


Рис. 2.29. Формы кристаллов натролита $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

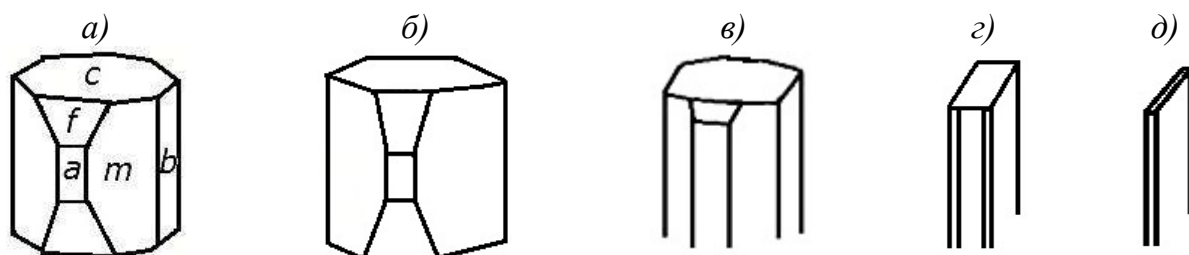


Рис. 2.30. Формы кристаллов томсонита $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

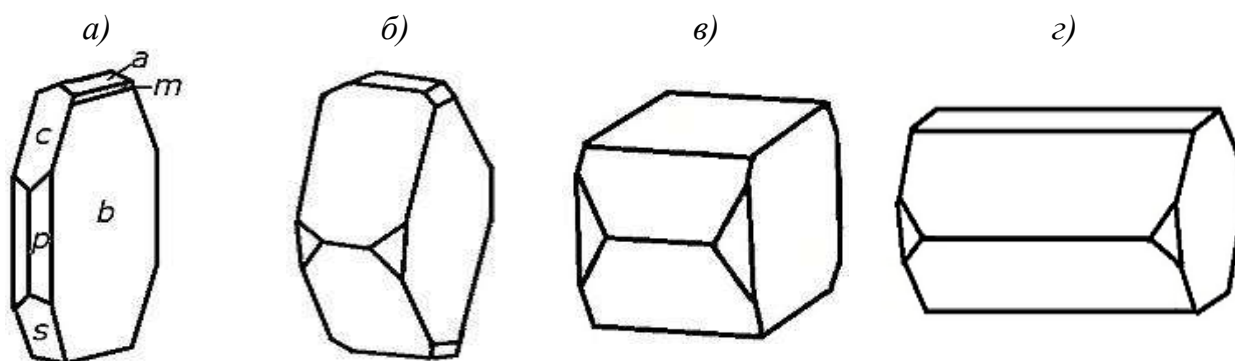


Рис. 2.31. Формы кристаллов гейландита $\text{CaNa}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

6. Какие из граней, обозначенных на кристаллическом многограннике крокоита PbCrO_4 (рис. 2.32, а), имеются на кристалле, изображенном на рис. 2.32, б?

7. Есть ли соответственные грани на кристаллических многогранниках, показанных на рис. 2.33, а, б? На рис. 2.34, а–в?

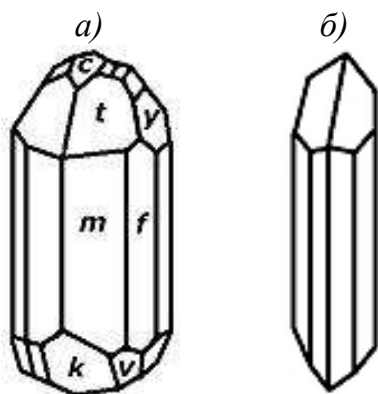


Рис. 2.32. Формы кристаллов крокоита PbCrO_4

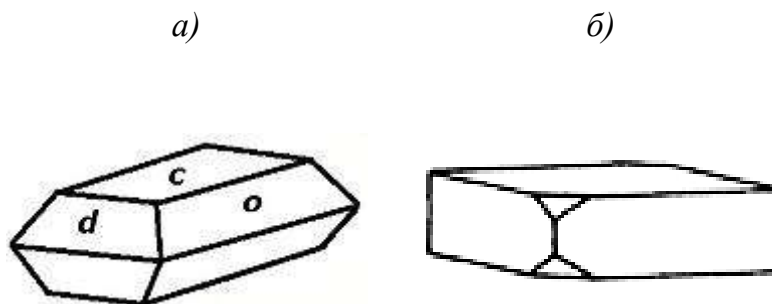


Рис. 2.33. Формы кристаллов барита BaSO_4

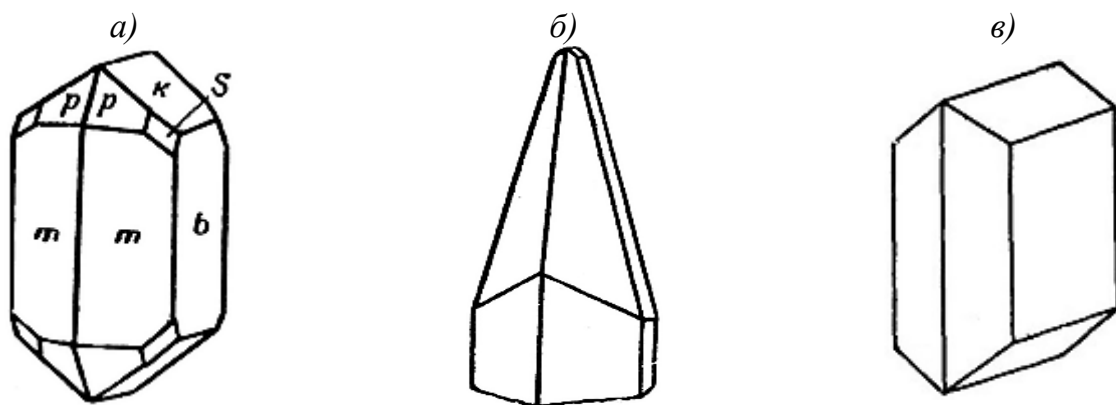


Рис. 2.34. Формы кристаллов арагонита CaCO_3

8. Какие элементы симметрии многогранников вы знаете?
9. Что такое центр инверсии?
10. По какому признаку обнаруживают наличие центра инверсии у многогранника? Есть ли центр инверсии у фигур, изображенных на рис. 2.15, а–г; 2.19; 2.34, а, в?
11. Что такое плоскость симметрии?
12. Как следует держать модель для правильного и быстрого определения числа плоскостей симметрии?
13. Определите число плоскостей симметрии у фигур, изображенных на рис. 2.7, а, б; 2.15, а–г; 2.19; 2.34, в?
14. Что называется простой осью симметрии? Элементарным углом поворота? Порядком оси?
15. Как связаны порядок оси и величина элементарного угла поворота?
16. Какие оси симметрии возможны в кристаллах?
17. Могут ли быть многогранники, у которых отсутствуют: а) все элементы симметрии; б) плоскости симметрии; в) оси симметрии; г) центр инверсии?
18. Что такое главная ось многогранника?
19. Как могут располагаться оси L_2 относительно главной оси?
20. Что такое единичное направление?
21. Существуют ли единичные направления у фигур, изображенных на рис. 2.1; 2.15, а–г; 2.19; 2.34, в?
22. Какие оси называют инверсионными?
23. Как определяют порядок инверсионной оси?
24. Каков порядок оси симметрии у кристаллического многогранника на рис. 2.1?

25. Выберите из многогранников, приведенных на рис. 2.35, такие, в которых имеются инверсионные оси. Определите порядок инверсионной оси.

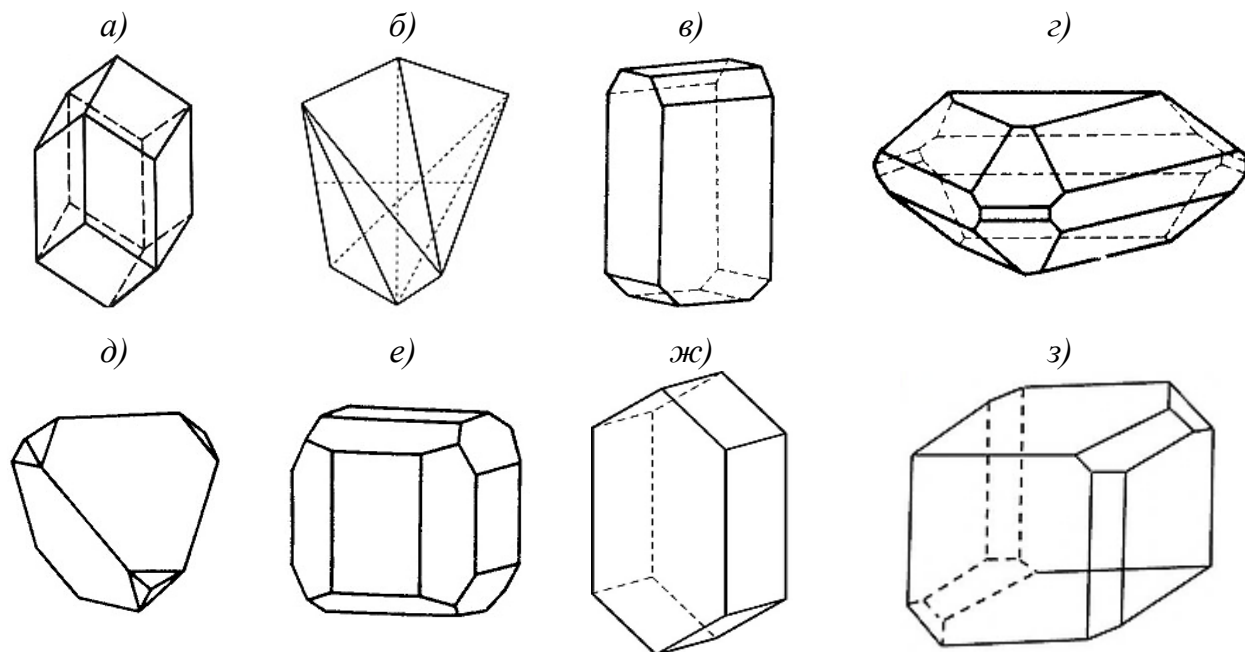


Рис. 2.35. Различные формы кристаллических многогранников

26. В каком порядке записывают элементы симметрии кристаллических многогранников (формулу симметрии)?

27. Запишите формулы симметрии для фигур, изображенных на рис. 2.1; 2.7, а, б; 2.15, а–г; 2.19; 2.34, в; 2.35, б, в, ж.

3. КАТЕГОРИИ, СИНГОНИИ И ВИДЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

3.1. Основные определения и понятия

Набор элементов симметрии, присущих многограннику, подчиняется строгой геометрической закономерности, которая заключается в том, что при наличии двух элементов симметрии фигура обладает и третьим элементом симметрии, равнодействующим первым двум. Поэтому в кристаллических многогранниках возможен либо только один элемент, либо больше двух. *Равнодействующим* называют элемент симметрии, действие которого приводит фигуру в то же положение, что и последовательное действие двух других элементов симметрии.

В одном кристалле не могут сочетаться оси L_4 и L_6 , L_3 и L_6 . Ось L_3 не может быть перпендикулярна оси L_4 . Помочь в составлении формул могут теоремы о комбинациях элементов симметрии (приведены без доказательства). *Нахождение по двум элементам симметрии равнодействующего им называется сложением элементов симметрии.*

3.1.1. Теоремы о комбинациях элементов симметрии

Элементы симметрии в кристаллических многогранниках могут встречаться по отдельности или в определенных комбинациях, число которых ограничено. Рассмотрим теоремы и следствия¹.

Теорема 1. *Линия пересечения двух плоскостей симметрии, образующих угол α , является осью симметрии с углом поворота 2α .*

Например, две взаимно перпендикулярные плоскости пересекаются по оси L_2 (см. рис. 2.15, а, г; 2.19; 2.26). Полученная ось является элементом, равнодействующим двум плоскостям симметрии.

Теорема 2. *Точка пересечения оси симметрии четного порядка (L_2, L_4, L_6) с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр инверсии.*

Эта теорема имеет важные следствия:

1. Если на оси L_2, L_4 или L_6 расположен центр инверсии, то перпендикулярно этой оси проходит плоскость симметрии.

¹ В литературе данные теоремы приводятся в разном порядке; иногда следствия называют теоремами и наоборот. Такие противоречия не меняют сущности закономерностей.

2. Если на плоскости симметрии находится центр инверсии, то перпендикулярно этой плоскости проходит L_2 , L_4 или L_6 (см. рис. 2.15, в, г; 2.19; 2.20, а, в; 2.26).

3. При наличии центра инверсии число плоскостей симметрии равно суммарному числу всех четных осей симметрии, причем каждая плоскость симметрии перпендикулярна соответствующей оси симметрии (рис. 2.35, ж).

Например, в кубе имеется C , $3L_4$, $4L_3$ и $6L_2$. Так как сумма четных осей симметрии равна 9, то куб должен иметь $9P$.

Теорема 3. Если в плоскости, перпендикулярной к оси L_n , расположена ось L_2 , то в этой плоскости должно находиться n осей L_2 .

Такому условию отвечает сочетание $L_n nL_2$, например: $L_4 4L_2$, $L_3 3L_2$ и т.п. (см. рис. 2.15, в, г; 2.22; 2.26).

Теорема 4. Если через ось L_n проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей должно быть n .

Пусть число плоскостей симметрии равно m . Так как каждая плоскость, проходящая через L_n , повторяется через 180° , число плоскостей симметрии должно быть равно

$$m = 180/(\alpha/2) = 360/\alpha = n,$$

где n – порядок данной оси симметрии.

Например: $L_3 3P$, $L_6 6P$ и т.д. (см. рис. 2.7, б; 2.15, а–г; 2.19; 2.26).

Теорема 5 (теорема Эйлера). При наличии двух пересекающихся осей симметрии через точки их пересечения обязательно проходит третья ось.

В частности, если две оси L_2 перпендикулярны друг другу, то перпендикулярно к ним обязательно проходит третья ось L_2 (рис. 2.19).

Теорема 6. Если в плоскости, перпендикулярной к L_n , расположена ось L_2 (или L_{i_2}), то под углом $180^\circ/n$ к последней оси в той же плоскости проходит ось L_{i_2} (или L_2).

Иначе говоря: плоскость, проходящая вдоль четной инверсионной оси симметрии, приводит к появлению оси L_2 , перпендикулярной инверсионной оси и проходящей по биссектрисе угла между плоскостями.

Эти теоремы показывают, что наличие в многограннике двух элементов симметрии обязательно вызывает появление по крайней мере еще одного элемента симметрии.

3.1.2. Категории, сингонии и виды симметрии

Полная совокупность элементов симметрии кристаллического многогранника называется *видом (классом) симметрии*, или *точечной группой* симметрии. Все разнообразие кристаллических многогранников исчерпывается *32 видами симметрии* (И.Ф.-Х. Гессель, 1830; А.В. Гадолин, 1869).

Виды симметрии с одинаковыми характерными признаками объединяют в 7 крупных групп – *сингоний* (от греческих слов *σύν* – согласно, вместе; *γωνία* – угол, то есть "сходноугольность"). Таким образом, *сингония* – совокупность видов симметрии, обладающих одним или несколькими одинаковыми элементами симметрии и имеющих одинаковое расположение кристаллографических осей. Сингонию кристалла определяют по обязательным и сходным для каждой сингонии элементам симметрии (табл. 3.1).

В зависимости от наличия и количества единичных направлений в кристаллах сингонии образуют *категории*: *низшую* (несколько единичных направлений), *среднюю* (одно единичное направление) и *высшую* (единичные направления отсутствуют) (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Характеристика сингоний по элементам симметрии
и по количеству единичных направлений

Категория	Сингония	Обязательно имеющиеся элементы симметрии	Количество и расположение единичных направлений
Низшая	Триклинная	Нет или C	Все Множество, но не все. Одно совпадает с L_2 или L_{i2} ($\perp P$) и любое в плоскости, перпендикулярной к L_2
	Моноклинная	L_2 или P	
	Ромбическая	$\Sigma (L_2, P) = 3$ или 6	Три, совпадающие с L_2 или L_{i2} ($\perp P$)
Средняя	Тригональная	L_3	Одно, совпадающее с главной осью
	Тетрагональная	$L_4 (L_{i4})$	
	Гексагональная	$L_6 (L_{i6})$	
Высшая	Кубическая	$4L_3$	Нет

Многогранник (кристалл) *высшей* категории хорошо развит во всех направлениях (имеет одинаковые размеры), то есть является изометрическим.

Если многогранник принадлежит к *средней* категории, то один из его размеров обычно заметно больше или меньше других.

При определении полной совокупности элементов симметрии – вида симметрии – полезно учитывать следующие положения:

- а) L_6 и L_{i_6} могут присутствовать в кристаллах в единственном числе;
- б) L_4 и L_{i_4} могут встречаться в единственном числе или в количестве трех;
- в) L_3 – одна или четыре;
- г) L_2 – 1, 2, 3, 4 или 6;
- д) P – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9.

Различают следующие виды (классы) симметрии (табл. 3.2):

- *примитивные* – 5 (содержат обязательные элементы симметрии; для кубической сингонии – $4L_33L_2$);

- *центральные* – 5, каждый из которых содержит неполный набор плоскостей и осей с обязательным присутствием центра инверсии; при этом следует учитывать, что: $L_2+C = L_2PC$; $L_3+C = L_3C$; $L_4+C = L_4PC$; $L_6+C = L_6PC$; $4L_33L_2+C = 4L_33L_23PC$;

- *планальные*¹ – 6; набор элементов симметрии состоит только из осей и плоскостей: $L_2+P = L_22P$; $L_3+P = L_33P$; $L_4+P = L_44P$; $L_6+P = L_66P$; $4L_33L_2+P = 4L_33L_26P$;

32 вида симметрии кристаллов

Категория	Сингония	Вид симметрии		
		Примитивный	Центральный	Планальный
Низшая	Триклинная	¹ –	² C	³ P ⁶ L_22P
	Моноклинная			
	Ромбическая			
Средняя	Тригональная	⁹ L_3	¹⁰ L_3C	¹¹ L_33P
	Тетрагональная	¹⁴ L_4	¹⁵ L_4PC	¹⁶ L_44P
	Гексагональная	²¹ L_6	²² L_6PC	²³ L_66P
Высшая	Кубическая	²⁸ $4L_33L_2$	²⁹ $4L_33L_23PC$	³⁰ $4L_33L_26P$ \updownarrow $3L_{i_4}$

¹ От греческого *πλάνο* – плоскость.

- *аксиальные*¹ – 6 (присутствуют лишь оси симметрии); с учетом выше-приведенных теорем: $L_2+L_2 = 3L_2$; $L_3+L_2 = L_33L_2$; $L_4+L_2 = L_44L_2$; $L_6+L_2 = L_66L_2$; $4L_33L_2+L_2 = 4L_33L_26L_2$;

- *планаксиальные* – 6 (наиболее полная совокупность элементов симметрии): $L_2+C+P = 3L_23PC$; $L_3+C+P = L_33L_23PC$; $L_4+C+P = L_44L_25C$; $L_6+C+P = L_66L_27PC$; $4L_33L_2+L_2+C = 3L_44L_36L_29PC$;

- *инверсионно-примитивные* – 2;

- *инверсионно-планальные* – 2: $L_{i4}+P = L_{i4}2L_22P$; $L_{i6}+P = L_{i6}3L_23P$.

Максимально возможный набор элементов симметрии – у многогранника типа куба: $3L_44L_36L_29PC$ (рис. 2.27).

Симметрия внешней формы *реальных* кристаллов на практике всегда отличается от симметрии идеального кристаллического многогранника. При неравномерном развитии симметрически связанных граней симметрия кристалла понижается. Гораздо реже из-за неразвития некоторых граней образуются кристаллы с завышенной симметрией. Возможно, поэтому в природе около 60 % известных минералов относится к низшей категории. Этот факт, по-видимому, обусловлен *законом Федорова-Грота*, согласно которому, *чем сложнее состав веществ, тем обычно ниже их симметрия* (и наоборот). Подавляющее большинство минералов земной коры (полевые шпаты, слюды, глинистые минералы и др.) имеет сложный состав и относится к низшей категории.

Таблица 3.2

Вид симметрии			
Аксиальный	Планаксиальный	Инверсионно-примитивные	Инверсионно-планальные
⁴ L_2 ⁷ $3L_2$	⁵ L_2PC ⁸ $3L_23PC$		
¹² L_33L_2 ¹⁷ L_44L_2 ²⁴ L_66L_2	¹³ L_33L_23PC ¹⁸ L_44L_24PC ²⁵ L_66L_27PC	¹⁹ $L_{i4} (\equiv L_2)$ ²⁶ $L_{i6} (\equiv L_3P)$	²⁰ $L_{i4} (\equiv L_2)2L_22P$ ²⁷ $L_{i6}3L_23P \equiv L_33L_24P$
³¹ $3L_44L_33L_2$	³² $3L_44L_36L_29PC$		

¹ От греческого *ἄξονας* – ось.

На рис. 3.1 представлена блок-схема алгоритма определения категории, сингонии вида симметрии кристаллических многогранников.

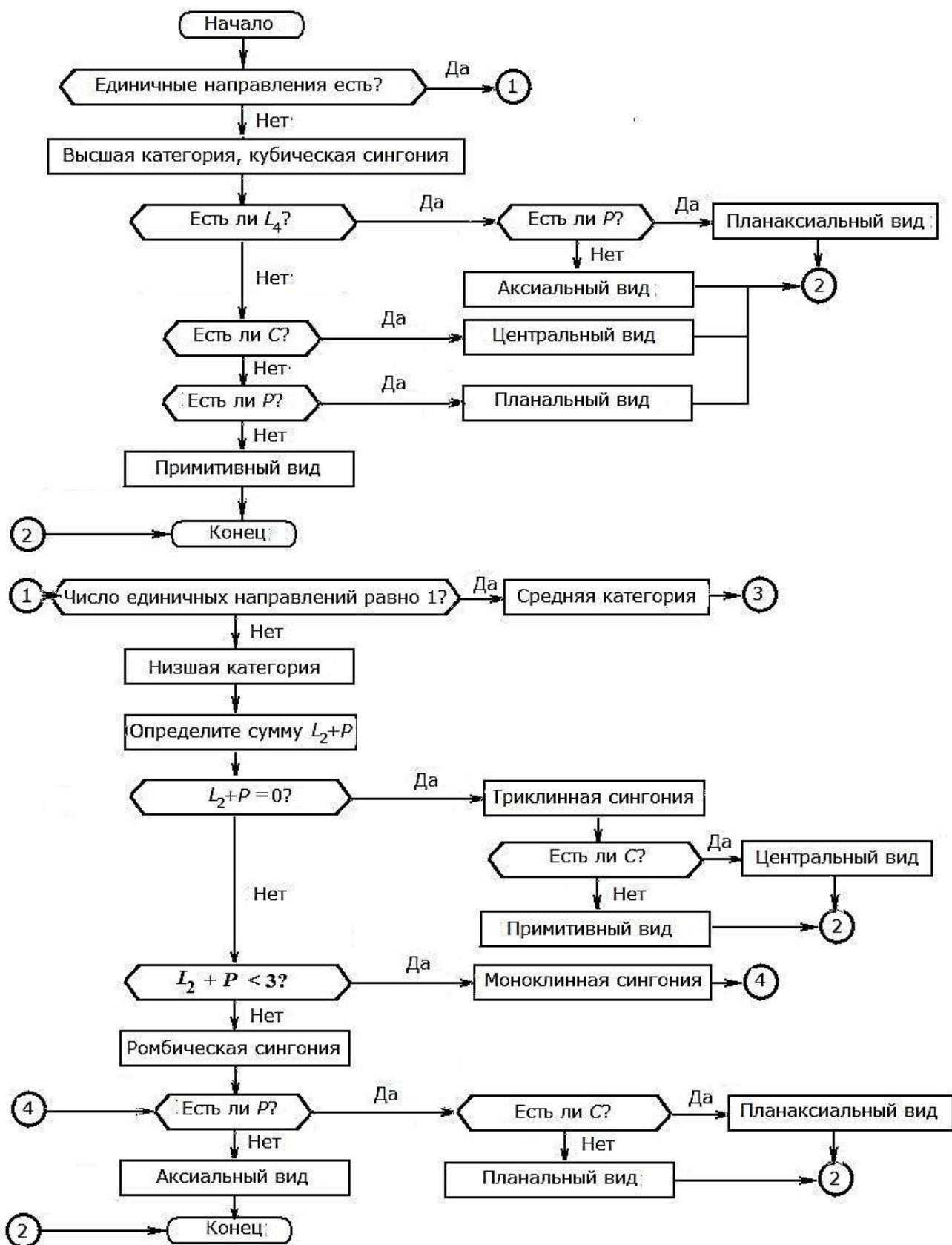
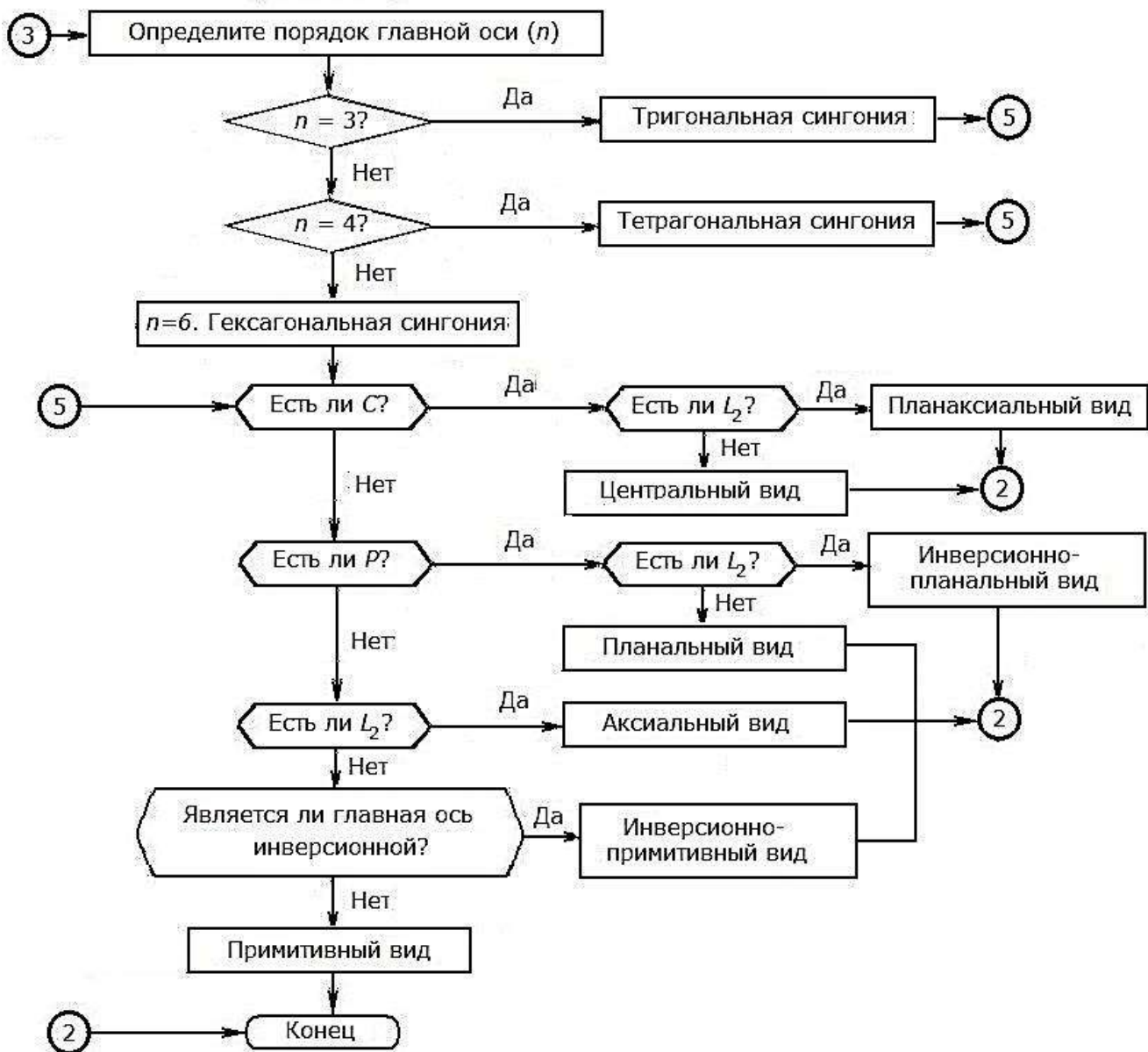


Рис. 3.1. Блок-схема алгоритма определения категории, сингонии и



вида симметрии кристаллического многогранника

В основу алгоритма положено количество единичных направлений в кристалле, поэтому блок-схема состоит из трех частей, соответствующих трем категориям. Для анализа определенного многогранника необходимо воспользоваться лишь одной из трех частей алгоритма.

3.2. Порядок выполнения работы № 2 "Определение категории, сингонии и вида симметрии кристаллических многогранников"

1. Составьте формулу симметрии модели кристалла.
2. С помощью алгоритма (рис. 3.1) или табл. 3.1 и 3.2 установите категорию, сингонию и вид симметрии многогранника.
3. Выполните рисунок модели.
4. Проверьте правильность записи самостоятельно, а затем у преподавателя.
5. Проанализировав таким способом 3–4 модели (по заданию преподавателя), оформите отчет о работе в журнале.

3.3. Примеры определения категории, сингонии и виды симметрии

Модель 1 (рис. 3.2)

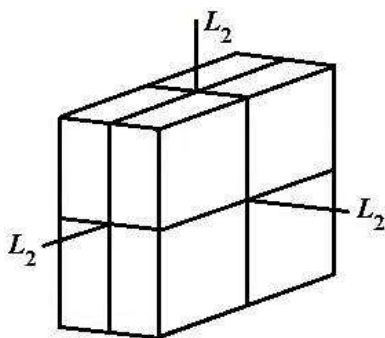


Рис. 3.2. Модель кристалла 1

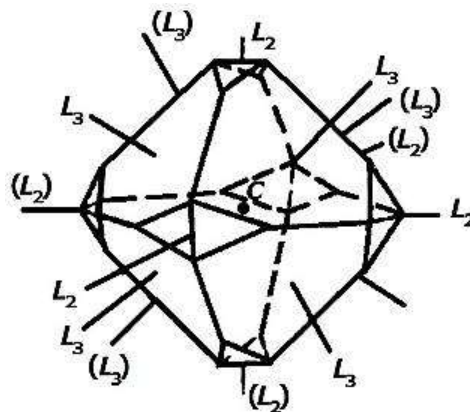


Рис. 3.3. Модель кристалла 2

Модель кристалла 1, напоминающая спичечный коробок, имеет формулу симметрии $3L_23PC$.

Многогранник имеет 3 единичные направления, совпадающие с осями второго порядка, следовательно, он относится к низшей категории. Суммарное количество осей и плоскостей $\Sigma (L_2, P)$ равно 6, то есть модель принадлежит к ромбической сингонии (табл. 3.1). Многогранник имеет плоскости симметрии и центр инверсии, значит, он относится к планаксиальному виду симметрии (табл. 3.2).

Модель 2 (рис. 3.3)

Формула симметрии: $4L_33L_23PC$.

Единичное направление отсутствует, так как любой прямой, совпадающей с одной из осей симметрии, соответствует еще несколько симметрично-равных ей. Значит, кристалл принадлежит к высшей категории, кубической сингонии (табл. 3.1).

Оси L_4 отсутствуют, центр инверсии есть, следовательно, многогранник относится к центральному виду симметрии (табл. 3.2).

3.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Какие сингонии и категории существует в кристаллографии?
2. Какие сингонии относятся к низшей, средней и высшей категориям?
3. Назовите отличительные признаки каждой категории и сингонии.
4. Что называют видом симметрии? Перечислите известные вам виды.
5. Какие виды симметрии содержат центр инверсии? Инверсионные оси? Только оси симметрии?
6. Какие виды симметрии не содержат центр инверсии? Плоскости симметрии?
7. Могут ли в многограннике сочетаться: а) L_2 и $2P$; б) L_2 , $2P$ и C ; в) L_2 и $3P$; г) L_3 и $6P$; д) L_4 и $2P$; е) L_4 , $4P$ и $4L_2$; ж) L_6 и $3P$; з) L_6 и $6L_2$; и) $4L_3$ и $4P$; к) $4L_3$ и $4L_2$; л) $3L_4$ и $6L_2$; м) $4L_3$ и $9P$; н) $3L_4$, $6P$ и C ?
8. С помощью порождающих элементов симметрии найдите их полный набор: а) $3P$, пересекающиеся в центре инверсии под прямым углом; б) L_2 и проходящая через нее P ; в) L_3 и проходящая через нее P ; г) L_2 и перпендикулярная ей P ; д) L_4 и перпендикулярная ей P ; е) две взаимно перпендикулярные плоскости; ж) взаимно перпендикулярные оси L_2 и L_3 ; з) взаимно перпендикулярные оси L_2 и L_6 ; и) L_2 , проходящая через нее P и перпендикулярная ей P ; к) L_4 , проходящая через нее P и перпендикулярная ей P ; л) L_2 и лежащий на ней C ; м) L_6 и лежащий на ней C ; н) $3L_2$ и $3P$, перпендикулярные к ним; о) $3L_2$, пересекающиеся в C .
9. Обозначьте международными символами порождающие элементы следующих видов симметрии: а) L_44L_2 ; б) L_66L_27PC ; в) $3L_2$; г) $3L_23PC$; д) L_44L_25PC ; е) L_33L_2 ; ж) L_33P ; з) L_33L_2 ; и) L_33L_24P ; к) L_33L_23PC (воспользуйтесь правилами составления международных символов, приведенными в приложении 2).
10. Запишите в учебной символике О. Бравэ обозначения следующих видов симметрии: а) $2/m$; б) $2mm$; в) $3m$; г) $4mm$; д) $6mm$; е) 222 ; ж) 32 ; з) 422 ;

и) 622 ; к) mmm ; л) $4/m\bar{3}m$; м) $\bar{4}2m$; н) $6/mmm$; о) $\bar{6}2m$ (см. правила составления международных символов, приведенные в приложении 2).

11. Определите категорию, сингонию и вид симметрии у фигур, изображенных на рис. 2.1; 2.6; 2.15, а-г; 2.19; 2.22; 2.26; 2.27; 2.35, а-з.

12. Назовите вид симметрии для каждого многогранника, кристаллизующегося в кубической сингонии (рис. 3.4).

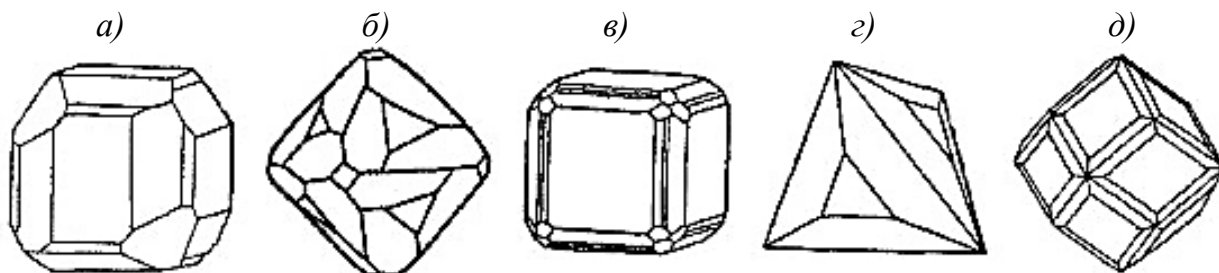


Рис. 3.4. Кристаллические многогранники кубической сингонии

13. Назовите вид симметрии для каждого многогранника, кристаллизующегося в ромбической сингонии (рис. 3.5).

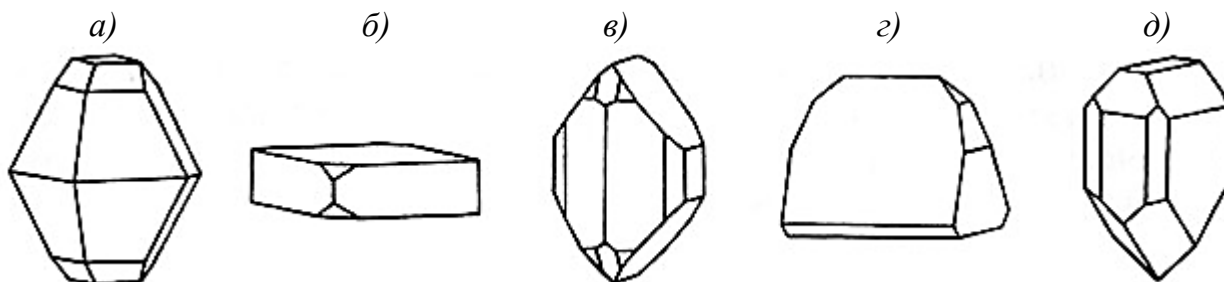


Рис. 3.5. Кристаллические многогранники ромбической сингонии

14. В одной или в разных сингониях кристаллизуется кварц при разных температурах (рис. 3.6)? Совпадают ли виды симметрии для этих форм кварца?

а) свыше 573°C б) $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ в) 360°C г) 320°C д) 300°C е) 250°C

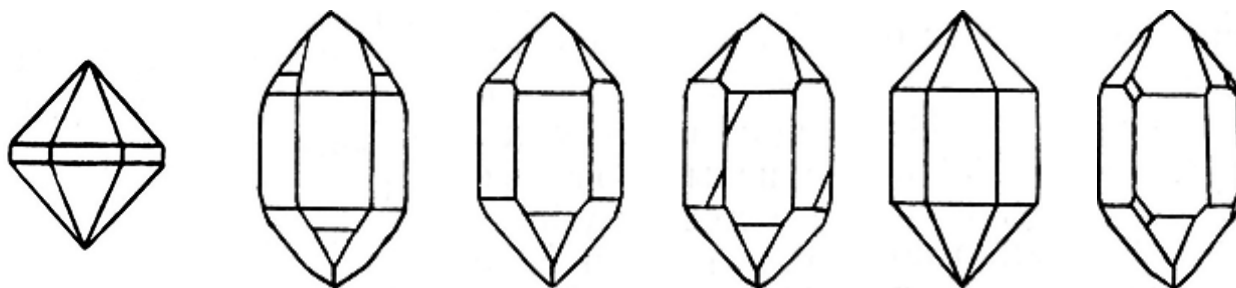


Рис. 3.6. Форма кристаллов кварца, образующихся при различной температуре

15. Почему симметрия реальных кристаллов отличается от симметрии идеальных моделей?

4. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ

4.1. Основные определения и понятия

Простая форма – совокупность граней одинакового размера и формы, связанных элементами симметрии.

В кристалле могут присутствовать одна или несколько простых форм. Сочетание нескольких простых форм называется *комбинацией*.

Число граней простой формы может находиться в пределах от единицы (моноэдр) до 48 (гексаоктаэдр).

Установлено 47 простых форм кристаллов: 7 – в низшей, 25 – в средней и 15 – в высшей категории (см. приложение 3).

Названия простых форм, как правило, происходят от греческих слов, в первую очередь, названий числительных:

<i>γωνία</i> (гониа) – угол;	<i>τέσσερις</i> (тетра) – четыре;
<i>πίνακας</i> (пинакас) – доска, таблица;	<i>πέντε</i> (пента) – пять;
<i>έδρα</i> (эдра) – грань;	<i>έξι</i> (гекса) – шесть;
<i>μόνος</i> (моно) – один;	<i>οχτώ</i> (окта) – восемь;
<i>δύο</i> (ди) – два;	<i>δέκα</i> (дека) – десять;
<i>τρία</i> (три) – три;	<i>δώδεκα</i> (додека) – двенадцать.

Многие названия простых форм кубической сингонии легко "расшифровать" путем перевода составных частей слова. Например, "пентагондодекаэдр" (пента-гон-додека-эдр) означает форму кристалла – двенадцатигранник, каждая грань которого является пятиугольником.

Моноэдр – "одногранник", форма грани может быть любой.

Пинакоид – простая форма, состоящая из двух равных параллельных граней различной формы.

Диэдр – простая форма, состоящая из двух равных пересекающихся граней, которые могут быть связаны осью или плоскостью симметрии.

Названия большей части простых форм низшей и средней категорий содержат два признака: первый указывает на форму основания или сечения, а второй – на общее название фигуры: призма, пирамида, дипирамида. Основанием (или сечением) таких фигур может служить один из правильных многоугольников, изображенных на рис. 4.1.

Простые формы могут быть *закрытыми* и *открытыми*. Первые (например дипирамида) образуют *замкнутое* пространство, в то время как в открытых

формах грани могут простираются сколь угодно далеко (призмы, пирамиды). По этой причине открытые формы не могут изолированно образовывать многогранники; они встречаются только в комбинациях с другими простыми формами (моноэдром, пинакоидом и другими).

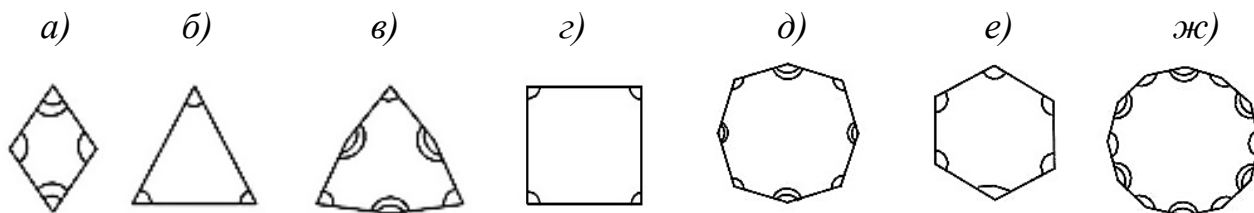


Рис. 4.1. Формы оснований (сечений) призм, пирамид и дипирамид:

a – ромб; *б* – тригон (равносторонний треугольник); *в* – дитригон (удвоенный равносторонний треугольник); *г* – тетрагон (квадрат); *д* – дитетрагон (удвоенный квадрат); *е* – гексагон (правильный шестиугольник); *ж* – дигексагон (удвоенный шестиугольник)

Количество граней простой формы и ее внешний вид зависят от расположения граней относительно элементов симметрии.

Различают *частное* и *общее* положение граней. Грань *частного* положения перпендикулярна или параллельна какому-либо особому направлению или равнонаклонна к эквивалентным элементам симметрии (осям, плоскостям). Все остальные положения граней являются *общими*.

Взаимодействуя с элементами симметрии, грани размножаются и образуют ту или иную простую форму. *Только элементы симметрии, перпендикулярные грани, не размножают ее*. Так образуется моноэдр (рис. 4.2, *a*).

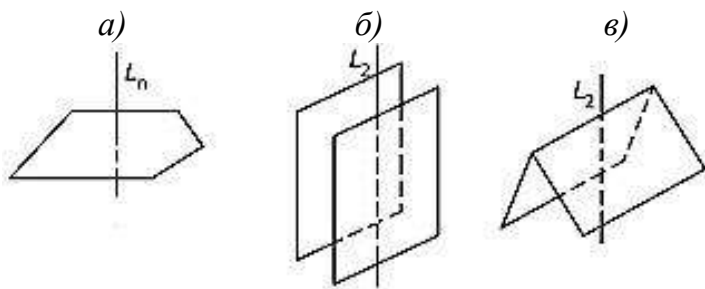


Рис. 4.2. Образование некоторых простых форм низшей категории:
a – моноэдр; *б* – пинакоид; *в* – диэдр

Единственная поворотная ось L_n размножает параллельную ей грань, образуя пинакоид (рис. 4.2, *б*), если $n=2$, или призму ($n=3, 4$). Та же ось размножает грань общего положения, образуя диэдр (рис. 4.2, *в*) или пирамиду.

Если формула симметрии содержит единственную поворотную ось L_n и n вертикальных плоскостей, то к названным простым формам добавляются:

a) призмы и пирамиды, полученные размножением грани, равнонаклонной к эквивалентным боковым особым направлениям (рис. 4.3, *a*);

б) призмы и пирамиды с сечениями в виде удвоенных многоугольников, грани которых образуют разные углы с эквивалентными плоскостями симметрии (рис. 4.3, б).

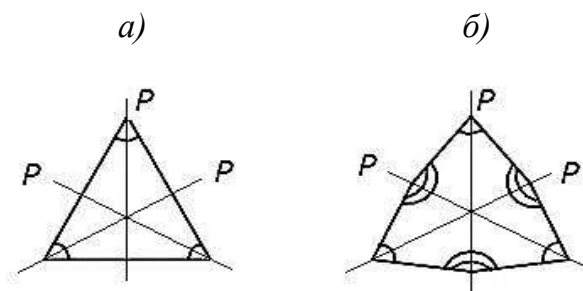


Рис. 4.3. Сечения тригональной (а) и дитригональной (б) призмы (пирамиды). (Ось L_3 перпендикулярна плоскости чертежа.)

Горизонтальная плоскость симметрии превращает моноэдр в пинакоид, пирамиды в дипирамиды.

К низшей категории, кроме уже названных моноэдра, пинакоида и диэдра, принадлежат еще ромбическая призма, ромбическая пирамида, ромбическая дипирамида и ромбический тетраэдр (см. приложение 3).

18 из 25 простых форм средней категории составляют семейства призм, пирамид и дипирамид, основания / сечения которых показаны на рис. 4.1, б-ж.

Призмы – открытые простые формы, состоящие из трех и более граней, пересекающихся по параллельным ребрам.

Пирамиды – открытые простые формы из трех и более граней, пересекающихся в одной точке.

Призмам и пирамидам принадлежат только боковые грани. Дополнительные грани в виде пинакоида у призм и моноэдра у пирамид необходимы лишь для ограничения открытых форм.

Дипирамиды можно представить себе как сочетания двух одинаковых пирамид, сложенных основаниями.

Наибольшие затруднения у изучающих простые формы средней категории вызывают скаленоэдры, семейство трапецоэдров, ромбоэдр.

Грани трапецоэдров (рис. 4.4) представляют собой четырехугольники, имеющие две равные смежные стороны.

Нетрудно видеть, что под каждой верхней гранью фигур находится ребро нижней части и наоборот, причем нижняя грань относительно двух верхних располагается несимметрично (и наоборот); плоскости симметрии отсутствуют.

Ромбоэдр напоминает куб (гексаэдр), вытянутый или сплюснутый вдоль одной из четырех осей L_3 (рис. 4.5). Он возможен только в тригональной сингонии. Нижняя грань относительно двух нижних расположена симметрично

(и наоборот), то есть в ромбоэдре есть 3 плоскости симметрии, проходящие через ребра и диагонали граней.

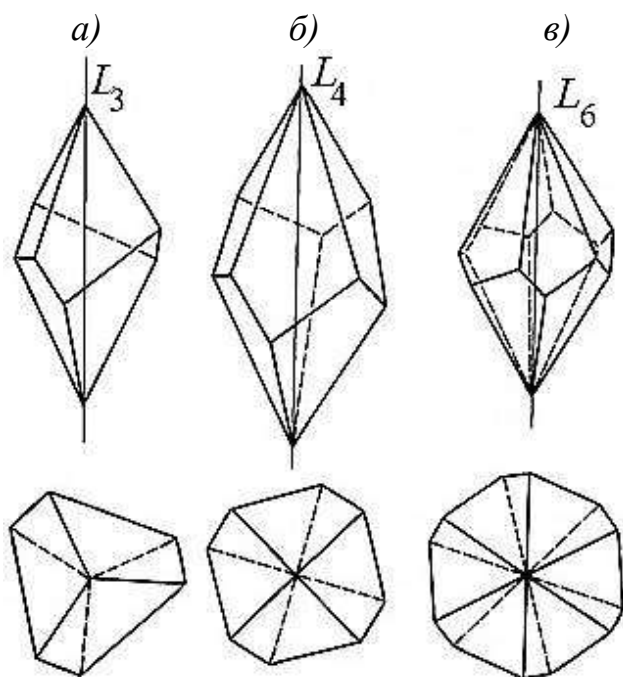


Рис. 4.4. Трапецоэдры: *a* – тригональный; *б* – тетрагональный; *в* – гексагональный

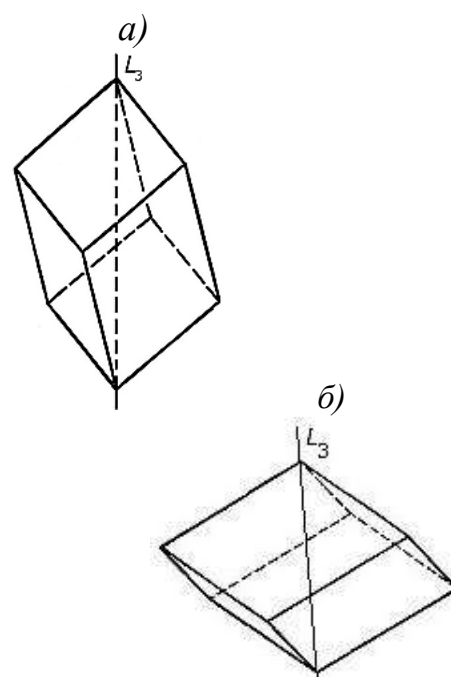


Рис. 4.5. Ромбоэдры: вытянутый по оси L_3 (*a*) и сплюснутый по оси L_3 (*б*)

Тригональный¹ и тетрагональный скаленоэдры² (рис. 4.6) можно представить как удвоенный ромбоэдр и удвоенный тетрагональный тетраэдр соответственно. Пара нижних граней расположена симметрично между двумя парами верхних, причем под верхним ребром (верхней гранью) находится ребро (грань) нижней части.

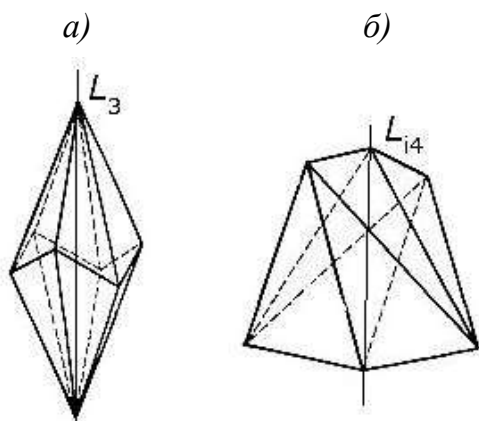


Рис. 4.6. Скаленоэдры: тригональный (*a*) и тетрагональный (*б*)

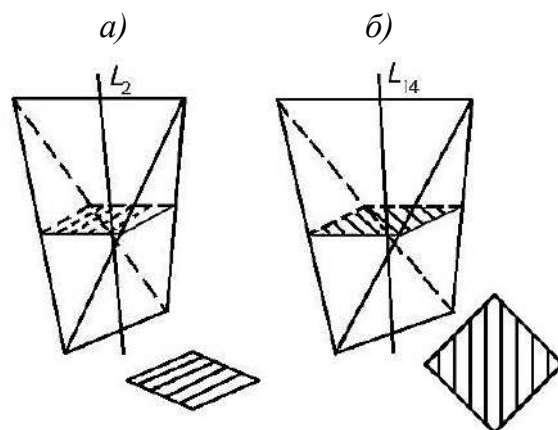


Рис. 4.7. Тетраэдры: ромбический (*a*) и тетрагональный (*б*) и их средние сечения

¹ Иногда называемый в литературе дитригональным или гексагональным; однако последнее название нельзя рекомендовать, так как многогранник не имеет оси шестого порядка.

² От греч. "скаленос" – кривой, неровный.

Среди простых форм имеются 3 тетраэдра, которые принадлежат к *разным категориям*: ромбический – к низшей, тетрагональный – к средней, кубический – к высшей. Эти тетраэдры отличаются по виду граней: треугольник у ромбического тетраэдра является *разносторонним*, у тетрагонального – *равнобедренным*, у кубического – *равносторонним*. В среднем сечении ромбического тетраэдра находится ромб, а у тетрагонального – *тетрагон* (квадрат) (рис. 4.7).

В кристаллах кубической сингонии описанные выше простые формы не могут присутствовать. Все простые формы кубической сингонии – закрытые.

В кубической сингонии можно выделить 3 главные простые формы: *тетраэдр*, *октаэдр* и *гексаэдр (куб)* (рис. 4.8). Остальные 12 простых форм можно рассматривать как их производные (табл. 4.1, рис. 4.9–4.12).

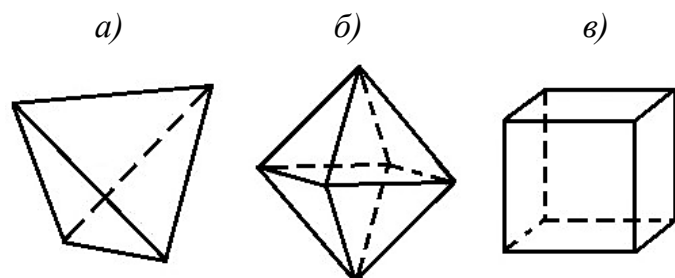


Рис. 4.8. Главные простые формы кубической сингонии: тетраэдр (а), октаэдр (б), гексаэдр (в)

Таблица 4.1

Простые формы кубической сингонии и форма их граней

Исходная простая форма	Производная простая форма	Количество граней	Форма грани
Тетраэдр	Тригонритетраэдр	12	
	Тетрагонритетраэдр	12	
	Пентагонритетраэдр	12	
	Гексатетраэдр	24	
Октаэдр	Тригонтриоктаэдр	24	
	Тетрагонтриоктаэдр	24	
	Пентагонтриоктаэдр	24	
	Гексаоктаэдр	48	
Гексаэдр	Тетрагексаэдр	24	
	Пентагондодекаэдр	12	
	Дидодекаэдр	24	
	Ромбододекаэдр	12	

Составные названия простых форм кубической сингонии указывают на очертания грани (*тригон* – треугольник; *тетрагон* – четырехугольник; *пента-*

гон – пятиугольник), число таких граней на каждой грани материнской формы и вид исходной формы. Например, у тетрагонтриоктаэдра каждая грань октаэдра разделена на три одинаковых четырехугольника.

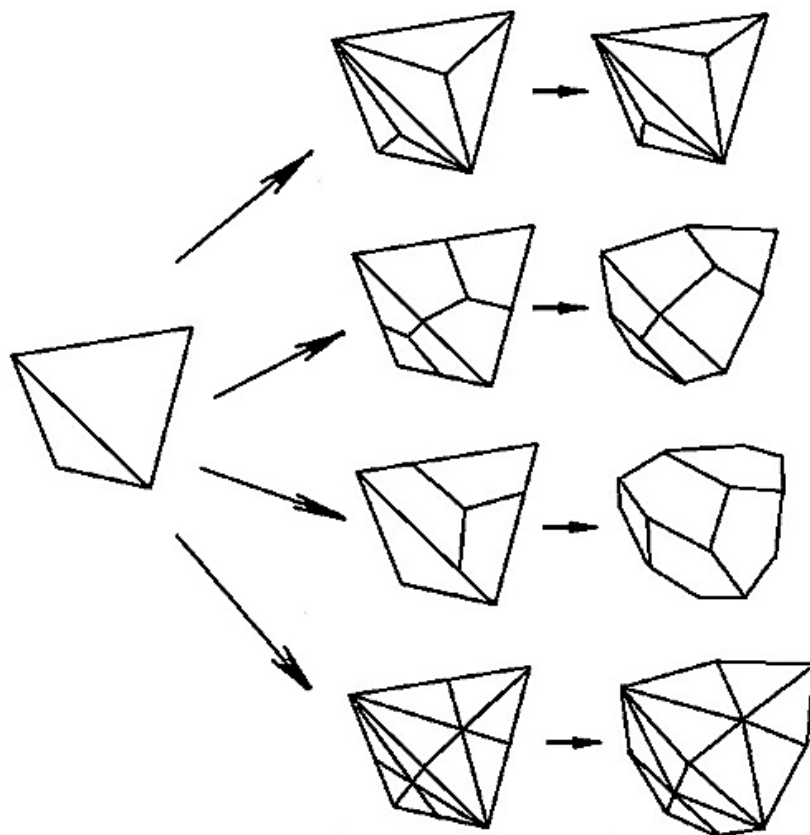


Рис. 4.9. Простые формы – производные тетраэдра

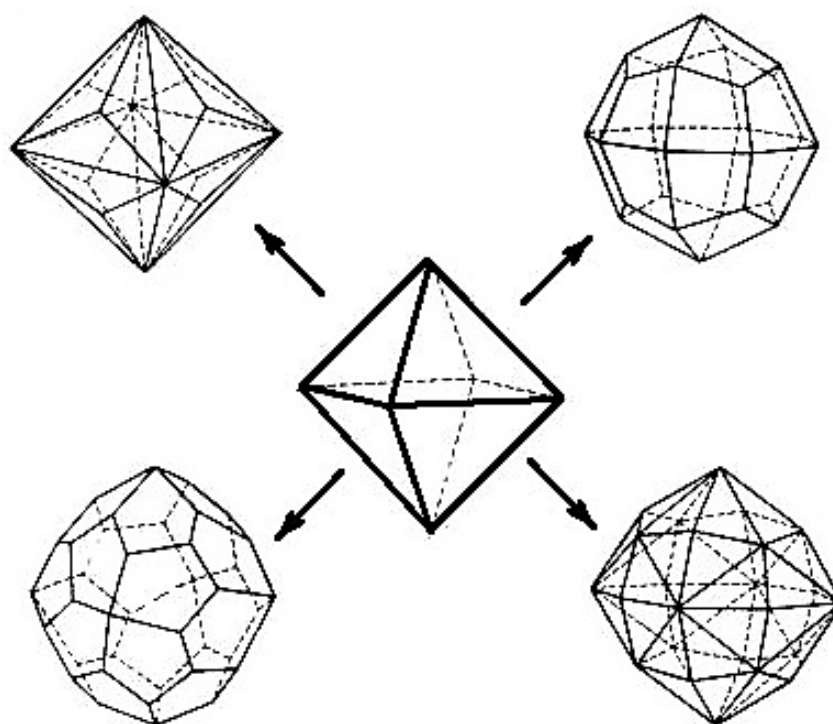


Рис. 4.10. Простые формы – производные октаэдра

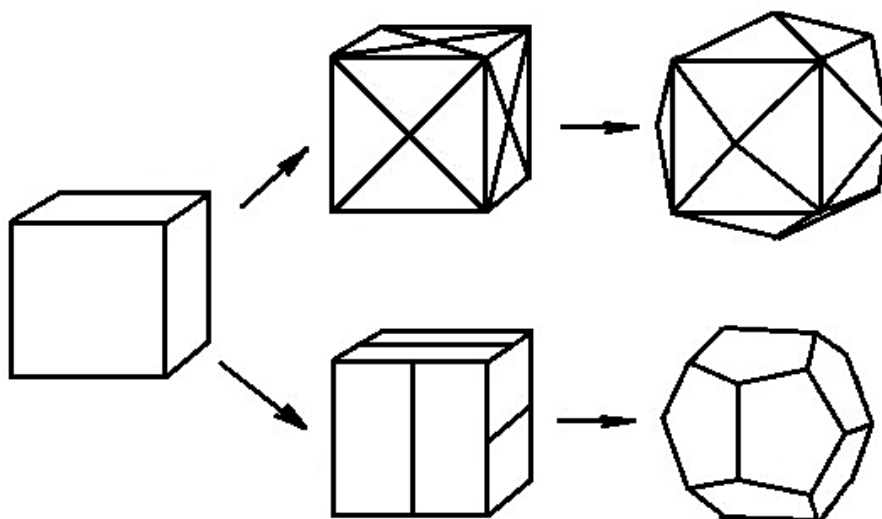


Рис. 4.11. Простые формы – производные гексаэдра (куба)

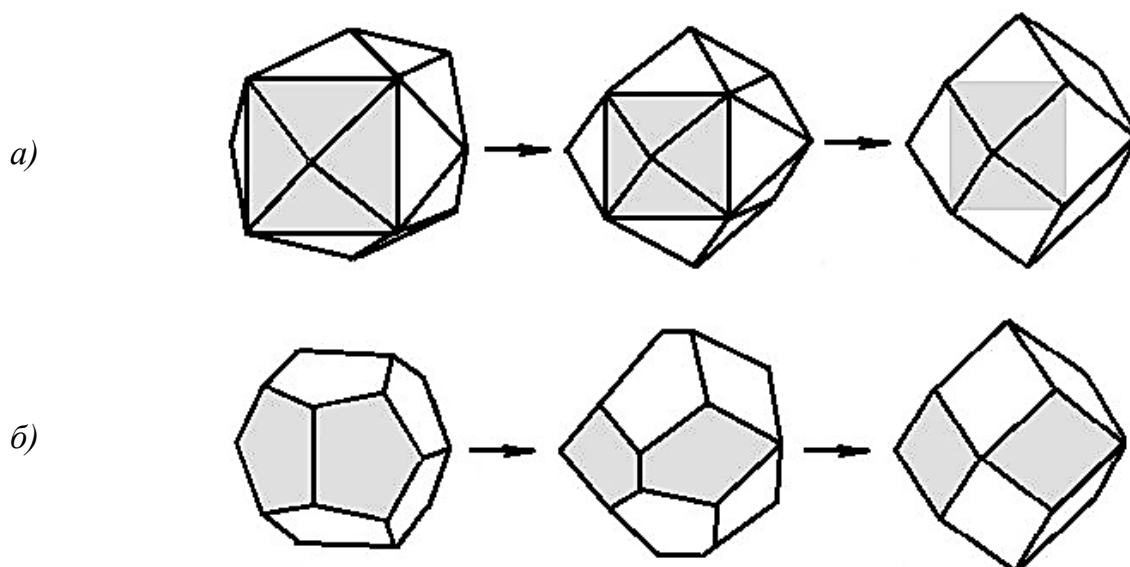


Рис. 4.12. Образование ромбододекаэдра из тетрагексаэдра (а) и пентагондодокаэдра (б)

Ромбододекаэдр может быть получен из различных простых форм, например, из тетрагексаэдра (рис. 4.12, а) или из пентагондодокаэдра (рис. 4.12, б). В первом случае две соседние грани тетрагексаэдра сливаются в одну по мере "вытягивания" четырехгранных вершин; при этом исчезает то ребро, которое ранее было ребром куба. Во втором случае пятиугольные грани постепенно превращаются в ромбы, но их количество не изменяется.

На рис. 4.13–4.15 представлены алгоритмы определения простых форм в кристаллах низшей, средней и высшей категорий. На блок-схеме алгоритма для средней категории (рис. 4.14) присутствуют две простые формы из низшей категории (моноэдр и пинакоид), так как они встречаются в комбинациях с простыми формами средней категории.

В работе № 3 предполагается первичное ознакомление с этими алгоритмами для того, чтобы облегчить их активное использование при анализе комбинаций простых форм.

ВНИМАНИЕ! Перед выполнением работы обязательно изучите 47 простых форм и зарисуйте их по категориям (низшая, средняя, высшая). Рядом изобразите вид отдельной грани, а где необходимо, очертания сечений. Подпишите названия всех простых форм.

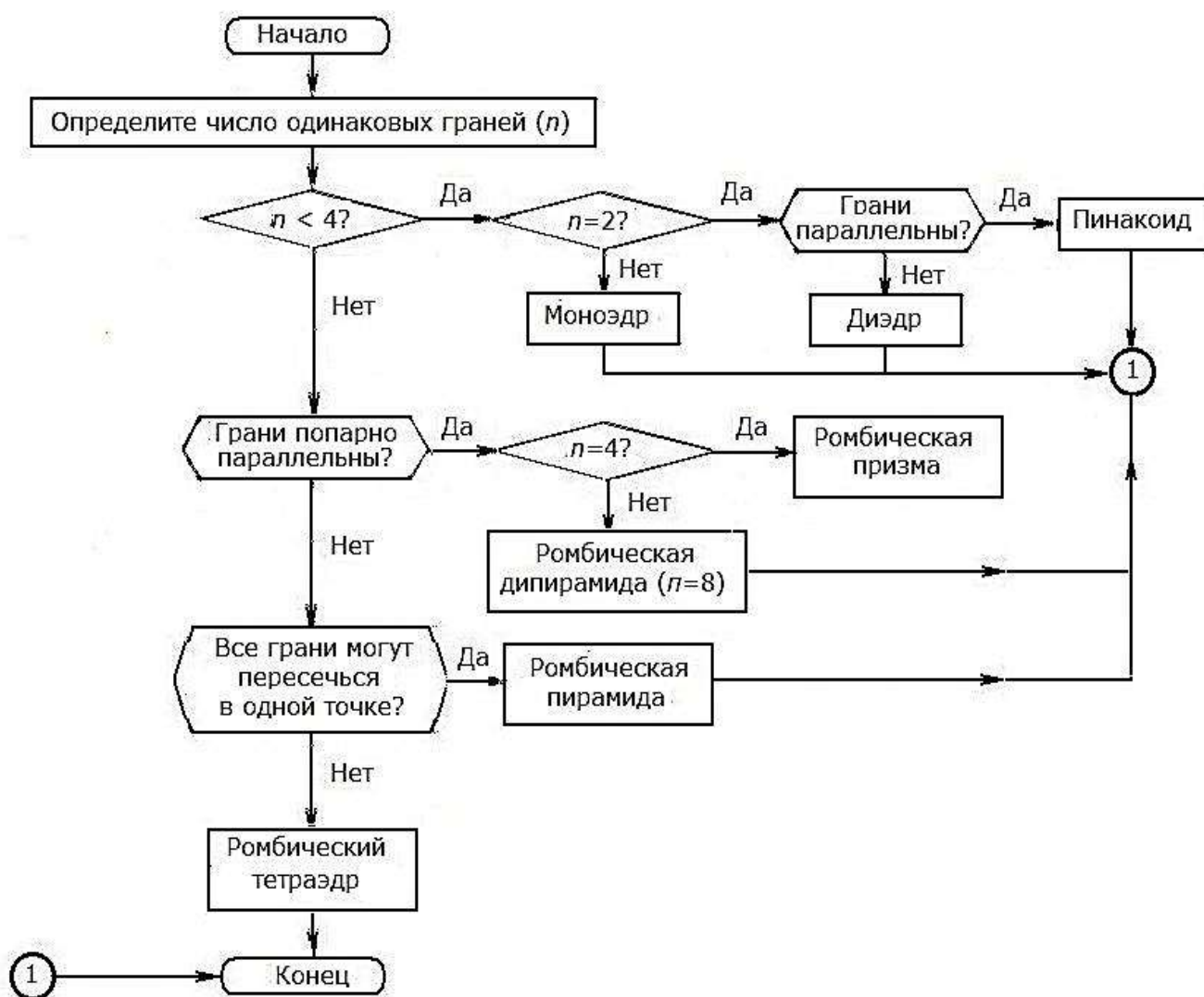


Рис. 4.13. Блок-схема алгоритма определения простых форм в кристаллах низшей категории

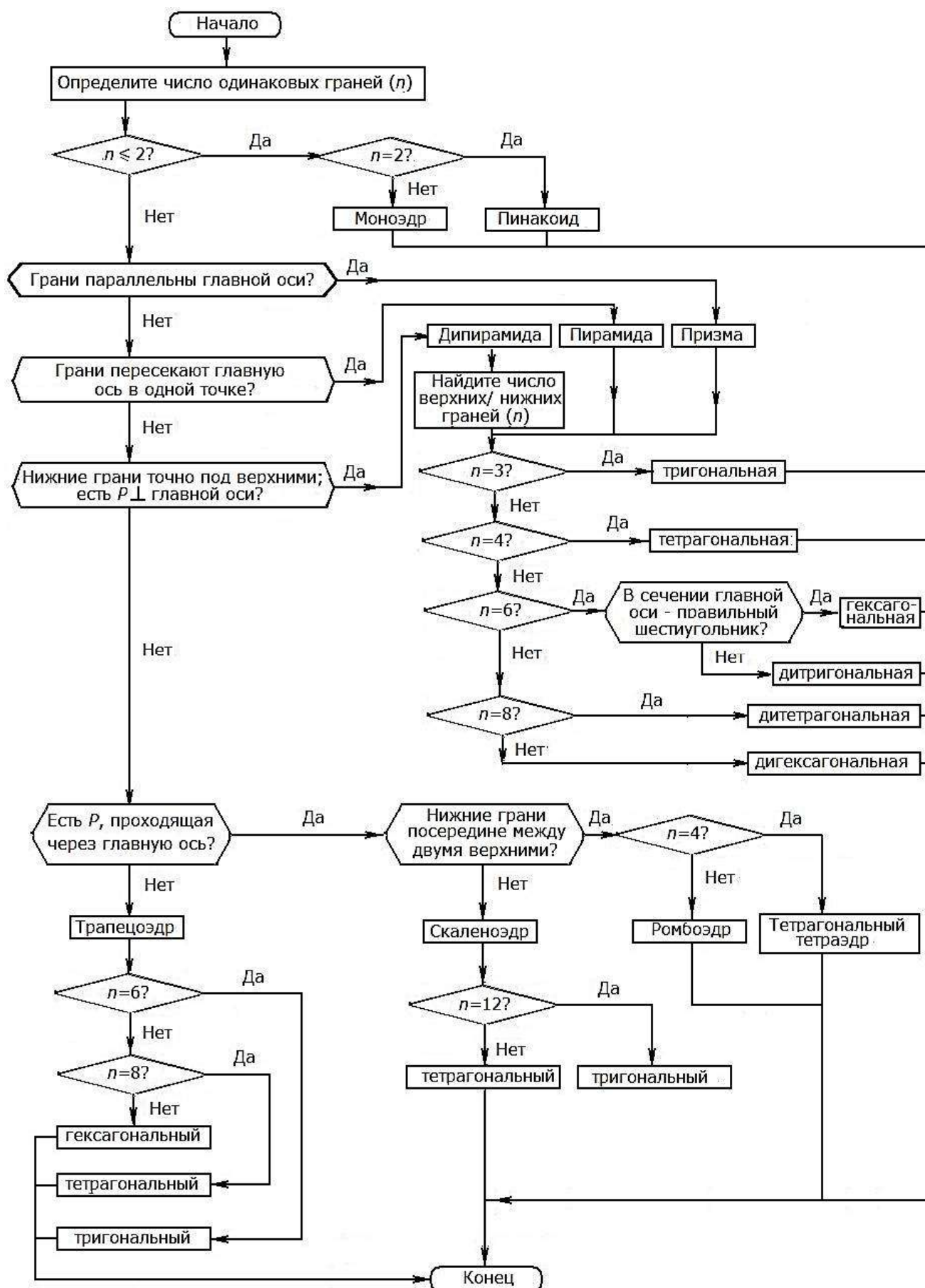


Рис. 4.14. Блок-схема алгоритма определения простых форм в кристаллах средней категории

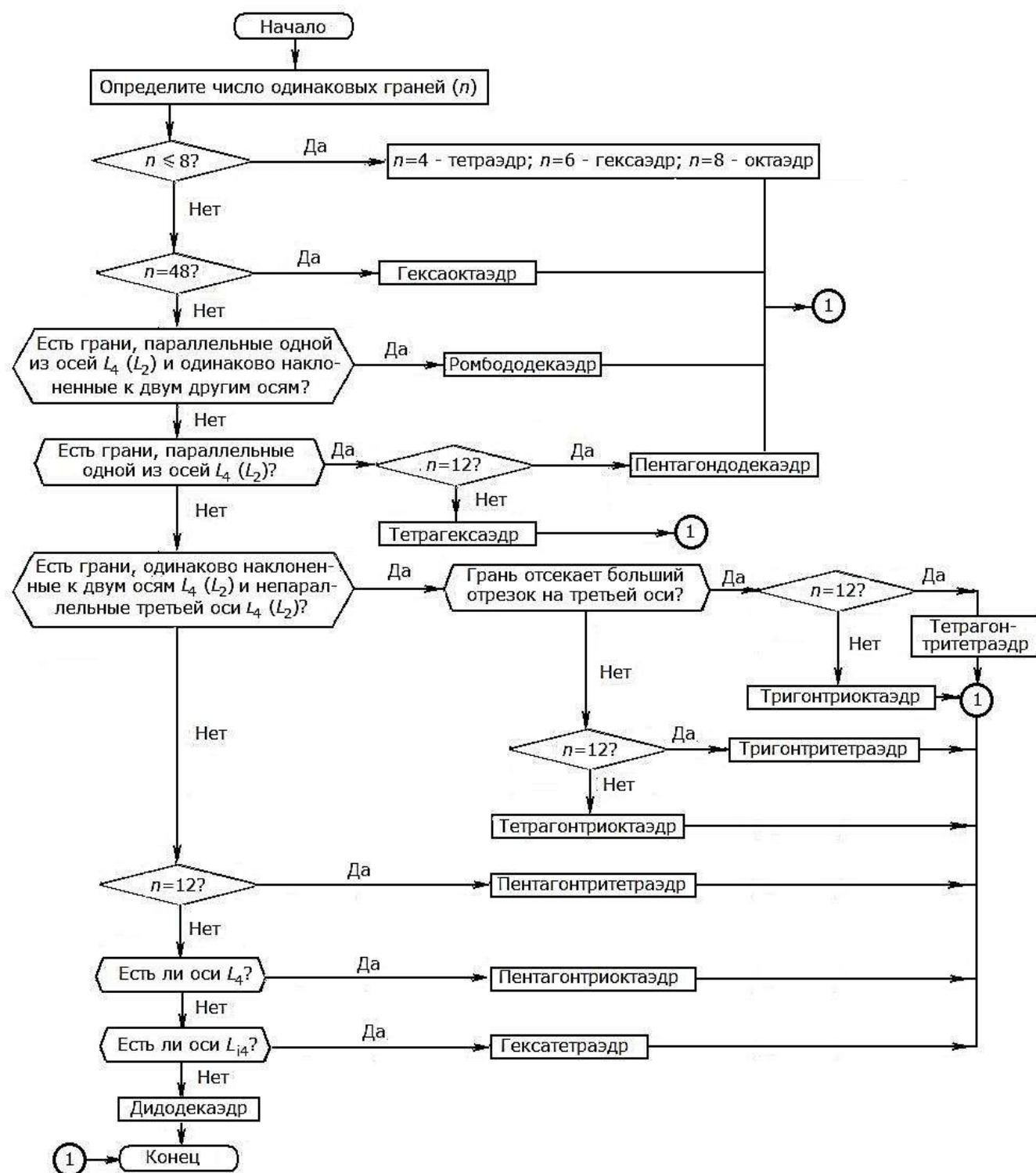


Рис. 4.15. Блок-схема алгоритма определения простых форм в кристаллах высшей категории (кубической сингонии)

4.2. Порядок выполнения работы № 3 "Анализ простых форм кристаллических многогранников"

1. Получив модель, убедитесь в том, что перед вами действительно простая форма. Запишите ее название.

2. Пользуясь алгоритмами (рис. 4.13–4.15), проверьте правильность записи названия формы.
3. Определите формулу симметрии.
4. Установите категорию, сингонию и вид симметрии.
5. Запишите особенности данной простой формы.
6. Выполните рисунок модели.
7. Проверьте правильность записи самостоятельно, а затем у преподавателя.
8. Проанализировав 3–4 модели, оформите отчет о работе в журнале.

4.3. Порядок выполнения работы № 4 "Изготовление моделей кристаллических многогранников" (факультативной)

1. Для изготовления модели простой формы или комбинации приготовьте лист плотной бумаги или картона.
2. Выберите подходящий масштабный коэффициент увеличения размеров сторон многогранника (от двух до десяти).
3. Перенесите рисунок выкройки (по заданию преподавателя из приложения 4) на лист бумаги (картона), строго сохраняя углы между ребрами и отношения их длин. Для обеспечения строгой идентичности одинаковых граней удобно пользоваться трафаретом, изготовленным из того же листа бумаги.
4. В местах будущих стыков сделайте небольшие припуски для склеивания фигуры (ширина припусков – не более 1 см).
5. Наметьте сгибы на выкройке путем продавливания прямых отрезков с помощью металлической линейки или другого подходящего предмета.
6. Нанесите тонкий слой клея на специальные припуски; склейте модель.

4.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Что такое простая форма?
2. Чем отличаются открытые и закрытые простые формы?
3. Открытыми или закрытыми простыми формами являются: а) призмы; б) пирамиды; в) дипирамиды; г) трапецоэдры; д) скаленоэдры; е) ромбоэдр; ж) тетраэдры?
4. Какие вам известны призмы, пирамиды, дипирамиды?
5. Назовите открытые и закрытые простые формы, имеющие: а) 4 грани; б) 6 граней; в) 8 граней; г) 12 граней.

6. Чем отличается: а) дитригональная призма от тригональной; б) дитригональная пирамида от гексагональной; в) гексагональная дипирамида от гексагональной пирамиды; г) дитетрагональная пирамида от тетрагональной дипирамиды? Ответы иллюстрируйте рисунками.
7. Какие существуют трапецоэдры? Каковы их характерные признаки?
8. Как можно представить себе образование ромбоэдров? Скаленоэдров?
9. Перечислите простые формы, содержащие: а) одну грань; б) две грани; в) три грани; г) четыре грани.
10. Может ли призма содержать 12 одинаковых граней? 24 грани?
11. Назовите двенадцатигранники высшей категории.
12. Перечислите все простые формы, имеющие: а) 12 граней; б) 24 грани; в) 48 граней.
13. Выберите на рис. 1.7 и 1.8 хорошо сформированные монокристаллы, представляющие собой простые формы. Назовите эти простые формы.
14. В чем сходство и отличия между тригональным трапецоэдром, тригональной дипирамидой и ромбоэдром?
15. В чем сходство и отличия между ромбическим, тетрагональным и кубическим тетраэдрами? Ответ проиллюстрируйте.
16. Могут ли на кристаллах, обладающих центром инверсии, присутствовать: а) моноэдры; б) пинакоиды; в) диэдры?
17. Чем отличаются призмы средней категории от ромбической призмы?
18. Как называются простые формы в кристаллах средней категории, грани которых: а) расположены параллельно главной оси симметрии; б) пересекают главную ось в одной точке; в) пересекают главную ось в двух точках?
19. Существуют ли в чистом виде призмы и пирамиды в кристаллах низшей и средней категорий?
20. Почему все простые формы кубической сингонии образуют замкнутые многогранники?
21. Какие простые формы образуются при размножении грани: а) перпендикулярной L_2 ; б) параллельной L_2 ; в) общего положения относительно L_2 ? Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы?
22. Какие простые формы образуются при размножении грани: а) перпендикулярной L_3 ; б) параллельной L_3 ; в) общего положения относительно L_3 ? Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы?

23. Какие простые формы образуются при размножении осью L_4 грани: а) перпендикулярной; б) параллельной; в) общего положения? Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы?
24. Какие простые формы образуются при размножении плоскостью симметрии грани: а) перпендикулярной P ; б) параллельной P ; в) общего положения? Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы?
25. Какие простые формы образуются при размножении грани двумя взаимно перпендикулярными плоскостями и осью L_2 , совпадающей с линией их пересечения, если грань: а) перпендикулярна оси L_2 ; б) параллельна оси L_2 и перпендикулярна P ; в) имеет общее положение? Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы?
26. Какие простые формы образуются при размножении грани двумя взаимно перпендикулярными осью L_2 и плоскостью симметрии, если грань: а) перпендикулярна P ; б) параллельна P ; в) имеет общее положение?
27. Какие простые формы образуются при размножении граней различного положения тремя вертикальными плоскостями симметрии и осью L_3 , совпадающей с линией их пересечения?
28. Какие простые формы образуются при размножении граней различного положения четырьмя вертикальными плоскостями симметрии и осью L_4 , совпадающей с линией их пересечения?
29. Какие простые формы образуются при размножении граней различного положения осью L_3 и перпендикулярной ей плоскостью симметрии?
30. Какие простые формы образуются при размножении граней различного положения осью L_6 и перпендикулярной ей плоскостью симметрии?
31. Какие простые формы образуются при размножении граней различного положения тремя взаимно перпендикулярными осями симметрии L_2 ?
32. В виде симметрии L_4PC размножьте грани: а) перпендикулярную оси; б) параллельную оси; в) общего положения? Назовите образующиеся простые формы. Открытыми или закрытыми являются полученные простые формы? Сколько граней они имеют? Какова собственная симметрия полученных многогранников?

5. КОМБИНАЦИИ ПРОСТЫХ ФОРМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКАХ

5.1. Основные определения и понятия

Многообразие внешнего облика кристаллов, встречающихся в природе, обусловлено различными сочетаниями (комбинациями) простых форм.

Комбинация – сочетание двух или нескольких простых форм в одном кристаллическом многограннике.

Комбинаций может быть бесконечное множество.

Практическое определение названий простых форм, составляющих комбинацию, следует начинать с выяснения количества простых форм. Их обычно столько, сколько *сортов* граней имеется на данном многограннике. К разным сортам граней относят грани, отличающиеся друг от друга *по величине и/или очертаниям*.

Грани, принадлежащие одной простой форме, связаны элементами симметрии, и на идеализированных моделях они обязательно равны.

Контуры грани простой формы, находящейся в комбинации, *не являются диагностическим признаком* для определения названий простых форм. Так, на рис. 5.1 изображены различные комбинации двух простых форм: гексаэдра и октаэдра. Различие между этими многогранниками заключается в соотношении размеров граней простых форм: при переходе от *а* к *б* грани гексаэдра уменьшаются, а грани октаэдра увеличиваются. (Обратите внимание на изменение очертаний граней!)

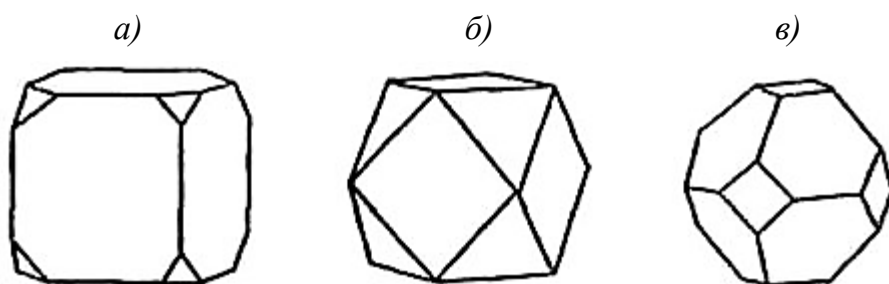


Рис. 5.1. Три комбинации гексаэдра и октаэдра (кубооктаэдры) при различном соотношении размеров граней простых форм

Существует несколько способов определения простых форм, входящих в комбинацию. В ряде случаев название простой формы можно определить по количеству граней данной формы (моноэдр, тетраэдр, гексаэдр, октаэдр, гексаоктаэдр и некоторые другие).

Наиболее распространенным способом анализа комбинаций является мысленное продолжение граней одной простой формы до пересечения их друг с другом, не обращая внимания на грани остальных форм, что дает возможность представить контуры ее неискаженных граней (рис. 5.2).

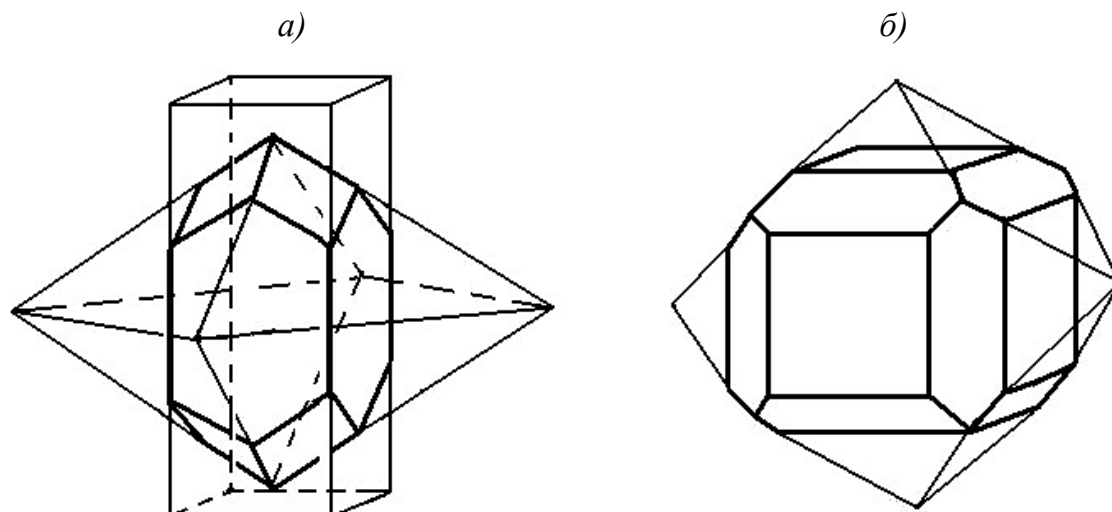


Рис. 5.2. Анализ комбинаций: *а* – тетрагональная призма + тетрагональная дипирамида; *б* – ромбододекаэдр + гексаэдр

Однако этот метод часто вызывает затруднения, особенно при анализе граней малой величины, так как требует определенного пространственного воображения.

Алгоритмы определения простых форм (рис. 4.13–4.15) помогают анализировать достаточно сложные комбинации даже тем, у кого пространственное воображение развито слабо.

Анализ комбинаций облегчается тем, что не все простые формы могут сочетаться друг с другом. Существует несколько правил о распределении простых форм по категориям и сингониям.

1. Простые формы низшей и средней категорий никогда не комбинируются с простыми формами высшей категории.
2. Простые формы низшей категории, *за исключением моноэдра и пинакоида*, не сочетаются с простыми формами средней категории.
3. Ромбическая призма возможна не только в ромбической, но и моноклинной сингонии.
4. Тригональная и гексагональная призмы бывают как у тригональных, так и гексагональных кристаллов.

5.2. Порядок выполнения работы № 5 "Анализ комбинаций простых форм в кристаллических многогранниках"

1. Установите, является ли полученный многогранник комбинационным или это простая форма.
2. Составьте формулу симметрии.
3. Установите категорию, сингонию и вид симметрии для данной модели.
4. Подсчитайте количество *видов* граней; обязательно запишите полученное число.
5. Определите названия всех простых форм, входящих в комбинацию.
6. Проверьте, выполняются ли вышеприведенные правила распределения простых форм для составленного вами списка.
7. Проверьте правильность записи самостоятельно, а затем у преподавателя.
8. Проанализировав 3–4 комбинационных многогранника (по заданию преподавателя), оформите отчет о работе в журнале.

5.3. Примеры анализа комбинации простых форм в кристаллических многогранниках

Модель 1 (рис. 5.3)

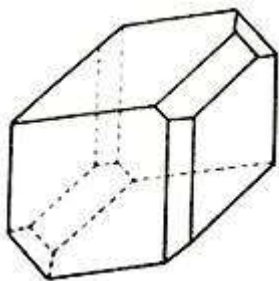


Рис. 5.3. Модель кристалла аксинита (алюмоборосиликата)

Так как грани модели имеют различные очертания, многогранник является комбинационным. В кристалле отсутствуют оси и плоскости симметрии. Имеется только центр инверсии (каждой грани соответствует другая грань равная и параллельная или антипараллельная первой). Формула симметрии: C .

Следовательно, данный кристаллический многогранник относится к низшей категории, триклинной сингонии, к центральному виду симметрии.

Число видов различных граней, а значит, и количество простых форм в комбинации составляет 6. Число одинаковых граней для всех простых форм в данном случае равно двум. Так как эти грани параллельны друг другу, все 6 простых форм представляют собой различные пинакоиды.

Модель 2 (рис. 5.4)

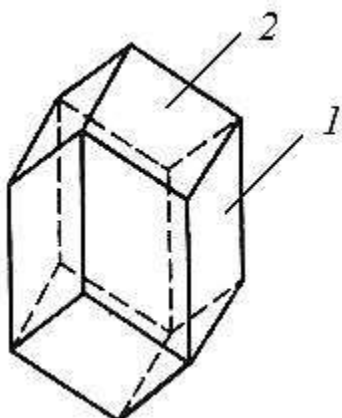


Рис. 5.4. Модель кристалла кальцита CaCO_3

Многогранник – комбинация. Формула симметрии: $L_3 3L_2 3PC$.

Категория средняя. Сингония тригональная. Вид симметрии планаксиальный.

Число простых форм – 2.

Анализируем простую форму, грани которой обозначены на рис. 5.4 цифрой 1. Таких граней 6, причем все они параллельны главной оси (L_3), следовательно, данная простая форма является призмой. В сечении, перпендикулярном главной оси, находится правильный шестиугольник, поэтому это гексагональная призма.

Грани второй простой формы не параллельны оси L_3 , не пересекают главную ось в одной точке; имеются плоскости симметрии, проходящие через L_3 ; нижняя грань расположена строго посередине между двумя верхними. Так как число этих граней равно 6, значит, данная простая форма – ромбоэдр.

Простые формы: гексагональная призма и ромбоэдр.

Модель 3 (рис. 5.5)

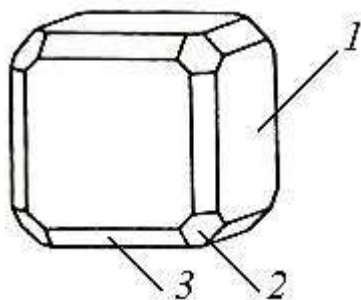


Рис. 5.5. Модель кристалла перовскита CaTiO_3

Многогранник – комбинация. Формула симметрии: $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

Категория высшая. Сингония кубическая. Вид симметрии планаксиальный.

Число простых форм – 3.

Наиболее развитыми здесь являются 6 граней гексаэдра (1). Вместо вершин куба изображены 8 граней одинаковых очертаний (2). Известно, что в кубической сингонии единственной простой формой, имеющей 8 граней, является октаэдр. (Не путайте с тетрагональной дипирамидой, невозможной в высшей категории!). Ребра гексаэдра "стесаны" двенадцатью одинаковыми гранями (3), причем 4 из них параллельны одной из осей L_4 и одинаково наклонены к двум другим осям 4 порядка. Следовательно, это ромбододекаэдр.

Простые формы: гексаэдр, октаэдр и ромбододекаэдр.

5.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Что такое комбинация простых форм?
2. Как определить число простых форм, образовавших комбинацию?
3. Можно ли идентифицировать простую форму в комбинации по очертаниям граней?
4. Какие способы определения простых форм в комбинации вы знаете?
5. Перечислите основные правила распределения по категориям и сингониям.
6. Может ли у кристаллического многогранника быть несколько разных одноименных простых форм?
7. Почему в ромбической сингонии невозможна тетрагональная призма / пирамида?
8. Почему в многогранниках, принадлежащих к средней категории, могут присутствовать моноэдры и пинакоиды?
9. Могут ли сочетаться: а) тетрагональная призма и тетрагональный трапецоэдр; б) тетрагональная призма и ромбический тетраэдр; в) дидодекаэдр и тетраэдр; г) ромбододекаэдр и пентагондододекаэдр; д) три пинакоида; е) гексагональная дипирамида и тетрагональная призма; ж) дитригональная призма и моноэдр; з) гексаэдр и тригональная пирамида; и) ромбическая призма и диэдр; к) гексагональная дипирамида и дитригональная призма?
10. Установите число простых форм, входящих в комбинации, изображенные на рис. 2.1; 2.15, а; 2.19; 2.35, а, в, ж; 3.3. Назовите эти простые формы.
11. Какие простые формы составляют кристаллы минералов группы гранатов (рис. 5.6)?

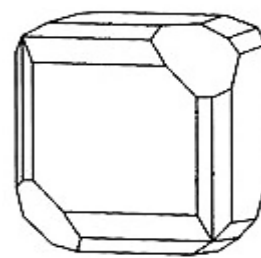
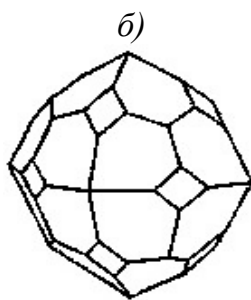
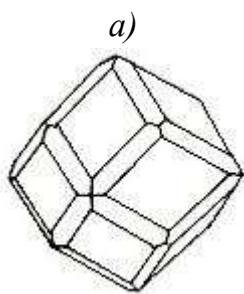


Рис. 5.6. Формы кристаллов гранатов

Рис. 5.7. Форма кристаллов хлората натрия

12. Сколько простых форм составляют комбинацию, характерную для хлората натрия NaClO_3 (рис. 5.7)? Назовите их.
13. Назовите простые формы, которые составляют комбинационные многогранники пирита FeS_2 (рис. 5.8) и флюорита CaF_2 (рис. 5.9).

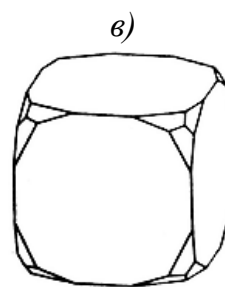
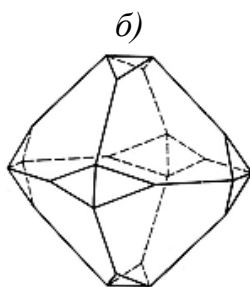
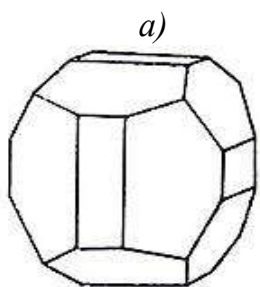


Рис. 5.8. Формы кристаллов пирита

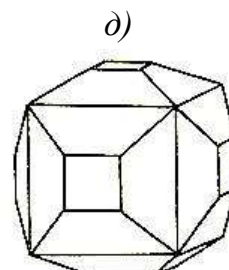
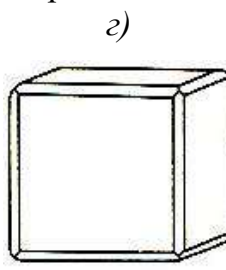
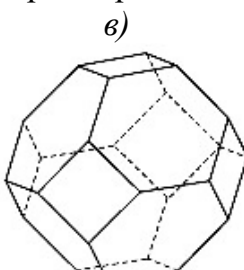
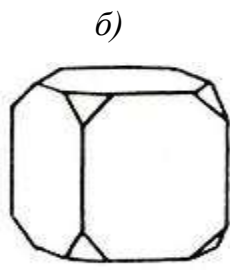
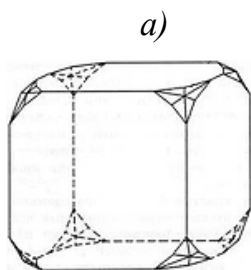


Рис. 5.9. Формы кристаллов флюорита

14. В чем сходство и различие в многогранниках, изображенных на рис. 5.9, г и 5.9, д; 5.10, в и 5.10, г?
15. Составьте формулу симметрии, определите категорию, сингонию, число единичных направлений, перечислите простые формы, составляющие комбинации на рис. 5.10–5.20.

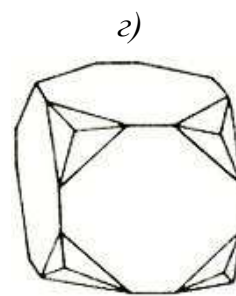
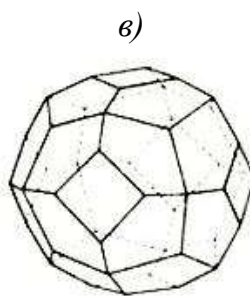
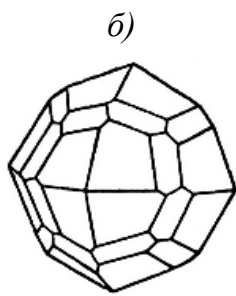
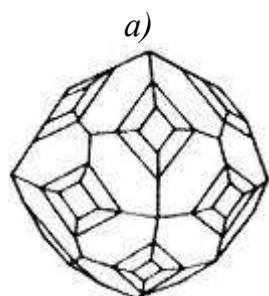


Рис. 5.10. Формы кристаллов нашатыря NH_4Cl (а, б); фельдшпатоида поллукита (в); анальцима (д)

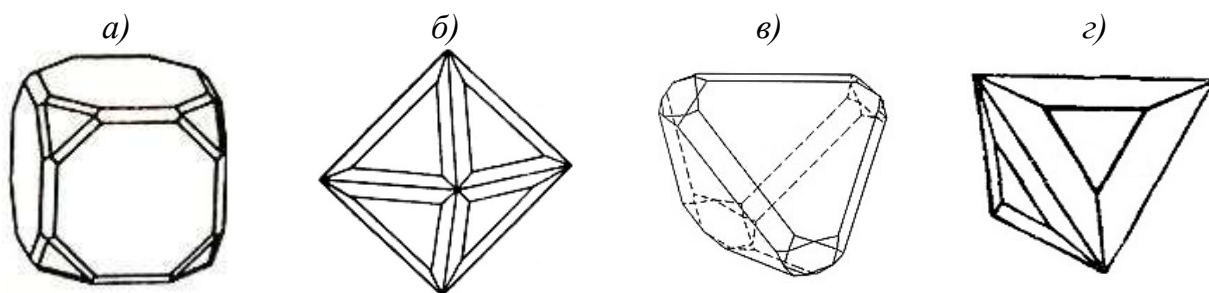


Рис. 5.11. Формы кристаллов аргентита Ag_2S (а); свинцового блеска PbS (б); сфалерита ZnS (в); тетраэдрита – смешанного сульфида меди и сурьмы (г)

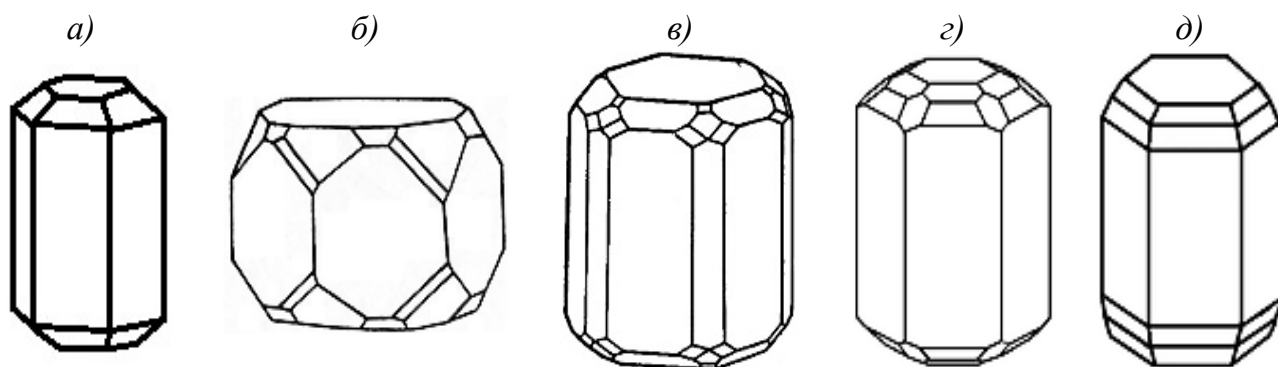


Рис. 5.12. Формы кристаллов апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (а, б); берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (в-д)

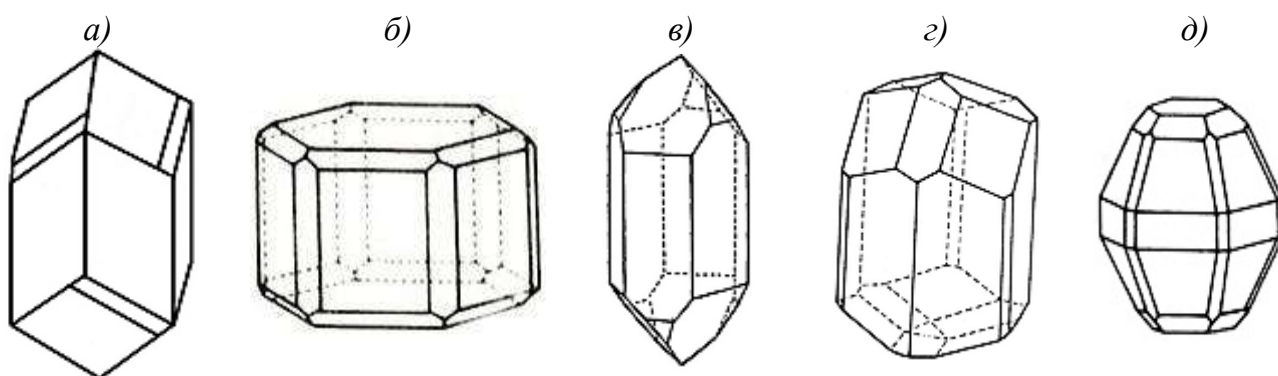


Рис. 5.13. Формы кристаллов диоптаза $\text{Cu}_{62}[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); нефелина $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ (б); кварца SiO_2 (в); турмалина – боросиликата (г); пирротина $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ (д)

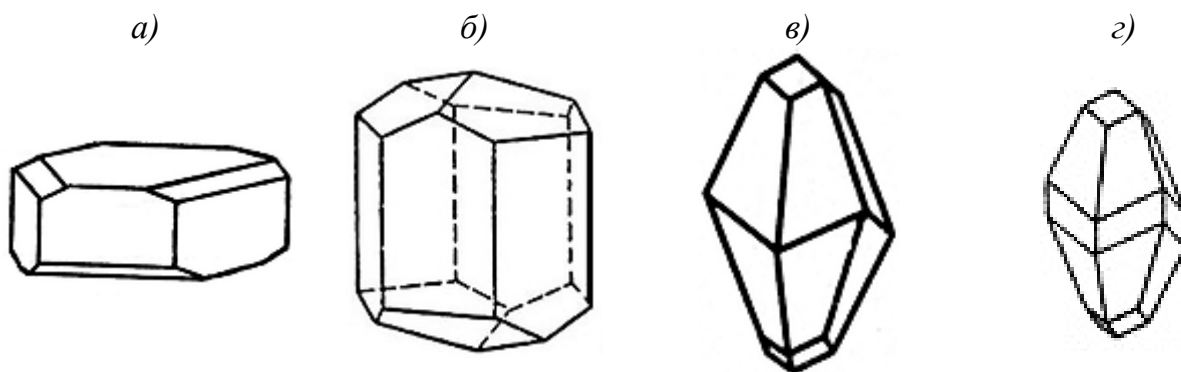


Рис. 5.14. Формы кристаллов кальцита CaCO_3

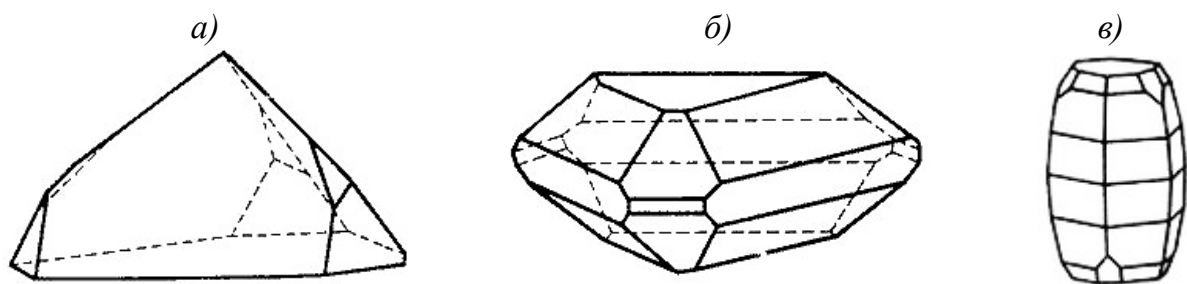


Рис.5.15. Формы кристаллов йодата натрия (а); бенитоита $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (б); корунда Al_2O_3 (в)

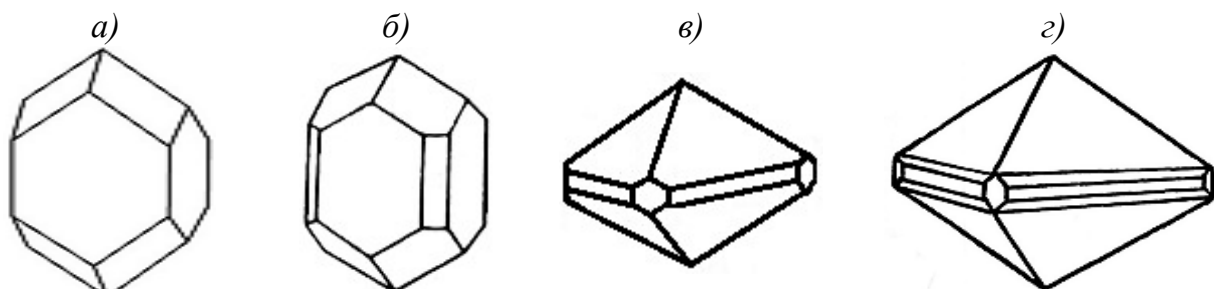


Рис. 5.16. Формы кристаллов циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

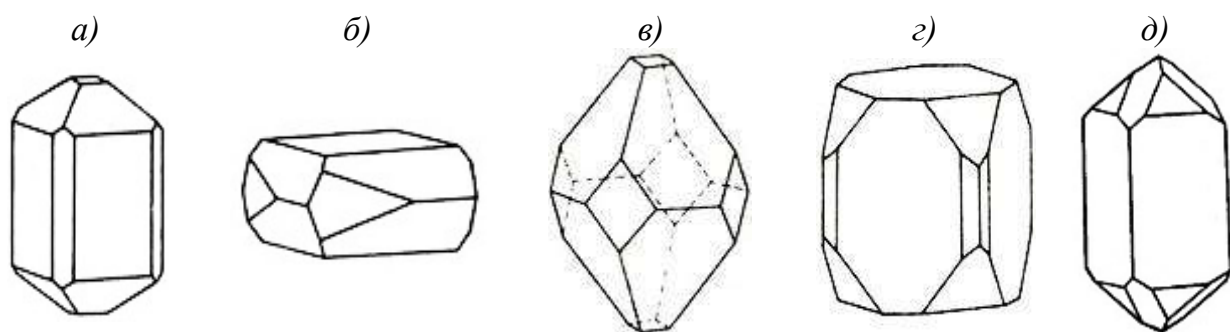


Рис. 5.17. Формы кристаллов везувиана – сложного силиката (а); вольфенита $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ (б); апофиллита – слоистого силиката (в, г); рутила TiO_2 (д)

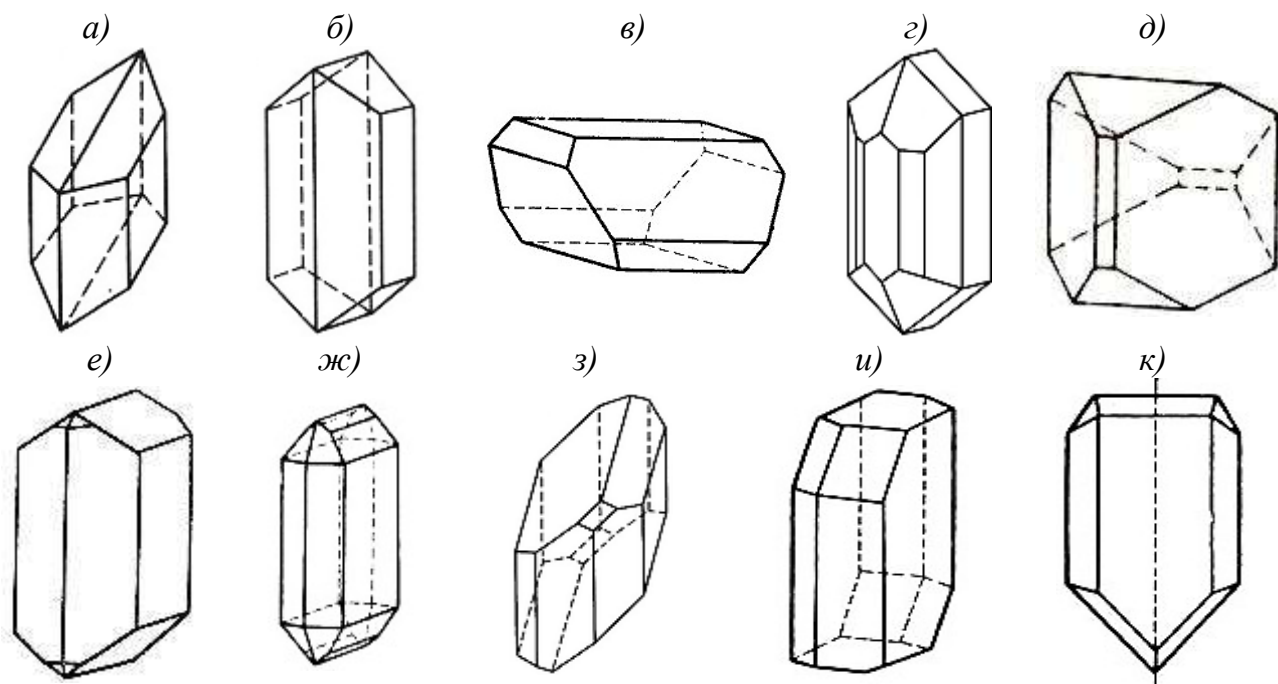


Рис. 5.18. Формы кристаллов низшей категории

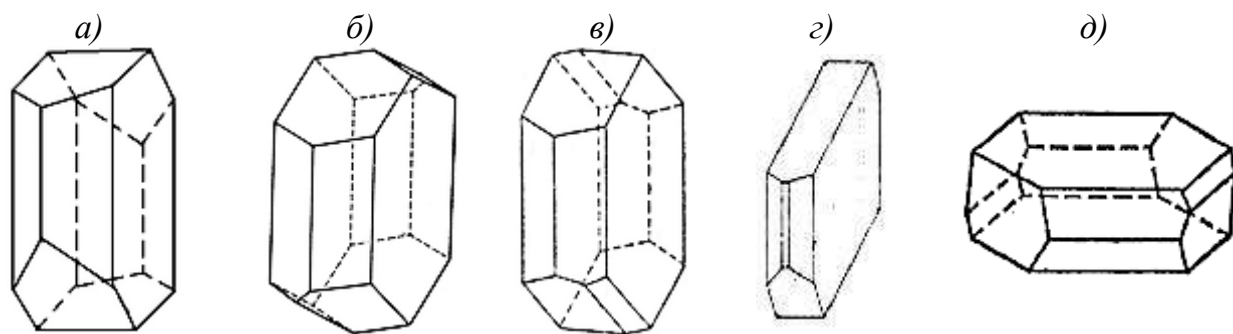


Рис. 5.19. Формы кристаллов полевых шпатов

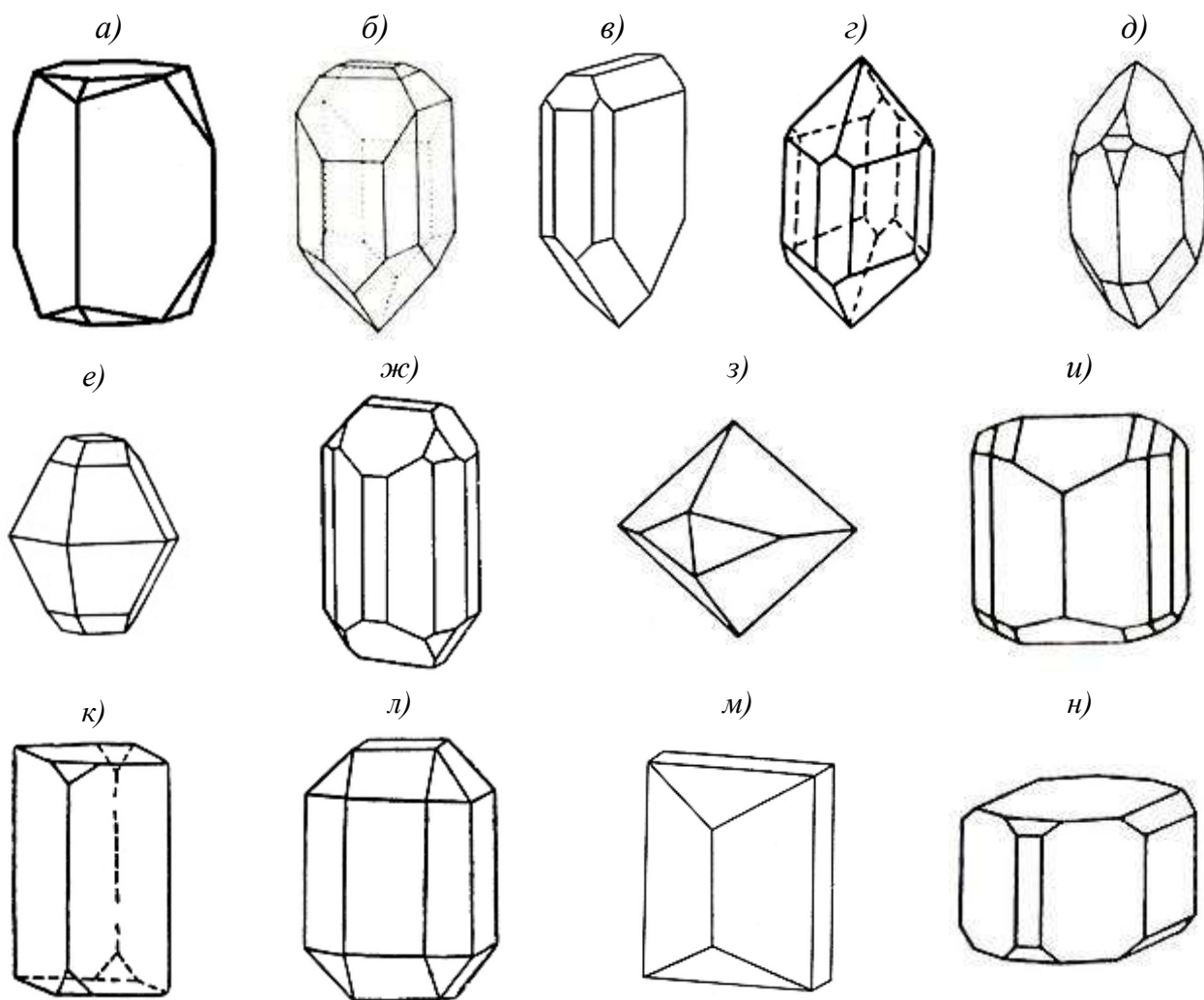


Рис. 5.20. Формы ромбических кристаллов

16. В чем сходство и различия между комбинационными многогранниками, изображенными на рис. 5.14, *а* и *б*; 5.14, *в* и *г*; 5.16, *а* и *б*; 5.16, *в* и *г*; 5.17, *а* и *в*; 5.18, *б* и *д*; 5.19, *а* и *в*; 5.20, *в* и *д*.

6. УСТАНОВКА КРИСТАЛЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИМВОЛОВ ГРАНЕЙ

6.1. Основные определения и понятия

6.1.1. Кристаллографические символы. Закон целых чисел

Определив вид симметрии многогранника, нельзя считать, что получено однозначное представление о внешнем виде (габитусе) кристалла. Так, все многогранники, изображенные на рис. 6.1, описываются одной формулой симметрии ($3L_4 4L_3 6L_2 9PC$) и относятся к планаксиальному виду симметрии кубической сингонии.

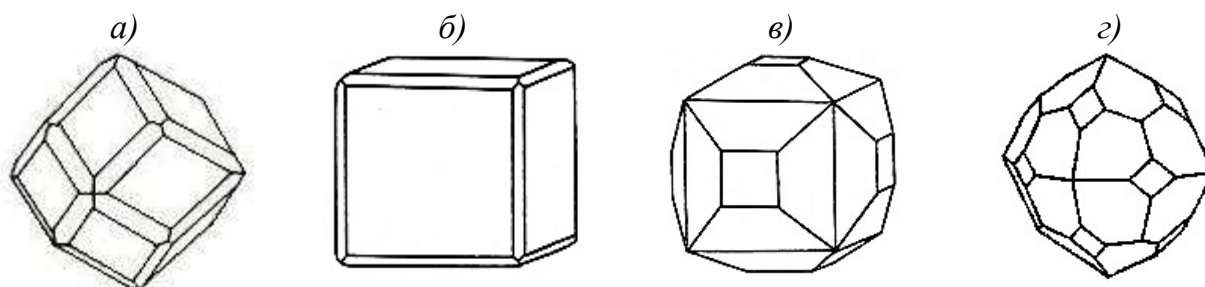


Рис. 6.1. Модели кристаллов, описываемых одинаковой формулой симметрии ($3L_4 4L_3 6L_2 9PC$)

Даже знание совокупности простых форм, составляющих многогранник, не всегда позволяет воссоздать габитус кристалла. Например, циркон $Zr[SiO_4]$ может кристаллизоваться в виде комбинаций, в которых сочетаются тетрагональная дипирамида и две тетрагональные призмы (рис. 6.2). Внешний облик кристаллов на рис. 6.2, а-в различен.

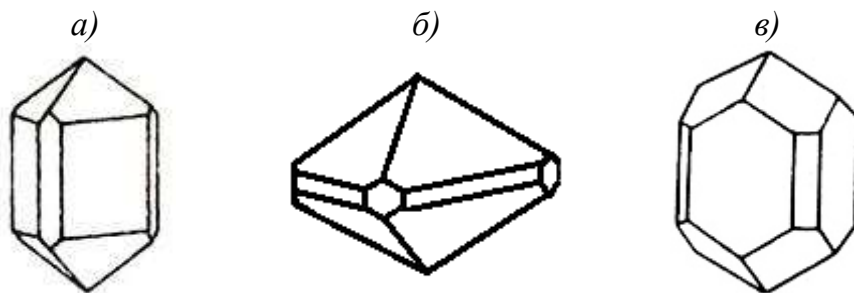


Рис. 6.2. Комбинации тетрагональной дипирамиды и двух тетрагональных призм

Для более точной характеристики кристалла необходимо определить взаимное расположение его граней в пространстве. С этой целью применяют кристаллографические символы, однозначно определяющие положение любой грани кристалла.

Понятие о кристаллографических символах вытекает из закона *рациональных отношений параметров*, или *закона целых чисел* (закона параметров), открытого в 1784 г. французским исследователем Р.Ж. Гаюи (Аюи). Этот закон гласит: *двойные отношения параметров, отсекаемых двумя любыми гранями кристалла на трех пересекающихся его ребрах, равны отношениям целых и сравнительно малых чисел.*

Известна и другая формулировка этого закона: *положение всякой грани может быть определено тремя целыми числами, если за оси координат выбраны направления трех ребер кристалла и за единицы измерения взяты отрезки, отсекаемые на этих осях одной из граней кристалла.*

Выберем в кристалле три непараллельные ребра, пересекающиеся в т. O , и обозначим их OX (I), OY (II), OZ (III) (рис. 6.3). (Если эти ребра не пересекаются, то перенесем их параллельно самим себе до взаимного пересечения.) Эти ребра примем за координатные оси. Кристаллографические оси принято располагать следующим образом: X (или I) – положительное значение на себя, отрицательное – от себя; Y (или II) – положительное значение вправо, отрицательное – влево; Z (или III) – вверх положительное значение, вниз – отрицательное.

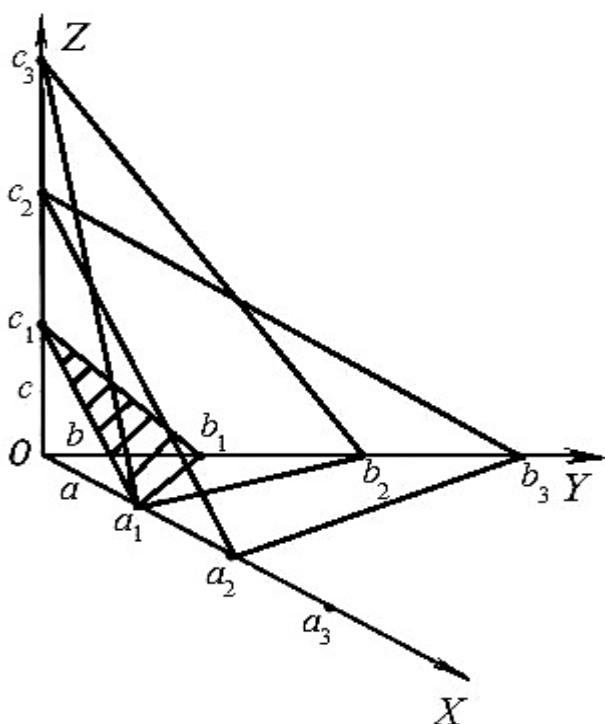


Рис. 6.3. Система координат, пересекаемая гранями кристалла

Возьмем непараллельные грани кристалла: $a_1b_1c_1$, $a_1b_2c_3$ и $a_2b_3c_2$, пересекающие все три ребра. Отрезки, отсекаемые этими гранями на осях, называют *параметрами граней*.

Например, для грани $a_1b_1c_1$ параметрами являются отрезки Oa_1 , Ob_1 , Oc_1 . Они могут быть одинаковыми по величине или различными в зависимости от симметрии элементарного параллелепипеда кристаллической решетки.

Примем параметры этой грани за осевые единицы (единицы измерения) по соответствующим осям: Oa_1 – по оси X (I), Ob_1 – по оси Y (II), Oc_1 – по оси Z (III).

Осевые единицы обозначают a, b, c (a_0, b_0, c_0) соответственно¹. При этом параметры остальных граней кристалла будут рациональными².

Грань $a_1b_1c_1$ называют *единичной*, поскольку она отсекает по одному промежутку на каждой координатной оси. Положение данной грани обозначают символом (111) . Любые грани, параллельные $a_1b_1c_1$, например $a_2b_2c_2$, $a_3b_3c_3$ и т.д.³, также являются единичными, так как они отсекают на осях отрезки, относящиеся как 1:1:1. Эти грани можно считать одной и той же гранью, переместившейся в процессе роста параллельно самой себе. Именно поэтому на растущем кристалле появляются грани определенного наклона, характерного для данного вещества.

В любом другом случае грань будет отсекают на координатных осях различные отрезки (параметры), отношение которых в общей форме можно выразить как:

$$\frac{pa}{a} : \frac{qb}{b} : \frac{rc}{c} = p : q : r. \quad (6.1)$$

Обычно p, q, r – небольшие числа (в большинстве случаев 1, 2, 3, 4). Это и есть математическая форма записи *закона целых чисел*.

Разобранный способ обозначения граней предложен немецким ученым Х. Вейссом (1818), поэтому параметры p, q, r называют также параметрами Вейсса. Неудобство их использования проявляется в тех случаях, когда грани оказываются параллельными одной или двум координатным осям, так как их параметры по данным осям будут равны бесконечности (∞).

6.1.2. Индексы и символы граней

В 1839 г. английский ученый У. Миллер разработал более удобную систему обозначений. Вместо величин p, q, r он предложил брать обратные величины: $1/p, 1/q, 1/r$.

Отношение этих правильных дробей можно выразить целыми числами:

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = qr : pr : pq = h : k : l. \quad (6.2)$$

¹ Абсолютные значения осевых единиц определяют с помощью рентгеноструктурного анализа.

² Рациональными называют числа, которые можно записать в виде дроби p/q .

³ При условии, что плоскость при таком переносе остается по ту же сторону от начала координат.

Числа h, k, l принято называть *индексами грани* (индексами Миллера). Заключенные в круглые скобки индексы составляют *символ грани* (hkl), где индекс h – по оси X (I), k – по оси Y (II), l – по оси Z (III). Индексы в скобках записывают без пробелов и не разделяют знаками препинания; запись (221) читают "два-два-один". Исключение делают в том случае, когда один из индексов равен или больше 10. Тогда индексы отделяют точками, например $(10\cdot3\cdot2)$. Если грань отсекает отрезок по отрицательному направлению оси, то над соответствующим индексом ставят знак "минус": $(3\bar{1}2)$ (читается: "три – минус один – два").

Для единичной грани $a_1b_1c_1$ индексы h, k, l равны единице:

$$h:k:l = \frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r} = \frac{1}{1}:\frac{1}{1}:\frac{1}{1} = 1:1:1. \quad (6.3)$$

Следовательно, символ единичной грани (111) .

Для граней $a_1b_2c_3$ и $a_2b_3c_2$ (рис. 6.3) параметры составляют 1, 2, 3 и 2, 3, 2 соответственно. Индексы этих граней: первой – $h:k:l = \frac{1}{1}:\frac{1}{2}:\frac{1}{3} = 6:3:2$; второй – $h:k:l = \frac{1}{2}:\frac{1}{3}:\frac{1}{2} = 3:2:3$. Символы граней: (632) и (323) .

Грань, параллельная какой-либо оси, пересекает ее в бесконечности; $1/\infty = 0$. Поэтому индекс 0 означает параллельность грани данной оси. Например, грань с символом (110) параллельна третьей оси (Z или III). Символ грани, параллельной двум кристаллографическим осям, содержит два нуля. В этом случае третий индекс всегда равен 1.

Пример: грань параллельна осям X и Y , а по оси Z отсекает 2 осевые единицы. Следовательно, отношение параметров грани $\infty:\infty:2$, а индексы $\frac{1}{\infty}:\frac{1}{\infty}:\frac{1}{2} = 0:0:0,5 = 0:0:1$. Символ грани (001) .

Для параллельных плоскостей, расположенных по одну сторону от начала координат, символы граней одинаковы (рис. 6.4).

Пример: грань $A_1B_1C_1$ с параметрами $a_1 = 2$; $b_1 = 2$; $c_1 = 1$ и грань $A_2B_2C_2$ с параметрами $a_2 = 4$; $b_2 = 4$; $c_2 = 2$ имеют одинаковые символы:

$$h:k:l = \frac{1}{a_1}:\frac{1}{b_1}:\frac{1}{c_1} = \frac{1}{2}:\frac{1}{2}:\frac{1}{1} = 1:1:2 \text{ – для } A_1B_1C_1; \quad (6.4, a)$$

$$h:k:l = \frac{1}{a_2}:\frac{1}{b_2}:\frac{1}{c_2} = \frac{1}{4}:\frac{1}{4}:\frac{1}{2} = 1:1:2 \text{ – для } A_2B_2C_2. \quad (6.4, б)$$

Чем проще символ плоскости (то есть меньше значения индексов), тем больше ее *ретикулярная плотность* – число узлов, приходящихся на единицу

площади плоской сетки. Плоскости с большими индексами обладают малой ретикулярной плотностью, а значит, появление их возможно, но маловероятно.

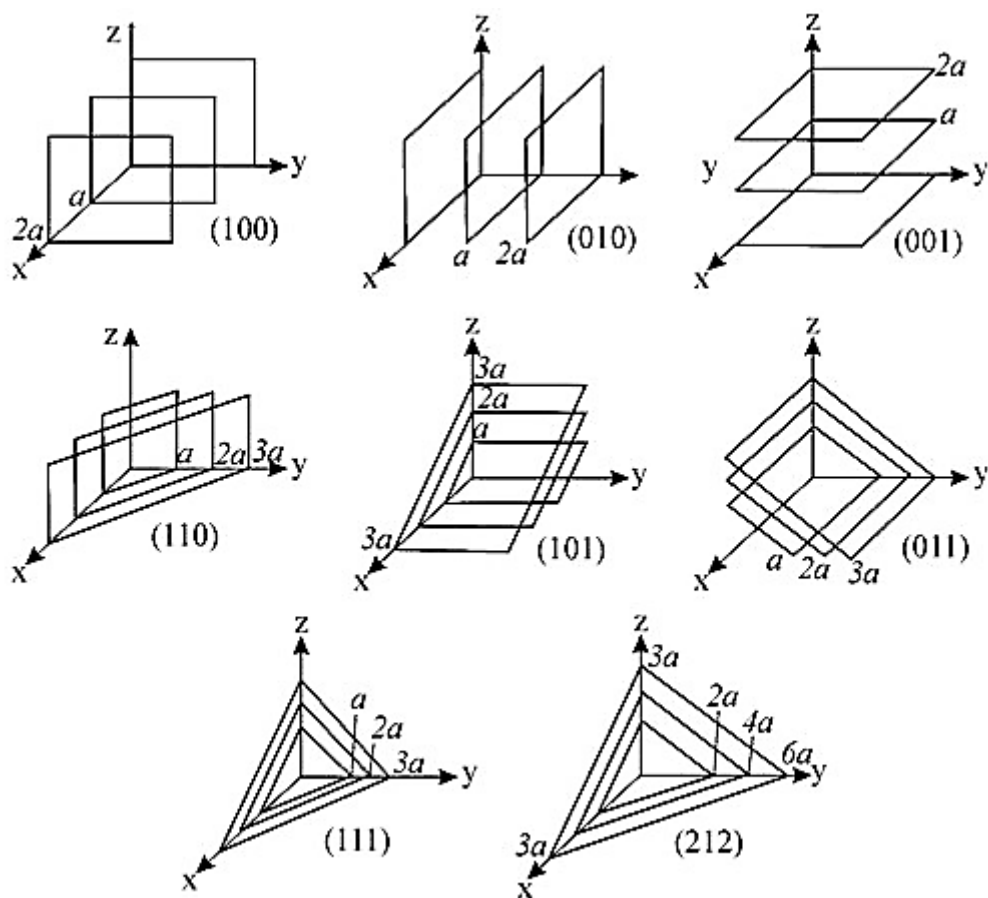


Рис. 6.4. Символы семейств параллельных граней

В качестве примера обозначения граней приведем прямоугольный параллелепипед (совокупность трех пинакоидов) с указанием символов всех его граней; начало координат совпадает с центром фигуры (рис. 6.5).

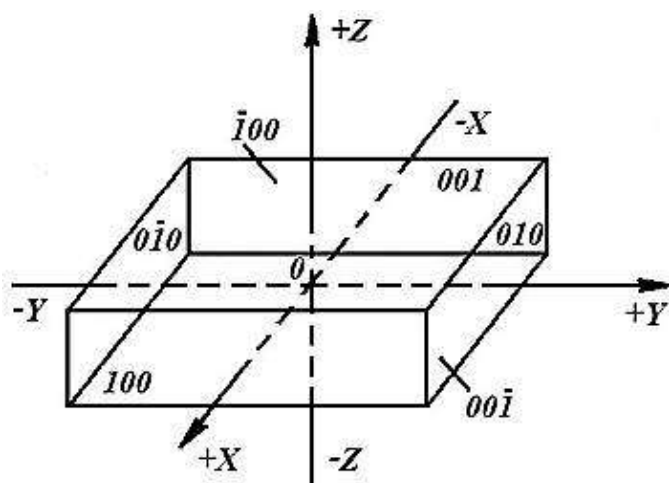


Рис. 6.5. Символы граней комбинации трех пинакоидов:
верхняя грань (001);
нижняя грань (00 $\bar{1}$);
левая грань (0 $\bar{1}$ 0);
правая грань (010);
ближняя грань (100);
дальняя грань ($\bar{1}$ 00)

Символы всех граней многогранника должны быть *различными*. Символы граней одной простой формы имеют одинаковые *индексы*, но порядок расположения их в символе или знаки индексов должны отличаться (рис. 6.5, 6.6).

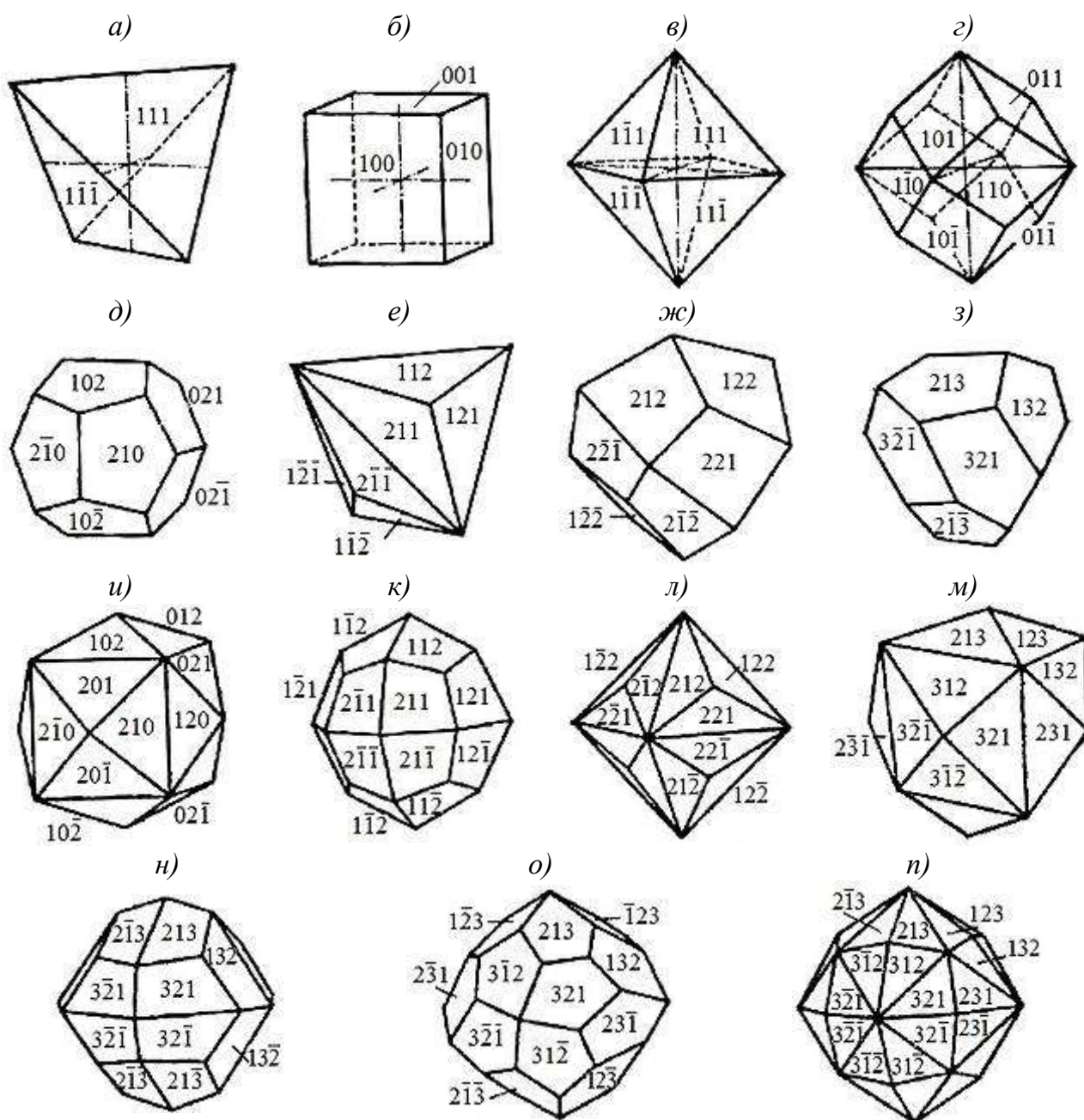


Рис. 6.6. Простые формы кубической сингонии и символы их граней:
 а – кубический тетраэдр; б – гексаэдр; в – октаэдр; г – ромбододекаэдр; д – пентагон-
 додекаэдр; е – тригонритетраэдр; ж – тетрагонритетраэдр; з – пентагонритетраэдр;
 и – тетрагексаэдр; к – тетрагонтриоктаэдр; л – тригонтриоктаэдр; м – гексатетраэдр;
 н – дидодекаэдр; о – пентагонтриоктаэдр; п – гексаоктаэдр

При отсутствии специального оборудования (гониометров) отрезки, отсе-
 каемые на осях, можно приближенно измерить с помощью линейки. При этом
 одну из граней, наклонных ко всем трем осям, принимают за единичную, а ко-

ординаты других вычисляют.

Например, для единичной грани $A_1B_1C_1$ измерено: $OA_1=OB_1=2$ см, $OC_1=8$ см; для грани с неизвестным символом $A_xB_xC_x$ измерено: $OA_x=OB_x=6$ см, $OC_x=8$ см.

$$\text{Тогда } \frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{2}{6} : \frac{2}{6} : \frac{8}{8} = 1 : 1 : 3.$$

Искомый символ грани (113).

За единичную грань можно принять не первую, а вторую грань. В этом случае символ первой грани будет (331).

Часто вызывает затруднения анализ двух (и более) однотипных простых форм, например призм. В этом случае можно воспользоваться следующим положением: чем ближе находится свободный конец нормали (перпендикуляра) грани к какой-либо оси, тем больше индекс грани по данной оси (рис. 6.7). Примером может служить сочетание двух ромбических призм (рис. 6.8).

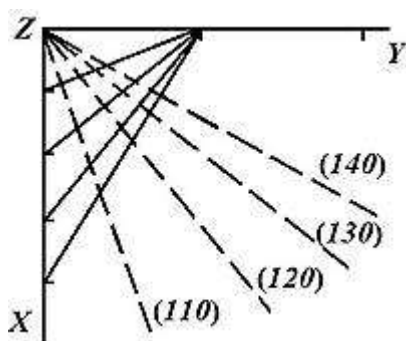


Рис. 6.7. К определению символа грани призмы (сечение)

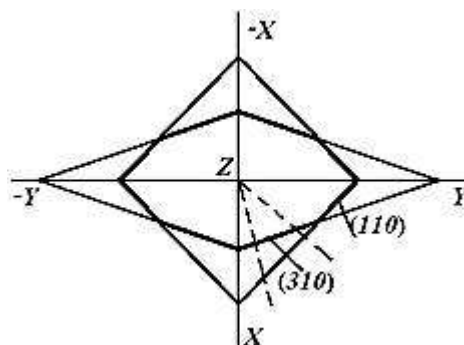


Рис. 6.8. Определение символов граней двух ромбических призм в сочетании (сечение)

Символы граней простых форм кубической сингонии указаны на рис. 6.8.

В кубическом кристалле расстояние между плоскостями с индексами h, k, l определяют по уравнению:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (6.5)$$

где a – параметр элементарной ячейки (подробнее о параметрах см. раздел 9).

Для кубических кристаллов символ грани можно найти:

- по отрезкам OA, OB, OC , отсекаемым на осях координат:

$$h:k:l = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OB} : \frac{1}{OC}; \quad (6.6)$$

- отношению направляющих косинусов нормали к грани:

$$h:k:l = \cos \varepsilon : \cos \tau : \cos \omega. \quad (6.7)$$

6.1.3. Установка кристаллов. Константы решетки

Для каждой сингонии надо знать установленный порядок расположения координатных осей, потому что от этого зависят кристаллографические индексы. Если изменить систему координат, то индексы также поменяются. Для того чтобы разные исследователи могли описывать определенный кристалл одинаковыми символами, введено понятие *установки кристаллов*. Под установкой понимают выбор определенных направлений за координатные оси и одной из наклонных к ним граней кристалла за единичную. В кристаллах низшей категории единичной можно считать любую грань, пересекающую все три оси.

Существуют общепринятые **правила выбора осей**.

1. Оси координат по возможности выбирают по направлению поворотных или инверсионных осей симметрии, порядок которых больше 1. Такие направления называют *особыми*. В их число входят перпендикуляры (нормали) к плоскостям симметрии, так как они являются инверсионными осями L_{i2} .

2. Если в кристалле имеется только одно особое направление, то по нему пускают одну из осей координат (обычно ось Z). Две другие оси выбирают в плоскости, перпендикулярной особому направлению, параллельно ребрам кристалла. (В соответствии с теоремами взаимодействия в кристалле не может быть два и только два особых направления.)

Если в кристалле нет ни одного особого направления, то оси координат выбирают по направлению трех, не лежащих в одной плоскости ребер.

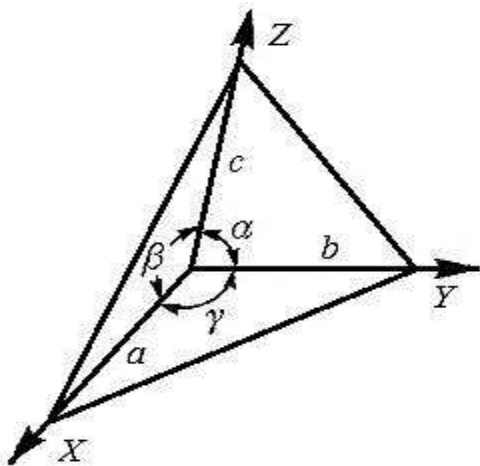


Рис. 6.9. Обозначение осевых единиц и осевых углов

Углы между кристаллографическими осями могут отличаться от 90° в зависимости от сингонии кристалла¹. Осевые углы обозначают буквами греческого алфавита: α , β , γ (рис. 6.9). Отношение осевых единиц $a:b:c$ и осевые углы α , β , γ называют *геометрическими константами* кристаллической решетки.

В табл. 6.1 приведены константы решетки для каждой сингонии.

¹ Здесь приведены правила *кристаллографической* установки. В *кристаллофизической* установке для кристаллов всех сингоний используют прямоугольную систему координат.

Таблица 6.1

Константы кристаллической решетки

Сингония	Осевые единицы	Осевые углы
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Системы, в которых все оси взаимно перпендикулярны ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), называются *прямоугольными*, или *ортогональными*. К ним относятся ромбическая, тетрагональная и кубическая сингония.

Отношение $a:b:c$ можно заменить следующим соотношением:

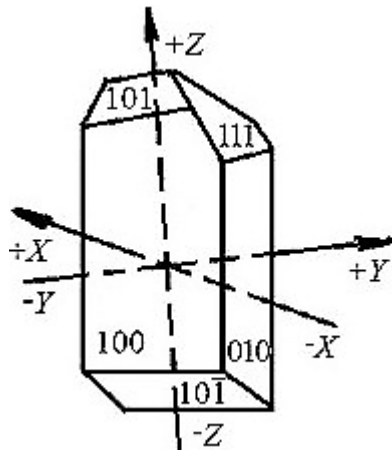
$$a_0 : b_0 : c_0 = \frac{a_0}{b_0} : \frac{b_0}{b_0} : \frac{c_0}{b_0} = a : 1 : c. \quad (6.8)$$

Таким образом, три осевые единицы можно заменить двумя.

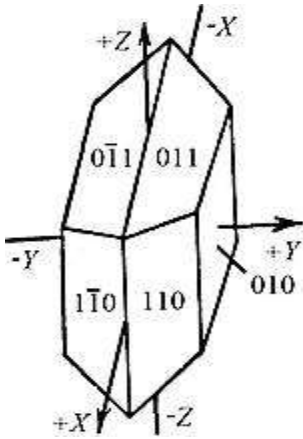
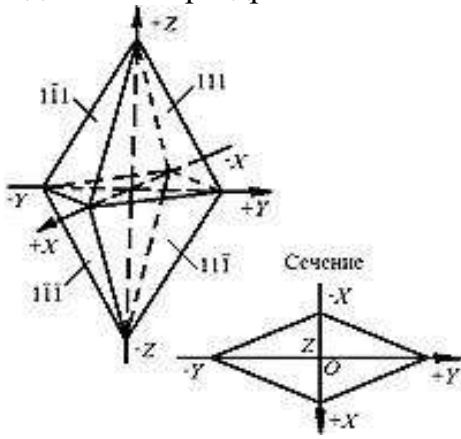
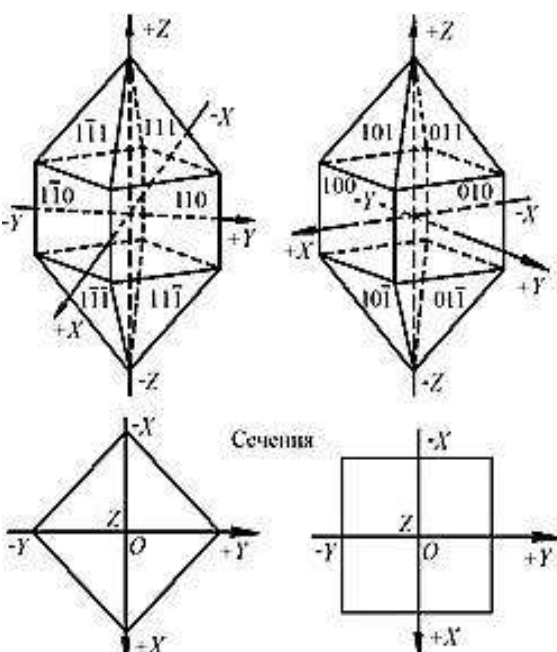
Основные принципы выбора координатных осей для различных сингоний сведены в табл. 6.2.

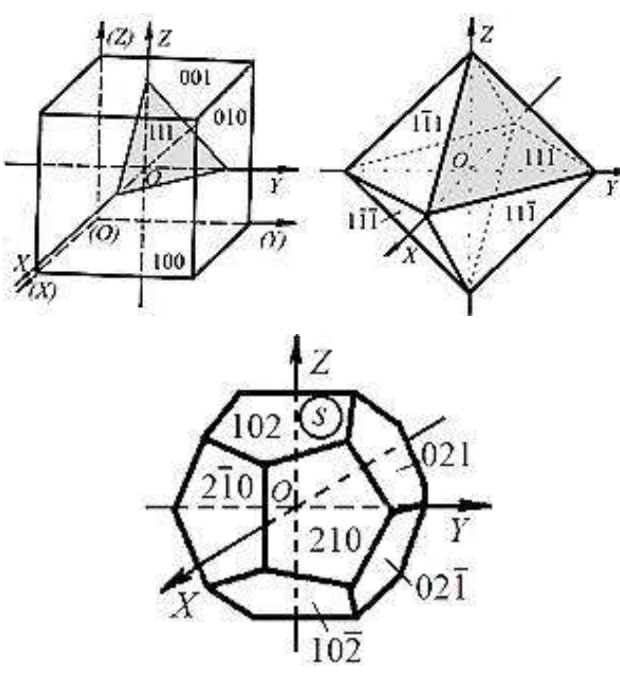
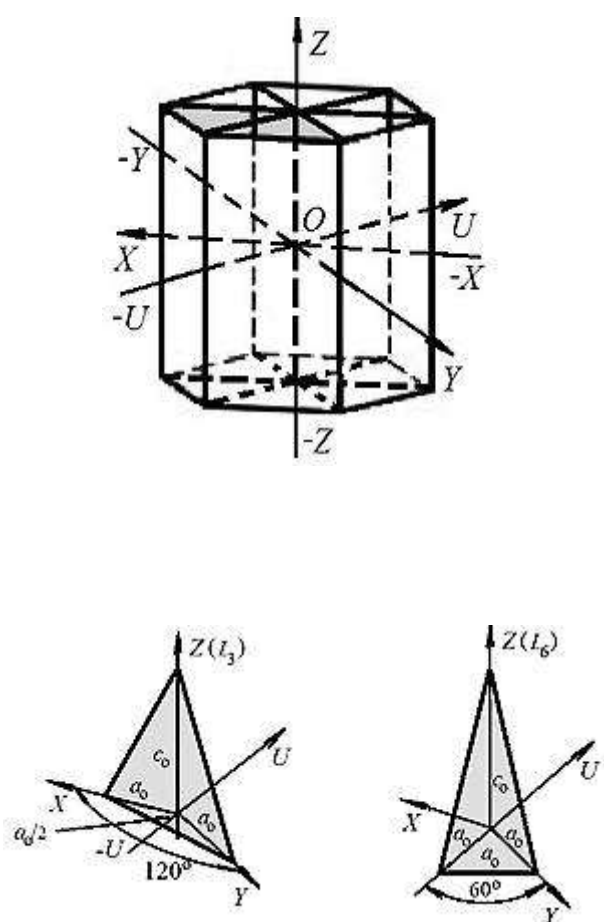
Таблица 6.2

Установка кристаллов

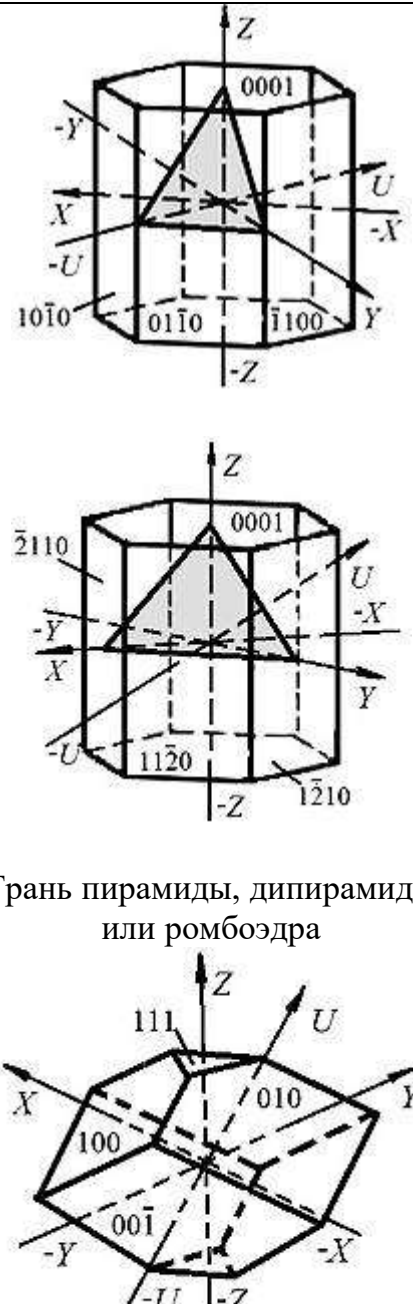
Сингония и геометрические константы	Вид элементарной ячейки, выбор кристаллографических осей	Выбор единичной грани и примеры установки
1	2	3
Триклинная α, β, γ ; a, c ($a : 1 : c$)	Косоугольный параллелепипед Оси X (I) и Y (II) – действительные или возможные ребра кристалла. Ось Z (III) вертикальна и параллельна оси наиболее развитого пояса ¹ . Эта ось совпадает с L_2 (если таковая есть) или перпендикулярна плоскости симметрии (если она есть)	Грань пинакоида или моноэдра 

¹ Пояс, или зона, – совокупность граней, пересекающихся в параллельных ребрах; наиболее развитые зоны имеют максимальное число граней.

1	2	3
Моноклинная β ; a, c ($a: 1: c$)	Прямой параллелепипед Ось Y (II) совмещают с L_2 или с перпендикуляром к P (лежит горизонтально). Оси Z (III) и X (I) выбирают в плоскости, перпендикулярной Y (II), параллельно действительным или возможным ребрам. Вертикальную ось Z (III) проводят вдоль ребер наиболее развитых зон параллельно P или плоскости, перпендикулярной L_2	Грань ромбической призмы или диэдра 
Ромбическая a, c ($a: 1: c$)	Прямоугольный параллелепипед Оси совпадают с единичными направлениями и совмещаются с тремя L_2 или с L_2 и перпендикулярами к двум P . В планальном виде симметрии с L_2 совмещают ось Z (III)	Грань ромбической пирамиды, дипирамиды или тетраэдра 
Тетрагональная c ($1: 1: c$)	Тетрагональная призма Ось Z (III) совмещают с L_4 или L_{i4} . Оси X (I) и Y (II) выбирают в плоскости, перпендикулярной Z (III), по осям L_2 , или по перпендикулярам к P , или по направлениям, параллельным действительным или возможным ребрам. При наличии четырех осей L_2 выбор осей X и Y неоднозначен. Их можно провести через любую пару взаимно перпендикулярных осей L_2	Грань тетрагональной пирамиды, дипирамиды или тетраэдра 

1	2	3
Кубическая —	<p>Гексаэдр (куб)</p> <p>Оси совмещают с тремя L_4, или (при их отсутствии) с L_{i4}, или L_2 (которых три)¹. Все оси взаимно перпендикулярны. За единичную принимают грань тетраэдра или октаэдра (111)</p> <p>Грани многих простых форм имеют индексы, отличные от 1. Так, грань S пентагондодекаэдра отсекает на оси X отрезок в 2 раза больший, чем по оси Z, поэтому символ определяют как: $\frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{1} = 1 : 0 : 2$, т.е. (102)</p>	<p>Грань октаэдра или тетраэдра</p> 
<p>Тригональная и гексагональная c (1:1:1:c)</p> <p>Параллелепипед, равный 1/3 гексагональной призмы (его верхнее основание заштриховано на рисунке)</p>	<p>Ось Z (III) совмещают с осью высшего порядка: L_3 или L_6 (L_{i6}). Ось X (I) пускают по особому направлению или по ребру перпендикулярно оси Z. С осью X в одной плоскости есть еще две оси: Y и U (установка Бравэ). Оси X, Y, U – три симметрично-равных направления в плоскости, перпендикулярной Z. Оси совпадают с тремя L_2, или нормальными к P, или параллельными действительным или возможным ребрам кристалла. Символ грани включает 4 индекса: $(hkil)$, где i – индекс по оси U. Алгебраическая сумма первых трех индексов равна нулю или $i = -(h+k)$. Пример $(33\bar{6}1)$.</p>	

¹ Пары осей X и (X) , Y и (Y) , Z и (Z) равноценны. Выбор варианта системы координат не влияет на символ грани.

1	2	3
	<p>За единичную грань принимают грань, отсекающую равные отрезки на двух горизонтальных осях (X и Y или X и $-U$) и неравный отрезок на оси Z; в первом случае символ грани $(11\bar{2}1)$, во втором – $(10\bar{1}1)$.</p> <p>При наличии шести L_2 возможна двоякая установка. Оси X, Y, U могут выходить:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) в серединах ребер; 2) в центрах боковых граней. <p>Для <i>тригональных</i> кристаллов, имеющих грани ромбоэдра или тригональной пирамиды, возможна <i>вторая</i> установка, в которой оси параллельны трем ребрам и пересекаются на оси L_3 (установка Миллера).</p> <p>За единичную принимают грань, перпендикулярную L_3 (например грань моноэдра или пинакоида). Эта установка применяется реже.</p> <p>Для практического использования часто ограничиваются тремя осями: X, Y, Z. Тогда индекс i в символе заменяют точкой: (hkl)</p>	 <p>Грань пирамиды, дипирамиды или ромбоэдра</p>

Вместо совокупности символов различных граней удобно пользоваться обобщающим символом, который обладает наибольшим количеством положительных индексов. Его, в отличие от символа грани, заключают в фигурные скобки: $\{hkl\}$.

Ниже приведены обобщающие символы для некоторых простых форм кубической сингонии:

гексаэдр $\{100\}$; ромбододекаэдр $\{110\}$; октаэдр и тетраэдр $\{111\}$; гексаоктаэдр $\{hkl\}$; пентагондододекаэдр и тетрагексаэдр $\{hk0\}$.

6.2. Порядок выполнения работы № 6 "Установка кристаллов и определение символов граней"

1. Определите сингонию, к которой относится полученная модель.
2. Выберите кристаллографическую систему координат.
3. Определите число видов граней и число граней каждого вида.
4. Запишите названия простых форм для многогранника.
5. Для каждой простой формы определите и запишите символы граней.
6. Запишите обобщающий символ для каждой простой формы.
7. Отметьте единичную грань.
8. Проверьте правильность записей и рисунка самостоятельно, а затем у преподавателя.
9. Проанализировав 3–4 модели (по заданию преподавателя), оформите работу в журнале.

6.3. Пример установки кристаллического многогранника

Модель многогранника, изображенного на рис. 6.10, имеет более одного единичного направления, значит, кристалл относится к низшей категории.

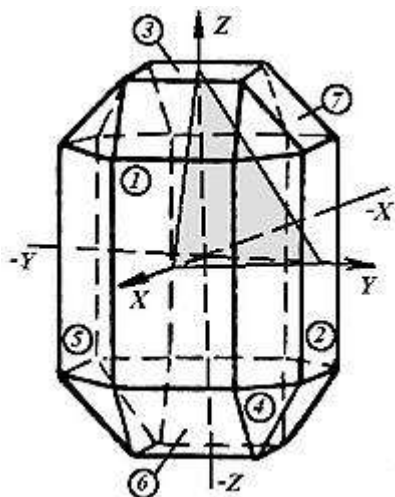


Рис. 6.10. Модель кристалла оливина

Легко обнаруживаются три оси L_2 , что является признаком ромбической сингонии. По правилам установки кристаллов ромбической сингонии (табл. 6.2) оси совмещают с единичными направлениями, то есть с тремя осями L_2 . Все три оси взаимно перпендикулярны, следовательно, система координат является прямоугольной, или ортогональной ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Многогранник имеет 7 видов граней, то есть комбинация состоит из 7 простых форм (номера простых форм обозначены на рис. 6.9 в кружках): 1–3 – пинакоиды; 4 – ромбическая дипирамида (8 граней); 5–7 – ромбические призмы (по 4 грани).

Грани пинакоида 1 перпендикулярны оси X (и $-X$) и параллельны осям Y и Z , поэтому их символы (100) и $(\bar{1}00)$. Обобщающий символ для этого пинакоида $\{100\}$ (наибольшее количество положительных индексов).

Грани пинакоида 2 перпендикулярны оси Y (и $-Y$) и параллельны осям X и Z , следовательно, их символы (010) и $(0\bar{1}0)$. Обобщающий символ $\{010\}$. Аналогично для третьего пинакоида символы граней: (001) и $(00\bar{1})$; $\{001\}$.

Грани ромбической дипирамиды 4 наклонены ко всем координатным осям, отсекая единичные отрезки на них (a_0, b_0, c_0) , поэтому одну из таких граней (с положительными индексами) можно принять за единичную (111) . Очевидно, что заштрихованная грань и грань, отмеченная цифрой 4, имеют одинаковые символы, так как они параллельны.

Грани ромбической призмы 5 параллельны оси Z и отсекают на осях X, Y единичные отрезки a_0 и b_0 . Поэтому грани имеют символы: правая ближняя – (110) , правая дальняя – $(\bar{1}10)$, левая дальняя – $(\bar{1}\bar{1}0)$, левая ближняя – $(1\bar{1}0)$. Обобщающий символ $\{110\}$.

В таком же порядке анализируем положение граней ромбических призм 6 и 7 относительно координатных осей.

Результаты установки сложной комбинации сведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Результаты установки модели кристалла оливина

Номер простой формы	Название простой формы	Число граней	Индексы граней простой формы	Обобщающий символ
1	Пинакоид	2	$(100), (\bar{1}00)$	$\{100\}$
2	Пинакоид	2	$(010), (0\bar{1}0)$	$\{010\}$
3	Пинакоид	2	$(001), (00\bar{1})$	$\{001\}$
4	Ромбическая пирамида	8	$(111), (\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1})$	$\{111\}$
5	Ромбическая призма	4	$(110), (\bar{1}10), (\bar{1}\bar{1}0), (1\bar{1}0)$	$\{110\}$
6	Ромбическая призма	4	$(101), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (\bar{1}01)$	$\{101\}$
7	Ромбическая призма	4	$(011), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}), (0\bar{1}1)$	$\{011\}$

6.4. Примеры решения задач

Задача 1. *Отрезки, отсекаемые гранью кристалла, составили (в осевых единицах): $a = 6$; $b = 12$; $c = 3$. Запишите символ грани.*

Решение.

Символ грани можно составить, пользуясь обратными отношениями параметров:

$$h:k:l = \frac{1}{6} : \frac{1}{12} : \frac{1}{3} = \frac{2}{12} : \frac{1}{12} : \frac{4}{12} = 2:1:4.$$

Искомый символ грани: (214).

Задача 2. Найдите символ грани кристалла $A_2B_2C_2$, отсекающей на осях OX , OY , OZ отрезки $\frac{1}{4}$; $\frac{\sqrt{3}}{2}$; 2 см соответственно, если известно, что единичная грань $A_1B_1C_1$ того же кристалла отсекает на тех же осях отрезки 1; $2\sqrt{3}$; 4 см.

Решение.

Символ грани $A_2B_2C_2$:

$$h:k:l = \frac{1}{1/4} : \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{3}/2} : \frac{4}{2} = 4:4:2 = 2:2:1.$$

Задача 3. Определите символ грани кубического кристалла, составляющей с координатными направлениями углы: $\varepsilon = 74^\circ 30'$; $\tau = 57^\circ$; $\omega = 36^\circ$.

Решение.

Составим отношение направляющих косинусов в соответствии с уравнением (6.5):

$$h:k:l = \cos\varepsilon : \cos\tau : \cos\omega = 0,261:0,545:0,809 = 1:2:3.$$

Символ грани (123).

Задача 4. Найдите символ грани форстерита, если ее нормаль образует с координатными осями углы: $\varepsilon_2 = 51^\circ$; $\tau_2 = 54^\circ 30'$; $\omega_2 = 60^\circ$, если углы для единичной грани составляют: $\varepsilon_1 = 42^\circ 30'$; $\tau_1 = 70^\circ$; $\omega_1 = 54^\circ 15'$.

Решение.

Искомый символ грани:

$$h:k:l = \frac{\cos\varepsilon_2}{\cos\varepsilon_1} : \frac{\cos\tau_2}{\cos\tau_1} : \frac{\cos\omega_2}{\cos\omega_1} = \frac{0,629}{0,737} : \frac{0,581}{0,342} : \frac{0,500}{0,584} = 1:2:1.$$

Символ грани (121).

Задача 5. Даны отрезки, отсекаемые вертикальной гранью гексагонального кристалла на осях OX и OU : $a=2$; $e=-3$. Определите символ грани ($hikl$).

Решение.

Найдем отношение индексов:

$$h:i = \frac{1}{a} : \frac{1}{e} = \frac{1}{2} : \frac{1}{-3} = 3:\bar{2};$$

третий индекс k :

$$k = -(h+i) = -(3-2) = -1.$$

Поскольку задана вертикальная грань, четвертый индекс определяется из условия вертикальности грани: $c = \infty$; $l = 1/c = 0$.

Таким образом, символ данной грани $(3\bar{1}20)$.

Для перехода к трехосной системе координат достаточно опустить индекс i : $(3\bar{2} \cdot 0)$.

6.5. Вопросы, упражнения и задачи для самоконтроля

1. Как формулируется закон Гаюи? В чем заключается рациональность отношений параметров?
2. Что означают параметры грани a, b, c ? Осевые единицы a_0, b_0, c_0 ?
3. Назовите особенности единичной грани кристалла.
4. Чем отличаются параметры Вейсса от параметров Мюллера?
5. Что такое символ грани?
6. Что означают индексы плоскости h, k, l ? Как их определяют?
7. Имеют ли размерность индексы h, k, l ?
8. Как определяют символ плоскости (hkl) ?
9. Прочитайте символы $(100), (110), (111), (01\bar{1}), (001), (132), (3\bar{2}0)$.
10. Какие особенности имеют плоскости $(h0l), (0kl), (hk0), (100)$?
11. Возможен ли символ плоскости (000) ?
12. Могут ли две грани кристалла иметь одинаковые символы?
13. Чем отличаются символы граней, связанных: а) горизонтальной плоскостью симметрии; б) центром симметрии; в) вертикальной осью симметрии; г) горизонтальной осью симметрии?
14. Отличаются ли между собой символы параллельных атомных плоскостей?
15. В тетрагональной ячейке изобразите плоскость, проходящую через ось: а) X ; б) Y ; в) Z . Определите ее символ.
16. Как располагаются относительно друг друга плоскости с символами: а) $(\bar{1}10)$ и $(1\bar{1}0)$; б) $(0\bar{1}1)$ и $(01\bar{1})$; в) $(\bar{1}01)$ и $(10\bar{1})$; г) (001) и (100) ?
17. Что такое установка кристаллов и зачем ее производят?
18. Опишите установку: а) триклинных; б) моноклинных; в) ромбических; г) тетрагональных; д) кубических кристаллов.
19. Какой символ может иметь моноэдр в гексагональной и тетрагональной сингониях?

20. Какова особенность индирования тригональных и гексагональных кристаллов?
21. Запишите полные (четырёхосные) символы граней гексагонального кристалла: а) (100); б) (0 $\bar{1}$ 1); в) (010); г) ($\bar{1}$ 00); д) (01 $\bar{1}$); е) (0 $\bar{1}$ 0); ж) (211); з) (2 $\bar{1}$ 1); и) ($\bar{1}$ 22); к) ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$); л) ($\bar{2}$ 11); м) ($\bar{3}$ 21); н) ($\bar{2}$ 30).
22. Что такое константы кристаллической решетки?
23. Какие системы называют ортогональными? В чем их особенность?
24. Выполните установку кристаллических многогранников, изображенных на рис. 2.15, а–г; 2.26; 2.35, ж; 5.2, а; 5.3; 5.4; 5.5; 5.8, а, б; 5.9, б–д; 5.12, а, д; 5.13, б, г, д; 5.16, а–в; 5.17, а, в, д; 5.18, б–е; 5.19, а–в; 5.20, г, к–н; 6.1, а–в; 6.2, а–в. Определите символы их граней.
25. Может ли грань (101) или (110) заменить единичную: а) в ромбической; б) тетрагональной сингонии?
26. Какая грань может играть роль масштабной в гексагональной сингонии, если в кристалле отсутствует грань, пересекающая все координатные оси?
27. В каких сингониях единичная грань кристаллического многогранника может отсекают на осях: а) 1, 2 и 3 см; б) 2, 2 и 4 см; в) 3, 3 и 3 см?
28. Определите простые формы, составляющие кристаллические многогранники, изображенные на рис. 6.11, и символы их граней.

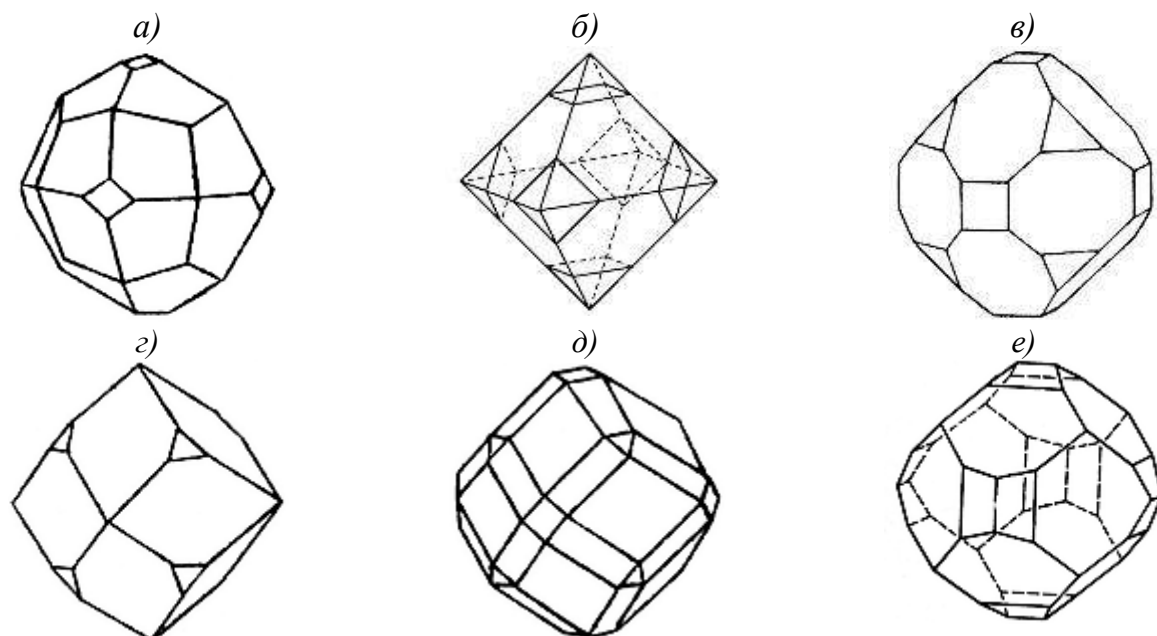


Рис. 6.11. Комбинации простых форм кубической сингонии

29. Отличаются ли символы соответственных граней многогранников, изображенных на рис. 6.12? Выполните установку кристаллов и определите символы граней.

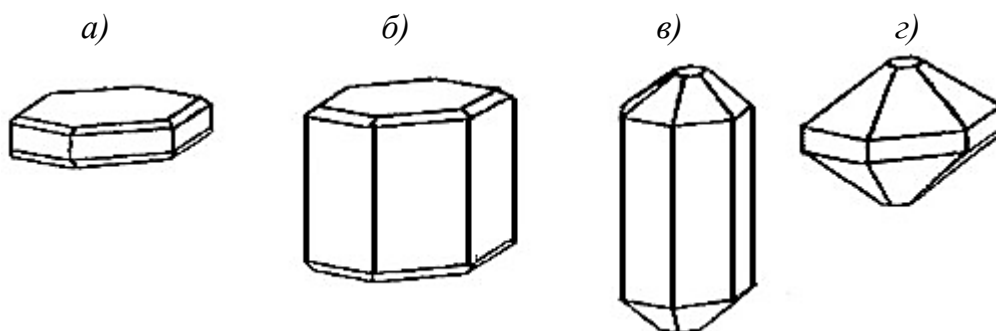


Рис. 6.12. Многогранники, содержащие одинаковые простые формы

30. Правильно ли определены символы граней кристаллов антлерита (а); брюстерита (б); эпистильбита (в), показанных на рис. 6.13?

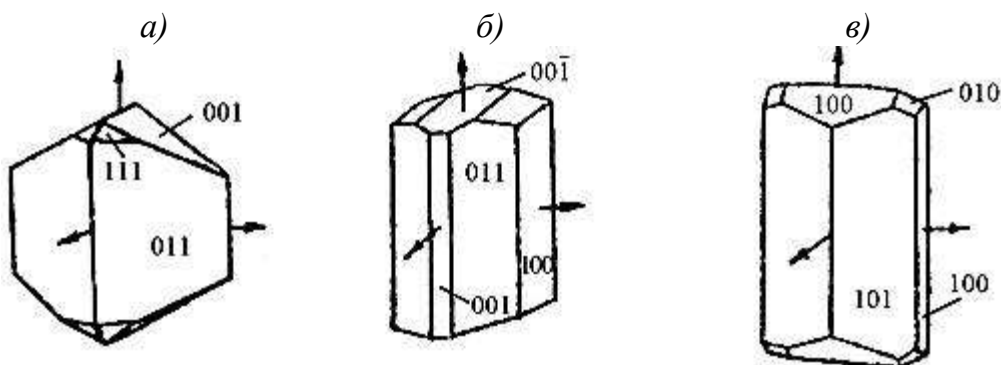


Рис. 6.13. Формы кристаллов антлерита (а); брюстерита (б); эпистильбита (в)

31. Расставьте следующие символы на пронумерованных гранях ангидрита (а, б); антлерита (в) и брошантита (г): а – (110); (001); (011); б – (011); (110); (120); (130); в – (011); (010); (110); (130); г – (001); (100); (210); (310) (рис. 6.14).

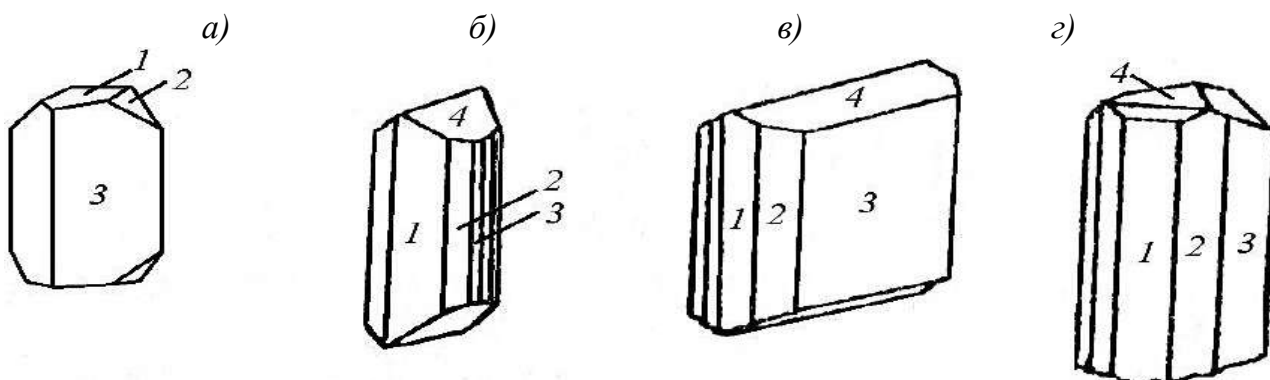


Рис. 6.14. Формы кристаллов ангидрита (а, б); антлерита (в); брошантита (г)

32. Выполните установку кристаллов апатита (рис. 6.15) и определите символы граней, обозначенных цифрами.

33. Используя обозначенные символы на гранях кристаллов кальцита (а–г); пухерита (д); диоптаза (е); шортита (ж) (рис. 6.16), выполните установку многогранников и определите символы граней, обозначенных цифрами.

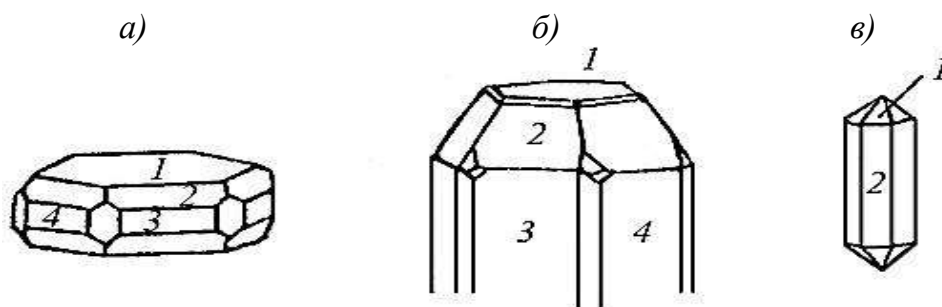


Рис. 6.15. Формы кристаллов апатита

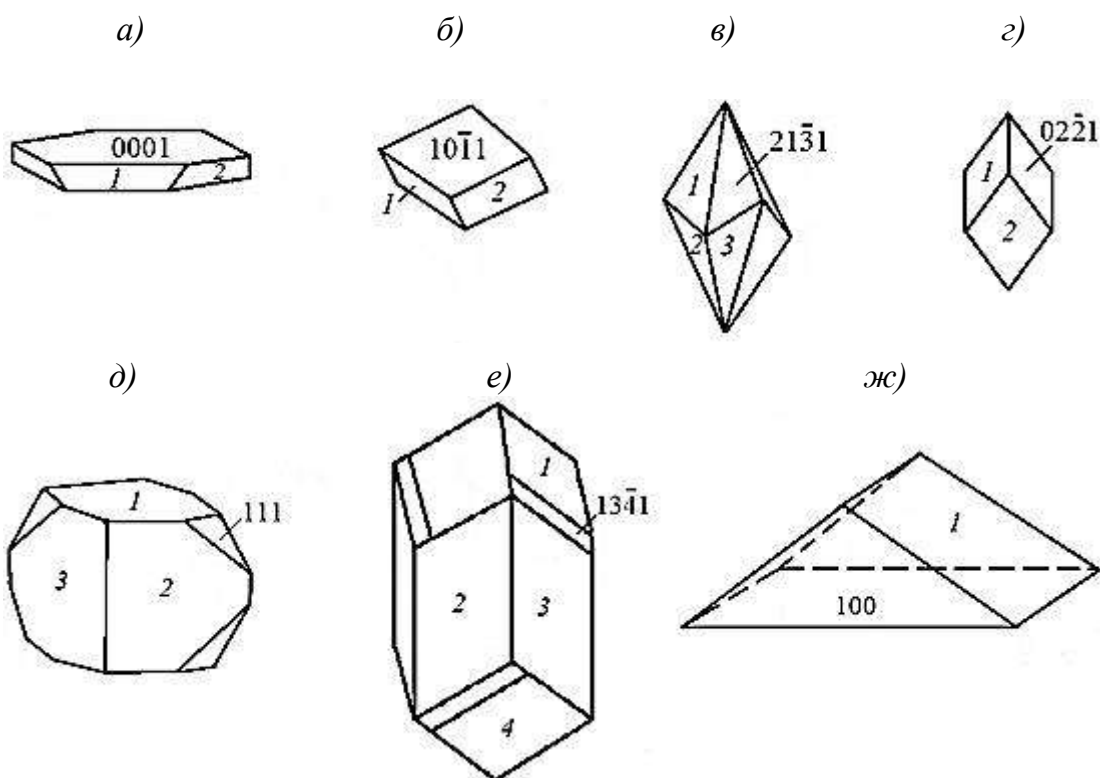


Рис. 6.16. Формы кристаллов кальцита (а–г), пухерита (д);
диоптаза (е); шортита (ж)

34. ¹ Единичная грань кристалла отсекает на осях X , Y , Z отрезки, равные 1, 2 и 3 см соответственно. Определите символ грани, отсекающей на тех же осях отрезки 2, 2 и 3 см. К какой сингонии может относиться этот кристалл? Можно ли вторую грань принять за единичную? Ответьте на те же вопросы, если параметры первой грани 3, 3 и 4 см, а второй – 3, 6 и 6 см.
35. Грани ромбического кристалла отсекают на координатных осях следующие отрезки: грань A – 1, 2 и 3 см; грань B – 2, 1 и 3 см. Определите символы граней, если единичной гранью служит: а) грань A ; б) грань B .
36. Параметры граней моноклинного кристалла следующие: для грани A 2, 3 и 4 см, для грани B 1, 3 и 2 см. Определите символы граней, приняв за единичную сначала грань A , а затем грань B .

¹ Задачи 35–55 заимствованы из [6].

37. В кристалле средней категории единичная грань отсекает на оси X отрезок 2 см, на оси Z – 3 см. Предположив этот кристалл: а) тетрагональным; б) гексагональным, определите символ грани, отсекающей на осях X , Y , Z отрезки 3, 2 и 3 см соответственно.
38. В кристалле средней категории грань A отсекает на осях X , Y , Z отрезки, равные 2, 1 и 0,5 см соответственно; грань B отсекает на тех же осях 4, 6 и 2 см. Проиндицируйте грани кристалла, считая его: а) тетрагональным; б) гексагональным.
39. В кристалле тетрагональной сингонии грань A отсекает на осях X , Y , Z отрезки, равные 2, 1 и 3 см соответственно; грань B – 4, 3 и 2 см. Проиндицируйте грани кристалла, считая исходной: а) грань A ; б) грань B . Сравните результаты.
40. Параметры двух граней гексагонального кристалла по осям X , Y , Z равны соответственно 2, 4 и 3 см; 3, -1,5 и 6 см. Проиндицируйте грани кристалла, считая исходной сначала грань I , а затем грань 2 .
41. Одна грань кристалла отсекает на координатных осях X , Y , Z отрезки, равные 1, 2 и 3 см соответственно; другая грань того же кристалла – 2, 3 и 3 см. Проиндицируйте эти грани, считая кристалл: а) ромбическим; б) тетрагональным; в) кубическим.
42. Параметры одной грани равны 2, 3 и 4 см, другой грани того же кристалла – 1, 3 и 2 см. Проиндицируйте эти грани, считая кристалл: а) моноклинным; б) гексагональным; в) кубическим.
43. Одна грань ромбического кристалла параллельна оси X и отсекает на осях Y , Z отрезки 1 и 2 см; другая грань того же кристалла, параллельная оси Y , отсекает на осях X , Z 2 и 3 см; третья грань, параллельная оси Z , отсекает на осях X и Y 4 и 6 см. Проиндицируйте эти грани различными способами.
44. В тетрагональном кристалле грань, параллельная одной из горизонтальных осей, отсекает на другой отрезок 2 см; другая грань отсекает на осях X и Y , 2 и 3 см. Проиндицируйте эти грани двумя способами при условии, что параметры обеих граней по оси Z равны. Сравните результаты. Объясните, как можно проиндицировать этот кристалл, если считать его ромбическим.
45. Грани кристалла имеют следующие параметры по осям X , Y , Z : I – 1, 4, ∞ ; II – 3, ∞ , 2 см; III – ∞ , 2, 1 см. Проиндицируйте эти грани, считая кристалл: а) моноклинным; б) гексагональным; в) кубическим.

46. Параметры грани A равны 2, 2 и 1 см; грани B – 3, 4 и 2 см. Каков символ грани B , если символ грани A (321)?
47. В ромбическом кристалле грань (110) отсекает на осях 2 и 3 см. Какие отрезки на оси Y отсекают грани (120) и (210), если параметр по оси X в обоих случаях принять равным 1 см?
48. В моноклинном кристалле грань (101) отсекает на осях X и Z отрезки 1 и 2 см. Какие отрезки на оси Z отсекают грани (203) и (210), если параметр по оси X в обоих случаях принять равным 2 см?
49. В триклинном кристалле грань (011) отсекает на осях отрезки 2 и 9 см. Какие отрезки на оси Y отсекают грани (031) и (013), если параметр по оси Z в обоих случаях принять равным 3 см?
50. Единичная грань тетрагонального кристалла отсекает на оси X 2 см, на оси Z 3 см. Если грань с символом (123) отсекает на оси X отрезок 4 см, то каковы параметры этой грани по осям Y, Z ?
51. Единичная грань гексагонального кристалла отсекает на оси X 1 см, на оси Z 2 см. Каковы параметры грани $(32\bar{5}1)$ по осям X и Z , если она отсекает на оси Y отрезок 3 см?
52. В кристалле выбрана новая единичная грань, при этом грань (123) получает символ (212). Определите новый символ (331). Какой символ получит старая единичная грань? Какой старый символ новой единичной грани? Решение предварительно запишите в общем виде.
53. В ромбическом кристалле $a_0 = 1,379$; $c_0 = 0,427$. Как изменятся геометрические константы, если единичная грань получит символ (221)?
54. Символы двух форм $\{111\}$ и $\{11\bar{3}\}$. Каким станет символ первой формы, если за единичную принять грань второй формы?
55. Какие координатные отрезки отсекают грани со следующими символами:
а) (021); б) (310); в) (001); г) (010); д) (100); е) (203); ж) (423)?
56. В виде симметрии $3L_23PC$ размножьте грани с символами (111), (100) (001). К каким простым формам относятся эти грани?
57. Определите расстояние между плоскостями: а) (100); б) (110); в) (111); г) (200); д) (311); е) (222); ж) (420) в кубической решетке.
58. Для примитивных кубических кристаллов d_{hkl} может иметь следующие значения: $a/\sqrt{2}$; $a/\sqrt{3}$; $a/\sqrt{4}$; $a/\sqrt{5}$; $a/\sqrt{6}$; $a/\sqrt{8}$ и т.д. Почему пропущена величина $a/\sqrt{7}$?

7. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ

(лабораторная работа № 7)

В лабораторной работе № 7 не вводятся новые понятия; используется ранее изложенное в разделах 1–6, поэтому ниже приведен только **порядок выполнения работы № 7**.

1. Определите, имеются ли в модели единичные направления. Если да, то найдите их число.
2. Отнесите модель к той или иной категории.
3. Составьте формулу симметрии.
4. Установите сингонию и вид симметрии.
5. Подсчитайте количество видов граней. Запишите полученное число.
6. Определите названия всех простых форм.
7. Выберите кристаллографическую систему координат для установки кристалла.
8. Определите и запишите символы граней и обобщающий символ для каждой простой формы.
9. Выделите на рисунке единичную грань.
10. Проверьте правильность записей и рисунка самостоятельно, а затем у преподавателя.

Так как эта работа является контрольной, обобщающей весь изученный раздел геометрической кристаллографии, преподаватель фиксирует количество допущенных ошибок; и оно влияет на итоговую оценку по разделу.

11. Проанализировав 1–2 модели (по заданию преподавателя), оформите работу № 7 в журнале.

8. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

8.1. Основные определения и положения

В природе кристаллы образуются в ходе различных геологических процессов из расплавов (магмы), растворов, газов и твердых фаз.

Молекулярно-кинетическая теория предусматривает различные способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла (рис. 8.1).

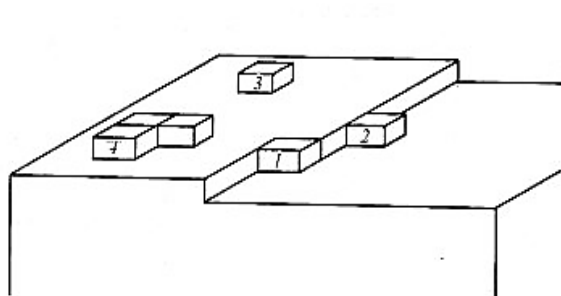


Рис. 8.1. Способы присоединения частиц к поверхности растущего кристалла

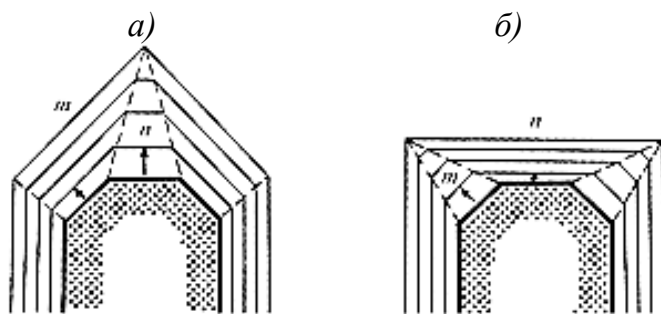


Рис. 8.2. Схема зарастания быстро-растущих граней кристалла: n (а); m (б)

В соответствии с *законом Бравэ*, грани кристалла растут со скоростями, обратно пропорциональными плотностям их узловых сеток (ретикулярным плотностям граней). Минимальной скоростью роста обладают грани, параллельные тем атомным сеткам в структуре кристалла, расстояние между которыми наибольшее, а значит, силы связи между которыми наименьшие.

Огранка кристалла определяется медленно растущими гранями. Быстро-растущие грани кристалла зарастают (рис. 8.2, 2.3). Согласно *правилу Кюри-Вульфа*, наиболее развитыми являются грани с наименьшими скоростями роста.

Реальные формы кристаллов отражают не только его симметрию, но и влияние внешних условий роста: степень пересыщения, положение кристалла, наличие соседних кристаллов, действие силы тяжести, температурный фон, в том числе отвод тепла от растущего кристалла, колебания температуры и концентрации, вязкость среды, присутствие активных примесей и др. В результате грани простых форм неодинаково развиваются, а значит, кристаллы, выросшие в разных условиях, имеют различную форму (рис. 8.3–8.5, 3.6).

Пылинки, случайно попавшие в раствор, мельчайшие кристаллики чужеродного или того же вещества способствуют зарождению кристаллов. Сильное влияние на развитие граней оказывает адсорбция¹ примесей (рис. 8.4). Ввод

¹ Адсорбция – самопроизвольное концентрирование растворенного или газообразного вещества на поверхности.

в раствор поверхностно-активных веществ изменяет интенсивность адсорбции на разных гранях растущего кристалла, что позволяет в ряде случаев получать кристаллы с заданной огранкой.

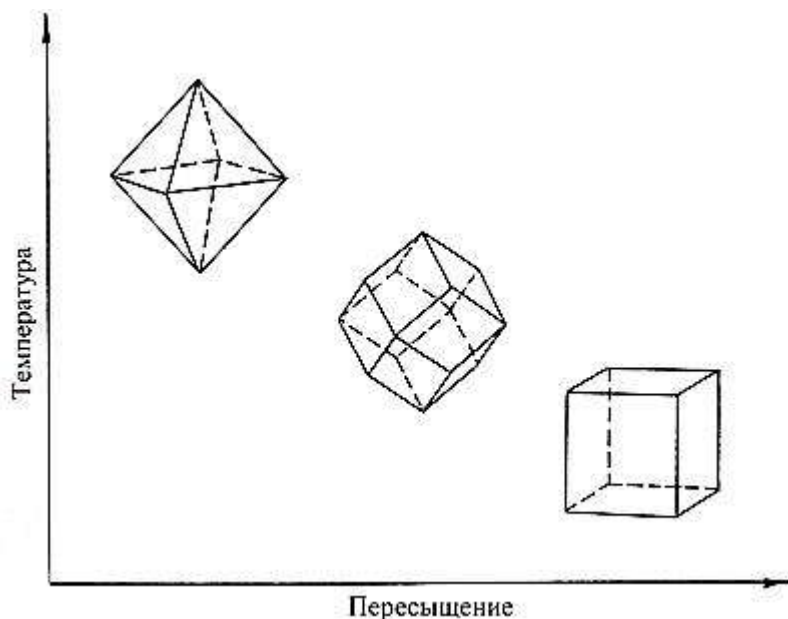


Рис. 8.3. Последовательное изменение формы кристаллов флюорита в зависимости от пересыщения среды

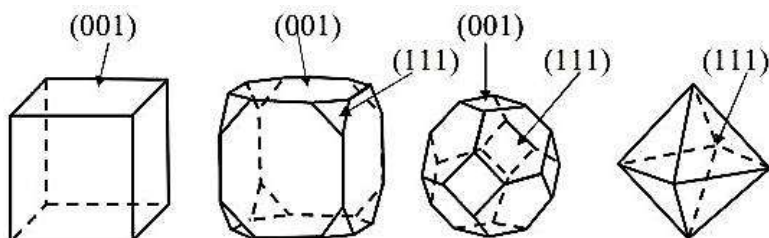
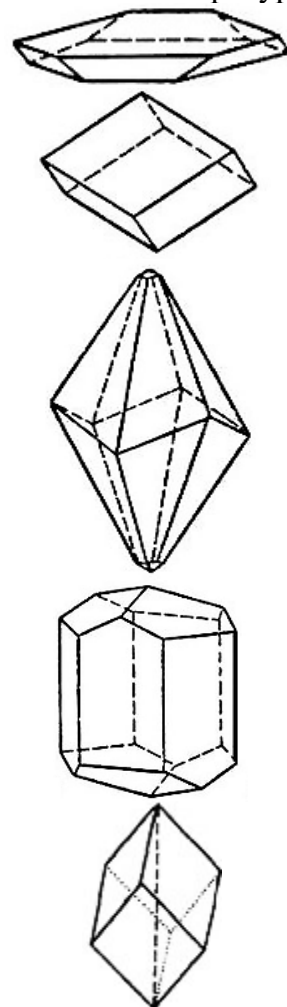


Рис. 8.4. Переход от кубической формы кристаллов галита NaCl к октаэдрической при добавлении в раствор карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Высокие температуры



Низкие температуры

Рис. 8.5. Эволюция форм кристаллов кальцита в зависимости от температуры

Только при выращивании в ничем не стесняемых условиях кристаллы становятся симметричными многогранниками. В природе крупные, хорошо образованные кристаллы минералов (кварца, берилла, топаза и др.) обычно находят в пустотах внутри горных пород, так называемых "занорышах", "хрустальных погребах", подземных пещерах.

При искусственном выращивании кристаллов из растворов идеальная форма, не искаженная действием силы тяжести, образуется лишь при непрерывном перемешивании раствора или движении растущего кристалла, чтобы симметрия последнего могла свободно проявиться.

Многие реальные кристаллы имеют особенности морфологии (формы), отличающие их от идеальной конфигурации. К таковым относят:

- штриховатость граней – наплывы, борозды, штрихи на поверхности, которые могут являться диагностическим признаком (рис. 8.6);
- скелетные формы, в которых в условиях голодания рост осуществляется только в наиболее энергетически выгодных участках (вершинах, ребрах), то есть минеральное вещество заполняет не всё тело многогранника, а только его часть (рис. 8.7);
- дендриты – сrostки монокристаллов (рис. 8.8), напоминающие ветвящееся растение (от греч. δένδρον – дерево); углы разветвления точно отвечают углам между гранями обычных кристаллов;
- расщепленные кристаллы (рис. 8.9) и др.

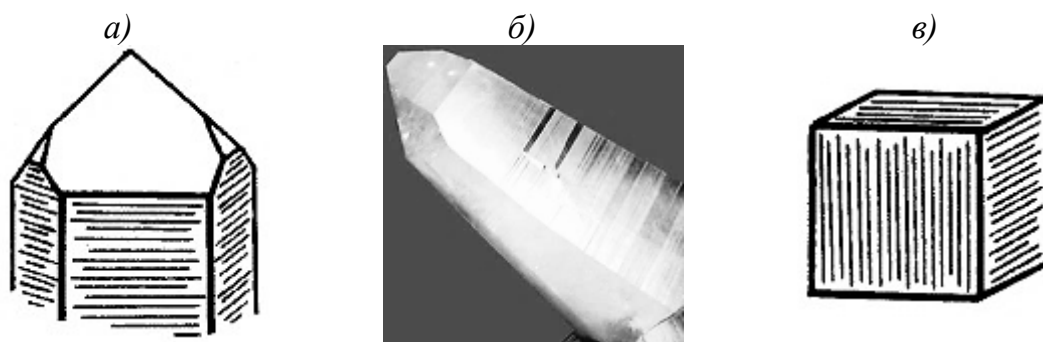


Рис. 8.6. Штриховатость граней кварца (а, б) и пирита (в)

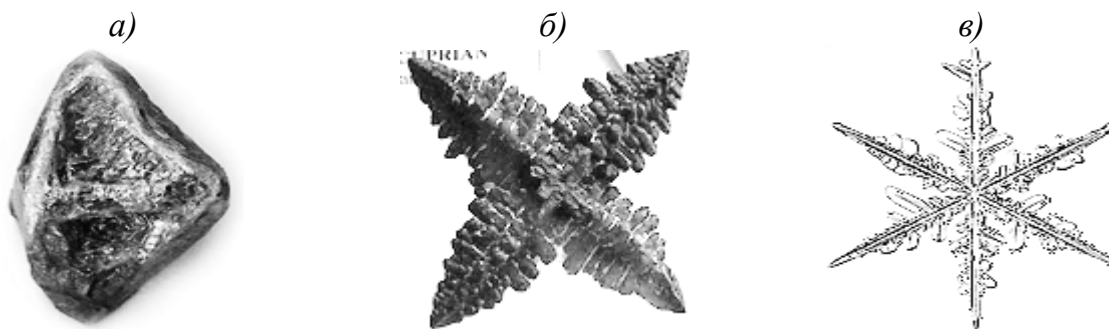


Рис. 8.7. Скелетные кристаллы гроссуляра (а), меди (б), льда (в)

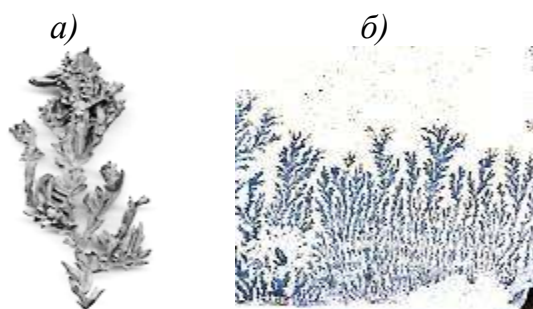


Рис. 8.8. Дендриты самородной меди (а) и оксидов марганца (б)

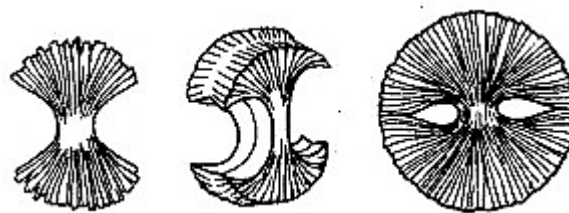


Рис. 8.9. Схема расщепления кристалла во время роста сферолита

К закономерным сросткам кристаллов относятся:

- двойники – сростки двух кристаллов одного минерального вида (рис. 8.10), в которых плоскость срастания AA' расположена равноценно (рис. 8.11); при этом реальные плоскости симметрии (BB' , CC') не могут служить двойнивающим элементом;
- параллельные сростки (рис. 8.12, 8.13);
- эпита́кси́я – закономерно ориентированное нарастание кристаллов на поверхность того же или другого минерала (рис. 8.14).

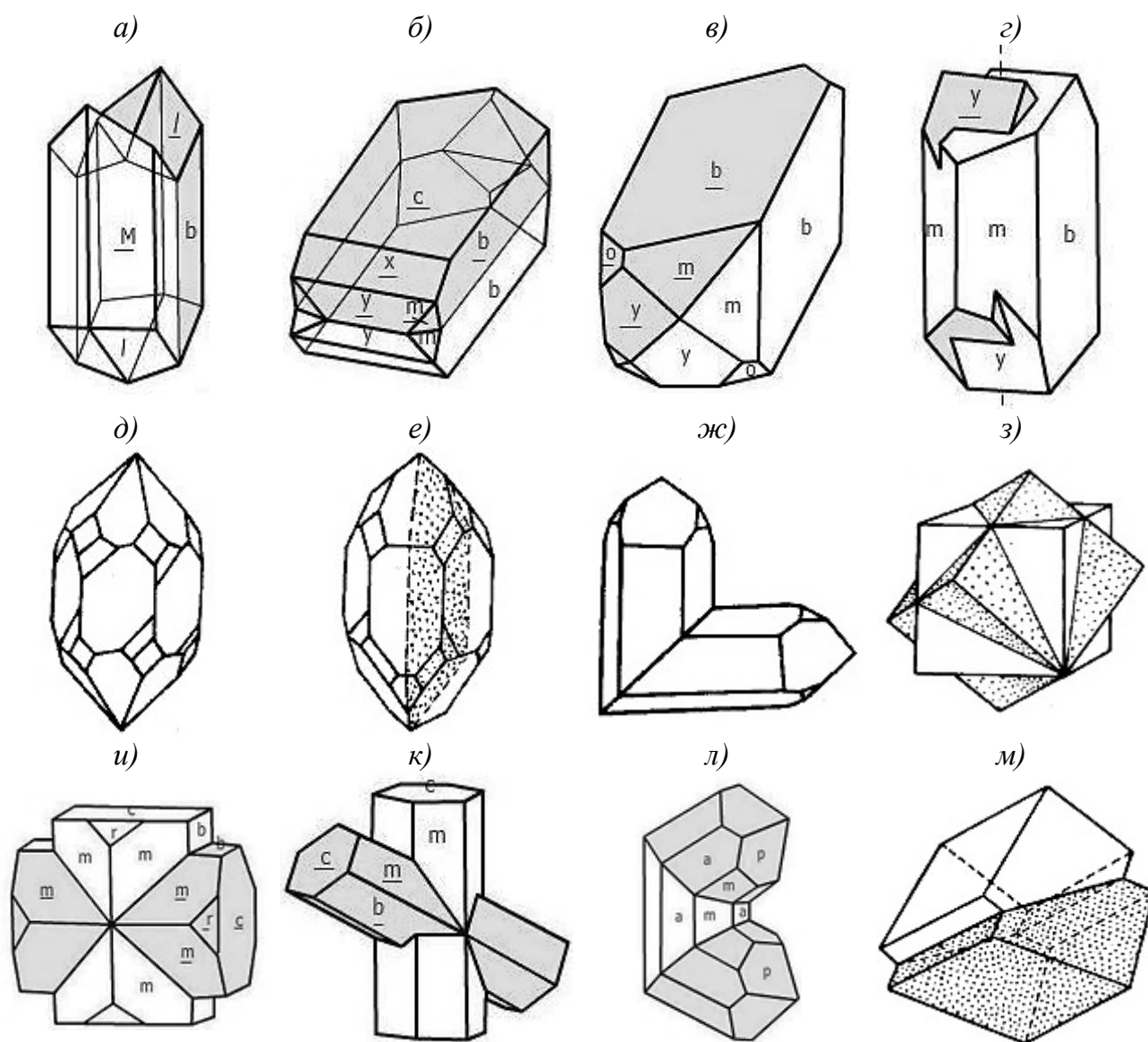


Рис. 8.10. Наиболее распространенные двойники кристаллов некоторых минералов:
a – гипс – "ласточкин хвост"; *б–г* – полевоы шпат: манебахский (*б*), бавенский (*в*);
 карлсбадский (*г*); *д–ж* – кварц: дофине́йский (*д*), бразильский (*е*), японский (*ж*);
з – пирит – "железный крест"; *и, к* – ставролит; *л* – рутил – коленчатый тройник;
м – кальцит

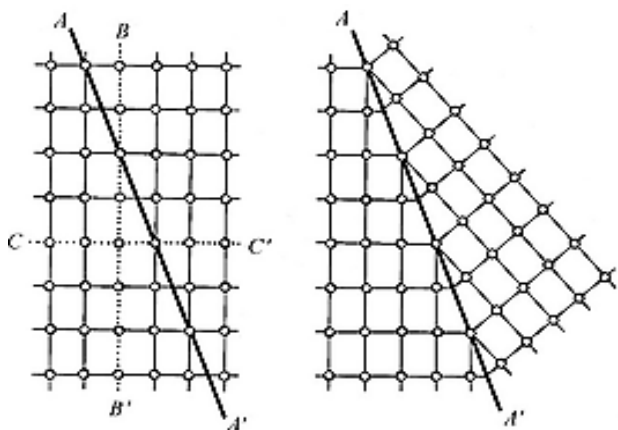


Рис. 8.11. Схема образования двойника

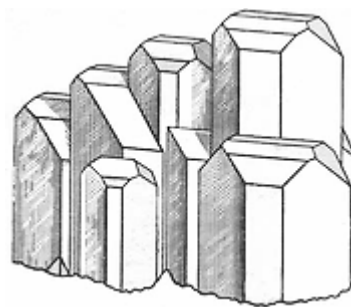


Рис. 8.12. Параллельный сросток кристаллов барита BaSO_4

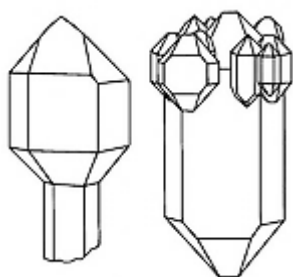


Рис. 8.13. Скипетровидные кристаллы кварца

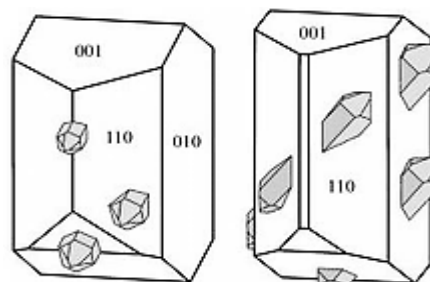


Рис. 8.14. Эпитаксическое нарастание кварца на полевой шпат

8.2. Способы выращивания кристаллов

Идеальные или близкие к ним условия для выращивания кристаллов создают в лабораториях и на предприятиях. Методы выращивания кристаллов многочисленны и разнообразны. Их выращивают из паров, растворов, расплавов, твердой фазы. Используют также специальные способы: синтез в результате химической реакции, синтез при высоких давлениях, кристаллизация из гелей и др. Для веществ, которые легко возгоняются, минуя жидкую фазу, например карбида кремния SiC , удобен метод сублимации.

Вырастить совершенный кристалл – большое искусство.

Все кристаллы можно разбить на две большие группы: растворимые в воде или органических растворителях и нерастворимые. В первом случае это, как правило, неорганические соли, соединения с низкой температурой плавления. Ко второй группе относятся тугоплавкие неорганические вещества и металлы.

Монокристаллы первой группы веществ выращивают из растворов. Кристаллизация начинается при достижении некоторого предельного условия, например переохлаждения жидкости (расплава, раствора) или пересыщения пара, когда образуется множество мелких кристалликов – центров кристаллизации.

В насыщенный раствор вносят маленький монокристалл – затравку. Затем путем понижения температуры¹ раствора или испарением растворителя повышают концентрацию раствора до пересыщения. Растворенное вещество диффундирует к растущему кристаллу, при этом избыточное вещество откладывается на затравке. Из растворов удастся получать хорошо ограненные кристаллы массой до десятков килограммов.

Для равномерного роста необходимо, чтобы вещество откладывалось равномерно, в связи с чем снижение температуры или испарение растворителя осуществляют очень медленно. Чем меньше скорость роста, тем правильнее форма кристалла, поэтому процесс иногда длится месяцами. В противном случае выпадает огромное количество мелких кристаллов-паразитов.

На рис. 8.15 показана схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов: 1 – контактный термометр, 2 – вращающее устройство; 3 – кристаллизатор; 4 – мешалка; 5 – нагреватель

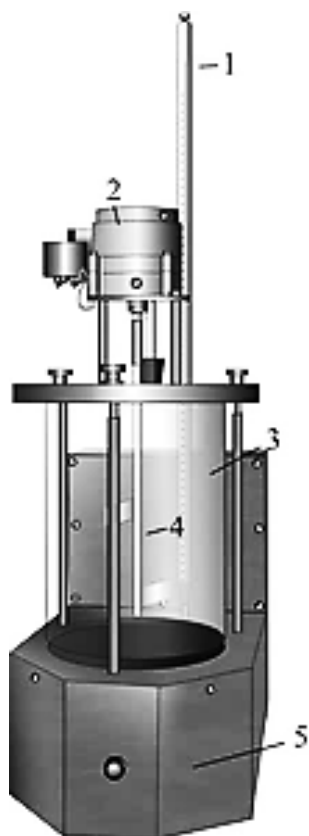


Рис. 8.15. Схема кристаллизационной камеры для выращивания кристаллов из растворов: 1 – контактный термометр, 2 – вращающее устройство; 3 – кристаллизатор; 4 – мешалка; 5 – нагреватель

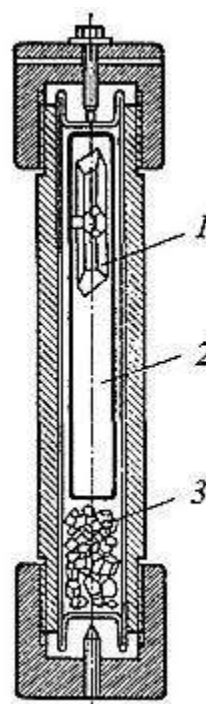


Рис. 8.16. Схема гидротермального метода выращивания кристаллов кварца: 1 – кристалл, растущий на затравке; 2 – щелочной раствор; 3 – исходный материал

¹ Данный способ применим для веществ, у которых растворимость уменьшается при понижении температуры. Это характерно для подавляющего большинства веществ.

При выращивании кристаллов можно целенаправленно изменять их физические свойства, вводя определенные добавки или изменяя температурный режим кристаллизации.

Из растворов удастся выращивать совершенные монокристаллы, не имеющие внутренних напряжений, которые имеют большое научное и практическое значение. Масса таких кристаллов может достигать десятков килограммов. Скорость роста обычно составляет доли миллиметров в час, поэтому процесс выращивания крупных кристаллов иногда затягивается на месяцы.

Разновидностью кристаллизации из растворов является *гидротермальный синтез*, применяемый для веществ, растворимость которых резко повышается при повышении давления и температуры. Так, кварц выращивают из щелочных растворов при 400 °С в автоклавах под давлением до 100 МПа (рис. 8.16). В нижней части автоклава температура выше, чем сверху, поэтому куски исходного кварца, находящиеся на дне, растворяются. Образовавшийся щелочной раствор циркулирует по аппарату и, поднимаясь вверх, питает растущий кристалл. Исходным материалом для выращивания крупных кристаллов кварца служит природный поликристаллический кварц. Скорость роста – доли миллиметра в сутки. Гидротермальный метод также используют для получения кристаллов ряда оксидов, алюмосиликатов, гранатов, вольфрамов и т.п.

Кристаллы тугоплавких или труднорастворимых веществ выращивают *из расплавов*, используя различные приемы. Например, порошок вещества запаивают в ампулу, которую затем медленно перемещают через печь с переменной температурой. Вещество вначале плавится, а по мере перехода в менее нагретую часть печи начинает кристаллизоваться. Так выращивают титанаты, цирконаты, ферриты, рутил, гранаты, рубины и др.

Метод Чохральского заключается в медленном вытягивании затравки из расплава (рис. 8.17). На поверхности затравки, соприкасающейся с расплавом, происходит нарастание новых слоев. Скорость вытягивания монокристалла поддерживают равной скорости кристаллизации. Основное преимущество метода Чохральского состоит в том, что растущий кристалл не ограничен стенками сосуда. Этот метод применяют для получения полупроводниковых кристаллов германия, кремния и др.

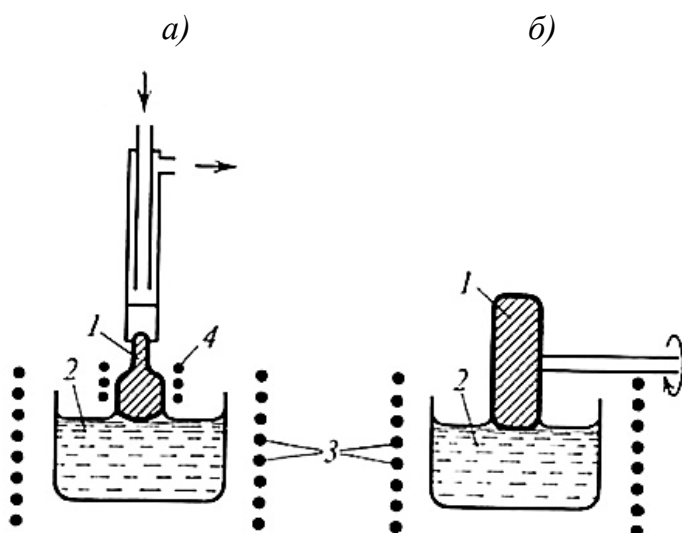


Рис. 8.17. Выращивание монокристаллов из расплава методом Чохральского в форме стержней (а) и дисков (б):
 1 – растущий кристалл; 2 – расплав;
 3 – нагреватель (печь);
 4 – дополнительный нагреватель
 (На левом рисунке показан водо-охлаждаемый держатель затравки, являющийся подъемным механизмом.)

Существует множество других методов и их разновидностей.

8.3. Порядок выполнения лабораторной работы № 8 "Наблюдение процесса кристаллизации под микроскопом"

Задание 1. Наблюдение кристаллизации в капле чистого раствора (2–3 вещества)

1. На протертое предметное стекло пипеткой поместите 2–3 капли раствора. Пипетку промойте чистой теплой водой.
2. Предметное стекло поместите под микроскоп. Сфокусируйте изображение на крае капли. Наблюдайте, как у края капли по мере испарения воды появляются кристаллы.
3. Стеклопалочкой сдвиньте 1–2 кристалла к середине капли. Эти кристаллы исполняют роль затравки. В результате внутри капли формируются новые кристаллы.
4. Опишите форму обособленных кристаллов. Если возможно, дайте их кристаллографическую характеристику.

Задание 2. Влияние примесей на форму кристалла

1. На первое предметное стекло пипеткой поместите 2–3 капли раствора заданного вещества.
2. На второе предметное стекло пипеткой нанесите 2–3 капли раствора того же вещества, в который внесена определенная добавка.
3. Наблюдайте появление кристаллов в обоих случаях. Зарисуйте форму кристаллов. Сравните и проанализируйте изменение формы.

8.4. Порядок выполнения лабораторной работы № 9 "Выращивание кристаллов из раствора"

При выборе вещества для выращивания кристаллов необходим учет ряда требований. Вещество должно быть нетоксичным, устойчивым к повышенным температурам и к воде (гидролизу), доступным и достаточно чистым. Образующиеся кристаллы должны быть устойчивы в воздушной среде. В противном случае для предотвращения выветривания в результате потери влаги выращенные кристаллы следует покрыть лаком.

Наиболее часто выращивают кристаллы хлорида натрия NaCl , медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, квасцов (алюмокалиевых $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, хромокалиевых $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др.). Реже используют бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и хромат калия K_2CrO_4 , сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, красную кровяную соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, желтую кровяную соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ряд органических соединений: сахарозу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, салициловую кислоту, тартрат натрия-калия (сегнетову соль) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др.

Квасцы обычно дают идеальные октаэдры или кубооктаэдры. Растворы, содержащие смесь алюмокалиевых и хромокалиевых (5–30 %) квасцов, дают кристаллы различного оттенка от нежно-розового до цвета аметиста и граната. Такие кристаллы также имеют форму октаэдра, но сохраняются намного дольше, чем хромокалиевые, без какой-либо защиты. В присутствии примеси буры (тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) преимущественное развитие получают грани гексаэдра (куба).

Из раствора хлорида натрия можно вырастить кристаллики кубической формы. Иногда кристаллы NaCl выращивают из концентрированного раствора CuCl_2 , тогда полученные кристаллы приобретают зеленоватый оттенок.

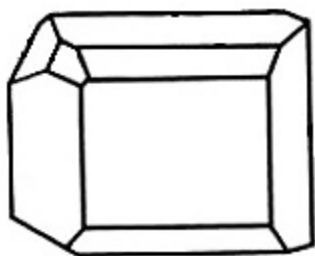


Рис. 8.18. Форма кристаллов сахарозы

Сахароза кристаллизуется в низшей категории (рис. 8.18). Гидрофталат калия образует гексагональные призмы-таблетки, хромат калия – гексагональные дипирамиды, медный купорос, тиосульфат натрия – ромбические призмы.

Перед выполнением экспериментальной части работы необходимо проанализировать растворимость выбранного вещества в зависимости от темпера-

туры, выбрать температуру, при которой будет готовиться насыщенный раствор, примерно рассчитать требуемое количество соединения. Растворение может сопровождаться значительным поглощением или выделением тепла, приводя к заметному изменению растворимости вещества.

Универсальным растворителем является дистиллированная вода. Ее использование особенно необходимо в тех случаях, когда примеси, содержащиеся в водопроводной воде, могут привести к появлению осадка. Так, карбонаты, содержащиеся в жесткой воде, способствуют образованию осадка в виде гидрокарбонатов меди при растворении медного купороса.

В табл. 8.1 приведена растворимость ряда веществ.

Таблица 8.1

Растворимость некоторых безводных солей и кристаллогидратов (г/100 мл воды)

Вещество	Температура, °С								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2$	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	
Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	3,9	9,5	15,1	22,0	30,9				
Карбонат натрия Na_2CO_3	7,0	12,2	21,8	39,7	48,8	47,3	46,4	45,6	45,1
Натриевая селитра $NaNO_3$	73,0	80,6	88,5	96,6	104,9				
Сульфат магния $MgSO_4$	25,5	30,4	35,1	39,7	44,7	50,4	54,8	59,2	54,8
Сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	76,9	93,8	115,9	146,3	179,3				
Сульфат меди $CuSO_4$	14,3	17,2	20,5	24,4	28,7	33,7	39,5		55,5
Медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	31,6	37,0	42,3	48,8	56,9				
Хлорид натрия $NaCl$	35,0	35,7	35,9	36,1	36,4	36,8	37,2	37,5	38,1
Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$	1,1	1,6	2,5	3,9	6,4	10,5	17,4	20,6	24,3
Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$	4,7	7,8	12,5	18,2	25,9		45,6		73,0
Хромат калия K_2CrO_4	59,0		63,0		67,0		70,9		75,1
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	179,2	190,5	203,9	219,5	238,1	260,4	287,3		362,1
Карбамид $CO(NH_2)_2$	66,7	85,2	108,3	135,3	166,7	203,0	250,9		400,0
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	3,5	6,1	9,5	14,3	21,5	31,4	44,3		84,5

Для выращивания кристаллов используют только свежеприготовленные растворы.

1. Приготовьте насыщенный раствор выбранной соли (или другого вещества). Для этого поместите стакан с водой на водяную баню (50–70 °C), порциями добавляйте кристаллы соли в подогретую воду, перемешивая образующийся раствор. Раствор является насыщенным, если на дне стакана остается некоторое количество нерастворившихся кристаллов.

2. Часть полученного раствора отфильтруйте для отделения нерастворенных кристаллов или аккуратно слейте в чистый широкий стакан (кристаллизатор). Раствор не должен содержать взвешенных частиц. Следите, чтобы температура раствора при этом по возможности не снижалась.

3. Остальной раствор (с кристаллами на дне) сохраните в тщательно закрытой емкости для последующего доливания. Храните его в условиях защиты от действия прямых солнечных лучей, вибрации и сквозняков.

4. Стакан с горячим раствором плотно оберните чистым полотенцем для замедления процесса остывания и хорошо прикройте кружком фильтровальной бумаги. Резкие перепады температуры и перемешивание остывшего раствора вызывают преждевременную кристаллизацию с образованием множества мелких и бесформенных кристаллов, из которых невозможно выбрать кристалл-затравку. (Если такое случится, необходимо повторить нагревание раствора и его медленное охлаждение.)

5. Спустя сутки осторожно снимите полотенце со стакана. На дне и на стенках стакана должны образоваться небольшие кристаллики. Выберите из них кристаллик правильной формы размером 3–5 мм и подвесьте его на тонкой и прочной нитке (суровой, шелковой) или леске на перекладине или крестовине, опирающейся на стенки сосуда, так, чтобы затравка не касалась стенок. Нить надо намотать на опору, чтобы впоследствии можно было регулировать высоту подвески затравки. Затравку лучше помещать в слегка подогретый насыщенный раствор (на 5–7 °C выше комнатной).

Можно положить кристалл-затравку на дно стакана с насыщенным раствором, но тогда его необходимо периодически поворачивать, иначе он приобретет сплюснутую форму. Необходимо также следить за тем, чтобы на дне не образовывались другие кристаллики, которые могут срастись с затравкой.

Если образовалось множество сросшихся кристалликов, значит, раствор охлаждался слишком быстро, или он не был защищен от попадания пылинок, или насыщенный раствор не был отделен от нерастворившихся кристаллов.

Если кристаллики не образовались, то раствор не был насыщенным. Надо оставить его еще на 1–2 сут для появления затравочных кристаллов.

6. Накройте стакан бумагой для предотвращения попадания пылинок и слишком быстрого испарения растворителя. Оставьте сосуд в спокойном месте, защищенном от действия прямых солнечных лучей, вибрации и сквозняков. Если на нити с затравкой образуются кристаллические наросты, то их следует удалять, механически счищая или аккуратно растворяя в воде.

7. В течение нескольких дней наблюдайте за ростом кристалла, оценивая его размеры и описывая форму. Желательно периодически фотографировать или зарисовывать растущий кристалл. Избегайте встряхивания раствора. По мере испарения (каждую одну-две недели) доливайте насыщенный раствор в емкость или опускайте кристалл.

В насыщенном растворе с кристаллами на дне всегда существует круговорот: вещество из осадка переходит в раствор и обратно. Спустя несколько месяцев мелкокристаллический осадок превращается в крупнокристаллический монолит, который может восприниматься как один большой кристалл.

Из-за наличия концентрационных потоков в жидкой среде растущий кристалл снизу окружен более насыщенными слоями раствора, поэтому наиболее быстрый рост граней наблюдается в нижней части, менее интенсивный – сбоку, самый медленный – наверху.

Кристаллы, лежащие на дне сосуда, быстрее растут в стороны и медленнее вверх (росту вниз препятствует дно).

Для снижения влияния концентрационных потоков на форму кристаллов рекомендуется плавными движениями перемешивать раствор или перекладывать растущий кристалл с одной грани на другую.

8. Рост кристалла можно ускорить, если через несколько дней растущий кристалл извлечь из раствора и последний вновь сделать насыщенным (см. пп. 1–2), в который вновь поместить кристалл. Можно кристалл перенести в свежий насыщенный раствор.

9. По окончании выращивания кристалла зарисуйте или сфотографируйте его, дайте подробное кристаллографическое описание, измерьте размеры.

8.5. Порядок выполнения лабораторной работы № 9а

"Выращивание кристаллов из раствора в присутствии добавки"

Данная работа является вариантом вышеописанной работы № 9. Ее целью является изучение влияния добавок различной химической природы на скорость роста и форму кристалла. В этом случае необходим так называемый холостой опыт: насыщенные растворы готовят в двух стаканах в одинаковых условиях; в одну емкость, кроме основного вещества, вводят определенное количество выбранной добавки. Кристаллы-затравки также желательно выбирать одинакового размера и формы. Порядок выполнения работы аналогичен описанному в п. 8.4.

8.6. Порядок выполнения лабораторной работы № 10

"Выращивание кристаллов меди из раствора"

1. На дно стакана равномерным слоем (5–8 мм) насыпьте небольшое количество медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Утрамбуйте его.

2. Сверху таким же образом насыпьте хлористый натрий (поваренную соль) в количестве в 3–5 раз больше, чем масса медного купороса. Уплотните слой.

3. Накройте кристаллы кружком фильтровальной бумаги, вырезанным по размеру стакана.

4. На бумагу положите стальную пластинку или засыпьте железную стружку. (Можно использовать металлические скрепки, кнопки и т.п.)

5. Приготовьте насыщенный раствор хлорида натрия (см. п. 8.4, операции 1,2). Придерживая стеклянной палочкой фильтр, аккуратно залейте раствором все слои веществ в стакане. Удалите пузырьки воздуха. Накройте сосуд фильтровальной бумагой и поставьте его в спокойное место, удобное для наблюдения.

6. Вскоре слои солей окрашиваются в зеленый цвет, что связано с образованием хлорида меди (II).

7. В течение недели появляются дендритные кристаллы меди розово-красного (иногда бурого) цвета. Наблюдайте за их ростом.

8. По окончании выращивания кристалла зарисуйте или сфотографируйте его, дайте подробную кристаллографическую характеристику, измерьте размеры.

9. Полученные кристаллы после отделения промойте несколько раз теплой водой, затем 30 % раствором серной кислоты (*соблюдайте осторожность при работе с кислотой!*). Для дальнейшего хранения кристаллы поместите в такой же раствор серной кислоты в сосуд с притертой пробкой.

10. В отчете охарактеризуйте роль каждого компонента; запишите уравнения протекающих реакций.

8.7. Порядок выполнения лабораторной работы № 11 "Проверка способности кристалла к самоограничению"

Способность к самоограничению – одно из важнейших свойств кристаллических веществ (см. п. 1.2, с. 9).

Кристалл, выращенный по методике, описанной в п. 8.4, обточите напильником, придав округлую форму. Снова опустите его в насыщенный маточный раствор. В течение нескольких дней следите за изменением формы кристалла. Через 1–2 дня на шарике появятся признаки граней, которые в дальнейшем разовьются и сформируют правильный многогранник.

8.8. Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте закон Бравэ.
2. Какие грани являются наиболее развитыми в кристалле?
3. Какие факторы влияют на форму растущего кристалла?
4. Почему кристаллы, выросшие в разных условиях, имеют различную форму?
5. Опишите особенности морфологии реальных кристаллов.
6. Назовите известные вам способы выращивания кристаллов.
7. Охарактеризуйте процесс выращивания кристалла из раствора.
8. Опишите процесс выращивания кристаллов кварца гидротермальным способом.
9. В чем состоит сущность метода Чохральского?
10. Почему насыщенный раствор следует охлаждать медленно?
11. Как связана правильность формы выращиваемого кристалла со скоростью его роста?

9. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ

9.1. Основные определения и понятия

Кристаллическое строение выявляют с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские лучи дают возможность определять взаимное пространственное расположение атомов внутри кристаллического тела. В результате было установлено, что все кристаллы построены из частиц – атомов, ионов, молекул, расположенных в строгом порядке внутри кристаллического пространства.

В 1813 г. английский химик В. Волластон ввел понятие кристаллической решетки. Глубокое изучение вещества минералов позволило в 1848 г. французскому астроному, морскому офицеру О. Бравэ создать теорию пространственной решетки, выделить 14 типов решеток кристаллов, дать математически обоснованное представление о закономерностях внутреннего строения кристаллов. Именно он ввел в обиход понятие плоскости и центра симметрии, а также предложил общепринятые до сих пор обозначения элементов симметрии.

9.1.1. Понятие о пространственной решетке

Ионы, атомы, молекулы расположены в пространстве кристалла вполне закономерно и образуют кристаллическую структуру. Под *структурой* понимают конкретное пространственное расположение материальных частиц.

В идеальных кристаллах структура обладает правильной периодической трехмерной повторяемостью в расположении частиц. Такую строгую повторяемость, распространяющуюся на бесконечное число периодов, называют *дальним порядком*. При описании структуры границы кристалла не учитывают, так как межатомные расстояния очень малы по сравнению с размерами даже очень мелких кристалликов.

Математической моделью кристаллической структуры можно считать кристаллическую, или пространственную, решетку. В последней материальные частицы лишены свойственных им размеров и формы; их считают точками (изображают на рисунках небольшими кружками произвольного размера). Поэтому нельзя путать понятия "кристаллическая структура" и "кристаллическая решетка". Структур существует огромное количество, в то время как типов решеток сравнительно немного.

Кристаллическая решетка может быть представлена в виде плотно пригнанных друг к другу многогранников (полиэдров), в вершинах, центрах или серединах граней которых на строго определенном расстоянии друг от друга располагаются атомы или ионы, образующие *узлы кристаллической решетки* (рис. 9.1, 9.2).

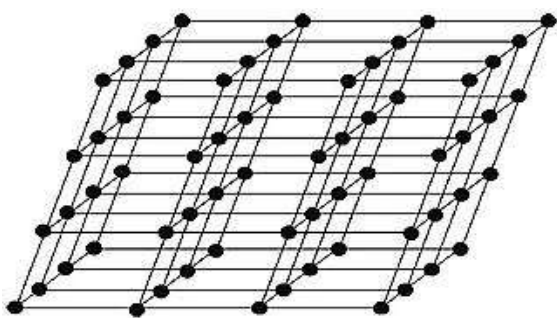


Рис. 9.1. Пространственная решетка общего вида

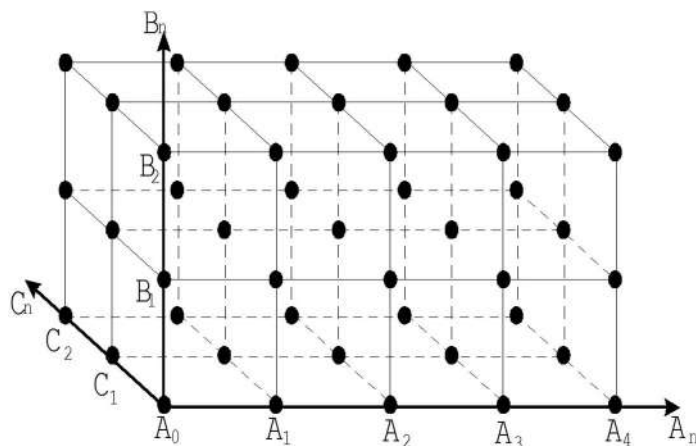


Рис. 9.2. Ортогональная пространственная решетка

Частицы одного сорта периодически повторяются, располагаясь по параллельным линиям.

Совокупность узлов, лежащих на одной прямой, называется *рядом* пространственной решетки (рис. 9.3). Промежуток ряда равен a .



Рис. 9.3. Ряд пространственной решетки

Число узлов, приходящихся на единицу длины ряда, называется *плотностью ряда*. Очевидно, что плотность ряда обратно пропорциональна величине промежутка: чем меньше промежуток ряда, тем больше его плотность.

В отличие от кристаллических многогранников, которые рассматривались в разделах 1–6, пространственная решетка является трехмерным бесконечным образованием. Операция перемещения (сдвига) частицы на величину t (без поворота) называется *трансляцией*. На рис. 9.3 $t=a$. Трансляцией также считают вектор, равный или кратный периоду идентичности¹.

¹ Если пространственная решетка составлена двумя видами частиц (например NaCl), то элементарная трансляция равна расстоянию между частицами *одинакового* вида ($\text{Na}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$).

Рассмотрим основные свойства решетки.

Свойство 1. *Через любой узел решетки всегда можно провести ряд, параллельный данному ряду, причем все параллельные ряды имеют одинаковую плотность.*

Ряды разных направлений в общем случае обладают различной плотностью. В частных случаях и у непараллельных рядов промежутки могут быть одинаковыми.

Два пересекающиеся ряда A_0A_n и A_0B_n определяют положение плоскости, которая пройдет через бесконечное множество узлов пространственной решетки (рис.9.4). Совокупность узлов пространственной решетки, лежащих в одной плоскости, называется *плоской сеткой*.

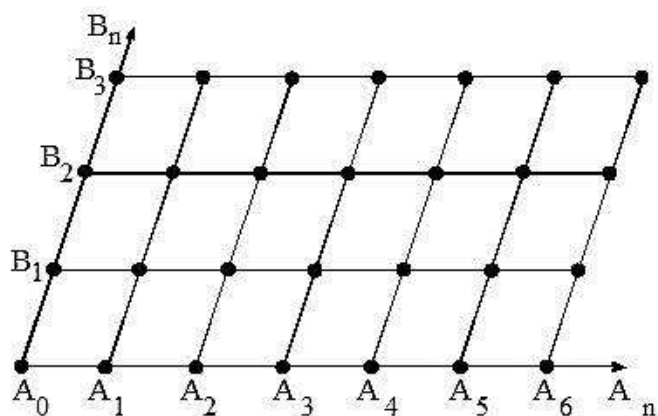


Рис. 9.4. Плоская сетка

Число узлов, приходящихся на единицу площади плоской сетки, называется её *ретикулярной плотностью* (от лат. *reticulum* – сеточка).

Свойство 2. *Через любой узел решетки можно провести плоскую сетку, параллельную данной и имеющую такую же ретикулярную плотность.*

Расстояние между двумя ближайшими параллельными плоскими сетками называется *межплоскостным расстоянием*.

В пространственной решетке имеется бесчисленное множество различным образом ориентированных плоских сеток, поскольку через три любых узла решетки всегда можно провести плоскую сетку.

Непараллельные плоские сетки отличаются друг от друга не только положением в пространстве, но в общем случае и ретикулярной плотностью.

Закон Бравэ: *чем больше ретикулярная плотность плоской сетки, тем чаще она встречается в качестве реальной грани на кристаллах.*

С этим законом мы уже встречались в главе 8. Закон Бравэ часто нарушается, так как на относительные скорости роста граней, кроме ретикулярной

плотности, влияют другие факторы: концентрационные потоки, степень пересыщения раствора, давление и т. п.

С точки зрения учения о пространственной решетке грани кристаллов соответствуют плоским сеткам, а ребра – рядам пространственной решетки (рис. 9.5).

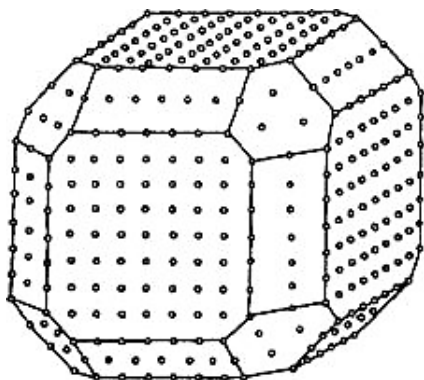


Рис. 9.5. Ряды и сетки пространственной решетки на модели кристаллического многогранника

Три серии построенных плоских сеток, взаимно пересекаясь, образуют систему равных, параллельно ориентированных и смежных по целым граням параллелепипедов, т. е. пространственную решетку (рис. 9.1, 9.2).

Параллелепипед, поступательным перемещением которого можно построить всю пространственную решетку, называется *параллелепипедом повторяемости*.

Такие параллелепипеды можно выделить в пространственной решетке различными способами (рис. 9.6).

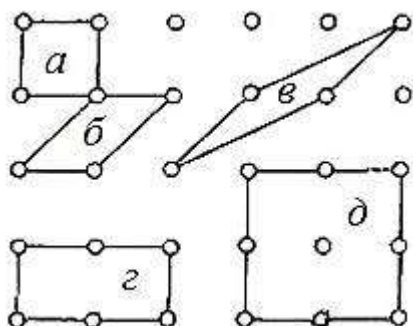


Рис. 9.6. Различные параллелепипеды повторяемости пространственной решетки (показаны только основания параллелепипедов)

Примитивные параллелепипеды повторяемости не имеют никаких других узлов, кроме узлов в вершинах (параллелепипеды *а–в* на рис. 9.6).

Другие параллелепипеды, кроме узлов в вершинах, могут содержать дополнительные узлы на гранях или внутри решетки (параллелепипеды *г* и *д*).

Реальные кристаллические вещества часто образуют сложные решетки, состоящие из двух или нескольких геометрически равных простых пространственных решеток, определенным образом вставленных друг в друга.

Так, кристаллическая решетка кальцита состоит из двух решеток, одна из которых отвечает катионам кальция, а другая – анионам CO_3^{2-} . Параллелепипед повторяемости этих решеток имеет форму ромбоэдра с узлами в вершинах и в центре параллелепипеда (рис. 9.7).

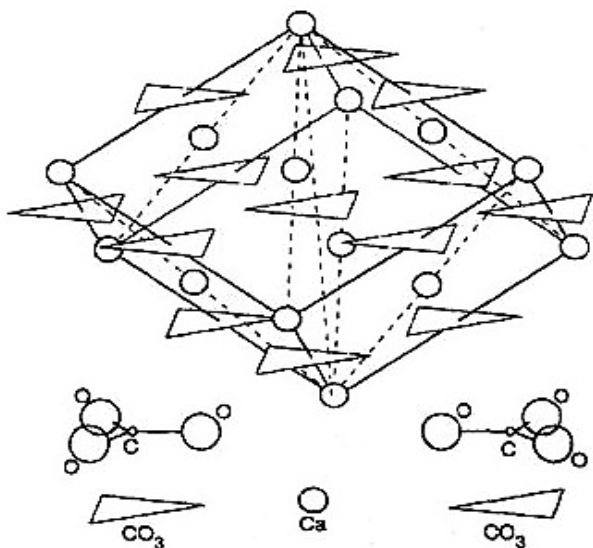


Рис. 9.7. Структура кальцита CaCO_3

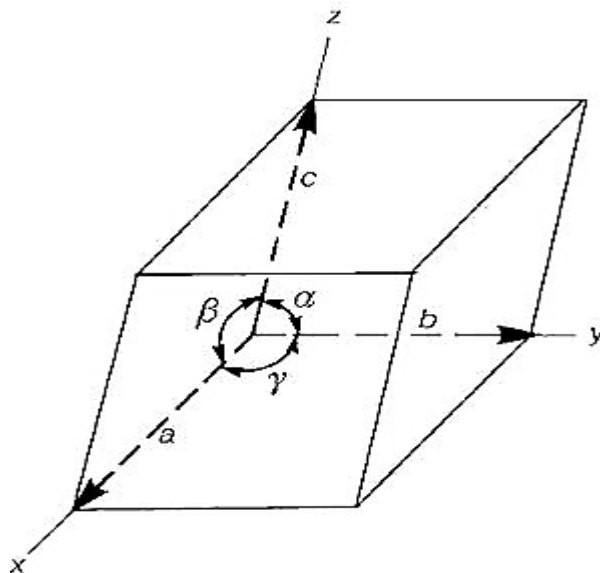


Рис. 9.8. Элементарный параллелепипед

9.1.2. Элементарная ячейка. Решетки Браве

На трех некопланарных¹ трансляциях можно построить элементарный параллелепипед, форма которого характеризуется отношением его ребер (элементарных трансляций) $a:b:c$ и величинами углов между ними α, β, γ (рис. 9.8). Такой параллелепипед, заполненный частицами (атомами, ионами, молекулами), принято называть *элементарной ячейкой*. Множество многогранников, полученных в результате трансляции, заполняет весь объем кристалла (без промежутков).

При выборе элементарной ячейки руководствуются следующими принципами. Элементарная ячейка должна:

- обладать симметрией всей кристаллической решетки ;
- иметь максимально возможное число прямых или равных между собой углов и равных ребер;
- иметь минимальный объем.

На рис. 9.9 показаны несколько вариантов выбора плоской элементарной ячейки в сетке.

¹ Некопланарными называют направления, непараллельные одной плоскости.

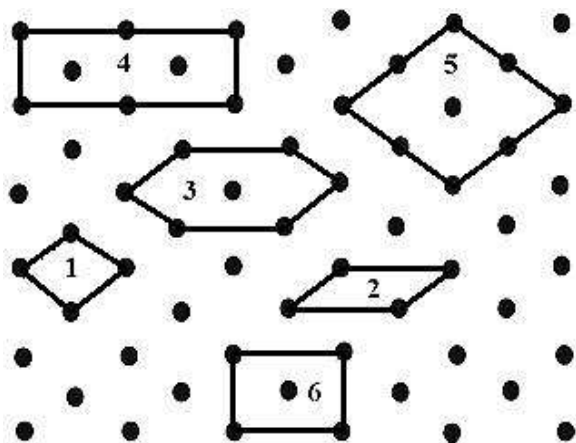


Рис. 9.9. Выбор элементарной ячейки в плоской сетке

Ячейка 1 соответствует симметрии решетки, но в ней нет прямых углов. Ячейка 2, хотя и наименьшая по площади, но имеет другую симметрию. В ячейках 3–5 не соблюдается условие минимальной площади (а следовательно, и минимального объема). Кроме того, ячейка 3 не отражает симметрию решетки.

Только ячейка 4 удовлетворяет всем требованиям, то есть полностью характеризует данную плоскую сетку.

Ячейки с частицами, находящимися только в вершинах, называют *примитивными*. В более сложных (непримитивных) решетках могут находиться дополнительные частицы.

Если внутри решетки находится 1 частица в центре, то ячейку называют *объемно-центрированной*.

Решетки, элементарная ячейка которых имеет узлы в вершинах и центрах всех граней, называют *гранецентрированными*.

Если узлы находятся не только в вершинах, но и в центрах двух параллельных граней, то ячейку называют *базоцентрированной*.

О. Бравэ (1855) вывел 14 типов пространственных ячеек (табл. 9.1).

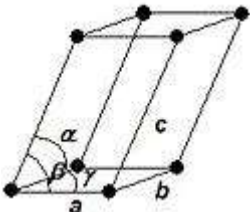
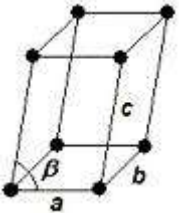
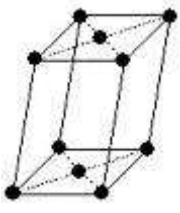
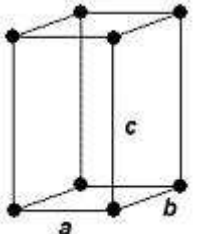
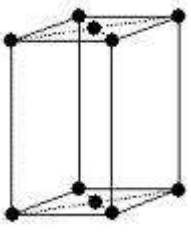
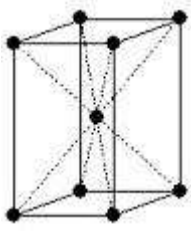
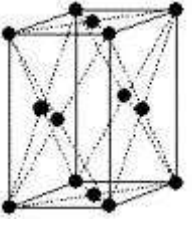
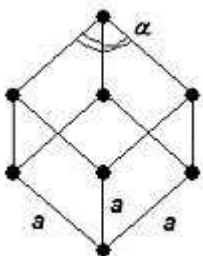
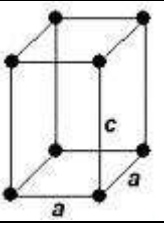
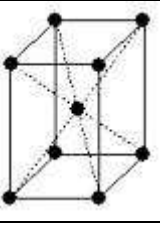
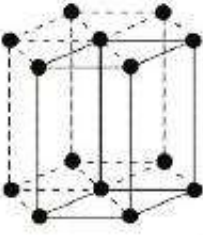
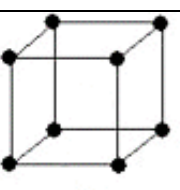
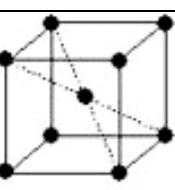
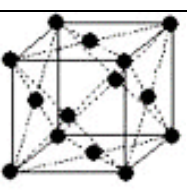
Блок-схема алгоритма определения типа решетки Бравэ представлена на рис. 9.10.

Важнейшими типами пространственных решеток, по Е.С. Федорову, являются: кубическая примитивная; кубическая гранецентрированная; кубическая объемно-центрированная; гексагональная примитивная.

Все остальные решетки (менее симметричные) могут быть получены из этих четырех путем растяжения или сдвигов. На основании этого Е.С. Федоров вывел *закон кристаллографических пределов*, согласно которому весь мир кристаллов можно свести к двум типам – кубическому и гексагональному. Например, моноклинные слюды по форме кристаллов приближаются к правильным шестиугольникам.

Таблица 9.1

14 решеток Бравэ

Сингония и параметры ячейки	Тип решетки			
	Примитивная P	Базоцентрированная C	Объемно-центрированная I	Гранецентрированная F
Триклинная $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Моноклинная $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$				
Ромбическая $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная (ромбоэдрическая) R $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная (элементарная ячейка – 1/3 гексагональной призмы) $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$				
Кубическая $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

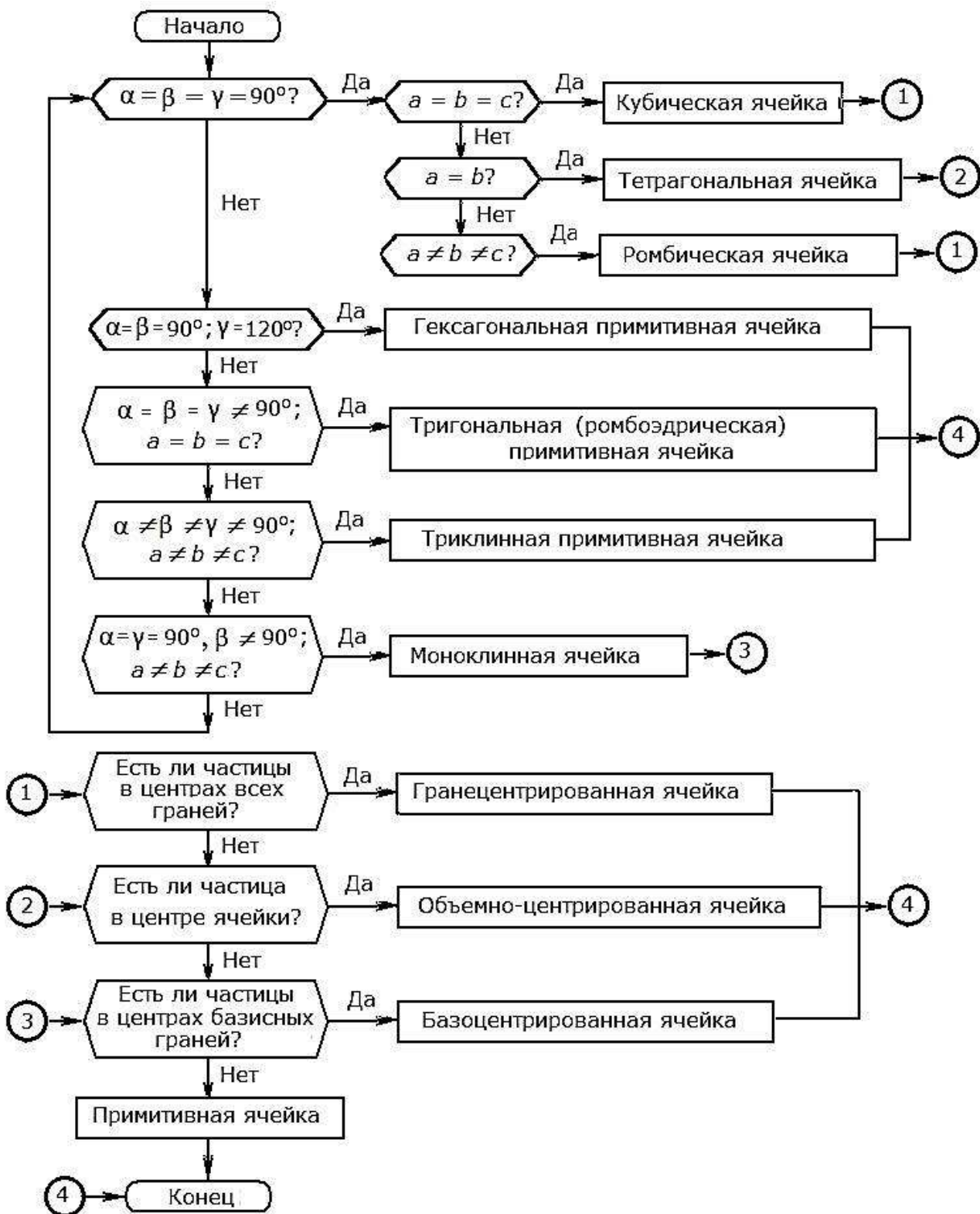


Рис. 9.10. Блок-схема алгоритма определения типа решетки Браве

9.1.3. Символы узлов

Для описания положения частиц в кристаллографической решетке используют координаты, или символы, узлов (аналогично символам граней).

За начало координат принимают один из узлов кристаллической решетки. Его символ $[[000]]^1$. Оси выбирают по основным трансляционным направлениям. Координаты вершин ячеек выражают положительными и отрицательными числами. Координаты точек, лежащих внутри элементарной ячейки, характеризуют дробными числами (рис. 9.11). Квадратные скобки на рисунках обычно не записывают.

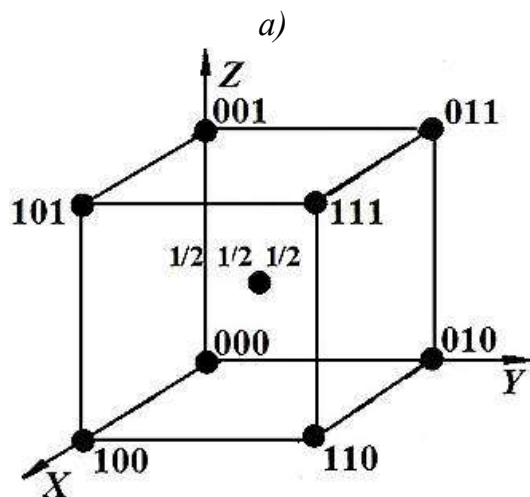


Рис. 9.11. Объемно-центрированная решетка с указанием координат узлов (а) и ее проекция на плоскость (б)

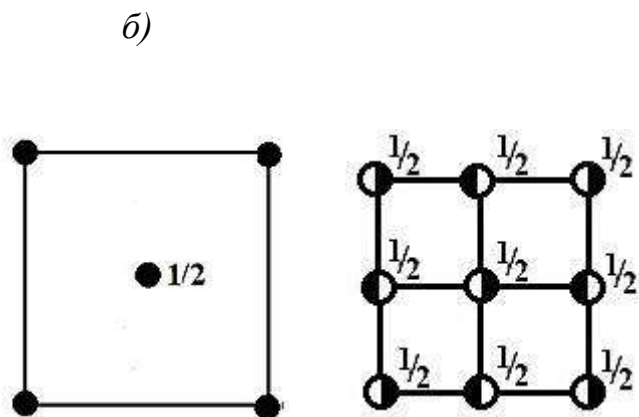


Рис. 9.12. Проекция решетки галита NaCl

Если спроецировать решетку, изображенную на рис. 9.11, а, на плоскость, то положение центрального узла можно описать числом $\frac{1}{2}$, указывающим на то, что он приподнят на половину трансляции (рис. 9.11, б). Координаты остальных узлов не указаны, что допускается для частиц, лежащих в плоскости проекции.

Если бы в середине сторон квадрата (на проекции) лежали узлы с координатой $\frac{1}{2}$, это означало бы наличие гранецентрированных граней решетки.

Некоторую сложность представляют решетки, в которых в одну точку проецируются частицы двух видов. В таких случаях различные частицы приходится обозначать на проекции по-разному; например, ионы натрия и хлора в структуре галита NaCl изображают белыми и черными половинами кружка (рис. 9.12). Цифры ставят со стороны соответствующей половины. Расстановка координат на рис. 9.12 показывает, что белые частицы образуют гранецентрированную кубическую решетку, а черные находятся на серединах всех ребер и в центре ячейки.

¹ Для обозначения узлов используют двойные квадратные скобки. Обычные квадратные скобки приняты для указания символов направлений, не рассматриваемых здесь.

9.1.4. Открытые сложные элементы симметрии

В пространственных решетках каждый элемент симметрии повторяется трансляционно бесконечное число раз (в отличие от кристаллических многогранников); возникают и новые элементы симметрии. Кроме уже известных *закрытых* элементов симметрии (центр инверсии, зеркальные плоскости и поворотные оси симметрии), в кристаллических решетках существуют *открытые сложные* элементы симметрии. Они образуются путем взаимодействия плоскостей и осей симметрии с трансляцией.

Особенностью открытых элементов симметрии является поступательное движение симметрических операций. Различают 3 типа таких элементов:

- трансляции (оси трансляций);
- плоскости скользящего отражения;
- винтовые оси.

Осям трансляций соответствуют узловые ряды решеток. Их действие означает самосовмещение фигуры при сдвиге (переносе) на величину вектора, соединяющего соседние узлы ($t = a; 2a; 3a; \dots; na$) (рис. 9.13). Наименьшее расстояние, при перемещении на которое вдоль оси трансляции фигура самосовмещается, называется периодом трансляции.



Рис. 9.13. Узловой ряд, в котором возможна трансляция на период идентичности

На рис. 9.14 сопоставлено простое и скользящее отражение.

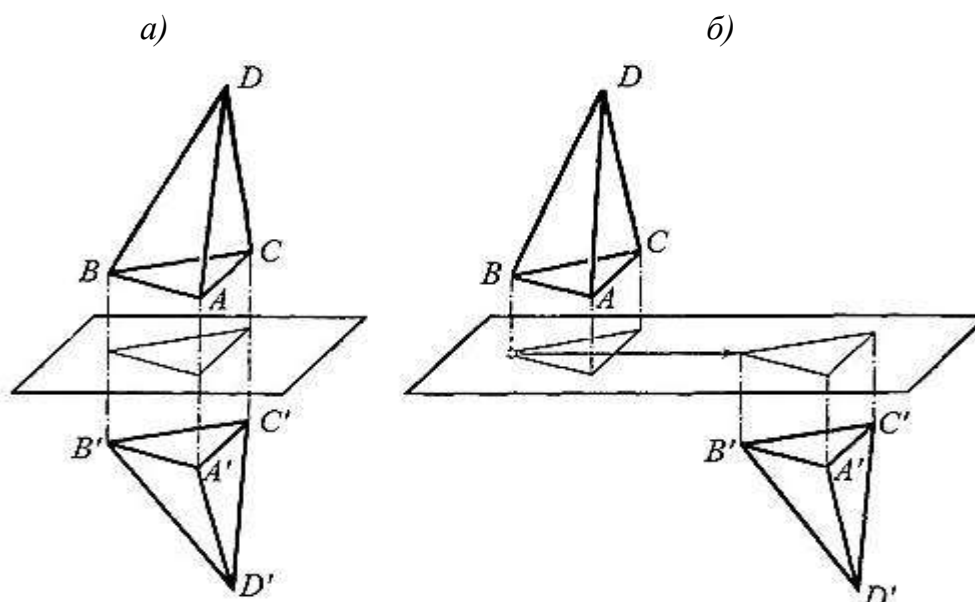


Рис. 9.14. Простое (а) и скользящее (б) отражение

Плоскость скользящего отражения – комбинация зеркальной плоскости и трансляции. При этом точка перемещается в направлении, параллельном зеркальной плоскости (рис. 9.15). Точка 1, отражаясь в плоскости, как в зеркале, дает вспомогательное изображение 1'. После переноса (трансляции) точки на $t/2$ параллельно плоскости скользящего отражения получается реальное симметричное изображение точки 1 в положении 2. Дальнейшие аналогичные операции приводят к получению точек 3, 4 и т.д.

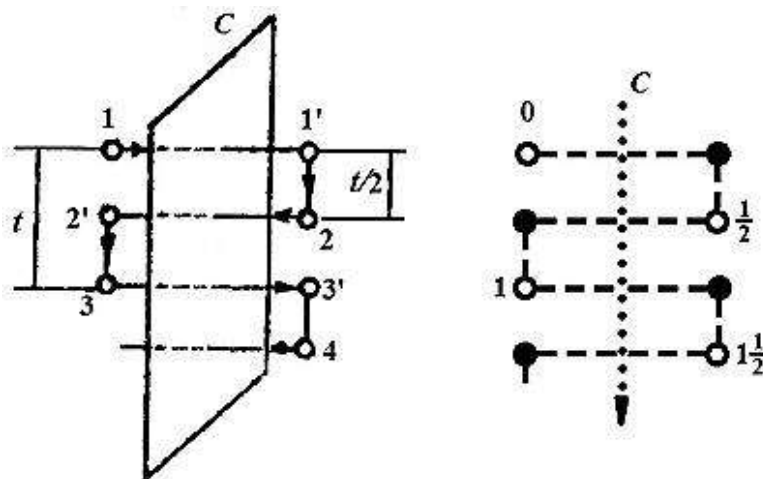


Рис. 9.15. Действие плоскости скользящего отражения C

Поступательное движение может осуществляться вдоль кристаллографических осей X (I), Y (II), Z (III), тогда плоскости скользящего отражения называют a , b , c соответственно; при этом половинные трансляции ($t/2$) обозначают $a/2$, $b/2$, $c/2$. Плоскости a , b , c легко выявить на моделях структур типа галита NaCl (рис. 9.16).

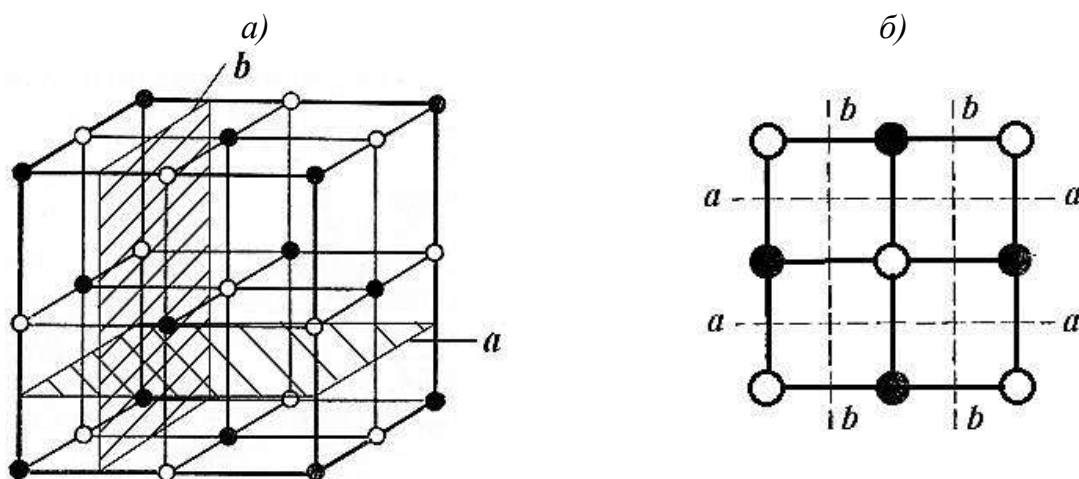


Рис. 9.16. Плоскости скользящего отражения a , b в решетке NaCl (a) (заштриховано по одной плоскости a и b) и на проекции на плоскость (001) (b)

Существуют еще *клиноплощности* n и *алмазные* плоскости d , компоненты скольжения которых направлены по диагоналям граней элементарных ячеек.

Плоскости на рисунках обозначают пунктирными (a , b), точечными (c), штрихпунктирными линиями (n) и комбинированным способом (d).

Клиноплощности n легче всего обнаружить в объемно-центрированной решетке (рис. 9.17).

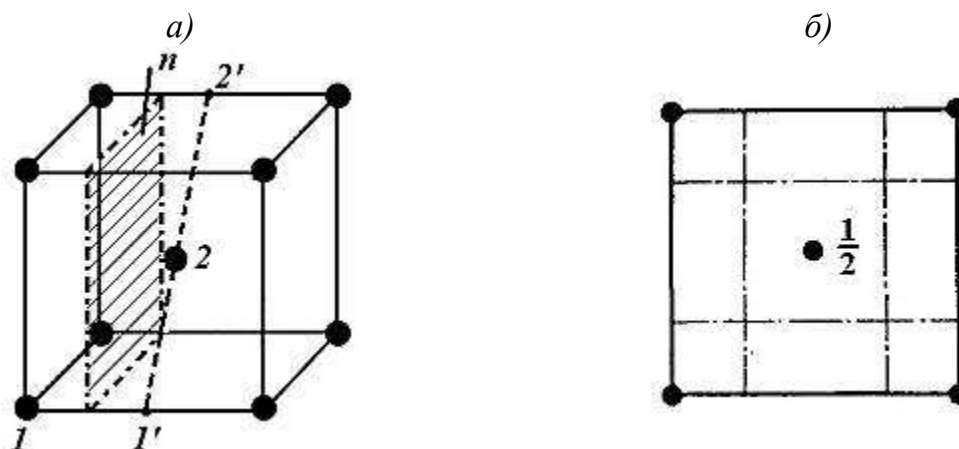


Рис. 9.17. Плоскости скользящего отражения n в объемно-центрированной кубической решетке (a) (заштрихована одна из таких плоскостей) и на проекции на плоскость (001) (b)

Атом в вершине ячейки 1 можно совместить с атомом в центре, если осуществить последовательное отражение его в плоскости n (получив вспомогательную точку $1'$) и перенос по диагонали $1'-2'$ на величину, равную ее половине, то есть в точку 2 .

Алмазные плоскости скользящего отражения типа d характерны для графитовых решеток, например для решетки алмаза (рис. 9.18).

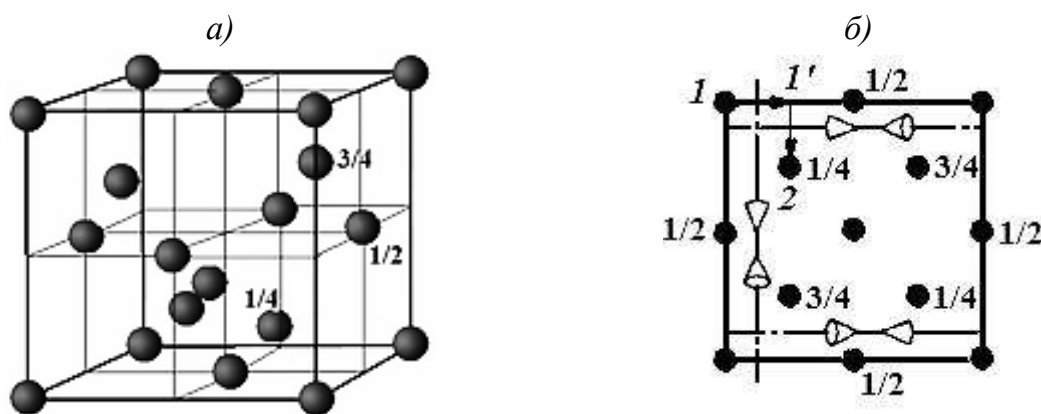


Рис. 9.18. Кристаллическая решетка алмаза (a) и ее проекция на плоскость (001) (b) с алмазными плоскостями скользящего отражения d (показаны только 3 плоскости)

Винтовые оси – элементы симметрии, получаемые совместным действием поворотной оси и трансляции вдоль нее. Эти оси могут быть второго (2_1), третьего (3_1 и 3_2), четвертого (4_1 , 4_2 , 4_3) и шестого (6_1 , 6_2 , 6_3 , 6_4 , 6_5) порядка. Большая цифра указывает порядок оси; частное от деления цифры, стоящей

в подстрочном индексе, на большую дает величину переноса вдоль оси, выраженную через трансляцию вдоль этой оси. Например: 4_1 – винтовая ось четвертого порядка с переносом величиной $\frac{1}{4}t$.

Различают правые винтовые оси (кроме осей 2 порядка), направление которых совпадает с движением часовой стрелки, и левые – против часовой стрелки (если смотреть по направлению трансляции). Правая и левая винтовые оси с одинаковым переносом *энантиоморфны*, то есть они образуют симметричные расположения точек, являющиеся зеркально-равными. Например: 3_1 и 3_2 ; 4_1 и 4_3 ; 6_1 и 6_5 .

На рис. 9.19–9.21 показано действие винтовых осей симметрии.

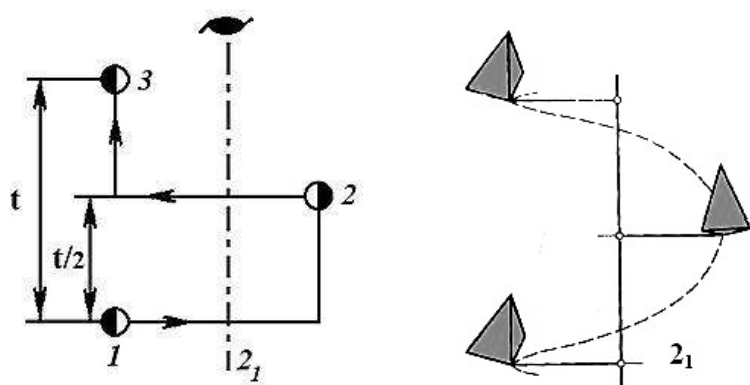


Рис. 9.19. Винтовая ось второго порядка 2_1

Не путайте действие винтовой оси второго порядка (рис. 9.19) с действием плоскости скользящего отражения (см. рис. 9.15). При повороте вокруг оси частица поворачивается вначале на 180° , а затем и на 360° (что иллюстрирует штриховка точек 1, 2, 3 на рис. 9.19). При скользящем отражении поворота частицы не происходит.

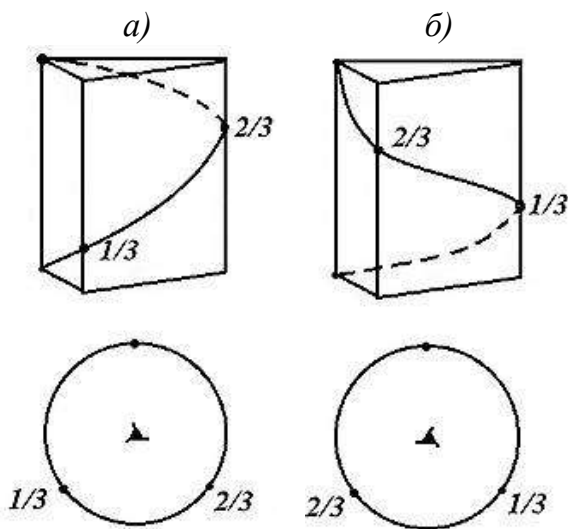


Рис. 9.20. Действие винтовой оси 3 порядка: правой (а) и левой (б)

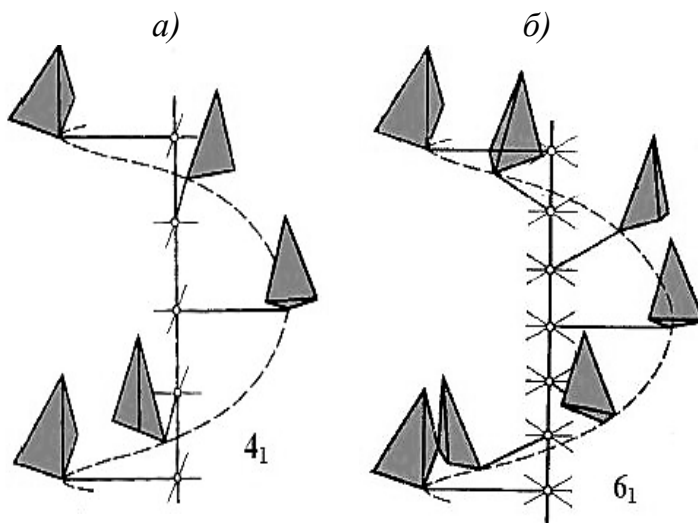


Рис. 9.21. Винтовые оси 4 (а) и 6 (б) порядка

Введение новых элементов симметрии приводит к делению каждого из 32 видов симметрии на несколько пространственных групп, то есть комбинаций всех элементов симметрии, присущих данной структуре. Таких групп, как показал в 1890 г. Е.С. Федоров, всего 230. Теоретический вывод 230 способов расположения частиц впоследствии блестяще подтвердился на практике.

9.1.5. Простейшие кристаллические структуры

Наиболее простые структуры имеют химические элементы, состоящие из атомов одного вида. Рассмотрим кристаллические решетки трех элементов: α -модификации железа (α -Fe)¹, меди Cu и магния Mg, так как они наиболее близки к рассмотренным выше решеткам Бравэ.

Структуре α -Fe соответствует объемно-центрированная кубическая (ОЦК) решетка; структуре Cu – гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка; структуре Mg – примитивная гексагональная решетка, внутри которой находится дополнительный атом (рис. 9.22, 9.23).

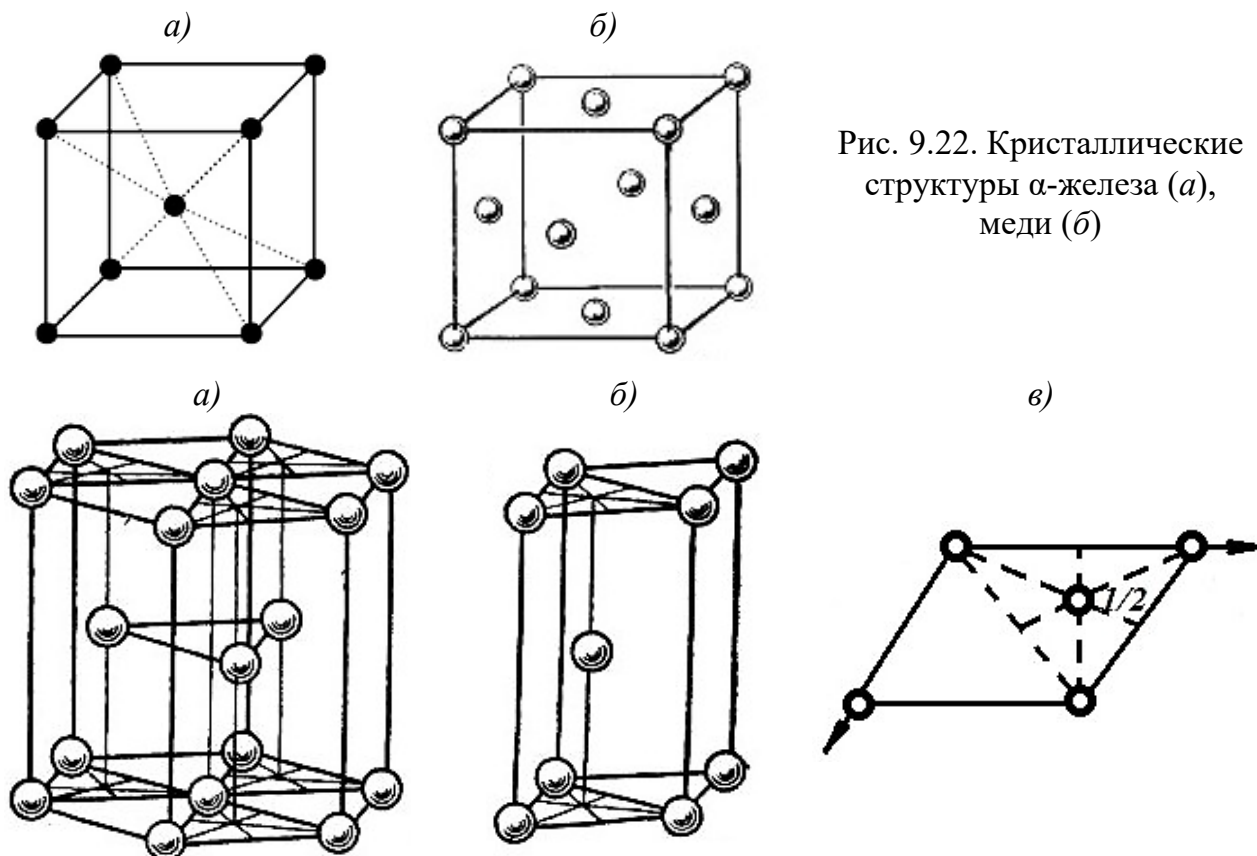


Рис. 9.22. Кристаллические структуры α -железа (а), меди (б)

Рис. 9.23. Кристаллическая структура магния: полная гексагональная ячейка (а), элементарная ячейка (б) и проекция атомов Mg в элементарном параллелепипеде на плоскость (0001) (в)

¹ Иногда этот тип решетки называют по другому элементу, кристаллизующемуся подобным образом, - α -вольфрам.

9.2. Порядок выполнения работы № 7

ВНИМАНИЕ! Перед выполнением работы изучите 14 типов решеток Бравэ и зарисуйте их в тетради.

1. Определите, является ли анализируемая модель решеткой Бравэ или более сложной кристаллической решеткой.
2. Выделите элементарную ячейку.
3. Определите тип ячейки Бравэ.
4. Запишите координаты узлов ячейки.
5. Для ортогональной (прямоугольной) решетки изобразите проекцию на плоскость (001) и обозначьте координаты частиц, лежащих внутри ячейки.
6. Определите открытые элементы симметрии.
7. Проверьте правильность записи и рисунка самостоятельно, а затем у преподавателя.
8. Проанализировав 3-4 решетки (по заданию преподавателя), оформите работу № 7 в журнале.

9.3. Пример анализа кристаллической решетки

Анализируя внешний вид решетки, изображенной на рис. 9.24, с учетом ее ортогональности, нетрудно заключить, что это ромбическая базоцентрированная решетка Бравэ, одновременно являющаяся элементарной ячейкой.

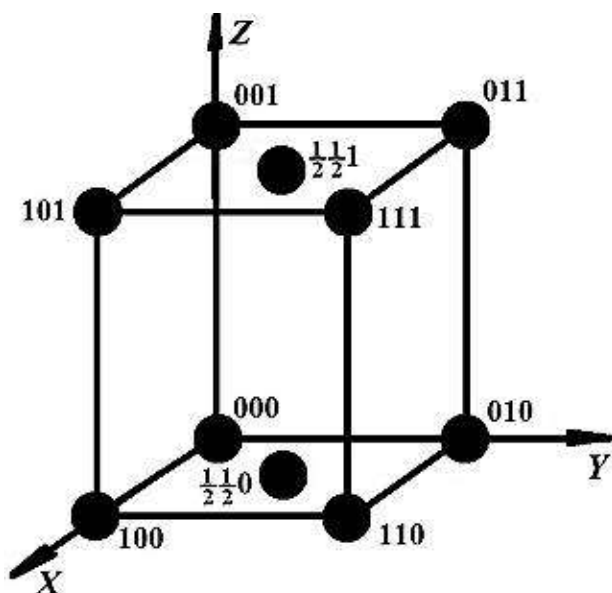


Рис. 9.24. Модель кристаллической решетки

Выбираем один из узлов решетки за начало координат, а основные трансляционные направления — за оси. Координаты узлов указаны на рис. 9.24. Ромбическая система относится к ортогональным, поэтому изображаем проекцию на плоскость (001) (рис. 9.25, а). Цифровые обозначения в данном случае можно опустить.

На рис. 9.25, б показаны плоскости скользящего отражения типа *a* и *b*. Плоскости типа *n* и *d* отсутствуют.

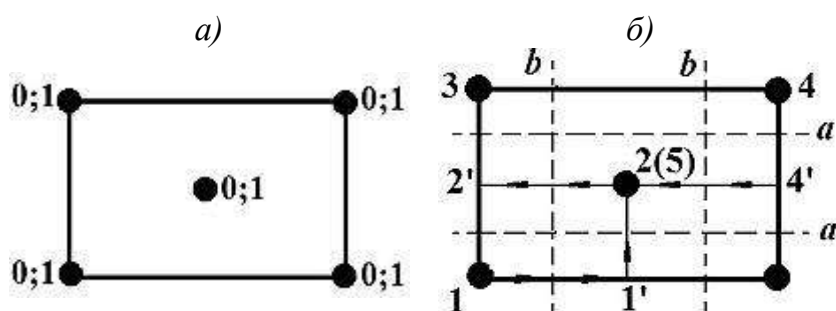


Рис. 9.25. Проекция модели на плоскость (001) (а); открытые элементы симметрии на модели (б) и на ее проекции (в)

9.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Что такое кристаллическая структура? Кристаллическая решетка?
2. В чем различие в понятиях *кристаллическая структура* и *кристаллическая решетка*?
3. Кто создал теорию пространственной решетки?
4. Чем отличается пространственная решетка от кристаллического многогранника?
5. Что такое трансляция?
6. Как строят элементарный параллелепипед?
7. Тождественны ли понятия *элементарный параллелепипед* и *элементарная ячейка*?
8. Как осуществляют выбор элементарной ячейки?
9. Сколько типов решеток Бравэ вы знаете? Назовите их.
10. Есть ли базоцентрированные решетки в сингониях низшей категории?
11. Могут ли быть в сингониях средней и высшей категории базоцентрированные решетки? Почему?
12. Почему решетку в гексагональной сингонии называют примитивной, хотя частицы располагаются не только в вершинах гексагональной призмы?
13. Обозначьте координаты узлов: а) в гранецентрированной кубической; б) в базоцентрированной ромбической; в) в объемно-центрированной тетрагональной; г) в примитивной гексагональной решетке.
14. Изобразите плоскости (100), (110) и (111) в ОЦК, ГЦК и примитивной кубической ячейке.
15. Какие элементы симметрии в кристаллической решетке называют открытыми? Почему?
16. Что такое оси трансляции?
17. Охарактеризуйте действие плоскостей скользящего отражения.

18. Чем отличаются плоскости a , b , c , n , d ?
19. Почему плоскости n называют клиноплоскостями?
20. Сосчитайте количество плоскостей: а) n в решетке NaCl; б) d в решетке алмаза.
21. Что такое винтовые оси симметрии? Чем они отличаются от поворотных осей?
22. Изобразите действие винтовых осей 4 и 6 порядка в соответствующих призмах.
23. Изобразите левые винтовые оси 4_3 и 6_5 , энантиоморфные осям 4_1 и 6_1 (см. рис. 9.21).
24. Почему винтовую ось 2 порядка легко спутать с плоскостью скользящего отражения? Как избежать этой ошибки?
25. Что такое пространственная группа симметрии? Сколько их известно? Кто выполнил вывод пространственных групп?
26. Какие простейшие кристаллические структуры вам известны?
27. Каким решеткам Бравэ соответствуют структуры α -Fe и Cu?
28. Чем отличается решетка Mg от сходной решетки Бравэ?

10. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

10.1. Основные определения и понятия

Кристаллохимия – наука, изучающая связь между внутренней структурой кристаллов и их физическими и химическими свойствами.

Рассмотрев структуры кристаллов с геометрической точки зрения, перейдем к обзору их физико-химической сущности, так как именно на кристаллохимической базе можно практически решать вопросы получения новых кристаллов с заранее заданными свойствами.

Кристаллохимия решает следующие задачи:

- 1) установление атомного строения кристаллов; описание типов химической связи в них; систематика структур;
- 2) выяснение причин устойчивости структур, законов и правил их образования;
- 3) изучение связей между физико-химическими свойствами кристаллов, их строением и характером химической связи;
- 4) моделирование и прогнозирование структур.

Структурно-чувствительные свойства кристаллов – физико-химические свойства, зависящие от структуры кристалла. К ним относятся морфология кристаллов, двойникование, спайность, двойное лучепреломление, оптическая активность, люминесценция, пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства, ионная проводимость и др. Такие свойства, как плотность, электропроводность, растворимость, реакционная способность, термическая стабильность, в основном зависят от электронного строения атомов и типа химической связи. Промежуточное положение занимают магнитные свойства, окраска кристаллов, твердость, прочность, сжимаемость, термическое расширение, теплопроводность.

10.1.1. Обзор типов химической связи в твердых телах

Химические связи между частицами, удерживающие их в определенном порядке в кристалле, подразделяют на 4 предельных типа:

- ионная;
- ковалентная;
- металлическая;
- Ван-дер-Ваальсовая (межмолекулярная).

В первых трех типах кристаллов утрачивает смысл понятие молекулы; весь кристалл является одной макромолекулой.

Ионная связь осуществляется силами электростатического взаимодействия между положительными и отрицательными ионами. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве, то есть ионная связь является *ненаправленной*.

Взаимодействие двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей, поэтому у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Это свойство называется *ненасыщаемостью* связи. Следовательно, энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака, то есть имеет высокое координационное число. Однако из-за отталкивания одноименных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов (см. п. 10.1.3).

Ионная связь является очень прочной: энергия связи 600–1000 кДж/моль, поэтому для многих ионных кристаллов характерна большая твердость и высокая температура плавления.

Ковалентная связь образуется с помощью спаренных (обобществленных) электронов: два внешних электрона с противоположными спинами принадлежат одновременно двум атомам. Связь строго *направленная*. В ковалентных кристаллах координационное число (количество ближайших атомов) обычно мало, так как зависит от ковалентности (числа электронных пар), значит связь *насыщаемая*. Прочность этой связи высока: 600–1200 кДж/моль.

Металлическая связь характеризуется взаимодействием свободных электронов и положительно заряженных атомных ядер. Металлический кристалл можно представить себе как решетку из положительно заряженных атомных ядер, погруженных в отрицательно заряженный "электронный газ". Дelokализованные (свободные) электроны, непрерывно перемещаясь между положительными ионами и электростатически их притягивая, обеспечивают стабильность решетки. Эта связь *сферически симметрична*. Для нее характерны большие координационные числа, высокая электро- и теплопроводность, обусловленные свободными электронами. Металлы, находящиеся в периодической

системе элементов на границе с неметаллами, кристаллизуются в структурах с меньшими координационными числами. В таких структурах на металлическую связь накладывается определенная доля ковалентной составляющей. Энергия металлической связи 80–800 кДж/моль.

Ван-дер-Ваальсовая (межмолекулярная) связь в чистом виде встречается в молекулярных кристаллах, в которых отдельные молекулы связаны силами притяжения между молекулами. Энергия связи 4–40 кДж/моль. Физические свойства молекулярных кристаллов обуславливаются главным образом не ковалентными (реже ионными) связями внутри молекулы, а межмолекулярными силами. Такие кристаллы образуют благородные газы, йод I₂, хлор Cl₂, сера S₈, фосфор P₄, органические вещества и др.

Тип связи в кристалле оказывает решающее влияние на свойства твердого вещества (табл. 10.1) .

Таблица 10.1

Свойства кристаллов с различным типом химической связи

Тип кристалла	Прочность связи	Твердость	Электрические свойства	Температура плавления	Пример
Ионные	Высокая	Высокая	Проводят ток при нагревании или в растворе	Очень высокая	NaCl
Ковалентные	Высокая	Очень высокая	Изоляторы	Очень высокая	Салмаз
Металлические	Изменяются в широких пределах		Хорошие проводники	Изменяется в широких пределах	Zn
Молекулярные	Низкая	Низкая	Изоляторы	Низкая	Бензол

Структуры, в которых между всеми атомами действуют силы одного типа, называют *гомодесмическими* (от греч. *ὁμοιοι* – подобный, похожий; *δεσμός* – связь). К их числу можно отнести типично ионное соединение – хлорид натрия NaCl, ковалентный алмаз (разновидность углерода), металлический натрий, кристаллы благородных газов, в которых между атомами осуществляется только межмолекулярная связь. Для гомодесмических структур характерно равномерное распределение атомов, ионов или молекул по объему.

Гетеродесмическими являются структуры, в которых проявляются различные по типу связи. Так, в графите, наряду с ковалентным связыванием атомов углерода в слоях, важную роль играют делокализованные электроны, сво-

бодно перемещающиеся в пространстве (аналогично металлам), а также Ван-дер-Ваальсовы связи между слоями. Восемь атомов серы, связанных ковалентно, образуют молекулу в виде "короны" S_8 ; сами же молекулы объединяются за счет Ван-дер-Ваальсовых связей.

Гетеродесмические структуры могут содержать:

- *отдельные группы конечного размера ("острова")*; внутри островных групп связи более сильные (расстояния между атомами малы), а между этими группами связи слабые, значит, расстояние между островами больше;
- *бесконечные вытянутые в одном направлении нейтральные или валентно-ненасыщенные анионные цепи или ленты*, связь между которыми может быть остаточной (Ван-дер-Ваальсовой), водородной или через катионы (*цепочечные, ленточные*);
- *бесконечные ориентированные в одной плоскости валентно-нейтральные пакеты* из прочно связанных атомов одного (графит) или разного сорта (гидроксиды), разделенные на слои, связь между которыми остаточная (Ван-дер-Ваальсова) или водородная (*слоистые*);
- *трехмерную сетку (каркас)* из атомных группировок, соединенных вершинами, внутри которой имеются крупные пустоты; в отличие от координационных структур атомы распределены в пространстве неравномерно, даже если каркас нейтрален (кварц) и между атомами преобладает один тип связи (*каркасные*).

Гримм предложил изобразить взаимодействие предельных типов химической связи в виде *тетраэдра* (рис. 10.1).

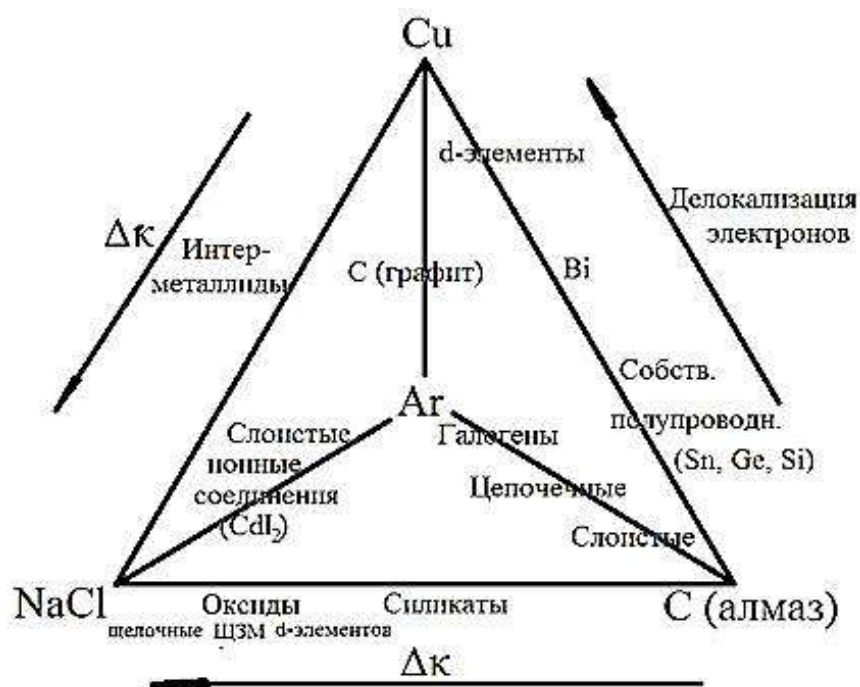


Рис. 10.1.
Тетраэдр Гримма

Вершины символизируют предельные типы связей: медь Cu – металлическую, алмаз (C) – ковалентную, NaCl – ионную, Ar – Ван-дер-Ваальсовую. Ребра соответствуют переходам между этими видами связей в твердых телах. Так, в случае висмута накладываются ковалентная и металлическая связи. В интерметаллидах происходит переход от металлической к ионной связи с возрастанием разности электроотрицательности $\Delta\chi$ (каппа). В графите в слоях проявляются металлические свойства за счет делокализованных электронов, не участвующих в sp^2 -гибридизации, и ковалентная составляющая (неучтенная Гриммом) между атомами. Слои связаны между собой межмолекулярными силами.

В молекулярных кристаллах, содержащих "острова" двухатомных молекул галогенов, в цепочечных структурах типа селена Se, слоистых кристаллах типа мышьяка As внутри островов, цепочек и слоев действуют ковалентные связи, а между ними – слабые Ван-дер-Ваальсовы силы. При этом доля ковалентной составляющей возрастает в ряду: острова < цепочки < слои. В слоистых ионных соединениях сочетаются ионная связь внутри слоя и межмолекулярная – между слоями.

Силикаты образуют переходную форму между ионными и ковалентными соединениями. О степени ионности связи Si – O существуют разноречивые мнения. Одни авторы считают, что эта связь имеет наполовину ионный, наполовину ковалентный характер. Другие предполагают, что эта связь преимущественно ковалентная (на 70–75 %).

За меру степени ионности-ковалентности связи в первом приближении можно принять разность электроотрицательностей соединяющихся ионов, на основании чего Л. Полинг построил график зависимости соотношения ионной и ковалентной связей от величины $\Delta\chi$ (рис. 10.2). С его помощью можно оценить степень ионности связи ϵ для ряда бинарных соединений.

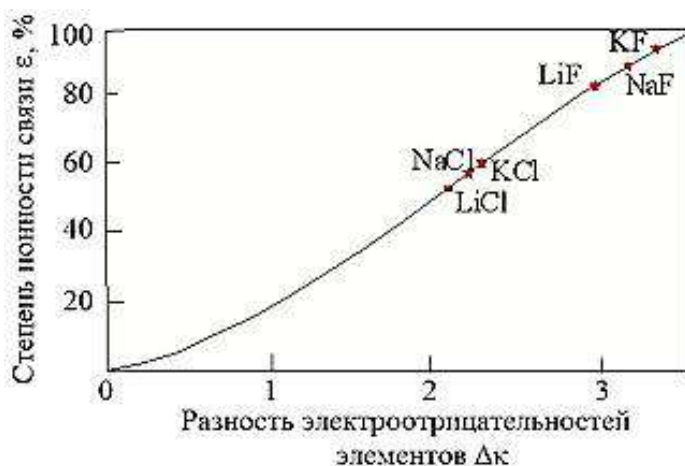


Рис. 10.2. Влияние разности электроотрицательностей атомов на характер связи в бинарных соединениях (по Л. Полингу)

Следует учесть тот факт, что в большинстве случаев этот метод дает завышенные значения ε .

Известно много расчетных методов оценки степени ионности связей в ионных химических соединениях. Наиболее простым является уравнение, основанное на эмпирических электроотрицательностях Полинга κ атомов A и B , составляющих молекулу AB :

$$\varepsilon = \frac{\kappa_A - \kappa_B}{\kappa_A + \kappa_B}. \quad (10.1)$$

Значения κ по Полингу приведены в приложении 7.

Для силикатов $\Delta\kappa = 1,7$, что соответствует ~50 % ионности, однако эта величина является завышенной.

Более точные результаты дает уравнение, основанное на приближенной трактовке теории МО ЛКАО:

$$\varepsilon = \frac{2(\kappa_A - \kappa_B)}{I_A - F_A + I_B - F_B}, \quad (10.2)$$

где I_A , I_B – потенциалы ионизации; F_A , F_B – сродство к электрону для соответствующих валентных состояний атомов A и B .

10.1.2. Атомные и ионные радиусы

Как уже отмечалось выше (п. 9.1.1), при изображении пространственных решеток игнорируют размер частиц, их взаимное сочетание. Описывая конкретную структуру, указывают вид и размер частиц, расстояния между ними, несмотря на то, что само понятие размера атома или иона с точки зрения учения о строении вещества является неопределенным. Кроме того, электронные оболочки способны деформироваться (поляризоваться), а значит, размеры атомов могут изменяться в зависимости от условий. Поляризация электронных оболочек в значительной степени зависит от величины и знака заряда окружающих частиц. В ионных кристаллах поляризуемость анионов обычно тем больше, чем больше радиус аниона. Поляризующее (деформирующее) действие катиона повышается с уменьшением его радиуса и увеличением заряда.

В связи с этим радиусы атомов и ионов следует понимать весьма условно, скорее как размеры сфер их действия.

Принято называть *радиусом частицы* минимальное расстояние, на которое центр ее сферы может приблизиться к поверхности другой частицы.

Атомным радиусом считают расстояние от ядра до наиболее удаленного максимума электронной плотности. Эту границу находят путем математического преобразования уравнения Слэтера, в котором волновая функция ψ (пси) включает характеристику линейных размеров атома:

$$\psi = r^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{z^*r}{n^*}} \cdot f_{l,m} \left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right), \quad (10.3)$$

Радиальная часть Угловая часть

где r – расстояние от ядра; n^* и z^* – эффективные значения главного квантового числа и заряда ядра атома¹ соответственно; $f_{l,m}$ – угловая составляющая, зависящая от орбитального (l) и магнитного (m) квантовых чисел и координат x, y, z .

Квадрат радиальной составляющей есть вероятность нахождения электрона (плотность электронного облака) на расстоянии r от ядра. Дифференцированием волновой функции Слэтера можно найти области максимальной электронной плотности:

$$r_{max} = \frac{(n^*)^2}{z^*}. \quad (10.4)$$

Иногда за атомный радиус принимают расстояние от ядра до минимума плотности электронного облака внешней оболочки атома. Такому определению соответствует расчет радиусов атомов по опытным данным. Слэтер предложил считать минимумом такую плотность, где волновая функция ψ составляет ~10 % от значения ее в максимуме. Тогда

$$r = \alpha \cdot r_{max}, \quad (10.5)$$

где α – параметр, зависящий только от n^* .

Совершенно независимый способ расчета атомных радиусов основан на использовании данных по межъядерным расстояниям в структурах, состоящих из атомов одного вида (гомосоединениях). В случае атомов металлов для этой цели используют данные по плотности кристаллов, позволяющие рассчитать объем, а следовательно, и радиус атома (см. п. 10.1.8).

Атомные радиусы применяют для ковалентных (атомных) и металлических кристаллов.

Наиболее детально разработаны методы определения *ионных радиусов*.

¹ Эффективное квантовое число n^* – условная величина, введенная Бором для расчета параметров реальных многоэлектронных атомов и ионов. Эффективный заряд z^* – часть фактического заряда ядра, которую воспринимает внешний электрон (или посторонний атом) через слой экранирующих его электронов.

Расстояния между катионами и анионами в кристаллах можно определить с помощью рентгеноструктурного анализа, но при этом необходимо оценить, какая часть этого расстояния приходится на долю катиона, а какая – на долю аниона.

Ланде (1920) предложил способ расчета ионных радиусов для структур, образованных крупными анионами и мелкими катионами. В них катионы не оказывают существенного воздействия на межионные расстояния (рис. 10.3), то есть радиус аниона можно рассчитать как половину расстояния между соприкасающимися анионами.

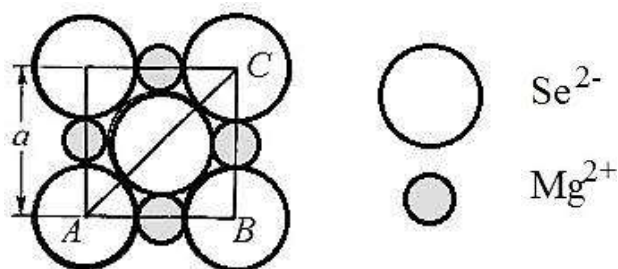


Рис. 10.3. Структура селенида магния MgSe (сечение)

В треугольнике ABC $AB = BC = a$. Эту величину определяют с помощью рентгеноструктурного анализа.

Так как $a = 2(r_{Se} + r_{Mg})$, легко вычислить отрезок AC :

$$AC = 4r_{Se} = a\sqrt{2}, \quad (10.6)$$

а следовательно, узнать r_{Se} , с помощью которого можно без труда определить радиусы катионов и других анионов в соединениях с родственной структурой: MgS, MgO, MnO, MnS, MnSe и т.п.

Гольдшмидт (1926) рассчитал ионные радиусы почти всех ионов, взяв за исходные радиусы фтора и кислорода. Оба метода дали близкие результаты.

Ионные радиусы зависят от координационного числа, химической природы окружающих ионов и положения в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. В периодах радиусы атомов и ионов уменьшаются с ростом порядкового номера элемента, так как возрастание положительного заряда ядра приводит к сильному сжатию электронной оболочки. В подгруппах атомные и ионные радиусы увеличиваются с ростом порядкового номера элемента, поскольку в каждом периоде происходит заполнение нового электронного уровня, существенно расширяющего сферу действия частицы. Поэтому ионы некоторых элементов, лежащих на диагонали, имеют примерно одинаковые радиусы

(нм): Li^+ - 0,78 и Mg^{2+} 0,78; Sc^{3+} 0,83 и Zr^{4+} 0,87, то есть эти ионы могут замещать друг друга в сходных структурах (см. п. 10.1.7).

Теоретический расчет ионных радиусов, основанный на квантово-механической теории, впервые был выполнен Уобером и Кромером (1965), которые считали радиусом иона расстояние от ядра до максимума плотности электронного облака, отвечающего данной степени ионизации.

Ионные и атомные радиусы значительно отличаются, нм: $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,38-0,41$ (по данным разных авторов); $r_{\text{Si}} = 1,16$; $r_{\text{O}^{2-}} = 1,36-1,40$; $r_{\text{O}} = 0,45-0,66$.

Атомные радиусы используют для частиц, соединенных ковалентной или металлической связью. Ковалентная связь, обусловленная перекрыванием не полностью заполненных электронных орбиталей, достигает наибольшей прочности, если максимумы плотности зарядов валентных электронов у обоих атомов совпадают. Иначе говоря, ковалентное связывание осуществляется, если атомы приближаются друг к другу на расстояние, равное радиусу максимума электронной плотности.

Ионные радиусы применяют в том случае, когда внешний электрон полностью удален с одного атома и находится на внешней орбитали другого. Действительное распределение зарядов в реальном случае может быть заменено некоторыми эффективными зарядами на каждом атом. Такой заряд на Si в соединении SiO_2 составляет +1,97; в Si_3N_4 +1,66; в SiC +0,91. Эффективный положительный заряд на атоме кислорода равен: в SiO_2 0,99; в MgO 1,01.

Радиусы частиц, образованных одним и тем же элементом, можно расположить в ряд: радиус катиона < атомный (ковалентный) радиус < радиус аниона.

Поскольку даже в типично ионных кристаллах степень ионности связи меньше 100 % (LiF , NaCl , KCl 82–88 %, MgO 75 %), была создана единая система ионно-атомных радиусов, которые близки к орбитальным радиусам, рассчитанным квантово-механическим методом.

Если учесть относительные размеры ионов Na^+ и Cl^- , структуру галита NaCl можно представить в виде совокупности закономерно расположенных сфер (рис. 10.4).

В приложении 5 приведены значения некоторых ионных и атомных радиусов.

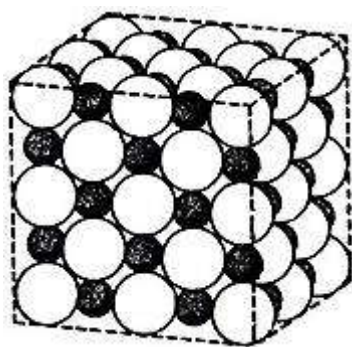


Рис. 10.4. Изображение структуры галита NaCl с помощью сфер, соразмерных радиусам ионов (мелкие черные – Na^+ ; белые крупные – Cl^-)

10.1.3. Координационное число. Координационный многогранник

Координационное число (к.ч.) – число атомов в атомных структурах или ионов противоположного знака в ионных кристаллах, находящихся на кратчайшем расстоянии от данного атома или иона соответственно.

Наиболее распространены координационные числа: 6, 4, 8, 12 (в порядке снижения распространенности).

Как уже отмечалось в п. 10.1.1, координационные числа в ковалентных (атомных) структурах обычно малы и определяются числом образующихся валентных пар. В ионных структурах эти числа достаточно велики и зависят от устойчивого сочетания катионов и анионов определенных размеров.

Если соединить центры анионов, окружающих данный катион, то образуется *координационный многогранник (полиэдр)* (к.м.). (Не путайте вид координационного полиэдра с формой кристаллического многогранника!) Координационному числу 2 соответствует окружение в виде гантели; к.ч. 3 – треугольник; к.ч. 4 – тетраэдр; к.ч. 6 – октаэдр; к.ч. 8 – гексаэдр (куб); к.ч. 12 – кубооктаэдр. На рис. 10.5 показаны полиэдры для к.ч. 4, 6, 8.

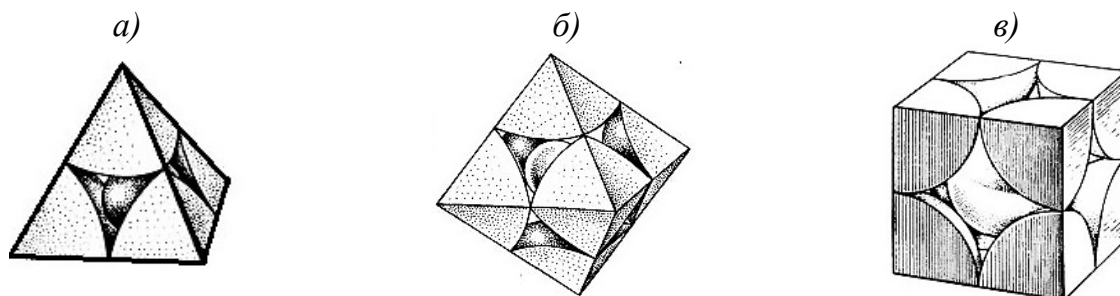


Рис. 10.5. Образование координационных многогранников в виде тетраэдра (а), октаэдра (б), гексаэдра (в)

Число *вершин* координационного многогранника дает координационное число *катиона*. Для к.ч. < 4 окружение координирующего атома не составляет объемную фигуру.

Пространственное расположение многогранников наглядно показывает взаимное расположение катионов (рис. 10.6).

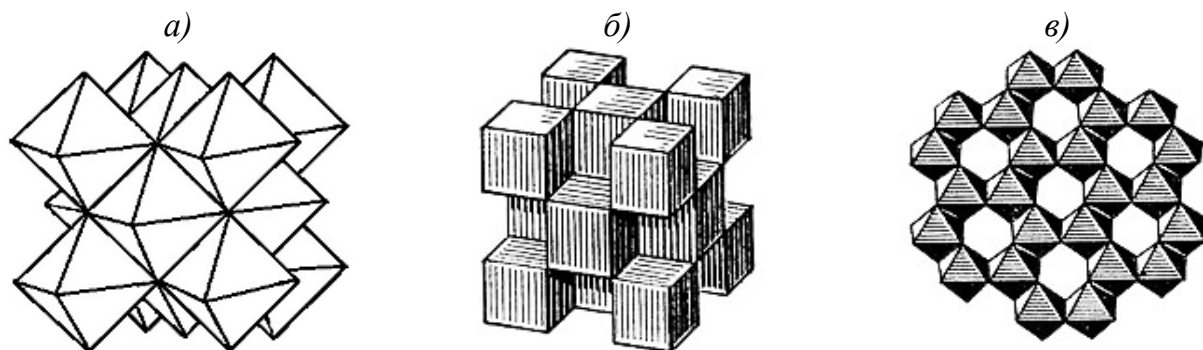


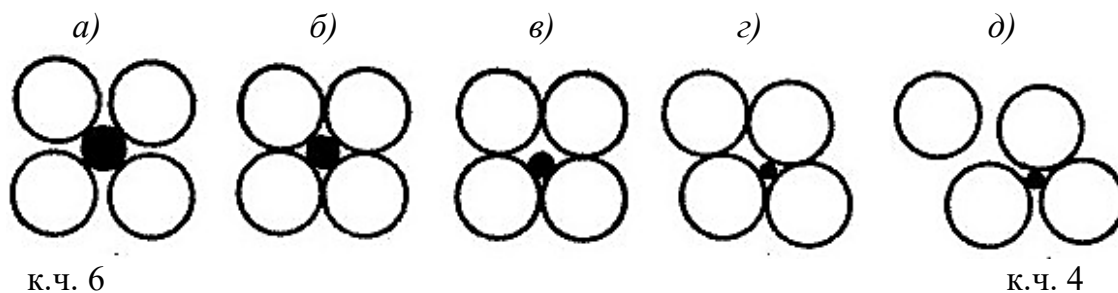
Рис.10.6. Изображение структур галита NaCl (а), флюорита CaF_2 (б) и корунда Al_2O_3 (в) с помощью координационных многогранников (октаэдров и гексаэдров)

Координационные многогранники можно построить и в атомных структурах; в этом случае соединяют центры атомов, находящихся на кратчайшем расстоянии от центрального атома.

Часто координационные многогранники обозначают квазихимическими формулами, например, NaCl_6 , ClNa_6 , CaO_6 , CaO_{12} , AlO_4 , AlO_6 , SiO_4 , ZnS_4 , CuCu_{12} , WW_8 . Подстрочные индексы означают к.ч. атома (иона), стоящего в записи на первом месте, по отношению к атому (иону), записанному вторым.

Согласно **правилу Магнуса** (1922), для данного химического соединения структура, а значит, и вид координационного многогранника, зависят от отношения радиуса катиона r_k к радиусу аниона r_a .

Структура ионного кристалла является устойчивой тогда, когда каждый ион соприкасается только с ионами противоположного знака (рис. 10.7, а). При уменьшении размера центрального иона (катиона) устойчивость структуры понижается в момент касания анионов (рис. 10.7, б) и резко падает, если катион приобретает способность свободно перемещаться в промежутке между анионами (рис. 10.7, в). Такая неустойчивая структура обязательно преобразуется в структуру с меньшим координационным числом (рис. 10.7, г, д).



(показано сечение октаэдра)

Рис. 10.7. Влияние радиуса катиона на координационное число

Пределы устойчивости координационных чисел легко вычислить.

а) К.ч. 3 (рис. 10.8).

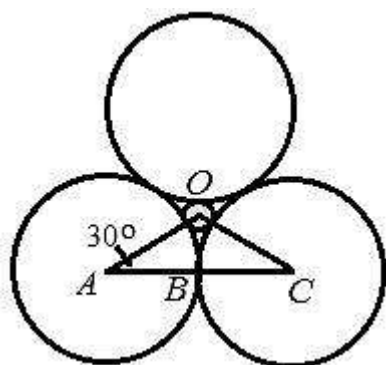


Рис. 10.8. К расчету предела устойчивости к.ч. 3

Катион находится в промежутке между анионами.

Его центр совпадает с т. O . Тогда

$$AO = r_k + r_a; AC = 2 r_k; AB = r_a; \quad (10.7)$$

$$\frac{AB}{AO} = \frac{r_a}{r_a + r_k} = \cos 30^\circ; \quad (10.8)$$

$$\frac{r_k}{r_a} = 1/\cos 30^\circ - 1 = 1,155 - 1 = 0,155. \quad (10.9)$$

б) К.ч. 4 (рис. 10.9).

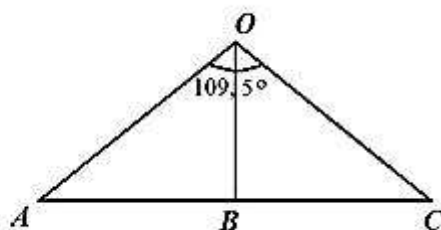
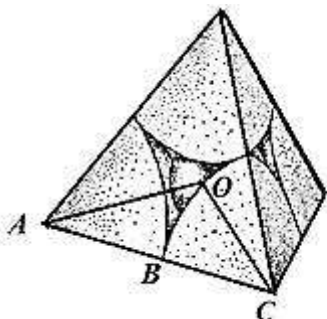


Рис. 10.9. К расчету предела устойчивости к.ч. 4

Известно, что угол между прямыми, направленными из центра тетраэдра к его вершинам, равен $109,5^\circ$ ($\triangle AOC$). На рис. 10.9

$$AO = r_k + r_a; AB = r_a; \quad (10.10)$$

$$\frac{r_a}{r_a + r_k} = \sin 109,5^\circ/2; \quad (10.11)$$

$$\frac{r_k}{r_a} = 1/\sin 54.75^\circ - 1 = 1,255 - 1 = 0,225. \quad (10.12)$$

в) К.ч. 6 (рис. 10.10).

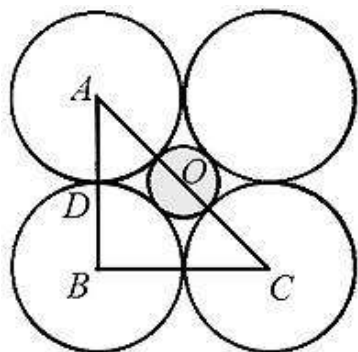


Рис. 10.10. К расчету предела устойчивости к.ч. 6

Рассмотрим среднее сечение октаэдра, в котором по диагонали соприкасаются катион и два аниона.

В треугольнике ABC

$$AC = 2(r_k + r_a); AO = r_k + r_a; AB = 2r_a; AD = r_a; \quad (10.13)$$

$$\frac{r_a}{r_a + r_k} = \sin 45^\circ. \quad (10.14)$$

Отсюда

$$\frac{r_k}{r_a} = 1/\sin 45^\circ - 1 = 1,414 - 1 = 0,414. \quad (10.15)$$

з) К.ч. 8 (рис. 10.11).

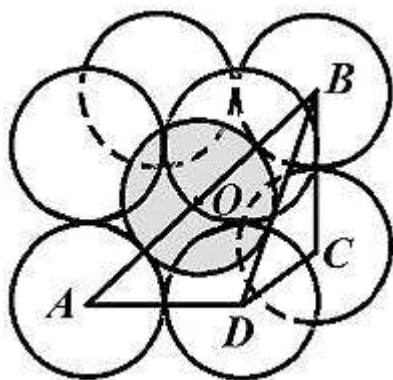


Рис. 10.11. К расчету предела устойчивости к.ч. 8

В кубе объемная диагональ составлена двумя анионами, между которыми находится катион, то есть:

$$AB = 2(r_k + r_a); AD = DC = CB = 2r_a. \quad (10.16)$$

Объемную диагональ куба можно связать с величиной его ребра соотношением:

$$2(r_k + r_a) = 2r_a\sqrt{3}. \quad (10.17)$$

Отсюда

$$\frac{r_a + r_k}{r_a} = 1,732 \quad (10.18)$$

$$\text{или } \frac{r_k}{r_a} = 1,732 - 1 = 0,732. \quad (10.19)$$

Полученные значения (0,155; 0,225; 0,414; 0,732) – *нижние* пределы устойчивости структур с к.ч. 3; 4; 6; 8 соответственно. Если бы в центре соответствующего многогранника находился катион, для которого r_k/r_a меньше вычисленной величины, то он не соприкасался бы с окружающими анионами, и в структуре произошла бы перегруппировка со снижением координационного числа.

Пределы устойчивости различных координационных чисел представлены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Пределы устойчивости координационных чисел для соединений типа AB и AB_2

r_k/r_a	Координационные числа для		Примеры соединений типа	
	AB	AB_2	AB	AB_2
0,155–0,225	3	–	BN	–
0,225–0,414	4	4/2*	ZnS (сфалерит, вюртцит)	SiO ₂ (кварц, кристобалит)
0,414–0,732	6	6/3	NaCl (галит)	TiO ₂ (рутил)
0,732–1	8	8/4	CsCl	CaF ₂ (флюорит)

* Величина в числителе означает координационное число для атома A , а в знаменателе – для атома B .

Если анион имеет меньшие размеры, то есть $r_a < r_k$, то верхний предел устойчивости r_a/r_k вычисляют как обратную величину значения нижнего предела для r_k/r_a . Например, если $r_a < r_k$, то верхний предел устойчивости структур с к.ч. 6 равен: $1/0,414 = 2,41$.

Пользуясь табл. 10.2, можно прогнозировать координационное число, а следовательно, и тип структуры для того или иного соединения. Однако нельзя абсолютизировать правило Магнуса, так как рассмотренные геометрические соотношения выдерживаются не всегда. Например, для соединения RbCl соотношение $r_{\kappa}/r_a=0,81$, что соответствует к.ч. 8, но хлорид рубидия кристаллизуется по типу NaCl, значит, составляющие его ионы имеют к.ч. 6.

Величина координационного числа влияет на ионные радиусы, так как электронная оболочка деформируется (поляризуется) соседними ионами. Обычно в справочных таблицах приводят ионные радиусы для к.ч. 6; для к.ч. 4 ионные радиусы следует уменьшить на 6 %, а для к.ч. 8 – увеличить на 3 %.

По Л. Полингу, наличие у соседних анионных многогранников общих ребер и общих граней понижает устойчивость структуры, особенно если отношение величин радиусов приближается к нижней границе устойчивости многогранника.

На рис. 10.12 изображены различные сочетания двух тетраэдров и двух октаэдров.

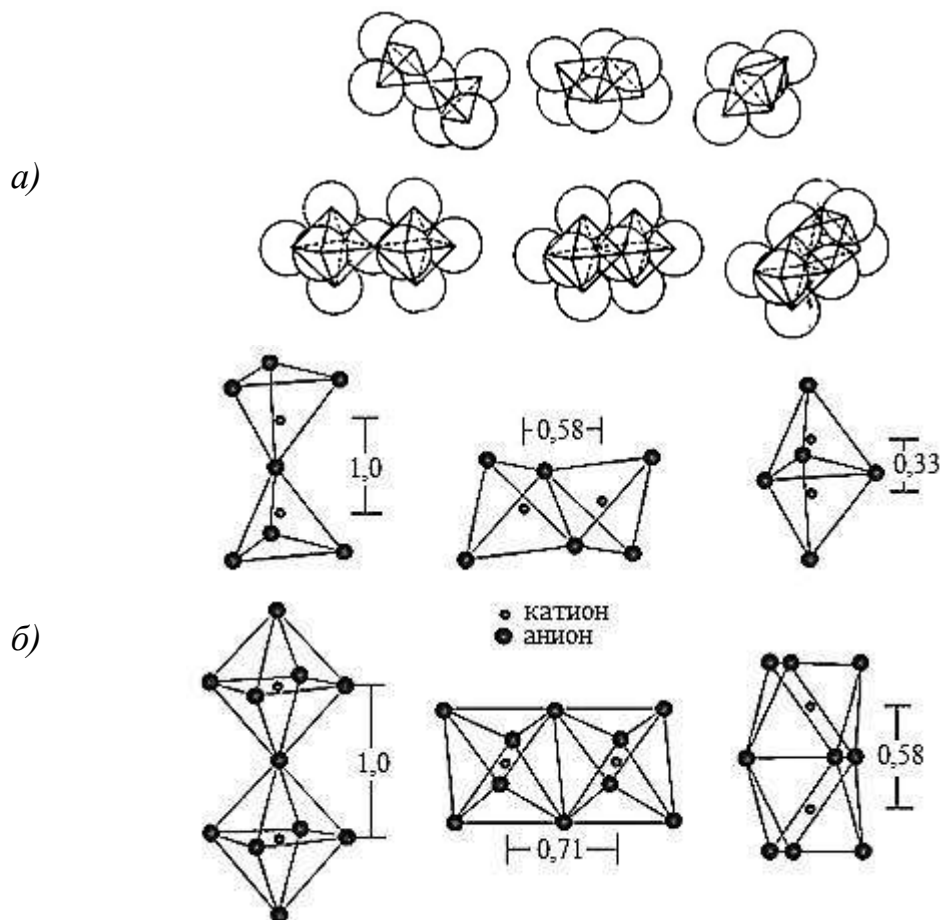


Рис. 10.12. Возможные сочетания двух тетраэдров и двух октаэдров (a) через общие вершины, ребра и грани (по Полингу) и расстояния между центрами фигур (б)

Если расстояния между центрами фигур, расположенных слева (рис. 10.12, б), принять равными единице, то для тетраэдров, соединенных ребром, эта величина будет 0,58, а для многогранников, имеющих общую грань, – 0,33. Для ряда октаэдров аналогичные величины имеют следующие значения: 0,71 и 0,58. При таком сближении двух многовалентных катионов, расположенных в центрах полиэдров, которое особенно сильно у тетраэдров, развиваются такие большие силы отталкивания, что структура кристалла становится неустойчивой (рис. 10.13). По этой причине силикатные структуры никогда не имеют сдвоенных по ребру или грани тетраэдров.

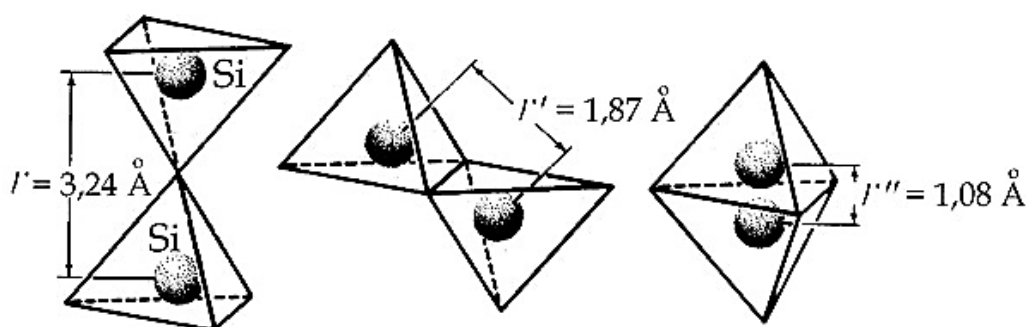


Рис. 10.13. Расстояния между атомами кремния, находящимися в соседних кремнекислородных тетраэдрах при разных способах соединения многогранников

10.1.4. Плотнейшие упаковки частиц в структурах

Для устойчивых кристаллических структур должно выполняться условие минимума ее потенциальной энергии, чему способствует максимальное сближение частиц, их плотнейшая упаковка (ПУ). Принцип плотнейших упаковок, в наибольшей степени характерный для металлических и ионных кристаллов, был разработан Н.В. Беловым.

Рассмотрим модель ПУ из частиц, для которой выполняются следующие условия:

- частицы имеют одинаковый размер, не деформируются и притягиваются друг к другу;
- между частицами-шарами есть промежутки (пустоты), в которых могут размещаться меньшие шары другого вида.

Компактность структуры характеризуется коэффициентом упаковки K_y :

$$K_y = \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{ш}} + V_{\text{п}}}, \quad (10.20)$$

где $V_{\text{ш}}$ – объем частиц-шаров; $V_{\text{п}}$ – объем пустот.

Очевидно, что шары, показанные на рис. 10.14, б, более плотно прилегают друг к другу, чем на рис. 10.14, а.

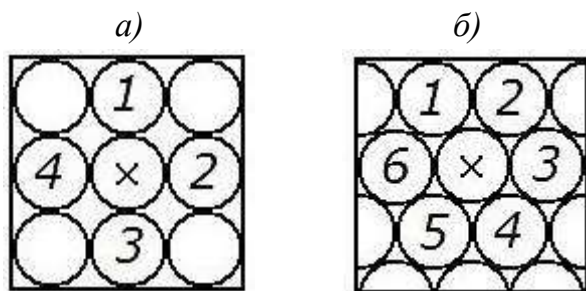


Рис. 10.14. Варианты однослойной упаковки шаров

Каждый шар в таком слое соприкасается с шестью шарами и окружен шестью пустотами, а каждая пустота – тремя шарами. Число пустот вдвое больше, чем шаров. Перпендикулярно плоскости чертежа проходит ось L_6 .

Обозначим шары первого слоя буквой A . Для образования второго слоя шары следует укладывать в углубления между шарами первого слоя, а не на шары A (рис. 10.15, а). Поэтому второй слой не может повторять первый.

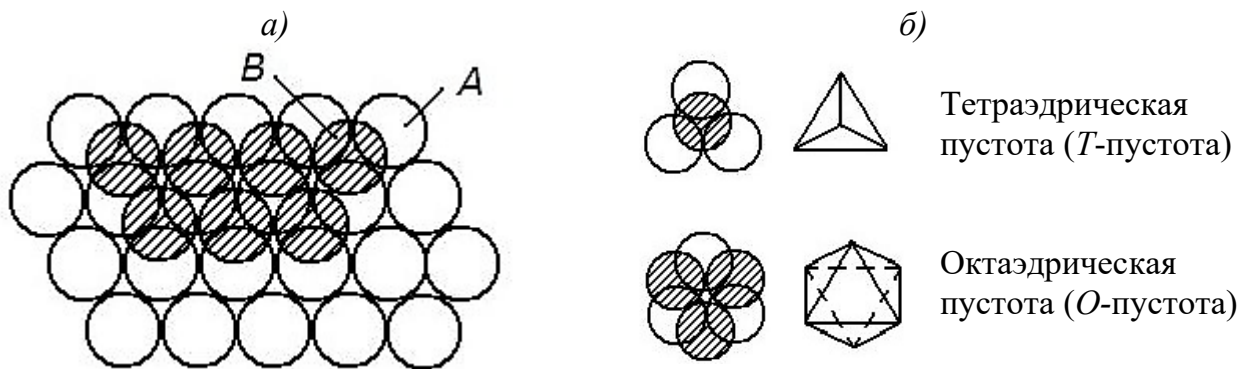


Рис. 10.15. Образование второго слоя плотнейшей упаковки.
(Шары второго слоя заштрихованы.)

Во втором слое образуются пустоты, различающиеся по координационному окружению: *тетраэдрические* (T -пустоты), окруженные четырьмя шарами, и *октаэдрические* (O -пустоты), сформированные шестью шарами, располагающимися в вершинах октаэдра (рис. 10.15, б).

Число O -пустот равно числу шаров, а T -пустот – вдвое больше. Иначе говоря, если количество шаров ПУ равно a , то O -пустот – тоже a ; число T -пустот – $2a$.

Если радиус шара упаковки принять равным единице, то в O -пустоте сможет разместиться шар с радиусом 0,414, а в T -пустоте – 0,225.

Если шар третьего слоя уложить в T -пустоты, то этот слой повторит первый; тогда образуется двухслойная упаковка типа $\dots ABABAB\dots$, называемая *гексагональной* (ГПУ) (рис. 10.16).

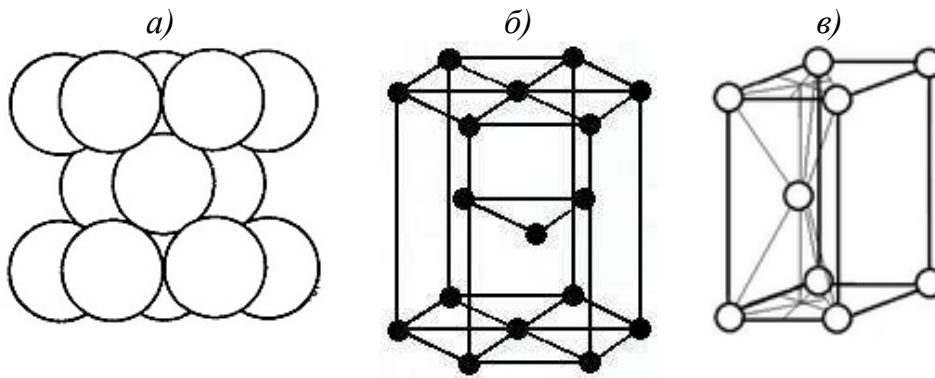


Рис. 10.16. ГПУ в виде одномерных шаров (а), шаров уменьшенных размеров (б); элементарная ячейка решетки с ГПУ (в)

O -пустоты в этой упаковке образуют сплошные каналы, по которым возможна диффузия в кристалле. Через центры O -пустот перпендикулярно плоскостям слоев проходят поворотные оси третьего порядка L_3 , являющиеся одновременно винтовыми осями шестого порядка. При повороте на 60° и скольжении на $c/2$ наблюдается совмещение шаров.

Если же шары третьего слоя поместить в O -пустоты, прервав сквозные колонки, то этот слой не будет повторять ни первый, ни второй ряды. Оси L_3 сохраняются. Такая упаковка является трехслойной типа $\dots ABCABC\dots$. Это кубическая плотнейшая упаковка (КПУ), образующая гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (рис. 10.17). Четвертый слой повторяет первый. Шары размещаются в узлах ГЦК-решетки, при этом плотно упакованные слои перпендикулярны объемным диагоналям куба (рис. 10.17, в, г).

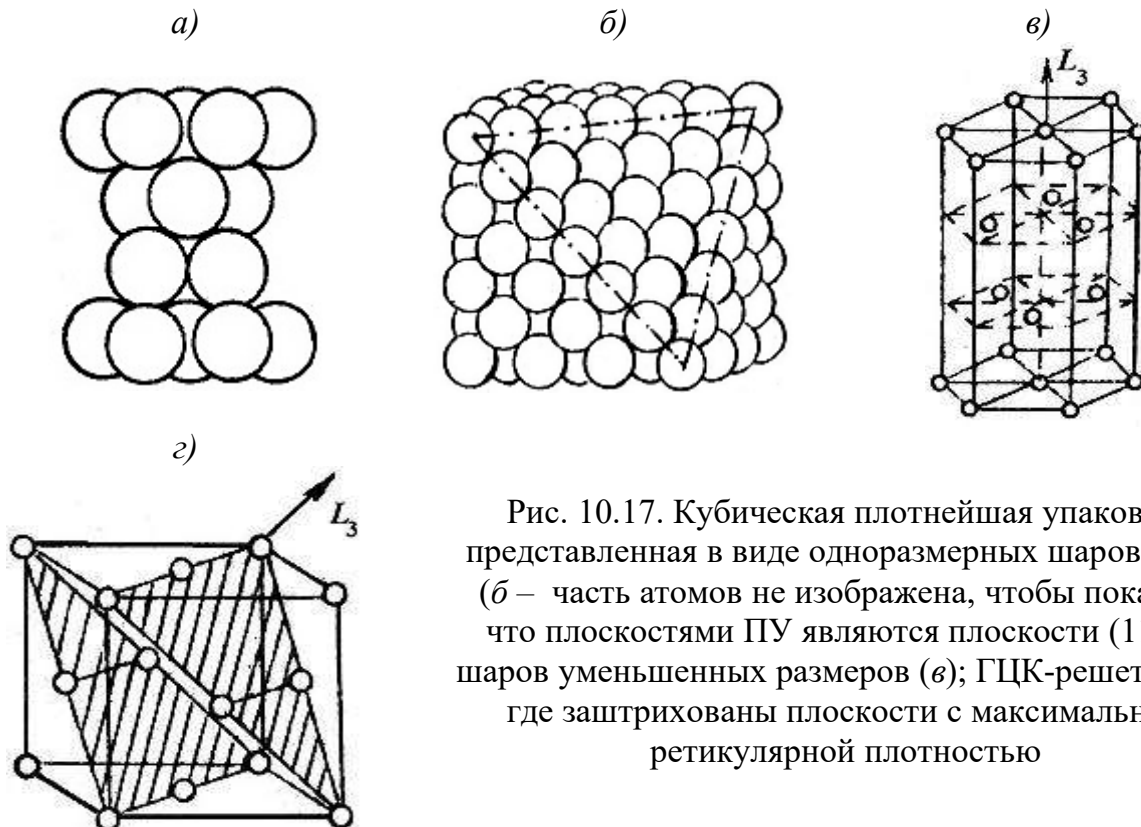


Рис. 10.17. Кубическая плотнейшая упаковка, представленная в виде одномерных шаров (а, б) (б – часть атомов не изображена, чтобы показать, что плоскостями ПУ являются плоскости (111)); шаров уменьшенных размеров (в); ГЦК-решетки (г), где заштрихованы плоскости с максимальной ретикулярной плотностью

Каждый шар в обеих упаковках окружен 12 шарами; значит, к.ч. 12, к.м. – кубооктаэдр¹ в КПУ или "гексагональный кубооктаэдр"² в ГПУ (рис. 10.18).

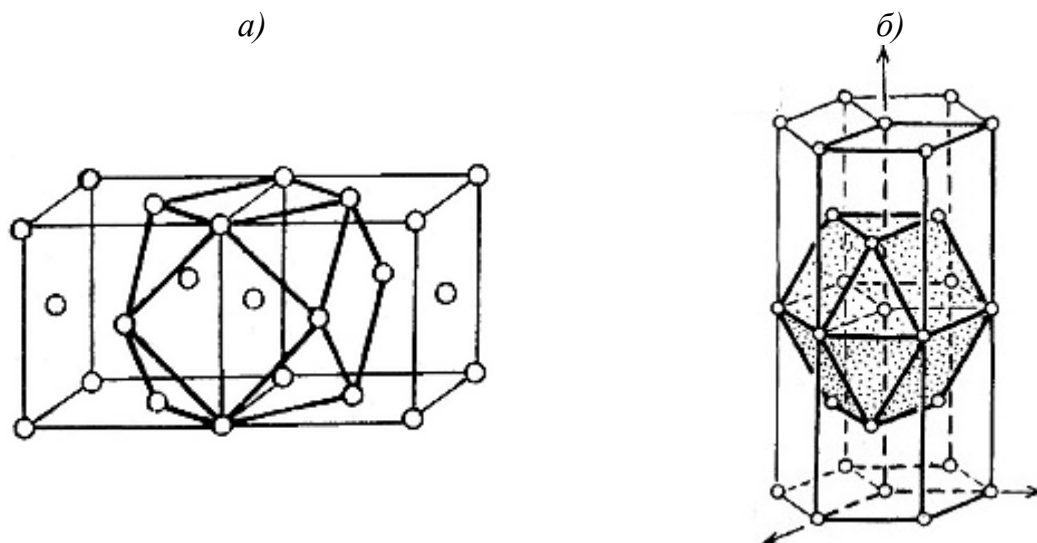


Рис. 10.18. Образование кубооктаэдра в двоянной ГЦК-решетке (а) и "гексагонального кубооктаэдра" в ГПУ (б)

В элементарной ячейке с ГПУ (рис. 10.16, б) параметр a равен удвоенному радиусу, а параметр c равен двум высотам одинаковых тетраэдров с ребрами $2r$, то есть

$$c = 2 \cdot 2r \sqrt{2/3} = 4r \sqrt{2/3}. \quad (10.21)$$

В идеальной ГПУ отношение высоты элементарной ячейки к величине ребра основания равно:

$$\frac{c}{a} = \frac{4r \sqrt{2/3}}{2r} = 1,633. \quad (10.22)$$

Только в этом случае, независимо от размеров частиц, все 12 ближайших атомов находятся на одинаковом расстоянии от центрального атома. В реальных структурах это условие не всегда выполняется, поэтому удаленность l' центрального атома от шести частиц, лежащих выше и ниже, равная:

$$l' = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}, \quad (10.23)$$

отличается от кратчайшего расстояния до шести частиц в горизонтальном слое. Таким образом, "гексагональный кубооктаэдр" (рис. 10.18, б) фактически является комбинацией из двух тригональных призм с пинакоидом.

¹ Кубооктаэдр – многогранник, являющийся комбинацией куба и октаэдра и имеющий 8 равносторонних треугольных и 6 квадратных граней, 24 ребра и 12 вершин.

² "Гексагональный кубооктаэдр" отличается от кубооктаэдра поворотом вокруг тройной оси на 60° верхней половины полиэдра относительно нижней.

Коэффициент упаковки в ПУ является максимально возможным:
 $K_y = 0,7405$ или 74,05 %.

Проверим это утверждение для КПУ:

$$K_y = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}, \quad (10.24)$$

где n – число частиц, принадлежащих данной ячейке (расчет n см. в п. 10.1.8);
 r – радиус частицы; a – параметр кубической ячейки.

$$K_y = \frac{4 \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2}/4a)^3}{a^3} = 0,7405. \quad (10.25)$$

Кроме плотнейших, существуют плотные структуры, в которых каждый шар касается от 6 до 11 соседних шаров, а $K_y < 74$ %. Например, в объемно-центрированной кубической решетке:

$$K_y = \frac{2 \cdot 4/3 \pi (\sqrt{3}/4a)^3}{a^3} = 0,68. \quad (10.26)$$

В этой решетке на каждый шар упаковки приходится большее количество пустот (3 октаэдрических и 6 тетраэдрических) (рис. 10.19).

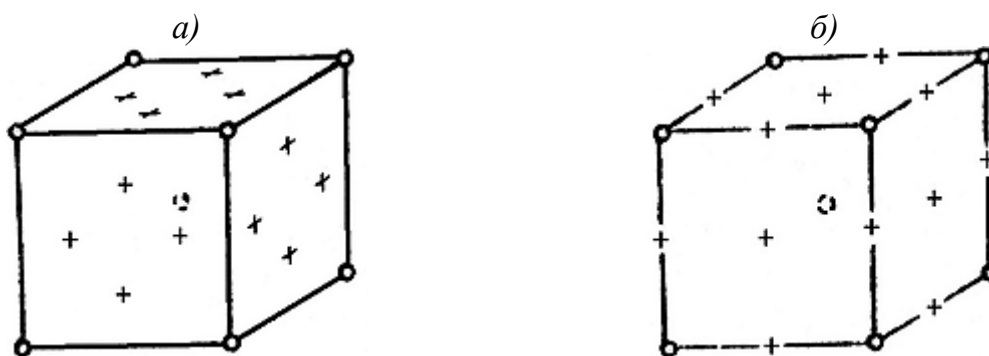


Рис. 10.19. Расположение тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) пустот в объемно-центрированной кубической решетке. (Пустоты обозначены крестиками.)

В неравноосные O -пустоты, расположенные в центрах граней, или в O -пустоты в серединах ребер можно вписать, не раздвигая упаковку, частицы радиусом 0,154, а в T -пустоты – частицы радиусом 0,291 (если за единицу принять радиус атомов, образующих упаковку). T -пустоты находятся на равных расстояниях от двух вершин и центральных атомов в примыкающих к этой грани решетках.

В простой кубической упаковке с к.ч. 6 коэффициент упаковки равен 0,52.

Большинство металлов образуют кристаллы с плотнейшими упаковками, в том числе Be, Mg, Zn, Ti, Zr и др. – ГПУ; Cu, Ag, Al, Ca, α -Co, Ni и др. – КПУ.

ОЦК-решетки имеют Mo, W, Li, Na, K. Незначительное число металлов (например Po) кристаллизуется по типу примитивной кубической или примитивной гексагональной решетки, что объясняется малой компактностью этих решеток ($K_y=0,52$), а следовательно, повышенным запасом свободной энергии.

Если в пустотах размещаются крупные частицы, раздвигающие шары плотнейшей упаковки, то степень заполнения пространства снижается. Так, в структуре алмаза часть атомов углерода размещается в *T*-пустотах. Без раздвижки упаковки в них могут поместиться только частицы с размером не более 22,5 % от размера основных шаров. Поэтому коэффициент упаковки в структуре алмаза составляет всего 0,34.

В кристаллах плотноупакованных металлов могут размещаться более мелкие атомы, в частности неметаллов, – Si, C, O, N, H, образуя силициды, карбиды, оксиды, нитриды, гидриды.

К максимальной координации стремятся не только металлические структуры, но и ионные кристаллы, в которых каждый ион пытается окружить себя максимальным числом противоположно заряженных ионов. Однако при этом должен соблюдаться принцип электростатической нейтральности, из-за чего величины координационных чисел ограничены.

В ионных и ионно-ковалентных кристаллах плотнейшую упаковку создают, как правило, анионы, а катионы размещаются в пустотах (тетраэдрических или октаэдрических), вследствие чего наиболее распространенными координационными числами для катионов являются 4 и 6.

Расположение *T*- и *O*-пустот показано на рис. 10.20 (для КПУ) и рис. 10.21 (для ГПУ).

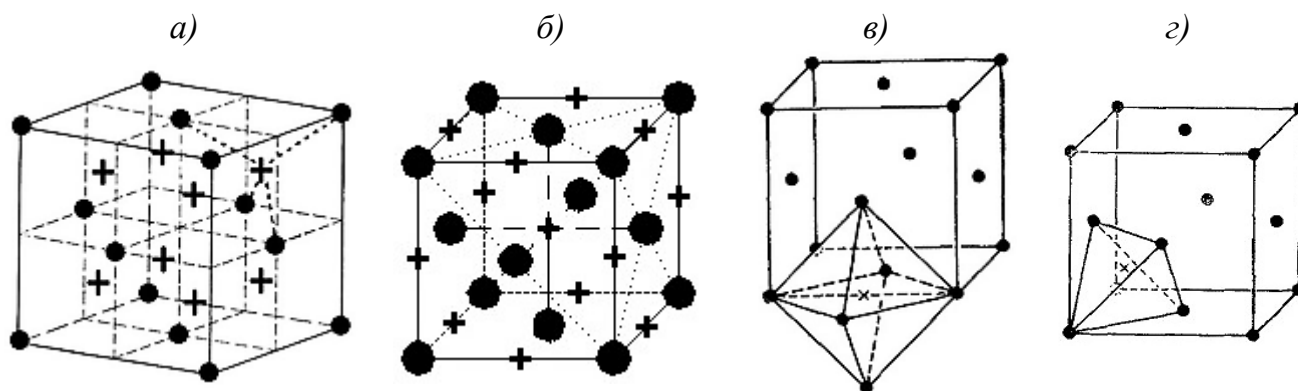


Рис. 10.20. Расположение тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) пустот в КПУ и примеры образования октаэдрических (в) и тетраэдрических (з) многогранников

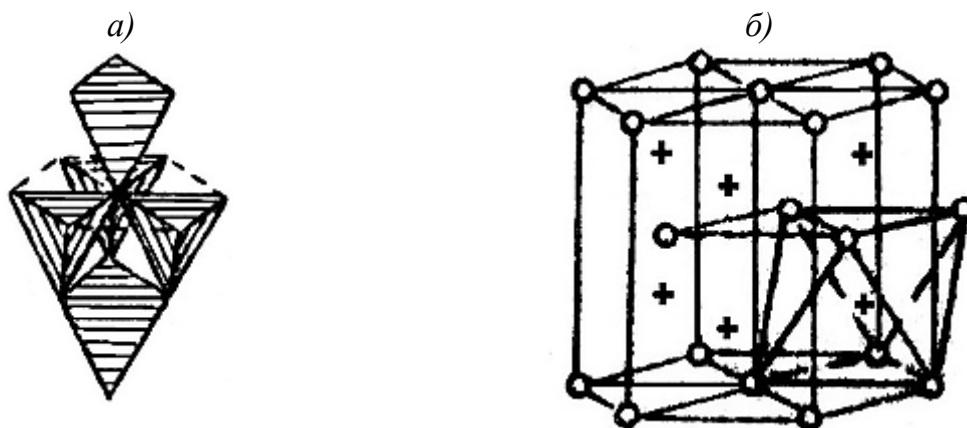


Рис. 10.21. Расположение тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) пустот в гексагональной плотнейшей упаковке

Если в соединениях типа AB плотнейшую упаковку создают анионы B , то катионы A могут заполнять либо все O -пустоты, либо $\frac{1}{2}$ T -пустот. Так, структура галита $NaCl$ имеет КПУ из ионов Cl^- с заполненными O -пустотами ионами Na^+ , а T -пустоты остаются свободными. У сфалерита ZnS – обратная ситуация. Ионы Zn^{2+} заполняют $\frac{1}{2}$ T -пустот; O -пустоты не заняты.

В структурах типа A_2B заняты все T -пустоты (которых вдвое больше, чем ионов B , создающих плотнейшую упаковку); O -пустоты свободны.

Структуры типа A_2B_3 (например корунд Al_2O_3) имеют плотнейшую упаковку, в которой катионы могут размещаться в $\frac{2}{3}$ O -пустот (см. рис. 10.6, в).

При кристаллохимическом описании структур необходимо указывать *тип плотнейшей упаковки* и *способ заполнения пустот*.

10.1.5. Структурные типы

В кристаллохимии широко используют понятие *структурный тип*, объединяющее совокупность структур, которые описываются одной и той же моделью. Такие вещества называют *изотипными*, или *изоструктурными*. Например, по структурному типу галита $NaCl$ кристаллизуются оксид магния MgO , нитрид скандия ScN , карбид титана TiC и др. Характеризуя тот или иной *структурный тип*, обычно указывают относительное расположение материальных частиц в кристаллах, не акцентируя внимание на абсолютных межатомных расстояниях и угловых параметрах (в отличие от описания *структуры*)¹.

В п. 9.1.5 показаны простейшие структурные типы, образованные частицами одного вида (α -Fe, Cu, Mg).

¹ Несмотря на такие различия, термин *структура*, как более краткий, часто используют как синоним *структурного типа*.

Любая структура может быть построена на базе решетки Бравэ. Структуры сложных соединений можно получить, если "вставить" одну трансляционную решетку в другую. Так, если примитивную решетку, составленную из одного вида ионов (например Cs^+), совместить с другой такой же решеткой (например Cl^-) так, чтобы они были сдвинуты относительно друг друга по всем направлениям на $\frac{1}{2}$ параметра, то образуется объемно-центрированная решетка CsCl (рис. 10.22).

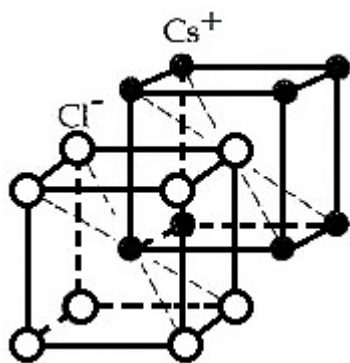


Рис. 10.22. Образование решетки CsCl

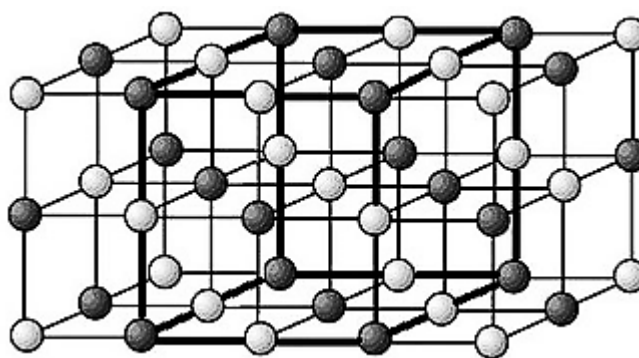


Рис. 10.23. Образование структурного типа галита NaCl

Отсюда становится очевидным равноценность обозначения частицы в центре как ион Cs^+ или Cl^- , а частиц в вершинах – ионы Cl^- или Cs^+ . Однако соединения со структурой типа CsCl встречаются значительно реже, чем металлы с ОЦК-решеткой, что объясняется отталкиванием одноименно заряженных ионов.

Аналогично можно представить образование структуры галита NaCl , только в ГЦК-решетку из ионов одного сорта (например Na^+) "вставлена" такая же решетка из ионов другого сорта (например Cl^-) со смещением в одном направлении на $\frac{1}{2}$ трансляции. На рис. 10.23 в две решетки из ионов Cl^- (или Na^+) "вдвинута" одна решетка из ионов Na^+ (или Cl^-).

В результате в средней части рисунка оба вида ионов равномерно распределены в пространстве, образовав решетку NaCl (обведена жирной линией). Периодом трансляции является расстояние между одинаковыми ионами ($\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ или $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$), соответствующее константе решетки a_0 .

Простой способ формирования данной структуры объясняет большую ее распространенность среди соединений.

Ниже рассмотрены структурные типы некоторых ионных, ионно-ковалентных и ковалентных кристаллов.

10.1.5.1. Структурный тип CsCl

Данный структурный тип характерен также для ряда бериллидов (RhBe , PdBe , CoBe , NiBe), силицидов (OsSi , RhSi), алюминидов (PtAl , OsAl) и др. Его изображение приведено на рис. 10.24.

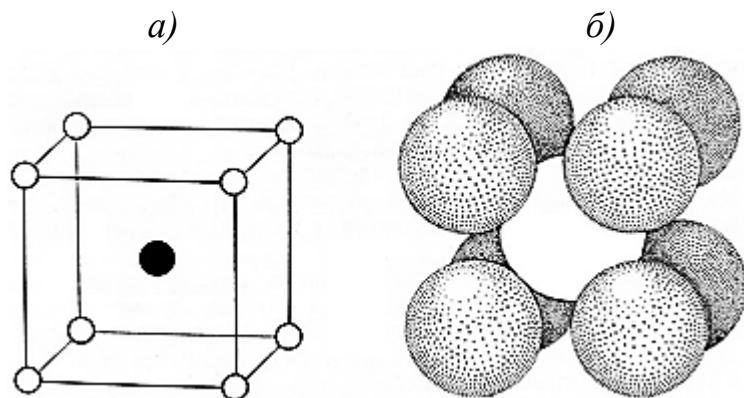


Рис. 10.24. Структурный тип CsCl :
 a – элементарная ячейка;
 b – изображение структуры в виде шаров, соразмерных ионам Cs^+ и Cl^-

Координационные числа ионов, составляющих решетку, одинаковы: $\text{к.ч.}_{\text{Cs}^+} = \text{к.ч.}_{\text{Cl}^-} = 8$, следовательно, координационные многогранники – гексаэдры (CsCl_8 , ClCs_8). Плотнейшая упаковка отсутствует. Процесс образования решетки описан в п. 10.1.5.

10.1.5.2. Структурный тип галита NaCl

По этому типу кристаллизуется огромное количество соединений, в том числе оксиды: MgO , CaO , SrO , BaO , CdO , MnO , CoO , NiO ; сульфиды: CaS , BaS , CdS , MnS ; карбиды: NbC , TaC , TiC , VC , ZrC ; нитриды: NbN , TiN , VN , ZrN , UN , ThN , ScN , CrN и др.

Ионы Cl^- образуют КПУ, в O -пустотах которой размещаются ионы Na^+ (рис. 10.25, 10.4). Проекция решетки на плоскость (001) показана на рис. 9.12.

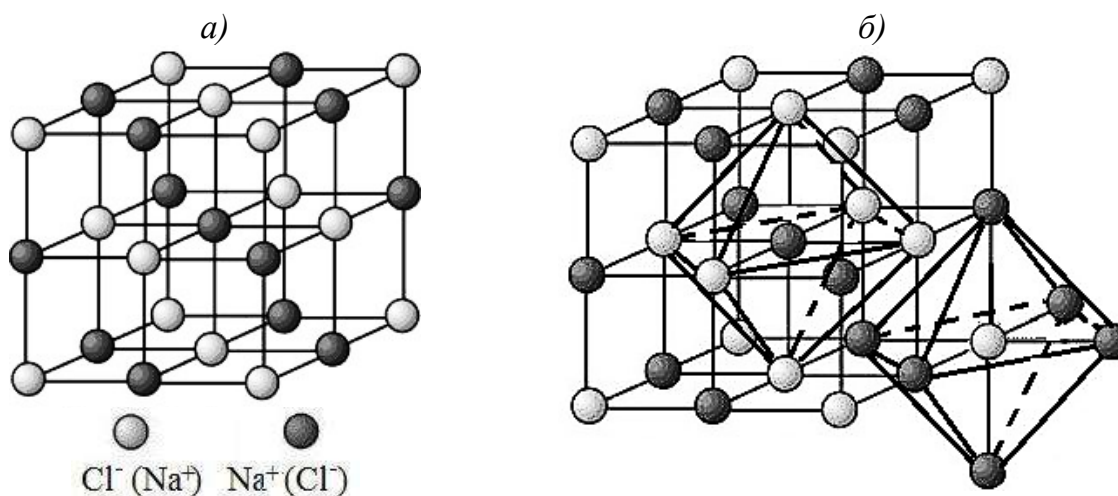


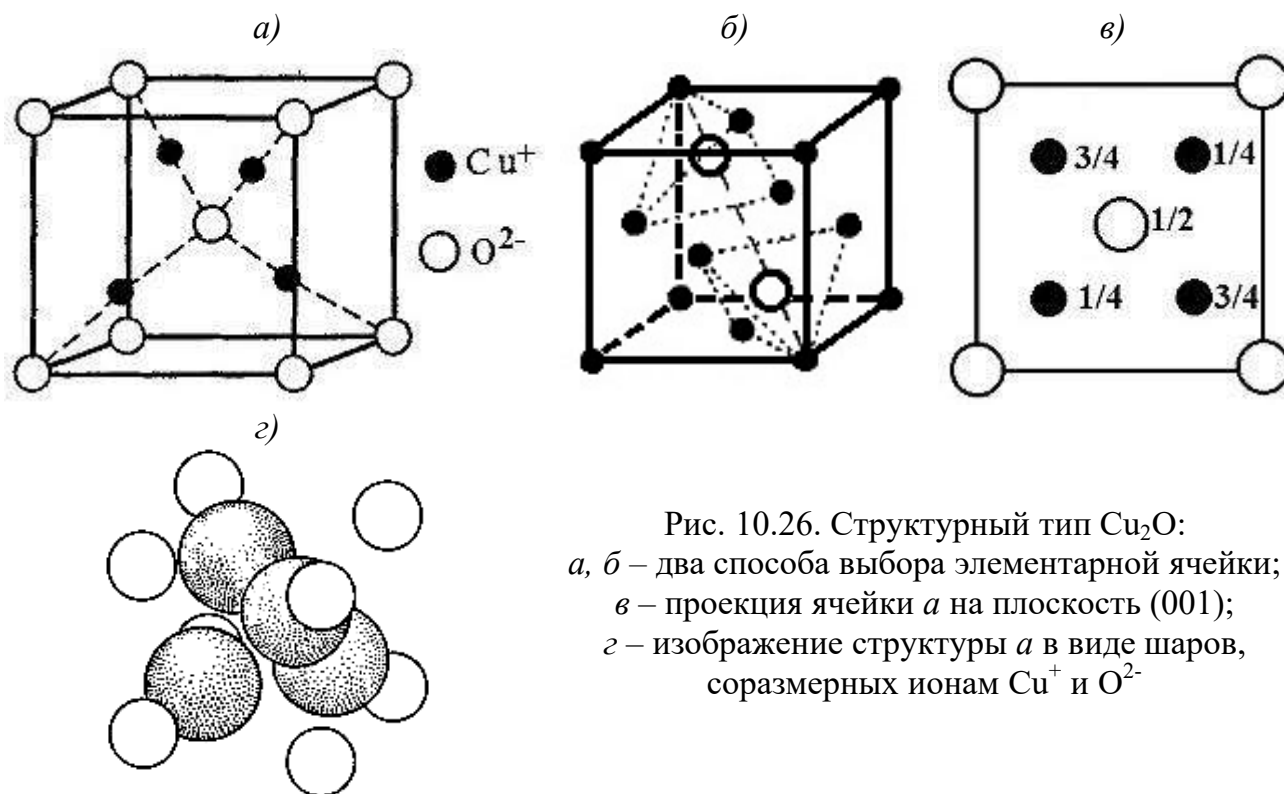
Рис. 10.25. Структурный тип NaCl (а) (с выделением координационных многогранников на б)

$K.ч. Na^+ = K.ч. Cl^- = 6$.

К.м. – октаэдры ($NaCl_6$, $ClNa_6$) (построены на рис. 10.25, б).

10.1.5.3. Структурный тип куприта Cu_2O

По этому типу кристаллизуются Ag_2O , Ag_2S , Pb_2O и др. (рис. 10.26).



Ионы кислорода O^{2-} образуют объемно-центрированную решетку (рис. 10.26, а). В четырех из восьми октантов (маленьких кубиков, на которые можно разбить кубическую ячейку тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, проходящими через центр параллельно граням) размещаются ионы Cu^+ . Однако ту же самую структуру можно интерпретировать как кубическую плотнейшую упаковку ионов меди, в двух тетраэдрических пустотах которой расположены ионы кислорода (рис. 10.26, б).

$K.ч. Cu^+ = 8$; координация в виде линейной гантели (CuO_2).

$K.ч. O^{2-} = 4$; к.м. – тетраэдр (OCu_4).

10.1.5.4. Структурный тип флюорита CaF_2

Различают флюоритовые структуры: CeO_2 , ThO_2 , UO_2 , UCl_2 и т.п. и анти-флюоритовые: Be_2C , Mg_2Si , Li_2O , Na_2O и др.

ГЦК-решетка флюорита (рис. 10.27) образована катионами Ca^{2+} ; в центре каждого октанта (в Т-пустотах КПУ) находятся анионы F^- .

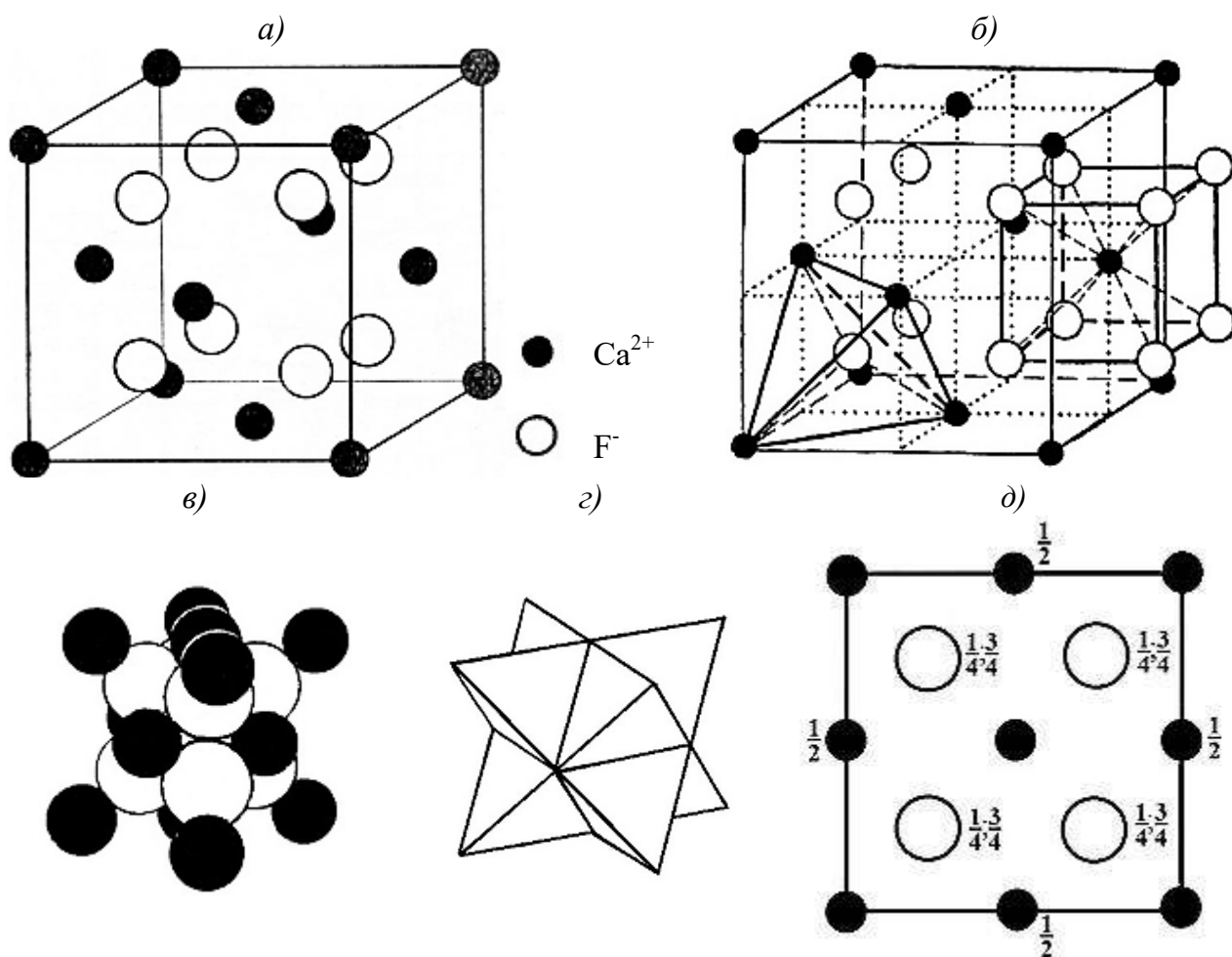


Рис. 10.27. Структурный тип CaF_2 :

a – элементарная ячейка; b – та же ячейка, в которой показано по одному координационному многограннику FCa_4 и CaF_8 ; c – изображение структуры в виде шаров, соразмерных ионам Ca^{2+} и F^- ; d – мотив из координационных многогранников (тетраэдров) FCa_4^1 ; d – проекция на плоскость (001)

К.ч. $_{\text{Ca}^{2+}} = 8$; к.м. – куб (CaF_8) (изображен на рис. 10.27, b).

К.ч. $_{\text{F}^-} = 4$; к.м. – тетраэдр (FCa_4) (также показан на рис. 10.27, b).

10.1.5.5. Структурный тип партриджита Mn_2O_3

По данному структурному типу (рис. 10.28) кристаллизуются многие полуметаллические соединения: Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Be_3N_2 , Be_3P_2 , Ca_3N_2 , Mg_3N_2 , Mg_3P_2 , La_2O_3 и другие.

Для удобства рассмотрения структуры и сопоставления ее со структурой флюорита на рис. 10.28, b выделена 1/8 часть элементарной ячейки. В структуре Mn_2O_3 анионы размещаются только в шести октантах из восьми.

К.ч. $_{\text{Mn}^{3+}} = 6$; к.ч. $_{\text{O}^{2-}} = 4$ (к.м. – тетраэдр).

¹ Мотив из координационных многогранников (гексаэдров) CaF_8 показан на рис. 10.6, b .

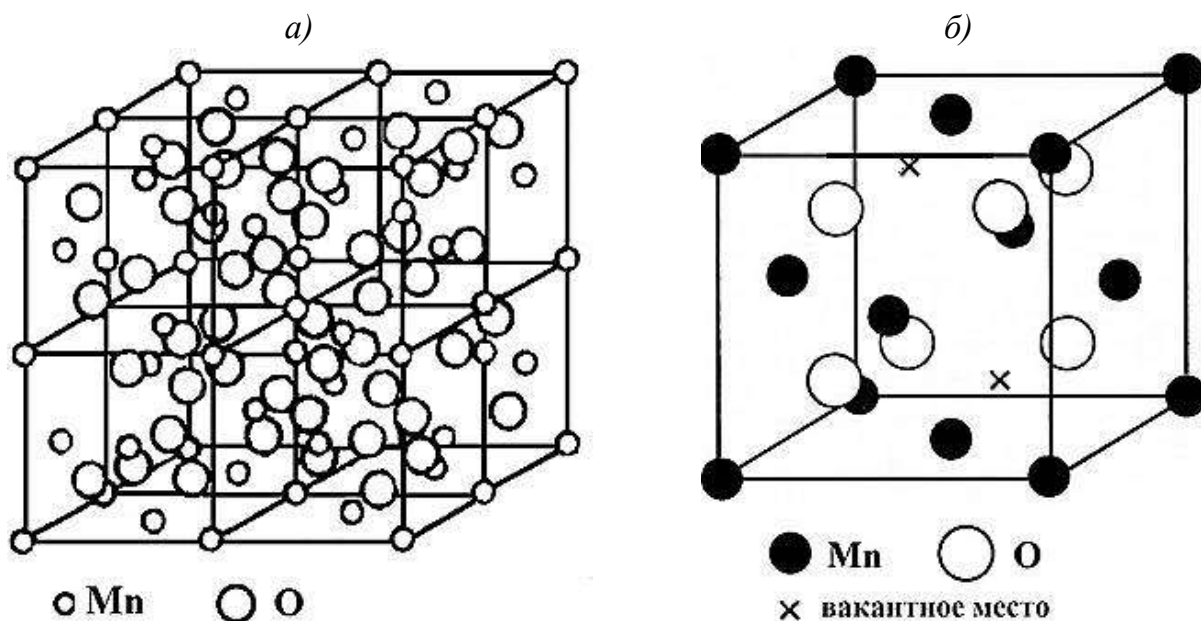


Рис. 10.28. Структурный тип партриджита Mn_2O_3 :
 a – полная элементарная ячейка; b – $1/8$ элементарной ячейки (крестиками отмечены позиции, которые в структуре флюорита заняты, а здесь свободны)

10.1.5.6. Структурный тип сфалерита (цинковой обманки) ZnS

Подобную структуру имеют некоторые представители тугоплавких неметаллических материалов, например: BeO , ZnO , BeS , $\beta\text{-SiC}$, $\beta\text{-BN}$ и другие.

Вдвигая решетку цинка на $1/4$ диагональной трансляции в решетку серы при параллельной ориентировке получаем структуру сфалерита. Так как ионы серы S^{2-} расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки, следовательно, они образуют кубическую плотнейшую упаковку (рис. 10.29). Ионы Zn^{2+} находятся в половине октантов решетки, значит, занимают $1/2$ тетраэдрических пустот.

К.ч. $_{\text{Zn}^{2+}} = \text{к.ч.}_{\text{S}^{2-}} = 4$; к.м. – тетраэдры (ZnS_4 , SZn_4).

10.1.5.7. Структурный тип вюрцита (вюрцита) ZnS

По этому структурному типу кристаллизуются AlN , BeO , AgI , CdS и некоторые другие соединения.

Атомы серы (рис. 10.30) располагаются в вершинах гексагональной призмы, в центрах базисных граней и центрах трех из шести тригональных призм, на которые можно мысленно разбить гексагональную ячейку, то есть образуют гексагональную плотнейшую упаковку.

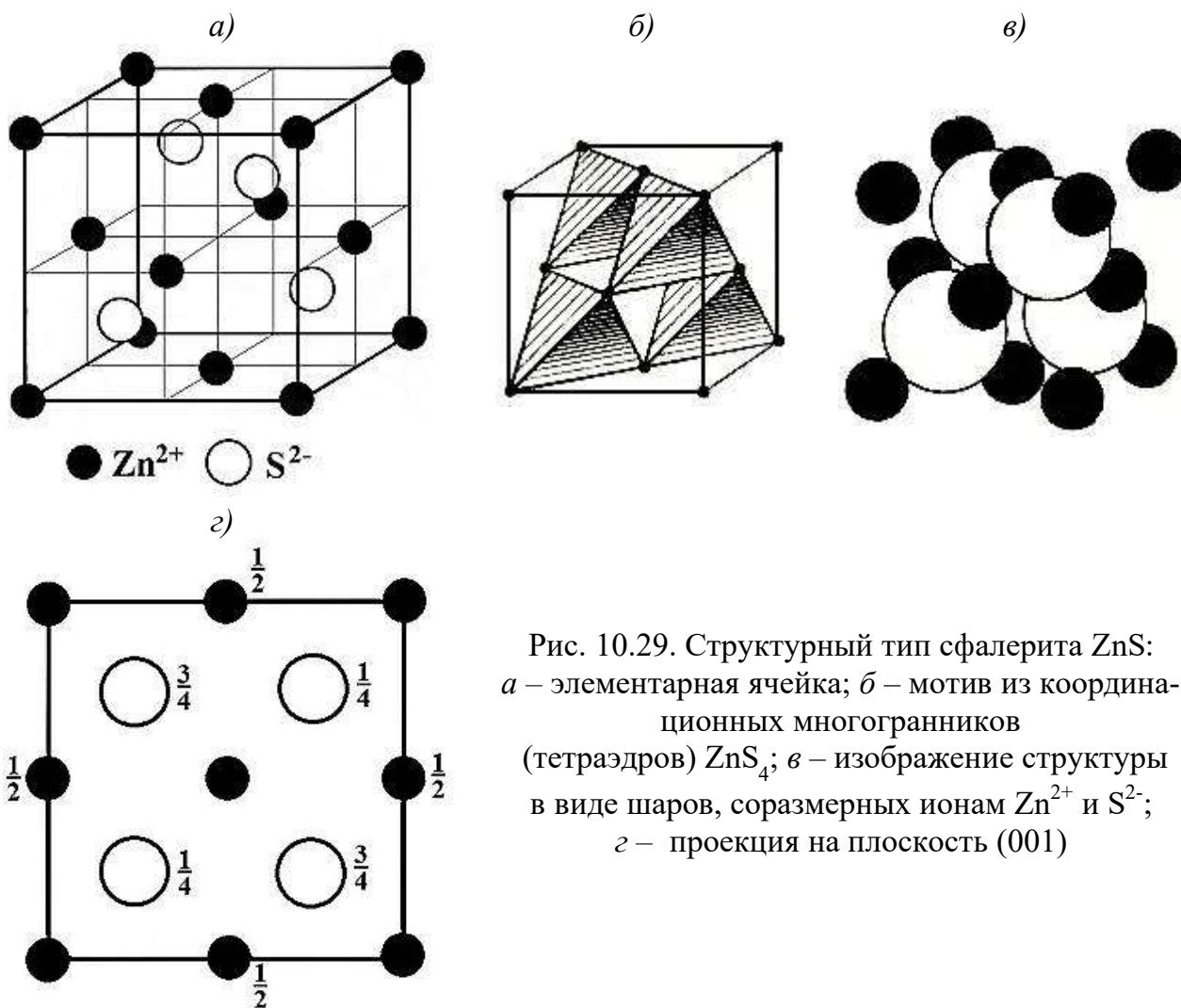


Рис. 10.29. Структурный тип сфалерита ZnS: а – элементарная ячейка; б – мотив из координационных многогранников (тетраэдров) ZnS_4 ; в – изображение структуры в виде шаров, соразмерных ионам Zn^{2+} и S^{2-} ; г – проекция на плоскость (001)

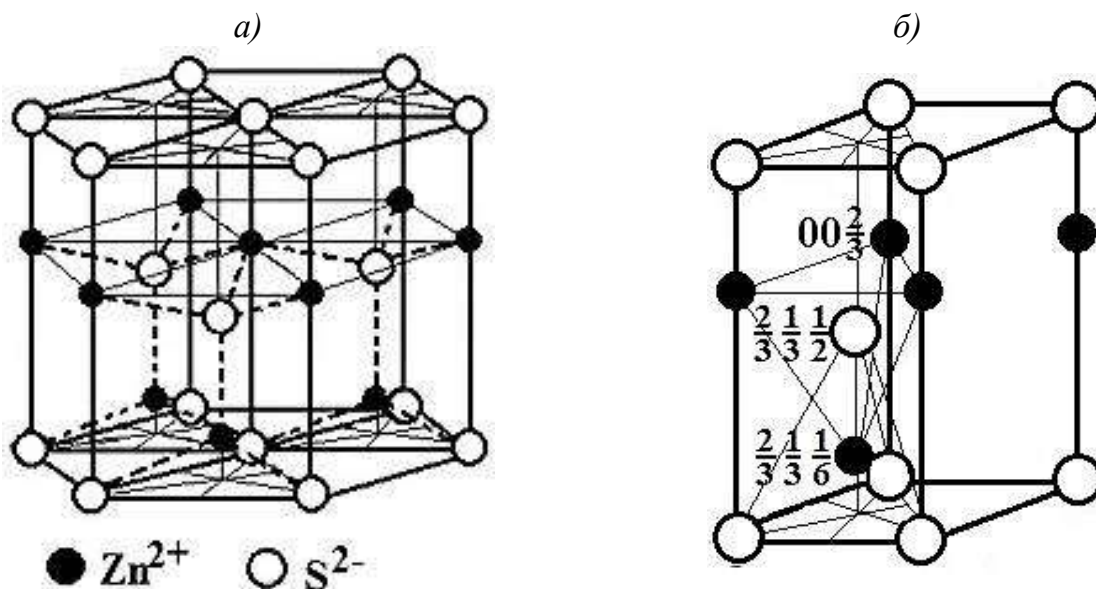


Рис. 10.30. Структурный тип вюртцита ZnS: а – полная (гексагональная) ячейка; б – элементарная ячейка с указанием координат частиц

Атомы цинка находятся в тех же трех (уже занятых) тригональных призмах и на всех вертикальных ребрах примитивных параллелепипедов. Они раз-

мещаются на равных расстояниях от четырех ближайших атомов серы, заполняя $\frac{1}{2}$ T -пустот.

К.ч. $_{Zn^{2+}} = \text{к.ч.}_{S^{2-}} = 4$; к.м. – тетраэдры (ZnS_4 , SZn_4).

10.1.5.8. Структурный тип рутила TiO_2

К этому структурному типу (рис. 10.31) относятся SnO_2 , VO_2 , MnO_2 , PbO_2 , CoF_2 , MgF_2 , MnF_2 , ZnF_2 и другие.

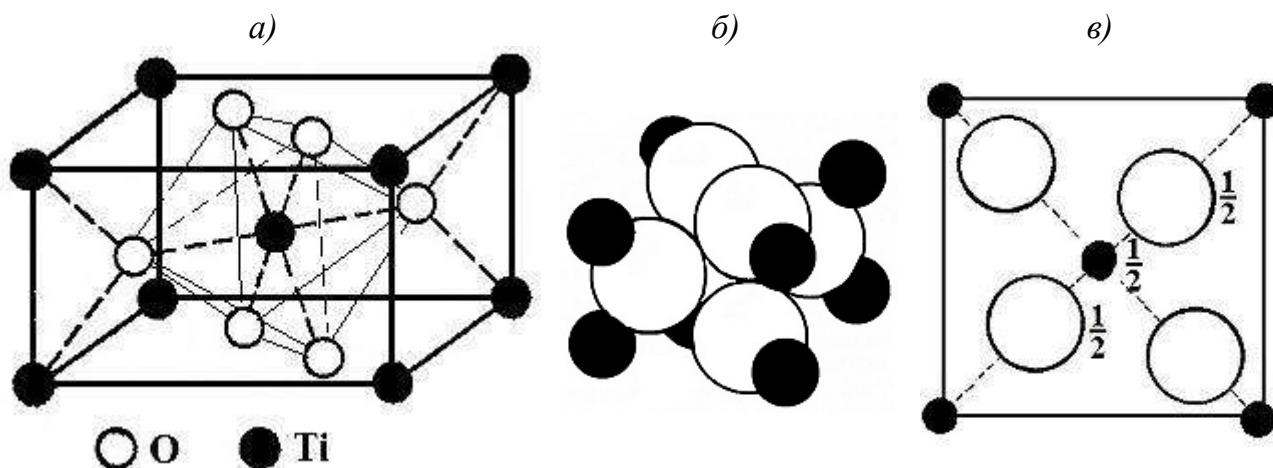


Рис. 10.31. Структурный тип рутила TiO_2 :

a – элементарная ячейка; b – изображение структуры в виде шаров, соразмерных ионам Ti^{4+} и O^{2-} ; c – проекция ячейки на плоскость (001)

Атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, в которой $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот занята атомами титана.

К.ч. $_{Ti} = 6$; к.ч. $_O = 3$.

Рутил относится к тетрагональной сингонии ($c < a$), поэтому координационные многогранники являются искаженными фигурами: TiO_6 – неравноосный октаэдр; OTi_3 – равнобедренный треугольник (выделены на рис. 10.31, a).

10.1.5.9. Структурный тип α -кristобалита SiO_2

α -Кристобалит – одна из многочисленных кристаллических модификаций кремнезема SiO_2 (см. п. 10.1.7).

Атомы кремния расположены в пространстве так же, как атомы цинка и серы в сфалерите (рис. 10.32). На серединах кратчайших расстояний Si – Si находятся атомы кислорода.

К.ч. $_{Si} = 4$; к.м. – тетраэдр (SiO_4).

К.ч. $_O = 2$, линейная координация атомов (OSi_2).

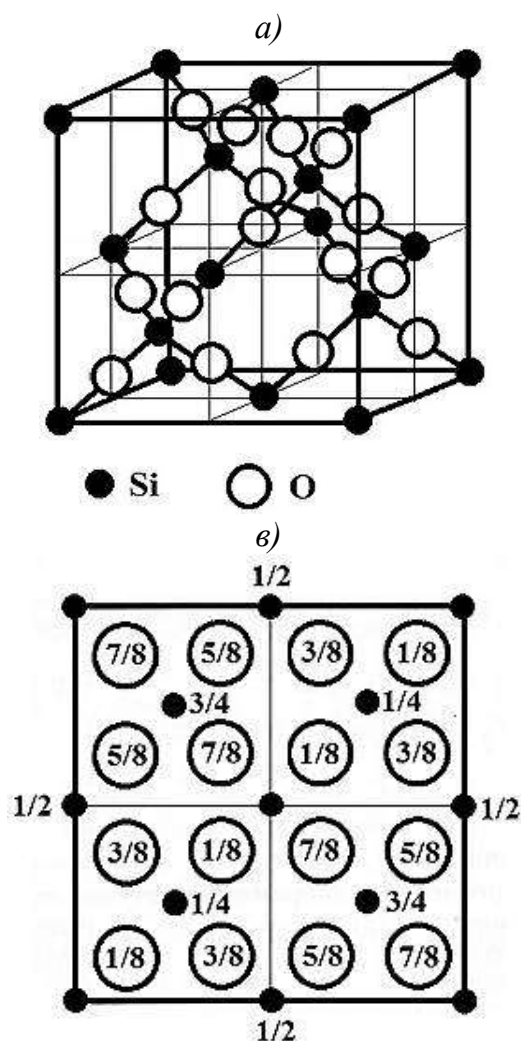


Рис. 10.32. Структурный тип α -квистобалита SiO_2 :
 а – элементарная ячейка; б – мотив из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 ;
 в – проекция ячейки на плоскость (001)

10.1.5.10. Структурный тип перовскита CaTiO_3

По этому структурному типу кристаллизуются многие титанаты, цирконаты и родственные им соединения: SrTiO_3 , BaTiO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 и др.

В отличие от рассмотренных выше структур, кубическую упаковку в перовските образуют совместно катионы Ca^{2+} и анионы O^{2-} (так называемая катионно-анионная упаковка), в которой в $\frac{1}{4}$ части O -пустот (таких, которые образованы только анионами) размещены катионы титана (рис. 10.33).

К.ч. $_{\text{Ti/O}}$ = 6; к.м. – октаэдр (TiO_6); показан на рис. 10.33, а.

К.ч. $_{\text{Ca/O}}$ = 6; к.м. – кубookтаэдр (CaO_{12}); показан на рис. 10.33, б.

К.ч. $_{\text{O/Ti}}$ = 2; линейная координация атомов, или гантель (OTi_2).

К.ч. $_{\text{O/Ca}}$ = 4; координационный многоугольник – квадрат (OCa_4).

На примере перовскита особенно наглядно можно показать невозможность применения так называемых "структурных" (графических) формул, используемых в неорганической химии.

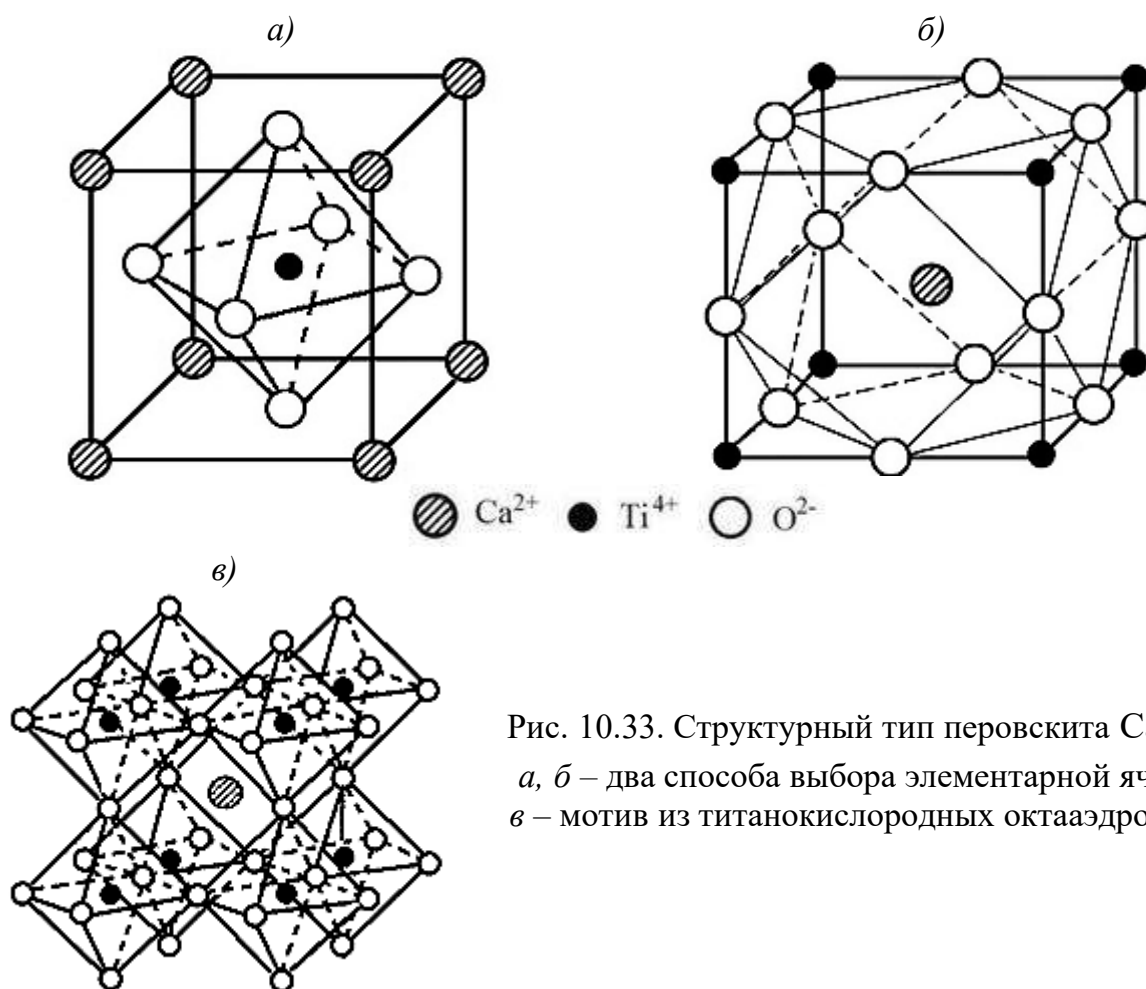
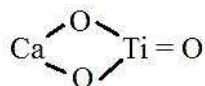


Рис. 10.33. Структурный тип перовскита CaTiO_3 :
 а, б – два способа выбора элементарной ячейки;
 в – мотив из титанокислородных октаэдров TiO_6

Для перовскита такая формула выглядит следующим образом:



Из формулы следует, что в титанате кальция имеются два вида атомов кислорода: первые связаны только с атомами титана, а вторые – с атомами титана и кальция, чего в действительности нет. Рис. 10.33 иллюстрирует равноценность всех атомов кислорода в структуре.

10.1.5.11. Структурный тип алмаза C (C_4)

Этот структурный тип имеет исключительное значение, так как по нему кристаллизуется кремний – основа всех силикатных материалов.

Электронная конфигурация атома C: $1s^2 2s^2 2p^2$, в возбужденном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^3$. В момент образования связей возбужденный атом C (или Si) перестраивает свои 4 валентные орбитали (одну типа s и три типа p) таким образом, что получаются 4 эквивалентные гибридные орбитали (рис. 10.34).

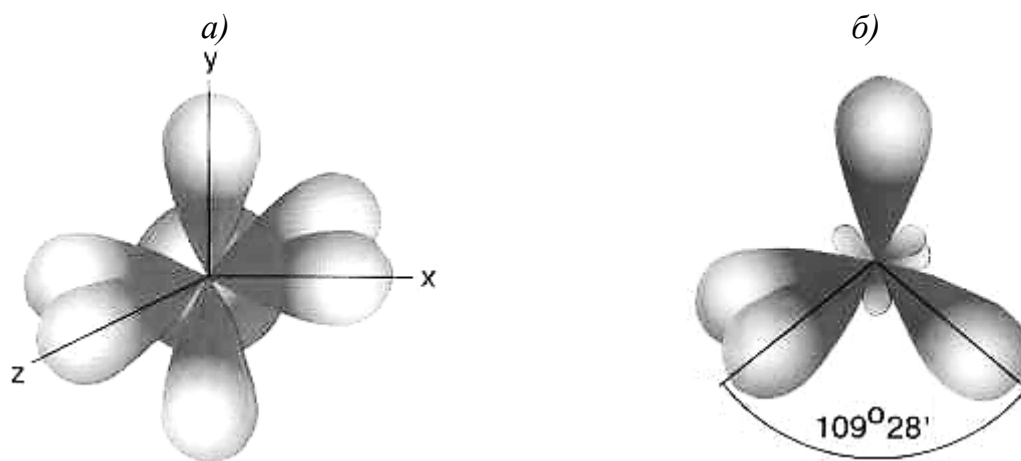


Рис. 10.34. Схема гибридизации электронных орбиталей типа sp^3 :
 а – $(s+p_x+p_y+p_z)$ -орбитали атома С в возбужденном состоянии;
 б – четыре равноценные sp^3 -гибридные орбитали

Такую модель, позволяющую объяснить равноценность связей, предложили Слэтер и Полинг. Эти орбитали (благодаря своей вытянутости в направлении связей) полнее и глубже перекрываются с орбиталями связываемого атома, поэтому связи получаются более прочными, и достигается большой выигрыш в энергии. Энергетически наиболее выгодно, чтобы связи были направлены из центра к вершинам правильного тетраэдра с углами между ними $109,5^\circ$. Такое расположение отвечает наименьшему взаимному отталкиванию электронных орбиталей. Таким образом, вследствие sp^3 -гибридизации каждый атом С (Si) образует прочные σ -связи с четырьмя соседними (рис. 10.35).

К.ч._С = 4; к.м. – тетраэдр (C_4).

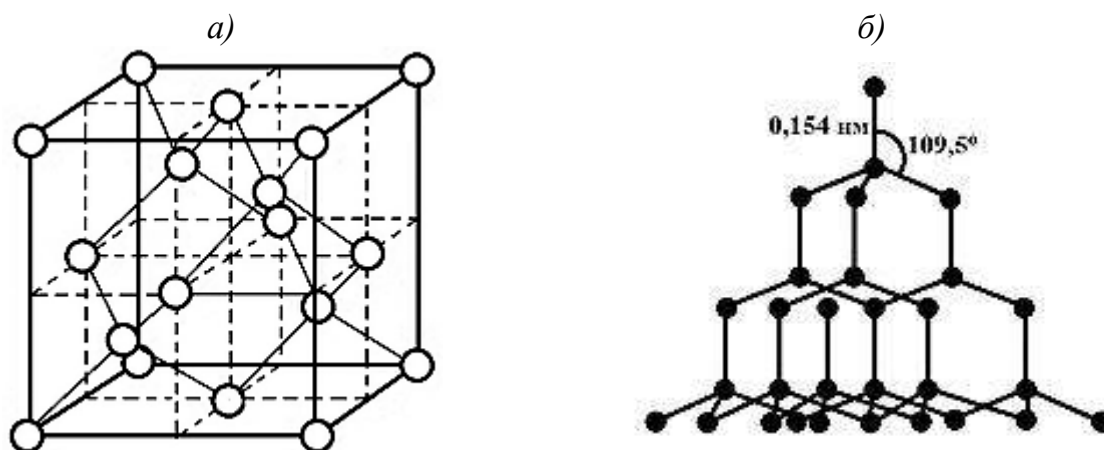


Рис. 10.35. Структурный тип алмаза С (C_4) – два способа изображения

Подобную структуру имеет карборунд – алмазоподобная форма SiC. В ней $\frac{1}{2}$ позиций заполнена атомами кремния.

10.1.5.12. Структурный тип графита C (C_3) и другие формы углерода

В графите осуществляется sp^2 -гибридизация атомных орбиталей углерода, что приводит к образованию трех эквивалентных, лежащих в одной плоскости орбиталей с валентным углом 120° . Наилучшее использование этих орбиталей (при их максимальном перекрывании друг с другом и отсутствии деформации возникающих σ -связей) обеспечивается в плоских слоях атомов C, где каждый атом окружен тремя другими, лежащими в вершинах равностороннего треугольника (рис. 10.36).

При таком расположении атомов каждый слой представляет атомную сетку соединяющихся своими вершинами правильных шестиугольников, – графеновую плоскость.

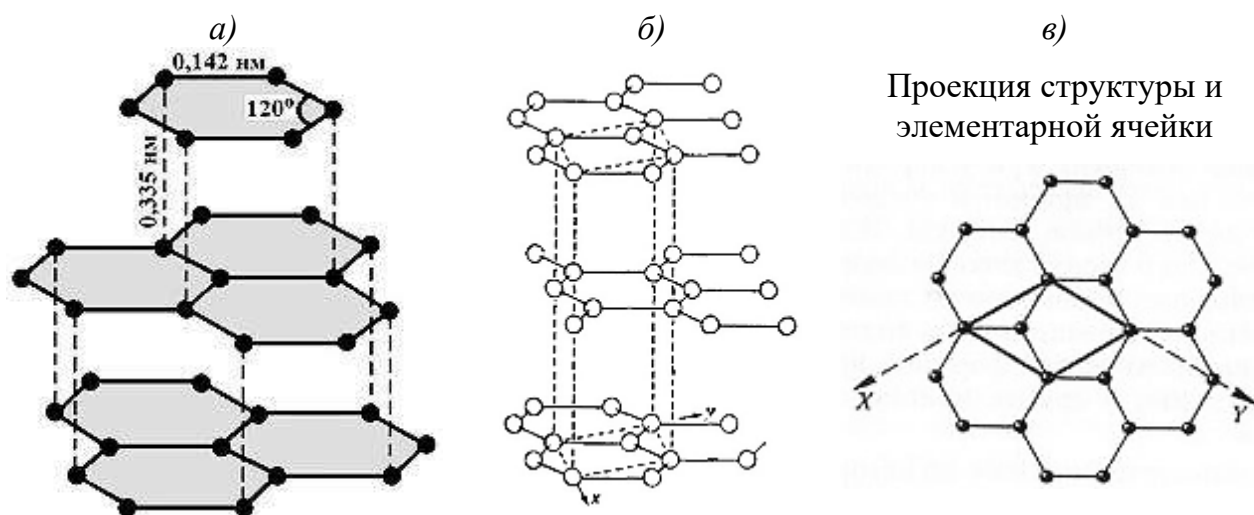


Рис. 10.36. Структурный тип (а), элементарная ячейка (б) графита C (C_3) и их проекция на плоскость (001) (в)

Четвертая электронная орбиталь атома C, направленная перпендикулярно плоскости слоя, не участвует в гибридизации и ведет себя как "чистый" p -электрон. Возникает боковое перекрывание свободных от гибридизации орбиталей с тремя аналогичными соседними орбиталями в плоскости слоя. В результате образуется непрерывная система π -связей.

Таким образом, все sp^2 - и p -электроны полностью заняты в связях в пределах слоя. Отдельные слои в графите, как изолированные молекулы, связываются силами Ван-дер-Ваальса. Это является причиной того, что кратчайшее расстояние в слое (а) составляет 0,142 нм, в то время как между слоями (с) – 0,335 нм. Слои формируются по закону $ABABAB\dots$; слой B сдвинут относительно слоя A на величину, равную длине связи C – C (рис. 10.36).

Элементарной ячейкой является ромбическая призма (рис. 10.36, б, в). В пределах слоя к.ч. равно 3. Коэффициент упаковки 16,9 %.

Под действием механической нагрузки слои могут легко перемещаться относительно друг друга. При пропускании электрического тока графит обнаруживает поразительную анизотропию: удельное сопротивление вдоль слоев составляет $(4-7)10^{-5}$ Ом·см, а в направлении, перпендикулярном слоям, – $(1-5)10^{-1}$ Ом·см.

Геометрическим сворачиванием графитового листа можно "получить" углеродную нанотрубку (рис. 10.37). При этом элементарная ячейка графитовой плоскости переходит в соответствующую ячейку на цилиндрической поверхности с радиусом, равным радиусу углеродной нанотрубки.

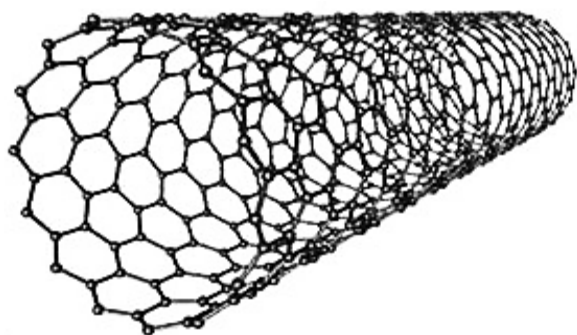


Рис. 10.37. Углеродная нанотрубка

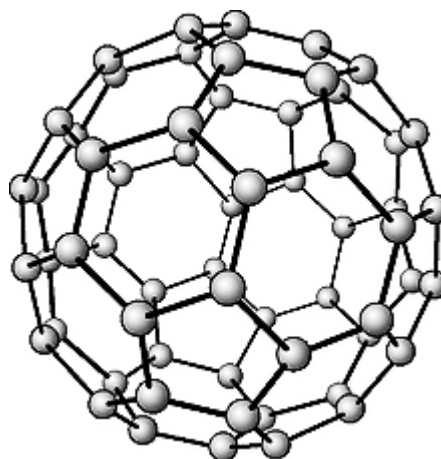


Рис. 10.38. Структура фуллерена C_{60}

Интересной формой существования углерода являются фуллерены¹ – молекулярные формирования из атомов углеродов в виде выпуклых замкнутых многогранников (рис. 10.38), в которых углерод, как и в графите, имеет к.ч. 3.

Существуют фуллерены, молекулы которых состоят из 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70 атомов С. Наиболее изучен фуллерен C_{60} , чья сфероподобная поверхность состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, причем каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник контактирует только с шестиугольниками. Таким образом, данный фуллерен является комбинацией пентагондодекаэдра и икосаэдра. Все связи С – С эквивалентны.

¹ Фуллерены получили свое название по фамилии известного американского инженера и архитектора Р.Б. Фуллера, создававшего свои конструкции по сходному принципу.

10.1.5.13. Структуры нитрида бора BN

Нитрид бора BN имеет две кристаллические формы (рис. 10.39).

Алмазоподобная структура (рис. 10.39, а) сходна с алмазом (рис. 10.35), в котором $\frac{1}{2}$ позиций занята атомами бора, а вторая $\frac{1}{2}$ – атомами азота; структура тождественна сфалериту. Эту разновидность BN называют боразоном (эльбором). Как и алмаз, боразон имеет очень высокую твердость и прочность.

В графитоподобной форме (рис. 10.39, б, в) имеются бесконечные плоские слои из гексагональных колец. Каждое кольцо составлено чередующимися атомами азота и бора. В отличие от структуры графита, кольца из разных слоев расположены точно друг под другом, при этом по вертикали (вдоль оси третьего порядка) атомы бора и азота также чередуются. Значит, период повторяемости вдоль оси c равен толщине двух слоев. Эту разновидность BN называют белым графитом за способность легко расслаиваться на чешуйки.

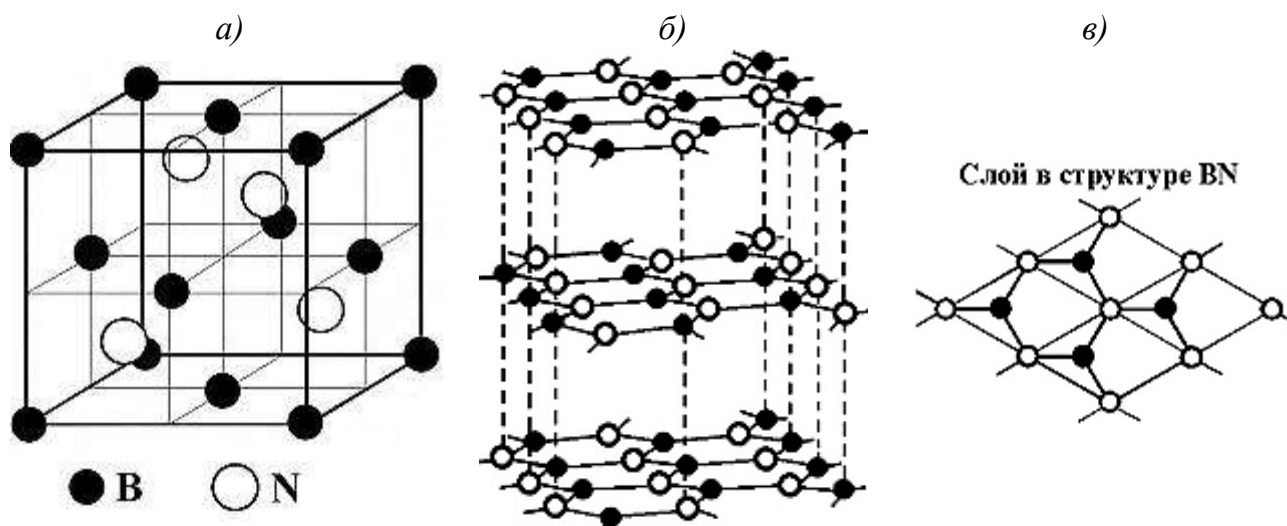


Рис. 10.39. Структура боразона (а) и графитоподобного нитрида бора (б, в)

В пределах слоя к.ч. бора и азота равны 3. Координационный многоугольник – равносторонний треугольник.

10.1.6. Определение числа формульных единиц (n)

В подавляющем большинстве (свыше 95 %) неорганических соединений отсутствуют обособленные группы атомов, которые можно было бы назвать молекулами. Частицы, находящиеся в элементарной ячейке, правильнее называть обобщенно структурными единицами, под которыми подразумеваются атомы, ионы, комплексные ионы, реже молекулы. Если решетка состоит из

структурных единиц одного вида (чаще всего атомов), то подсчитать их количество, приходящееся на одну элементарную ячейку, совсем несложно.

На рис. 10.40, *а* изображены и пронумерованы 8 плотно составленных прозрачных кубиков. Частица *I* находится в вершине одного из них, но одновременно и в вершинах остальных семи кубиков, то есть частица *I* принадлежит каждому кубику только на $1/8$; это хорошо видно на рис. 10.40, *б*.

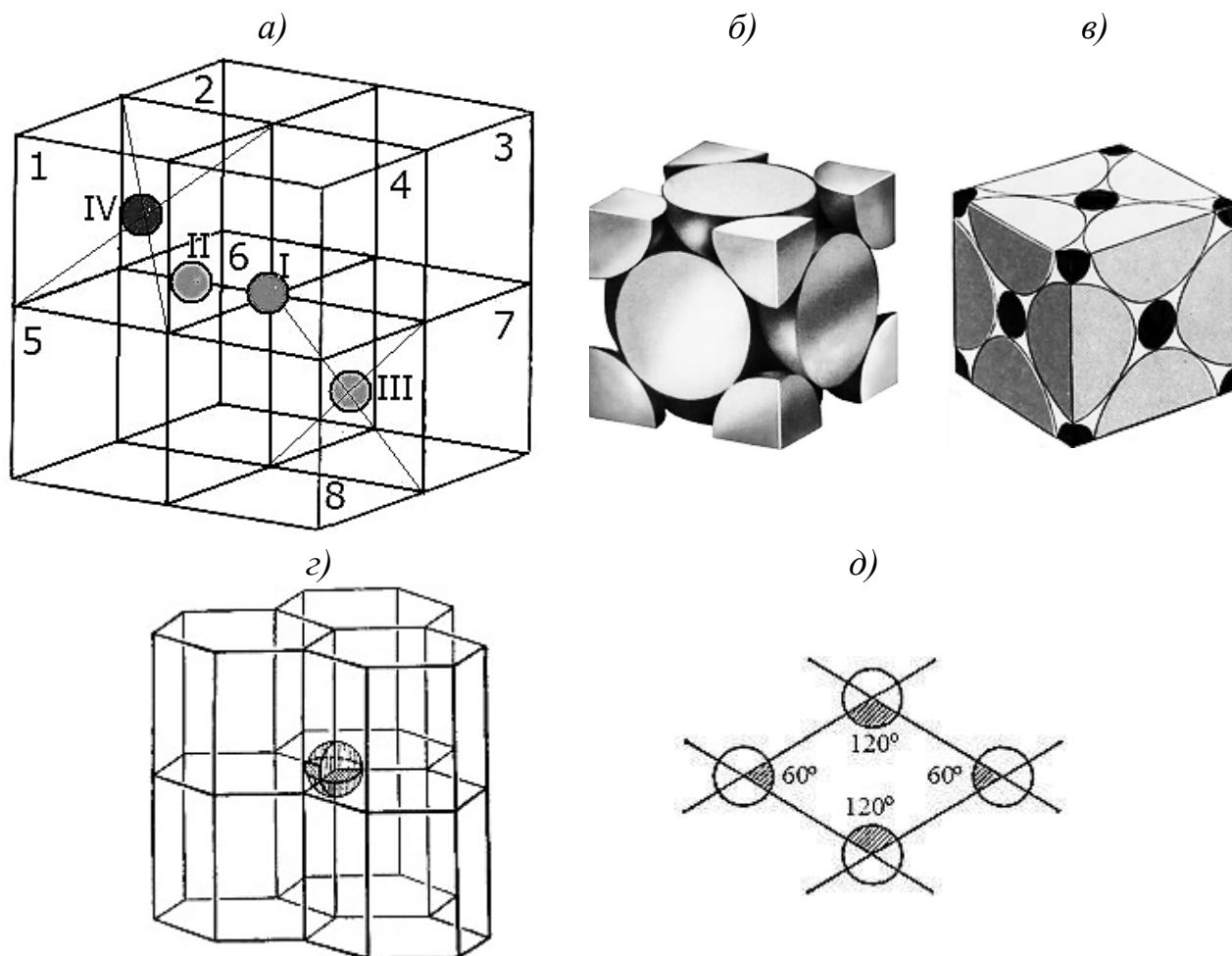


Рис. 10.40. К подсчету числа частиц в элементарной ячейке: кубической (*а–в*) и гексагональной (*г, д*)

Частица *II* располагается на середине ребра, где смыкаются 4 кубика (№№ 1, 2, 5 и 6), поэтому частица принадлежит одновременно этим четырем кубикам, то есть каждому из них "достается" по $1/4$ частицы (рис. 10.40, *в*).

Частица *III* находится в центре грани, общей для кубов № 7 и № 8, значит, делится между двумя кубиками. Каждому же из них частица *III* принадлежит на $1/2$ (рис. 10.40, *б*).

Частица *IV* расположена внутри (например в центре) кубика *I*, а следовательно, целиком (на 1) принадлежит только "своему" кубику.

Эти рассуждения сохраняют свое значение и в тех случаях, когда элементарные ячейки являются параллелепипедами, в том числе и косоугольными. (В последнем случае доли частиц в вершинах не являются равными, но отклонение от $1/8$ в большую сторону для одних компенсируется отклонением в меньшую сторону на такую же величину для других.)

В гексагональной элементарной ячейке имеются два типа двугранных углов: 60° и 120° (рис. 10.40, ε , δ).

В горизонтальном сечении примитивной гексагональной ячейки (рис. 10.40, δ) есть два типа двугранных углов: 60° и 120° . Двугранные углы по 60° вырезают из каждого из двух атомов, лежащих в плоскости чертежа, по $1/6$ их объема, а углы по 120° – по $1/3$ из двух других атомов. В итоге 4 атома, расположенные в вершинах, дают: $1/6+1/6+1/3+1/3=1$, то есть 1 атом на элементарную ячейку. Частица, лежащая в вершине, является общей для шести призм (рис. 10.40, ε).

Все эти данные сведены в табл. 10.3.

Таблица 10.3

Определение числа атомов, принадлежащих ячейке

Положение атома в решетке	Доля атома, принадлежащая ячейке	Число элементов ячейки	Число атомов, принадлежащих ячейке
Все виды ячеек, кроме гексагональной			
В вершине	$1/8$	8 вершин	1
На ребре	$1/4$	12 ребер	3
На грани	$1/2$	6 граней	6
Внутри ячейки	1	n	n
Гексагональная (элементарная примитивная) ячейка			
В вершине	$1/6$ в узле при угле 120° , $1/12$ в узле при угле 60°	4 вершины 4 вершины	$4/6$ $4/12$
На ребре	$1/3$ в узле при угле 120° , $1/6$ в узле при угле 60°	2 ребра 2 ребра	$2/3$ $2/6$
Гексагональная (полная) ячейка			
В вершине	$1/6$	12 вершин	$12/6$
На ребре	$1/3$	6 ребер	$6/2$
На базисной грани	$1/2$	2 грани	1
Внутри ячейки	1	n	n

Для определения числа частиц в элементарной ячейке (n) необходимо их количество умножить на долю атома, принадлежащую данной ячейке. Так, число вершин кубической ячейки равно восьми, значит, $n = 8 \cdot 1/8 = 1$.

В примитивной гексагональной ячейке находятся 8 атомов. Число атомов, принадлежащих ячейке, составляет: $2(2 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/12) = 1$.

Если частицы в решетке расположены разными способами, то полученные для каждого способа заполнения величины суммируются. Например, для меди (см. рис. 9.22, б) $n = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$.

Если речь идет о сложном соединении, то ведут поочередный подсчет частиц разных видов (n_A , n_B , n_C и т.д.), а затем определяют, сколько из этих частиц можно составить так называемых молекул данного вещества, или формульных единиц.

В качестве примера рассмотрим структуру перовскита CaTiO_3 . Ионы Ca^{2+} находятся в вершинах кубической ячейки (см. рис. 10.33, а); $n_{\text{Ca}} = 8 \cdot 1/8 = 1$. Ион Ti^{4+} занимает центр ячейки; $n_{\text{Ti}} = 1$. Ионы O^{2-} размещаются в центрах граней; $n_{\text{O}} = 6 \cdot 1/2 = 3$. Из 1 атома кальция, 1 атома титана и 3 атомов кислорода можно составить 1 формульную единицу ("молекулу") CaTiO_3 . Для другого варианта элементарной ячейки перовскита (см. рис. 10.33, б): $n_{\text{Ca}} = 1$; $n_{\text{Ti}} = 8 \cdot 1/8 = 1$; $n_{\text{O}} = 12 \cdot 1/4 = 3$. Результат не зависит от способа выбора элементарной ячейки.

10.1.7. Изоморфизм. Полиморфизм. Морфотропия

Явление *изоморфизма* ("равноформенности") было открыто в 1819 г. Э. Митчерлихом. Изоморфными называют химические вещества с аналогичными формулами и тождественным структурным типом решетки. Геометрическое сходство структур приводит к сходству их внешней огранки. Так, изоморфны следующие пары соединений: магнезит MgCO_3 и сидерит FeCO_3 , форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$, KCl и KBr , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Изоморфизму была посвящена кандидатская диссертация Д.И. Менделеева.

Следствием изоморфизма является образование твердых растворов (смешанных растворов). Например, ионы Mg^{2+} и Fe^{2+} могут замещать друг друга в родственных соединениях в любых количественных соотношениях (от 0 % до 100 %). Образующие совершенные твердые растворы принято записывать следующим образом: $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$, оливин $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$. Замещающие друг друга ионы, находящиеся в одной структурной позиции, заключают в круглые скобки и разделяют запятыми. Компоненты в скобках указывают в порядке уменьшения их содержания.

Такие формулы очень важны для минералов сложного состава, какими являются все основные породообразующие силикаты: пироксены, амфиболы, полевые шпаты. Пример: роговая обманка – распространенный минерал магматических горных пород – $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$.

Для проявления изоморфизма необходимо соблюдение ряда условий:

1) замещаются только одноименные ионы, имеющие одинаковое координационное число;

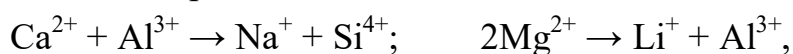
2) относительная разница в величинах радиусов замещаемого и замещающего ионов (по В.М. Гольдшмидту) не должна превышать 15 % при совершенном и 25 % при несовершенном¹ изоморфизме; если же разность ионных радиусов, отнесенная к меньшему радиусу и выраженная в процентах, больше 40 % – изоморфизм невозможен²;

3) для изоморфных соединений должен проявляться близкий тип химической связи;

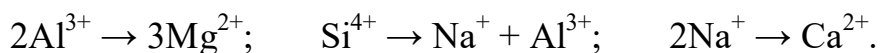
4) при замещении не должна нарушаться электронейтральность решетки.

Если вещества кристаллизуются по одному структурному типу (изотипны, или изоструктурны), но различны по химическим свойствам, например, кальцит CaCO_3 и селитра NaNO_3 , то смешанные кристаллы не образуются, но наблюдается ориентированное нарастание (эпитаксия) одних кристаллов на поверхности других.

Возможен не только изовалентный, но и гетеровалентный изоморфизм, то есть замещение ионов с разным зарядом. При этом должно одновременно замещаться два, три и более ионов на ионы с таким же суммарным зарядом. Количество ионов при этом может быть неизменным, например:



или отличающимся (обычно не более чем на 1):



Сумма радиусов замещаемых ионов должна быть близка к сумме радиусов замещающих ионов. Например, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

¹ При несовершенном изоморфизме образуются твердые растворы ограниченной растворимости (смесимости).

² Строгость выполнения этого условия зависит от структуры кристаллической решетки. Так, ион K^+ замещается ионом Cs^+ в слюдах в широких пределах, а в К-полевых шпатах – весьма ограниченно. При высоких температурах возможность образования твердых растворов также повышается, однако при охлаждении их однородность нарушается. Например, анортотлаз $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ расслаивается на ортоклаз-альбитовые пертиты.

образуют непрерывный ряд твердых растворов – плагиоклазов (совершенный изоморфизм); $r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{Al}^{3+}} = 1,00 + 0,51 = 1,51 \text{ \AA}$; $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Si}^{4+}} = 0,97 + 0,40 = 1,37 \text{ \AA}$;

$$\frac{1,51 - 1,37}{1,37} 100\% = 10\% < 15\%.$$

Плагиоклазы – настолько важная группа полевых шпатов, что эти твердые растворы разного состава имеют специальные названия: альбит (0–10 % анортита и 100–90 % альбита); олигоклаз (10–30 % анортита и 90–70 % альбита); андезин (30–50 % анортита и 70–50 % альбита); лабрадор (50–70 % анортита и 50–30 % альбита); битовнит (70–90 % анортита и 30–10 % альбита); анортит (90–100 % анортита и 10–0 % альбита).

Так как радиусы катионов возрастают сверху вниз в группах периодической системы элементов и уменьшаются слева направо в периодах, то при перемещении по диагонали из левого верхнего в правый нижний угол можно получить ионы с близкими радиусами ("правило диагоналей" А.Е. Ферсмана) (рис. 10.41).

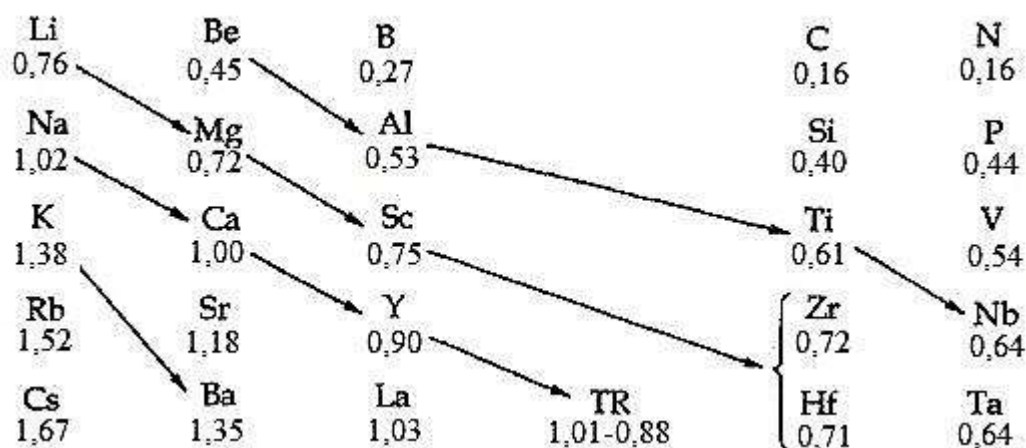
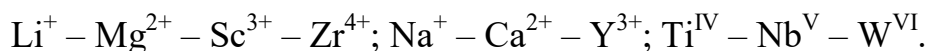


Рис.10.41. Диагональные ряды Гольдшмидта-Ферсмана (ионные радиусы указаны в Å)

Наиболее характерны следующие диагональные ряды:



Твердые растворы могут быть образованы не только изотипными, но и гомотипными (со сходной, но не вполне подобной структурой, например: глинозем Al_2O_3 и шпинель MgAl_2O_4) и даже гетеротипными (с различной структурой) соединениями (LiCl и MgCl_2). Кстати, наличие изотипии – не гарантия образования твердых растворов. Решающую роль играет близость радиусов частиц и сходный характер химической связи.

Особый случай гомотипии представляет *антиизоморфизм*, при котором разные соединения имеют один и тот же тип структуры, но позиции катионов заняты анионами и наоборот. Например, Be_2C имеет антифлюоритовую структуру.

Одной из разновидностей полиморфизма является *политипия* – сдвиг или поворот идентичных двумерных слоев, приводящий к образованию структурных разновидностей.

Изоморфизму противостоит явление *полиморфизма* ("многоформенность"). Полиморфизм – свойство некоторых веществ при неизменном химическом составе образовывать две или более модификаций (разновидностей) с различной кристаллической структурой и разными физико-химическими свойствами. Это явление также было открыто Э. Митчерлихом (1820). Так, карбонат кальция CaCO_3 встречается в природе в виде тригонального кальцита и ромбического арагонита. Кремнезем (диоксид кремния) SiO_2 образует множество полиморфных модификаций: кварц, тридимит, кристобалит, стишовит и др.

Полиморфизм элементов называют аллотропией (C: алмаз и графит).

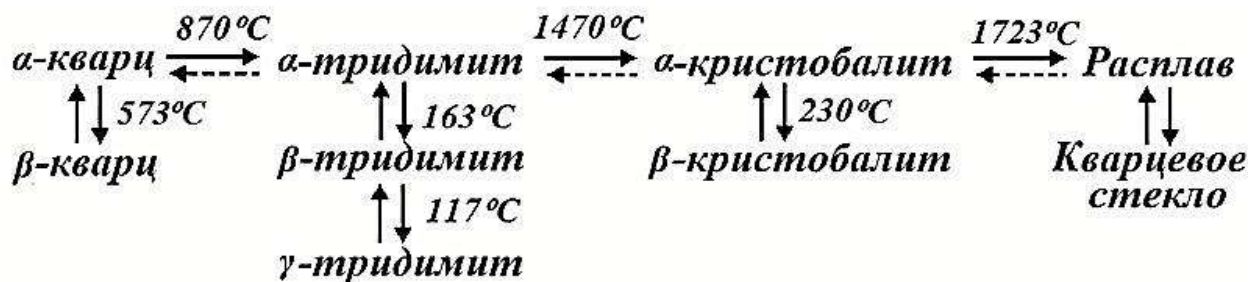
Каждая полиморфная модификация вещества стабильна в определенных условиях (температура, давление), но некоторые разновидности способны существовать и в неустойчивом (метастабильном) состоянии в несвойственных для них условиях. Очевидно, что при более высоких давлениях и низких температурах устойчивее структуры с повышенным координационным числом и большим коэффициентом упаковки. При низком давлении и повышенных температурах наблюдается обратная зависимость. Высокотемпературные фазы обычно имеют более симметричные, равномерные и разупорядоченные структуры по сравнению с низкотемпературными формами. Фазы высокого давления имеют большую плотность и часто обладают большим координационным числом и упорядоченностью по отношению к фазам обычного давления.

С термодинамической точки зрения различают обратимые (энантиотропные) превращения между равновесными фазами и необратимые (монотропные) полиморфные переходы метастабильной фазы в равновесную. Полиморфные превращения могут сопровождаться:

- 1) изменением координационного числа;
- 2) изменением второй координационной сферы;
- 3) нарушением упорядоченности по типу замещения или вращения;

4) магнитными или электронными переходами с изменением или без изменения структуры.

Ярчайшим проявлением полиморфизма служит сложный ряд полиморфных превращений кремнезема SiO_2 ¹:



На рис. 10.42 изображены проекции структур α - и β -кварца. Низкотемпературная (тригональная) и высокотемпературная (гексагональная) формы кварца могут кристаллизоваться в виде кристаллов, показанных на рис. 2.2, δ и ε соответственно.

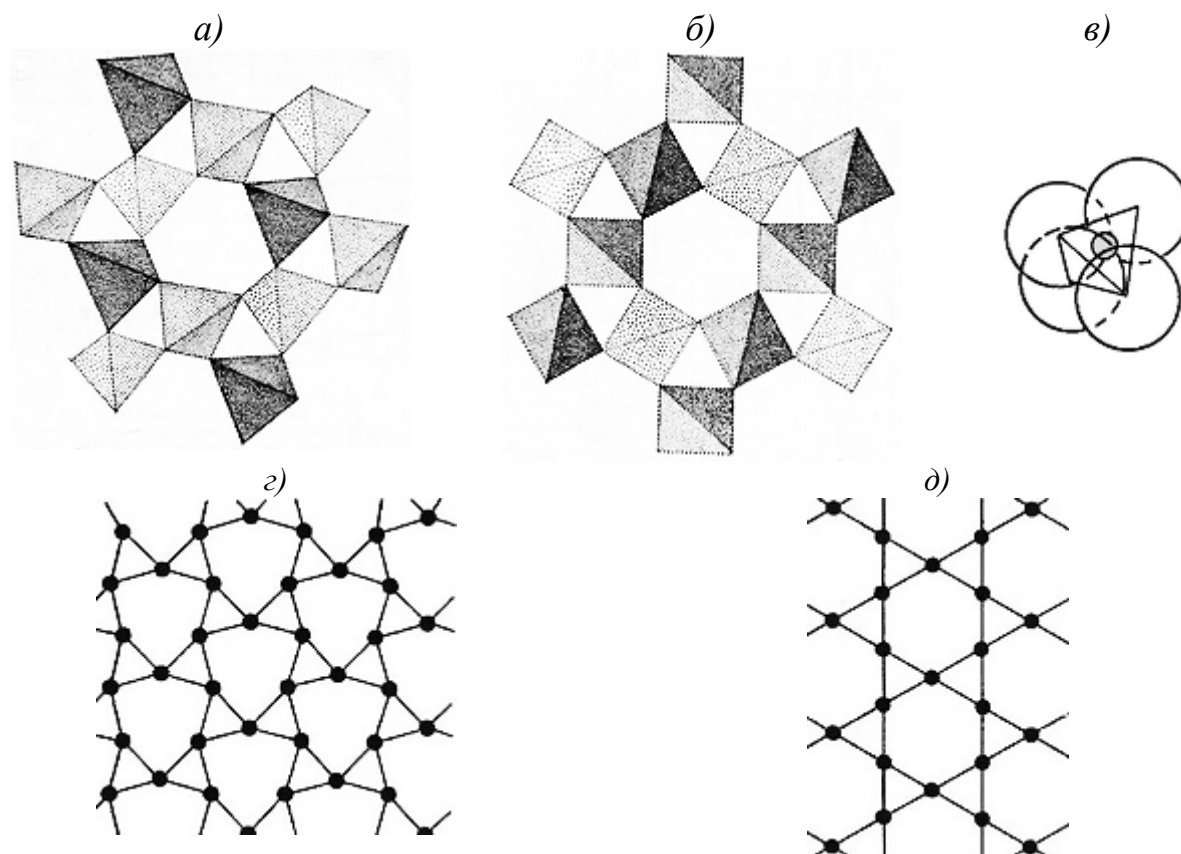


Рис. 10.42. Каркасные структуры низкотемпературного β -кварца (а) и высокотемпературного α -кварца (б) из кремнийкислородных тетраэдров (в) и проекции атомов кремния, находящихся в центрах тетраэдров, в структурах β -кварца (з) и α -кварца (д)

¹ В схеме использован физико-химический способ обозначения полиморфных модификаций; в кристаллохимии порядок обозначения обратный: α – низкотемпературная форма.

Структура α -кristобалита разобрана ранее (рис. 10.32); структуры β - и α -кварца, а также α -тридимита представлены на рис. 10.43.

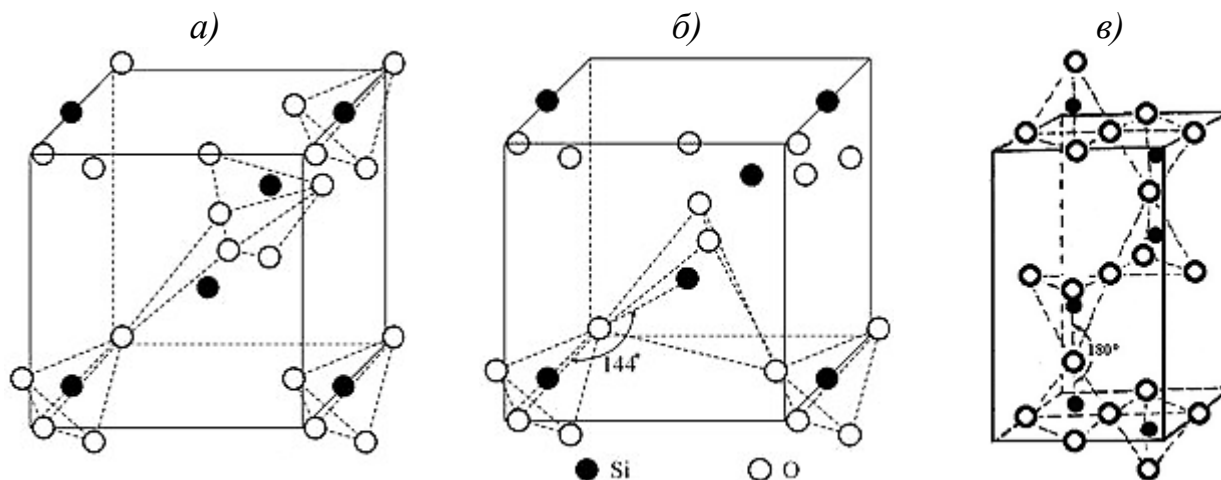


Рис. 10.43. Структуры низкотемпературного β -кварца (а), высокотемпературного α -кварца (б) и α -тридимита (в)

Кроме указанных модификаций, устойчивых при обычном давлении, кремнезем может образовывать разновидности, стабильные при высоких давлениях: китит, коэсит и стишовит (рис. 10.44). Стишовит (рис. 10.45) необычен тем, что является единственной модификацией, в которой кремний существует не в тетраэдрической, а в октаэдрической координации (к.ч. 6; к.м. – октаэдр SiO_6). Давление, при котором образуется стишовит, в природе соответствует глубине ~ 230 км. Для стишовита характерна и высокая плотность кристаллов – $4,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, в то время как у кварца $2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

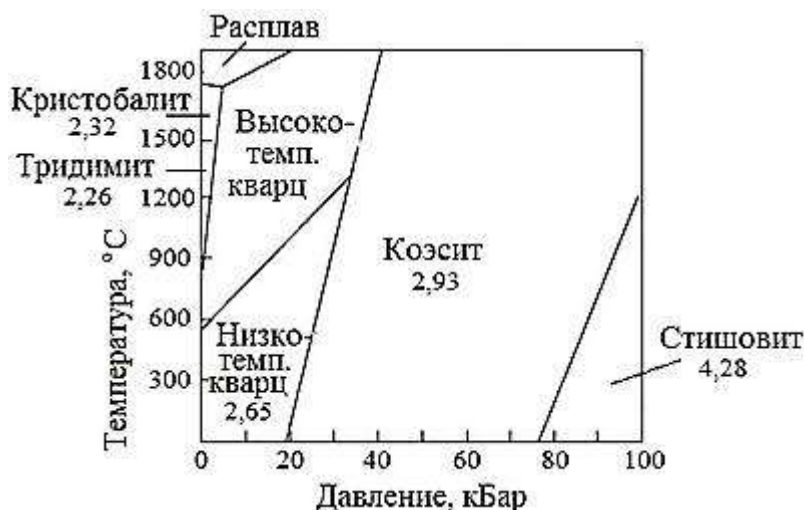


Рис. 10.44. Диаграмма состояния кремнезема SiO_2

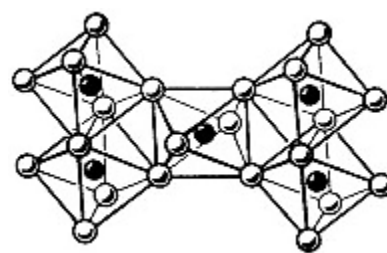


Рис. 10.45. Структура стишовита, сложенная октаэдрами

Если одно из веществ существует в виде нескольких полиморфных модификаций и растворяет определенное количество другого компонента без из-

менения собственной структуры, то такое явление называют *изополиморфизмом*. Например, твердый раствор



может иметь гексагональную, кубическую или триклинную сингонию.

Кроме полиморфизма, изоморфизму можно противопоставить *морфотропию* (от греч. слов "форма" и "поворот") – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц. Например: ZnS (тип сфалерита) – NiS (тип никелина) – CaS (тип галита).

Если изоморфное замещение совершается ионами разного размера в аналогичных по составу структурах, то в них может произойти перестройка структуры вплоть до перехода катионов в новую координацию. Например, карбонаты двухвалентных металлов, радиус которых меньше радиуса Ca^{2+} (0,1 нм) – MgCO_3 , CaCO_3 , FeCO_3 и др. – кристаллизуются по типу кальцита (тригональная сингония), а карбонаты с катионами большего размера – SrCO_3 , PbCO_3 , BaCO_3 – в структуре арагонита (ромбическая сингония).

10.1.8. Связь между плотностью вещества и параметрами кристаллической решетки

Плотность ρ есть отношение массы вещества к объему, который оно занимает. В частном случае

$$\rho = M / V_{\text{мол}}, \quad (10.27)$$

где M – относительная молекулярная масса; $V_{\text{мол}}$ – молярный объем данного вещества.

Очевидно, что справедлива пропорция:

Если в $V_{\text{мол}}$ содержится N_A молекул,
то в $V_{\text{эл.яч}}$ содержится n "молекул".

Отсюда

$$V_{\text{мол}} = \frac{N_A \cdot V_{\text{эл.яч}}}{n}, \quad (10.28)$$

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o b_o c_o \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta} ; \quad (10.31)$$

моноклинная сингония:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o b_o c_o \sin \beta ; \quad (10.32)$$

ромбическая:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o b_o c_o ; \quad (10.33)$$

тетрагональная:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o^2 c_o ; \quad (10.34)$$

гексагональная и тригональная:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o^2 c_o \sin 60^\circ \quad (10.35)$$

($\sin 60^\circ = 0,866$);

ромбоэдрическая:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o^3 \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha} ; \quad (10.36)$$

кубическая:

$$V_{\text{эл.яч}} = a_o^3 . \quad (10.37)$$

10.2. Примеры решения задач

Задача 1. *Оцените степень ионности связи в оксиде германия GeO_2 .*

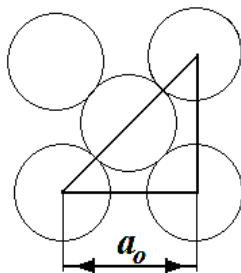
Решение.

Используем уравнение (10.1) и значения электроотрицательности элементов по Полингу (приложение 4):

$$\varepsilon = \frac{\kappa_O - \kappa_{\text{Ge}}}{\kappa_O + \kappa_{\text{Ge}}} = \frac{3,5 - 1,7}{3,5 + 1,7} = 0,35 (35\%).$$

Задача 2. *Кубическая ячейка с плотнейшей упаковкой атомов имеет параметр $a_o = 0,800$ нм. Определите радиус сферической частицы.*

Решение.



В кубической плотнейшей упаковке частицы соприкасаются по диагонали грани квадрата (рис. 10.46), значит:
 $4r = a_o / \sin 45^\circ$.

Отсюда

$$r = a_o / 4 \sin 45^\circ = 0,800 / (4 \cdot 0,707) = 0,283 \text{ нм.}$$

Рис. 10.46. Расположение частиц на грани ГЦК-решетки

Задача 3. Установите структурный тип, по которому кристаллизуется фторид бария BaF_2 , если известны ионные радиусы: $r_{Ba^{2+}} = 1,34 \text{ \AA}$, $r_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}$.

Решение.

Отношение ионных радиусов $r_k/r_a = 1,34/1,36 = 0,985$. Эта величина входит в интервал $0,732-1$ (см. табл. 10.2), что может свидетельствовать о формировании структурного типа флюорита CaF_2 (к.ч._{Ca} = 8, к.ч._F = 4).

Задача 4. По какому структурному типу кристаллизуется галенит PbS : галита $NaCl$ или сфалерита ZnS ? Подчиняется ли галенит правилу Магнуса? Ответ подтвердите расчетом, считая радиусы ионов известными. Параметр решетки PbS $a_o = 0,592 \text{ нм}$.

Решение.

Отношение ионных радиусов рассчитываем с помощью табл. П.2 в приложении 5: $r_k/r_a = 1,20/1,81 = 0,663$. Так как $0,414 < 0,663 < 0,732$, галенит в соответствии с правилом Магнуса должен кристаллизоваться по типу галита $NaCl$ (к.ч. 6).

Проверим это заключение независимым расчетом.

В структурном типе галита (см. рис. 10.25) параметр решетки равен:

$$a_o = 2(r_k + r_a) = 2(1,20 + 1,81) = 6,02 \text{ \AA} = 0,602 \text{ нм}.$$

Для структурного типа сфалерита ZnS фактором, определяющим параметр, является образование гранецентрированной кубической решетки из ионов S^{2-} , то есть соприкосновение частиц по диагонали грани (см. рис. 10.46).

$$a_o' = 4r_a \sin 45^\circ = 4 \cdot 0,181 \cdot 0,707 = 0,512 \text{ нм}.$$

Сравним полученные значения a_o и a_o' с данной величиной параметра решетки PbS , равной $0,592 \text{ нм}$.

Относительное отклонение рассчитанных величин от параметра составляет:

$$\Delta = (0,602 - 0,592)100/0,592 = 2 \text{ \%};$$

$$\Delta' = (0,592 - 0,512)100/0,592 = 13,5 \text{ \%}.$$

Поскольку меньшее значение отклонения соответствует первому варианту, делаем вывод о том, что галенит PbS действительно кристаллизуется по типу галита $NaCl$.

Задача 5. Определите коэффициент упаковки в гексагональной плотнейшей упаковке рения, если параметры решетки, \AA , равны: $a_o = 2,760$; $c_o = 4,458$.

Решение.

Известно, что коэффициент упаковки есть отношение объема частиц к объему элементарной ячейки:

$$K_y = V_{\text{ч-ц}} / V_{\text{яч}}. \quad (10.38)$$

Объем частиц $V_{\text{ч-ц}} = n \cdot 4/3 \pi r_{\text{Re}}^3$.

В гексагональной элементарной ячейке (рис. 10.16, в) число атомов n равно:

$$n = 4 \cdot 1/12 + 4 \cdot 1/6 + 1 = 2.$$

Атомный радиус равен $r_{\text{Re}} = a_0/2 = 2,76/2 = 1,38 \text{ \AA}$, поэтому

$$V_{\text{ч-ц}} = 2 \cdot 4/3 \cdot 3,14 \cdot 1,38^3 = 22,01 \text{ \AA}^3.$$

Для гексагональной ячейки

$$V_{\text{яч}} = a_0^2 \cdot c_0 \sin 60^\circ = 2,76^2 \cdot 4,458 \cdot 0,866 = 29,41 \text{ \AA}^3.$$

Таким образом,

$$K_y = 22,01 / 29,41 = 0,748 \text{ или } 74,8 \text{ \%}.$$

Задача 6. В структуре шпинели MgAl_2O_4 ионы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку (КПУ), координационные числа магния и алюминия равны 4 и 6 соответственно. В каких пустотах размещается каждый вид катионов? Какую часть пустот занимают катионы?

Решение.

Поскольку в тетраэдрических пустотах могут размещаться частицы с к.ч. 4, а в октаэдрических – частицы с к.ч. 6, следовательно, ионы магния располагаются в T -пустотах, а ионы алюминия – в O -пустотах.

В соответствии с формулой шпинели на 4 аниона кислорода приходится 1 ион Mg^{2+} и 2 иона Al^{3+} . 4 частицы участвуют в создании КПУ, значит, $a = 4$. Отсюда следует, что число O -пустот также равно 4, а число T -пустот равно $2a$, то есть 8. Два иона Al^{3+} занимают 4 O -пустоты или их половину. Единственный ион Mg^{2+} приходится на 8 T -пустот, следовательно, занято лишь 1/8 тетраэдрических пустот.

Задача 7. Атомы меди образуют кубическую плотнейшую упаковку и одновременно занимают все октаэдрические пустоты. В $1/2$ тетраэдрических пустот находятся атомы марганца, а в оставшихся – атомы алюминия. Выведите формулу интерметаллида и изобразите его элементарную ячейку.

Решение.

КПУ тождественна гранецентрированной кубической (ГЦК) ячейке, для которой число атомов равно:

$$a = n_{\text{Cu}}' = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4.$$

В плотнейшей упаковке *O*-пустот столько же, сколько атомов, создающих упаковку:

$$n_{\text{Cu}}'' = a = 4.$$

Общее число атомов меди равно:

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}}' + n_{\text{Cu}}'' = 4 + 4 = 8.$$

Число *T*-пустот вдвое больше, то есть $2a$, из них половина приходится на атомы марганца: $n_{\text{Mn}} = 4$, а вторая половина – на атомы алюминия: $n_{\text{Al}} = 4$.

Таким образом, формула интерметаллида: $\text{Cu}_8\text{Mn}_4\text{Al}_4$ или в сокращенном виде: Cu_2MnAl . Элементарная ячейка изображена на рис. 10.47.

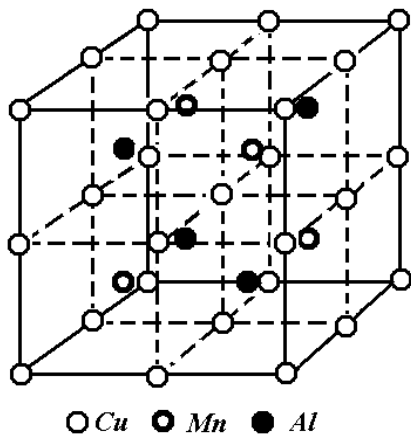


Рис. 10.47. Структура интерметаллида (к задаче 7)

Задача 8. Возможно ли гетеровалентное замещение ионов Ca^{2+} и Ti^{4+} в перовските на K^+ и V^{5+} ?

Решение.

Известно, что замещение ионов возможно, если относительная разность в радиусах замещаемых и замещающих ионов не превышает 15 % (для совершенного изоморфизма).

Ионные радиусы, нм (приложение 5): Ca^{2+} 0,100; Ti^{4+} 0,068; K^+ 0,133; V^{5+} 0,059.

$$r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,100 + 0,068 = 0,168 \text{ нм};$$

$$r_{\text{K}^+} + r_{\text{V}^{5+}} = 0,133 + 0,059 = 0,192 \text{ нм}.$$

Относительная разность радиусов $\Delta = (0,192 - 0,168) / 0,168 = 0,143 = 14,3 \%$.

Указанное замещение возможно, так как $\Delta < 15 \%$, но из-за близости полученной величины к предельному значению при пониженных температурах возможно частичное расслоение твердого раствора.

Задача 9. Какой из минералов меди – азурит $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ или малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки, Å: $a_o = 9,50$; $b_o = 11,97$; $c_o = 3,24$; $\beta = 98,7^\circ$ ($n = 4$) и имеет плотность $3,98 \text{ г/см}^3$?

Решение.

Выразим молекулярную массу соединения из уравнения (10.29, а) и подставим из уравнения (10.32) объем элементарной ячейки для моноклинной сингонии:

$$M = \frac{\rho \cdot 0,6022 V_{\text{эл.яч}}}{n} = \frac{\rho \cdot 0,6022 a_o \cdot b_o \cdot c_o \sin \beta}{n};$$

$$M = \frac{3,98 \cdot 0,6022 \cdot 9,50 \cdot 11,97 \cdot 3,24 \sin 98,7^\circ}{4} = 218,2.$$

Молекулярные массы минералов, вычисленные по химическим формулам, равны:

$$M_{\text{азурит}} = 3 \cdot 63,5 + 2 \cdot 16,0 + 2 \cdot 1,0 + 2 \cdot 12,0 + 6 \cdot 16,0 = 344,5;$$

$$M_{\text{малахит}} = 2 \cdot 63,5 + 2 \cdot 16,0 + 2 \cdot 1,0 + 12,0 + 3 \cdot 16,0 = 221,0.$$

Очевидно, что вычисленная выше молекулярная масса соответствует минералу азуриту.

Относительная ошибка определения молекулярной массы составляет:

$$\Delta = (221,0 - 218,2) 100 / 221,0 = 1,3 \%.$$

Задача 10. Сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ и трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в моноклинной сингонии ($n = 4$) с параметрами: $a_1 = 12,83$; $b_1 = 9,03$; $c_1 = 13,44$ Å; $\beta_1 = 123^\circ$; $a_2 = 20,41$; $b_2 = 3,49$; $c_2 = 10,31$ Å; $\beta_2 = 106,3^\circ$. Одинакова ли плотность кристаллов соды и троны?

Решение.

1-й способ:

$$\rho_1 = \frac{M_1 \cdot n}{0,6022 a_1 \cdot b_1 \cdot c_1 \sin \beta_1} = \frac{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 + 20 \cdot 1 + 10 \cdot 16) \cdot 4}{0,6022 \cdot 12,83 \cdot 9,03 \cdot 13,44 \sin 123^\circ} = 1,45 \text{ г/см}^3,$$

$$\rho_2 = \frac{M_2 \cdot n}{0,6022 a_2 \cdot b_2 \cdot c_2 \sin \beta_2} = \frac{(3 \cdot 23 + 2 \cdot 12 + 1 + 6 \cdot 16 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 16)4}{0,6022 \cdot 20,41 \cdot 3,49 \cdot 10,31 \sin 106,3^\circ} = 2,13 \text{ г/см}^3.$$

Плотности кристаллов соды и троны отличаются в $2,13/1,45 = 1,5$ раза или на $(2,13-1,45)100 / 1,45 = 47 \%$.

2-й способ:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_2 \cdot a_1 \cdot b_1 \cdot c_1 \cdot \sin \beta_1}{M_1 \cdot a_2 \cdot b_2 \cdot c_2 \cdot \sin \beta_2};$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(3 \cdot 23 + 2 \cdot 12 + 1 + 6 \cdot 16 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 16)12,83 \cdot 9,03 \cdot 13,44 \sin 123^\circ}{(2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 + 20 \cdot 1 + 10 \cdot 16)20,41 \cdot 3,49 \cdot 10,31 \sin 106,3^\circ} = 1,5.$$

Плотности кристаллов соды и троны отличаются в 1,5 раза.

Задача 11. Бромеллит BeO кристаллизуется по типу вюртцита с параметрами решетки, нм: $a_0 = 0,269$; $c_0 = 0,439$. Рассчитайте плотность кристаллов BeO и кратчайшие расстояния между частицами Be-Be , O-O , Be-O . Определив ионные радиусы Be и O , оцените коэффициент упаковки структуры.

Решение.

Плотность кристаллов равна:

$$\rho = \frac{M \cdot n}{0,6022 V_{\text{эл.яч}}} = \frac{(9+16)2}{6,022 \cdot 10^{26} (0,269 \cdot 10^{-9})^2 0,439 \cdot 10^{-9} \sin 60^\circ} = 3,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3.$$

Кратчайшие расстояния между ионами $\text{Be}^{2+} - \text{Be}^{2+}$ и $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ равны между собой и равны параметру $a_0 = 0,269$ нм (рис. 10.30).

Прежде чем рассчитать кратчайшее расстояние $\text{Be}^{2+} - \text{O}^{2-}$, определим отношение c_0/a_0 :

$$c_0/a_0 = 0,439/0,269 = 1,631.$$

Это значение практически совпадает с величиной $c/a = 1,633$, справедливой для идеальной ГПУ, в центре T -пустот которой находятся частицы Be (см. уравнение 10.22). Очевидно, что ион O^{2-} , находящийся внутри элементарной ячейки (рис. 10.30), удален от плоскости (001) на $c_0/2$, а ион Be^{2+} внутри тетраэдра отстоит на $1/3$ высоты тетраэдра от плоскости основания. Значит, расстояние $\text{Be} - \text{O}$ составляет $2/3$ этой высоты, то есть:

$$l_{\text{Be-O}} = \frac{2}{3} \frac{c_0}{2} = 0,439/3 = 0,146 \text{ нм}.$$

(Если бы отношение c_0/a_0 заметно отличалось от величины 1,633, то нужно было бы дополнительно рассчитать расстояние l' по уравнению (10.23)).

Так как $l_{O-O}=0,269$ нм, радиус иона кислорода вдвое меньше, то есть $r_{O^{2-}}=0,135$ нм. Расстояние между ионами бериллия и кислорода складывается из их ионных радиусов, значит: $l_{Be-O}=r_{Be^{2+}}+r_{O^{2-}}$.

Отсюда $r_{Be^{2+}}=l_{Be-O}-r_{O^{2-}}=0,146-0,135=0,011$ нм.

(В действительности $r_{Be^{2+}}=0,035$ нм; такое большое расхождение можно объяснить тем, что BeO нельзя считать ионным соединением.)

Коэффициент упаковки составляет:

$$K_y = \frac{V_{ч-ц}}{V_{эл.яч}} = \frac{2(V_{Be} + V_O)}{a_0^2 \cdot c_0 \sin 60^\circ} = \frac{2 \cdot 4/3\pi(r_{Be}^3 + r_O^3)}{a_0^2 \cdot c_0 \sin 60^\circ} =$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot 3,14(0,011 \cdot 10^{-9})^3 + (0,135 \cdot 10^{-9})^3}{(0,269 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,439 \cdot 10^{-9} \cdot 0,866} = 0,75 \text{ (75 \%)}.$$

10.3. Порядок выполнения работы № 9

1. Изобразите анализируемую кристаллическую решетку, дайте ее название.
2. Выделите в решетке элементарную ячейку, зарисуйте ее в рабочей тетради.
3. Определите сингонию, к которой принадлежит модель.
4. Установите типы решеток Бравэ, образуемых каждым видом атомов.
5. Опишите структуру: *позиции* всех видов атомов и их *координаты*.
6. Охарактеризуйте структуру с точки зрения принципа плотнейших упаковок (есть ли ПУ; если есть, то какого типа; как заполнены пустоты).
7. Основываясь на положении элементов, образующих соединение, в периодической таблице элементов и на величинах электроотрицательности (табл. П.10), охарактеризуйте тип химической связи. Если возможно, оцените степень ионности связи.
8. Установите координационное число и вид координационного многогранника для каждого вида атомов. Для соединений с преимущественно ионной связью проверьте, выполняется ли правило Магнуса.
9. Рассчитайте кратчайшие расстояния между частицами в кристаллической решетке, используя литературные значения параметров (для некоторых соединений величины параметров приведены в приложении б).
10. Определите число формульных единиц в элементарной ячейке.

11. Выполните расчет плотности кристаллов анализируемого соединения. Сопоставьте полученное значение с литературными данными.

10.4. Пример анализа кристаллической решетки

10.4.1. Кристаллическая решетка никелина NiAs

Никелин имеет гексагональную структуру (рис. 10.48).

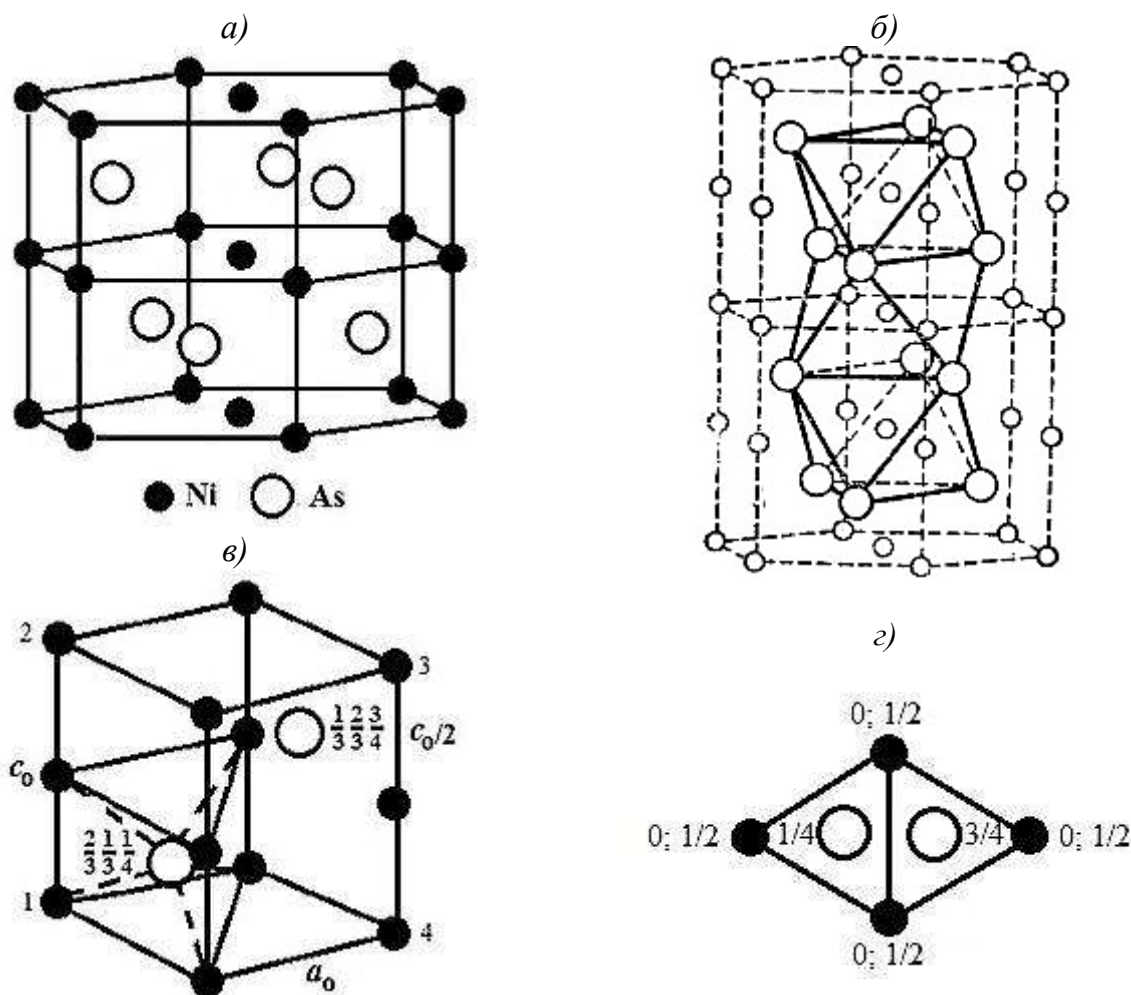


Рис. 10.48. Кристаллическая решетка никелина NiAs (a); удвоенная решетка (б); элементарная ячейка (в); проекция ячейки на плоскость (0001) (г)

Элементарная ячейка (рис. 10.48, в) составляет 1/3 кристаллической решетки (рис. 10.48, а). Ячейка из атомов никеля представляет собой примитивную гексагональную ячейку Бравэ. Атомы мышьяка образуют двухслойную, то есть гексагональную плотнейшую упаковку. В ней все октаэдрические пустоты заняты атомами никеля, а тетраэдрические пустоты свободны.

Атомы никеля находятся в вершинах и в серединах вертикальных ребер, а атомы мышьяка – в каждой из тригональных призм, на которые можно разбить исходную решетку; координаты атомов указаны на рис. 10.48, в, г.

Учитывая положение никеля и мышьяка в периодической таблице и величины электроотрицательности элементов: As 2,0; Ni – около 1,6, как для типичного *d*-элемента, считаем, что химическая связь в арсениде никеля преимущественно ковалентная с некоторой долей ионной составляющей.

$K.ч._{Ni} = k.ч._{As} = 6$, однако координационные многогранники различны: $AsNi_6$ – комбинация из тригональной призмы и пинакоида (выделена на рис. 10.48, в), а $NiAs_6$ – неравноосный октаэдр (рис. 10.48, б).

Параметры решетки никелина (приложение 6): $a_0 = 3,61 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,02 \text{ \AA}$; $c_0/a_0 = 1,39$ (меньше 1,633), поэтому октаэдр $NiAs_6$ является искаженным (сплюснутым).

Расстояние между атомами никеля и мышьяка можно рассчитать по уравнению (10.23):

$$l_{Ni-As} = \sqrt{\frac{a_0^2}{3} + \frac{c'^2}{4}} = \sqrt{\frac{3,61^2}{3} + \frac{(5,02/2)^2}{4}} = 2,43 \text{ \AA};$$

$$l_{Ni-Ni} = l_{As-As} = a_0 = 3,6 \text{ \AA}.$$

Атомы никеля находятся в вершинах ячейки и в серединах ребер, поэтому число атомов, полностью принадлежащих ячейке, равно:

$$n_{Ni} = (4 \cdot 1/12 + 4 \cdot 1/6) + (2 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/3) = 2.$$

На проекции элементарной ячейки на плоскость (0001) (рис. 10.48, г) видно, что двугранные углы не являются прямыми; два из четырех составляют 120° , а оставшиеся два – по 60° . Двугранные углы по 60° "вырезают" из каждого из четырех атомов (1–4, пронумерованы на рис. 10.48, а) по $1/6$ его части, но эта $1/6$ делится еще дополнительно пополам между двумя ячейками, расположенными выше и ниже данного атома, то есть анализируемой ячейке принадлежит лишь $1/12$ часть атома. Углы по 120° "вырезают" по $1/3 \cdot 1/2 = 1/6$ части атомов. Доли частиц, находящихся на вертикальных ребрах, в 2 раза больше (табл. 10.3).

Внутри элементарной ячейки находятся два атома мышьяка, то есть $n_{As} = 2$. Из двух атомов никеля и двух атомов мышьяка можно составить две "молекулы" (формульные единицы) $NiAs$; $n_{NiAs} = 2$.

Плотность никелина можно рассчитать по уравнениям (10.29), (10.29, а):

$$\rho = \frac{M \cdot n}{0,6022 V_{эл.яч}} = \frac{(58,7 + 74,9)2}{0,6022 \cdot 3,61^2 \cdot 5,02 \cdot 0,866} = 7,83 \text{ г/см}^3;$$

$$V_{\text{эл.яч}} = a_0^2 \cdot c_0 \sin 60^\circ.$$

Справочное значение плотности никелина (приложение 6) также равно $7,83 \text{ г/см}^3$.

10.4.2. Кристаллическая решетка интерметаллида FeNi_3

Никелид железа FeNi_3 относится к интерметаллидам со сверхструктурой, в которой оба вида металла выполняют одну функцию.

FeNi_3 кристаллизуется в кубической сингонии (рис. 10.49).

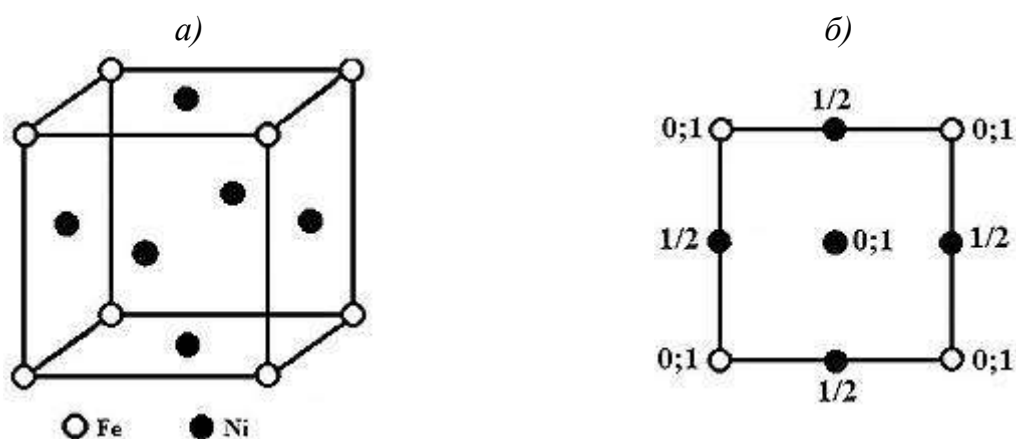


Рис. 10.49. Кристаллическая решетка никелида железа FeNi_3 (а); проекция элементарной ячейки на плоскость (001) (б)

Атомы железа и никеля совместно образуют гранецентрированную кубическую решетку, причем атомы Fe находятся в вершинах элементарной ячейки, а атомы Ni – в центрах граней. Координаты атомов указаны на рис. 10.49, б.

Так как железо и никель имеют близкие значения электроотрицательности (оба d -элементы, расположенные в одной группе периодической системы элементов), поэтому химическая связь в структуре преимущественно металлическая с некоторой долей ковалентной составляющей за счет участия в ней d -электронов.

ГЦК-решетка является кубической плотнейшей упаковкой атомов Fe и Ni, в которой все пустоты (T - и O -) свободны.

Координационное число атомов в ПУ равно 12 (в сверхструктурах разделение на два вида атомов не производят); следовательно, координационный многогранник – кубооктаэдр.

Параметр ячейки FeNi_3 $a_0 = 3,552 \text{ \AA}$. Следовательно, кратчайшее расстояние между частицами Fe – Ni составляет:

$$l_{\text{Fe-Ni}} = \frac{a_0}{2} / \sin 45^\circ = 3,552 / (2 \cdot 0,707) = 2,51 \text{ \AA};$$

$$l_{\text{Fe-Fe}} = l_{\text{Ni-Ni}} = a_0 = 3,552 \text{ \AA}.$$

Элементарной ячейке принадлежит 1 атом железа ($8 \cdot 1/8$) и 3 атома никеля ($6 \cdot 1/2$), из которых можно составить одну "молекулу" FeNi_3 , значит, число формульных единиц $n = 1$.

Плотность кристаллов рассчитываем по уравнению (10.29, а):

$$\rho = \frac{M \cdot n}{0,6022 V_{\text{эл.яч}}} = \frac{(55,8 + 58,7 \cdot 3)1}{0,6022 \cdot 3,552^3} = 8,59 \text{ г/см}^3.$$

10.5. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. В чем различие понятий "структура" и "структурный тип"?
2. Как образуется ионная связь? Ковалентная связь? Металлическая связь? Межмолекулярная связь? В чем различие между этими типами связи?
3. Почему в металлах не могут реализоваться ионная и ковалентная связи?
4. Что означает сферическая симметричность связи?
5. Как влияет тип химической связи на свойства твердых тел?
6. Из каких частиц могут быть построены кристаллы?
7. Из каких частиц построены кристаллы: а) алмаза, б) сахара, в) поваренной соли, г) железа?
8. Что иллюстрирует тетраэдр Гримма?
9. Почему нельзя точно определить величины атомных и ионных радиусов?
10. Чем отличаются атомные и ионные радиусы?
11. Ионы Na^+ , Mg^{2+} и Al^{3+} имеют одинаковое количество электронов. Одинаковы ли их ионные радиусы? Почему?
12. Запишите частицы одного и того же элемента в порядке убывания их радиусов: атомы, катионы, анионы.
13. В чем заключается принцип расчета ионных радиусов по Ланде?
14. Как изменяются радиусы ионов с одинаковым зарядом, принадлежащих одной подгруппе периодической системы элементов, с возрастанием порядкового номера?
15. Как изменяются радиусы ионов с увеличением заряда?

16. Какими – гомодесмическими или гетеродесмическими – являются кристаллические структуры CO , TiN , K_2CO_3 ? Ответ обоснуйте.
17. Оцените степень ионности связи по величинам электроотрицательности Полинга в соединениях: а) K_2O ; б) CaO ; в) Y_2O_3 ; г) TiO_2 ; д) Al_2O_3 ; е) SnO_2 ; ж) Li_2O .
18. Расстояния между частицами в соединениях NaF , MgO , ScN и TiC примерно одинаковы. Чем можно объяснить существенное различие в свойствах этих веществ?
19. Расстояния между частицами в следующих парах соединений: а) NaF и CuCl ; б) NaCl и AgI ; в) CaO и BeTe ; г) BaO и CdTe практически одинаковы. По какой причине столь различны их свойства?
20. Как и почему изменяются свойства, являющиеся функцией прочности связи, в следующих рядах соединений: а) $\text{CaO} - \text{CaS} - \text{CaSe} - \text{CaTe}$; б) $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{NaBr} - \text{NaI}$; в) $\text{KF} - \text{RbF} - \text{CsF}$; г) $\text{MgO} - \text{SrO} - \text{BaO}$?
21. Как определяют координационные числа в атомных и ионных структурах?
22. Для каких типов кристаллов характерны высокие координационные числа? Приведите примеры.
23. Что такое координационный многогранник? Что он характеризует?
24. Изобразите структуру CsCl с помощью координационных многогранников.
25. Что означают записи: C_3 , C_4 , CsCl_8 , TiO_6 , OSi_2 ?
26. Каково координационное число для атомов вещества, кристаллизующегося с образованием: а) примитивной кубической решетки; б) объемно-центрированной кубической решетки; в) гранецентрированной кубической решетки?
27. Как влияет отношение $r_{\text{к}}/r_{\text{а}}$ на структуру соединений?
28. Пользуясь правилом Магнуса, предскажите координационные числа ионов в кристаллах: а) CsCl , б) SrS , в) PbF_2 , г) KCl , д) BeO , е) ThO_2 , ж) RbI , з) UO_2 , и) CsBr , к) KBr , л) CdF_2 , м) PbO_2 , н) BaF_2 , о) CsI , п) CoF_2 . (Используйте значения ионных радиусов, приведенные в табл. П2 приложения 5.)
29. Пользуясь правилом Магнуса, установите, кристаллизуются ли пары соединений по одному структурному типу: а) KBr и BaTe ; б) CsBr и KBr ; в) NaI и CsI ; г) MgO и LiF ; д) MgS и LiI ; е) CaTe и MgTe ; ж) MgTe и BeO ; з) BaF_2 и MnF_2 ; и) ThO_2 и PbO_2 ; к) NiF_2 и MgF_2 ; л) SnO_2 и SiO_2 ; м) PbO_2 и GeO_2 .

30. Что такое коэффициент упаковки? Может ли этот коэффициент быть:
а) больше 1; б) меньше 1; в) больше 0,74; г) меньше 0,74?
31. Чем отличаются кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки?
32. Есть ли в ГПУ поворотная ось шестого порядка? Третьего порядка?
33. Во всех ли сингониях возможна плотнейшая упаковка частиц в кристаллах?
34. Как связаны между собой количество частиц, образующих плотнейшую упаковку, и число тетраэдрических и октаэдрических пустот?
35. В каких пустотах – тетраэдрических или октаэдрических – могут разместиться частицы большего размера: а) в КПУ; б) в ГПУ; в) в ОЦК-решетке?
36. В какой решетке – ОЦК или ГЦК – выше коэффициент упаковки?
37. Возможно ли заполнение пространства внутри кристалла с коэффициентом упаковки более 74 %? Если да, то при каком условии?
38. Почему в ионных структурах наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6?
39. Если упаковку создают ионы B , то могут ли в структуре AB быть заполнены: а) все О-пустоты; б) все Т-пустоты; в) все О- и Т-пустоты; г) $\frac{1}{2}$ О-пустот; д) $\frac{1}{2}$ Т-пустот?
40. Если упаковка образована ионами B , то в структуре какого соединения – A_2B или AB_2 – могут быть заполнены: а) все О-пустоты; б) все Т-пустоты; в) все О- и Т-пустоты; г) $\frac{1}{2}$ О-пустот; д) $\frac{1}{2}$ Т-пустот?
41. В кристаллической структуре AB_2C_4 атомы C образуют плотнейшую упаковку. Координационное число атомов A равно 4, а атомов B – 6. Каков тип занятых пустот? Какая часть пустот заполнена?
42. В кристаллической структуре $A_xB_yC_{12}$ атомы C образуют плотнейшую упаковку. Атомы A занимают $\frac{3}{8}$ Т-пустот, а атомы B – $\frac{2}{3}$ О-пустот. Установите состав вещества, вычислив значения x и y .
43. В кристаллической структуре $A_xB_yC_6$ атомы C образуют плотнейшую упаковку. Атомы A занимают $\frac{2}{3}$ Т-пустот, а атомы B – $\frac{1}{3}$ О-пустот. Установите состав вещества, вычислив значения x и y .
44. В кристаллической структуре состава $A_xB_2C_y$ атомы C образуют плотнейшую упаковку. Атомы A занимают $\frac{1}{4}$ Т-пустот, а атомы B – все О-пустоты. Установите состав вещества, вычислив значения x и y .

45. В кристаллической структуре состава ABC_2 атомы C образуют плотнейшую шаровую упаковку. Координационное число атомов A равно 6, а атомов B – 4. Каков тип занятых пустот? Какая часть пустот каждого типа занята?
46. В кристаллической структуре состава A_3B_x атомы A образуют плотнейшую шаровую упаковку, а атомы B занимают $2/3$ O -пустот. Установите состав вещества, вычислив значение x .
47. В структуре нитрида алюминия AlN гексагональная плотнейшая упаковка образована атомами азота, а атомы Al находятся в T -пустотах. Какая часть T -пустот занята?
48. В структуре никелина $NiAs$ атомы мышьяка образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы никеля находятся в O -пустотах. Определите, какая часть пустот занята.
49. Кубическая плотнейшая упаковка в структуре CdF_2 образована атомами кадмия; атомы фтора располагаются в пустотах одного вида. Можно ли однозначно определить, в каких пустотах находятся частицы фтора? Почему?
50. В кристаллической решетке силицида магния Mg_2Si кубическая плотнейшая упаковка образована атомами кремния, а атомы магния размещаются в пустотах одного типа. Какие пустоты и в каком количестве заняты?
51. В одной из модификаций оксида лантана La_2O_3 КПУ образована ионами лантана, а в T -пустотах размещены ионы кислорода. Какая часть пустот заполнена?
52. В структуре нитрида цинка Zn_3N_2 КПУ образована атомами азота, а атомы Zn находятся в T -пустотах. Какая часть пустот занята?
53. Структура нитрида железа представляет собой ГЦК-ячейку железа, в центре которой располагается один атом азота. В пустоте какого вида находится атом азота? Какая часть пустот остается свободной?
54. Халькопирит $CuFeS_2$ имеет КПУ из атомов серы; атомы меди и железа занимают $1/2$ пустот одного вида. В каких пустотах располагаются медь и железо?
55. В минерале станнине Cu_2FeSnS_4 КПУ образована атомами серы, а атомы металлов (Cu , Fe , Sn) размещены в T -пустотах. Какая часть T -пустот занята?
56. В структуре $CsCuCl_3$ в пустотах ГПУ из ионов Cs^+ и Cl^- находятся ионы Cu^{2+} , имеющие к.ч. 4. Какая часть пустот этого вида занята?

57. Кристаллы CsNiCl_3 имеют следующую структуру: атомы Cl и Cs образуют совместно двуслойную плотнейшую упаковку, а атомы Ni находятся в *O*-пустотах. Определите, какая часть этих пустот заполнена.
58. В метавольфрамате натрия NaWO_3 КПУ образуют ионы кислорода. В каких пустотах размещаются катионы и какую часть пустот они занимают, если известно, что занятых *O*-пустот в 4 раза больше, чем *T*-пустот?
59. В структуре ганита ZnAl_2O_4 ионы кислорода образуют КПУ; координационные числа цинка и алюминия равны 4 и 6 соответственно. В каких пустотах они размещаются и какую часть пустот занимают?
60. В структуре якобсита Fe_2MnO_4 КПУ образуют ионы кислорода. В каких пустотах размещаются катионы и какую часть пустот они занимают, если известно, что занятых *O*-пустот в 4 раза больше, чем *T*-пустот?
61. В гексафторренате калия K_2ReF_6 плотнейшая упаковка образована анионами ReF_6^{2-} . В каких пустотах располагаются ионы K^+ ?
62. В форстерите $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ гексагональная плотнейшая упаковка образована ионами кислорода. В каких пустотах находятся ионы магния и кремния, если свободных *T*-пустот остается в 3,5 раза больше, чем *O*-пустот?
63. В фаялите $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ гексагональная плотнейшая упаковка образована ионами кислорода; атомы кремния находятся в *T*-пустотах, атомы железа – в *O*-пустотах. Какая часть пустот заполнена?
64. Фторобериллат натрия $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ имеет гексагональную плотнейшую упаковку из ионов F^- . Какая часть пустот занята, если известно, что ионы натрия имеют к.ч. 6, а бериллия – к.ч. 4?
65. В решетке оксида рения ReO_3 атомы Re находятся в вершинах кубической ячейки, а атомы кислорода – в серединах всех ее ребер. Определите координационные числа рения и кислорода. Есть ли в ReO_3 плотнейшая упаковка?
66. Есть ли в структуре оксида серебра Ag_2O плотнейшая упаковка, если атомы кислорода образуют ОЦК-решетку, а ионы серебра заполняют *T*-пустоты. Какая часть пустот занята? Назовите координационные числа и координационные многогранники для ионов.
67. Определите формулу иодида меди CuI_x , если ионы I^- образуют кубическую плотнейшую упаковку, а ионы меди размещаются в $\frac{1}{2}$ *T*-пустот.

68. Определите формулу фторида радия RaF_x , если известно, что ионы радия образуют кубическую плотнейшую упаковку, а ионы F^- заполняют все T -пустоты.
69. В германиде магния Mg_xGe кубическую плотнейшую упаковку образуют атомы германия, а ионы магния заполняют все T -пустоты. Определите формулу соединения.
70. В структуре одного из оксидов свинца Pb_xO ионы кислорода образуют ОЦК-решетку, а ионы свинца заполняют $1/3$ T -пустот. Определите формулу оксида.
71. В структуре одного из оксидов марганца кубическую плотнейшую упаковку образуют атомы Mn , а атомы кислорода размещаются в $3/4$ T -пустот. Какой из оксидов – MnO , Mn_2O_3 или MnO_2 – имеется в виду?
72. В структуре сульфида никеля Ni_3S_x атомы никеля занимают $1/8$ T -пустот и $1/2$ O -пустот. Определите формулу сульфида, если известно, что атомы серы образуют плотнейшую упаковку.
73. В интерметаллиде Mg_xCu_y атомы магния образуют кубическую плотнейшую упаковку и находятся в $1/2$ T -пустот, а оставшиеся T -пустоты заполнены группами, состоящими из 4-х атомов меди (Cu_4). Определите простейшую формулу интерметаллида.
74. В структуре $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_4$ кубическая плотнейшая упаковка образована ионами кислорода; катионы магния занимают $1/8$ T -пустот, а алюминия – $1/2$ O -пустот. Определите формулу соединения.
75. В хромите $\text{FeCr}_x\text{O}_{2x}$ кубическая плотнейшая упаковка образована ионами кислорода; катионы железа занимают $1/8$ T -пустот, а хрома – $1/2$ O -пустот. Определите формулу хромита.
76. В структуре $\text{Mg}_x\text{Si}_y\text{O}_4$ атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку; атомы магния находятся в $1/2$ O -пустот, а кремния – в $1/8$ T -пустот. Определите формулу силиката магния.
77. В структуре перхлората калия K_xClO_4 кубическая плотнейшая упаковка образована анионами ClO_4^- ; катионы калия занимают все O -пустоты. Определите формулу соединения.

78. В структуре K_xSiF_6 гексафторсиликат-ионы образуют плотнейшую упаковку, а ионы K^+ размещаются во всех Т-пустотах. Определите формулу соединения.
79. Определите формулу диафорита $Ag_xPb_{x-1}Sb_xS_8$, если известно, что его структура состоит из кубической плотнейшей упаковки атомов серы, в О-пустотах которой располагаются атомы серебра, свинца и сурьмы.
80. Дайте кристаллохимическую характеристику структурных типов: а) CsCl; б) галита NaCl; в) куприта Cu_2O ; г) флюорита CaF_2 ; д) партриджита Mn_2O_3 ; е) сфалерита ZnS ; ж) вюртцита ZnS ; з) рутила TiO_2 ; и) α -кристобалита; к) перовскита $CaTiO_3$; л) алмаза C (C_4); м) графита C (C_3).
81. Какое преобразование кристаллической решетки перовскита надо произвести, чтобы перейти от ячейки на рис. 8.31, а к ячейке на рис. 8.31, б.
82. Нитрид кальция Ca_3N_2 кристаллизуется по типу партриджита Mn_2O_3 . Изобразите его структуру, найдите координационные числа и координационные многогранники для ионов.
83. Решетка NH_4HgCl_3 относится к семейству перовскита. Дайте ее кристаллохимическую характеристику.
84. Докажите, что на один шар плотнейшей упаковки приходится одна О-пустота и две Т-пустоты (на примере структур NaCl и CaF_2).
85. Определите тип структуры, в которой ионы натрия располагаются в вершинах кубической ячейки, ион тантала – в ее центре, а ионы кислорода – в центрах всех ее граней. Определите координационные числа и координационные многогранники всех видов частиц. Есть ли в этой структуре плотнейшая упаковка? Запишите формулу соединения.
86. Что называют изоморфизмом? Полиморфизмом? Морфотропией?
87. Какие вещества называют: а) аморфными? б) изоморфными? в) полиморфными?
88. Изоморфны ли ионы: а) Na^+ и Cu^+ ; б) K^+ и Ag^+ ; в) Rb^+ и Tl^+ ; г) Be^{2+} и Mg^{2+} ; д) Zn^{2+} и Ni^{2+} ; е) Ni^{2+} и Co^{2+} ; ж) Mn^{2+} и Ca^{2+} ; з) Ca^{2+} и Sr^{2+} ; и) Ca^{2+} и Ba^{2+} ; к) Mg^{2+} и Mn^{2+} ; л) Cu^{2+} и Zn^{2+} ? Почему?
89. Возможно ли одновременное замещение: а) ионами Na^+ и Ce^{3+} ионов Ca^{2+} в перовските; б) ионами Li^+ и Al^{3+} ионов Mg^{2+} в биотите?

90. Почему кристалл сульфата бария вызывает кристаллизацию перманганата калия KMnO_4 из его пересыщенного раствора?
91. Возможно ли гетеровалентное замещение ионов:
- а) Ca^{2+} и Ti^{4+} в перовските на ионы Na^+ и Nb^{5+} ;
 - б) Ca^{2+} и Mg^{2+} в актинолите на ионы Li^+ и Al^{3+} ;
 - в) Ca^{2+} и Al^{3+} в анортите на ионы Na^+ и Si^{4+} ;
 - г) Ca^{2+} и Mg^{2+} в актинолите на ионы Na^+ и Al^{3+} ;
 - д) Ca^{2+} и Al^{3+} в анортите на ионы K^+ и Si^{4+} ;
 - е) Ca^{2+} и Ti^{4+} в перовските на ионы K^+ и V^{5+} ;
 - ж) Mg^{2+} и Si^{4+} в авгите на ионы Al^{3+} ?
92. Могут ли образовывать твердые растворы изотипные вещества: а) MgO и PbS ; б) NaCl и TiN ; в) Ge и Si ; г) Au и Ag ; д) CsCl и CuZn ?
93. Изоморфны ли минералы монацит CePO_4 и крокоит PbCrO_4 ?
94. Могут ли образовывать твердые растворы антиизоморфные соединения?
95. Всегда ли изоструктурные соединения изоморфны? Изоморфные соединения изоструктурны?
96. Для какой пары солей – KCl и KBr или KCl и KI – характерен более совершенный изоморфизм?
97. Железо в метеоритах образует твердый раствор с никелем. Почему при низких температурах происходит его расслоение?
98. Докажите, что следующие пары соединений: а) FeCO_3 и ScCO_3 ; б) CaTiO_3 и KMnF_3 ; в) BaSO_4 и KBF_4 могут образовывать твердые растворы.
99. Проанализируйте следующие формулы твердых растворов:
- а) вермикулит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
 - б) авгит $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al}, \text{Ti}^{\text{IV}})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$;
 - в) роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$.
- Напишите по две формулы представителей каждого ряда твердых растворов, выбрав из каждого набора, ограниченного круглыми скобками, по одному виду частиц.
100. Какая из аллотропных модификаций углерода – алмаз или графит – является метастабильной при обычных условиях?

101. Образуется ли кубическая плотнейшая упаковка в структуре кристаллического неона, если параметр ячейки $a_0 = 4,52 \text{ \AA}$, а межатомные расстояния равны $3,20 \text{ \AA}$? Вычислите плотность кристаллов неона.
102. Золото и серебро кристаллизуются по одному структурному типу и имеют примерно одинаковые параметры ячеек. Одинаковы ли плотности их кристаллов?
103. Определите параметры решетки одной из модификаций титана (структурный тип Mg). Для решения задачи воспользуйтесь таблицей П.2 в приложении 5.
104. Определите параметры решетки одной из модификаций натрия, принадлежащей к структурному типу: а) Cu; б) α -Fe; в) Mg. Для решения задачи воспользуйтесь таблицей П.2 в приложении 5.
105. Параметр кубической решетки алмаза $a = 3,56 \text{ \AA}$; параметры гексагональной решетки графита $a = 2,46$; $c = 6,7 \text{ \AA}$. Как соотносятся плотности алмаза и графита?
106. Параметр кубической решетки сфалерита равен $5,41 \text{ \AA}$. Какова плотность кристаллов сфалерита?
107. В кубической структуре CsCl расстояние Cs – Cl равно $3,46 \text{ \AA}$. Какова плотность кристаллов хлорида цезия?
108. Плотность кристаллов алмаза $3,51 \text{ г/см}^3$. Найдите параметр кубической ячейки и межатомное расстояние C–C.
109. В кубической структуре SrCl_2 (структурный тип флюорита) расстояние Sr – Cl равно $3,02 \text{ \AA}$. Какова плотность кристаллов хлорида стронция?
110. Параметры гексагональной решетки кристаллов MnBi (структурный тип NiAs) равны $a = 4,26$; $c = 6,12 \text{ \AA}$. Число формульных единиц $n = 2$. Какова плотность кристаллов MnBi?
111. Плотность кристаллов кремния (структурный тип алмаза) составляет $2,23 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр кубической ячейки и кратчайшее межатомное расстояние в структуре кремния.
112. Плотность кремния (структурный тип алмаза) равна $2,23 \text{ г/см}^3$. Найдите ковалентный радиус атома Si.

113. Плотность кристаллов теллурида бериллия BeTe (структурный тип сфалерита) составляет $5,59 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр кубической ячейки и кратчайшее межатомное расстояние $\text{Be} - \text{Te}$ в структуре теллурида бериллия.
114. Плотность кристаллов поваренной соли составляет $2,163 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр кубической ячейки и кратчайшее межатомное расстояние $\text{Na} - \text{Cl}$ в структуре поваренной соли.
115. Алюминий образует гранецентрированную кубическую решетку. Минимальное межатомное расстояние составляет $0,2862 \text{ нм}$. Вычислите плотность кристаллов металла.
116. Отличается ли плотность кристаллов α -железа и γ -железа? Известно, что γ -железо кристаллизуется по типу меди; параметры решеток, нм: $\alpha\text{-Fe} - 0,287$; $\gamma\text{-Fe} - 0,365$.
117. Плотность кубических кристаллов интерметаллического соединения Cu_3Au составляет $12,2 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр ячейки и кратчайшее межатомное расстояние $\text{Cu} - \text{Au}$ в структуре Cu_3Au .
118. Плотность кристаллов хлорида калия (структурный тип NaCl) составляет $1,98 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр ячейки и кратчайшее межатомное расстояние $\text{K} - \text{Cl}$ в структуре KCl .
119. Плотность кристаллов бромиды калия (структурный тип NaCl) составляет $2,75 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте параметр ячейки и кратчайшее межатомное расстояние $\text{K} - \text{Br}$ в структуре KBr .
120. К какому структурному типу может относиться BaS , если ионный радиус Ba^{2+} равен $1,38 \text{ \AA}$, а ионный радиус S^{2-} $1,82 \text{ \AA}$?
121. Параметр решетки сфалерита ZnS равен $5,41 \text{ \AA}$. Найдите радиус Zn , считая связь в кристалле ковалентной. Вычислите плотность кристаллов.
122. Натрий кристаллизуется в двух модификациях (структурные типы Cu и $\alpha\text{-Fe}$). Параметр одной из них равен $4,28 \text{ \AA}$. Определите, какая это модификация, рассчитайте плотность.
123. Плотность изоструктурных кристаллов Cu и Au равна $8,96$ и $19,3 \text{ г/см}^3$ соответственно. Вычислите металлический радиус атомов Cu и Au .
124. Вычислите плотность α - и β -модификаций циркония, если известно, что $\alpha\text{-Zr}$ кристаллизуется по типу магния ($a_o = 3,21 \text{ \AA}$, $c_o = 5,21 \text{ \AA}$), а $\beta\text{-Zr}$ – по типу $\alpha\text{-Fe}$ ($a_o = 0,361 \text{ нм}$).

125. Модификации кальция принадлежат к различным структурным типам: α -Ca – к типу меди, а β -Ca – к типу магния. Какая модификация имеет плотность $1,54 \text{ г/см}^3$? Параметры ячеек, Å, для α -Ca: $a_o = 5,58$; для β -Ca: $a_o = 3,99$; $c_o = 6,54$.
126. По какому типу (α -Fe, Cu или Mg) кристаллизуется барий, имеющий параметр решетки $a_o = 5,019 \text{ Å}$, если его плотность равна $3,607 \text{ г/см}^3$?
127. Решетка магния имеет параметры: $a_o = 0,321 \text{ нм}$, $c_o = 0,521 \text{ нм}$. Рассчитайте атомный радиус и плотность магния.
128. По какому типу (α -Fe, Cu или Mg) кристаллизуется калий, если параметр его решетки составляет $5,344 \text{ Å}$, а атомный радиус калия равен $2,36 \text{ Å}$. Вычислите плотность кристаллов калия.
129. По какому типу (α -Fe, Cu или Mg) кристаллизуется золото, если параметр его решетки составляет $0,4078 \text{ нм}$, а атомный радиус золота равен $0,147 \text{ нм}$. Вычислите плотность кристаллов золота.
130. Во сколько раз плотность гидрида лития меньше плотности фторида лития, если известно, что оба соединения кристаллизуются по одному структурному типу (NaCl), а параметры решеток примерно одинаковы?
131. Плотность хлорида калия равна $1,9893 \text{ г/см}^3$; ребро его элементарной ячейки, определенное методом дифракции рентгеновских лучей, составляет $6,29082 \text{ Å}$. Вычислите число Авогадро.
132. Определите плотность кристаллов оксида свинца Pb_2O , если известно, что он кристаллизуется по типу куприта с параметром решетки $a_o = 0,539 \text{ нм}$.
133. Германий кристаллизуется по типу алмаза, причем кратчайшее расстояние между атомами равно $2,45 \text{ Å}$. Рассчитайте плотность кристаллов германия.
134. При обычных условиях кремний кристаллизуется по типу алмаза с параметром ячейки $a_o = 5,43 \text{ Å}$, а при повышенном давлении его решетка перестраивается в тетрагональную ($a_o = 4,888 \text{ Å}$, $c_o = 2,692 \text{ Å}$, число формульных единиц $n = 4$). Как при этом изменяется плотность кристаллов?
135. Параметр решетки сульфида ртути HgS (структурный тип сфалерита) равен $0,585 \text{ нм}$. Найдите плотность кристаллов.
136. Различаются ли плотности кристаллов вюртцита ZnS ($a_o = 3,81 \text{ Å}$, $c_o = 6,23 \text{ Å}$) и сфалерита ZnS ($a_o = 5,41 \text{ Å}$)? Ответ подтвердите расчетом.

137. Оксид свинца PbO_2 и фторид палладия PdF_2 кристаллизуются по структурному типу рутила и имеют одинаковые параметры решетки. Какую плотность имеют кристаллы PdF_2 , если плотность PbO_2 составляет $9,33 \text{ г/см}^3$?
138. Вычислите коэффициент упаковки в структуре титаната стронция SrTiO_3 (структурный тип перовскита), если ионные радиусы, Å, равны: $1,12 (\text{Sr}^{2+})$, $0,68 (\text{Ti}^{4+})$, $1,40 (\text{O}^{2-})$. Рассчитайте плотность кристаллов.
139. Плотность образца олова равна $5,77 \text{ г/см}^3$. Какой модификацией олова является данный образец, если серое олово кристаллизуется по типу алмаза ($a_o=0,649 \text{ нм}$), а белое – в тетрагональной сингонии ($a_o=0,581$, $c_o=0,3181 \text{ нм}$, число формульных единиц $n = 4$)?
140. Интерметаллиды MgBe_{13} и NaZn_{13} кристаллизуются в кубической системе с параметрами решеток $1,0166$ и $1,2284 \text{ нм}$ соответственно. Во сколько раз плотность кристаллов бериллида магния меньше, чем кристаллов NaZn_{13} ?
141. Магнетит Fe_3O_4 и FeCr_2O_4 кристаллизуются по типу шпинели (число формульных единиц $n=8$) и имеют одинаковый параметр решетки $a_o = 0,842 \text{ нм}$. Вычислите и сравните плотности кристаллов соединений.
142. Минералы группы гранатов кристаллизуются в кубической сингонии (число формульных единиц $n = 8$), причем параметр ячейки равен $1,146 \text{ нм}$ для пироба $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, $1,185 \text{ нм}$ дляgrossуляра $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, $1,162 \text{ нм}$ для спессартина $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, $1,153 \text{ нм}$ для альмандина $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$. Какой из этих минералов имеет плотность 4200 кг/м^3 ? Какая пара гранатов имеет наиболее близкие плотности?
143. Одинаковы ли плотности разновидностей FeOOH – гётита и лепидокрокита, кристаллизующихся в ромбической системе ($n = 4$), если параметры решеток равны: $a_o=0,465$, $b_o = 1,002$, $c_o = 0,304 \text{ нм}$ (гётит); $a_o = 0,388$, $b_o = 1,254$, $c_o = 0,306 \text{ нм}$ (лепидокрокит)?
144. Оксид свинца (II) PbO кристаллизуется в виде двух форм: глётта (тетрагональная сингония, $a_o = 3,97$, $c_o = 5,02 \text{ Å}$, число формульных единиц $n = 2$) и массикота (ромбическая сингония, $a_o = 5,49$, $b_o = 4,76$, $c_o = 5,89 \text{ Å}$, $n = 8$). Одинакова ли плотность этих модификаций?
145. Какую плотность имеет оксифторид тория ThOF_2 , который кристаллизуется в гексагональной системе с параметрами решетки $a_o=0,7024$, $c_o=0,7305 \text{ нм}$ (число формульных единиц $n = 6$)?

146. Одинаковую ли плотность имеют кристаллы безводных квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и кристаллогидрата $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, если первое соединение имеет гексагональную решетку с параметрами $a_o = 4,715$, $c_o = 7,976$ Å (число формульных единиц $n=1$), а второе – кубическую ячейку с параметром $12,157$ Å ($n=4$)?
147. Кальцит CaCO_3 кристаллизуется в тригональной сингонии ($a_o = 4,99$, $c_o = 17,06$ Å, число формульных единиц $n = 6$), а арагонит – в ромбической системе ($a_o = 4,95$, $b_o = 7,96$, $c_o = 5,73$ Å, $n = 4$). Какая из разновидностей CaCO_3 имеется в виду, если плотность кристаллов равна $2,72$ т/м³?
148. Магnezит MgCO_3 и сидерит FeCO_3 кристаллизуются в тригональной сингонии и имеют близкие значения параметров решетки (a_o , c_o). Оцените величину плотности сидерита, если плотность магнезита составляет 3000 кг/м³.
149. Одинаковую ли плотность имеют модификации ортосиликата кальция: ларнит, кристаллизующийся в моноклинной сингонии ($a_o = 0,548$, $b_o = 0,676$, $c_o = 0,928$ нм, $\beta = 94,5^\circ$, число формульных единиц $n = 4$) и $\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$, имеющий ромбическую решетку ($a_o = 0,679$, $b_o = 0,507$, $c_o = 1,130$ нм, $n = 4$)?
150. Одинакова ли плотность разновидностей силиката алюминия Al_2SiO_5 : киаинита, кристаллизующегося в триклинной сингонии ($a_o = 0,710$, $b_o = 0,774$, $c_o = 0,557$ нм, $\alpha = 101^\circ$, $\beta = 105,7^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, число формульных единиц $n = 4$), и силлиманита, имеющего ромбическую решетку ($a_o = 0,743$, $b_o = 0,758$, $c_o = 0,574$ нм, $n = 4$)?
151. Бериллий образует гексагональную плотнейшую упаковку с параметром $c_o = 3,583$ Å. Определите параметр a_o и атомный радиус Be, если плотность его кристаллов равна $1,845$ г/см³.
152. Вычислите параметр элементарной ячейки, состоящей из одинаковых сферических частиц радиусом r для: а) гексагональной плотнейшей упаковки; б) гранецентрированной кубической решетки; в) примитивной кубической решетки.
153. Рассчитайте параметр ОЦК-ячейки молибдена, если плотность кристаллов Mo равна $10,22$ г/см³.
154. Вычислите параметры решеток хлорида и иодида цезия, принадлежащих к одному структурному типу, если ионные радиусы, Å, равны: $\text{Cs}^+ - 1,67$; $\text{Cl}^- - 1,81$; $\text{I}^- - 2,20$.

155. Бромид аммония NH_4Br кристаллизуется по типу CsCl . Зная радиусы ионов аммония (1,43 Å) и брома (1,96 Å), рассчитайте параметр решетки и плотность кристаллов NH_4Br .
156. Кристаллы бромида и хлорида рубидия RbBr и RbCl имеют одинаковую плотность. Одинаковы ли параметры их кристаллических решеток, если они кристаллизуются по одному структурному типу (NaCl)?
157. Плотность карбида тантала в 4 раза больше, чем плотности CsF и MgO . Во сколько раз отличаются их параметры решеток, все три соединения принадлежат к структурному типу галита?
158. По одинаковому ли типу кристаллизуются фосфиды галлия и лантана GaP и LaP , если параметры их решеток равны 5,45 Å и 6,02 Å соответственно; ионные радиусы, нм, равны: Ga^{3+} 0,062; La^{3+} 0,114; P^{3-} 0,186? (Сделайте выбор из структурных типов галита и флюорита.)
159. По какому структурному типу – галита или сфалерита – кристаллизуется фосфид индия InP и в каких пустотах (T - или O -) размещаются ионы In^{3+} , если параметр решетки равен 0,529 нм; ионные радиусы, нм: In^{3+} 0,081; P^{3-} 0,186?
160. В тетраэдрических или октаэдрических пустотах находятся атомы лантана в решетке нитрида лантана LaN , если параметр равен 0,53 нм; ионные радиусы лантана и азота равны 0,114 нм и 0,148 нм соответственно?
161. Фторид свинца PbF_2 кристаллизуется по типу флюорита. Определите параметр его решетки, если плотность вещества равна 7,68 т/м³.
162. Вычислите параметр решетки фосфида алюминия AlP (структурный тип сфалерита) и расстояние между частицами Al и P , если плотность его кристаллов равна 2,42 г/см³.
163. Бромид меди (I) CuBr кристаллизуется по типу сфалерита. Изобразите его решетку и укажите, какие атомы образуют плотнейшую упаковку и в каких пустотах размещаются частицы другого вида. Рассчитайте параметр решетки, если радиусы, нм, равны: 0,096 (Cu^+) и 0,196 (Br^-).
164. Цирконат стронция SrTiO_3 имеет плотность кристаллов 5430 кг/м³. Рассчитайте параметр его решетки, если известно, что соединение кристаллизуется по типу перовскита.

165. В йодиде кремния SiI_4 кубическая плотнейшая упаковка образована ионами йода, а ионы кремния находятся в Т-пустотах. Расстояние между ионами Si^{4+} и I^- равно 2,60 Å. Рассчитайте параметр решетки и плотность кристаллов, если число формульных единиц $n = 1$.
166. Гранатыgrossуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ и андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ кристаллизуются в кубической сингонии (число формульных единиц $n = 8$) и имеют плотности 3,60, 3,78 и 3,83 г/см³ соответственно. Какие гранаты имеют наиболее близкие значения параметров решетки? Предположение проверьте расчетом.
167. Известны параметры ромбической решетки йода ($a_o = 0,479$, $b_o = 0,727$ нм). Вычислите параметр c_o , если число формульных единиц равно 4. Плотность кристаллов I_2 4930 кг/м³.
168. Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ кристаллизуется в триклинной сингонии (число формульных единиц $n=1$) с параметрами: $a_o = 0,514$, $b_o = 0,893$, $c_o = 0,737$ нм, $\alpha = 91,8^\circ$, $\beta = 104,5^\circ$. Определите угол γ в элементарной ячейке, если плотность вещества составляет 2,60 т/м³.
169. Рассчитайте параметр c_o в тригональной ячейке кварца SiO_2 , если параметр $a_o = 0,491$ нм, число формульных единиц равно 3, плотность кристаллического вещества 2650 кг/м³.
170. В какой системе – тетрагональной или гексагональной – кристаллизуется минерал транквилитит $\text{Fe}_8\text{Zr}_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$, обнаруженный на Луне, в море Спокойствия, если его плотность составляет 4700 кг/м³; параметры ячейки, нм, равны: $a_o = 1,169$, $c_o = 2,225$; число формульных единиц $n = 6$?
171. В циркониде алюминия AlZr_3 атомы алюминия и циркония образуют кубическую плотнейшую упаковку. Изобразите структуру интерметаллида и вычислите параметр решетки, если атомные радиусы равны 0,158 и 0,143 нм соответственно. Определите расстояние между атомами Al и Zr.
172. Пиролозит MnO_2 кристаллизуется по типу рутила. Рассчитайте параметр a_o его решетки, если параметр $c_o = 0,287$ нм, а плотность кристаллов составляет 5030 кг/м³. Определите кратчайшие расстояния Mn – Mn, O – O, Mn– O.
173. Литий в обычных условиях образует ОЦК-решетку с параметром $a_o = 3,509$ Å, а при -195°C кристаллизуется по типу магния ($a_o = 3,111$,

- $c_o = 5,093 \text{ \AA}$). Рассчитайте атомный радиус лития, расстояние между ближайшими частицами и плотность кристаллов для обеих структур.
174. Рассчитайте кратчайшее межионное расстояние $\text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-$ и плотность кристаллов нашатыря NH_4Cl , если известно, что он кристаллизуется по типу CsCl с параметром решетки $0,387 \text{ нм}$.
175. Карбид тантала TaC кристаллизуется по типу галита и имеет параметр решетки $0,446 \text{ нм}$. Рассчитайте кратчайшие межатомные расстояния $\text{Ta} - \text{Ta}$, $\text{Ta} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{C}$, а также плотность кристаллов TaC .
176. В структуре иодида олова SnI_x кубическая плотнейшая упаковка образована ионами йода, а $1/8$ Т-пустот занята ионами олова. Определите формулу иодида олова. Вычислите плотность его кристаллов и расстояния $\text{Sn}^{4+} - \text{I}$, $\text{I} - \text{I}$, если параметр ячейки равен $0,612 \text{ нм}$ (число формульных единиц $n = 1$), а ионный радиус йода $0,220 \text{ нм}$.
177. Рассчитайте кратчайшие расстояния между ионами $\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$, $\text{F}^- - \text{F}^-$ в структуре флюорита, если параметр решетки $a_o = 0,546 \text{ нм}$.
178. Рассчитайте кратчайшие расстояния между частицами $\text{Zn} - \text{S}$, $\text{Zn} - \text{Zn}$ и $\text{S} - \text{S}$ в структуре вюртцита ZnS , если параметры его решетки, \AA , равны: $a_o = 3,81$, $c_o = 6,23$. Сравните полученные величины с аналогичными расстояниями в структуре сфалерита ($a_o, \text{сф}} = 0,541 \text{ нм}$).
179. Решетка партриджита Mn_2O_3 имеет параметр $a_o = 0,941 \text{ нм}$. Рассчитайте кратчайшие расстояния между частицами $\text{Mn} - \text{Mn}$, $\text{O} - \text{O}$, $\text{Mn} - \text{O}$ и найдите плотность кристаллов.
180. В антифлюоритовой решетке силицида магния Mg_2Si расстояние между атомами магния равно $0,320 \text{ нм}$. Рассчитайте кратчайшие межатомные расстояния $\text{Mg} - \text{Si}$ и $\text{Si} - \text{Si}$, а также плотность кристаллов Mg_2Si .
181. Кратчайшее межатомное расстояние в кристаллах одной из модификаций стронция (структурный тип $\alpha\text{-Fe}$) равно $4,18 \text{ \AA}$. Определите плотность кристаллов стронция.
182. Рассчитайте кратчайшие расстояния между ионами $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$, $\text{F}^- - \text{F}^-$ и $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^-$ в структуре фторида никеля NiF_2 , если известно, что соединение кристаллизуется по типу TiO_2 с параметрами решетки, нм : $a_o = 0,465$, $c_o = 0,308$.

183. Метастаннат стронция SrSnO_3 кристаллизуется по типу перовскита. Определите кратчайшие расстояния между ионами $\text{Sr}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, $\text{Sr}^{2+} - \text{Sn}^{4+}$, $\text{Sr}^{2+} - \text{O}^{2-}$, $\text{Sn}^{4+} - \text{Sn}^{4+}$, $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$, если параметр решетки $a_o = 0,405$ нм.
184. Платина кристаллизуется по типу меди и имеет плотность 21447 кг/м^3 . Рассчитайте атомный радиус платины.
185. Параметр решетки карбида кремния SiC (структурный тип сфалерита) равен $0,436$ нм. Найдите радиус атома кремния и вычислите плотность кристаллов.
186. Селаит MgF_2 кристаллизуется по типу рутила с параметром решетки $c_o = 0,305$ нм и имеет плотность кристаллов $3,13 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Рассчитайте ионный радиус магния, если радиус F^- равен $0,136$ нм.
187. Вычислите коэффициент упаковки в структуре тантала (структурный тип $\alpha\text{-Fe}$), если параметр решетки $a_o = 0,33$ нм, атомный радиус Ta равен $0,146$ нм. Определите плотность кристаллического тантала.
188. Вычислите коэффициенты упаковки в структурах α -железа и меди, если параметры решеток равны $0,287$ и $0,361$ нм, а атомные радиусы составляют $0,126$ и $0,127$ нм соответственно.
189. Гелий может кристаллизоваться, образуя ОЦК-решетку ($a_o = 0,396$ нм), гексагональную плотнейшую упаковку ($a_o = 0,350$, $c_o = 0,572$ нм) или кубическую плотнейшую упаковку ($a_o = 0,4242$ нм). Определите коэффициенты упаковки в структурах He.
190. В структуре интерметаллида Cu_3Au атомы золота находятся в вершинах кубической ячейки, а атомы меди – в центрах граней. Атомные радиусы Au и Cu равны $0,144$ и $0,127$ нм соответственно. Определите коэффициент упаковки и плотность кристаллов.
191. Плотность кристаллов CsBr (структурный тип CsCl) составляет $4,44 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите коэффициент упаковки структуры и радиус иона Cs^+ , если радиус бромид-иона равен $0,196$ нм.
192. Интерметаллид CoAl кристаллизуется по типу CsCl . Рассчитайте плотность кристаллов алюминида кобальта и коэффициент упаковки структуры, если атомные радиусы Co и Al равны $0,125$ и $0,143$ нм соответственно.

193. Найдите коэффициент упаковки в структуре извести CaO (структурный тип галита), если параметр решетки равен 0,481 нм, а ионные радиусы, нм, составляют 0,100 (Ca^{2+}) и 0,140 (O^{2-}).
194. Водородные соединения лития – гидрид LiH и дейтерид LiD – кристаллизуются по типу галита и имеют одинаковые значения параметра решетки ($a_0 = 0,409$ нм). Отличается ли и насколько плотность их кристаллов? Рассчитайте коэффициенты упаковки для обеих структур, если радиус гидрид-иона равен 0,153 нм.
195. Одинаковы ли коэффициенты упаковки в изотипных структурах алмаза и кремния, если параметры решеток составляют 0,3567 и 0,5431 нм, а атомные радиусы C и Si равны 0,077 и 0,117 нм соответственно?
196. Ионные радиусы серебра и йода равны 0,126 и 0,220 нм соответственно. Рассчитайте плотность кристаллов иодида серебра AgI (структурный тип сфалерита) и коэффициент упаковки в его структуре.
197. Рассчитайте коэффициент упаковки в структуре куприта Cu_2O , если ионные радиусы, Å, равны 0,96 (Cu^+) и 1,40 (O^{2-}); параметр решетки $a_0 = 4,26$ Å. Раздвигаются ли ионы кислорода ионами меди?
198. Оксид лития имеет антифлюоритовую структуру с параметром $a_0 = 0,436$ нм. Рассчитайте коэффициент упаковки структуры, если ионный радиус кислорода 0,140 нм.
199. Нитрид магния Mg_3N_2 кристаллизуется по типу партриджита Mn_2O_3 с параметром решетки $a_0 = 0,997$ нм. Определите плотность кристаллов. Рассчитайте коэффициент упаковки структуры, если ионные радиусы магния и азота равны 0,66 и 1,40 Å соответственно.
200. Фосфид магния Mg_3P_2 имеет кубическую решетку типа партриджита с параметром 1,203 нм; плотность кристаллов равна $2,06 \cdot 10^3$ кг/м³. Рассчитайте коэффициент упаковки структуры, если ионные радиусы магния и фосфора равны 0,066 и 0,186 нм соответственно.
201. Определите число формульных единиц в кубической ячейке алюминия, если ее параметр $a_0 = 0,405$ нм, а плотность кристаллов составляет $2,7 \cdot 10^3$ кг/м³.

202. Параметр кубической элементарной ячейки франклинита ZnFe_2O_4 равен 0,843 нм, а его кристаллы имеют плотность 5330 кг/м^3 . Определите число формульных единиц в ячейке.
203. Метаборит HBO_2 кристаллизуется в кубической ячейке с параметром решетки 0,889 нм. Определите число формульных единиц в ячейке, если плотность кристаллов равна $2,47 \text{ т/м}^3$.
204. Одинаково ли число формульных единиц в кубических ячейках нашатыря NH_4Cl ($a_o = 0,387 \text{ нм}$) и сильвина KCl ($a_o = 0,629 \text{ нм}$), если плотности их кристаллов равны 1530 и 1990 кг/м^3 ?
205. Ячейка ромбической серы имеет параметры, нм: $a_o = 1,05$, $b_o = 1,29$, $c_o = 2,45$. Определите число формульных единиц в ячейке, если плотность серы составляет $2,07 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
206. Отличается ли количество формульных единиц в тетрагональных ячейках китита и стишовита – модификаций кремнезема SiO_2 , если параметры их ячеек, Å, равны: $a_o = 7,456$, $c_o = 8,604$ (для китита); $a_o = 4,179$, $c_o = 2,665$ (для стишовита)? Плотности их кристаллов составляют 2500 и 4280 кг/м^3 соответственно.
207. Бромистый водород HBr при 94 К кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,5555$, $b_o = 0,5640$, $c_o = 0,6063$. Плотность кристаллов равна $2,81 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Вычислите число формульных единиц в ячейке.
208. Отличается ли количество формульных единиц в ромбических ячейках сульфатов калия и натрия, если параметры их ячеек, нм, равны: $a_o = 0,577$, $b_o = 1,007$, $c_o = 0,748$ (для K_2SO_4); $a_o = 0,982$, $b_o = 1,23$, $c_o = 0,586$ (для Na_2SO_4), а плотности кристаллов практически одинаковы?
209. Одинаково ли число формульных единиц в ромбических ячейках разновидностей AlOOH : диаспора ($a_o = 4,41$, $b_o = 9,40$, $c_o = 2,84 \text{ Å}$, плотность – $3,37 \text{ т/м}^3$) и бёмита ($a_o = 0,378$, $b_o = 1,180$, $c_o = 0,285 \text{ нм}$, плотность – $3,06 \text{ г/см}^3$)?
210. Азот при низких температурах может кристаллизоваться в виде двух модификаций: α -азот имеет кубическую плотнейшую упаковку ($a_o = 0,566 \text{ нм}$), β -азот – гексагональную плотнейшую упаковку ($a_o = 4,04$, $c_o = 6,67 \text{ Å}$). Одинаково ли количество формульных единиц в ячейках, если плотности α - и β -модификаций равны $1,024 \cdot 10^3$ и $0,947 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ соответственно?

211. MnO_2 кристаллизуется в виде трех форм: нсутита (гексагональная сингония; $a_o = 0,962$, $c_o = 0,463$ нм, плотность – $4,55 \text{ т/м}^3$), рамсделлита (ромбическая сингония; $a_o = 0,453$, $b_o = 0,927$, $c_o = 0,287$ нм, плотность – $4,79 \text{ т/м}^3$) и пиролюзита (тетрагональная сингония; $a_o = 4,39$, $c_o = 2,86$ Å, плотность – $5,24 \text{ г/см}^3$). Одинаково ли число формульных единиц в ячейках?
212. Одинаково ли число формульных единиц в тригональных ячейках брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($a_o=3,14$, $c_o=4,76$ Å) и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($a_o=0,359$, $c_o=0,491$ нм), если их плотности равны 2640 кг/м^3 и $2,24 \text{ т/м}^3$?
213. Одинаковое ли число формульных единиц содержится в ячейках куприта Cu_2O ($a_o = 4,26$ Å) и тенорита CuO (моноклинная решетка, $a_o = 0,466$, $b_o = 0,342$, $c_o = 0,512$ нм, $\beta = 99,5^\circ$), если их плотности равны $6,15$ и $6,4 \text{ т/м}^3$ соответственно?
214. Определите число формульных единиц в ячейке одного из полевых шпатов – альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, если параметры его триклинной решетки, нм, равны: $a_o = 0,814$, $b_o = 1,279$, $c_o = 0,716$, $\alpha = 94,3^\circ$, $\beta = 116,5^\circ$, $\gamma = 87,6^\circ$, плотность кристаллов – $2,61 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
215. Какой металл образует ОЦК-решетку с параметром $a_o = 0,2885$ нм и имеет плотность кристаллов $7,19 \text{ т/м}^3$? Рассчитайте атомный радиус металла.
216. Какой металл кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,583$, $c_o = 0,318$, если число формульных единиц $n = 4$; плотность 7300 кг/м^3 ?
217. Какой металл кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами ячейки, Å: $a_o = 2,80$, $c_o = 4,39$, если число формульных единиц $n = 2$; плотность равна $20,0 \text{ т/м}^3$?
218. Какой неметалл кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,246$, $c_o = 0,671$, если число формульных единиц $n = 4$; плотность кристаллов равна 2270 кг/м^3 ?
219. Соединение калия КХ, кристаллизующееся по типу галита, имеет плотность $1,43 \text{ г/см}^3$. Определите формулу соединения, если расстояние между ближайшими разноименными ионами равно $0,285$ нм.
220. Ag_2X кристаллизуется по типу куприта с параметром решетки $a_o = 4,91$ Å. Плотность его кристаллов равна 6950 кг/м^3 . Определите формулу соединения и кратчайшие расстояния между частицами $\text{Ag} - \text{Ag}$, $\text{Ag} - \text{X}$, $\text{X} - \text{X}$.

221. Какой галогенид меди (I) кристаллизуется по типу сфалерита с параметром решетки $a_o = 0,541$ нм и имеет плотность 4130 кг/м^3 ? Рассчитайте кратчайшие расстояния Cu – Cu, Cu – X, X – X.
222. Нитрид металла MeN кристаллизуется по типу вюртцита. Найдите формулу нитрида, если параметры его решетки, нм, равны: $a_o = 0,254$, $c_o = 0,570$; плотность кристаллов – $6,91 \text{ т/м}^3$.
223. Какое соединение магния Mg_3X_2 кристаллизуется по типу партриджита Mn_2O_3 с параметром $a_o = 1,235$ нм и имеет плотность кристаллов 3140 кг/м^3 ?
224. Оксифторид металла MeOF кристаллизуется по типу флюорита с параметром решетки $a_o = 0,577$ нм. Найдите его формулу, если плотность кристаллов равна $6,01 \text{ г/см}^3$.
225. Фторид металла MeF_2 , имеющий плотность $3,13 \text{ т/м}^3$, кристаллизуется по типу рутила с параметрами решетки, нм: $a_o = 0,462$, $c_o = 0,305$. Определите формулу фторида.
226. Соединение MeLiX_3 кристаллизуется по типу перовскита с параметром решетки $a_o = 0,400$ нм. Определите его формулу, если плотность кристаллов равна $5,22 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; атомная масса металла в 7,2 раза больше, чем у элемента X. Найдите ионные радиусы Me и X, если ионный радиус лития равен $0,68 \text{ \AA}$.
227. Борид тория ThB_x кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки $a_o = 2,341$ нм, число формульных единиц $n = 24$. Определите формулу соединения, если плотность его кристаллов равна $2,98 \text{ т/м}^3$.
228. Интерметаллид NaZn_x кристаллизуется в кубической сингонии с параметром ячейки $a_o = 1,2284$ нм; число формульных единиц $n = 8$; плотность равна $6,28 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите формулу интерметаллида.
229. Ромеит $\text{Ca}_2\text{Э}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в кубической сингонии с параметром ячейки $a_o = 1,028$ нм; число формульных единиц $n = 8$; плотность кристаллов равна $5,0 \text{ т/м}^3$. Какой элемент Э входит в состав минерала?
230. Галаксит AB_2O_4 кристаллизуется по типу шпинели (число формульных единиц $n = 8$) с параметром ячейки $a_o = 8,285 \text{ \AA}$. Определите формулу минерала, если плотность его кристаллов равна $4,03 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а атомная масса элемента А примерно вдвое больше, чем у элемента В.

231. Коффинит $\text{Me}[\text{SiO}_4]$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (число формульных единиц $n = 4$) с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,694$, $c_o = 0,631$ и имеет плотность кристаллов, равную $7,21 \text{ т/м}^3$. Определите формулу минерала.
232. Тефроит $\text{Me}_2[\text{SiO}_4]$ кристаллизуется в ромбической сингонии (число формульных единиц $n = 4$) с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,623$, $b_o = 0,487$, $c_o = 1,064$ и имеет плотность кристаллов, равную $4,15 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Определите формулу минерала.
233. Кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_x\text{O}_{3x+3}$ образует ромбическую ячейку с параметрами, нм: $a_o = 1,713$, $b_o = 0,980$, $c_o = 0,935$; $n = 4$. Определите формулу минерала, если плотность его кристаллов равна $2,53 \text{ т/м}^3$.
234. Браунмиллерит Ca_2ABO_5 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами, нм: $a_o = 0,558$, $b_o = 1,450$, $c_o = 0,534$; число формульных единиц $n = 4$; плотность кристаллов равна $3,76 \text{ т/м}^3$. Определите формулу минерала, если известно, что атомная масса А примерно в 2 раза меньше, чем у элемента В; элементы А и В имеют одинаковые валентности.
235. Один из апатитов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии ($n = 2$) с параметрами ячейки, нм: $a_o = 0,937$, $c_o = 0,688$ и имеет плотность кристаллов, равную $3,20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Какой апатит имеется в виду?
236. Ларнит $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ и ранкинит $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ кристаллизуются в моноклинной сингонии ($n=4$). Какой из силикатов кальция имеется в виду, если параметры его решетки равны, нм: $a=1,055$; $b=0,888$; $c=0,785$; $\beta=120,1^\circ$, а плотность кристаллов $3,0 \text{ т/м}^3$?
237. Полевой шпат $\text{Me}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ кристаллизуется в триклинной сингонии (число формульных единиц $n = 8$) с параметрами решетки, нм: $a_o = 0,818$, $b_o = 1,288$, $c_o = 1,417$; $\alpha = 93,2^\circ$, $\beta = 115,9^\circ$, $\gamma = 91,2^\circ$. Определите формулу шпата, если плотность его кристаллов равна 2760 кг/м^3 .
238. Кристаллы хлорида ртути имеют плотность $5,4 \text{ г/см}^3$. Установите, является этот хлорид каломелью Hg_2Cl_2 или сулемой HgCl_2 , если параметры тетрагональной ячейки каломели равны: $a = 4,47$; $c = 10,85 \text{ \AA}$; число формульных единиц $n = 2$; параметры ортогональной ячейки сулемы равны: $a = 5,96$; $b = 12,74$; $c=10,85 \text{ \AA}$; число формульных единиц $n=4$.

239. Параметры моноклинной ячейки галогенида меди равны: $a = 6,85$; $b = 6,70$; $c = 3,30$ Å; $\gamma = 121^\circ$; число формульных единиц $n = 2$. Плотность вещества равна $3,44$ г/см³. Установите формулу галогенида.
240. Параметры ортогональной ячейки одной из селитр равны: $a = 5,13$; $b = 9,17$; $c = 6,50$ Å; число формульных единиц $n = 4$. Плотность вещества равна $2,19$ г/см³. Установите, какая это селитра: чилийская (KNO_3), индийская (NaNO_3) или английская (NH_4NO_3).
241. Плотность кристаллогидрата сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет $1,75$ г/см³. Параметры моноклинной ячейки равны: $a = 10,0$; $b = 24,3$; $c = 7,2$ Å; $\gamma = 98,6^\circ$; число формульных единиц $n = 8$. Установите количество молекул воды в формульной единице и запишите формулу кристаллогидрата.
242. Плотность кристаллогидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет $2,32$ г/см³. Параметры моноклинной ячейки равны: $a = 10,47$; $b = 6,28$; $c = 15,15$ Å; $\gamma = 99,0^\circ$; число формульных единиц $n = 8$. Установите количество молекул воды в формульной единице и запишите формулу кристаллогидрата.
243. Найдите число молекул воды в формуле гипса $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, если известно, что он кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами решетки, Å: $a_o = 5,68$, $b_o = 15,18$, $c_o = 6,29$; $\beta = 113,8^\circ$; число формульных единиц $n = 4$. Плотность кристаллов гипса равна 2300 кг/м³.
244. Плотность кристаллогидрата сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет $1,97$ г/см³. Параметры ортогональной ячейки равны: $a = 11,85$; $b = 12,09$; $c = 6,83$ Å; число формульных единиц $n = 4$. Установите количество молекул воды в формульной единице и запишите формулу кристаллогидрата.
245. Плотность кристаллогидрата хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет $1,72$ г/см³. Параметры гексагональной ячейки равны: $a = 7,86$; $b = 3,91$ Å; число формульных единиц $n = 1$. Установите количество молекул воды в формульной единице и запишите формулу кристаллогидрата.
246. Найдите число молекул воды в формуле этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, если известно, что он кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами решетки, нм: $a_o = 1,12$, $c_o = 2,14$; число формульных единиц $n = 2$, а плотность кристаллов равна $1,8 \cdot 10^3$ кг/м³.

247. Плотность алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет $1,75 \text{ г/см}^3$. Параметр кубической ячейки $a = 12,13 \text{ \AA}$; число формульных единиц $n = 4$. Установите количество молекул воды в формульной единице и запишите формулу алюмокалиевых квасцов.
248. Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами, нм: $a_o = 0,956$, $b_o = 1,605$, $c_o = 2,256$; число формульных единиц $n = 12$. Определите число молекул воды в формуле минерала, если плотность его кристаллов равна $1,60 \text{ т/м}^3$.
249. Барингтонит $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в триклинной сингонии ($n = 4$) с параметрами решетки, нм: $a_o = 0,916$, $b_o = 0,620$, $c_o = 0,609$; $\alpha = 94^\circ$, $\beta = 95,5^\circ$, $\gamma = 108,7^\circ$. Определите число молекул воды в формуле минерала, если плотность его кристаллов равна $2,82 \text{ т/м}^3$.
250. Калий кристаллизуется в ОЦК-решетке; его плотность равна $0,852 \text{ т/м}^3$. Определите ребро элементарной ячейки и расстояние между плоскостями (200), (110), (111).
251. Вольфрам имеет ОЦК-решетку. Зная, что плотность вольфрама составляет 19300 кг/м^3 , вычислите ребро элементарной ячейки и расстояние между плоскостями (100), (110), (111), (222).
252. Тантал имеет ОЦК-решетку; его плотность равна $16,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Сколько атомов входит в элементарную ячейку? Какова длина ее ребра? Определите расстояние между плоскостями (011), (021), (111).
253. Вспомните расположение октаэдрических и тетраэдрических пустот в кубической плотнейшей упаковке, гексагональной плотнейшей упаковке, объемно-центрированной решетке. Вычислите их количество в каждом виде структуры (аналогично числу атомов, принадлежащих ячейке).
254. Одна из модификаций кальция имеет структуру, описываемую проекцией, изображенной на рис. 10.50. Параметры ячейки: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. К какому структурному типу относится эта структура? Опишите ее.

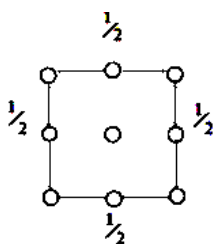


Рис. 10.50. Проекция частиц на плоскость (001)

11. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ

Силикаты и алюмосиликаты являются самыми распространенными минералами в земной коре. Построение их структур подчиняется определенным закономерностям.

11.1. Принципы формирования структур силикатов

1. Основу структуры силикатов составляют кремнекислородные тетраэдры (ККТ) (рис. 11.1). Крупные ионы кислорода (по данным разных авторов $r_{O^{2-}}=0,136-0,140$ нм) окружают относительно небольшие ионы кремния ($0,038-0,041$ нм); при этом отношение радиусов катиона и аниона, равное $0,28-0,30$, соответствует координационному числу (к.ч.) 4 (см. табл. 10.2 в п. 10.1.3). Таким образом, к.ч. Si всегда равно четырем (SiO_4), а к.ч. O – двум (OSi_2). Внутри ККТ действуют прочные ионно-ковалентные связи Si – O, возникающие в результате значительной ионной поляризации.

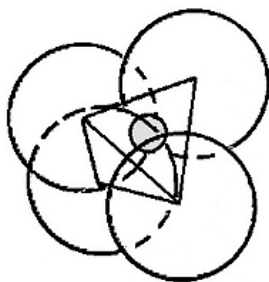


Рис. 11.1. Кремнекислородный тетраэдр

2. Ионы кремния¹ в кристаллической структуре способны замещаться так называемыми ионами-имитаторами. Наиболее часто имитатором является ион алюминия Al^{3+} . При этом к.ч. Al также равно 4. Соединения, в которых в состав аниона входят как кремний, так и алюминий, называют *алюмосиликатами*. Если алюминий имеет октаэдрическую координацию, то он выполняет функцию катиона и, соответственно, минерал называют силикатом алюминия, например дистен $Al_2[SiO_4]O$.

При несовпадении зарядов ионов кремния и его имитатора заряд аниона изменяется. Ионы кислорода могут замещаться ионами OH^- , F^- и др.

3. Способы сочленения ККТ называются кремнекислородным мотивом. (В алюмосиликатах – алюмокремнекислородный мотив.) ККТ могут соединяться между собой, обобществляя одну, две, три или все четыре вершины тетраэдр-

¹ Связи Si – O являются ионно-ковалентными с высокой степенью ковалентности, поэтому частицы кремния, находящиеся в ККТ, в равной степени можно называть как ионами, так и молекулами.

ра. Отсюда и происходит огромное разнообразие структур силикатов, а следовательно, и их свойств.

В соответствии с одним из правил Полинга (с. 134) ККТ соединяются только вершинами.

11.2. Систематика (классификация) силикатов

По типу кремнекислородного мотива все структуры силикатов можно разделить на следующие подклассы:

- *островные*, в которых анионы представляют собой несвязанные друг с другом тетраэдры или группы тетраэдров;
- силикаты с *бесконечными одномерными* анионами (цепочечные и ленточные);
- силикаты с *бесконечными двумерными* анионами (слоистые, или сетчатые, или листовые);
- силикаты с *бесконечными трехмерными* анионами (каркасные).

Основные типы структур представлены ниже.

1. *Островные структуры:*

– *Ортосиликаты*, содержащие ортогруппу $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 11.2)

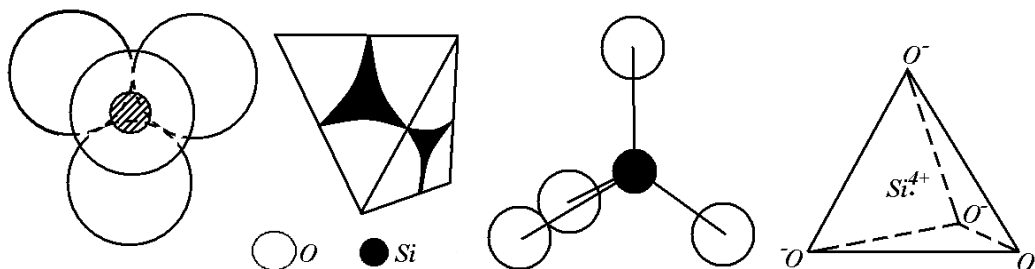


Рис. 11.2. Различные способы изображения ортосиликатной группировки (кремнекислородного тетраэдра) $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Кислородное число, представляющее собой отношение количеств атомов кислорода и кремния (или же кремния + алюминия (или другого имитатора кремния) в составе аниона), равно $4/1 = 4$. Все ионы кислорода являются активными или свободными (немостиковыми). Отдельные тетраэдры соединяются между собой с помощью катионов (рис. 11.3).

Примеры ортосиликатов: *циркон* $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, *форстерит* $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, *фаялит* $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$, *двухкальцевый* и *трехкальцевый силикаты* кальция $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ и $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{O}$ соответственно; *монтичеллит* $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$, *оливины* $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, *топаз* $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH, F})_2$, *альмандин* $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ и др.

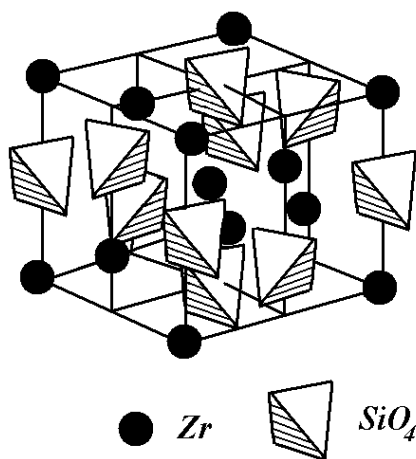


Рис. 11.3. Структура циркона

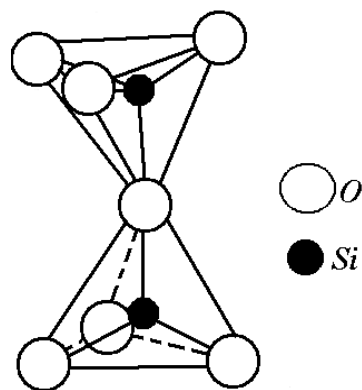


Рис. 11.4. Диортогруппа, образованная двумя кремнекислородными тетраэдрами

– *Диортосиликаты*, имеющие диортогруппу $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (рис. 11.4)

Кислородное число O/Si равно $7/2 = 3,5$.

В качестве примеров диортосиликатов можно привести *ранкинит* $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и *тортвейтит* $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

– *Кольцевые силикаты*, в том числе:

— с тройным кремнекислородным кольцом $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (рис. 11.5, а, б);

— четверным кольцом $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ (рис. 11.5, в);

— шестерным кольцом $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (рис. 11.5, г) и др.

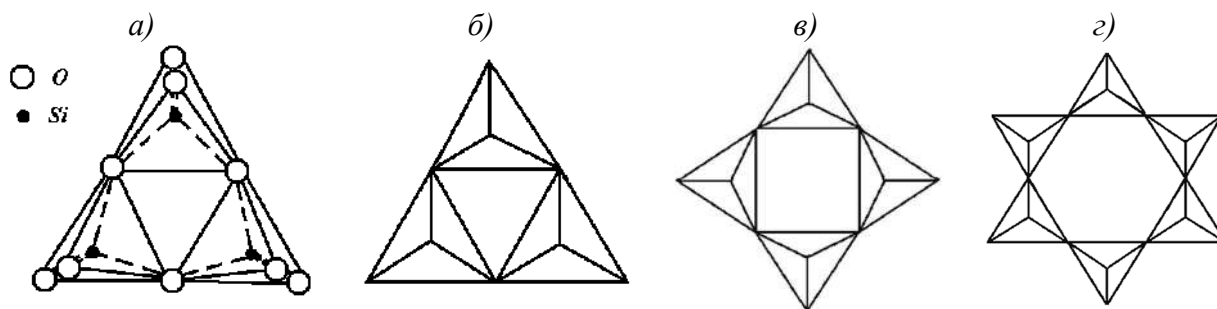


Рис. 11.5. Трех- (а, б), четырех- (в) и шестичленные (г) кольца в структурах силикатов

В кольцевых силикатах кислородное число O/Si равно 3. Общая формула $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$.

Примеры: *бенитоит* $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *нептунит* $\text{Na}_2\text{FeTi}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, *берилл* $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, *кордиерит* $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$. В последнем минерале часть атомов кремния замещена на алюминий. Для него кислородное число O/Si+Al составляет $18/(5+1) = 3$.

Структура берилла с изолированными шестичленными кольцами изображена на рис. 11.6.

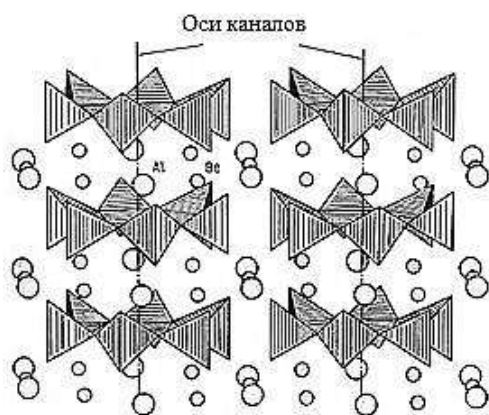


Рис. 11.6. Структура берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

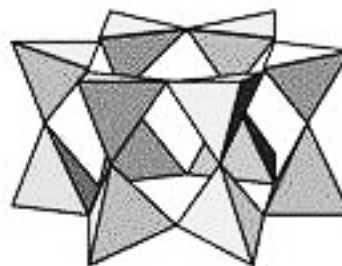


Рис. 11.7. Двойное кольцо из кремнекислородных тетраэдров

Возможно образование двойных ("двухэтажных") колец; так, двойное шестерное кольцо (рис. 11.7) имеет формулу $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$.

2. Структуры с бесконечными одномерными анионами:

— Цепочечные силикаты, имеющие:

- пироксеновую цепочку $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ (рис. 11.8, а),
- пироксеноидную (волластонитовую) цепочку $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (рис. 11.8, б),
- родонитовую цепочку $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{10-}$ (рис. 11.8, в),
- пироксмангитовую цепочку $[\text{Si}_7\text{O}_{21}]^{14-}$ (рис. 11.8, г).

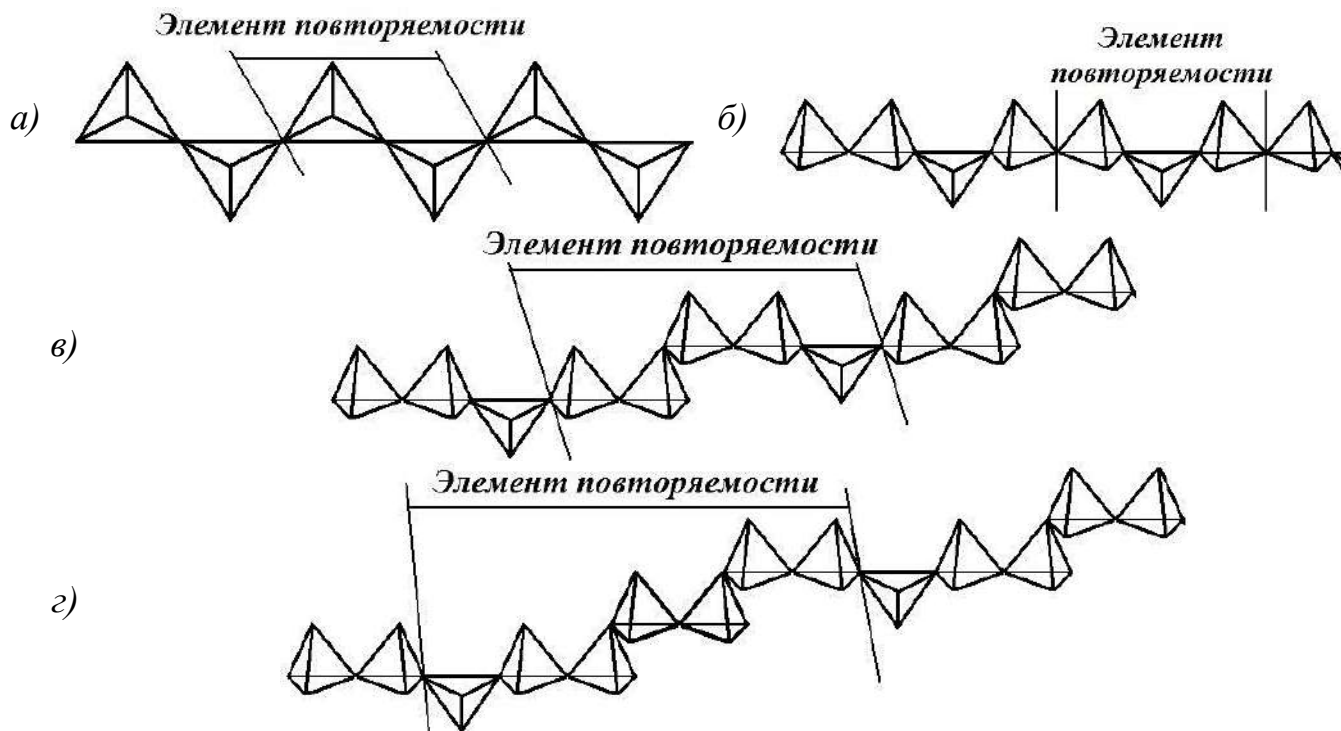


Рис. 11.8. Разновидности кремнекислородных мотивов в цепочечных силикатах: пироксеновая (а), пироксеноидная (волластонитовая) (б), родонитовая (в), пироксмангитовая (г) цепочки

Общая формула цепочечных силикатов такая же, как у кольцевых, так как кольцо можно рассматривать как замкнутую цепочку бесконечной длины, — $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$.

В этих структурах на каждый атом кремния в ККТ приходится 3 атома кислорода ($2+2\cdot 1/2$), то есть кислородное число O/Si равно 3. Заряженные отрицательно цепи соединяются с помощью катионов (рис. 11.9).

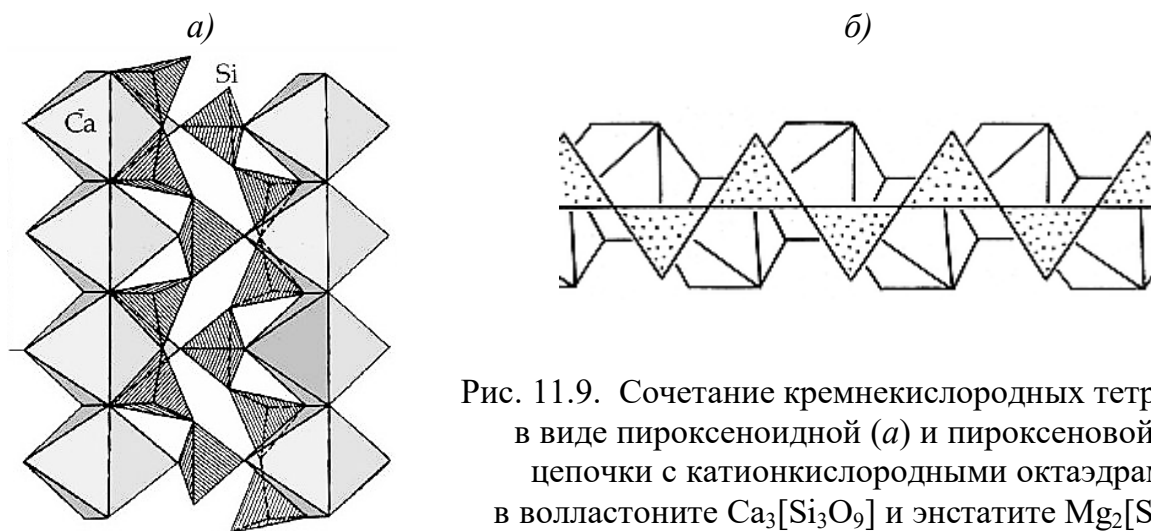


Рис. 11.9. Сочетание кремнекислородных тетраэдров в виде пироксеноидной (а) и пироксеновой (б) цепочки с катионкислородными октаэдрами в волластоните $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и энстатите $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$

Примеры: энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, волластонит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, родонит $(\text{Mn}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, пироксмангит $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$.

— Ленточные силикаты, содержащие:

- амфиболовую ленту $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ (рис. 11.10, а),
- ксонотлитовую ленту $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ (рис. 11.10, б),
- силлиманитовую ленту $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ (рис. 11.10, в).

Ленты можно рассматривать как двойные цепи, то есть пары цепочек, соединенных общими ионами кислорода. В лентах присутствуют два вида ККТ: в первом на два активных иона кислорода приходится два мостиковых, а во втором — только один свободный ион кислорода обеспечивает связи с катионами, а оставшиеся три атома являются мостиковыми, соединяя тетраэдры между собой. Кислородное число O/Si более 2,5, но менее 3,0. (Обратите внимание: алюмосиликатная силлиманитовая лента не подчиняется данной закономерности.) Общая формула ленточных силикатов $[\text{Si}_n\text{O}_{3n-1}]^{(2n-2)-}$.

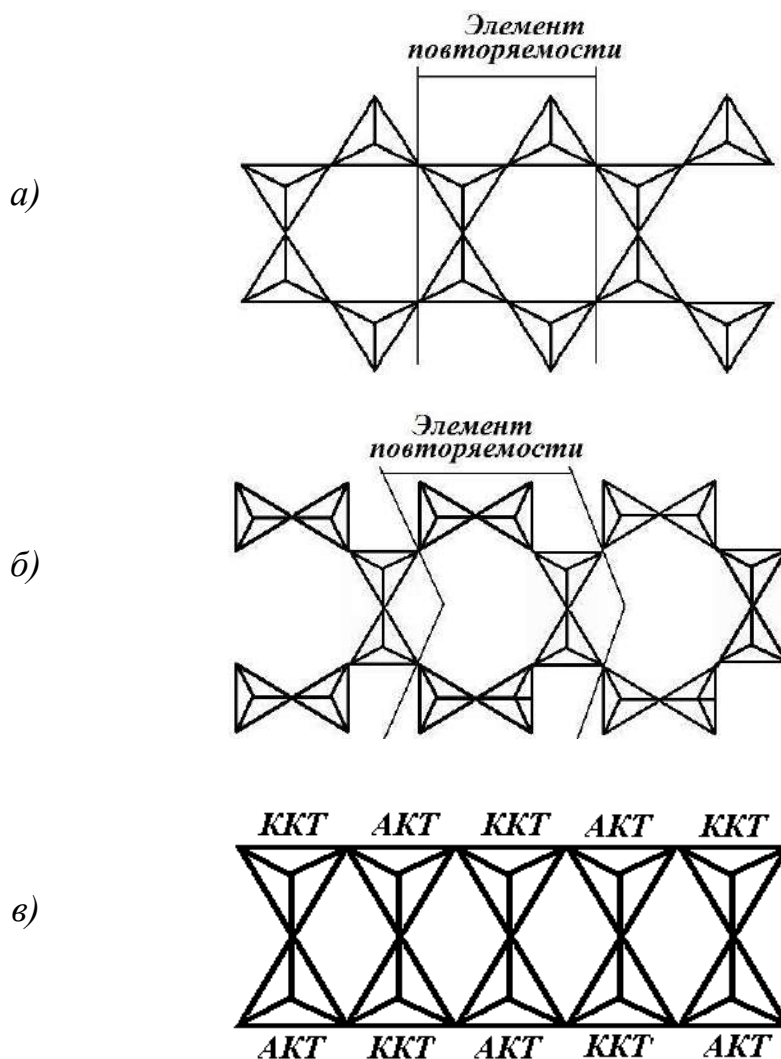


Рис. 11.10. Разновидности кремнекислородных мотивов в ленточных силикатах: амфиболовая (а), ксонотлитовая (б), силлиманитовая (в) ленты

(ККТ – кремнекислородный тетраэдр, АКТ – алюмокислородный тетраэдр)

Примеры: *тремолит* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, *ксонотлиит* $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, *силлиманит* $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]^1$.

3. Структуры с бесконечными двумерными анионами (слоистые)

Эти структуры образуют важнейший для технологии керамических материалов подкласс, характеризующийся наличием слоев (сеток, листов). Слои образованы тетраэдрами, соединяющимися между собой так, что три иона кислорода каждого тетраэдра принадлежат одновременно двум ионам кремния и только один – активный – ион O^{2-} полностью принадлежит своему тетраэдру (рис. 11.11).

¹ Ленточный алюмосиликат *силлиманит* $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_5]$ не надо путать с другими полиморфными модификациями Al_2SiO_5 , имеющими островную структуру, – *дистеном* (кианитом) $\text{Al}^{\text{VI}}_2[\text{SiO}_5]$ и *андалузитом* $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{V}}[\text{SiO}_4]\text{O}$. (Здесь VI, IV, V – тип координации или к.ч. Al.)

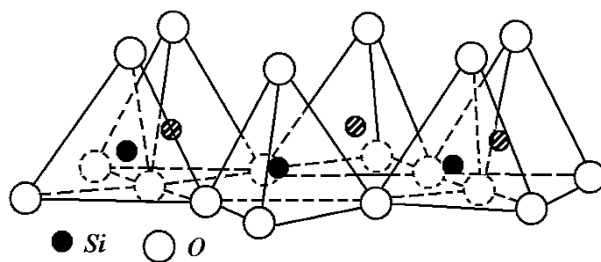


Рис. 11.11. Тетраэдрический слой из ККТ

Таким образом, на каждый атом кремния приходится $1 + 3/2 = 2,5$ иона кислорода, а значит, кислородное число O/Si равно 2,5. Общая формула $[\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}]^{2n-}$. Если часть кремния замещена ионами-имитаторами, то кислородное число определяют как $\text{O}/(\text{Si} + \text{Al})$ (или другой имитатор)); при этом в расчет берут только то число ионов Al, которые входят в состав аниона, то есть находятся в квадратных скобках.

Все активные ионы кислорода направлены в одну сторону и образуют активную прослойку. В свою очередь, свободные ионы кислорода обеспечивают связи с катионными многогранниками, формируя характерные для слоистых силикатов пакеты. Для таких катионов, как алюминий и магний, характерны октаэдры AlO_6 и MgO_6 ¹, которые соединяются ребрами (рис. 11.12).

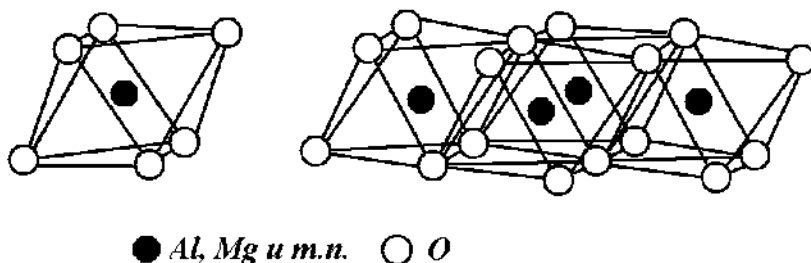


Рис. 11.12. Изолированный катионкислородный октаэдр и октаэдрический слой

Слои из катионкислородных октаэдров и кремнекислородных тетраэдров чередуются (рис. 11.13).

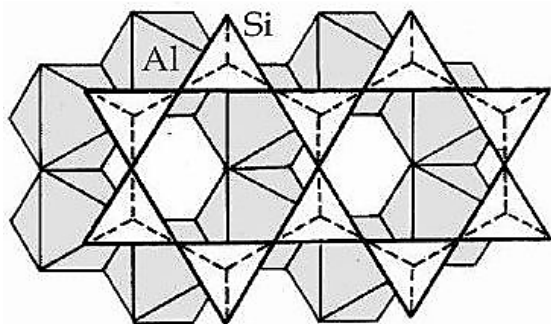


Рис. 11.13. Наложение слоя из кремнекислородных тетраэдров на слой алюмокислородных октаэдров

¹ Октаэдрические слои, заполненные катионными многогранниками трехвалентных катионов, в частности Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , называют гидрагиллитовыми, а для двухвалентных катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+}) – бруситовыми.

Пакеты могут быть *двухслойными* (тип 1:1), как у *каолинита* $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$: кремнекислородный слой из тетраэдров SiO_4 – катионкислородный слой из октаэдров MeO_6 (рис. 11.14), или *трехслойными*: тетраэдрический кремнекислородный слой – октаэдрический катионкислородный слой – тетраэдрический кремнекислородный слой (тип 2:1) (рис. 11.15–11.17).

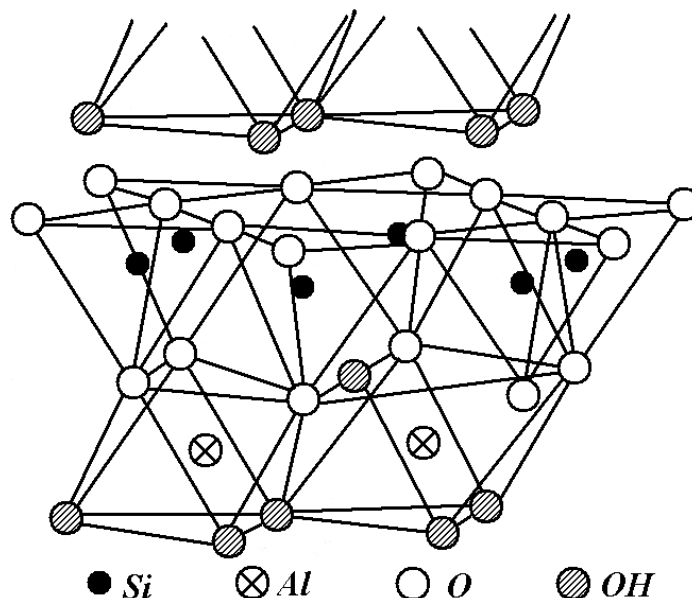


Рис. 11.14. Двухслойный пакет в структуре каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, образованный октаэдрическим и тетраэдрическим слоями (тип 1:1)

Примерами трехслойных структур являются *пирофиллит* $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ и *тальк* $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (рис. 11.15), *монтмориллонит* $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11.16), *мусковит* $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (рис. 11.17).

На рис. 11.18 сопоставлены важнейшие разновидности слоистых структур: каолинита, мусковита, монтмориллонита и хлорита.

Связи в пределах пакетов вследствие ионной поляризации весьма сильны, а между пакетами они слабые.

Наиболее распространенными глинистыми минералами являются *каолинит* $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, *галлуазит* $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *иллит (гидрослюда)* $\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который по химическому составу и структуре близок к мусковиту, *монтмориллонит* $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹.

¹ Небольшую группу глинистых минералов составляют силикаты с ленточной структурой, например, палыгорскит $\text{MgAl}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и сепиолит $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

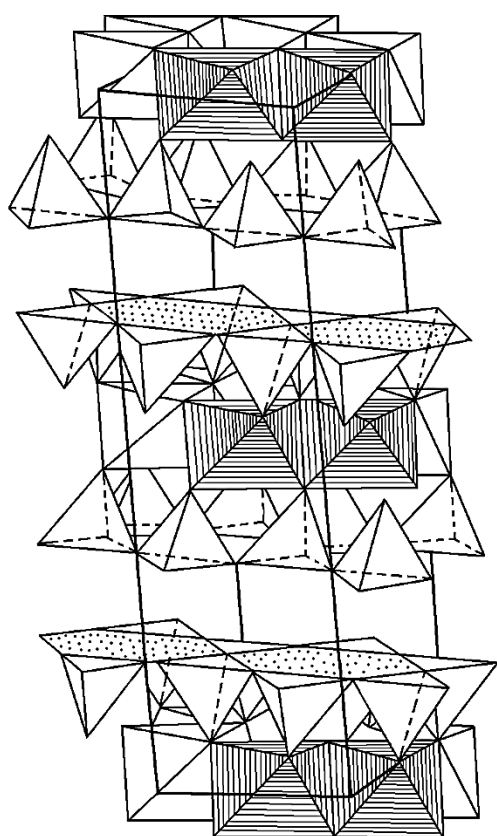
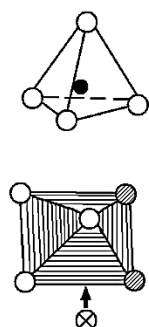
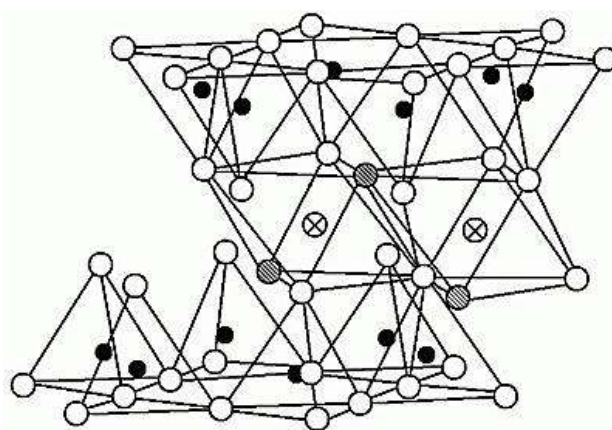


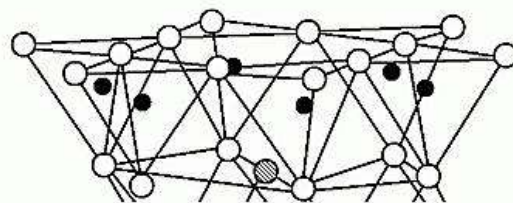
Рис. 11.15. Структура пирофиллита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (аналогичную структуру имеет тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)



● Si
⊗ Al
○ O
⊙ OH

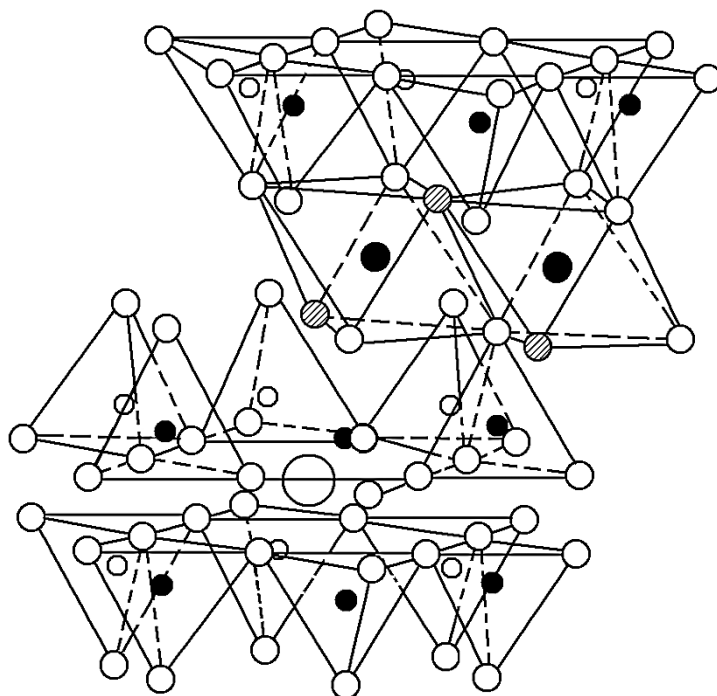


Гидратированные обменные катионы



● Si ⊗ Al ○ O ⊙ OH

Рис. 11.16. Трехслойный пакет в структуре монтмориллонита $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



● Si ○ Si/Al ○ O ⊙ OH ● Al ○ K

Рис. 11.17. Трехслойный пакет в структуре мусковита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

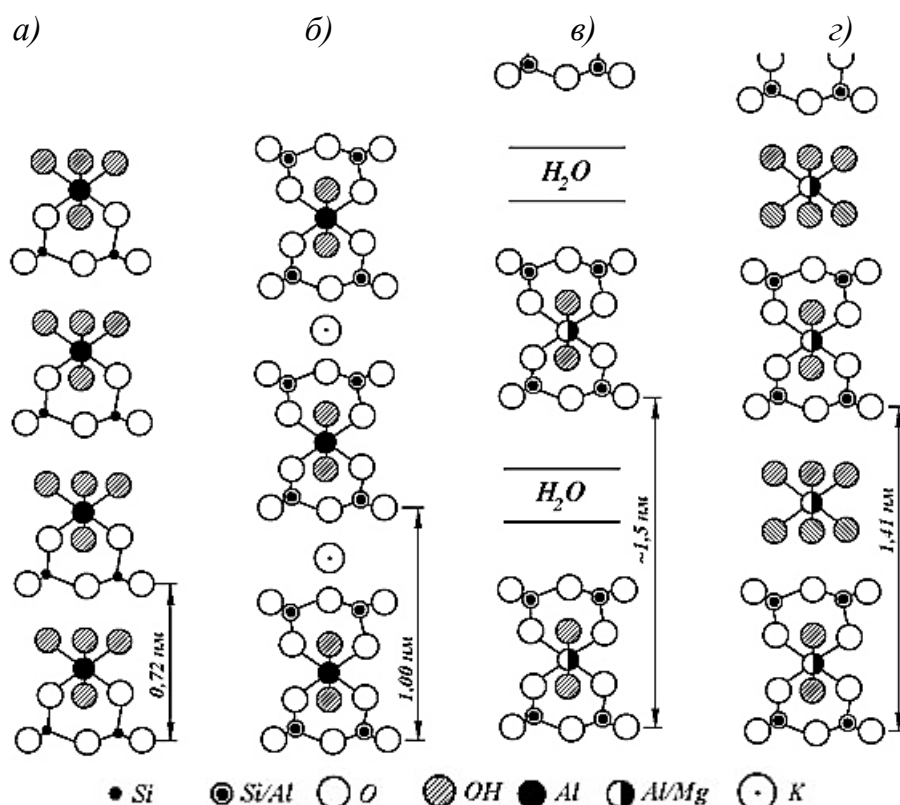


Рис. 11.18. Мотивы важнейших слоистых силикатных структур (проекция в направлении, перпендикулярном слоям): *a* – каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; *б* – мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; *в* – монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *з* – хлорит $(\text{Mg}, \text{Al})_m[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

Характерной особенностью глинистых минералов является способность поглощать значительные количества воды, проявляя при этом пластичность (легкое скольжение слоев в кристаллах). Количество поглощаемой воды зависит от прочности связей между пакетами. Молекулы воды в межпакетном пространстве сильно увеличивают структурные параметры.

Особый интерес представляет структура *хризотил-асбеста* $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$, в котором кремнекислородные слои спирально закручены в трубочки толщиной в десять и более слоев (рис. 11.19).

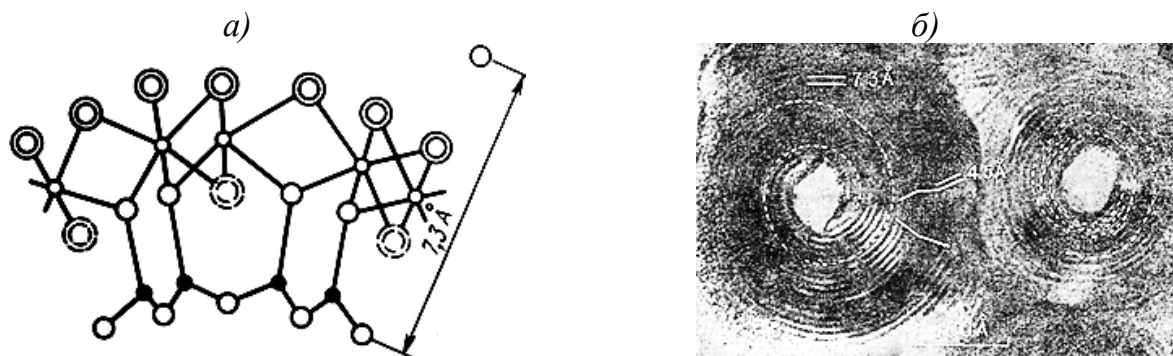


Рис. 11.19. Элемент структуры (*a*) и микрофотография с закрученными трубками (*б*) хризотил-асбеста

4. Структуры с бесконечными трехмерными анионами (каркасные)

В каркасных структурах все четыре иона кислорода каждого тетраэдра принадлежат одновременно двум тетраэдрам, то есть являются мостиковыми, поэтому активные ионы, придающие заряд аниону в целом, отсутствуют. В бесконечном трехмерном кремнекислородном каркасе кислородное число O/Si равно 2. Такие каркасы характерны для полиморфных модификаций кремнезема: кварца, тридимита и кристобалита (рис. 11.20, *а*). Стишовит – единственная полиморфная модификация SiO_2 , в которой кремний имеет к.ч. 6, также имеет каркасную структуру (рис. 11.20, *б*).

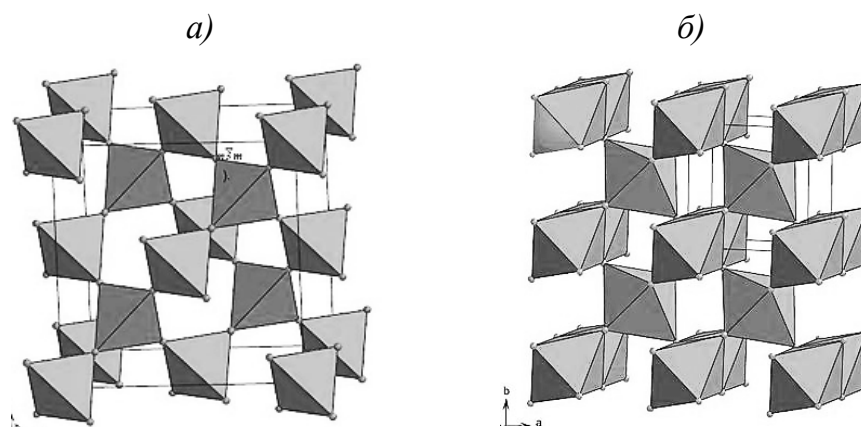


Рис. 11.20. Структуры модификаций SiO_2 : кристобалита (*а*) и стишовита (*б*)

Так как кремнекислородный каркас является электронейтральным, появление других катионов в нем невозможно. Каркас приобретает заряд при частичном замещении Si^{4+} на Al^{3+} (или другие имитаторы кремния), например: $SiO_4^{4-} \rightarrow AlO_4^{5-}$. Дополнительный заряд компенсируется катионами, которые располагаются в структурных пустотах каркаса. Каждый ион Al^{3+} , замесивший в тетраэдре Si^{4+} , дает возможность войти в структуру одному однозарядному катиону. Два иона Al^{3+} позволяют размещаться в полостях каркаса двум катионам Me^+ или одному Me^{2+} . По этой причине практически все каркасные структуры (за исключением модификаций кремнезема) являются алюмосиликатами, реже боросиликатами и т.п. Кислородное число для каркасных алюмосиликатов $O/(Si+Al) = 2$, где Al – число ионов алюминия, входящих в состав аниона.

Для каркасных алюмосиликатов характерно образование ажурных структур за счет сочленения колец (петель) из тетраэдров (рис. 11.21-11.23). В структурных пустотах размещаются катионы, нейтрализующие отрицательный заряд каркаса.

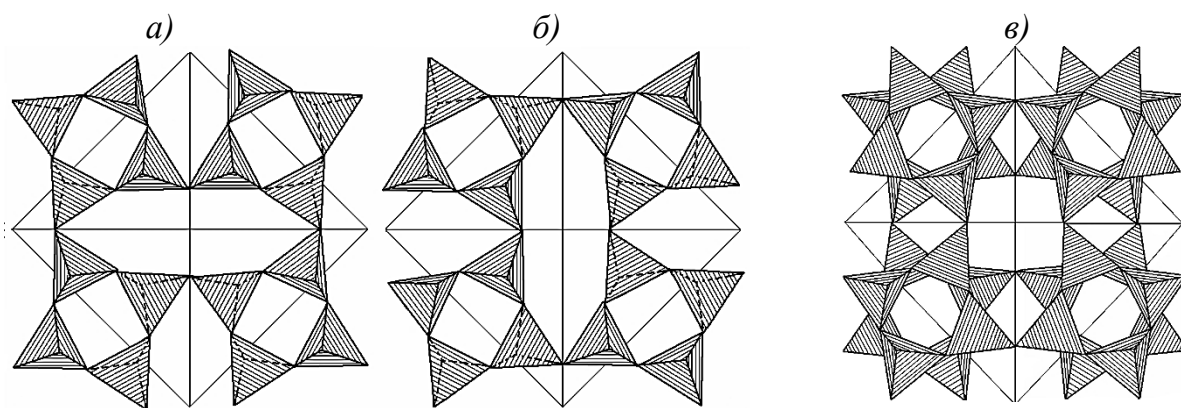


Рис. 10.21. Один из способов формирования каркасной структуры, характерный для полевых шпатов: *а, б* – соединение четырехчленных колец в плоскостях, перпендикулярных удлинению цепи; *в* – сочленение двух слоев, образованных кольцами

Примеры: *ортоклаз* $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, *альбит* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, *анортит* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, *данбурит* $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, *нефелин* $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, *натролит* $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$.

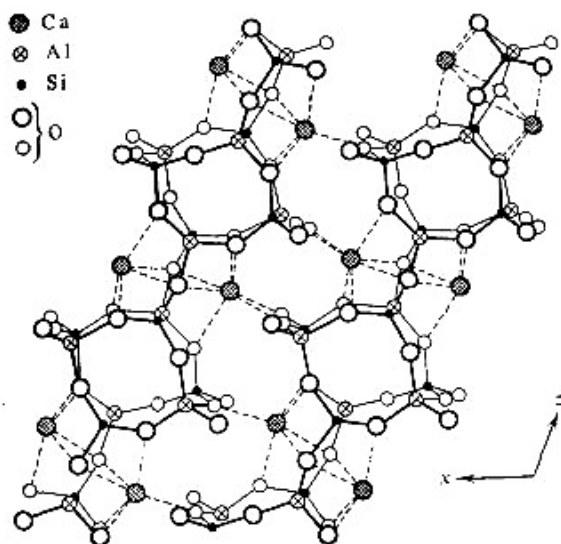


Рис. 11.22. Структура полевого шпата анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

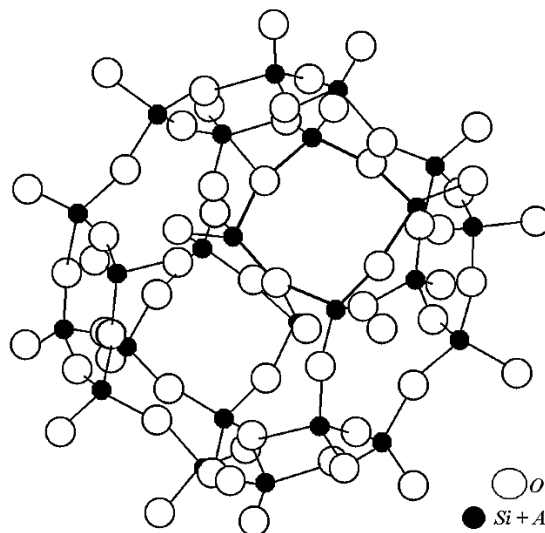


Рис. 11.23. Анионный каркас анальцима $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

В таких каркасных алюмосиликатах, как цеолиты, присутствуют крупные взаимосвязанные полости, протяженные каналы размером от 0,35 до 1,5 нм (рис. 11.23), в которых способны размещаться не связанные с каркасом ионы или нейтральные частицы, в частности молекулы воды. Их удаление при нагревании осуществляется без нарушения структуры минерала. После полного обезвоживания каналы в цеолитах могут быть заполнены другими веществами. В связи с этим данные минералы часто используют как молекулярные сита, допускающие вхождение групп и атомов определенного размера и препятствующие диффузии более крупных частиц.

11.3. Влияние структуры силикатов на их свойства

Структура силикатов оказывает существенное влияние на их физические свойства, в том числе твердость, спайность, оптические и др.

При переходе от островных к каркасным структурам наблюдается последовательное уменьшение кислородного числа, возрастание ковалентного характера из-за увеличения числа связей с соседними тетраэдрами через мостиковый кислород и уменьшения числа ионных связей, обеспечиваемых свободными ионами кислорода.

Силикаты первых структурных групп, как правило, содержат многовалентные катионы малого размера, для которых характерна низкая координация с кислородом, тогда как в состав каркасных силикатов обычно входят крупные катионы с низкой валентностью и повышенным координационным числом. Наличие в минералах ионов с низким зарядом уменьшает энергию кристаллической решетки, делая ее менее устойчивой, а следовательно, понижая температуру плавления и твердость соединения, повышая растворимость.

Механическая прочность силикатов может меняться в зависимости от направления приложения нагрузки. Спайность проходит по плоскостям, через которые тянутся наиболее прочные связи ($\text{Si} - \text{O}$, $\text{Al} - \text{O}$ и др.). Линейные силикатные ионы разрываются с большим трудом, тогда как между цепочками и лентами они разделяются легко. Это приводит к волокнистости минералов, разделению по призме.

Островные силикаты обладают наибольшей среди минералов этого класса энергией кристаллической решетки, высокой температурой плавления, малыми коэффициентами теплового расширения и большой твердостью.

Слоистые силикаты имеют пластинчатое строение; плоскости спайности расположены параллельно слоям. Кристаллические листы, сколотые по плоскостям спайности, часто эластичны ввиду значительных сил связей, действующих в слое. Примерами силикатов и алюмосиликатов с такой структурой являются слюды, например мусковит (рис. 11.17, 11.24), тальк, пиррофиллит (рис. 11.15), хлориты и ряд глинистых минералов (рис. 11.18). Пакеты легко разделяются, могут скользить друг относительно друга, особенно в присутствии воды. Эти же причины определяют очень низкую твердость глинистых минералов (1–2 по шкале Мооса).

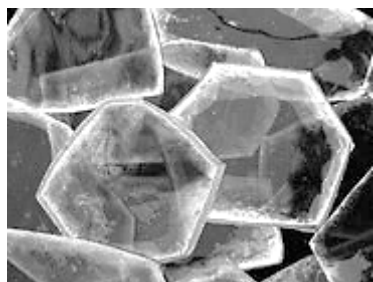


Рис. 11.24. Пластины слюды мусковита

В минералах каолининовой группы между пакетами осуществляется водородная связь, соединяющая кислород кремнекислородного слоя с ОН-группой октаэдрического слоя. По этой причине спайность у таких минералов менее совершенная, чем у других групп глинистых минералов, в которых отсутствует Н-связь между пакетами.

Трехслойный пакет электронейтрален, так как катионы нейтрализуют заряд наружных кремнекислородных слоев, поэтому его можно рассматривать как большую плоскую молекулу, величина которой ограничена размерами монокристалла. Между трехслойными пакетами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. В связи с этим минералы, содержащие данные пакеты, обладают идеальной спайностью, малой твердостью и отсутствием упругости пластин.

Для монтмориллонита характерно проникновение значительного количества воды в межпакетные полости, что приводит к сильному набуханию минерала при увлажнении. Каолинит, составленный из двухслойных пакетов, не содержит межпакетных слоев из молекул воды, а поглощает воду за счет поверхностной адсорбции. Такое важнейшее свойство глинистых минералов, как пластичность, в первую очередь определяется способностью к поглощению воды.

Присутствие между пакетами катионов, как у слюды или хлорита (рис. 11.17, 11.18), препятствует проникновению молекул воды в межпакетное пространство.

Если часть ионов кремния изоморфно замещена ионами алюминия, то положительного заряда внутреннего октаэдрического слоя недостаточно для нейтрализации тетраэдрических слоев. В этом случае пакет имеет отрицательный заряд, который нейтрализуется межпакетными катионами, например, ионами K^+ в мусковите (рис. 11.17). Наличие межпакетных катионов упрочняет связи между пакетами за счет увеличения ионной составляющей. Поэтому калиевые слюды имеют большую твердость и упругость по сравнению с тальком и пиррофиллитом. Вместе с тем, соединение пакетов за счет крупных катионов с малым зарядом, например K^+ , не ухудшает спайности минералов. Так, муско-

вит имеет весьма совершенную спайность. Присутствие двухзарядных катионов в межпакетном пространстве настолько упрочняет сочленение пакетов, что спайность минерала понижается. Примером этого может служить маргарит $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

Для каркасных минералов характерен раковистый излом; выделенного направления спайности в них нет.

11.4. Примеры анализа формул силикатов

Задание 1. *Определите вид аниона в составе следующих соединений:*

а) $\text{HCa}_2(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{B}[\text{SiO}_4]_4$;

б) $\text{Ca}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$;

в) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{OOH}$;

г) $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

д) $\text{Ca}_4(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_9(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Al}_3\text{Si}_{13}\text{O}_{44}](\text{OH}, \text{F})$;

е) $\text{KLiFeAl}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$;

ж) $(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$;

з) $\text{Fe}^{\text{II}}_{3,5}(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_{1,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

и) $\text{Na}_4[\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$.

Ответ.

Порядок анализа формул:

- выделите анион, включающий в свой состав кремний, который заключен в квадратные скобки, не обращая внимания на остальную часть формулы, какой бы громоздкой она ни была; если минерал содержит два или три кремнекислородных аниона, то анализируйте их по очереди; для упрощения процедуры заряд аниона не учитываем, так как его величина не влияет на определение подкласса силикатов;

- рассчитайте кислородное число, которое может быть равно O/Si , или $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$, или $\text{O}/(\text{Si}+Im)$, где O, Si, Al, *Im* – число соответствующих частиц в составе аниона; *Im* – ион-имитатор;

- сравните полученную величину кислородного числа со значениями, приведенными в табл. 11.1, и сделайте вывод.

а) Анион $[\text{SiO}_4]$; кислородное число $\text{O}/\text{Si}=4$; соединение – ортосиликат.

б) Анион $[\text{Si}_2\text{O}_7]$; кислородное число $\text{O}/\text{Si}=3,5$; минерал – диортосиликат.

Значения кислородных чисел для различных кремнекислородных анионов

Вид аниона		Кислородное число
Островные	ортосиликаты	4
	диортосиликаты	3,5
	кольцевые	3
Бесконечные одномерные	цепочечные	3
	ленточные	Более 2,5, но менее 3
Бесконечные двумерные (слоистые)		2,5
Бесконечные трехмерные (каркасные)		2

в) Анион $[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$; в составе минерала два аниона, для которых кислородное число O/Si равно 4 и 3,5 соответственно. Следовательно, соединение является смешанным силикатом, содержащим орто- и диортогруппу.

з) Анион $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$; кислородное число $\text{O}/\text{Si} = 18/6 = 3$. Такое число характерно для кольцевых и цепочечных силикатов. Поскольку цепочки, содержащие период повторяемости из шести кремнекислородных тетраэдров, встречаются крайне редко, поэтому нами не изучаются, относим данный анион к кольцевым силикатам с шестерными кольцами.

д) Анион $[\text{Al}_3\text{Si}_{13}\text{O}_{44}]$; кислородное число $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al}) = 44/(13+3) = 2,75$. Такое значение характерно для ленточных силикатов.

е) Анион $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$; кислородное число $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al}) = 10/(3+1) = 2,5$, а значит, минерал имеет слоистую структуру.

ж) Анион $[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}]$; несмотря на то, что точное число атомов кремния и алюминия неизвестно, для анализа достаточно знать их суммарное количество, то есть кислородное число $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al}) = 20/8 = 2,5$. Данный минерал также является слоистым силикатом (алюмосиликатом).

з) Анион $[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}]$; кислородное число для структур с дробными величинами подсчитывают так же, как описано выше: $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al}) = 10/(2,5+1,5) = 2,5$. Это соединение характеризуется слоистым строением.

и) Анион $[\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}]$; в данном минерале роль имитаторов кремния выполняют ионы бериллия и алюминия, поэтому при подсчете кислородного числа учитываем их общее количество: $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Be}) = 12/(4+1+1) = 2$. Таким образом, силикат (бериллоалюмосиликат) относится к каркасным.

Задание 2. Расставьте квадратные скобки в формуле лейцита $KAlSi_2O_6$, отразив его каркасную структуру.

Ответ.

Щелочные ионы не участвуют в построении силикатного (алюмосиликатного) аниона, поэтому возможны 2 варианта выделения аниона (без указания заряда): $[Si_2O_6]$ и $[AlSi_2O_6]$. В первом случае кислородное число $O/Si=6/2=3$, а во втором: $O/(Si+Al)=6/(2+1)=2$. Поскольку для каркасных структур величина кислородного числа равна 2, то правильным способом выделения аниона будет второй. Следовательно, формула минерала $K[AlSi_2O_6]$.

11.5. Вопросы и упражнения для самоконтроля

1. Определите характер кремнекислородных мотивов:

- а) $CaFe[SiO_4]$, $Sr[Al_2Si_2O_8]$, $Fe_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$;
- б) $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$, $(Fe,Mg)_2[Si_2O_6]$, $BaFe[Si_4O_{10}]$;
- в) $K[AlSiO_4]$, $MnMg[Si_2O_6]$, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$;
- г) $Ca_5[Si_6O_{17}] \cdot 5H_2O$, $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$, $Al_2[SiO_4]O$;
- д) $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, $Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$, $Ca_3[Si_2O_7]$;
- е) $Fe_3[Si_2O_5](OH)_4$, $CaMn[Si_2O_6]$, $KNa_3[AlSiO_4]_4$;
- ж) $Ca[AlSi_3O_8]_2 \cdot 7H_2O$, $Al_2[Si_2O_5]_2(OH)_2$, $Mn_5[Si_5O_{15}]$;
- з) $CaZn_2[Si_2O_7] \cdot 2H_2O$, $Ca[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 6H_2O$, $Ni_6[Si_4O_{10}](OH)_8$;
- и) $CaMg_2[Si_3O_9]$, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, $Ba[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 6H_2O$;
- к) $Na_2Zr[Si_2O_7]$, $K[AlSi_2O_6]$, $Mg_5[Si_4O_{10}]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$;
- л) $Mn_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$, $LiAl[SiO_4]$, $Na_3[Al_3Si_{15}O_{36}] \cdot 12H_2O$;
- м) $BaSn[Si_3O_9]$, $Fe_2[Si_2O_5]_2(OH)_2$, $LiAl[Si_2O_6]$.

2. Определите характер кремнекислородных мотивов:

- а) $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2$, $Ca_4Mg[Si_5O_{15}]$, $MgAl[Si_4O_{10}](OH) \cdot 4H_2O$, $Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$;
- б) $Ca[AlSiO_4]_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$, $Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$, $KLiFeAl[AlSi_3O_{10}]F_2$;

е) $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, $\text{NaMn}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4$, $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$,
 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

з) $\text{KNaCaY}_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{BeAl}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$,
 $\text{CaVO}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

д) $\text{Mg}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$, $\text{Mn}_3\text{Mg}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,
 $\text{Na}_7[\text{Al}_7\text{Si}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;

е) $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaNaFe}_4(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, $\text{CaZr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KLiMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$;

ж) $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$, $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$, $\text{Zn}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,
 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;

з) $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCa}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2\text{F}$, $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$, $\text{Fe}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$;

и) $\text{Fe}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, $\text{Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, $\text{HNaCaMn}_3[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

к) $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMgAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{K}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$;

л) $\text{Ca}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl}$, $\text{KCa}_5\text{Y}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})\text{F}$;

м) $\text{NaCa}_2[\text{AlSiO}_4]_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$, $\text{NaFe}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,
 $\text{KCa}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{F}$;

н) $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, $\text{HCa}_2\text{FeFe}[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$, $(\text{Na}_2, \text{Ca})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Mg}_9[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_2$;

о) $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, $\text{KNaMg}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$,
 $(\text{Al}_2, \text{Mg}_3)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

п) $\text{VFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{Be}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_4$, $\text{Pb}_4\text{Al}_2[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$, $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

р) $\text{Ba}_2\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, $\text{KFeFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{NaCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Be}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Определите характер кремнекислородных мотивов:

а) $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$, $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$,
 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Fe})_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4$, $\text{K}_2\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KMg}_3[\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_5]_2(\text{OH}, \text{F})_2$;

б) $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,
 $\text{KAl}_2[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$, $\text{BaCa}_2\text{Al}_3[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

ϵ) $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_{11}\text{O}_{28}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCr}[\text{CrSiO}_6]$, $(\text{Mn},\text{Al})_6[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_8$,
 $\text{KNa}(\text{Zr},\text{Fe},\text{Ti})_2\text{Li}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{1.5}[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$;
 ζ) $\text{KBaMg}_6[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}]\text{F}_2$, $\text{CaTi}_3[\text{Fe}_{0.67}\text{Si}_{0.33}\text{O}_4]_3$, $\text{Ba}(\text{V},\text{Al})_2[\text{AlSiO}_5]_2(\text{OH})_2$,
 $\text{Ca}_3\text{Fe}[\text{ZrTiSi}_2\text{O}_{12}]$, $\text{KCaMg}[\text{Al}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{34}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 ∂) $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{30}]$, $\text{KNaCa}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{BaV}_2\text{Al}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}](\text{OH})_2$,
 $\text{PbCa}_2\text{Mg}_5[\text{BeSi}_3\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3\text{Fe}[\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}]$;
 e) $\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Ti}[\text{AlSi}_3\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, $(\text{Mg},\text{Fe})_3[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KMg}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{30}]$, $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_{29}\text{O}_{64}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Zr}_2[\text{Si}_{0.33}\text{Al}_{0.67}\text{O}_4]_3$;
 ж) $\text{KNa}_5\text{Ca}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}[\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}]$,
 $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$, $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}_2[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6[\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$;
 3) $\text{Na}(\text{Li},\text{Al})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH},\text{F})_4$, $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KZn}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{BeSi}_3\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$;
 u) $\text{KLi}_3\text{Sn}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, $\text{Ba}(\text{K},\text{Na})[\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg},\text{Al})_6[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,
 $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$;
 κ) $(\text{Ca},\text{Na})\text{Mg}_4\text{Al}_2[(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3\text{ZrAl}[\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_4]_3$,
 $\text{KMg}_3[\text{FeSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{KCa}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}] \cdot 7,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$;
 л) $\text{NaMg}_3(\text{Al},\text{Fe})_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH},\text{F})_4$, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,
 $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{O},\text{OH})_8$, $\text{K}_2\text{Ca}[\text{AlSi}_6\text{O}_{14}]_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OOH}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия /Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
2. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография / Ю.К. Егоров-Тисменко; под ред. В.С. Урусова. – М.: Книжный дом "Университет", 2005. – 592 с.
3. Зоркий, П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур / П.М. Зоркий. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 39 с.
4. Косенко, Н.Ф. Кристаллография и кристаллохимия в алгоритмах: учеб. пособие /Н.Ф. Косенко; Иван. гос. хим.-технол. академ. – Иваново, 1994. – 148 с.
5. Минералогические таблицы: справочник / под ред. Е.И. Семенова. – М.: Недра, 1981. – 399 с.
6. Нардов, В.В. Практическое руководство по геометрической кристаллографии /В.В. Нардов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. – 143 с.
7. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
8. Розин, К.М. Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии /К.М. Розин, Э.Б. Гусев. – М.: Металлургия, 1982. –166 с.
9. Современная кристаллография. В 4-х т. / под ред. Б.К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1979.
10. Сонин, А.С. Беседы о кристаллофизике /А.С. Сонин. – М.: Атомиздат, 1976. – 240 с.
11. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия /В.С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
12. Чупрунов, Е.В. Кристаллография / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2000. – 500 с.
13. Шаскольская, М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1984. – 375 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Порядок оформления отчетов о работах

Все отчеты следует аккуратно оформлять в тетради в клетку (с полями).

Каждый отчет должен содержать:

- название работы;
- цель и задачи работы;
- краткое теоретическое введение (1–2 страницы);
- задание;
- порядок выполнения работы;
- рисунки предложенных моделей и их подробный анализ;
- вывод по работе;
- список использованной литературы.

Рисунки моделей следует выполнять карандашом с учетом соразмерности их отдельных деталей в аксонометрии или в планиметрии (2–3 проекции). Для особо сложных моделей допускается изображать разные по форме грани по отдельности, не сочленяя их между собой, но обязательно указывая их количество.

Одинаковые по величине отрезки и углы следует отмечать общепринятыми знаками.

При анализе кристаллических решеток для более наглядного изображения координационных связей частиц и координационных многогранников рекомендуется использовать цветные карандаши.

Список литературы должен быть оформлен в соответствии с принятым стандартом.

Приложение 2. Правила записи международных символов

В настоящее время в справочной литературе приводят не формулы симметрии, а международные символы по Герману-Могену, которые содержат не все элементы симметрии, а лишь порождающие элементы.

Порождающими называются элементы симметрии, которые принимают за исходные для вывода данного класса симметрии. В качестве порождающих элементов симметрии предпочтение отдают плоскостям. Для вывода порожденных элементов симметрии надо знать теоремы о сочетании элементов симметрии (п. 3.1.1).

В международной символике введены следующие обозначения:

- центр инверсии $C = \bar{1}$;
- плоскость симметрии $P = m$;
- поворотная ось симметрии $L_n = n = 1; 2; 3; 4; 6$; так как даже в самых несимметричных фигурах всегда есть ось L_1 , примитивный вид в триклинной сингонии обозначают: 1 ;
- инверсионные оси симметрии $L_{in} = \bar{n} = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$;
- nm – ось симметрии n порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее;
- n/m – ось симметрии n порядка и перпендикулярная ей плоскость;
- $n2$ – ось симметрии n порядка и n перпендикулярных ей осей L_2 ;
- $n/m\bar{m}$ – ось симметрии n порядка и плоскости m , параллельные и перпендикулярные ей.

Особое значение в международной символике имеет порядок записи элементов симметрии. Для каждой сингонии есть свои правила (табл. П.1).

Таблица П.1

Правила записи международных символов

Сингония	Позиция в символе			Примеры
	1	2	3	
Триклинная	Только один символ, соответствующий любому направлению в кристалле			$L_1 = 1$; $C = \bar{1}$
Моноклинная	Единственная ось или плоскость по оси Y	Плоскость, перпендикулярная оси		$L_2PC = 2/m$
Ромбическая	Ось или плоскость вдоль X	Ось или плоскость вдоль Y	Ось или плоскость вдоль Z	$3L_2 = 22$ (не $222!$). $L_22P = mm2 = m2m = 2mm$ (вторая и третья установки нестандартные)
Тригональная и гексагональная	Главная ось симметрии	Оси L_2 или плоскости вдоль X, Y, Z	Диагональные оси L_2 или плоскости	$L_33P = 3m$, то есть через L_3 проходят 3 плоскости; $L_66P = 6mm$
Тетрагональная	То же	Оси L_2 или плоскости вдоль X, Y, Z		$L_44L_2 = 422$; $L_44L_25PC = 4/mmm$
Кубическая	Координатные элементы симметрии	Оси 3 порядка	Диагональные элементы симметрии	$3L_24L_3 = 23$ (координатные элементы – оси $L_2=2$; 3 – оси L_3 , которых всегда 4). $3L_44L_36L_2 = 432$; $3L_44L_36L_29PC = m3m$ (m – 3 координатные плоскости; 3 – четыре оси L_3 ; вторая буква m – 6 диагональных плоскостей)

Приложение 3. Простые формы кристаллических многогранников

На рис. П.1–П.3 изображены простые формы высшей, средней и низшей категории соответственно.

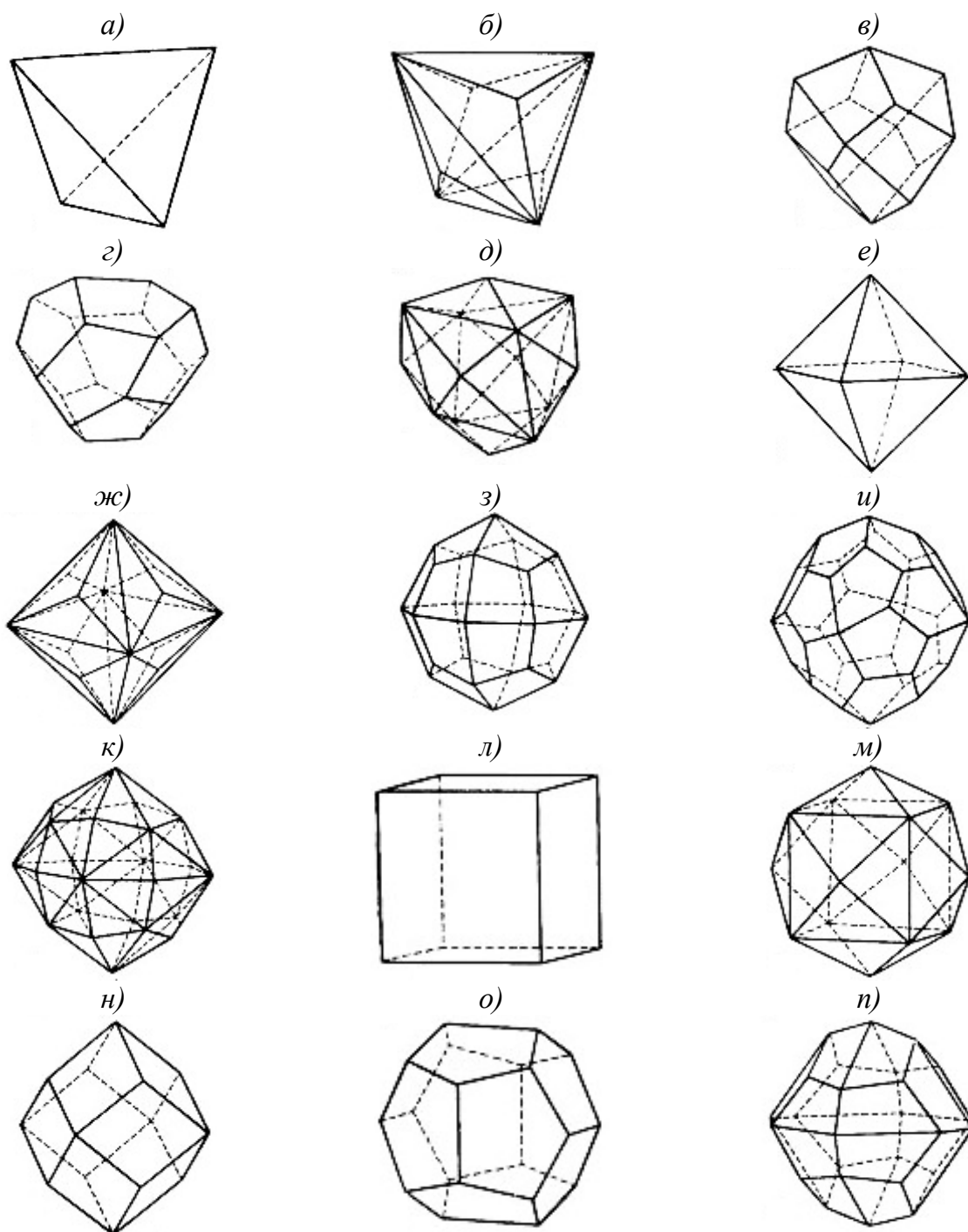
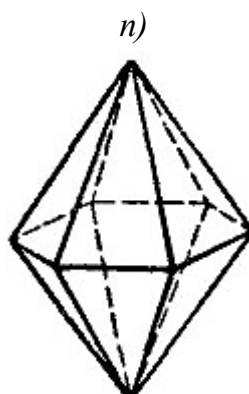
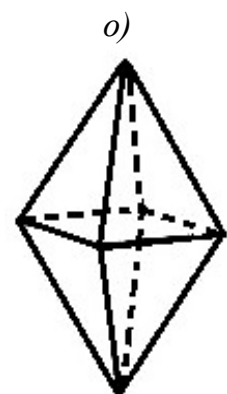
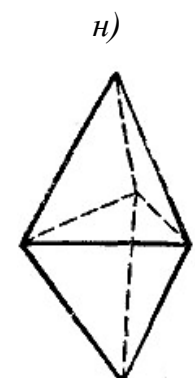
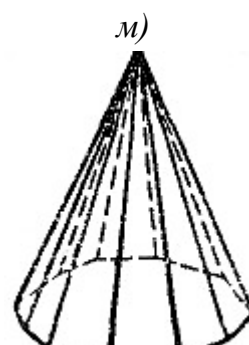
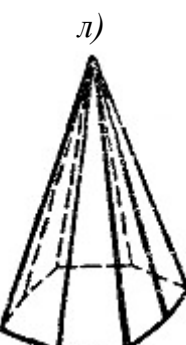
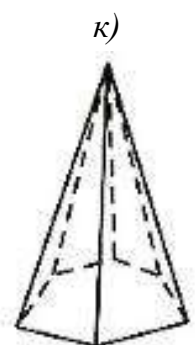
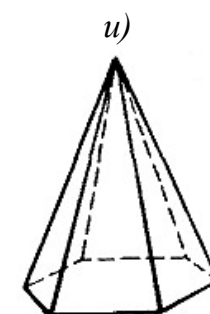
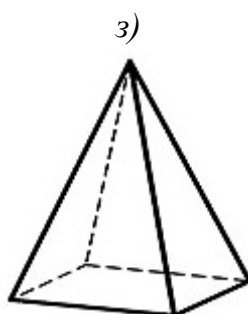
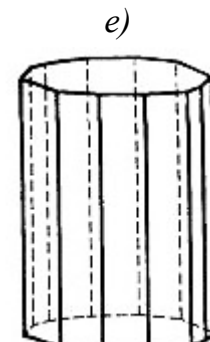
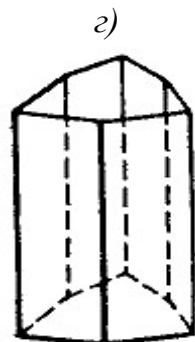
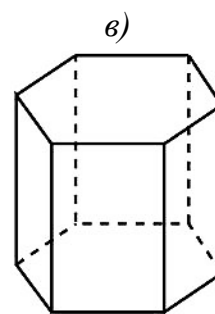
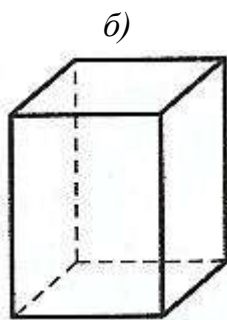
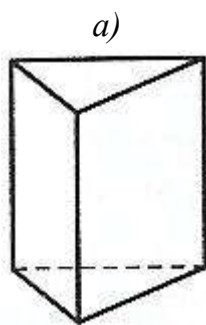


Рис. П.1. Простые формы высшей категории:

a – кубический тетраэдр; *б* – тригонритетраэдр; *в* – тетрагонритетраэдр;
г – пентагонритетраэдр; *д* – гексатетраэдр; *е* – октаэдр; *ж* – тригонтриоктаэдр;
з – тетрагонтриоктаэдр; *и* – пентагонтриоктаэдр; *к* – гексаоктаэдр; *л* – гексаэдр;
м – тетрагексаэдр; *н* – ромбододекаэдр; *о* – пентагондодекаэдр; *п* – дидодекаэдр



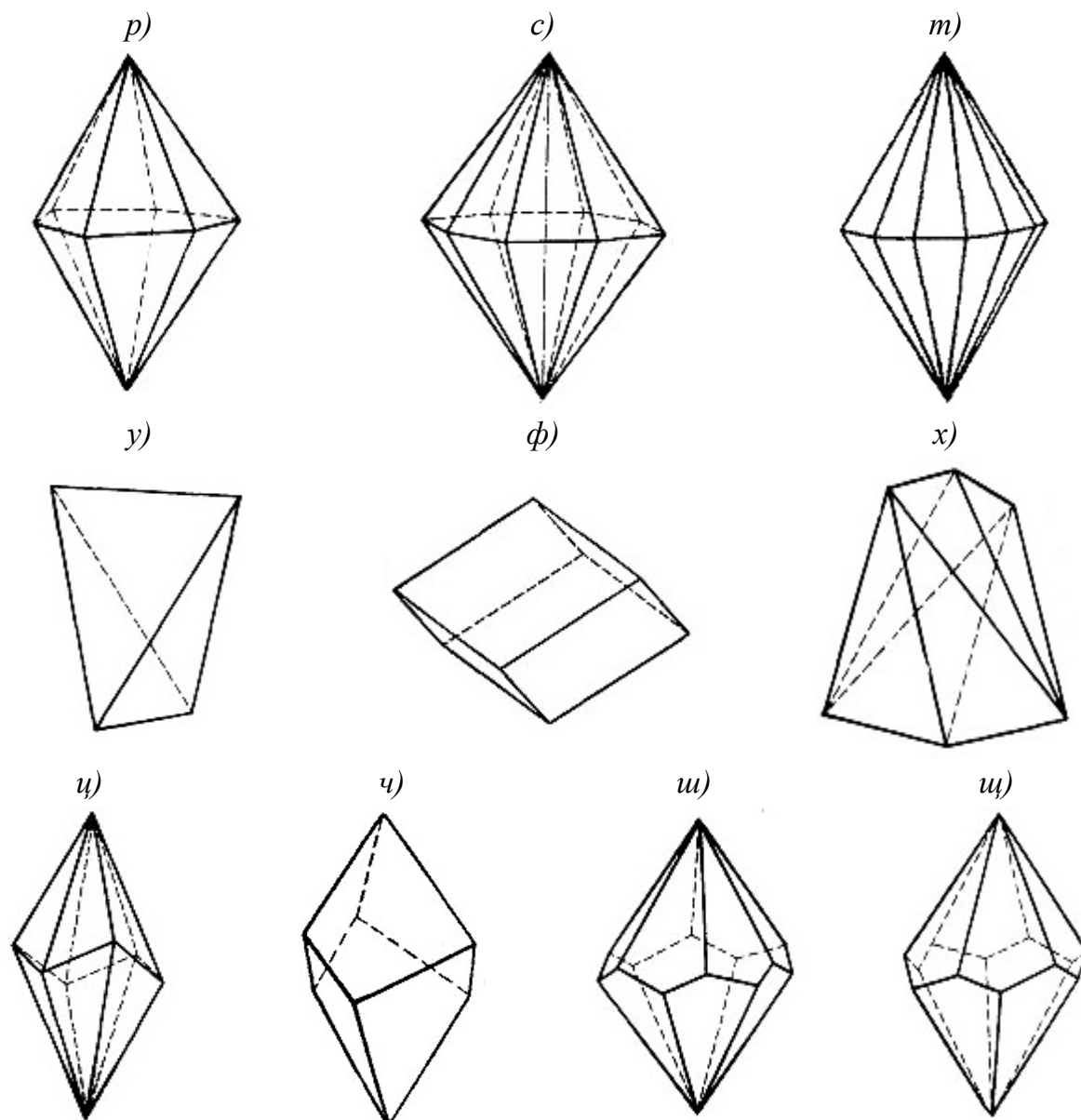


Рис. П.2. Простые формы средней категории:

a–e – призмы: *a* – тригональная; *б* – тетрагональная; *в* – гексагональная;
г – дитригональная; *д* – дитетрагональная; *е* – дигексагональная;
жс–м – пирамиды: *жс* – тригональная; *з* – тетрагональная; *и* – гексагональная;
к – дитригональная; *л* – дитетрагональная; *м* – дигексагональная;
н–т – дипирамиды: *н* – тригональная; *о* – тетрагональная; *п* – гексагональная;
р – дитригональная; *с* – дитетрагональная; *т* – дигексагональная;
у – тетрагональный тетраэдр; *ф* – ромбоэдр;
х – тетрагональный скаленоэдр; *ц* – тригональный скаленоэдр;
ч–щ – трапецоэдры: *ч* – тригональный; *ш* – тетрагональный; *щ* – гексагональный

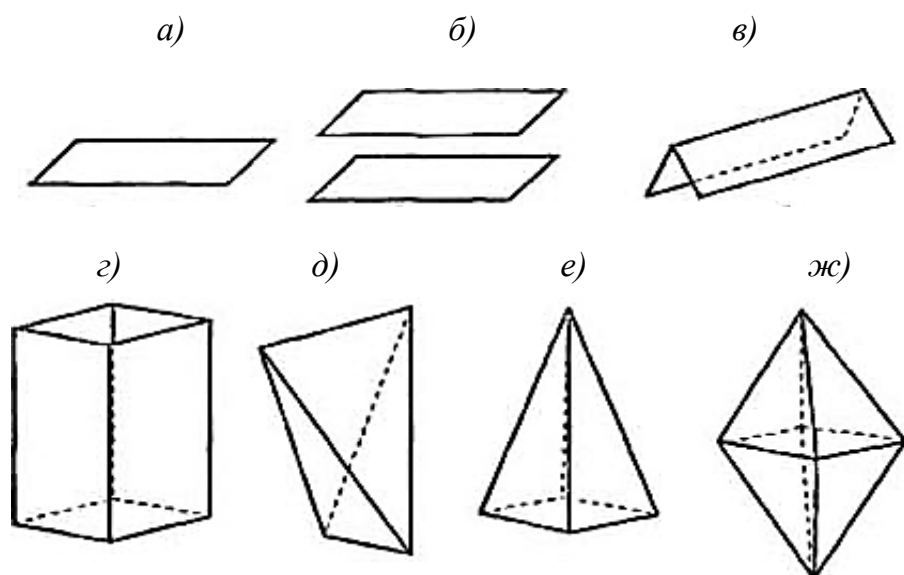
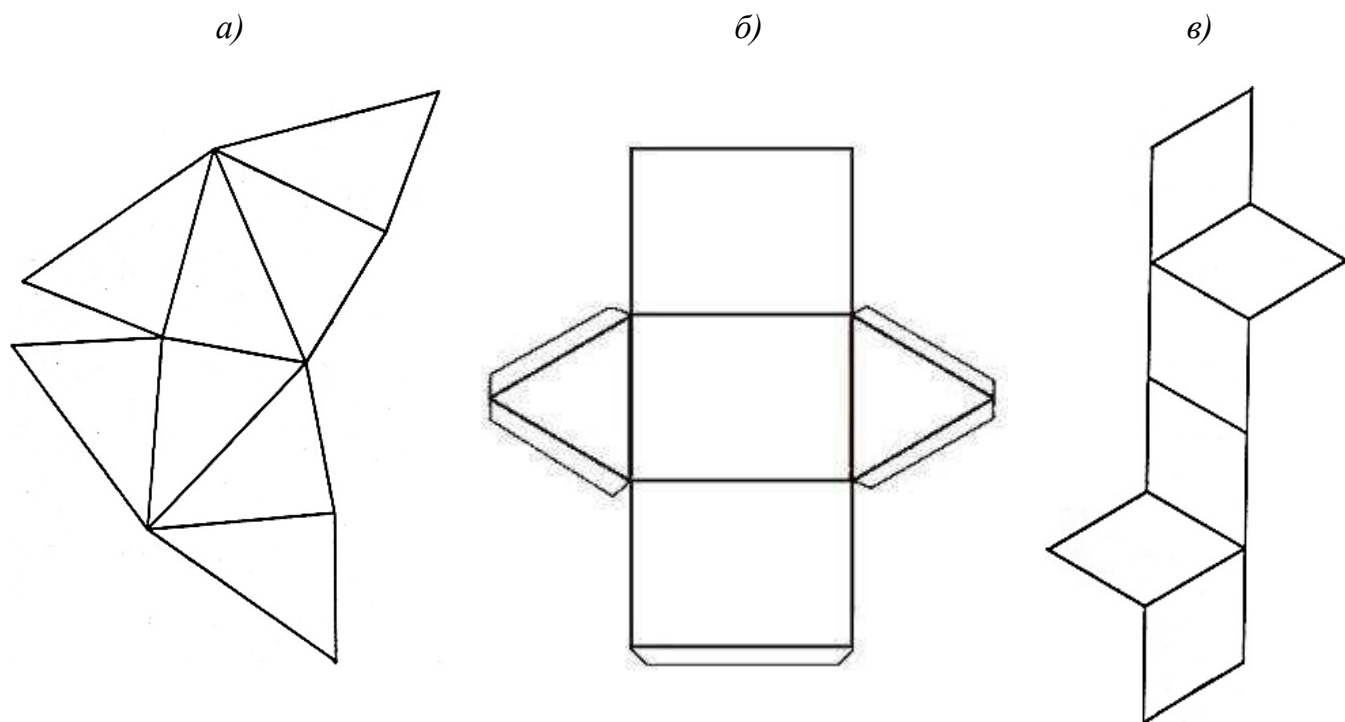
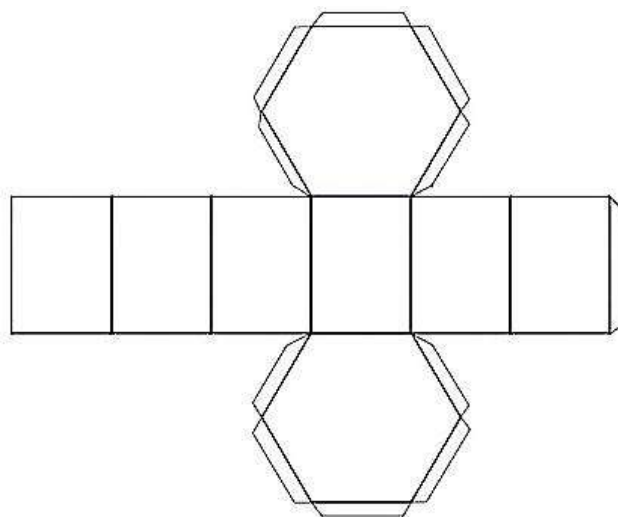


Рис. П.3. Простые формы низшей категории:
a – моноэдр; *б* – пинакоид; *в* – диэдр; *г* – ромбическая призма; *д* – ромбическая пирамида; *е* – ромбическая дипирамида; *ж* – ромбический тетраэдр

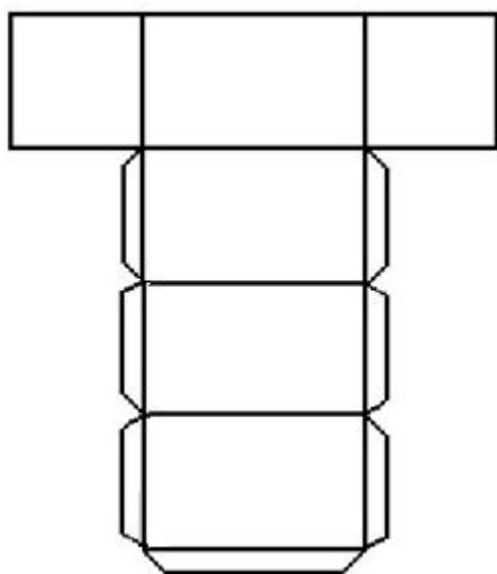
Приложение 4. Развертки моделей



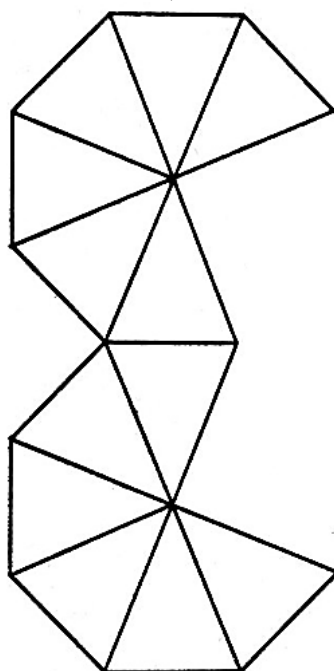
г)



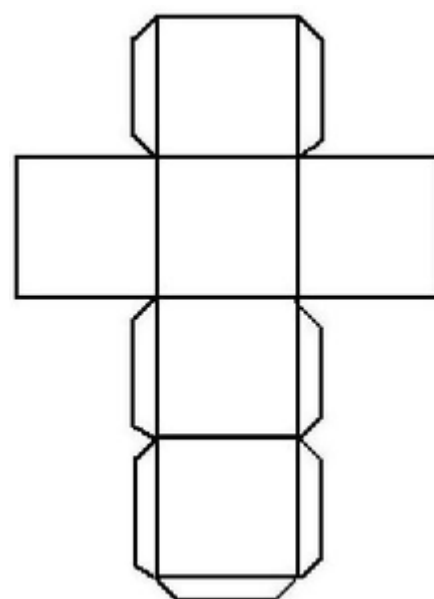
д)



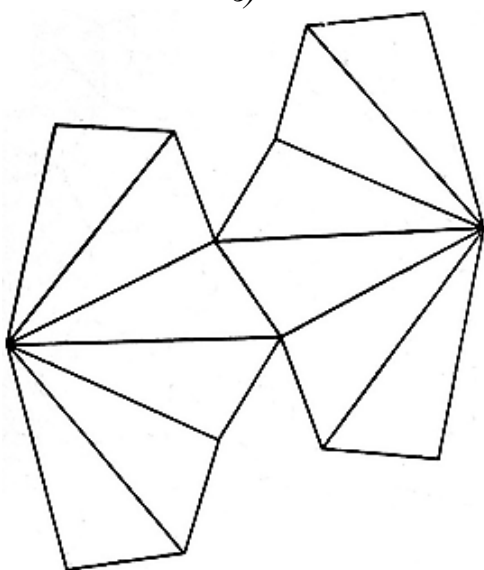
е)



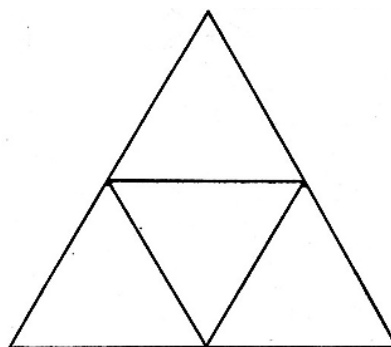
ж)



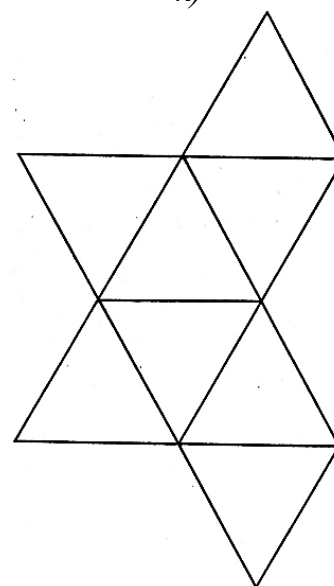
з)



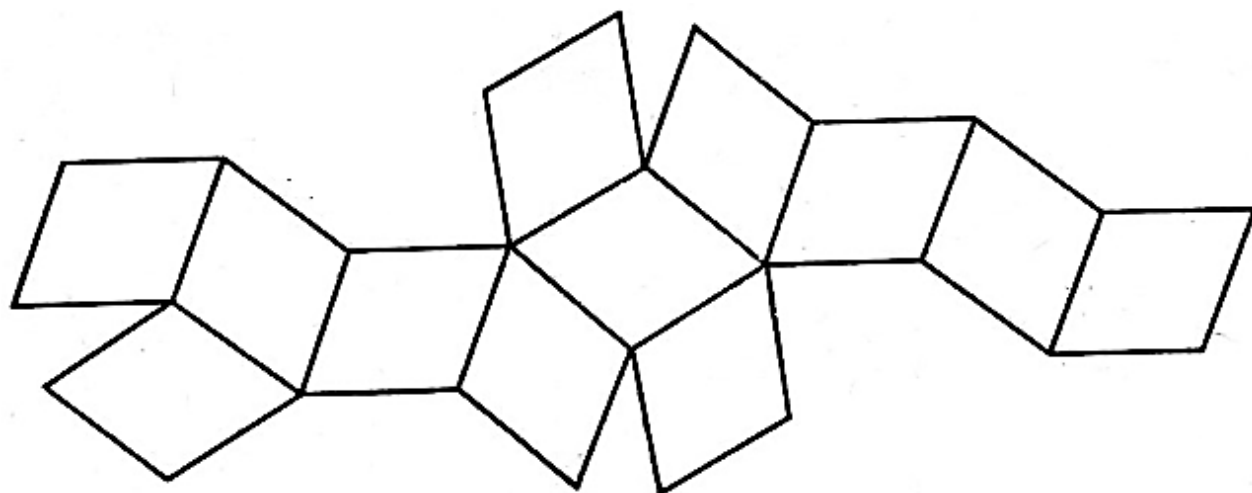
и)



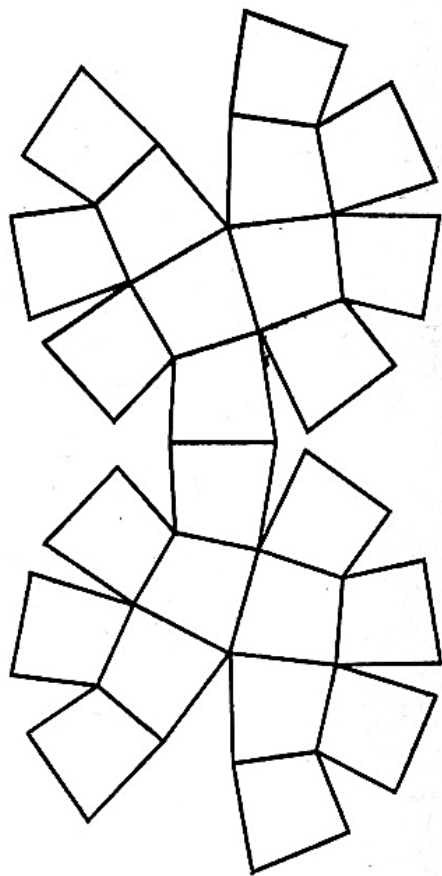
к)



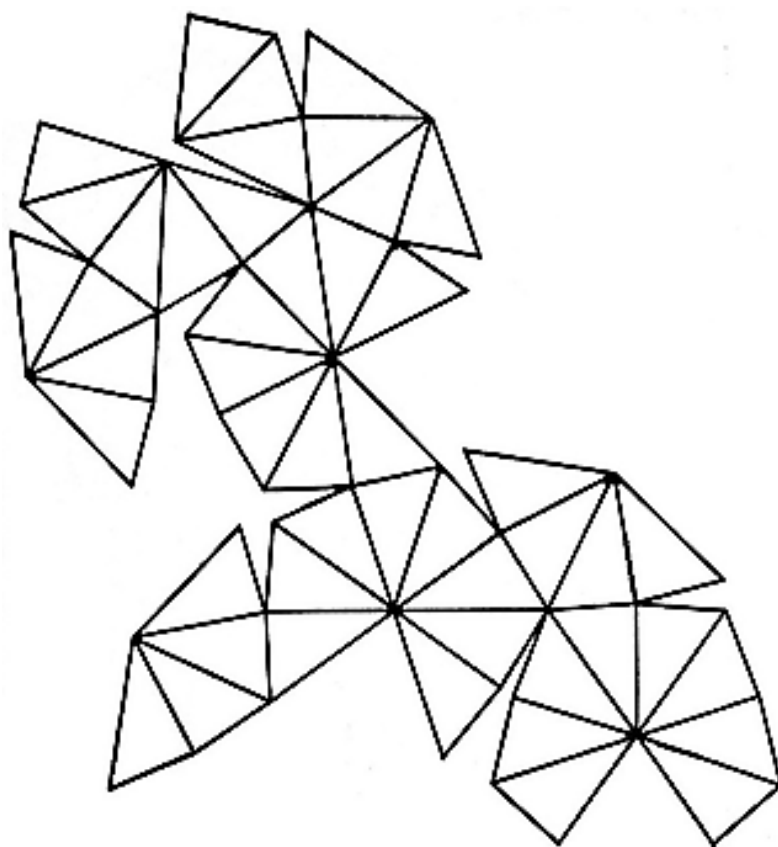
л)



м)



н)



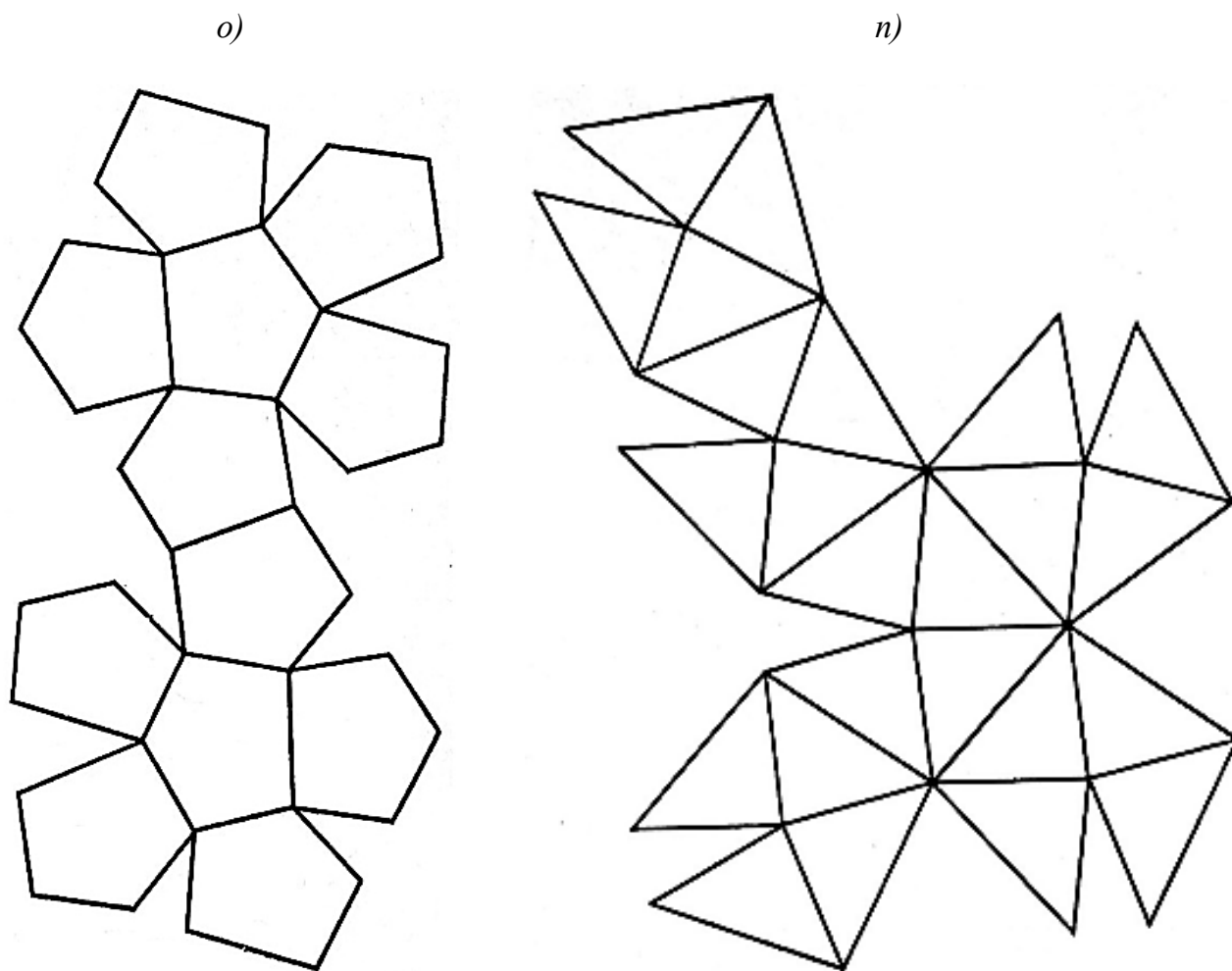
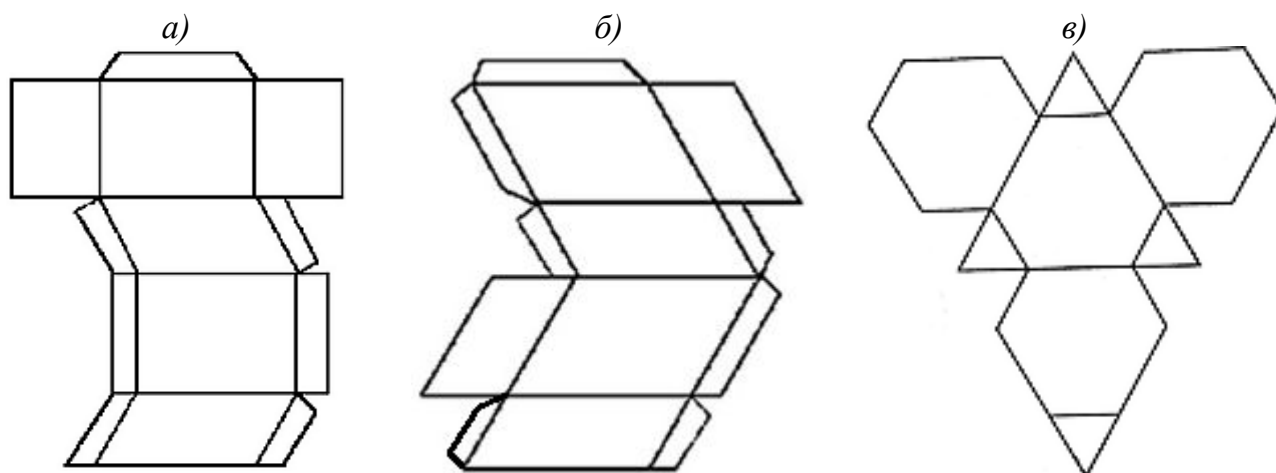


Рис. П.4. Развертки моделей простых форм кристаллических многогранников:
a – ромбическая дипирамида; *б* – тригональная призма; *в* – ромбоэдр; *г* – гексагональная призма; *д* – тетрагональная призма; *е* – гексагональная дипирамида; *ж* – гексаэдр;
з – тригональный скаленоэдр; *и* – тетраэдр; *к* – октаэдр; *л* – ромбододекаэдр;
м – тетрагонтриоктаэдр; *н* – гексаоктаэдр; *о* – пентагондодокаэдр; *п* – тетрагексаэдр



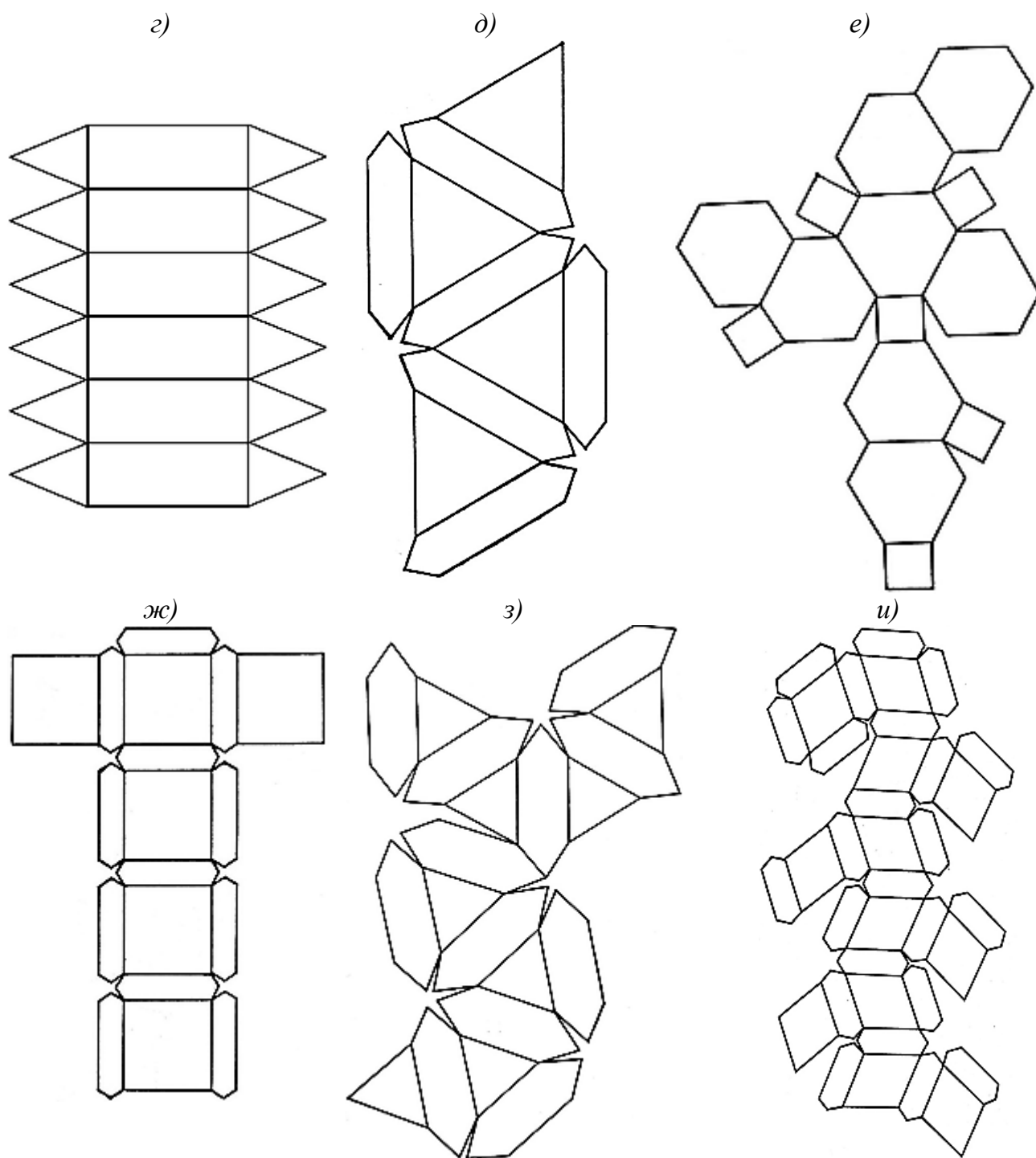


Рис. П.5. Развертки моделей комбинаций кристаллических многогранников:
a – диэдры; *б* – диэдры; *в* – тетраэдры; *г* – гексагональная призма + гексагональная
 дипирамида; *д* – тетраэдр + гексаэдр; *е* – гексаэдр + октаэдр; *ж* – гексаэдр +
 тетрагексаэдр; *з* – ромбододекаэдр + октаэдр; *и* – ромбододекаэдр +
 тетрагонтриоктаэдр

Приложение 5. Атомные и ионные радиусы

Атомные и ионные радиусы, Å*

H 1,0 1+ 0 0 0,36 1– 1,53								
Li 6,9 1+ 0,68 0 1,55		Be 9,0 2+ 0,35 0 1,11		B 10,8 3+ 0,23 0 0,91		C 12,0 4+ 0,16 0 0,77 4– 2,60		N 14,0 5+ 0,13 3+ 0,16 0 0,71 3– 1,48
Na 23,0 1+ 0,97 0 1,88		Mg 24,3 2+ 0,66 0 1,60		Al 27,0 3+ 0,51 0 1,43		Si 28,1 4+ 0,40 0 1,16		P 31,0 5+ 0,35 3+ 0,44 0 1,08 3– 1,86
K 39,1 1+ 1,33 0 2,36		Ca 40,1 2+ 1,00 0 1,97			Sc 45,0 3+ 0,81 0 1,62			
	Cu 63,5 2+ 0,72 1+ 0,96 0 1,27		Zn 65,4 2+ 0,74 0 1,34	Ga 69,7 3+ 0,62 0 1,32		Ge 72,6 4+ 0,53 0 1,22		As 74,9 5+ 0,46 3+ 0,58 0 1,22
Rb 85,5 1+ 1,47 0 2,43		Sr 87,6 2+ 1,12 0 2,14			Y 88,9 3+ 0,92 0 1,81		Zr 91,2 4+ 0,79 0 1,58	
	Ag 107,9 1+ 1,26 0 1,44		Cd 112,4 2+ 0,97 0 1,48	In 114,8 3+ 0,81 0 1,58		Sn 118,7 4+ 0,71 2+ 0,93 0 1,40		Sb 121,7 5+ 0,62 3+ 0,76 0 1,44
Cs 132,9 1+ 1,67 0 2,62		Ba 137,3 2+ 1,34 0 2,17			La 139 3+ 1,14 0 1,86		Hf 178,5 4+ 0,78 0 1,58	
	Au 197 3+ 0,85 1+ 1,37 0 1,44		Hg 200,6 2+ 0,35 0 1,11	Tl 204,4 3+ 0,95 1+ 1,47 0 1,71		Pb 207,2 4+ 0,84 2+ 1,20 0 1,75		Bi 209 5+ 0,74 3+ 0,96 0 1,55
Fr 223 1+ 1,80 0 2,80		Ra 226 2+ 1,43 0 2,23			Ac 227 3+ 1,18 0 2,03		Th 232 4+ 1,02 0 1,79	

* Рядом с символом элемента записана его атомная масса, а ниже – радиусы,

Таблица П.2

								He 4,0 0 1,22
	O 16,0 0 0,66 2– 1,40		F 19,0 0 0,64 1– 1,36					Ne 20,2 0 1,60
	S 32,1 6+ 0,30 0 1,04 2– 1,81		Cl 35,5 0 0,99 1– 1,81					Ar 39,9 0 1,91
V 50,9 5+ 0,59 3+ 0,74 2+ 0,88 0 1,34		Cr 52,0 6+ 0,52 3+ 0,63 0 1,25		Mn 54,9 7+ 0,46 4+ 0,60 3+ 0,66 2+ 0,80 0 1,30	Fe 55,8 3+ 0,64 2+ 0,74 0 1,26	Co 58,9 3+ 0,63 2+ 0,72 0 1,25	Ni 58,7 2+ 0,69 0 1,24	
	Se 79,0 6+ 0,42 0 1,16 2– 2,00		Br 79,9 0 1,14 1– 1,96					Kr 83,9 0 2,00
Nb 92,9 5+ 0,66 4+ 0,74 0 1,43		Mo 95,9 6+ 0,62 0 1,36		Tc 98,9 7+ 0,56 0 1,36	Ru 101,1 4+ 0,67 0 1,32	Rh 103 3+ 0,68 0 1,34	Pd 106,4 3+ 0,65 0 1,37	
	Te 127,6 0 0,66 2– 1,40		I 126,9 7+ 0,50 0 1,35 1– 2,20					Xe 131 0 2,2
Ta 181 5+ 0,68 0 1,46		W 183,8 6+ 0,62 0 1,37		Re 186,2 7+ 0,56 4+ 0,72 0 1,37	Os 190 6+ 0,68 0 1,33	Ir 192 4+ 0,68 0 1,35	Pt 195 4+ 0,65 0 1,38	
	Po 209 6+ 0,67 0 1,41		At 210 7+ 0,62					Rn 222 0 2,4
		U 238 4+ 0,97 0 1,53						

соответствующие указанным степеням окисления.

Приложение 6. Параметры решетки и плотности кристаллов некоторых соединений

Таблица П.3

Параметры решетки и плотность некоторых простых веществ,
кристаллизующихся в кубической сингонии

Структурный тип	Вещество	Параметр решетки, $a_0 \cdot 10^{10}$, м	Плотность, кг/м ³
α -Fe	α -Fe	2,86645	7874
	Li	3,509	534
	Na	4,291	966
	K	5,344	862
	Rb	5,710	1532
	Cs	6,079	1964
	Ba	5,019	3607
	β -Ti	3,306	4540
	β -Zr	3,609	6406
	β -Hf	3,545	13310
	V	3,026	6015
	Nb	3,300	8581
	Ta	3,303	16670
	Cr	2,885	7190
	Mo	3,147	10220
	α -W	3,165	19320
Cu	Cu	3,6153	8936
	Li	4,379	540
	Ag	4,086	10500
	Au	4,078	19300
	α -Ca	5,582	1540
	α -Sr	6,085	2578
	Al	4,050	2698
	Pb	4,950	11340
	γ -Fe	3,647	7648
	Ni	3,524	8908
	Pt	3,924	21450
	Ne	4,52	1443
	Ar	5,40	1680
	Kr	5,721	3041
	Xe	6,197	3663
Алмаз C	C	3,567	3510
	Si	5,431	2328
	Ge	5,431	5350
	α -Sn (серое)	6,489	5765

Таблица П.4

Параметры решетки и плотность некоторых соединений,
кристаллизующихся в кубической сингонии

Структурный тип	Соединение	Параметр решетки, $a_0 \cdot 10^{10}$, м	Плотность, кг/м ³
1	2	3	4
CsCl	CsCl	4,1180	3970
	CsBr	4,30	4440
	CsI	4,57	4510
	NH ₄ Cl	3,87	1527
	TlCl	3,84	7000
	TlBr	3,98	4557
	TlI	4,21	7190
Галит NaCl	NaCl	5,64029	2165
	LiH	4,09	776
	LiF	4,03	2295
	LiCl	5,14	2068
	LiBr	5,50	3464
	LiI	6,00	4061
	NaH	4,88	1364
	NaF	4,63	2558
	NaBr	5,98	2176
	NaI	6,47	3665
	KH	5,70	1430
	KF	5,35	2480
	KCl	6,29	19892
	KBr	6,60	2750
	KI	7,07	3120
	RbH	6,04	2595
	RbF	5,63	2880
	RbCl	6,58	2760
	RbBr	6,85	3350
	RbI	7,34	3550
	CsH	6,38	3410
	CsF	6,01	3586
	β-CsCl	7,02	3970
	AgF	4,92	5852
	AgCl	5,55	5560
	AgBr	5,77	6473
	MgO	4,21	3580
	MgS	5,19	2860
	CaO	4,81	3370
	CaS	5,68	2180
	CaSe	5,92	3820
	CaTe	6,36	7593

1	2	3	4
Галит NaCl	CaPo	6,51	
	SrO	5,4	4600
	SrS	6,01	3700
	SrSe	6,23	4380
	BaO	5,54	5800
	BaS	6,38	4250
	BaSe	6,59	5020
	BaTe	7,00	5130
	CdO	4,69	8150
	PbS	5,92	7500
	PbSe	6,12	8100
	TiC	4,33	4930
	TiN	4,24	5430
	HfC	4,65	12700
	ZrC	4,69	6700
	ZrN	4,58	7090
	ThC	5,32	
	NH ₄ Cl	6,52	1527
	NH ₄ Br	6,90	2410
	NH ₄ I	7,26	2514
	VC	4,18	
	VN	4,14	6040
	VO	4,06	5600
	NbC	4,47	7820
	NbN	4,41	8400
	TaC	4,46	14470
	MnO	4,44	5440
	MnS	5,22	3990
	FeO	4,31	5950
	CoO	4,26	6700
	NiO	4,19	6800
Сфалерит ZnS	ZnS	5,41	4102
	α -AgI	6,47	5670
	CuBr	5,69	4718
	BeS	4,87	2360
	HgS	5,85	7730
	AlP	5,45	2420
	SiC	4,36	3217
Куприт Cu ₂ O	Cu ₂ O	4,26	6150
	Ag ₂ O	4,73	7140
	Pb ₂ O	5,39	8342

1	2	3	4
Флюорит CaF_2	CaF_2	5,46	3180
	Li_2O	4,63	2013
	Na_2O	5,56	2390
	K_2O	6,45	2320
	Be_2C	4,34	2440
	Mg_2Si	6,40	1940
	BaF_2	6,20	4830
	CdF_2	5,39	6640
	LaOF	5,77	6010
	CeO_2	5,41	7300
	PbF_2	5,94	8240
	ZrO_2	5,08	5730
	ThO_2	5,57	10030
	UO_2	5,47	10970
Партриджит Mn_2O_3	Mn_2O_3	9,41	5020
	Be_3N_2	8,15	2700
	Mg_3N_2	9,97	2710
	Mg_3P_2	12,03	2058
	$\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$	11,42	2640
	Sc_2O_3	9,79	3860
	Y_2O_3	10,60	5046
	La_2O_3	11,42	6510
Перовскит CaTiO_3	CaTiO_3		4100
	SrSnO_3	4,05	
	SrTiO_3	3,91	5120
	SrZrO_3	4,11	5430
	BaZrO_3	4,19	6240

Таблица П.5

Параметры решетки и плотность некоторых простых веществ,
кристаллизующихся по типу магния

Вещество	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³	Вещество	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³
	a_0	c_0			a_0	c_0	
Mg	3,209	5,210	1738	$\alpha\text{-Sc}$	3,309	5,273	2985
Be	2,285	3,583	1845	$\alpha\text{-Ti}$	2,950	4,683	4505
$\beta\text{-Ca}$	3,990	6,540	1550	$\alpha\text{-Ni}$	2,665	4,290	8900

Таблица П.6

Параметры решетки и плотность некоторых соединений,
кристаллизующихся по типу рутила

Соедине- ние	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³	Соедине- ние	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³
	a_0	c_0			a_0	c_0	
TiO ₂	4,59	2,96	4260	MnF ₂	4,87	3,31	3980
MgF ₂	4,62	3,05	3170	MnO ₂	4,40	2,87	5030
GeO ₂	4,40	2,86	6240	NiF ₂	4,65	3,08	4630
PbO ₂	4,96	3,38	9370	PdF ₂	4,96	3,39	

Таблица П.7

Параметры решетки и плотность некоторых соединений,
кристаллизующихся по типу вюртцита

Соедине- ние	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³	Соедине- ние	Параметр $\cdot 10^{10}$, м		Плотность, кг/м ³
	a_0	c_0			a_0	c_0	
AlN	3,110	4,975	3050	GaN	3,186	5,176	6110
BeO	2,69	4,39	3020	ZnO	3,25	5,20	5680
CdS	4,13	6,73	4820	ZnS	3,81	3,81	4087

Таблица П.8

Параметры решетки и плотность модификаций кремнезема SiO₂

Модификация	Параметр $\cdot 10^{10}$, м			Угловой па- раметр β	Плотность, кг/м ³
	a_0	b_0	c_0		
α -Кварц	4,999	—	5,457	120°	2648
β -Кварц	4,913	—	5,405		2270
α -Тридимит	5,04	—	8,24		2320 (2270–2350)
α -Кристобалит	7,032	—	—		2500
Китит	7,456	—	8,604		3010
Коэсит	7,17	7,17	8,36		4280
Стишовит	4,179	—	2,665		1970
Волокнистый кремнезем	4,72	8,36	5,16		

Таблица П.9

Кристаллографическая характеристика некоторых минералов

Название минерала	Формула	Сингония, число форм. единиц n	Параметры ячейки				Плотность, кг/м ³
			осевые $\cdot 10^{10}$, м			угловые, °	
			a_0	b_0	c_0		
1	2	3	4	5	6	7	8
Ангидрит	CaSO ₄	Ромб., 4	6,99	7,00	6,24	113,8°	3000
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Мон., 4	5,68	15,18	6,29		2300
Барит	BaSO ₄	Ромб., 4	8,88	5,46	7,18		4500
Целестин	SrSO ₄	Ромб., 4	8,36	5,35	6,80		4000
Гематит	Fe ₂ O ₃	Триг., 6	5,04		13,76		5260
Гётит	FeOOH	Ромб., 4	4,65	10,02	3,04		4140
Корунд	Al ₂ O ₃	Триг., 6	4,77		13,04		3950
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Кубич., 8	8,10				3580
Арагонит	CaCO ₃	Ромб., 4	4,95	7,96	5,73		2940
Витерит	BaCO ₃	Ромб., 4	5,26	8,85	6,55		4290
Сидерит	FeCO ₃	Триг., 6	4,69		15,37		3960
Фатерит	CaCO ₃	Гекс., 6	7,16		8,49		2645
Кальцит	CaCO ₃	Триг., 6	4,99		17,06		2710
Магнезит	MgCO ₃	Триг., 6	4,64		15,02		3000
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	Триг., 3	4,81		16,02		2850
Альбит	Na[AlSi ₃ O ₈]	Трикл., 4	8,14	12,79	7,16		2610
Альмандин	Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	Кубич., 8	11,53				4320
Андалузит	Al ₂ SiO ₅	Ромб., 4	7,78	7,92	5,57		3140
Анортит	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	Трикл., 8	8,18	12,88	14,17		2760
Берилл	Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	Гекс., 2	9,19		9,19		2680
Волластонит	Ca ₃ [Si ₃ O ₉]	Трикл., 2	7,94	7,32	7,07	90/95,4/103	2910
Галлуазит	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀] _x (OH) ₈ ·4H ₂ O	Монокл., 1	5,15	8,90	10,10	100,2	2100
Данбурит	Ca[B ₂ Si ₂ O ₈]	Ромб., 4	8,77	8,03	7,77		2950
Дистен	Al ₂ SiO ₅	Трикл., 4	7,10	7,74	5,57	101/105,7/90	3520
Каолинит	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Трикл., 1	5,14	8,93	7,37	92/104,5/90	2600
Кордиерит	Mg ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	Ромб., 4	17,13	9,80	9,35		2530
Микроклин	K[AlSi ₃ O ₈]	Трикл., 4	8,57	12,98	7,22	90,6/116/87,5	2550
Монтмориллонит	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀] _x (OH) ₂ ·4H ₂ O	Монокл., 2	5,17	8,94	15,2	90	2100
Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀] _x (OH) ₂	Монокл., 4	5,19	9,04	20,08	95,5	2800
Нефелин	Na[AlSiO ₄]	Гекс., 2	10,01		8,41		2600
Пироксмангит	Mn ₇ [Si ₇ O ₂₁]	Трикл., 2	7,56	17,45	6,67	84/94/113,7	3610
Пирофиллит	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	Монокл., 2	5,15	8,92	18,59	99,9	2840
Родонит	Mn ₅ [Si ₅ O ₁₅]	Трикл., 2	7,79	12,47	6,75	85/94/115,5	3500
Силлиманит	Al ₂ SiO ₅	Ромб., 4	7,43	7,58	5,74		3250
Сподумен	LiAl[Si ₂ O ₆]	Монокл., 4	9,52	8,32	5,25	110,5	3200
Тальк	Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂	Трикл.	5,23	9,15	9,50	90,5/99/97	2800
Фаялит	Fe ₂ [SiO ₄]	Ромб., 4	4,82	10,84	6,11		4390
Форстерит	Mg ₂ [SiO ₄]	Ромб., 4	4,78	10,28	6,00		3220
Хризотил-асбест	Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Монокл., 2	5,34	9,25	14,65	93,2	2500
Цельзиан	Ba[Al ₂ Si ₂ O ₈]	Монокл., 8	8,65	13,13	14,60	115	3380
Циркон	Zr[SiO ₄]	Тетр., 4	6,59		5,94		4600

Приложение 7. Электроотрицательность некоторых элементов

Таблица П.10

Электроотрицательность элементов (по Полингу)

<i>H</i> 2,1							
<i>Li</i> 1,0	<i>Be</i> 1,5			<i>B</i> 2,0	<i>C</i> 2,5	<i>N</i> 3,0	<i>O</i> 3,5
<i>Na</i> 0,9	<i>Mg</i> 1,2			<i>Al</i> 1,5	<i>Si</i> 1,8	<i>P</i> 2,1	<i>S</i> 2,5
<i>K</i> 0,8	<i>Ca</i> 1,0	<i>Sc</i> 1,3	<i>Ti</i> 1,6		<i>Ge</i> 1,7	<i>As</i> 2,0	<i>Se</i> 2,4
<i>Rb</i> 0,8	<i>Sr</i> 1,0	<i>Y</i> 1,3	<i>Zr</i> 1,6		<i>Sn</i> 1,7	<i>Sb</i> 1,8	<i>Te</i> 2,1
<i>Cs</i> 0,8	<i>Ba</i> 0,9						<i>I</i> 2,4

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	6
1.1. Понятие о кристалле и аморфном теле	6
1.2. Признаки аморфных и кристаллических тел	8
1.3. Кристаллы в природе	11
1.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	12
2. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ	13
2.1. Основные определения и понятия	13
2.1.1. <i>Кристаллические многогранники. Закон постоянства углов</i>	13
2.1.2. <i>Симметрия. Простые элементы симметрии</i>	15
2.1.3. <i>Инверсионные оси симметрии</i>	26
2.2. Порядок выполнения работы № 1 "Определение элементов симметрии кристаллических многогранников"	29
2.3. Примеры определения формулы симметрии	30
2.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	31
3. КАТЕГОРИИ, СИНГОНИИ И ВИДЫ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ	35
3.1. Основные определения и понятия	35
3.1.1. <i>Теоремы о комбинациях элементов симметрии</i>	35
3.1.2. <i>Категории, сингонии и виды симметрии</i>	37
3.2. Порядок выполнения работы № 2 "Определение категории, сингонии и вида симметрии кристаллических многогранников"	42
3.3. Примеры определения категории, сингонии и виды симметрии	42
3.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	43
4. ПРОСТЫЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКОВ	45
4.1. Основные определения и понятия	45
4.2. Порядок выполнения работы № 3 "Анализ простых форм кристаллических многогранников"	54
4.3. Порядок выполнения работы № 4 "Изготовление моделей кристаллических многогранников" (факультативной)	55
4.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	55
5. КОМБИНАЦИИ ПРОСТЫХ ФОРМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОГРАННИКАХ	58
5.1. Основные определения и понятия	58
5.2. Порядок выполнения работы № 5 "Анализ комбинаций простых форм в кристаллических многогранниках"	60
5.3. Примеры анализа комбинации простых форм в кристаллических многогранниках	60
5.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	62
6. УСТАНОВКА КРИСТАЛЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИМВОЛОВ ГРАНЕЙ	67
6.1. Основные определения и понятия	67
6.1.1. <i>Кристаллографические символы. Закон целых чисел</i>	67
6.1.2. <i>Индексы и символы граней</i>	69
6.1.3. <i>Установка кристаллов. Константы решетки</i>	74
6.2. Порядок выполнения работы № 6 "Установка кристаллов и определение символов граней"	79
6.3. Пример установки кристаллического многогранника	79
6.4. Примеры решения задач	80
6.5. Вопросы, упражнения и задачи для самоконтроля	82

7. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ (лабораторная работа № 7)	88
8. РОСТ КРИСТАЛЛОВ	89
8.1. Основные определения и положения	89
8.2. Способы выращивания кристаллов	93
8.3. Порядок выполнения лабораторной работы № 8 "Наблюдение процесса кристаллизации под микроскопом"	96
8.4. Порядок выполнения лабораторной работы № 9 "Выращивание кристаллов из раствора"	97
8.5. Порядок выполнения лабораторной работы № 9а "Выращивание кристаллов из раствора в присутствии добавки"	101
8.6. Порядок выполнения лабораторной работы № 10 "Выращивание кристаллов меди из раствора"	101
8.7. Порядок выполнения лабораторной работы № 11 "Проверка способности кристалла к самоограничению"	102
8.8. Вопросы для самопроверки	102
9. ОСНОВЫ УЧЕНИЯ О СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ	103
9.1. Основные определения и понятия	103
9.1.1. Понятие о пространственной решетке	103
9.1.2. Элементарная ячейка. Решетки Бравэ	107
9.1.3. Символы узлов	110
9.1.4. Открытые сложные элементы симметрии	112
9.1.5. Простейшие кристаллические структуры	116
9.2. Порядок выполнения работы № 7	117
9.3. Пример анализа кристаллической решетки	117
9.4. Вопросы и упражнения для самоконтроля	118
10. ОСНОВЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ	120
10.1. Основные определения и понятия	120
10.1.1. Обзор типов химической связи в твердых телах	120
10.1.2. Атомные и ионные радиусы	125
10.1.3. Координационное число. Координационный многогранник	129
10.1.4. Плотнейшие упаковки частиц в структурах	134
10.1.5. Структурные типы	140
10.1.5.1. Структурный тип CsCl	142
10.1.5.2. Структурный тип галита NaCl	142
10.1.5.3. Структурный тип куприта Cu ₂ O	143
10.1.5.4. Структурный тип флюорита CaF ₂	143
10.1.5.5. Структурный тип партриджита Mn ₂ O ₃	144
10.1.5.6. Структурный тип сфалерита (цинковой обманки) ZnS	145
10.1.5.7. Структурный тип вюртцита (вюрцита) ZnS	145
10.1.5.8. Структурный тип рутила TiO ₂	147
10.1.5.9. Структурный тип α-кристобалита SiO ₂	147
10.1.5.10. Структурный тип перовскита CaTiO ₃	148
10.1.5.11. Структурный тип алмаза C (C ₄)	149
10.1.5.12. Структурный тип графита C (C ₃) и другие формы углерода	151
10.1.5.13. Структуры нитрида бора BN	153
10.1.6. Определение числа формульных единиц (n)	153
10.1.7. Изоморфизм. Полиморфизм. Морфотропия	156
10.1.8. Связь между плотностью вещества и параметрами кристаллической решетки	162
10.2. Примеры решения задач	164
10.3. Порядок выполнения работы № 9	170
10.4. Пример анализа кристаллической решетки	171

10.4.1. Кристаллическая решетка никелина $NiAs$	171
10.4.2. Кристаллическая решетка интерметаллида $FeNi_3$	173
10.5. Вопросы и упражнения для самоконтроля	174
11. КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ	198
11.1. Принципы формирования структур силикатов	198
11.2. Систематика (классификация) силикатов	199
11.3. Влияние структуры силикатов на их свойства	210
11.4. Примеры анализа формул силикатов	212
11.5. Вопросы и упражнения для самоконтроля	214
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	217
ПРИЛОЖЕНИЯ	218
Приложение 1. Порядок оформления отчетов о работах	218
Приложение 2. Правила записи международных символов	218
Приложение 3. Простые формы кристаллических многогранников	220
Приложение 4. Развертки моделей	223
Приложение 5. Атомные и ионные радиусы	228
Приложение 6. Параметры решетки и плотности кристаллов некоторых соединений...	230
Приложение 7. Электроотрицательность некоторых элементов	236

Учебное издание

Косенко Надежда Федоровна

Кристаллография и кристаллохимия

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 23.11.2016. Формат 60х84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 14,0. Тираж 75 экз. Заказ .

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный
химико-технологический университет"

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО "ИГХТУ"
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7