

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

КРИСТАЛОХІМІЯ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів, які навчаються за спеціальністю
161 «Хімічні технології та інженерія» та освітньою програмою
«Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і
композиційних матеріалів»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2023

Кристалохімія. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» освітньої програми «Хімічні технології неорганічних в'язучих речовин, кераміки, скла та полімерних і композиційних матеріалів»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: І.В. Пилипенко, Л.М. Спасьонова. – Електронні текстові данні (1 файл: 4,67 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 100 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 02.06.2023 р.)
за поданням Вченої ради факультету (протокол № 4 від 24.04.2023 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

КРИСТАЛОХІМІЯ

Укладачі: *Пилипенко Ігор Володимирович, к.х.н., старший викладач
Спасьонова Лариса Миколаївна, к.х.н., доцент*

Відповідальний редактор *Племянніков М.М., к.т.н., доцент*

Рецензент: *Толстопалова Н.М., к.т.н., доцент*

Навчальний посібник охоплює тематику лекцій кредитного модуля «Кристалохімія» та містить детальний огляд теорії та практики вивчення кристалічних матеріалів. В посібнику наведені основні концепції кристалохімії, зокрема структура та властивості кристалів, їх геометрія та симетрія. Крім того, запропоновано зрозумілий огляд теоретичних та практичних методів кристалографії, таких як рентгенівська дифракція, що допоможуть студентам зрозуміти основи будови кристалічних матеріалів. Посібник буде корисним для студентів, які вивчають кристалохімію та близькі дисципліни, а також дослідників, які працюють з кристалічними матеріалами.

© І.В. Пилипенко, Л.М. Спасьонова, 2023
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1 ЗАКОНИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ	6
1.1 Предмет кристалографії, поняття про кристал і кристалічну речовину	6
1.2 Закон сталості двогранних кутів у кристалах. Симетрія кристалів	9
1.3 Форми кристалічних багатогранників. Прості форми	15
1.4 Закон цілих чисел і аналітичні методи опису кристалічних багатогранників	20
1.5 Контрольні запитання	23
2 ГЕОМЕТРИЧНА ТЕОРІЯ СТРУКТУРИ КРИСТАЛУ	24
2.1 Кристалічна ґратка	24
2.2 Основні поняття про рентгеноструктурний аналіз	28
2.3 Інтерпретація порошкових дифрактограм. Фазовий аналіз	30
2.4 Контрольні запитання	32
3 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КРИСТАЛОХІМІЇ	33
3.1 Типи хімічних зв'язків у твердих тілах	33
3.2 Визначення найпростіших структур за допомогою рентгенограм	35
3.3 Фактори, що визначають структуру кристалів. Теорія щільних шарових упаковок	42
3.4 Ізоморфізм і поліморфізм	51
3.5 Класифікація структурних типів. Залежність фізико-хімічних властивостей твердих речовин від будови кристалів	55
3.6 Будова реального кристалу	59
3.7 Контрольні запитання	66
4 КРИСТАЛОХІМІЯ ПРОСТИХ РЕЧОВИН І ХІМІЧНИХ СПОЛУК ТА МІНЕРАЛОГІЯ	67
4.1 Кристалохімічні закономірності у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва	67
4.2 Кристалохімія неорганічних сполук	73
4.3 Поняття «мінерал», «гірська порода». Мінеральні види. Генезис мінералів	81
4.4 Класи сульфідів, оксидів та солей	85
4.5 Клас силікатів	93
4.6 Контрольні запитання	99
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	100

ВСТУП

Кристалохімія – одна з тих наук, які виникли на початку ХХ століття, зв'язавши між собою кристалографію, науку по суті фізичну, та хімію. Багатьма вченими було показано, що кристали справді побудовані як тривимірні атомні «решітки» (велика заслуга в цьому німецького фізика М. Лауе, який показав, що рентгенівські промені є електромагнітними хвилями). Після того як М. Бор сформулював свої квантові постулати і теорію будови атома були сформовані основні положення кристалохімії. Деякі вчені вважають, що кристалохімію можна з повним правом назвати теорією атомної структури кристалів.

Після цих відкриттів дослідження кристалічних речовин і накопичення інформації про структуру кристалів набули широкого розповсюдження. Німецькому досліднику А. Ланду вдалося знайти геометричний спосіб визначення радіусів іонів, оснований на припущенні, що розміри аніонів значно перевищують розміри катіонів і в деяких іонних кристалах перші безпосередньо контактують один з одним. Пізніше норвезький кристалохімік В. Гольдшмідт визначив емпіричним шляхом радіуси більшості іонів, а через рік незалежно від нього американський кристалохімік Л. Полінг вивів систему радіусів іонів теоретично на основі квантової механіки атома і рентгеноструктурних даних. Обидві системи добре збіглися між собою та з визначеннями іонних радіусів Ланде.

Завдяки застосуванню рентгеноструктурного аналізу кристалохімія досягла неймовірних результатів у з'ясуванні будови окремих класів сполук. Прикладом може бути розшифровка структур і класифікація силікатів. Тоді ж визначилися і завдання кристалохімії, які не втратили своєї актуальності й у наші дні, доповнившись низкою сучасних напрямів.

Кристалохімія вивчає як закономірності внутрішньої будови кристалічної речовини, відбиттям якої є геометрично правильна зовнішня форма кристалів, так і проблеми зв'язку між будовою кристалів і хімічним складом, з одного боку, і структурою і фізичними властивостями — з другого, тому що знаючи тільки хімічний склад, без знання атомної будови, не можна зрозуміти багатьох властивостей кристалів.

У більш широкому аспекті до завдання кристалохімії входить вивчення властивостей речовин та їх поведінка в різних фізико-хімічних умовах: під впливом високих температур, тисків, магнітних і електричних полів і т.п. Значення

кристалохімічних закономірностей не обмежується межами самої кристалографії. Значною є роль її законів у розвитку таких наук про Землю як мінералогія, петрографія, геохімія. Без знання будови мінералів, їх симетрії неможливі сучасна мінералогічна класифікація, петрографічна систематика мінералів, що ґрунтується на їх оптичних властивостях.

Кристалохімічні закони лежать в основі розподілу хімічних елементів у кристалічних фазах земної кори. Виняткову роль відіграє кристалохімія в сучасній хімії, металургії, мінералогії, петрографії, геохімії, пояснюючи властивості речовин та встановлюючи принципи їхньої раціональної класифікації.

Таким чином, кристалохімія, будучи наукою про речовину і займаючи проміжне положення між двома розділами класичного природознавства – хімією та кристалографією, – нерозривно пов'язана з геологічними науками, а також з хімією та фізикою твердого тіла.

Навчальний посібник відповідає програмі кредитного модуля «Кристалохімія» і спрямований на розширення знань студентів про сучасні уявлення структури та властивостей кристалічних речовин і мінералів. Посібник може бути корисним для студентів та аспірантів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

1 ЗАКОНИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ

1.1 Предмет кристалографії, поняття про кристал і кристалічну речовину

Кристалографія – одна з головних фундаментальних наук про Землю, та її речовини. Це наука не тільки про кристали, а і про процеси їх утворення, їх зовнішню форму, внутрішню будову та фізичні властивості.

Своїм зародженням кристалографія зобов'язана спостереженню і вивченню природних об'єктів: мінералів і гірських порід, які з них складаються. Тому можна вважати, що в становленні кристалографії як науки велику роль зіграла геологія, вірніше, геологи. Дійсно, довгий час ця дисципліна була як би частиною геології, а точніше – мінералогії. Згодом кристалографія виділилася в самостійну галузь знань, і в даний час неможливо навіть уявити собі жодну геологічну науку без знання і широкого використання законів кристалографії.

Теорія ґратчастої будови кристалів була створена в середині 19 століття французьким кристалографом О. Браве, а пізніше математично доопрацьована Е.С. Федоровим і А. Шенфлісом. Ця теорія ґрунтується виключно на деяких важливих властивостях кристалічної речовини. Основними властивостями кристалів є їх однорідність, анізотропія, здатність самоогранятися та симетричність.

Однорідним зазвичай називають тіло, яке виявляє однакові властивості в усіх своїх частинах. Кристалічне тіло однорідне, тому що різні ділянки його мають однакову будову. **Анізотропним** називається таке однорідне тіло, яке має неоднакові властивості за непаралельними напрямками. Кристалічне тіло анізотропне, тому що будова просторової ґратки, а значить і самого кристалу, в загальному випадку неоднакова за непаралельними напрямками. За паралельними напрямками атоми або молекули, з яких складається кристал, як і вузли його просторової ґратки, розташовані однаковим чином, тому і властивості кристалу за такими напрямками повинні бути одними і тими ж.

Характерний приклад різко вираженої анізотропності представляє слюда, кристали якої легко розщеплюються лише по одному певному напрямку. Якщо з кристалу кам'яної солі (хлорид натрію), що має форму куба, вирізати циліндричні зразки за різними напрямками, то для розриву цих зразків будуть потрібні різні зусилля, які можуть відрізнятись в 4 рази.

Однорідними і в деякій мірі анізотропними можуть бути також і аморфні тіла. Але ні за яких умов аморфні речовини не можуть самі по собі **приймати форму багатогранників**. Утворюватися у вигляді площинних багатогранників можуть лише кристалічні тіла. У здатності самоогранятися, тобто приймати багатогранну форму, виявляється найбільш характерна зовнішня ознака кристалічної речовини. Здатність самоогранятися є наслідком правильної внутрішньої будови кристалічної речовини. Зовнішні границі кристалів ніби відображають правильність їх внутрішньої будови, тому що кожен кристал можна розглядати як частину його просторової ґратки, обмеженої площинами (гранями).

Необхідно зазначити, що здатність кристалічної речовини самоогранятися спостерігається не завжди, а тільки при особливо сприятливих умовах, коли навколишнє середовище не заважає утворенню та вільному росту кристалів. При відсутності таких умов виходять або зовсім неправильні або частково деформовані кристали. Незважаючи

на це, вони зберігають всі свої внутрішні властивості, в тому числі і причини, які змушують кристали приймати форму багатогранників. Тому, якщо кристалічне зерно неправильної форми помістити в певні умови, в яких кристал зможе вільно рости, то через деякий час воно прийме форму площинного багатогранника, яка притаманна даній речовині.

Симетрія кристалів також є відображенням їх закономірної внутрішньої будови. Всі кристали в тій чи іншій мірі симетричні, тобто складаються з закономірно повторюваних рівних частин, оскільки їх будова виражається просторовою ґраткою, яка за своєю природою завжди симетрична.

Відкриття М. Лауе в 1912 році явища дифракції рентгенівських променів при їх проходженні через кристал стало першим експериментальним підтвердженням правильності теорії ґратчастої будови кристалічної речовини. З цього моменту стало можливим за допомогою рентгенівських променів досліджувати внутрішню будову кристалів, які складаються з частинок, розташованих одна відносно іншої закономірно, на зразок вузлів просторової ґратки.

Кристал – [Κρύσταλλος (крісталлес) – лід, гірський кришталь] – тверде тіло, в якому елементарні частинки (атоми, іони, молекули) розташовані закономірно відповідно до геометричних законів просторових груп і відповідних ґраток. При сприятливих умовах кристали приймають форму опуклих багатогранників з гладкими площинами – гранями, перетини яких є прямими лініями – ребрами.

Геометрично правильна форма кристалів обумовлена їх закономірною внутрішньою будовою. Грані кристалу в ґратці відповідають плоским сіткам, ребра – рядам найбільш густо розміщених частинок. Закономірному розташуванню частинок відповідає мінімальна внутрішня енергія. Кристали утворюються з розчинів, розплавів, шляхом сублімації і перекристалізації в твердому стані. Зростання кристалів відбувається зазвичай за рахунок відкладення на гранях нових шарів речовини.

Кристалічна речовина – тверда речовина, у якій атоми або молекули утворюють правильну впорядковану ґратку. Більшість твердих речовин існують в кристалічному стані, який відрізняється підвищеною стабільністю, але це не означає, що вони мають кристали в прямому сенсі цього слова; наприклад, чиста мідь є кристалічною тільки тому, що її атоми розташовані в регулярному порядку. Зв'язки всередині кристалів можуть бути будь-якого з відомих типів.

У найбільш загальному випадку кристалізація відбувається з багатьох центрів одночасно, тому окремі кристали в процесі свого росту приходять в зіткнення один з одним і не можуть утворити геометрично правильну форму. В результаті утворюються полікристалічні тіла, які складаються з безлічі кристалічних зерен з криволінійними обрисами, які часто називають "кристалітами".

Проте, як було встановлено рентгеноскопічними дослідженнями, кристаліти мають закономірну внутрішню будову як і кристалічні багатогранники.

З подібних кристалічних зерен різної крупності, від видимих неозброєним оком до не помітних навіть під мікроскопом, складаються, наприклад, метали і сплави, цегла і бетон, тверді шлаки і мінеральні добрива, найрізноманітніші продукти хімічної та харчової промисловості, більшість гірських порід, що складають земну кору. Кристалічними є також руди заліза і кольорових металів, осадові породи органогенного і хімічного походження – вапняки, доломіт, гіпс, кам'яна сіль та інші. Кристалічні

речовини беруть участь навіть в будові органічного світу. Наприклад, рогівка ока, зуби, деякі кістки скелета, бджолиний віск – являють собою агрегати дрібних кристаликів, які не виявляються за допомогою звичайних мікроскопів.

Кристалізація – процес фазового переходу речовини з рідкого стану в твердий кристалічний з утворенням кристалів. Фазою називається однорідна частина термодинамічної системи, яка відокремлена від інших частин системи (інших фаз) поверхнею розподілу при переході через яку хімічний склад, структура та властивості речовини змінюються стрибками. У хімічній промисловості процес кристалізації використовується для отримання речовин в чистому вигляді.

Кристалізація починається при досягненні деякої граничної умови, наприклад, переохолодження рідини або пересичення пари, коли практично миттєво виникає безліч дрібних кристаликів – центрів кристалізації. Кристалики ростуть, приєднують атоми або молекули з рідини або пари. Зростання граней кристалу відбувається пошарово. Залежність швидкості росту від умов кристалізації призводить до різноманітності форм росту і структури кристалів (багатогранні, пластинчасті, голчасті, скелетні, дендритні й інші форми). У процесі кристалізації неминуче виникають різні дефекти.

Вирощування монокристалів. Монокристал – окремий однорідний кристал, що має неперервну кристалічну решітку у всьому об'ємі.

Його властивості:

- правильна геометрична форма;
- постійна температура плавлення;
- анізотропія фізичних властивостей.

Зовнішня форма монокристалу обумовлена його атомно-кристалічними ґратками і умовами (в основному швидкістю і однорідністю) кристалізації. Повільно вирощений монокристал майже завжди набуває добре вираженої природної огранки. При нерівноважних умовах (середня швидкість зростання) кристалізації огранування проявляється слабо. При ще більшій швидкості кристалізації замість монокристалу утворюються однорідні полікристали та полікристалічні агрегати, що складаються з безлічі по-різному орієнтованих дрібних монокристалів.

Велике промислове значення мають монокристали напівпровідникових і діелектричних матеріалів, що вирощуються в спеціальних умовах. Зокрема, монокристали кремнію і штучних сплавів елементів III групи з елементами V групи таблиці Менделєєва (наприклад, GaAs – арсенід галію) є основою сучасної твердотільної електроніки.

Вирощування монокристалу з розчину в розплаві. У якості легкоплавких флюсів використовують зазвичай PbO (886 °C), PbF₂ (824 °C), B₂O₃ (450 °C), Bi₂O₃ (817 °C), V₂O₅ (670 °C) та інші оксиди. Кристалізація відбувається при охолодженні нижче точки насичення. Основними перевагами методу є те, що кристалізацію можна проводити при температурах значно нижчих температури плавлення одержуваного матеріалу.

Недоліки: забруднення елементами флюсу, необхідність в дуже точному регулюванні температури, використання дорогих (наприклад платинових) матеріалів тиглів.

Метод Вернейля. Метод Вернейля реалізується шляхом підсипання маленьких порцій порошкової шихти в трубчасту піч, де ця шихта розплавляється під час падіння в киснево-водневому полум'ї і живить краплю розплаву на поверхні затравки. Запал при

цьому витягується поступово вниз, а крапля перебуває на одному і тому ж рівні по висоті печі.

Переваги даного методу: відсутність флюсів і дорогих матеріалів тиглів; відсутність необхідності точного контролю температури; можливість контролю за зростанням монокристалу.

Недоліки: через високу температуру росту кристали мають внутрішні напруження; стехіометрія складу може порушуватися внаслідок відновлення компонентів воднем і випаровування летючих речовин. Швидкість вирощування – декілька мм за годину.

Метод Бріджмена. Метод Бріджмена – монокристали, що зароджуються в нижній частині тигля з розплавом, служать запалом. Тигель опускається в більш холодну зону печі. Нижня частина тигля – конічна. Швидкість вирощування також кілька мм за годину.

Метод Чохральського. За методом Чохральського проводять витягування вгору на затравку монокристалу із ванни з розплавом. Нагрівання зазвичай здійснюють за допомогою мікрохвильового випромінювання. Для зняття виникаючих напруг використовують додаткову піч, через яку проходить вирощений кристал.

Метод зонної плавки. Зонна плавка полягає в прогоні зони розплаву по довжині заготовки монокристалу. Одночасно в зоні розплаву концентруються домішки і відбувається очищення кристалу, кінцеву частину якого потім видаляють. Нагрівання здійснюється індукційним, радіаційно-оптичним або іншим методом. При реалізації трьох останніх способів необхідно регулювання газового середовища.

Гідротермальне вирощування. Вихідні оксиди або готовий складний оксид розчиняють у водних розчинах кислот або лугів для реалізації гідротермального методу. Вирощування проводять в автоклавах із захисними корозійностійкими вкладками, наприклад, для феритів при 375-725 °С і тиску 1800-2000 атм. Через різницю температур у верхній і нижній зонах автоклава вгорі виділяється кристал. Швидкість вирощування кристалів від долей мм до декількох мм на добу. Вирощувані монокристали зазвичай мають високу якість і характерне кристалографічне огранювання, тому що вони ростуть в умовах більш-менш близьких до рівноважних.

Метод твердофазної рекристалізації. Для вирощування кристалів шляхом твердофазної рекристалізації приводять у контакт керамічну заготовку і монокристалічну затравку, між ними іноді поміщають речовину, яка ініціює процес рекристалізації, зокрема, при отриманні феритових кристалів – оксид заліза. Якщо швидкість рекристалізації перевищує швидкість виходу пор на поверхню, то одержаний кристал може бути досить пористим і мати низьку якість.

Після отримання монокристалів їх точно орієнтують в просторі і піддають механічній обробці: ріжуть, шліфують, полірують. На монокристали наносять захисні покриття, і за необхідності, шари матеріалів різного функціонального призначення.

1.2 Закон сталості двограних кутів у кристалах. Симетрія кристалів

Закон сталості кутів підтверджували незалежно один від одного багато авторів, в тому числі М.В. Ломоносов, який в 1749 р. у своїй дисертаційній роботі «Про народження і природу селітри» пояснив цей закон ретельною укладкою кулеподібних частинок – корпускул. Остаточо закон сталості кутів був сформульований

французьким мінералогом Ж.-Б.-Л. Роме де Лілем: «Грані кристалу можуть змінюватися за своєю формою і відносним розміром, але їх взаємні нахили постійні і незмінні для кожного роду кристалів» (рис. 1.1).

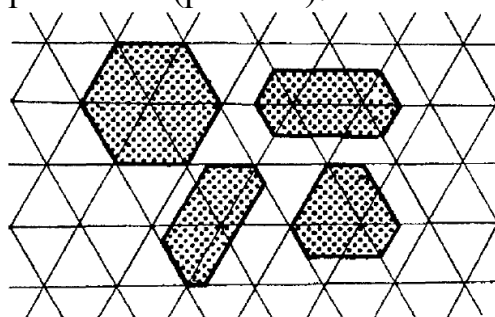


Рис. 1.1. Схематичне зображення закону сталості кутів між відповідними гранями кристалів однієї речовини

Французький кристалограф Юст Гаюї припустив, що кристал побудований не з дрібних кульок, як думали до нього Кеплер, Гук, Ломоносов, а з паралелепіпедів – молекул, тобто кристал являє собою як би кладку з молекулярних цеглинок (ядер).

Необхідність вимірювання кутів привела до винаходу М. Каранжо (співробітник Роме де Ліля) спеціального приладу – прикладного гоніометра (рис. 1.2) і зародженню першого кристалографічного методу, що дозволяє визначати симетрію і ідентифікувати речовини, – методу гоніометрії.

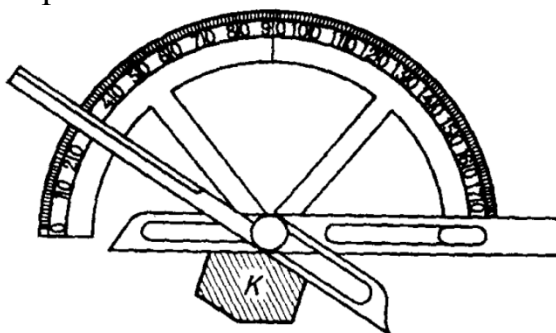


Рис. 1.2. Прикладний гоніометр М. Каранжо (К - кристал)

Гоніометрія кристалів, базується на законі сталості кутів, дозволяє графічно зобразити кристал і визначити його симетрію.

Під обчисленням кристалів мається на увазі система математичної обробки результатів вимірювання кристалів на гоніометрі. Е.С. Федоров одночасно з розробкою методики вимірювання кристалів на гоніометрі розробив і систему відповідних обчислень. Графічні методи розрахунків кристалів знайшли своє завершення в роботах іншого кристалографа – Ю.В. Вульфа. При обробці результатів вимірювання кристала користуються зазвичай наступним прийомом. Центр кристала поміщається в центр кулі. З центру кристала опускаються перпендикуляри на всі його грані і продовжуються до перетину з кулею. Після цього кристал можна відкинути. Кристал замінили пучками прямих, або променів. При цьому зникають відмінності у формі граней різних кристалів. Якщо замінити кожен з цих кристалів кристалічним пучком, то ці пучки будуть тотожні між собою, незважаючи на відмінність у формах кристалів. Кристалічний пучок характеризує набір кутів між гранями кристала, тобто зберігає найбільш важливу його характеристику, що відповідає закону сталості кутів. В останній стадії ці точки із сфери

проектуються на її екваторіальну площину та отримують так звану стереографічну проекцію.

По мірі вдосконалення методики та підвищення точності вимірювання кристалів з'ясувалося, що закон сталості кутів виправдовується лише приблизно. В одному і тому ж кристалі кути між однаковими за типом гранями злегка відрізняються один від одного.

Грані реального кристала ніколи не являють собою ідеальних плоских поверхонь. Нерідко вони бувають покриті ямками або горбками, в деяких випадках межі являють собою криві поверхні, наприклад у кристалів алмазу. Іноді помічаються на гранях плоскі ділянки, розміщення яких злегка відхилено від площини самої границі, на якій вони розвиваються. Ці ділянки називають в кристалографії *віцинальними гранями*, або просто *віциналами*. Віцинали можуть займати більшу частину площі нормальної грані, а іноді навіть повністю замінити останню. Часто на гранях спостерігаються сходинки, які іноді мають спіралевидну форму. Таким чином, можна говорити про скульптуру граней, що є предметом вивчення особливого розділу кристалографії – морфології зовнішньої форми кристалів. Спостерігаються, звичайно, і більш закономірні зміни двогранних кутів кристалів, наприклад залежно від температури.

Необхідно зазначити про випадки різкої зміни кутів кристалів, які відбуваються при поліморфному перетворенні речовин, явище, яке було відкрите пізніше, ніж закон сталості кутів. Одна і та ж речовина при поліморфному перетворенні стрибком змінює свої властивості: наприклад, перехід ромбічної сірки в моноклінну супроводжується збільшенням питомого об'єму $w = 0,014 \text{ см}^3/\text{г}$ і тепловим ефектом 12,55 Дж/г. Ще більше змінюються властивості вуглецю при переході алмазу в графіт. Щільність алмазу 3,5, графіту – 2,2; твердість алмазу 10, графіту – 1 і т. д. При поліморфних перетвореннях поряд із стрибкоподібною зміною фізичних властивостей стрибком змінюється і зовнішня форма кристалів, при цьому сукупність двогранних кутів однієї модифікації може зовсім не відповідати сукупності двогранних кутів іншої.

Тому, *закон сталості кутів* можна сформулювати так: у всіх кристалах, що належать до однієї поліморфної модифікації даної речовини, при однакових умовах, кути між відповідними гранями (і ребрами) постійні.

Ю. Гаюї звернув увагу на те, що кристали є симетричними тілами. Результатом розвитку цієї ідеї стало математично строге вчення про симетрію кристалів. *Симетричною фігурою* називається така фігура, в якій окремі частини подумки можуть бути поєднані один з одним за допомогою симетричного перетворення. На рис. 1.3а зображена симетрична фігура, а на рис. 1.3б – несиметрична.

Симетричним перетворенням називається таке перетворення, при якому рівні частини фігури поєднуються одна з одною. Так, відбивши ліву половину фігури (рис. 1.3а) в площині, перпендикулярній кресленню (пунктирна лінія), ми суміщаємо її з правою частиною фігури. Права частина фігури, відбившись при цьому в тій же площині, співпаде з лівою частиною фігури. В результаті такого симетричного перетворення фігура суміститься сама з собою. Кожному симетричному перетворенню відповідає деякий геометричний образ. Ці геометричні образи називають *елементами симетрії*. У розібраному прикладі таким геометричним елементом буде площина симетрії. На рис. 1.3а вона розташовується перпендикулярно кресленню. Її показано пунктирною лінією.

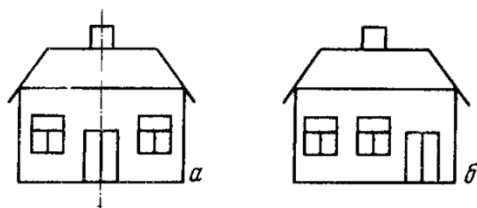


Рис. 1.3. Симетрична (а) та несиметрична (б) фігури

На рис. 1.4 показані різні симетричні фігури. Трикутник (а) має площину симетрії таку ж, як будиночок на рис. 1.3а. Фігура, зображена на рис. 1.4б, площини симетрії не має. Однак вона теж симетрична. Якщо повернути фігуру на 180° навколо лінії, перпендикулярній кресленню, яка проходить через центр фігури, то нижня її частина суміститься з верхньою і навпаки. Ця лінія буде називатися віссю симетрії. Симетричному перетворенню – повороту – буде відповідати геометричний образ – вісь симетрії. Порядком осі називається число поєднань фігури при повороті на 360° . При повороті на 180° фігура 1.4б суміститься один раз сама з собою.

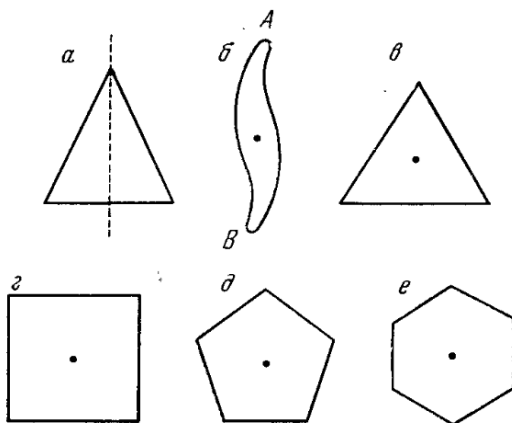


Рис. 1.4. Різноманітні симетричні фігури

Точка А при цьому сполучиться з В і В з А. При повороті на наступні 180° фігура знову суміститься сама з собою. Мінімальний кут повороту, при якому відбувається поєднання фігури, називається *елементарним кутом повороту осі*. Для розглянутого випадку елементарний кут a дорівнює 180° , а порядок осі $n = 360^\circ/180 = 2$. Така вісь симетрії називається подвійною віссю симетрії, або віссю симетрії другого порядку. Фігура 1.4в має вісь симетрії третього порядку, або потрійну вісь симетрії. Елементарний кут повороту для неї дорівнює $120^\circ = 360^\circ/3$. На рис. 1.4г,д,е показані фігури, в центрах яких проведені осі четвертого, п'ятого і шостого порядків. Як було встановлено на практиці, в кристалах не може бути осей симетрії 5-го, 7-го і більш високих порядків. Це емпіричне правило потім було строго доведено на підставі теорії ґратчастої будови кристалів. Крім осей і площин симетрії, в кристалах можуть бути і інші елементи симетрії. Одним з таких елементів симетрії є центр симетрії, або центр інверсії. Симетричне перетворення, що відповідає центру симетрії є відображення в точці. На рис. 1.5 зображений паралелепіпед. Ця фігура має центр симетрії – точка С.

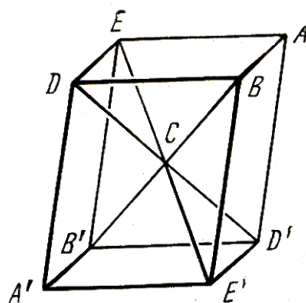


Рис. 1.5. Положення центру симетрії (С) у фігурі

Крім перерахованих вище елементів симетрії, в кристалографії зустрічаються також складні осі симетрії: інверсійні і дзеркально-поворотні. Їм відповідає операція повороту з одночасною інверсією або відображенням у площині.

Симетричні перетворення є математичними образами, які допускають проведення з ними певних математичних операцій або перетворень. Так, зокрема, елементи симетрії можна складати. Поєднання декількох елементів симетрії не є довільним, а підпорядковується суворій геометричній закономірності, яка полягає в тому, що при наявності двох елементів симетрії фігура володіє і третім елементом симетрії, рівнодіючим першим двом. Рівнодіючим називають елемент симетрії, дія якого приводить фігуру в той же стан, що і послідовна дія двох інших елементів симетрії. Розташування за двома елементами симетрії їм рівнодіючого називається складанням елементів симетрії. Основні теореми додавання елементів симетрії:

Теорема 1. Лінія перетину двох площин симетрії є віссю симетрії, при цьому кут повороту навколо цієї осі в два рази більший кута між площинами. (рис. 1.6).

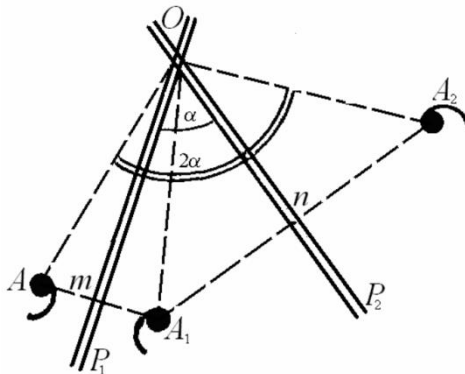


Рис. 1.6. Схема до теореми 1

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

Слідство. При наявності центра симетрії С сума парних осей дорівнює сумі площин симетрії, причому, кожна парна вісь перпендикулярна площині симетрії.

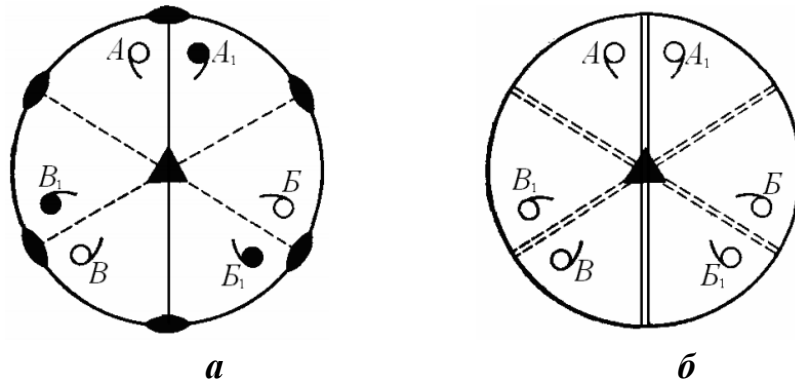


Рис. 1.7. Схеми до теореми 3 (а) та теореми 4 (б)

Теорема 3. Якщо є вісь симетрії порядку n і перпендикулярно до цієї осі проходить вісь 2 , то всього є n осей 2 -го порядку, які перпендикулярні до вісі n -го порядку (рис. 1.7а).

Теорема 4. Якщо є вісь симетрії n -го порядку і вздовж неї проходить площина симетрії, то таких площин є n (рис. 1.7б).

Теорема 5. Площина, що проходить вздовж парної інверсійної вісі симетрії, приводить до появи осі 2 -го порядку, яка перпендикулярна інверсійній осі і проходить по бісектрисі кута між площинами .

Теорема 6 (Теорема Ейлера). Рівнодіюча двох осей симетрії які перетинаються є третя вісь симетрії, що проходить через точку перетину перших двох (рис. 1.8).

Слідство. При наявності осі симетрії n -го порядку (L_n) і перпендикулярної до неї осі симетрії другого порядку (L_2) є всього n осей другого порядку (nL_2), перпендикулярних до L_n і які перетинаються одна з одною під кутом $\alpha/2$.

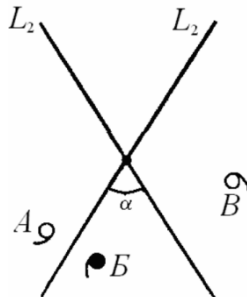


Рис. 1.8. Схема до теореми 6

У 1867 році російський академік А. В. Гадолін строго математичним шляхом вивів **32 види симетрії кристалів**. Пізніше було знайдено роботу Юганна Гесселя, зроблену на 30 років раніше Гадоліна, яка містила аналогічний висновок.

Види симетрії, які мають тільки головні осі, називаються примітивними. Додавання до них центру симетрії приводить до «центральных» видів симетрії, додавання площини та осі симетрії – відповідно до планальних і аксіальних. Види з максимальною кількістю додаткових елементів симетрії називаються «планаксіальними». Якщо головною віссю є інверсійна вісь симетрії, то це також підкреслюється в назві. Так виходять «інверсійно-примітивні» і «інверсійно-планальні» види симетрії. Нижче повної формули симетрії наведено міжнародне позначення видів симетрії. Для нього використовуються цифрові позначення не всіх, а тільки найважливіших елементів симетрії. Останні є тими елементами симетрії, якими ми

користувалися при виведенні видів симетрії. Буква *m* в міжнародних позначеннях є початковою літерою слова *mirror* – дзеркало.

Всі види симетрії діляться на три категорії: нижчу, середню і вищу. У нижчу потрапляють види симетрії, що не мають осей вищого порядку (вище ніж 3) (див. табл. 1.1); в середню – види симетрії, що мають одну вісь вищого порядку; у вищу – з декількома осями вищого порядку. Зокрема, останні завжди мають 4L₃. Нижчих видів симетрії 8, середніх – 19 і вищих – 5.

Таблиця 1.1 - Види симетрії кристалів

КАТЕГОРІЯ	СИНГОНІЯ	ВИД (КЛАС) СИМЕТРІЇ						
		–	C		P	L ₂	L ₂ PC	
Нижча не має осей вищого порядку	триклинна	–	C					
	моноклінна				P	L ₂	L ₂ PC	
	ромбічна				L ₂ 2P	3L ₂	3L ₂ 3PC	
Середня (одна вісь вищого порядку)	тригональна	L ₃	L ₃ C	L ₃ 3P	L ₃ 3L ₂	L ₃ 3L ₂ 3PC		
	тетрагональна	L ₄	L ₄ PC	L ₄ 4P	L ₄ 4L ₂	L ₄ 4L ₂ 5PC	L ₄ 4 (⇒ L ₂)	L ₄ 4L ₂ 2P (⇒ 3L ₂ 2P)
Вища (4L ₃)	гексагональна	L ₆	L ₆ PC	L ₆ 6P	L ₆ 6L ₂	L ₆ 6L ₂ 7PC	L ₆ 6 (= L ₃ P)	L ₆ 6L ₂ 3P (= L ₃ 3L ₂ 4P)
	кубічна	4L ₃ 3L ₂	4L ₃ 3L ₂ 3PC	3L ₄ 4L ₃ 6P (⇒ 4L ₃ 3L ₂ 6P)	3L ₄ 4L ₃ 6L ₂	3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 9PC		

L₆ – вісь симетрії 6-го порядку

L₆ – інверсійна вісь симетрії 6-го порядку (еквівалентна сполученню L₃ і перпендикулярної до неї P)

L₄ – вісь симетрії 4-го порядку

L₄ – інверсійна вісь симетрії 4-го порядку («містить в собі» L₂)

L₃ – вісь симетрії 3-го порядку

L₂ – вісь симетрії 2-го порядку

P – площина симетрії

C – центр інверсії

Кожна категорія поділяється на сингонії. У нижчої категорії їх 3: триклинна, моноклінна та ромбічна. У кристалах триклинної сингонії немає ні осей, ні площин симетрії; у моноклінних кристалів може бути як вісь, так і площина симетрії, але не може бути кількох однакових елементів симетрії: кількох осей або площин. Однак остання умова обов’язкова для ромбічних кристалів: кожен кристал ромбічної сингонії має кілька однакових елементів симетрії. Середня категорія має 3 сингонії, названі по типу головної осі: тригональна L₃ або L₃⁻, тетрагональна L₄ або L₄⁻ і гексагональна L₆ або L₆⁻.

1.3 Форми кристалічних багатогранників. Прості форми

Простою формою називається багатогранник, який може бути отриманий з однієї грані за допомогою елементів симетрії. Наприклад, гексагональна дипіраміда складається з 12 граней (рис. 1.9), але всі вони однакові за своїми контурами і

величиною, оскільки всі вони пов'язані елементами симетрії (L_66L_27PC), тобто виводяться з однієї заданої грані за допомогою цих елементів.

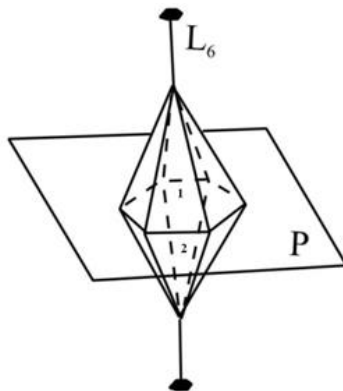


Рис. 1.9. Гексагональна дипіраміда

На рисунку видно, що грань 1 можна вивести з грані 2 шляхом відображення в площині. Наступні верхні грані виводяться поворотом L_6 , а нижні грані виходять з верхніх за допомогою відображення в горизонтальній площині симетрії.

Прості форми нижчих сингоній. Всі прості форми прийнято розділяти на відкриті і закриті.

Відкриті прості форми не обмежують простору, вони не замкнуті. До них відносяться моноедри, дієдри, пінакоїди, призми і піраміди.

Закриті прості форми обмежують простір, вони замкнуті. До них відносяться дипіраміди, тетраедри, трапезоєдри, скаленоєдри та інші.

Прості форми зручно розглядати в порядку збільшення числа їх граней. На рис. 1.10 зображені всі прості форми кристалів нижчих сингоній.

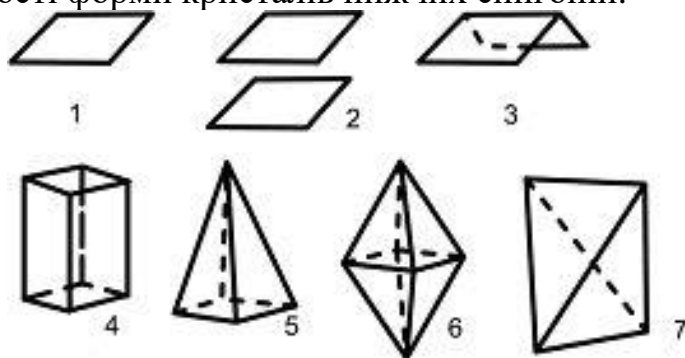


Рис. 1.10. Прості форми нижчих сингоній: 1 - моноедр; 2 - пінакоїд; 3 - дієдр; 4 - ромбічна призма; 5 - ромбічна піраміда; 6 - ромбічна дипіраміда; 7 - ромбічний тетраедр

Для простої форми характерними є число граней і орієнтування їх одна до одної і до елементів симетрії.

У триклинній сингонії, внаслідок відсутності осей і площин симетрії, можливі лише загальні прості форми, які складаються з окремих, нічим не пов'язаних між собою граней моноедрів, або, при наявності центру інверсії – пінакоїда. У моноклінній сингонії в кристалах присутні чотири прості форми: моноедри, пінакоїди, дієдри та ромбічні призми. Дві останні тільки як загальні форми. У ромбічній сингонії присутні всі сім простих форм. Крім чотирьох типів, зазначених в моноклінній сингонії, додаються

ромбічні тетраедри, ромбічні піраміди і дипіраміди. Останні присутні тільки як загальні прості форми.

Кристали середніх сингоній характеризуються наявністю однієї осі вищого порядку, тому перетин простих форм середніх сингоній матиме ці ж осі. Типи таких перетинів показані у верхньому рядку рис. 1.11.





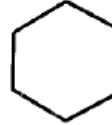

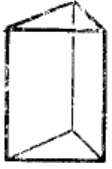

















Переріз Вихідна проста форма						
	Тригон	Дитригон	Тетрагон	Дитетрагон	Гексагон	Дигексагон
Призма						
Піраміда						
Дипіраміда						

Рис. 1.11. Призми, піраміди і дипіраміди середніх сингоній

Залежно від перетину отримуємо 6 призм: тригональну, дитригональну, тетрагональну, дитетрагональну, гексагональну та дигексагональну. Якщо вихідною геометричною формою буде піраміда або дипіраміда, то відповідно отримуємо прості форми, що називаються тригональною пірамідою, дитригональною пірамідою і т. д. Крім цих 18 простих форм, в середніх сингоніях зустрічаються ще й інші (рис. 1.12).

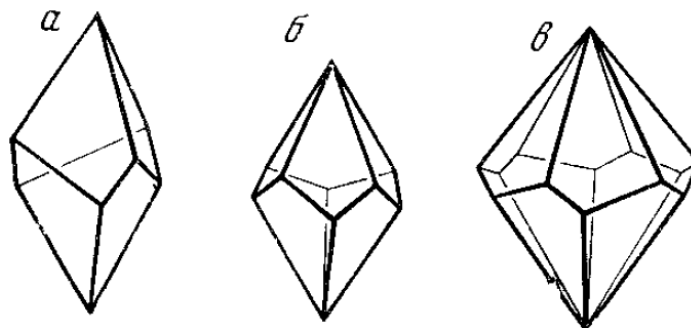


Рис. 1.12. Трапезоєдри: а – тригональний; б – тетрагональний; в – гексагональний

Ці фігури відрізняються від відповідних дипірамід тим, що нижня половина їх знаходиться не точно під верхньою, а зміщена щодо неї на деякий кут.

У кубічній сингонії можуть бути тільки свої специфічні прості форми. Жодна з простих форм нижчої або середньої категорії не зустрічається в кубічних кристалах. До простих форм кубічної сингонії відносяться куб, октаедр і тетраедр. Якщо взяти за вихідні прості форми тетраедр і октаедр, то можна отримати ряд похідних простих форм (рис. 1.13).












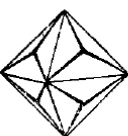



Форма Ви- хідна проста форма					
Тетраедр	 Тетраедр	 Тригонритетраедр	 Тетрагонритетраедр	 Пентагонритетраедр	 Гексатетраедр
Октаедр	 Октаедр	 Тригонтриоктаедр	 Тетрагонтриоктаедр	 Пентагонтриоктаедр	 Гексаоктаедр

Рис. 1.13. Прості форми кубічної сингонії, похідні від тетраедра і октаедра

У верхньому рядку показані форми граней. Першою зображена грань правильного (кубічного) тетраедра – рівносторонній трикутник. Якщо замість однієї грані з'являються три, то фігура називається тритетраедр, якщо шість – гексатетраедр. Оскільки тритетраедрів може бути декілька, то перед назвою вказується форма кожної з вихідних граней. Грані тритетраедрів можуть бути трикутні, чотирикутні і п'ятикутні, відповідно фігури, що мають такі грані, отримують назву тригонритетраедр, тетрагонритетраедр і пентагондитетраедр.

Крім цих десяти простих форм, в кубічній сингонії може бути ще 5: куб (або гексаедр) і тетрагексаедр (або «пірамідальний куб») (рис. 1.14, а і б) і три додекаедри (рис. 1.15).

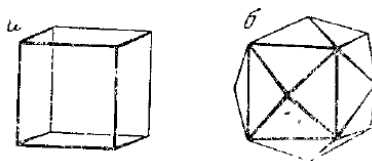


Рис. 1.14. Куб (гексаедр) (а) і тетрагексаедр (б)

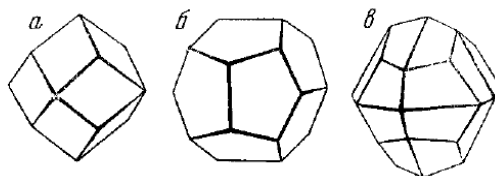


Рис. 1.15. Ромбо-додекаедр (а), пентагон-додекаедр (б), дидодекаедр (в)

Тетраедр, куб, октаедр, ромбо-додекаедр і пентагон-додекаедр є найважливішими простими формами кристалів кубічної сингонії. Інші форми зустрічаються значно рідше.

Кожна грань кристала є площиною, на якій розташовуються атоми. Тому паралельно кожній грані в структурі кристала розташовується величезна кількість атомних площин, які колись в початкових стадіях росту теж розташовувалися на гранях кристалу, але в процесі росту виявилися всередині нього. Ребра кристалу представляють собою прямі, на яких атоми розташовуються в ряд. Таких рядів в кристалі теж величезна кількість і вони паралельні дійсним ребрам кристалу (рис. 1.16, а, б, в).

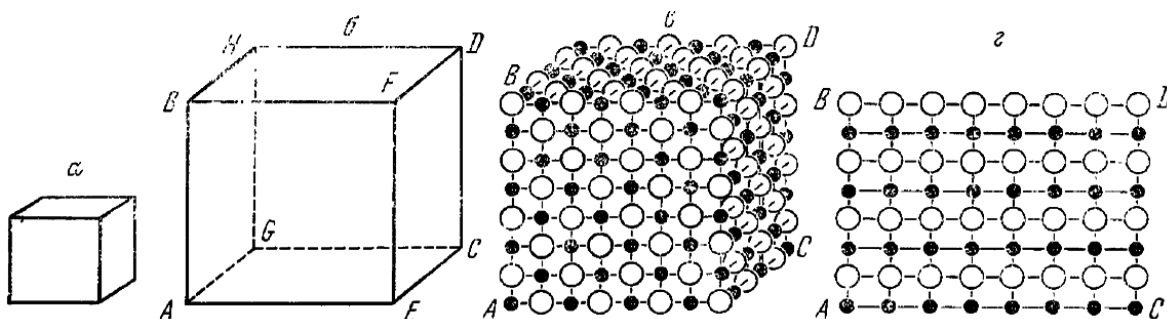


Рис. 1.16. Кристал NaCl та його атомна структура

Кристалічний багатогранник зазвичай є комбінацією декількох простих форм, грані (або ребра) яких є дійсними гранями (або ребрами). Якщо в кристалі є 4 непаралельних грані, то з них можна вивести нескінченну кількість можливих граней.

Дуже часто кристали однієї і тієї ж речовини зростаються один з одним закономірним чином, утворюючи так званий двійник. При цьому зазвичай виникають додаткові елементи симетрії, які називаються в цьому випадку *двійниковими елементами симетрії*. Двійникування кристалів є дуже поширеним явищем у природі. Багато речовин також часто мають двійники як прості, так і напівсинтетичні.

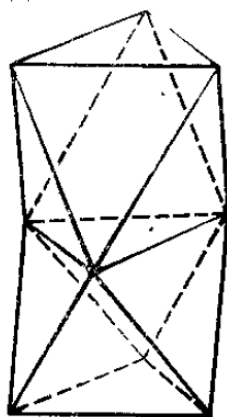


Рис. 1.17. Двійник за шпінелевим законом

На рис. 1.17 показано двійникові зрощення октаедричних кристалів. Такі двійники часто зустрічаються у шпінелі $MgAl_2O_4$ і тому називаються шпінелевими. Іноді спостерігаються закономірні зростки кристалів різних речовин (*енимаксії*). Так, наприклад, якщо взяти краплю водного розчину KI і випарувати її на свіжому зламі слюди $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$, то отримані кристали йодистого калію будуть орієнтовані паралельно один до одного і закономірно по відношенню до певних кристалографічних напрямків в кристалах слюди. Це пояснюється тим, що площини зрощення мають подібне розташування атомів.

1.4 Закон цілих чисел і аналітичні методи опису кристалічних багатогранників

Поняття про символи випливає з найважливішого закону кристалографії – закону раціональності відношень параметрів (закону цілих чисел, закону Гаюї). За осі координат виберемо напрямки трьох непаралельних ребер кристалічного багатогранника, а за одиниці виміру (параметри) по цих осях – відрізки, що відсікаються на них будь-якою гранню кристала, прийнятої за одиничну.

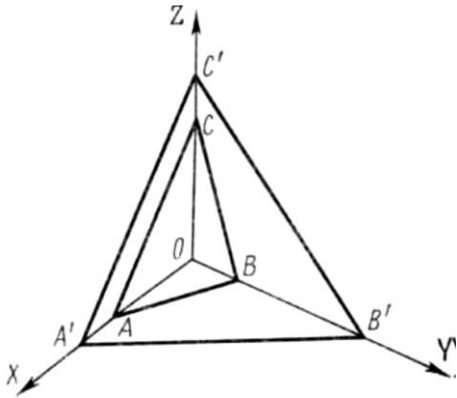


Рис. 1.18 . Пояснення до закону Гаюї

Закон Гаюї (1819 р.) пояснюється на рис. 1.18. Нехай «одинична» грань відсікає на осях координат відрізки OA, OB, OC.

Закон цілих чисел стверджує: для будь-яких двох граней реального кристалу подвійні співвідношення параметрів дорівнюють відношенню цілих чисел, тобто

$$OA'/OA:OB'/OB:OC'/OC = p : q : r, \quad (1.1)$$

де p, q, r – цілі, взаємно прості і для реальних кристалів малі числа.

Площина $A'B'C'$ може бути гранню кристала, тільки якщо відрізки OA', OB', OC' , які відсікаються нею на осях координат, і «одиничні» відрізки OA, OB, OC пов'язані між собою співвідношенням (1.1). Саме тому на зростаючому кристалі з'являються грані тільки певного нахилу, характерного для даної речовини.

Інакше кажучи, на кристалічному багатограннику утворюються лише такі грані, для яких подвійні відношення відрізків, що відсікаються даною гранню і «одиничною» гранню на трьох ребрах кристалу, прийнятих за осі координат, рівні відношенню невеликих цілих, взаємно простих чисел.

Грані, для яких співвідношення $p : q : r$ є ірраціональним, неможливі в реальному кристалі. Як правило, p, q, r – числа, які не перевищують 5. Якщо ці числа будуть цілі, але більші 5, то грань можлива, але її поява мало ймовірна.

Якщо один з вузлів ґратки прийняти за початок координат, то будь-який інший вузол ґратки визначається радіусом-вектором $R = ma + nb + pc$, де m, n, p – три числа, які називають **індексами** даного вузла. Сукупність чисел m, n, p , записана в подвійних квадратних дужках $[[mnp]]$, називається **символом вузла**. Числа в символі пишуться підряд, без ком, читаються порізно. Коми ставляться лише в тих (рідкісних) випадках, коли індекс двозначний. Знак мінус пишеться над цифрою. Наприклад, $[[130]]$ читається «один, три, нуль», $[[0^{-2}3]]$ – «нуль, мінус два, три».

Плоскі сітки в просторовій ґратці і відповідні їм грані кристалічного багатогранника теж характеризуються нахилом в заданій системі координат. Будь-яка грань кристалу паралельна до будь-якої плоскої сітки, а значить, нескінченного числа паралельних їй плоских сіток.

Нехай якась площина ґратки перетинає всі три осі координат, відсікаючи на них відрізки ma , nb , pc . Співвідношення чисел $m : n : p$, характеризує нахил площини до осей координат. Таким же відношенням визначається і орієнтування всього сімейства паралельних їй площин.

Серію співвідношень раціональних чисел $m : n : p$ для всіх паралельних площин можна представити як відношення цілих взаємно простих чисел $p : q : r$, так званих параметрів Вейса. В приведеному прикладі $1/2 : 1/3 : \infty = 1:2/3 : \infty = 3/2 : 1 : \infty = 2 : 4/3 : \infty = \dots = p:g:r = 3:2: \infty$ (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 - Розрахунок символів

№ площини	Відрізки по осях			$m : n : p$
	X	Y	Z	
1	$a/2$	$b/3$	∞	$1/2:1/3:\infty = 3:2: \infty$
2	a	$2b/3$	∞	$1:2/3: \infty = 3:2: \infty$
3	$3a/2$	b	∞	$3/2:1: \infty = 3:2: \infty$
4	$2a$	$4b/3$	∞	$2:4/3: \infty = 3:2: \infty$
...

У кристалографії прийнято характеризувати площини (або нормалі до них) не параметрами, а так званими **індексами Міллера**. Індекси Міллера – це величини, обернені параметрам Вейса, що наведені до цілих чисел. Якщо параметри площини p , q , r , то індекси Міллера визначаються зі співвідношення:

$$1/p : 1/q : 1/r = h : k : l.$$

Числа h , k , l називаються індексами площини, а індекси, написані підряд у круглих дужках – $(h k l)$ називають символом площини. Символом $(h k l)$ характеризується вся сукупність паралельних площин. Цей символ означає, що система паралельних площин розтинає відрізок a на h частин, b на k частин і c на l частин. Якщо площина паралельна осі координат, тобто перетинається з цією віссю в безкінечності, то індекс площини по цій осі буде $1 / \infty = 0$ (рис. 1.19).

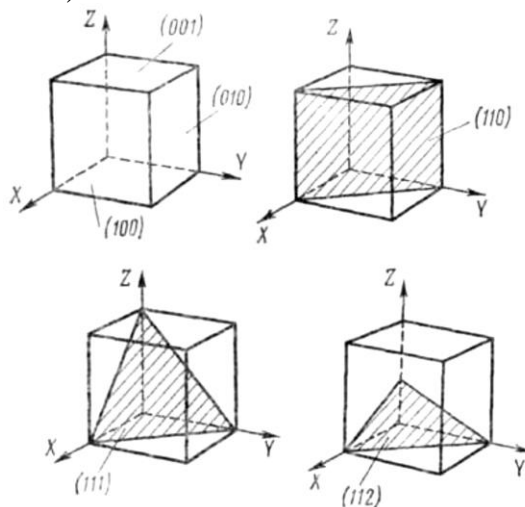
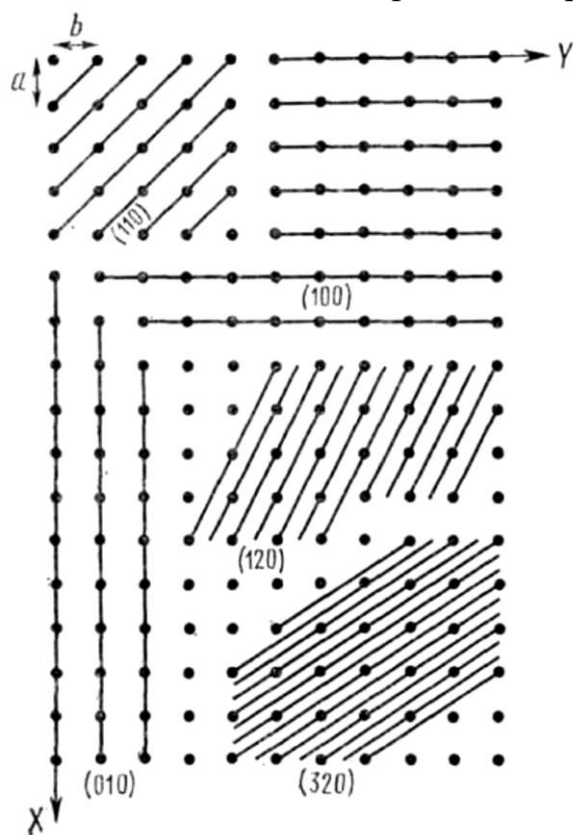


Рис. 1.19. Символи деяких площин у кубічній комірці

Символи координатних площин незалежно від кутів між осями завжди будуть:

$XOY = (001)$, $XOZ = (010)$, $YOZ = (100)$. Таким чином, відповідно до закону Гаюї, нахил будь-якої грані кристалу можна визначити трьома цілими числами, якщо за осі координат вибрати напрямком трьох ребер кристалу, а за одиниці виміру – відрізки, що відсікаються на цих осях однієї з граней кристалу.

Якщо за осі координат обрані ті ребра кристалу, які відповідають трьом



елементарним трансляціям (ребрам елементарної комірки), то подвійні відношення відрізків визначають (з точністю до цілого множника) той же символ Міллера грані $(h k l)$, що і рівняння (1.1), тобто p, q, r .

На рис. 1.20 показані символи деяких площин в плоскій сітці (індекс по осі Z дорівнює нулю).

Рис. 1.20. Сліди площин з різними символами в простій кубічній ґратці

Будь-яку кристалографічну площину і будь-яку грань кристалу можна визначити трьома цілими числами – індексами Міллера, які представляють собою:

1) коефіцієнти в рівнянні площини, написаному в параметричній формі (за умови, що координати виражені в відносних одиницях $x/a,$

$y/b, z/c$);

2) величини, обернено пропорційні відріzkам, що відсікаються площиною на осях координат;

3) величини, пропорційні подвійним співвідношенням осьових відрізків відповідно до закону раціональності параметрів.

Під терміном «**установка кристалів**» маються на увазі правила вибору координатних осей і одиничної грані в кристалах різних сингоній. Установка кристала проводиться в суворій відповідності з його симетрією.

За координатні осі завжди вибираються дійсні або можливі ребра кристалу і, зокрема, осі симетрії.

Найпростіше установка кубічних кристалів, де за координатні осі приймаються три подвійні або четверні взаємно-перпендикулярні поворотні осі, за одиничну грань – грань октаедра або тетраедра. Вони відсікають на всіх трьох координатних осях рівні відрізки. Координатні осі позначаються X, Y, Z . Координатні кути – α, β, γ , при цьому α лежить проти осі X , тобто це кут YOZ , β – проти Y (кут XOZ) і γ – проти Z (кут XOY).

Установка кристалів кубічної сингонії може бути записана так: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a=b=c$, де a, b і c – відрізки, що відсікаються одиничною гранню на осях X, Y, Z .

1.5 Контрольні запитання

1. Яка різниця між однорідним та анізотропним твердим тілом?
2. За рахунок чого кристали мають геометрично-правильну форму?
3. Опишіть процес кристалізації. Які фактори впливають на кристалізацію?
4. Назвіть основні методи вирощування кристалів.
5. Дайте визначення закону сталості двогранних кутів та наведіть приклади.
6. Назвіть основні елементи симетрії.
7. Назвіть три категорії видів симетрії.
8. Що таке проста форма. Наведіть приклади простих форм нижчих сингоній.
9. Що таке індекси Міллера ?

2 ГЕОМЕТРИЧНА ТЕОРІЯ СТРУКТУРИ КРИСТАЛУ

2.1 Кристалічна ґратка

У 1813 році Вільям Гайд Волластон запропонував замінити багатогранні молекули Гаюї кульками або просто математичними точками. У результаті було створено уявлення про кристал як про просторову ґратку.

Для побудови просторової ґратки досить задати в просторі чотири точки O , A , B , C так, щоб на одній прямій було не більше двох точок, а в одній площині – не більш трьох. Інші точки, або вузли ґратки, отримаємо з даних паралельними переносами їх за напрямками OX , OY , OZ на відстані OA , OB , OC (рис. 2.1). Отже, ґратка є нескінченне, тривимірне періодичне утворення.

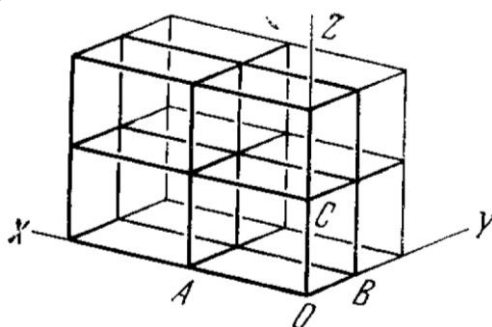


Рис. 2.1. Побудова просторової ґратки

Сукупність вузлів, розташованих на прямій, яка визначається двома довільними вузлами ґратки, називається рядом, відстань між найближчими точками ряду – параметром ряду. Площини, що визначаються трьома довільними вузлами, що не лежать на одній прямій, називаються сітками; а паралелограми, побудовані по вузлах сітки, – петлями; паралелепіпеди, вершини яких зайняті вузлами ґратки, – комірками ґратки. Осередок називається примітивним, або простим, якщо, вузли ґратки розміщуються тільки в вершинах комірки, і складною, якщо вузли ґратки містяться також де-небудь всередині або на поверхні комірки.

Просторову ґратку можна уявляти собі або як нескінченну систему вузлів, або як нескінченну систему паралелепіпедів, які повністю заповнюють простір.

Існує відповідність між термінами, що вживаються при описі кристалічних багатогранників і кристалічних ґраток. Це можна легко з'ясувати з рис. 2.2.

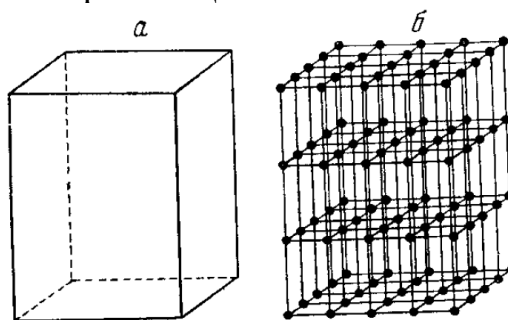


Рис. 2.2. Кристалічний багатогранник (а) та кристалічна ґратка (б)

Кристалічний багатогранник обмежений кінцевим числом граней. Кожній грані кристалу в кристалічній ґратці відповідає серія паралельних плоских сіток. Число

паралельних плоских сіток у цій серії нескінченне, так само як нескінченне і число таких серій, бо через будь-які три вузли ґратки можна провести плоску сітку і паралельно їй нескінченне число таких же плоских сіток. Кожна сітка буде можливою гранню кристалу.

Внаслідок суворої періодичності кристалу у всіх трьох вимірах однакові матеріальні частинки – структурні елементи – закономірно повторюються. Ця повторюваність схематично може бути описана за допомогою трансляцій – симетричних перетворень, що характеризують паралельне перенесення всієї структури. Елементом симетрії, що відповідає новому симетричному перетворенню, буде вісь трансляції.

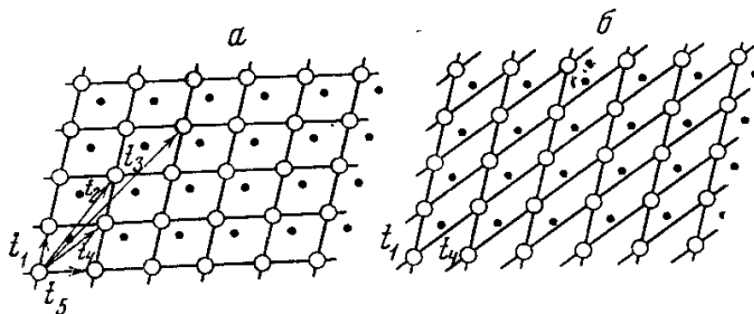


Рис. 2.3. Різні за величиною і напрямком трансляції в одній ґратці

На рис. 2.3 зображена структура кристалу. Напрямки і величини різних трансляцій вказані векторами t_1, t_2, \dots . Паралельне перенесення структури (що тягнеться до нескінченності) в напрямку векторів t_1, t_2, \dots характеризується певною величиною перенесення. Сукупність усіх трансляцій в кристалічній структурі становить трансляційну групу, яка називається групою переносів, або кристалічною ґраткою.

У загальному випадку петля плоскої сітки буде паралелограмом (рис. 2.4, а). Однак з огляду на те, що кристалічні ґратки можуть мати різну симетрію, то і плоскі сітки можуть мати різні осі (в проекції точки) і площини (в проекції лінії) симетрії.

Кожен паралелограм характеризується трьома величинами: двома ребрами – a і b та кутом γ .

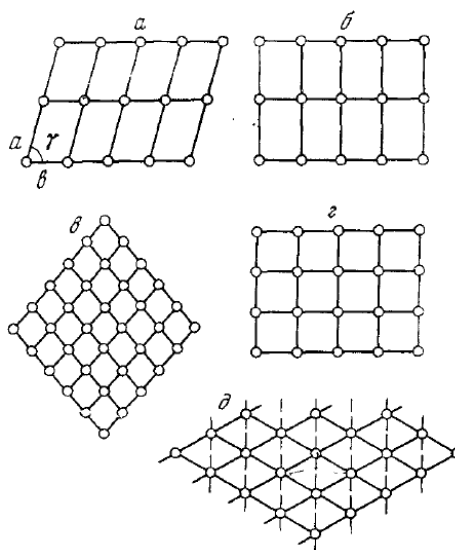


Рис. 2.4. Можливі випадки плоских сіток

Цими п'ятьма варіантами вичерпуються всі випадки симетрії плоских сіток ґраток. Форму петлі плоскої сітки завжди можна визначити, якщо відома форма грані кристалу, паралельної до цієї сітки.

Існує **14 форм комірок кристалічних ґраток** для кристалів всіх 7 сингоній. Характеристика цих комірок (співвідношення величин ребер і кутів, зазвичай називають параметрами ґратки) цілком збігається з даними з установки кристалів. Елементарні комірки в **ґратках Браве** вибираються так, щоб симетрія їх залишалася такою ж, як і всієї ґратки, число прямих кутів було б максимальним, а об'єм комірки мінімальним. Чотирнадцять тривимірних ґраток Браве підрозділяються на сім систем, відповідно до семи різними типів елементарних комірок: триклинної, моноклінної, ромбічної, тетрагональної, кубічної, тригональної і гексагональної. Кожна з систем характеризується своїм співвідношенням осей a, b, c та кутів α, β, γ (табл. 2.1).

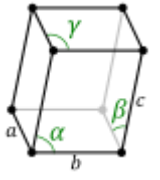
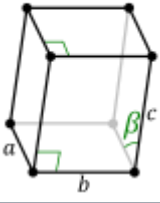
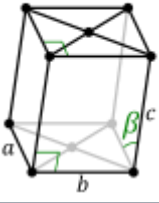
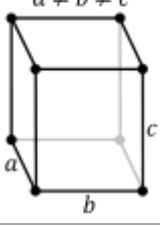
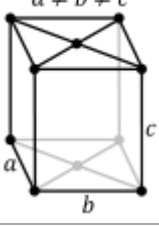
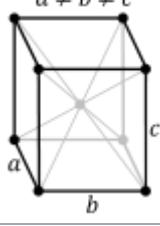
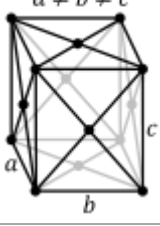
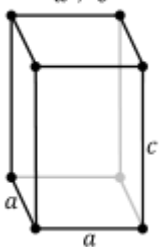
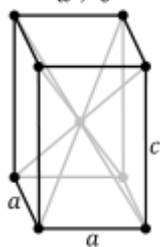
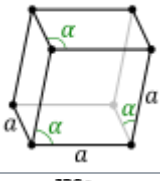
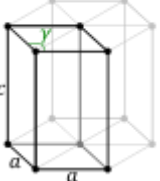
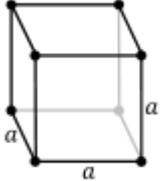
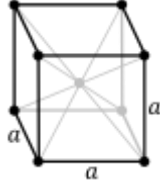
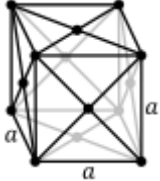
Поняття про кристалохімічний аналіз. У кристалічній ґратці можна виділити нескінченно велике число плоских сіток. Через будь-які три вузли ґратки, що не лежать на одній прямій, можна провести площину, і ця площина (плоска сітка) буде можливою гранню кристалу. Число різних плоских сіток у кристалі нескінченно велике, а число реально існуючих граней завжди дуже обмежене. Різні серії сіток будуть відрізнятися одна від одної ретикулярною щільністю, тобто числом вузлів, які припадають на одиницю площі. Браве припустив, що грані кристалу є сітками з найбільшою ретикулярною щільністю. Ця гіпотеза зазвичай відома під назвою правила, або **закону Браве**.

Е.С. Федоров розробив систему, за якою можна було, спираючись на гіпотезу Браве, визначити структуру кристалу, тобто знайти тип ґратки Браве у кристалів тієї чи іншої речовини. Для цього перш за все вивчалася зовнішня форма кристалів досліджуваної речовини.

Зіставляючи список символів граней, знайдених на кристалах досліджуваних речовин, зі списком теоретичних густин, можна зробити висновок про тип ґратки Браве у кристалів відповідних речовин.

У 1890 р., задовго до перших визначень структур кристалів, Е.С. Федоровим строго математичним шляхом були виведені усі можливі поєднання елементів симетрії в просторі. Е.С. Федоров і А. Шенфліс довели, що таких просторових груп симетрії може бути тільки 230. Цей висновок став згодом основою сучасної кристалохімії – теорії атомної структури кристалів.

Таблиця 2.1 - 14 ґраток Браве

Сингонія	Просторова група	14 ґраток Браве			
		Примітивна (P)	Базоцентрована (C)	Об'ємноцентрована (I)	Гранецентрована (F)
Триклинна					
Моноклінна		$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 		
Ромбічна		$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Тетрагональна		$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
Гексагональна	Ромбоедрична	$\alpha \neq 90^\circ$ 			
	Гексагональна	$\gamma = 120^\circ$ 			
Кубічна					

Федоровські групи симетрії. Існує кілька способів позначення просторових груп симетрії: за Федоровим, за Шенфлісом, сучасний міжнародний символ та ін. Міжнародний символ включає тип ґратки Браве та ті елементи симетрії, яких достатньо, щоб уявити за символом всю просторову групу симетрії.

У всіх сингоніях на першому місці обов'язково стоїть велика буква, що показує тип ґратки Браве: P – примітивна, F – гранецентрована, I – об'ємноцентрована, A, B, C – базоцентрована у відповідному орієнтуванні. При позначенні елементів симетрії перевага віддається площинам, і тільки в разі їх відсутності вводиться символ осі.

Нижча категорія. У триклинній і моноклінній сингоніях з одним елементом симетрії варто зазначати його після символу ґратки: P1-, C2, Pm.

Середня категорія. Для різних сингоній середньої категорії характерні осі вищого порядку. Тому відразу ж після символу ґратки варто позначати головні осі. Якщо перпендикулярно головній осі проходить площина симетричності, то найменування її вводиться в символ безпосередньо за віссю і відділяється похилою рискою. Приклади: F4/mmc, C6/mmc/, P3c1, P31m.

Вища категорія. У кубічній сингонії цифра 3 символізує похилі осі третього порядку. Цифри або букви, що стоять перед цифрою 3, визначають осі або площини, паралельні грані куба елементарного паралелепіпеда. Знак, що стоїть після цифри 3, вказує на площину (вісь) симетричності, паралельну діагональній трансляції (тобто паралельну грані ромбододекаедра). Якщо остання відсутня, то місце за цифрою 3 залишається порожнім. Приклади: P32, I4m, P432.

2.2 Основні поняття про рентгеноструктурний аналіз

У 1912 р. Лауе довів, що рентгенівські промені аналогічні за своєю природою до променів світла, але відрізняються від останніх значно меншою (приблизно в 10000 разів) довжиною хвилі. Довжини хвиль рентгенівських променів виявилися одного порядку з міжатомними відстанями в кристалах. У тому ж році В.Л. Брегг і дещо пізніше Г.В. Вульф вивели формулу, яка пов'язала міжплощинні відстані в кристалах d з довжиною хвилі рентгенівських променів λ , і кутами ковзання θ . Одночасно В.Г. Брегг і В.Л. Брегг визначили експериментально величини d для різних кристалів.

Досліди Бреґів показали, що рентгенівські промені відбиваються від граней кристалу не під усіма кутами, а лише під деякими. Для різних речовин і для різних граней кристалу однієї речовини кути, при яких відбувається відображення рентгенівських променів, взагалі різні. Аналіз отриманих вимірювань привів до наступного пояснення. Кристал можна собі уявити як серію плоских сіток, віддалених одна від одної на однаковій відстані d . Такі уявлення дозволили розвинути основні закони методів дифракції рентгенівських променів, які використовуються і сьогодні.

Кристал як дифракційна ґратка. З елементарного розгляду дифракційної картини відомо, що якщо падаючі промені П (рис. 2.5) розташовані під кутом i до лінії отворів $A_1, A_2 \dots A_n$, розташованих на відстані a один від одного, то дифраговані промені будуть поширюватися в напрямку ДД в тому випадку, якщо різниця ходу $CA_2 - A_1B$ буде дорівнювати цілому числу довжин хвиль світла $n\lambda$, тобто:

$$a (\cos \varphi - \cos i) = n\lambda, \quad (2.1)$$

де n може приймати послідовно значення 0, 1, 2, 3, і т. д. в залежності від зміни кута i .

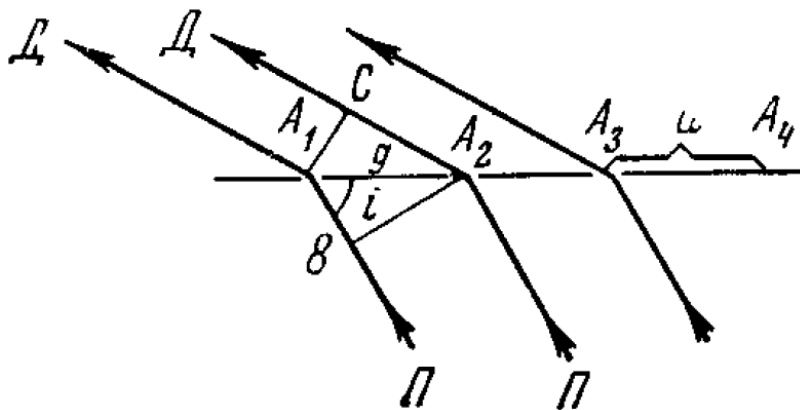


Рис. 2.5. Умова відображення променів від дифракційної ґратки

Таким чином, якщо відома довжина хвилі λ , порядок відображення n і кути падаючого (i) та дифрагованого променів (φ), то за формулою (2.1) легко визначити відстань між отворами – період ідентичності.

Аналогічним чином можна уявити собі дифракцію рентгенівських променів від одновимірного кристала, тобто від ряду атомів, розташованих на прямій або по різних напрямках через рівні проміжки. У разі дифракції від тривимірного (тобто реального) кристалу повинні одночасно виконуватися три умови:

$$\begin{aligned} a (\cos \varphi_1 - \cos i_1) &= n\lambda, \\ b (\cos \varphi_2 - \cos i_2) &= m\lambda, \\ c (\cos \varphi_3 - \cos i_3) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (2.2)$$

Для виконання такої умови на практиці використовують безперервну зміну кута падіння монохроматичного ($\lambda = \text{const}$) рентгенівського випромінювання. Тоді при деяких особливих положеннях, при особливих кутах, які задовольняють одразу трьом рівнянням (2.2), виникає короткочасний «спалах» – дифрагований промінь, який залишає на рентгенограмі слід у вигляді темної плями.

Таким чином основним законом дифракції рентгенівських променів є закон Брегга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta,$$

де n – порядок дифракційного максимуму, λ - довжина хвилі, d - міжплощинна відстань, θ - кут ковзання.

Методика визначення параметрів і типу ґратки. Параметри комірки визначаються шляхом вимірювання міжплощинних відстаней для ряду ліній з відомими індексами відображення ($h k l$). Кількість ліній повинно дорівнювати або бути більшим за кількість невідомих параметрів. Однак часто достатньо інформації можна одержати шляхом вимірювань міжплощинних відстаней з якої-небудь однієї лінії. Важливо виміряти міжплощинні відстані з максимальною точністю. Знаючи точне значення міжплощинних відстаней і, скориставшись квадратичними формами, що зв'язують d^2 і періоди ґратки (таблиця 2.2), можна обчислити періоди ґраток для всіх кристалографічних систем.

Таблиця 2.2 - Формули для розрахунку періодів ґраток

Сингонія	Міжплощинні відстані d_{HKL}
Триклинна	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [s_{11}H^2 + s_{22}K^2 + s_{33}L^2 + s_{12}HK + s_{23}KL + s_{13}HL]$
Моноклінна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2HL \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Гексагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2 + KH + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Ромбоедрична	$\frac{1}{d^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 \alpha + 2(HK + KL + HL)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$
Ромбічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Тетрагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Кубічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$

Міжплощинні відстані визначають експериментально, а індекси hkl дифракційних піків відомих структурних типів проводять шляхом зіставлення експериментально отриманої рентгенограми з літературними даними. На сьогоднішній день, визначення просторових груп симетрії, параметрів і типів ґраток кристалічних речовин різної природи (як неорганічних так органічних) проводиться за допомогою сучасних приладів – дифрактометрів, які мають потужне програмне забезпечення. А наявність баз даних, які постійно оновлюються, дозволяє проводити не тільки якісний, а й кількісний аналіз досліджуваних зразків.

2.3 Інтерпретація порошкових дифрактограм. Фазовий аналіз

При проведенні рентгенофазового аналізу полікристалічних зразків використовується плоский препарат. Це може бути нанесений будь-яким способом на площину утримувача порошок, або спресована з порошку таблетка, або зріз полікристалічного агрегату. Оптимальний розмір частинок у порошку складає приблизно 10 мкм. Для досягнення оптимальних розмірів застосовують просіювання попередньо подрібненого зразка через сита. Попереднє подрібнення порошку проводиться в агатовій ступці.

Спосіб приготування порошкового препарату вибирається залежно від розв'язуваної задачі. Для отримання пробної рентгенограми зразок насипають в рентгенівську кювету і перемішують з будь-яким матеріалом (наприклад вазелін). Отриманий препарат кріплять в скляній кюветі на пластиліні і притискають зверху скляною пластиною, для того щоб поверхня зразка була паралельна до кювети. Кювету

пригвинчують до тримача, в результаті чого на гоніометрі поверхня зразка поєднується з площиною фокусування. Якщо зразок плоский, то його прикріплюють мінімальною кількістю пластиліну по центру кювети. Обертання зразка призводить до збільшення ефективного об'єму, який бере участь у формуванні дифракційної картини і зменшення впливу текстури.

В сучасних дифрактометрах, керованих за допомогою спеціального програмного забезпечення, оператор обирає необхідні налаштування та умови реєстрації дифрактограми (діапазон кута ковзання, швидкість обертання зразка).

Розшифрування рентгенограми складається з наступних етапів:

- На рентгенограмі фіксують та нумерують усі лінії, у яких відношення інтенсивності сигналу до інтенсивності фону більше 2.
- Визначають положення максимуму інтенсивності кожної лінії в градусах 2θ . Визначення положень максимумів необхідно проводити акуратно тому що значні відхилення можуть привести до значних помилок у визначенні фазового складу зразка.
- Інтенсивність піка оцінюють за його висотою (площею).
- За формулою Вульфа-Брегга розраховують значення міжплощинних відстаней d .

Описані вище етапи значно спрощуються за рахунок наявності дифрактограм у вигляді масиву величин інтенсивності та кута ковзання. Використовуючи програмне забезпечення (наприклад OriginPro) можна легко знайти відповідні величини максимумів. А використання баз даних (в тому числі і безкоштовних з відкритим доступом) дають можливість визначити досліджуваний зразок – отримати його хімічний склад, кристалохімічні або кристалографічні параметри тощо.

Напівкількісний рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків у порошкових пробах проводять з використанням програмного забезпечення та додатковим аналізом глинистої фракції (якщо необхідно). Такий аналіз базується на залежності інтенсивностей дифракційних відображень кристалічних фаз від їх вмісту в суміші. Програмне забезпечення служить для автоматичного безстандартного кількісного фазового аналізу. Програма використовує власну базу даних кристалічних структур. Безстандартний кількісний РФА базується на моделюванні експериментальної дифрактограми з метою отримання найкращого наближення «теорія-експеримент». У якості експериментальних даних в цьому випадку служить набір зареєстрованих інтенсивностей.

У рентгенівській дифракції, формула яка пов'язує розміри малих частинок (кристалітів) з шириною дифракційних піків називають формулою Шеррера. Формулу зазвичай використовують для визначення розмірів різного роду наночастинок.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де d - середній розмір кристалітів;

K - безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера);

λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

β - ширина рефлексу на напіввисоті (в радіанах, і в одиницях 2θ);

θ - кут дифракції (бреггівський кут).

Коефіцієнт K в залежності від форми частинок може набувати різних значень. Наприклад, для сферичних частинок K зазвичай приймають рівним 0,9.

Формула Шеррера непридатна для кристалів, розміри яких більше 0,1 - 0,2 мкм (100-200 нм). Слід зазначити, що, крім інструментального розширення і розширення через розміри кристалітів, існують інші різні фактори, які можуть внести похибку у визначення розмірів кристалітів. Такими є дефекти кристалічної ґратки, дефекти упаковки, грані зерен, хімічна різномірність та інші фактори.

2.4 Контрольні запитання

1. Які сучасні уявлення про кристалічну ґратку.
2. Яка різниця між кристалічним багатогранником та кристалічною ґраткою?
3. Що таке трансляція?
4. Скільки існує комірок Браве?
5. Поясніть суть закону Браве?
6. Дифракційна ґратка. Суть дифракції рентгенівського випромінювання.
7. Наведіть рівняння Брегга-Вульфа та поясніть його складові.
8. Як визначають параметри комірки?
9. Назвіть основні етапи пробопідготовки для рентгенофазового аналізу.
10. В чому суть напівкількісного рентгенофазового аналізу?
11. Наведіть формулу Шеррера. Для яких цілей вона застосовується?

3 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КРИСТАЛОХІМІЇ

3.1 Типи хімічних зв'язків у твердих тілах

Періодична система хімічних елементів і будова атомів. Після відкриття Менделєєвим (1869 р.) періодичного закону хімічних елементів був виконаний ряд робіт, завдяки яким поступово з'ясовувалася фізична сутність, що лежить в основі відкритої закономірності періодичного закону.

У 1911 році Резерфорд експериментально довів, що кожен атом складається з позитивно зарядженого ядра, оточеного електронами. Через кілька років, у результаті роботи Мозлі (1913 р.) виявилось, що атомний номер елемента дорівнює числу електронів, які оточують ядро.

Хоча атомом спочатку називали частинку, яку не можна розділити на дрібніші частинки, в сучасному науковому уявленні атом складається з різних субатомних частинок. Складовими частинками атома є електрони, протони та нейтрони; всі три є ферміонами. Однак атом водню-1 не має нейтронів, а іон H^+ не має електронів.

Іонний зв'язок – сильний хімічний зв'язок, який виникає в результаті електростатичного притягання катіонів та аніонів. Він виникає між атомами з великою різницею електронегативностей ($> 1,7$ за шкалою Полінга), при якій загальна електронна пара переходить переважно до атома з більшою електронегативністю.

Ця взаємодія іонів подібна до взаємодії (притягання) різнойменно заряджених тіл. Прикладом може бути сполука CsF , в якій «ступінь іонності» становить 97%. Іонний зв'язок – крайній випадок поляризації ковалентного полярного зв'язку. Утворюється між типовими металом і неметалом. При цьому електрони металу повністю переходять до неметалів та утворюються іони.

Ковалентний зв'язок – хімічний зв'язок, утворений перекриттям пари валентних (тих що перебувають на зовнішній оболонці атома) електронних хмар. Забезпечують зв'язок електронні хмари (електрони), які називаються спільними електронними парами (рис. 1.1).

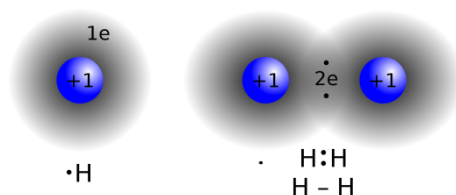


Рис. 3.1 Схема утворення ковалентного зв'язку у молекулі водню.

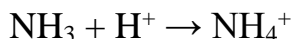
Ковалентний зв'язок утворюється парою електронів, поділеної між двома атомами, причому ці електрони повинні займати дві стійкі орбіталі, по одній від кожного атома. Утворення ковалентного зв'язку може відбуватися при рекомбінації атомів та за донорно-акцепторним механізмом.



Гетерогенний механізм – взаємодія різнойменно заряджених іонів – протона H^+ і негативного іона водню H^- , названого гідрид-іоном:



Аналогічно відбувається приєднання протона до молекули аміаку з утворенням комплексного катіона амонію:



Існують три види ковалентного хімічного зв'язку, що відрізняються механізмом утворення:

1. **Простий ковалентний зв'язок.** Для його утворення кожен з атомів надає по одному неспареному електрону. При утворенні простого ковалентного зв'язку формальні заряди атомів залишаються незмінними.

Неполярний ковалентний зв'язок – утворюється при взаємодії атомів одного елемента. (Однакова електронегативність). O_2 , N_2 , Cl_2 . При різній електронегативності атомів утворюється **ковалентний полярний зв'язок** (утворюється при взаємодії атомів різних елементів CO , H_2O).

2. **Донорно-акцепторний зв'язок.**

3. **Семиполярний зв'язок.** Його можна розглядати як полярний донорно-акцепторний зв'язок. Цей вид ковалентного зв'язку утворюється між атомом, який має неподілену пару електронів (азот, фосфор, сірка, галогени) і атомом з двома неспареними електронами (кисень, сірка) (у сполук типу $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$).

Металічний зв'язок – хімічний зв'язок між атомами в металічному кристалі, що виникає за рахунок перекриття їх валентних електронів. При цьому у вузлах кристалічної ґратки розташовані позитивно заряджені іони металу. Між ними хаотично, подібно до молекул газу, рухаються електрони провідності з атомів металів при утворенні іонів. Ці електрони утримують іони разом. В іншому випадку ґратка б розпалася під дією сил відштовхування між іонами. Разом з тим і електрони утримуються іонами в межах кристалічної ґратки і не можуть її покинути. Сили металічного зв'язку нелокалізовані та ненаправлені.

Більшість металів утворює одну з наступних типів ґраток: кубічну об'ємно центровану, кубічну гранецентровану або гексагональну. Електрони, які вільно рухаються, обумовлюють високу електро- і теплопровідність металів. Багато металів мають високу твердість, наприклад тантал, вольфрам та інші. Речовини, що мають металічний зв'язок, часто поєднують в собі міцність з пластичністю, оскільки при зміщенні атомів один відносно одного не відбувається розрив зв'язків.

Ван-дер-Ваальсовий зв'язок. Сили Ван-дер-Ваальса – сили міжмолекулярної (та міжатомної) взаємодії з енергією 10-20 кДж/моль. У сучасній науці ці сили відносять до сил, які виникають при поляризації молекул та утворенні диполів. Вандерваальсові сили міжатомної взаємодії інертних газів обумовлюють можливість існування агрегатних станів інертних газів (газ, рідина і тверді тіла). До Ван-дер-ваальсових сил відносяться взаємодії між диполями (постійними і наведеними). Ван-дер-ваальсові сили також виникають між частинками (макроскопічними частинками або наночастинками) та молекулами а також між двома частинками.

Вандерваальсова взаємодія складається з трьох типів слабких електромагнітних взаємодій:

- **Орієнтаційні сили** (диполь-дипольне тяжіння). Здійснюється між молекулами, які є постійними диполями. Наприклад, HCl в рідкому і твердому стані.
- **Дисперсійне тяжіння** (лондонівські сили, дисперсійні сили). Обумовлені взаємодією між миттєвим та наведеним диполем.

- **Індукційне тяжіння** (поляризаційне тяжіння). Взаємодія між постійним диполем і наведеним (індукованим).

Проміжні типи зв'язку. Вище були розглянуті основні типи хімічного зв'язку. Однак в реальних речовинах вони рідко зустрічаються в чистому вигляді. Як правило, у більшості хімічних сполук тип зв'язку носить проміжний (перехідний) характер і тільки в більшій чи меншій мірі наближається до одного з ідеальних типів.

Проміжний тип зв'язку між іонним і ковалентним можна розглянути на прикладі галогеноводневих кислот. Кислоти HX можна схематично зобразити як ковалентні сполуки $H:X$: або ж як іонні $H^+ : X^-$. Очевидно, що наближення до одного з цих двох крайніх випадків у різних кислот буде різним. Оскільки поляризація іонів не буває рівною нулю, то не можна говорити про чисто іонний характер зв'язку. Так, ступінь іонності зв'язку буде збільшуватись у ряду: $HJ < HBr < HCl < HF$.

3.2 Визначення найпростіших структур за допомогою рентгенограм

Три найпростіші кристалічні структури чистих металів. Однією з перших структур, визначених методом рентгенівського аналізу, була структура міді. Проведені дослідження показали, що в структурі міді ґратка Браве є гранецентрованою кубічною. Довжина ребра куба $a = 3,61 \text{ \AA}$. На одну елементарну комірку припадає чотири атоми. Оскільки число вузлів у кубічній гранецентрованої комірці теж дорівнює чотирьом, то єдиним можливим розташуванням атомів міді в кристалічній структурі буде розташування їх по вузлах ґратки (рис. 3.2а). Аналогічну структуру мають багато інших металів, наприклад, Au ($a = 4,07 \text{ \AA}$), Ag ($a = 4,08 \text{ \AA}$), Al ($a = 4,04 \text{ \AA}$), Pt ($a = 3,92 \text{ \AA}$) і т.п.

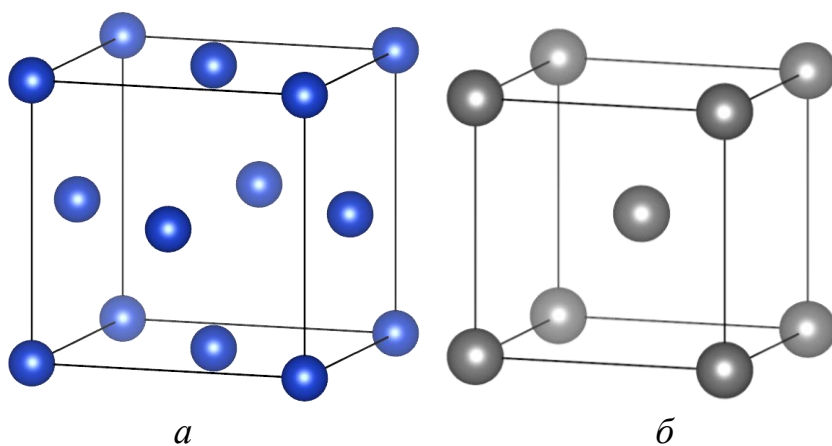


Рис. 3.2. Структура міді (а), структура α -заліза (б)

Структура α -заліза показана на рисунку 3.2б. Елементарна комірка цієї структури – об'ємно-центрований куб, сторона якого дорівнює $2,86 \text{ \AA}$. На одну комірку припадають два атоми (скорочено це записується як $n = 2$). Оскільки кожна комірка містить два вузли, то, як і в структурі міді, єдиним можливим розташуванням атомів у структурі є розташування їх по вузлах ґратки. Аналогічну структуру мають й інші метали, наприклад, Na ($a = 4,28 \text{ \AA}$), K ($a = 5,33 \text{ \AA}$), Va ($a = 5,01 \text{ \AA}$), β - Ti ($a = 3,32 \text{ \AA}$) та інші.

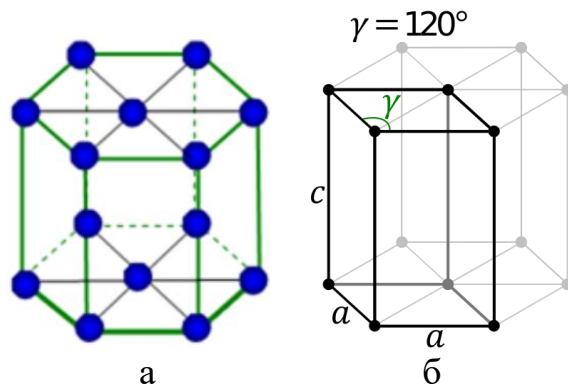


Рис. 3.3. Структура магнію: повна гексагональна комірка (а) та примітивна комірка (б)

Третьою найважливішою структурою є структура магнію (Mg) (рис. 3.3,а). Комірка магнію гексагональна; $a = 3,20 \text{ \AA}$, $c = 5,20 \text{ \AA}$. На кожну комірку припадає шість атомів: три розташовуються в вершинах і в центрі базисних граней і три – в центрах тих трьох (з шести) тригональних призм, на які можна уявно розбити гексагональну комірку (рис. 157,а). При цьому «заселені» і «порожні» призми чергуються між собою.

Аналогічну структуру мають α -Co ($a = 2,51 \text{ \AA}$; $c = 4,07 \text{ \AA}$) α -Be ($a = 2,28 \text{ \AA}$; $c = 3,58 \text{ \AA}$) і т.д. Часто структури гексагональних кристалів зображують не повною гексагональною коміркою, а примітивним паралелепіпедом, що становить її одну третину (рис. 3.3,б). Федоровські просторові групи симетрії трьох вищеописаних структур наступні: для Cu – $Fm\bar{3}m$, для α -Fe – $Im\bar{3}m$ і для Mg – $P6_3/mmc$.

Число атомів, що припадають на одну комірку структури. Щоб правильно розуміти структуру кристалів, необхідно навчитися підраховувати на просторовій моделі або на малюнку число атомів кожного хімічного елемента, які припадають на одну елементарну комірку. Так, наприклад, на одну гранецентровану кубічну комірку міді (рис. 3.2а) припадають чотири атоми. Кожен атом, розташований у вершині елементарного куба, належить восьми коміркам. Вершин у куба 8, отже, від атомів, розташованих в них, на частку того осередку, яку ми обрали в якості вихідної, доводиться $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ атом. Кожен атом, розташований в центрі грані, належить двом коміркам. Отже, 6 атомів, розташованих в центрах граней, дадуть на обрану комірку $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ атоми. Отже, всього на кожну клітинку структури припадає 4 атоми. У структурі α -Fe одна комірка містить тільки два атоми. Один отримуємо з восьми атомів, розташованих по вершинах комірки, а другий, розташований в центрі комірки, належить їй повністю.

У структурі Mg на повну гексагональну комірку припадає шість атомів. Кожен з дванадцяти атомів, розташованих у вершинах гексагональної призми, належить шести коміркам (рис. 3.4). Вони дають 2 атоми на комірку ($12 \cdot \frac{1}{6}$).

Два атоми, розташовані у центрах базисних граней, належать одночасно двом коміркам і дають в сумі ще один атом ($2 \cdot \frac{1}{2}$). Три внутрішні атоми повністю належать одній комірці. Всього на осередок припадає шість атомів ($2 + 1 + 3$).

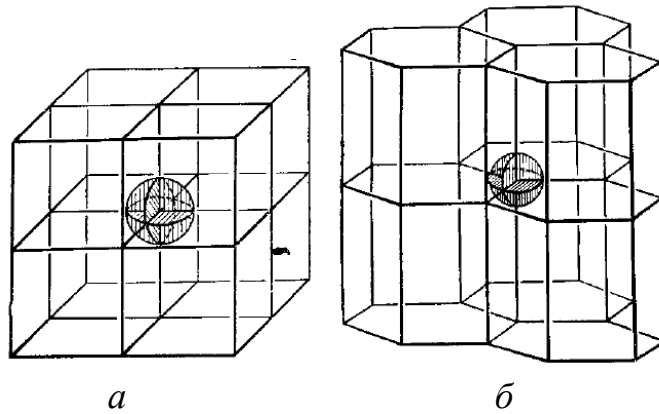


Рис. 3.4 Приналежність кожного вузла, який перебуває в вершині кубічної комірки (а), восьми сусіднім коміркам та вузла, який перебуває в вершині гексагональної комірки (б), шести сусіднім коміркам

Структура кристала та структурний тип. Під структурою кристалу ми розуміємо конкретне просторове розташування матеріальних частинок (атомів, іонів, молекул). Так, для структури міді найкоротша відстань між двома атомами дорівнюватиме $2,55 \text{ \AA}$. Для структури золота вона дорівнюватиме $2,87 \text{ \AA}$. Якщо нас цікавлять не абсолютні міжатомні відстані, а лише відносне розташування атомів або атомних груп у кристалах, то ми говоримо про *структурний тип*.

Рисунок структури міді (рис. 3.2а) міг би зображати структурний тип міді, для цього довелося б тільки відкинути масштаб. У структурному типі міді кристалізуються, крім золота, срібло, γ -залізо і багато інших простих речовин. Всі ці структури однакові з точністю до подібності. Однак це має місце тільки для найпростіших структур кристалів кубічної сингонії. У структурних типах інших сингоній збереження подібності паралелепіпедів повторюваності не обов'язкове, обов'язковим є збереження симетрії.

Структура алмазу та графіту. Структура алмазу зображена на рис. 3.5а. Її можна описати таким чином: елементарна кубічна комірка уявно розбивається на 8 малих кубів (октантів) трьома взаємно перпендикулярними площинами, які проходять через центр комірки паралельно її граням. В усій елементарній кубічній комірці алмазу розташовуються вісім атомів. Половина з них (4 атоми) займають вузли гранецентрованої кубічної ґратки, а друга половина (4 атоми) розташовуються в центрах чотирьох октантів (з восьми). Федорівська група – $Fd\bar{3}m$. Відстань С-С дорівнює $1,54 \text{ \AA}$.

Структура графіту показана на рис. 3.5б. Вона складається з окремих шарів. Атоми вуглецю в шарі розташовані у вершинах правильних шестикутників. Центри шестикутників залишаються порожніми. Взаємне розміщення шарів таке, що три вершини шестикутника одного шару розташовуються над центром шестикутника наступного шару.

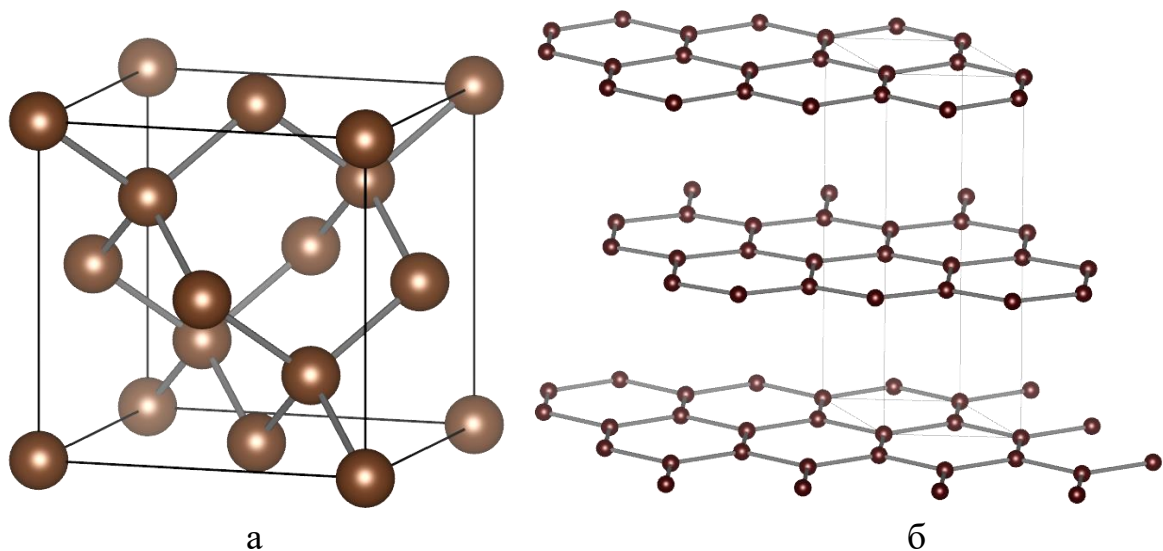


Рис. 3.5 Структурний тип алмазу (а) та графіту (б)

Таким чином, повна вертикальна трансляція дорівнює подвійній відстані між шарами. Федорівська група – $P6_3/mmc$.

Найпростіші структури сполук типу АХ. Більшість структурних типів найпростіших бінарних неорганічних сполук із загальною формулою АХ було визначено в перші роки застосування рентгеноструктурного аналізу, оскільки кристали цих сполук зазвичай мають високу симетрію – кубічну або гексагональну.

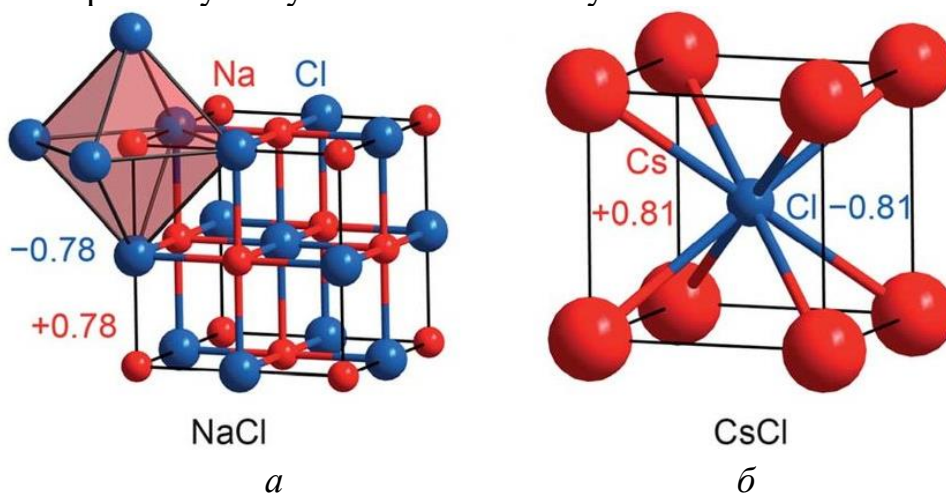


Рис. 3.6. Структурний тип NaCl (а) та структурний тип CsCl (б)

На рис. 3.6а зображена структура NaCl, будова якої стає зрозумілою, якщо уявно розбити елементарну кубічну комірку на вісім малих кубів (октантів) і розподілити атоми (іони) натрію та хлору по вершинах всіх малих кубів, суворо чергуючи їх один з одним. В одній елементарній комірці міститься 4 атоми Na і 4 атоми Cl. Коротко це записується як $n = 4$. Величина n визначає число формульних одиниць в комірці. Федорівська група NaCl – $Fm\bar{3}m$.

Структурний тип CsCl зображений на рис. 3.6б. Він дуже схожий на структурний тип α -Fe. У структурі α -Fe два однакових атоми розміщені у вершинах кубічної комірки

і в її центрі. У структурі CsCl ці місця зайняті різними атомами (іонами). Обидва ці положення еквівалентні. Федорівська група CsCl – Pm3m.

Координаційним числом (к.ч.) атома називається число найближчих сусідніх атомів. Якщо мова йде про координаційне число іона, то мається на увазі число найближчих оточуючих його іонів протилежного знаку. Якщо ці найближчі атоми або іони з'єднати один з одним прямими лініями, то в загальному випадку вийде багатогранник, який називають **координаційним багатогранником** (рис. 3.7).





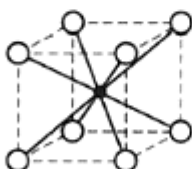
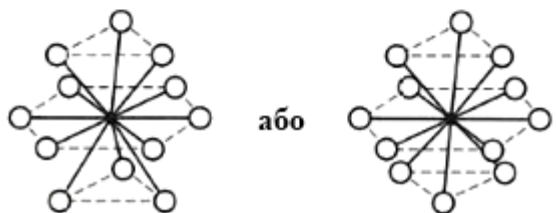
Координаційне число	Співвідношення радіусів іонів r/R	Координаційна геометрія
2	$0 < \frac{r}{R} < 0.155$	
3	$0.155 \leq \frac{r}{R} < 0.225$	
4	$0.225 \leq \frac{r}{R} < 0.414$	
6	$0.414 \leq \frac{r}{R} < 0.732$	
8	$0.732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	 або

Рис. 3.7. Величини КЧ та відповідні співвідношення радіусів іонів

У структурі NaCl (рис. 3.6a) спостерігаємо координаційне число 6. Кожен іон Na оточений шістьма іонами хлору, розташованими по вершинах октаедра. Аналогічне оточення характерне для іонів хлору щодо іонів натрію.

Структура CsCl характеризується координаційним числом 8. Іони протилежного знаку, що оточують даний іон, розташовуються по вершинах куба. Тим же координаційним числом і багатогранником характеризується структурний тип α -Fe.

Наприклад, в структурі алмазу кожний атом вуглецю оточений 4 атомами, відповідно к.ч. = 4, а координаційний багатогранник – тетраedr. К.ч. залежить від природи атомів та іонів, особливостей кристалічної сполуки, умов його утворення і типу хімічного зв'язку. Найбільш поширені к.ч. = 2, 3, 4, 6, 8, і 12, яким відповідають такі багатогранники = гантель, плоский трикутник, тетраedr, октаedr, куб і кубооктаedr.

Найпростіші структури типу AX_2 і A_2X . На рис. 3.8а зображений структурний тип флюориту CaF_2 . Атоми (іони) кальцію розташовуються по вузлах гранецентрованої кубічної ґратки, атоми (іони) фтору – в центрах кожного октанта. Координаційне число атомів кальцію – 8, координаційний багатогранник – куб; координаційне число атомів фтору – 4, координаційний багатогранник – тетраедр. У цьому структурному типі кристалізується багато різних за складом речовин, зокрема ThO_2 .

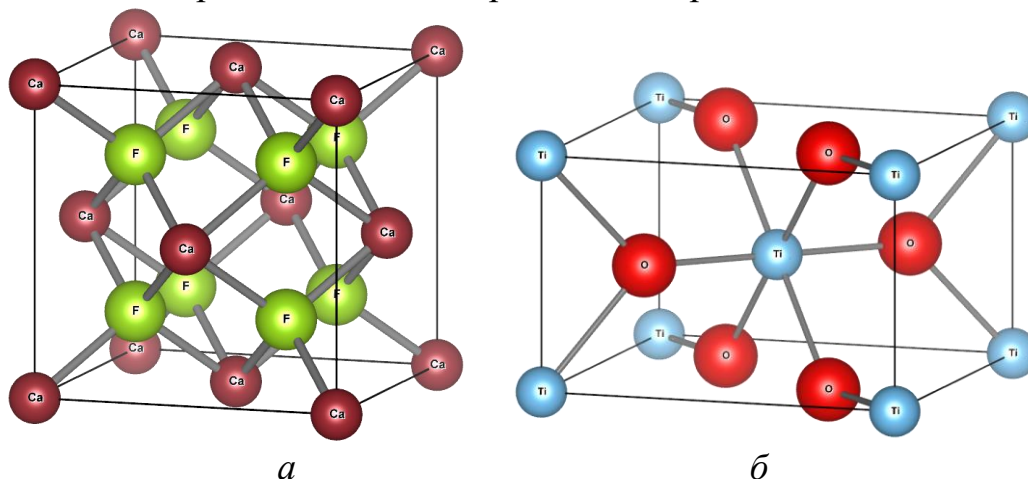


Рис. 3.8 Структурний тип флюориту (а) та рутилу (б)

На рис. 3.8б зображений структурний тип рутилу – однієї з модифікацій оксиду титану. Атоми титану розташовані у вершинах і в центрі комірки, атоми кисню – по одній з діагоналей базисних граней комірки і по перпендикулярній до неї діагоналі в площині, паралельній базису і що проходить через центр комірки. Координаційне число (6,3). Координаційні багатогранники – октаедр і трикутник.

Класифікація структур за координаційними числами. Структури бінарних сполук зручно класифікувати за координаційними числами (скорочено к.ч.). Для сполук типу AX в якості додаткової ознаки при класифікації можна використовувати ще симетрію. Так, в кубічному ряду **сполук** складу AX будуть знаходитись три основних структурних типи з координаційними числами 8, 6 і 4 (Табл. 3.1). Гексагональний ряд починає структурний тип з $NiAs$ с 6, а закінчує структурний тип BN с 3.

Таблиця 3.1 – Класифікація структурних типів AX за координаційними числами

Координаційне число	8	6	4	3
Структурні типи кубічного ряду	$CsCl$	$NaCl$	ZnS (сфалерит)	–
Структурні типи гексагонального ряду	–	$NiAs$	ZnO	BN

Структури **сполуки** AX_2 і більш складних бінарних сполук також зручно класифікуються за координаційним числом (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Класифікація структурних типів $AХ_2$ за координаційними числами

Координаційне число	(8,4)	(6,3)	(4,2)	(2,1)
Структурний типи	CaF ₂	TiO ₂ (рутил)	SiO ₂ (кристобаліт)	CO ₂

Обчислення міжатомних відстаней і валентних кутів у структурах. Будь-яку структуру кристала зручно описувати математично, якщо прийняти за напрямок координатних осей системи X, Y, Z ребра елементарної комірки. Тоді положення кожного атома в просторі можна описати координатами x, y, z , атом приймається за математичну точку, і відстань між атомами є насправді відстанню між їх центрами тяжіння або між точками федорівських правильних систем. Обчислення міжатомних відстаней в ортогональній системі координат досить просте. Обчислення виконується за формулою, яка виражає відстань між двома математичними точками з відомими координатами:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2,$$

де x_1, y_1, z_1 та x_2, y_2, z_2 – координати першого та другого атома.

Зазвичай координати атомів надаються в частках комірки. Перед розрахунком міжатомних відстаней їх необхідно перевести в Ангстрєми. Ця формула може бути застосована для розрахунку відстаней між атомами в кристалах кубічної, тетрагональної та ромбічної сингоній.

У разі гексагональної, моноклінної і триклинної структур визначення міжатомних відстаней ускладнюється, оскільки їх система координат косокутна, і в розрахунок входить кут між осями. У загальному випадку (триклинна сингонія) розрахунок проводиться за формулою:

$$\begin{aligned} d^2 = & (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + \\ & + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\cos\gamma + \\ & + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta + \\ & + 2(y_2 - y_1)(z_2 - z_1)\cos\alpha, \end{aligned}$$

де α, β, γ – кути між відповідними координатними осями.

Для гексагональних і моноклінних кристалів формула дещо спрощується, оскільки два косинуси стають рівними нулю. Так, для моноклінних ґраток формула буде мати вигляд:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta.$$

Для гексагональних має вигляд:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - (x_2 - x_1)(y_2 - y_1).$$

Знання атомних координат в структурі дають можливість обчислювати валентні кути атомів. Зв'язок між координатами атомів і валентними кутами Ψ в загальному випадку виражається достатньо складною формулою. Тому для спрощення розрахунків на практиці використовують більш просту формулу. Визначення валентного кута в цьому випадку проводиться за тригонометричною формулою, що дає потрібний кут, якщо відомі три сторони трикутника (три міжатомних відстані):

$$\cos \varphi_{1,2} = \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_3^2}{2r_1 r_2},$$

де r_1, r_2, r_3 – міжатомні відстані. Ця формула має ряд переваг, оскільки розрахунок за нею більш простий, особливо якщо відомі деякі міжатомні відстані в структурі.

Структура кристала, кристалічна ґратка і правильна система точок. З вузлами ґратки можуть бути пов'язані матеріальні частинки структури, але зовсім не обов'язково вважати, що вони розташовуються безпосередньо в вузлах. Ґратка кристалу є математичне абстрактне поняття, аналогічне поняттю елемента симетрії, що використовується при описі конкретних кристалічних багатогранників.

За допомогою поняття ґратки математично зручно описувати періодичність кристалічної структури. Число різних типів ґраток – 14, число різних структур або структурних типів – нескінченно багато.

Структури міді, алмазу, NaCl, CaF₂ мають однаковий тип ґратки – гранецентрований куб, хоча їх структури істотно відрізняються одна від одної. З іншого боку, близькі структури α -Fe і CsCl мають різні ґратки – центровану кубічну і примітивну кубічну.

3.3 Фактори, що визначають структуру кристалів. Теорія щільних шарових упаковок

Для зручності зображення структур мінералів можна усі атоми або іони представляти у вигляді ідеальних куль різних розмірів з радіусами, що дорівнюють їх атомному або іонному радіусу. У природі спостерігається чітко виражена тенденція до появи структур з найбільш щільною упаковкою, оскільки такі системи енергетично найвигідніші і, отже, стійкі. Існують в атомних структурах (коли усі кулі рівні) 2 види найщільніших упаковок: *кубічна* та *гексагональна*.

Щільна кубічна упаковка (рис. 3.9а) характеризується трьома оригінальними шарами А, В, С (четвертий повторює перший, п'ятий – другий і т.д.). На цій підставі найщільнішу кубічну упаковку інакше називають тришаровою упаковкою.

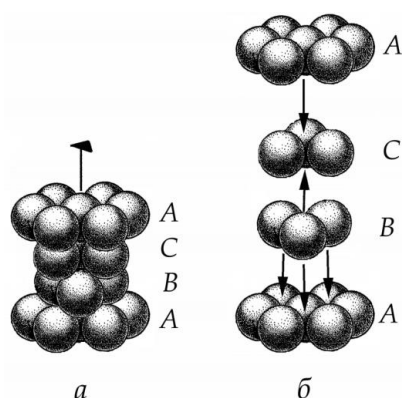


Рис.3.9. Щільна кубічна (тришарова) упаковка (а) та її розділення на шари (б)

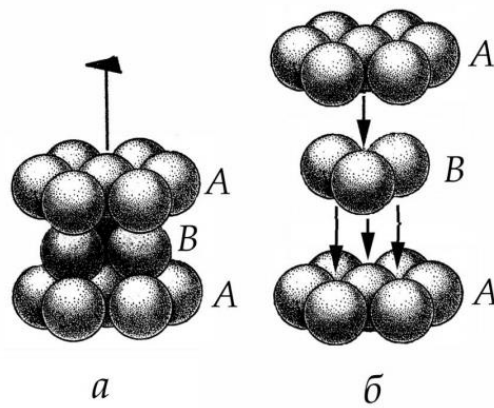


Рис.3.10. Гексагональна упаковка (а) та її розділення на шари (б)

Гексагональна упаковка (рис. 3.10) відрізняється лише третім шаром, кожна куля третього шару також укладається на 3 кулі другого шару, але над ненаскрізними лунками в результаті під кулею третього шару буде розташовуватися куля першого шару. Тому гексагональну упаковку інакше називають двошаровою щільною упаковкою.

У зазначених структурах кристалізуються багато металів. Наприклад, щільна кубічна упаковка характерна для самородної міді, самородного срібла, золота та ін. За типом щільної гексагональної упаковки побудовані ґратки цинку, магнію, берилію.

У розглянутих щільних упаковках слід звернути особливу увагу на пустоти між кулями. Розрізняють 2 роди таких пустот: *тетраедричні* і *октаедричні*. Ці назви дані в залежності від геометричної форми пустот, що утворюються між кулями. *Октаедричні* пустоти утворюються за участю 6-й куль упаковки, а *тетраедричні* – 4-х.

Щільні упаковки атомів характерні для атомних кристалічних структур. В іонних кристалічних структурах кулі будуть різні, оскільки радіуси аніона і катіона різні. Щільну упаковку, як правило, створюють аніони, а катіони розподіляються в пустотах. Так структура галіту (NaCl) являє собою щільну кубічну упаковку іонів хлору, а іони натрію розташовуються в її октаедричних пустотах.

Встановлення різних типів хімічного зв'язку. Після того, як було визначено кілька різних структур бінарних сполук, виникло питання про визначення розмірів атомів. Природно було вважати форму атомів в першому наближенні кульовою і характеризувати її радіусом певної величини. Метод рентгеноструктурного аналізу дозволяє досить точно визначати міжатомні відстані, але він не може дати відомостей про розміри окремих атомів. Так, наприклад, було чітко встановлено, що відстань між атомами натрію і хлору в структурі кухонної солі дорівнює 2,84 Å.

Атом одного і того ж хімічного елемента може перебувати в різних електронних станах, в залежності від типу хімічної сполуки, і мати, отже, різні розміри. Розміри атомів натрію або міді в металічних кристалах можуть істотно відрізнитися від розмірів їх іонів в структурах сполук типу NaCl і CuCl. Характер зв'язку атомів в металічних кристалах, очевидно, може істотно відрізнитися від характеру зв'язку атомів в солях.

Крім металічного та іонного зв'язків, були встановлені ковалентний (гомеополярна) і залишковий зв'язки. Гомеополярний зв'язок, перша теорія якого була запропонована в 1916 р. Г. Льюїсом (США), проявляється між атомами більшості

молекул органічних сполук та між атомами в таких кристалах, як алмаз. Залишковий, або Ван-дер-Ваальсовий, зв'язок обумовлює зчеплення між атомами в кристалах інертних газів і між молекулами в кристалах органічних сполук. Іонні зв'язки між атомами можуть існувати як в молекулах, так і в кристалах (наприклад, у випадку парів NaCl та кристалу).

Ефективні радіуси іонів. Стан рівноваги між іонами натрію та хлору настає в результаті урівноважування сил тяжіння між різнойменними іонами та сил відштовхування, що виникають між негативно зарядженими електронними оболонками обох іонів. При симетричному оточенні кожного іона в кристалі іонами протилежного знаку можна з великим ступенем ймовірності вважати ці іони нестисливими кулями і розмір їх характеризувати величиною радіуса. Не слід, однак, змішувати цей *ефективний радіус* з відстанню зовнішньої оболонки атома (іона) від ядра.

Визначення іонних і атомних радіусів. За допомогою рентгенівського аналізу не можна визначити розміри іонів в кристалічних структурах. Вимірюючи міжплощинні відстані, можна отримати суму радіусів катіона r_a і аніона r_x . Так, наприклад, відстань Na – Cl = 2,81 Å. Яка частина з цієї відстані відповідає на частку r_{Na} , яка на частку r_{Cl} сказати не можна. В загальному випадку можна припустити, що розмір аніонів буде, більший, ніж розмір катіонів, оскільки аніони мають, у порівнянні з нейтральними атомами, зайві електрони, в той час як катіони мають меншу кількість електронів, ніж нейтральні атоми.

Визначити розміри радіусів аніонів можна в такий спосіб. Якщо взяти речовини з малими катіонами і великими аніонами, то можна очікувати, що міжплощинні відстані кристалів будуть обумовлені тільки розмірами аніонів. Маленькі ж катіони будуть розташовуватися в пустотах між аніонами. Цей випадок буде мати місце тоді, коли аніони торкаються один одного (рис. 3.11).

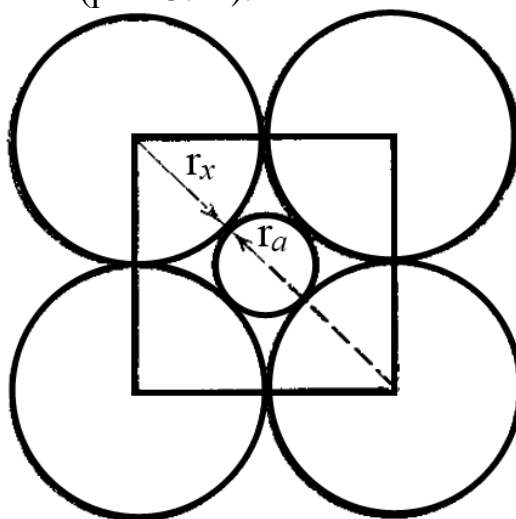


Рис. 3.11 Схема визначення радіуса іона

Порівнюючи міжатомні відстані двох сполук, що кристалізуються в структурі хлористого натрію (Mg–O 2,10 Å та Mn–O 2,24 Å), можна зробити висновок, що іон мангану більший, ніж іон магнію. Візьмемо аніон більшого розміру, ніж кисень, наприклад, селен. Тоді відповідні міжатомні відстані будуть: Mg–Se 2,73 Å і Mn–Se

2,73 Å. Очевидно, що в цих структурах міжатомні відстані обумовлені тільки розмірами іона селену. Звідси можна обчислити радіус іона двовалентного селену. Він дорівнює $2,73 \cdot \sqrt{2}/2 = 1,92$ (згідно рис. 3.11).

Знаючи розміри хоча б одного аніона, можна визначити радіуси інших іонів. Для цього треба вибрати структури, в які входить відомий аніон і у яких міжатомні відстані обумовлені сумою радіусів $r_a + r_x$. Таким чином можна визначити радіуси всіх іонів. Так, наприклад, $\text{Ca-Se} = 2,96 \text{ Å}$, звідки $\text{Ca}^{2+} = 1,04 \text{ Å}$; $\text{Ca-O} = 2,38 \text{ Å}$, звідки $\text{O}^{2-} = 1,34 \text{ Å}$.

Атомні радіуси металів можуть бути визначені безпосередньо з даних рентгеноструктурного аналізу. Для цього достатньо поділити навпіл знайдену експериментально міжатомну відстань. Так, наприклад, найкоротша відстань між двома атомами в структурі міді складає 2,55 Å, звідки радіус атома міді дорівнює 1,27 Å. Найкоротша відстань між атомами в структурі магнію 3,20 Å. Звідки радіус атома магнію дорівнює 1,60 Å. Величини іонних радіусів елементів (у пікометрах) зображені на рисунку 3.12.

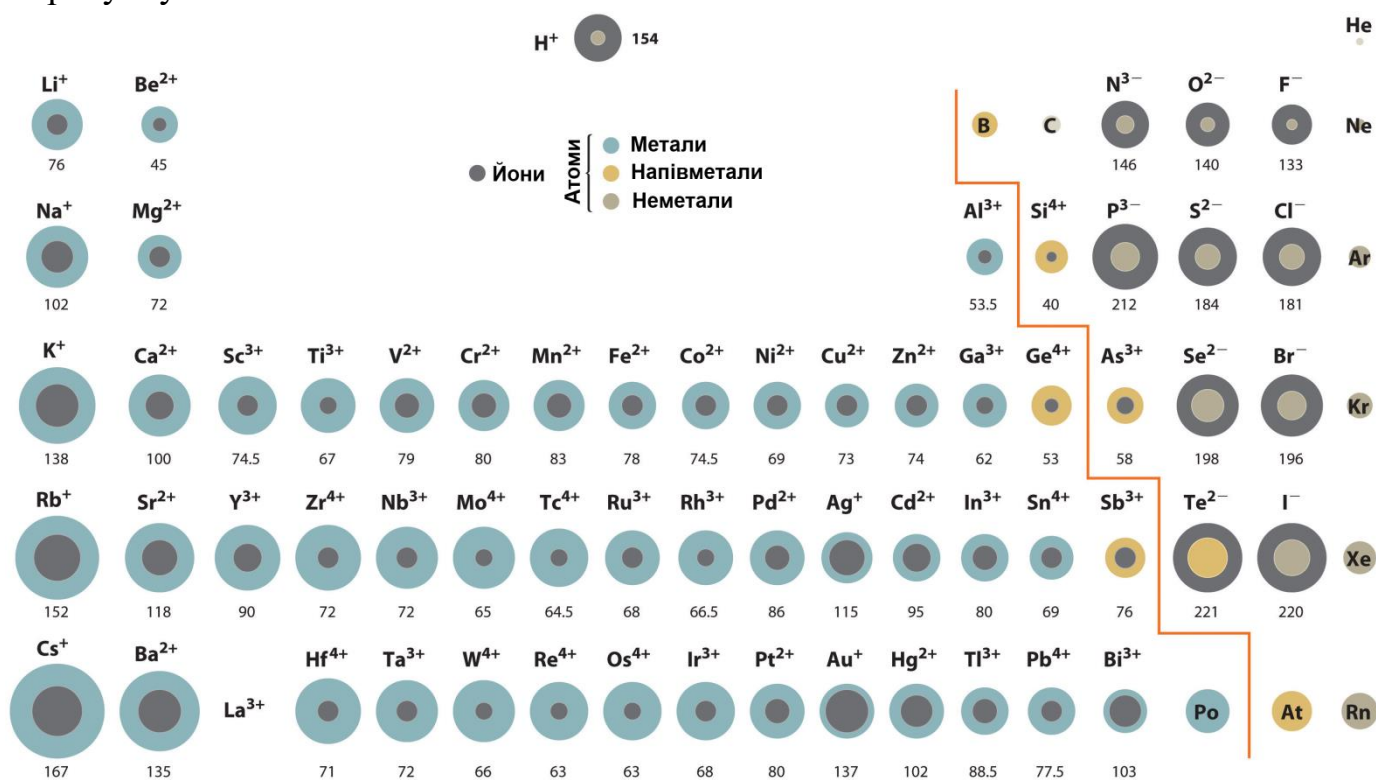
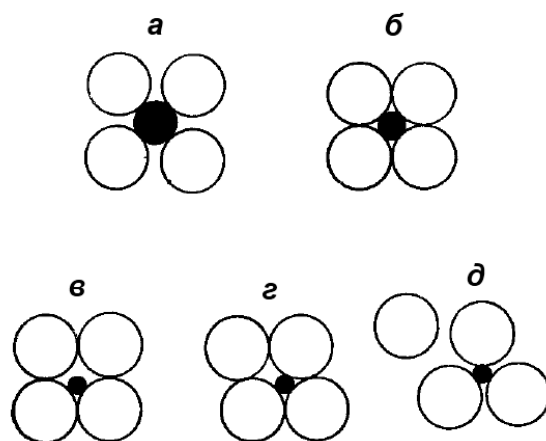


Рис. 3.12. Іонні радіуси елементів (у пікометрах)

З розгляду схеми на рисунку 3.12 легко зробити висновок про те, що розміри катіонів в загальному випадку менші розмірів аніонів. В середині одного ряду періодичної системи при переході до наступного за номером елементу, іон якого має більший позитивний заряд, розміри катіонів зменшуються.

Геометричні межі стійкості структур з різними координаційними числами. Координаційне число залежить від відносних розмірів центрального іона і сусідніх з ним. Стійкою структура кристала буде тоді, коли кожен іон стикається тільки з іонами протилежного знаку. Такий випадок в проекції на площину показаний на рис. 3.13, а.



а – стійка структура – кожен іон стикається тільки з іонами протилежного знаку;
 б – менш стійка структура – аніони торкаються один одного;
 в-д – нестійка структура – вільне переміщення катіона призводить до зменшення координаційного числа

Рис. 3.13. Схематичне зображення стійкості структур

Якщо розмір центрального іона (припустимо, катіона) буде зменшуватись, то в момент, коли навколишні аніони стикнуться один з одним, структура стане менш стійкою (рис. 3.13, б). Якщо замінити катіон на інший, меншого розміру, то останній набуває можливість вільно переміщатися в проміжку між аніонами. Такий стан створює нестійкість структури і може спричинити за собою зміну координаційного числа, тобто повне перегрупування іонів. Відбудеться це внаслідок того, що іон, розмір якого менший, ніж розмір міжаніонної порожнини, в якийсь момент часу наблизиться до двох аніонів (якщо розглядати картину в одній площині, рис. 3.13, в) і віддаляться від двох інших. В наступний момент один з двох більш віддалених аніонів наблизиться до катіону, відштовхнувши другий аніон (z). А це призведе вже до зміни координаційного числа (в замість d) і повного перегрупування іонів в структурі (d).

Межі стійкості різних координаційних чисел легко обчислити. Розглянемо межі стійкості для координаційного числа 6. Шість аніонів, що оточують катіон, розташовуються у вершинах октаедра. Перетин октаедра через центри чотирьох аніонів показано на рис. 3.14.

Це відношення буде нижньою межею стійкості структур з координаційним числом 6. Якщо радіус аніона буде менший розміру катіону, то межа буде зворотною величиною тільки що знайденого значення, тобто буде дорівнює $1/0,41 = 2,41$. Одночасно це відношення буде верхньою межею стійкості структур з координаційним числом 6.

Однак в інтервалі співвідношень від 0,41 до 2,41 знаходиться межі стійкості структур з координаційним числом 8. Нижня межа визначається з рівняння. Він дорівнює 0,73. Верхня межа стійкості структур з координаційним числом 8 визначається зворотною величиною $1 / 0,73 = 1,37$.

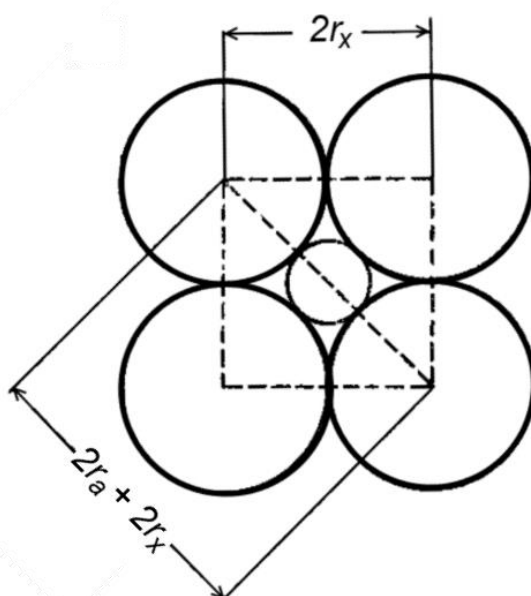


Рис. 3.14. Визначення меж стійкості структур з координаційним числом 6

У табл. 3.3 вказані межі співвідношень радіусів іонів для різних координаційних чисел. Наводяться два межі співвідношень $r_a : r_x$ – перший, коли катіон менше аніона, і другий – для зворотного співвідношення.

Таблиця 3.3 – Граничні значення співвідношень радіусів іонів для різних координаційних чисел

К.Ч.	Форма оточення	Співвідношення
2	Гантель	від 0 до 0,15 та від 6,45 до ∞
3	Трикутник	від 0,15 до 0,22 та від 4,45 до 6,45
4	Тетраedr	від 0,22 до 0,41 та від 2,41 до 4,45
6	Октаedr	від 0,41 до 0,73 та від 1,37 до 2,41
8	Куб	від 0,73 до 1,37

Слід враховувати, що нижня і верхня межі для кожного координаційного числа істотно відрізняються за своїм характером. Так, наприклад, структура типу NaCl (К.Ч. 6) геометрично стійка в межах від 0,41 до 0,73. Якщо перейдено нижню межу, то структура дійсно стає нестійкою внаслідок торкання аніонів один з одним. Якщо ж перейдена верхня межа, то такого торкання немає аж до співвідношення, що дорівнює 2,41, але всередині цього інтервалу (0,41-2,41) будуть знаходитися межі для наступного (більшого) координаційного числа.

Поляризація іонів. Якщо іон буде перебувати в електричному полі, то центри тяжіння протилежних електричних зарядів розійдуться, утворюючи диполь. Форма іона, отже, відхиляється від кулеподібної форми. Дипольний момент μ пропорційний напруженості поля E і вимірюється добутком зрушovanого заряду Ze на дипольну відстань d між центрами зарядів: $\mu = \alpha E = Zed$. Коефіцієнтом пропорційності α називається коефіцієнтом деформованості іона, або поляризованістю. Його величина

приблизно постійна для даного іона в усіх структурах. Позитивно заряджений іон буде відштовхувати ядро аніону і притягувати більше негативних зарядів на найближчій до нього стороні негативного іона. Внаслідок цього щільність власної електронної хмари з цього боку у нього буде меншою. В результаті односторонньої дії поляризації кулеподібна форма іона буде порушена. Відстань між іонами буде зменшеним в порівнянні з сумою радіусів іонів $r_a + r_x$. Чим більший радіус іона, тим легше він буде поляризуватися.

За даними іонних радіусів (рис 3.12) видно, що цій умові добре задовольняють аніони. Катіони ж, навпаки, характеризуються меншими розмірами і часто великими зарядами. В силу цього вони поляризуються значно слабкіше, але здатність поляризувати сусідні іони тим сильніша, чим вони менші і чим більший їх заряд. Катіони з конфігурацією зовнішньої електронної оболонки, що відповідає благородному газу, наприклад, Na^+ , Ca^{2+} поляризують сусідні іони і самі поляризуються слабкіше, ніж катіони з 18-електронною зовнішньою оболонкою, наприклад, Cu^+ , Ag^+ та ін.

У кристалічній ґратці необхідно рахуватися з одночасною дією на один іон декількох симетрично розташованих іонів. Тому утворення диполя в кристалі не є обов'язковим, але обов'язковим є скорочення відстані між іонами і часто також зменшення координаційного числа. Скорочення відстаней між іонами внаслідок поляризації можна простежити на галоїдних сполуках Ag^+ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Поляризація іонів галоїдних сполук срібла

Сполука	Відстань Ag–X, Å	Сума радіусів іонів, Å	Скорочення відстані, %	Тип структури
AgF	2,46	2,46	0	NaCl
AgCl	2,77	2,94	5,8	NaCl
AgBr	2,88	3,09	6,8	NaCl
AgI	2,99	3,33	10,3	ZnS (сфалерит)

Радіус іона $\text{Ag}^+ = 1,13 \text{ Å}$. Іон срібла є сильно поляризуючим іоном, оскільки він має 18-електронну оболонку, а іони галоїдів легко поляризуються.

Залежність розмірів атомів та іонів від координаційних чисел. Структурний тип перовськіту. Поляризація іонів в тій чи іншій мірі має місце в усіх кристалах. Найсильніше вона виявляється в окремих молекулах. В цьому випадку ми формально можемо вважати для обох іонів А та Х координаційне число рівним 1. Зі збільшенням координаційного числа одностороннє зменшення відстані А–Х ускладнюється, необхідно очікувати збільшення цієї відстані зі збільшенням числа найближчих іонів протилежного знаку.

Зміна відстані А–Х зі зміною координаційного числа найзручніше досліджувати на двох модифікаціях речовини, що відрізняються координаційними числами. Як приклад наведемо відстань між NH_4^+ та Cl^- в двох модифікаціях хлористого амонію (табл. 3.5). Можливі також аналогічні зміни відстаней між відповідними іонами в двох речовинах, що розрізняються за хімічним складом (табл. 3.5).

Таблиця. 3.5 – Залежність міжатомних відстаней від координаційного числа в кристалах

Сполука	Структурний тип	Координаційне число	Відстань А–Х, Å
NH ₄ Cl	NaCl	6	3,27
NH ₄ Cl	CsCl	8	3,35
SrO	NaCl	6 (до кисню)	2,57
SrZrO ₃	CaTiO ₃	12 (до кисню)	2,89

З наведених у таблиці двох речовин перша кристалізується в структурному типі NaCl, друга – в структурному типі перовськіту – CaTiO₃ (рис. 3.15). Елементарна комірka CaTiO₃ примітивна, кубічна. Федорівська група Pm3m.

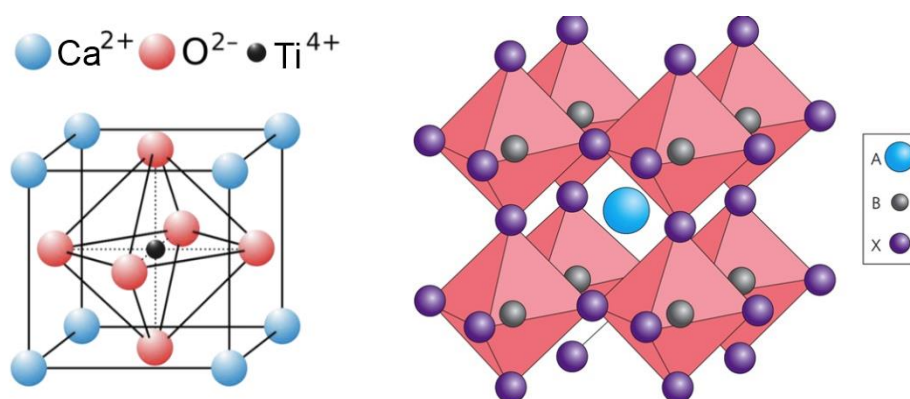


Рис. 3.15. Структурний тип перовськіту

Як це впливає з табл. 3.6, величини змін міжатомних відстаней в залежності від координаційного числа для металів дещо відрізняються від відповідних величин для іонних кристалів. Для іонних сполук найпоширенішим координаційним числом є 6.

Таблиця 3.6 – Залежність міжатомних відстаней від координаційного числа


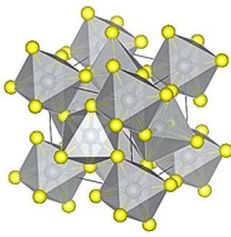
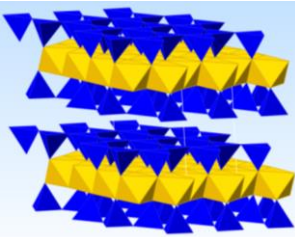
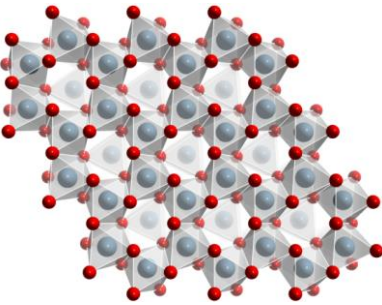
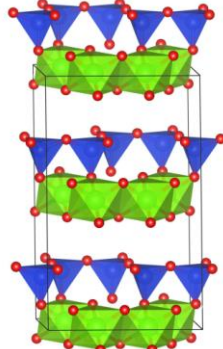
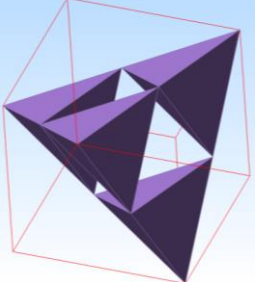
Координаційне число	Для іонних кристалів	Для металів
	Відстань А–Х, %	Відстань А–А, %
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Тому в табл. 3.6 відстань А – Х для К.Ч. 6 прийнято за 100%. Більшість металів кристалізується в структурах К.Ч. 12, тому міжатомна відстань А – А для К.Ч. 12 прийнята за 100%. Тому в основній таблиці іонних радіусів (рис. 3.12) всі наведені величини відносяться до координаційного числа 6. Для знаходження відстаней між атомами з іншими координаційними числами необхідно до отриманої (в результаті підсумовування атомних або іонних радіусів) величини внести поправку на координаційне число, користуючись даними таблиці 3.6.

Метод зображення структурних типів за допомогою багатогранників. Структури тетраедрів і октаедрів. Оскільки розташування аніонів зазвичай визначається одним з двох варіантів щільної упаковки куль, то немає необхідності показувати це на моделі. Досить вказати тільки на тип кладки. Положення ж катіонів, що займають порожнини між кулями, а також координаційні числа катіонів необхідно особливо підкреслювати, щоб показати різницю між тими чи іншими структурами. За методом Полінга центри аніонів, що оточують катіон, з'єднують лініями. В результаті отримуємо багатогранник, число вершин якого відповідає координаційному числу катіона, а просторовий розподіл багатогранників наочно показує взаємне розташування катіонів.

У таблиці 3.7 показані відомі структури, які зображені за допомогою координаційних тетраедрів і октаедрів.

Таблиця 3.7 – Зображення різних типів структур за допомогою координаційних тетраедрів та октаедрів.

 <p>Структурний тип NaCl</p>	 <p>NiS₂ зі структурою піриту</p>	 <p>Тальк Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂</p>
 <p>Корунд Al₂O₃</p>	 <p>Каолініт Al₂Si₂O₅(OH)₄</p>	 <p>Сфалерит кубічна мод. ZnS</p>

Метод поліедрів застосовується головним чином при описі структурних типів, а не окремих структур. Ребра тетраедрів, октаедрів та інших фігур беруться однаковими, а самі фігури неспотвореними, хоча в дійсності вони часто відрізняються від правильних форм. Масштаб моделі лише приблизно відповідає відносним розмірам міжатомних відстаней в структурі. Цей метод особливо зручний при описі структурних типів складних сполук, наприклад, силікатів.

3.4 Ізоморфізм і поліморфізм

Поняття ізоморфізму вперше було введено в наукову термінологію німецьким хіміком Ейльхайдом Мітчерліхом в 1919 році. Ним було встановлено, що деякі речовини з різним, хоча і подібним хімічним складом, кристалізуються в подібних формах. Справа в тому, що не всі хімічні елементи мають здатність створювати власні кристалічні структури. Елементи, у яких така здатність відсутня, розсіюються та утворюють домішки в ґратках, утворених іншими елементами – ізоморфні домішки (від грец. Ізос – однаковий, рівний і морфе – форма).

Ізоморфізм в його сучасному розумінні, це здатність різних атомів (іонів), близьких за розміром, заміщати один одного без зміни будови кристалічної ґратки. Результатом процесу ізоморфного заміщення є ізоморфні суміші (змішані кристали, кристали змінного складу, тверді розчини).

Види ізоморфізму за повнотою прояву. Досконалий (необмежений) ізоморфізм – це явище повного без обмежень заміщення, тобто спостерігається повний перехід від одного крайнього члена ізоморфного ряду до іншого.

Приклади: форстерит $Mg_2[SiO_4]$; олівін $(Fe,Mg)_2[SiO_4]$, фаяліт $Fe_2[SiO_4]$. Саме такі мінерали змінного складу називаються ізоморфними сумішами або *твердими розчинами*.

Обмежений (неповний) ізоморфізм – явище, при якому крайні члени ізоморфного ряду не можуть утворювати між собою безперервний перехід і склад ізоморфної суміші досягає певного граничного рівня для кожного з крайніх членів.

Приклади:

1) Сфалерит ZnS – троїліт FeS .

$(Zn_{0,5}, Fe_{0,5})S$ – у сфалериті Fe до 50%, троїліт, при цьому, зберігає чисто залізистий склад.

2) Сподумен $LiAl [Si_2O_6]$. $Li^+ \rightarrow Na^+$ до 8%.

Види ізоморфізму за кристалохімічними особливостями.

За валентністю структурних одиниць (іонів), що заміщають один одного:

1. **Ізовалентний ізоморфізм** характеризується тим, що частинки (іони/атоми), які заміщають один одну, мають однакову валентність. Типовими прикладами є: K – Rb, Ca – Sr, Ba – Ra, Al – Ga, Mg – Fe(II) та ін.

Приклади мінералів: олівін $(Fe,Mg)_2[SiO_4]$, вольфрамів $(Fe,Mn)[WO_4]$.

2. **Гетеровалентний ізоморфізм** (від грец. Гетерос – інший), при якому можливе заміщення структурних одиниць різної валентності зі збереженням електронейтральності структури.

Можливі такі варіанти гетеровалентного ізоморфізму.

а) **Заміщення пара за пару:**

$Na^{+1} Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} Al^{3+}$ в польовому шпаті $Na[AlSi_3O_8] \rightarrow Ca[Al_2Si_2O_8]$.

б) **Заміщення зі зміною кількості структурних одиниць:**

$3Ca^{2+} \rightarrow 2Ce^{3+}$ – структура віднімання у флюориті;

$Si^{4+} \leftarrow Fe^{3+} R^{1+}$ – структура вкорінення в аметисті.

Типовими прикладами є Li – Mg, K – Ba, Na – Ca-Y, Al – Si, Ti – Nb (Ta), Mo – Re та ін.

В більшості випадків ці елементи в таблиці Менделєєва пов'язані законом діагоналі (зверху зліва – вниз направо).

Причини та умови появи ізоморфізму

1. Внутрішні чинники

Близькість іонних радіусів. Різниця не повинна перевищувати 15% від розміру меншого іона. У таблиці Д.І. Менделєєва близькі за розмірами елементи розташовуються по діагоналі, зверху зліва – вниз направо (*правило діагональних рядів*). Близькість властивостей атомів – валентності, будови зовнішньої електронної оболонки, потенціалів іонізації, спорідненості до електрона.

Характер сполуки, яка утворюється (кількісні співвідношення в ній різних атомів і тип хімічних зв'язків) та її будова (структура ґратки).

2. Зовнішні чинники

Термодинамічна стан (температура, тиск). Підвищення температури сприяє заміщенню іонів, і різниця між радіусами може доходити до 33%. Наприклад, при високій температурі утворюється санідин $(\text{Na,K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Зі зниженням температури санідин стає нестійким і розпадається на дві фази $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (ортоклаз) + $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (альбіт). Утворюються специфічні структури розпаду твердого розчину – пертитові структури (рис. 3.16).

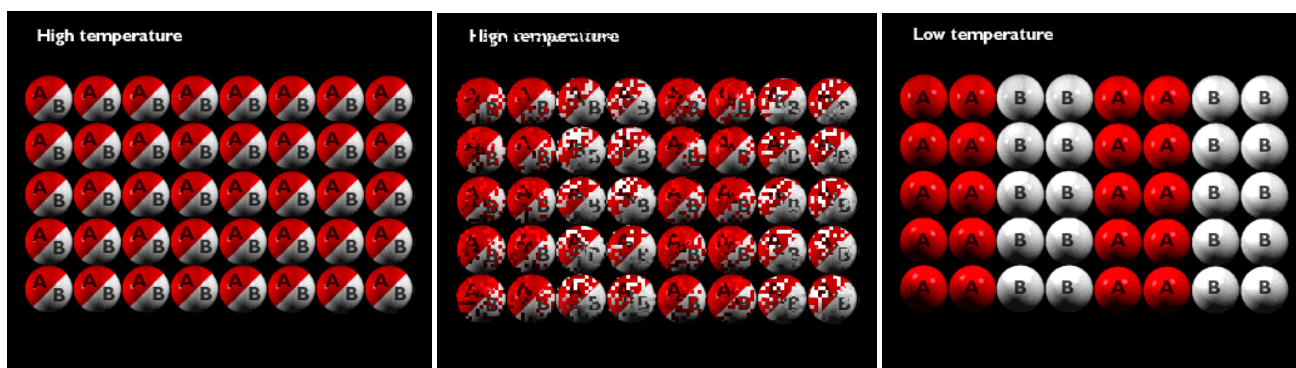


Рис. 3.16. Схема утворення пертитових структур

Окислювально – відновлювальні умови. При зміні окислювально відновлювальних умов, мінерал, що містить ізоморфні домішки звільняється від них, наприклад, в результаті зміни валентностей іонів при окисленні. Так, олівін $(\text{Fe, Mg})_2[\text{SiO}_4]$ містить поряд з Mg^{2+} іони Mn^{2+} , Co^{2+} та Ni^{2+} , які при окисленні набувають більш високу валентність та перестають бути ізоморфними з олівіном.

Поліморфізм – це загальна властивість матерії. Вперше був описаний німецьким хіміком, професором Берлінського університету Ейльхардом Мітчерліхом в 1821 році. Поліморфізм (від грец. Поліморфос – різноманітний) – це здатність конкретної речовини утворювати кристали різної структури і змінювати структуру під впливом термодинамічних умов (Т, Р, х – концентрація розчинів).

Переходи з однієї кристалічної форми в іншу називаються поліморфними перетвореннями (переходами).

Стійкі в тих чи інших термодинамічних умовах кристалічні форми речовини називаються поліморфними модифікаціями. У однієї хімічної сполуки або елемента

може бути кілька поліморфних модифікацій (у S – 6, у SiO₂ – 9). Модифікації позначаються від більш стійких до менш стійким форм відповідно літерами α, β, γ, та інші, а також мають власні назви. Поліморфні перетворення найбільш точно визначаються за допомогою рентгенофазового аналізу коли змінюються температура і тиск.

Перетворення структури *може мати необоротний характер*, вони називаються монотропними. З монотропним перетворенням точка переходу з однієї модифікації в іншу лежить вище температури плавлення даної речовини. Такі переходи незворотні, точніше, зворотний перехід може бути здійснений лише при руйнуванні структури – через рідкий або газоподібний стан.

Зворотні зміни називаються енантіотропними (від грец. Енантіос – протилежний). Енантіотропні перетворення здійснюються при неповній зміні структури. Приклади наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Типи поліморфних перетворень

Речовина	Модифікація		
Монотропні перетворення			
C	Алмаз кубічний	3000 °C	Графіт гексагональний
ZnS	Вюрцит гексагональний	104,2 °C	Сфалерит кубічний
CaCO ₃	Арагоніт ромбічний	400 °C	Кальцит тригональний
Енантіотропні перетворення			
S	β-сірка моноклінна	45,3 °C	α-сірка ромбічна
SiO ₂	β-кварц гексагональний	573 °C	α-кварц тригональний

Нестабільний стан поліморфної модифікації при існуючих термодинамічних умовах називається метастабільним станом. Цей стан схоже на стан переохолоджених рідин. Приклад скло, олово.

Політипізм.

Морфотропія – закономірна зміна кристалічної форми та структури в залежності від закономірної зміни радіуса іонів при зміні хімічного складу в результаті ізоморфного заміщення. Морфотропні перетворення можуть відбуватися стрибкоподібно (карбонати) і поступово (ортосілікати). Морфотропні перетворення цих груп мінералів проілюстровані в табл. 3.9.

Примітка: стрілками показані напрямки зміни хімічного складу при ізоморфному заміщенні. Гольдшмідт розглядав поліморфізм як окремий випадок морфотропії.

Політипія – явище чергування в різній послідовності під різним кутом одних і тих же шарів структури в щільних упаковках або в шаруватих структурах. Виникнення політипів розглядається як окремий випадок поліморфізму (приклад з ZnS).

Опис політипів проводиться за допомогою цифрових та буквених індексів, наприклад, 2Н у графіту. Цифра 2 означає кількість шарів, що чергуються в елементарній комірці уздовж осі *c*: АВ / АВ / АВ. Буква Н означає гексагональний тип комірки, Т – триклинної, М – моноклінної, О – ромбічної, R – ромбоєдричної, С – кубічної.

Таблиця 3.9 – Морфотропні перетворення карбонатів і ортосилікатів

Радіус катіона, Å	0,74	0,83	0,80	0,91	1,04	1,20	1,26	1,38
Тригональні карбонати	MgCO ₃	ZnCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃	CaCO ₃			
Ромбічні карбонати	→	→	→	→	↕ CaCO ₃ →	SrCO ₃ →	PbCO ₃ →	BaCO ₃ →
Радіус катіона, Å	0,74	0,80	0,91	0,91-0,83	0,83	0,34		
Ромбічні ортосилікати	Mg ₂ SiO ₄	Fe ₂ SiO ₄	Mn ₂ SiO ₄	(Mn,Zn) ₂ SiO ₄				
Тригональні ортосилікати	→	→	→	↕ (Mn,Zn) ₂ SiO ₄	Zn ₂ SiO ₄ →	Be ₂ SiO ₄ →		

Політипізм спостерігається у графіту та молібденіту. Найбільшу різноманітність політипів виявлено у карбіді кремнію SiC – близько 50, у ZnS 10 політипів, в першу чергу, це сфалерит і вюрцит. Політипізм сфалериту описується індексами 3С, вюрциту – 2Н (рис. 3.17). Для шаруватих силікатів також характерний політипізм (рис.3.18).

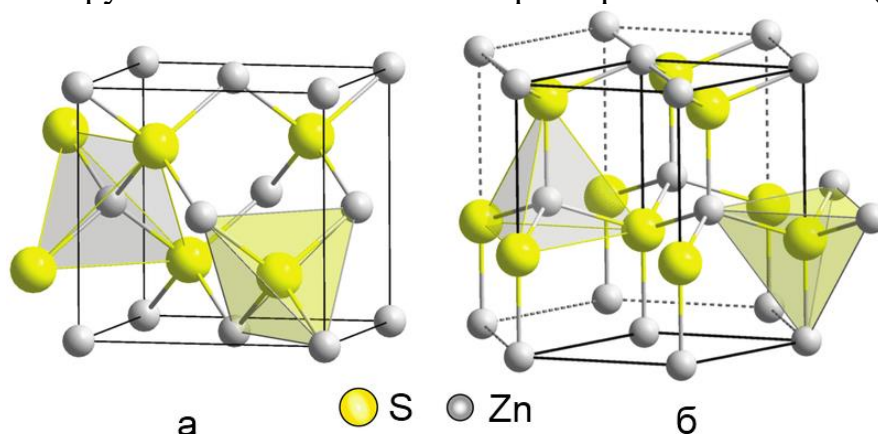


Рис. 3.17. Структура кубічного сфалериту (а) та гексагонального вюрциту (б)

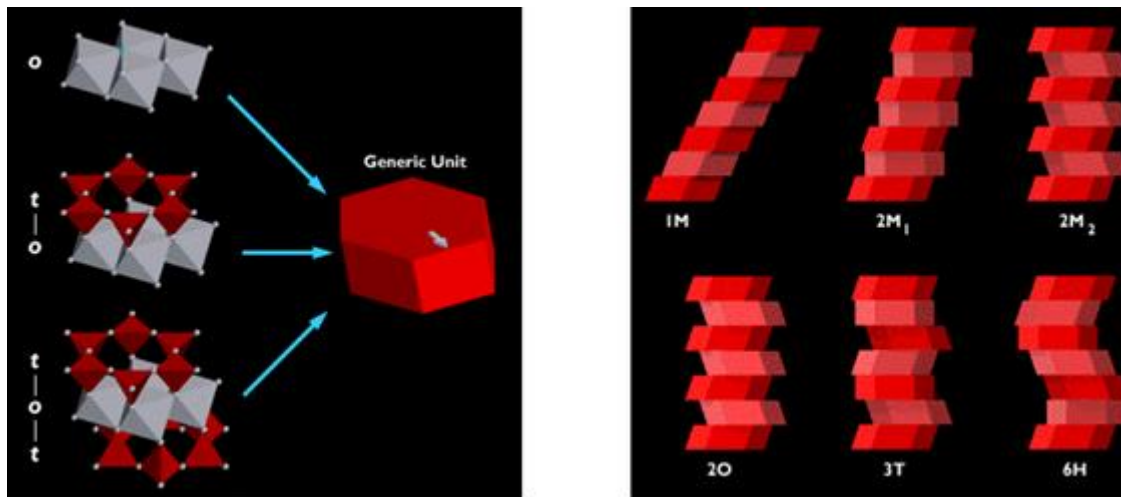


Рис. 3.18. Політипи шаруватих силікатів

Відомі численні приклади речовин, у яких вміст одного з компонентів відхиляється від стехіометричного складу. Так, давно вже було встановлено, що піротин завжди містить надмірну кількість сірки в порівнянні зі стехіометричним складом FeS . Тому пропонувалися численні варіанти формул типу Fe_6S_7 або $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, що мають на меті підкреслити аномалії складу. Однак хімічних методів було недостатньо, щоб пояснити причину цього явища. Методом рентгеноструктурного аналізу було показано, що в разі наявності надлишку атомів сірки з'являється деяка кількість вільних октаедричних пустот, які в нормальних структурах все зайняті атомами металу. Отже, якщо в сполуці збільшується надмірний вміст сірки, то в структурі такої сполуки відбувається збільшення числа незайнятих октаедричних пустот. Таким чином, формулу піротину слід писати у вигляді $\text{Fe}_{n-1}\text{S}_n$, або Fe_{1-x}S . Фази змінного складу такого типу часто називаються твердими розчинами віднімання, а їх структури – дефектними, або дефіцитними. Поява їх пов'язана зі змінною валентністю одного з елементів. Є багато речовин, які можуть існувати тільки в дефектних структурах, наприклад $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вивчення цієї сполуки показало, що її структура досить близька до структури шпінелі MgAl_2O_4 .

3.5 Класифікація структурних типів. Залежність фізико-хімічних властивостей твердих речовин від будови кристалів

Попередні зауваження про класифікацію структурних типів. Точні знання про величини міжатомних відстаней можуть бути покладені в основу класифікації. Користуючись цією ознакою, можна розділити всі структурні типи на 5 категорій:

- 1) координаційні;
- 2) острівні;
- 3) ланцюжкові;
- 4) шаруваті;
- 5) каркасні.

Групи структурних типів з нейтральними і зарядженими структурними мотивами. Останні чотири категорії структурних типів можна поділити на дві групи кожену: одна

група об'єднує структурні типи, у яких мотиви є валентно-насиченими – нейтральними («молекулярні»); друга – структурні типи, мотиви яких є складними іонами («іонні»). В острівних структурах форма островів – молекул та іонів – може бути дуже різною, і це може бути покладено в основу подальшої класифікації. Зокрема, вони можуть бути з центральним атомом або без нього – кільчасті молекули або іони. Крім того, вони можуть бути ізометричними, витягнутими в одному або в двох напрямках, плоскими або гофрованими тощо. Прикладом ланцюжкових «молекулярних» структур є селен, прикладом ланцюжкових «іонних» – амфіболи та піроксени. «Молекулярну» шарувату структуру матимуть графіт і CdI_2 . «Іонну» шарувату структуру має, наприклад, слюда $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$. Для каркасних структур більш характерним буде іонна взаємодія між самим каркасом і атомами, що знаходяться поза каркасу, оскільки нейтральний «молекулярний» каркас нічим не відрізняється від координаційних структур. Хорошим прикладом іонних каркасних структур може слугувати структура польового шпату. Структура ортоклазу $K[AlSi_3O_8]$ схожа на структуру однієї з модифікацій SiO_2 . Іонні каркасні структури, як і іонні острівні, ланцюгові та шаруваті, також можуть давати постійні переходи до координаційних структур в залежності від заряду та розміру зовнішніх іонів.

Метод зображення структурних типів формулами. Існує символіка для короткого запису структурних типів. Так, структура $NaCl$ буде записана в такий спосіб: $[NaCl \frac{6}{6}]^{3\infty}$. Це означає, що координаційне число в структурі 6, і кожен атом (іон) Cl оточений шістьма атомами (іонами) натрію. Значок 3∞ показує, що структура $NaCl$ координаційна, тобто цей мотив поширюється в трьох вимірах до нескінченності.

Нескінченний кремнекисневий тетраедричний ланцюжок піроксенового типу складу $[SiO_3]_n$ отримає символ $[SiO_{2\frac{1}{2}+\frac{2}{4}}]^\infty$. Перший дріб показує, що з чотирьох кисневих атомів (сума числівників), що оточують атом кремнію, два діляться між двома атомами кремнію, і два належать тільки одному атому кремнію. Мотив у вигляді здвоєного тетраедра, наприклад Si_2O_7 , отримає символ $[SiO_{1\frac{1}{2}+\frac{3}{4}}]_2$.

Залежність фізико-хімічних властивостей твердих речовин від типу хімічного зв'язку в кристалах. Ряд фізичних властивостей, в тому числі термічні, механічні та електричні (наприклад, теплопровідність і електропровідність в металах), істотно залежить від типу хімічного зв'язку. Про міцність кристалів найпростіше можна судити за їх механічними і термічними властивостями. Чим міцніший кристал, тим більша його твердість і тим вища його температура плавлення. Фізичні властивості речовин можна поділити на дві групи: структурно чутливі і структурно нечутливі властивості. Перші залежать від атомної структури кристалів, другі – головним чином від електронної будови атома і типу хімічного зв'язку. Прикладом перших можуть бути механічні властивості, прикладом других – електричні та оптичні. Так, висока електропровідність металів, обумовлена наявністю вільних електронів, буде спостерігатися не тільки в кристалах, а й в розплавлених металах. Іонний характер зв'язку проявляється, зокрема, в тому, що багато солей, наприклад галоїдні солі лужних металів, розчиняються в полярних розчинниках, при цьому відбувається дисоціація на іони. Однак факт відсутності розчинності не може бути доказом наявності у сполуки неполярного зв'язку.

Енергія зв'язку, наприклад, у оксидів настільки більша енергії зв'язку лужних галогенідів, що діелектрична постійна води вже недостатня для відриву іонів від кристалу.

Електричні властивості. Наявність в металах вільних електронів обумовлює їх специфічні фізичні властивості: електропровідність, теплопровідність, непрозорість та блиск (відбивна здатність). Електрони, вільно пересуваючись в металі, не можуть вийти назовні через потенційний бар'єр. Для подолання електроном цього бар'єру необхідно затратити роботу. В іонних кристалах також спостерігається внутрішній фотоелектричний ефект, причому енергія відриву електрона дорівнює іонізаційному потенціалу. Без опромінення іонні кристали електричного струму не проводять. Але іонні речовини проводять електричний струм в розплаві, де провідність обумовлена пересуванням самих іонів.

Оптичні властивості. Оптичні властивості іонних кристалів дуже близькі до властивостей цих речовин в розчині. Електрична складова падаючого світла деформує електронну оболонку іону. Мірою цієї деформації (поляризації) є рефракція окремих іонів. Очевидно, що рефракція іонів буде зростати зі збільшенням розмірів і зменшенням стабільності електронної оболонки, наприклад, зі збільшенням заряду аніонів. Іонні кристали, за винятком солей рідкоземельних та перехідних металів, зазвичай прозорі і безбарвні. Гомеополярні речовини (ковалентний зв'язок) істотно відрізняються за оптичними властивостями від іонних внаслідок наявності у них електронів, що належать одночасно двом атомам. Міцність такого зв'язку значно варіює: для алмазу вона досить міцна, для кремнію або сульфїду цинку – слабша, для олова настільки міцна, що ця речовина має багато властивостей, характерних для металів. Зменшення міцності зв'язку проявляється абсорбцією в більш довгохвильовій частині спектра. Алмаз абсорбує тільки в ультрафіолетовій частині спектру, тому він прозорий і безбарвний.

Коефіцієнти механічного стиснення і термічного розширення. Для речовин, що характеризуються сильними зв'язками і структурними типами щільних упаковок, ступінь стискання буде мінімальною. Для металів величина стиснення коливається від $0,3 \cdot 10^{-6}$ до $4,5 \cdot 10^{-6}$ см²/кГ. Такі величини спостерігаються і для тугоплавких оксидів $(0,5-1) \cdot 10^{-6}$ см²/кГ.

Неорганічні солі зазвичай характеризуються структурами щільніших упаковок, але якщо в їх склад входять одновалентні лужні метали зі слабкими іонними силами тоді вони мають стискання, значно більше, ніж у вищенаведених випадках. Так, для солей лужних металів вона коливається від 1 до 6. Молекулярні органічні сполуки мають стискання в $(20-50) \cdot 10^{-6}$ см²/кГ.

Коефіцієнти термічного розширення для тих же груп сполук змінюються аналогічно до коефіцієнтів стиснення. Метали, що кристалізуються в структурних типах щільніших упаковок, тугоплавкі оксиди і сульфїди мають коефіцієнт об'ємного розширення близько 0,00014 – 0,004. Такі ж коефіцієнти для неорганічних солей (0,0004 – 0,001). Зміну коефіцієнта об'ємного розширення (β) зі зміною міжатомної відстані можна проілюструвати на наступному ряді галоїдних солей натрію:

Сполука	NaF	NaCl	NaBr	NaI
A – X, Å	2,31	2,81	2,94	3,18
$\beta \cdot 10^4$	39	40	43	48

Твердість і температура плавлення. Обидві властивості, твердість і температура плавлення, характеризують міцність сполуки – механічну або термічну. Для металів і солей твердість і температури плавлення варіюють в широких межах, однак можна сказати, що речовини цих класів сполук більш тверді і характеризуються більш високими температурами плавлення, ніж органічні речовини. Для останніх, як відомо, характерна їх м'якість і низькі температури плавлення, що є наслідком слабкості сил Ван-дер-Ваальса.

Найзручніше простежити вплив окремих факторів на твердість і температури плавлення на прикладі неорганічних сполук. Збільшення міжатомної відстані при збереженні типу структури у речовин з однаковою валентністю атомів тягне за собою зниження твердості і температури плавлення:

Сполука	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
A – X, Å	1,65	2,10	2,40	2,57	2,77
Твердість за шкалою Мооса	9	6,5	4,5	3,5	3
T _{пл.} , °C	2570	2800	2585	2430	1923

Для ковалентних сполук зміна твердості і температур плавлення зі збільшенням міжатомних відстаней має подібний характер. Як правило, зі збільшенням валентності збільшуються температури плавлення та твердість:

Сполука	NaF	MgO	ScN	TiC
A – X, Å	2,31	2,10	2,23	2,23
Твердість за шкалою Мооса	3,5	6,5	7,5	8,5
T _{пл.} , °C	988	2800	–	3180

Для взятих речовин характер хімічного зв'язку зі зміною валентності, звичайно, істотно змінюється.

Розчинність. Розчинність також характеризує міцність і тому логічно може бути також розглянута. Сіль буде розчинна у воді, якщо притягання іонів молекулами води буде більшим енергії ґратки. Прямої залежності розчинності від величини іонних радіусів немає. Це очевидно, тому що розчинність залежить не тільки від величин енергії ґратки, а й від величин теплоти гідратації. Остання ж залежить від розмірів іонів інакше, ніж енергія ґратки. Підвищена розчинність LiCl, LiI, NaBr, NaI пояснюється ослабленням сил зв'язку між іонами в ґратці, оскільки відношення їх радіусів $r_a : r_x$ близькі до критичного для структури типу NaCl (0,44). Збільшення валентності іонів тягне за собою різке зниження розчинності, оскільки енергія ґратки зі збільшенням валентності зростає значно швидше, ніж енергія гідратації. Тому оксиди та сульфід

двовалентних металів на відміну від галогенідів лужних металів майже нерозчинні у воді, хоча кристалізуються вони в аналогічних структурних типах. Починаючи з тривалентних катіонів позначається ефект екранування. Вплив валентності катіона і ефект екранування іонів чітко видно з наступних даних:

Сполука	NaF	CaF₂	AlCl₃	ThCl₄
Розчинність	1,0	0,0002	6,0	добре розч.
$r_a + r_x$	2,31	2,37	2,38	2,76
Сполука	NaCl	BaF₂	PrCl₃	SnI₄
Розчинність	6,1	0,009	4,2	добре розч.
$r_a + r_x$	2,79	2,71	2,81	2,87

Вплив електронної будови іонів на розчинність базується на деформації катіоном аніону в ґратці або молекул води в розчині.

3.6 Будова реального кристалу

Ідеальний і реальний кристал. У попередніх розділах було розглянуто кристалічні структури як геометрично правильні. Насправді існує безперервний перехід від ідеально-правильного в геометричному і фізичному сенсі кристалу до тіл з повністю неврегульованим розташуванням атомів – аморфним, склоподібним твердим тілам (реальних кристалів).

Частина реальних кристалів буде близька до майже ідеальних. Ступінь їх невпорядкованості може бути досить незначною, а в міру порушення впорядкованості ми будемо все далі і далі відходити від стану, що символізує ідеальний кристал.

На прикладі добре кристалізованого кристалу шпінелі (рис. 3.19) можна простежити ступінь відхилення реального кристалічного багатогранника від геометрично правильного (**октаедра**).

Причина таких відхилень лежить в порушеннях внутрішньої (атомної) структури кристалу, про яку ми можемо судити, вивчаючи, наприклад, реальні грані кристалів.

При сильному збільшенні грань зовні навіть дуже досконалого кристалу представляє собою далеко не ідеальну геометричну площину. На ній можна розрізнити окремі ділянки – блоки, відхилені від ідеального положення на той чи інший, зазвичай невеликий кут. Все це привело до уявлень про те, що реальний кристал складається подібно до «мозаїки» з блоків. Тільки в окремих блоках будова кристалу видається ідеальнішою (принаймні ідеальнішою, ніж у всьому кристалі в цілому).



Рис.3.19. Реальний кристал шпінелі

Мозаїчна будова кристалів знайшла підтвердження в дослідях з визначення міцності кристалів в залежності від їх розміру. Ці дослідження показали, що міцність кристалів значно зростає зі зменшенням їх розмірів. При розмірах порядку 10^{-5} см (що відповідає розміру окремих блоків) міцність кристалів досягає значень, які в сотні разів перевищують міцність макроскопічних кристалів, і добре узгоджується з теоретично розрахованою міцністю. Очевидно, що реальні великі кристали руйнуються перш за все по границях блоків, пов'язаних один з одним більш слабкими силами, ніж сили, які діють всередині блоків, де атомні структури є, згідно з цією теорією, набагато більш досконалими.

Другим порушенням ідеальної геометрії кристалу, є спіральна форма їх поверхні. Вперше такі спіралі на гранях кристалів спостерігав Г.Г. Леммлейп (1955 г.). На рис. 3.20 приведена фотографія такої спіралі на грані кристалу графіту.

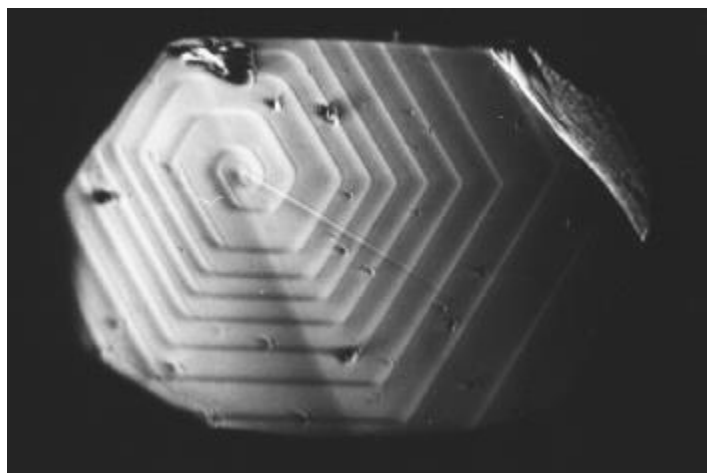


Рис. 3.20 Спіралі росту на поверхні кристалу графіту

Всі ці характерні порушення ідеальної структури кристалів є, звичайно, наслідком порушень, які спочатку виникають в атомній структурі кристалів.

Точкові дефекти в атомній структурі кристалу. В *металічному кристалі*, де атоми розташовані у вузлах ґратки, найпростішим точковим дефектом є випадок, коли один з

вузлів ґратки виявляється не зайнятий атомом (рис. 3.21, а). Такий точковий дефект називається вакантним місцем або *вільною вакансією*. В результаті утворення такого точкового дефекту відбудеться деяке переміщення сусідніх з дефектом атомів (рис. 3.21, б), і ґратка виявиться напруженою. Область, в якій атоми помітно змістилися від своїх ідеальних положень, займає кілька (до 10) міжатомних відстаней. На цю область розосереджений точковий дефект.

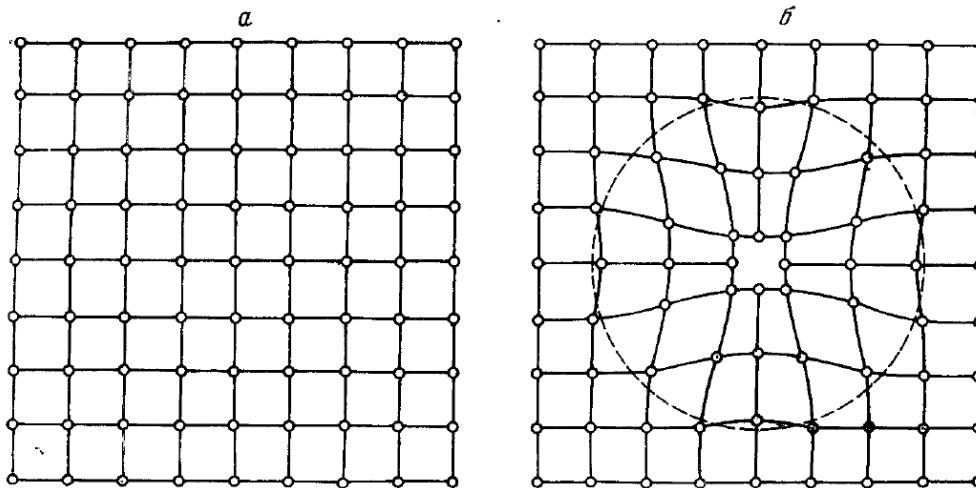


Рис. 3.21. Точковий дефект в структурі металічного кристалу у вигляді вільної вакансії (а). Зсув сусідніх з вакансією атомів зі своїх початкових (ідеальних) положень (б)

На рис. 3.21,б така область показана пунктиром. На вільну вакансію може переміститися сусідній атом, це буде рівнозначно тому, що вакансія змістилася на місце цього атома. Рух дефектів в кристалах дуже характерний. Чим вища температура, тим більш ймовірний цей процес.

Протилежним випадком буде точковий дефект, пов'язаний з впровадженням міжвузлового атома (рис. 3.22, а). Як і у разі утворення вакансії, навколо цього дефекту утворюється область викривлення ґратки (рис. 3.22, б). Атом, який потрапив в міжвузля зможе під впливом теплових коливань (його самого та сусідніх з ним атомів) переміститися до сусіднього положення.

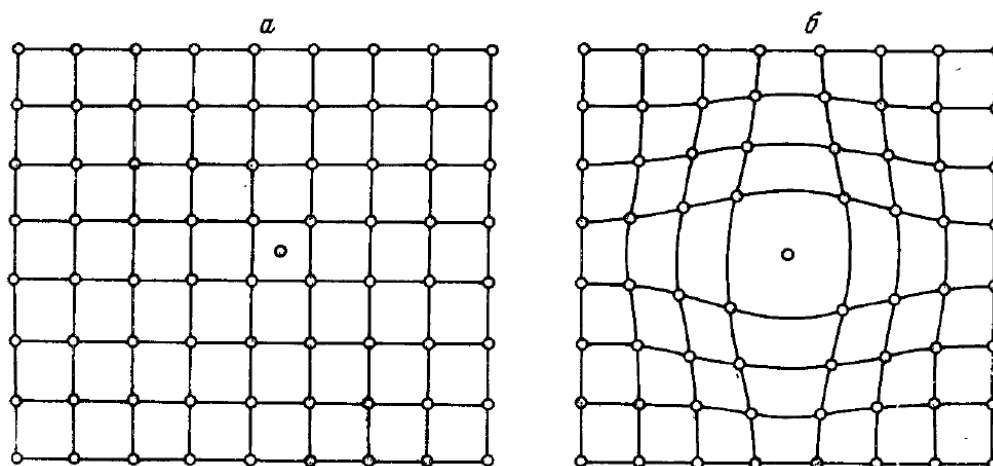
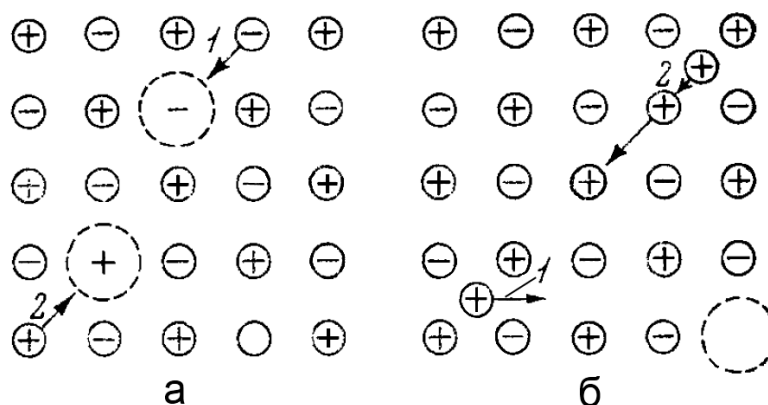


Рис. 3.22. Точковий дефект в структурі металічного кристала у вигляді впровадженого в структуру додаткового атома (а). Зсув сусідніх з ним атомів зі своїх початкових положень (б)

Якщо на своєму шляху атом зустрине вакансію і потрапить в неї, то два дефекти в кристалі при цьому зникнуть. Таким чином в реальному кристалі весь час з'являються і зникають точкові дефекти.

Аналогічні дефекти існують і в *кристалах з іонним зв'язком*. На відміну від дефектів металічного кристалу дефекти в іонних кристалах несуть на собі певний заряд. На рис. 3.23,а показані дефекти (позначені пунктирними кружками), пов'язані з появою вакансій (*дефекти Шотки*), а на рис. 3.23, б – дефекти, які виникли від потрапляння окремих іонів в міжвузля (*дефекти Френкеля*).

Через наявність в структурі позитивних і негативних іонів на вакансію, позначену на рис. 3.23,а стрілкою 1, може потрапити тільки аніон, а стрілкою 2 – катіон. Енергія утворення дефектів Шотки в кристалах галогенідів лужних металів близько 2 еВ, дефектів Френкеля – 1,5 еВ.



а – поява вакансії (дефект Шотки); б – впровадження додаткових іонів між іонами, які займають нормальні положення в структурі (дефекти Френкеля)

Рис. 3.23. Типи точкових дефектів в структурі іонного кристалу

Дефекти Френкеля в іонних кристалах можуть, як правило, створюватися тільки катіонами в силу того, що вони за розміром значно менші аніонів. Рух катіона, позначеного стрілкою 1 (рис. 3.23б), переміщує дефект в сусіднє положення. Але катіон може виштовхнути в міжвузля і сусідній з ним катіон, а сам зайняти його місце (стрілка 2).

Оскільки в реальному кристалі зазвичай співіснують дефекти обох типів (Шотки і Френкеля), то заміщення вакансій і переходи атомів по міжвузлях можуть здійснюватися паралельно.

Точкові дефекти в кристалах з *ковалентним і Ван-дер-ваальсовим* типом зв'язків. У кристалах з ковалентним типом зв'язку мають місце ті ж випадки. Утворення вакансій в них пов'язано з обривом хімічних зв'язків і появою ненасичених валентностей у атомів, що знаходяться на межі з вакансією. З огляду на це вакансія несе на собі певний електричний заряд. Ван-дер-ваальсовий зв'язок, як зв'язок ненаправлений, подібний до металічного. Тому точковий дефект молекулярного кристалу (пропущена молекула) схожий з аналогічним дефектом металічного кристала. Однак тут можливі дефекти, пов'язані з неправильним положенням великих молекул досить складної форми.

На рис. 3.24, а показана повністю упорядкована структура кристалу з довголанцюгових молекул. Осі молекул розташовані перпендикулярно площині

креслення. На рис. 3.24, б порядок розташування молекул порушений, хоча центри тяжіння їх залишилися на своїх місцях.

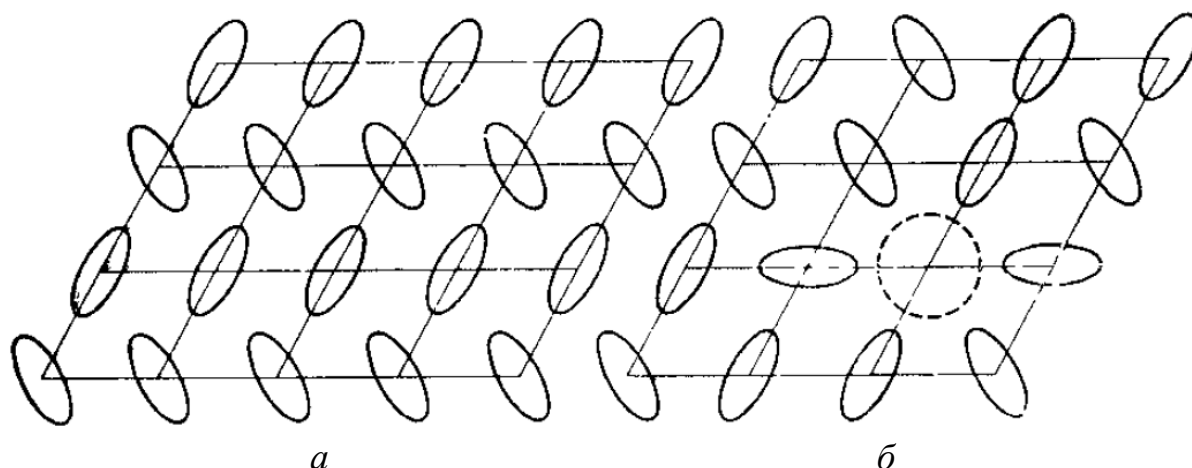


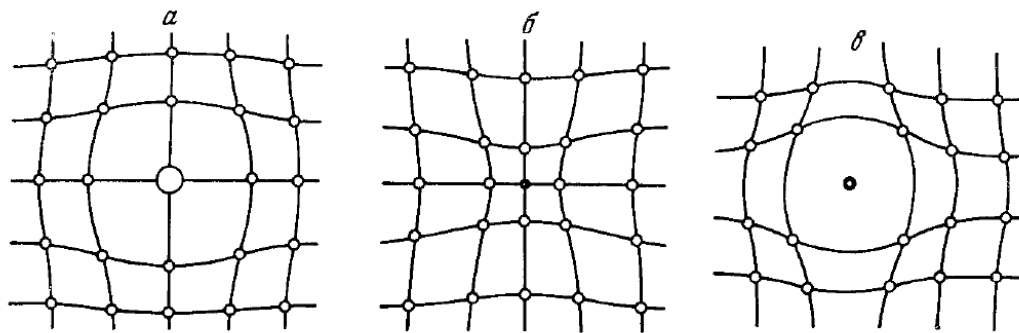
Рис. 3.24. Ідеальний (а) і дефектний(б) молекулярні кристали

Цей випадок порушення можливий тільки в органічних і в неорганічних кристалах з великими неправильної форми угрупованнями атомів (молекул або радикалів). Пунктиром на рис. 3.24, б показана вакансія, що утворилася в результаті відсутності однієї з молекул.

Точкові дефекти, пов'язані з атомами домішок. Кожна речовина містить ту чи іншу кількість домішок, у вигляді атомів сторонньої речовини. Сучасна техніка вимагає досить чистих речовин, однак домогтися повної відсутності домішок або їх наявності в кількості меншій, ніж 10^{-6} %, вдалося лише для дуже небагатьох простих речовин. Найчистіші хімічні сполуки містять домішки або надлишок одного зі своїх компонентів значно більший наведеної вище величини. А це значить, що в кристалах розміром в 1 см^3 зазвичай міститься атомів домішок не менше, ніж 10^{15} . Потрапляючи в кристал, сторонні атоми створюють в ньому дефекти, аналогічні описаним вище.

На рис. 3.25, а і б показані викривлення, що з'явилися в ґратці в результаті заміщення одного з атомів основної речовини стороннім атомом (атомом домішки). На рис. 3.25 в показаний випадок впровадження стороннього атома. Як правило, впроваджені атоми мають розміри менші, ніж атоми основної речовини.

Для іонних і ковалентних кристалів характерні випадки, коли атоми домішок мають іншу валентність. Якщо заміщаючий атом має велику валентність (наприклад, Ca^{2+} , який замінює Na^+ в NaCl), то це викликає точковий дефект (вакансію) в катіонній частині структури, оскільки сума позитивних і негативних валентностей в кристалах, як правило, дотримується досить точно.



a – атом домішки більшого розміру; b – атом домішки меншого розміру; v – викривлення ґратки в результаті впровадження атома меншого розміру між атомами основної речовини

Рис. 3.25. Викривлення, що з'являються в структурі в результаті заміщення одного з атомів основної речовини стороннім атомом

Дислокації.

1. *Лінійні дислокації.* Деформація стиснення в напрямку зсуву призводить до того, що порушується зв'язок між атомами в будь-якому ряду всередині кристалу. В результаті в кристалі виникає як би вставлена напівплощина, так звана екстраплощина. Один з видів лінійкої дислокації – це крайова деформація (рис. 3.26).

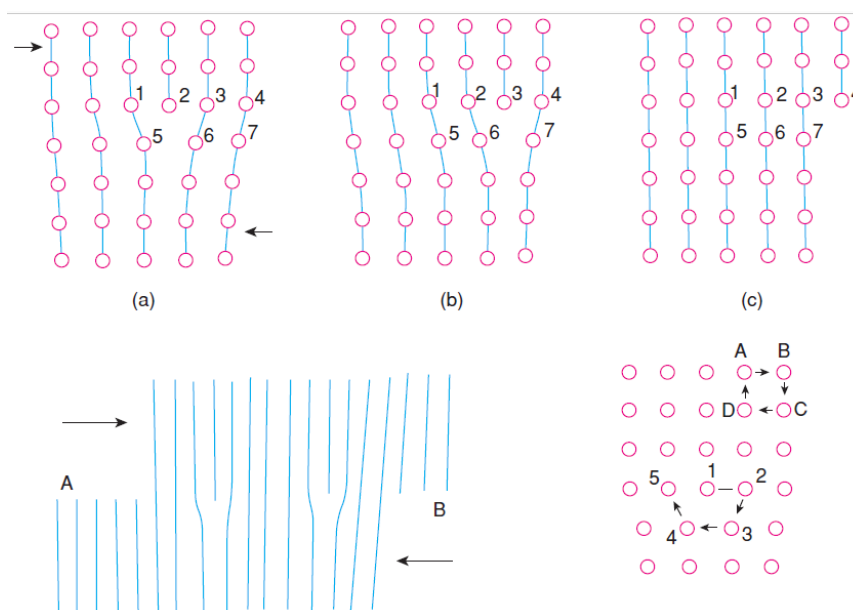


Рис. 3.26. Міграція крайової дислокації під дією напруження зсуву

2. *Гвинтові дислокації.* Така дислокація також може виникнути за рахунок зсуву частини кристалу на один міжатомний параметр (або кратно йому число) (рис. 3.27). Горизонтальний ряд вузлів виявляється розірваним і зсунутим по вертикалі на один параметр.

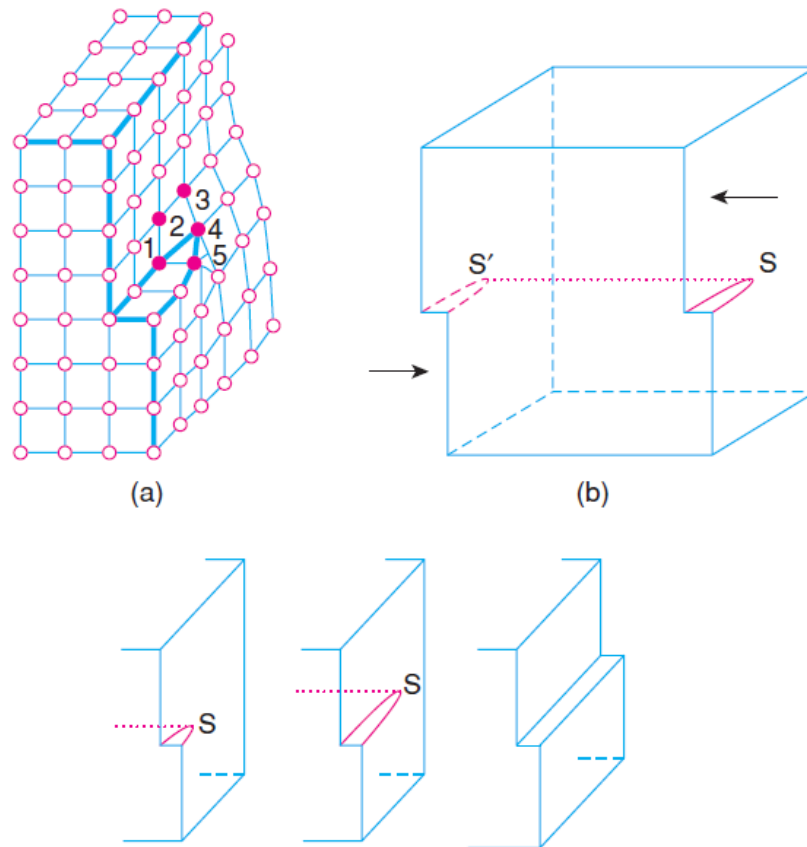


Рис. 3.27. Гвинтова дислокація

Реальні випадки, як правило, представляють собою комбінацію цих двох ідеальних випадків. При цьому утворюється криволінійна дислокація з довільними кривими поверхнями ковзання. Описати таку дислокацію в кожному конкретному випадку часто буває важко. Однак окремі її частини зазвичай вдається звести до описаних вище ідеальних випадків.

Дислокації можуть виникнути в місцях накопичення дефектів кристалу. Як і точкові дефекти, дислокації можуть переміщатися в кристалі. Зникнення дислокацій на поверхні кристалу цілком аналогічно до зникнення вакансій. У процесі пересування дислокації взаємодіють одна з одною та можуть утворювати нові дефекти.

Залежність фізико-хімічних властивостей кристалів від реальної структури. Наявність дислокацій приводить до значного зниження міцності матеріалів. Тому для покращення механічних властивостей конструкційних матеріалів при їх виготовленні використовують різні методи обробки та технологічні підходи до зниження здатності утворення дефектів та дислокацій. Спостерігається також досить суттєва залежність електричних властивостей напівпровідникових кристалів від їх реальної структури. У кремнію та германію, зокрема, дислокації є акцепторами. Якщо на дислокації зайняті всі акцепторні рівні, то лінії дислокації виявляються зарядженими негативно, а ця обставина вже впливає на розсіювання електронів провідності і, отже, на рухливість електронів і «дірок».

Якщо взяти до уваги, що на дислокаціях та інших дефектах структури накопичуються атоми домішок, то легко уявити собі, наскільки сильно можуть впливати дислокації на електричні властивості напівпровідникових речовин. Крім того наявність

дислокацій і дефектів впливає на оптичні властивості кристалів та анізотропію їх властивостей.

3.7 Контрольні запитання

1. Сформулюйте визначення іонного зв'язку та електронегативності за Полінгом.
2. Які види ковалентного зв'язку ви знаєте?
3. Як розраховується число атомів, що припадають на одну комірку структури?
4. Дайте визначення координаційного числа, наведіть приклади.
5. Як можна визначити радіуси аніонів?
6. Дайте визначення ізоморфізму і поліморфізму.
7. Які категорії структурних типів ви знаєте?
8. Від чого залежить розчинність кристалічних речовин?
9. Чим визиваються дефекти у структурі кристалів?

4 КРИСТАЛОХІМІЯ ПРОСТИХ РЕЧОВИН І ХІМІЧНИХ СПОЛУК ТА МІНЕРАЛОГІЯ

4.1 Кристалохімічні закономірності у періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва

Попередні зауваження. В якості основи для систематичного огляду структур простих речовин була прийнята розгорнута форма таблиці Менделєєва (рис. 4.1). Все різноманіття типів структур хімічних елементів вказані в таблиці відповідним кольором. Елементи лівої частини таблиці мають прості структури дуже ретельних шарових упаковок і близьких до них, внаслідок ненаправленого металічного зв'язку.

H																	He																														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																														
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																	
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																	
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Моноклінна базоцентрирована</td> <td>Базоцентрирована ромбічна</td> <td>Об'ємноцентрирована кубічна</td> <td>Примітивна тетрагональна</td> <td>Гранецентрирована кубічна</td> <td>Гранецентрирована ромбічна</td> <td>Примітивна кубічна</td> <td>Примітивна гексагональна</td> <td>Примітивна моноклінна</td> <td>Примітивна ромбічна</td> <td>Примітивна триклинна</td> <td>Примітивна тригональна</td> <td>Тетраедричне упакування</td> </tr> </tbody> </table>																		Моноклінна базоцентрирована	Базоцентрирована ромбічна	Об'ємноцентрирована кубічна	Примітивна тетрагональна	Гранецентрирована кубічна	Гранецентрирована ромбічна	Примітивна кубічна	Примітивна гексагональна	Примітивна моноклінна	Примітивна ромбічна	Примітивна триклинна	Примітивна тригональна	Тетраедричне упакування																	
Моноклінна базоцентрирована	Базоцентрирована ромбічна	Об'ємноцентрирована кубічна	Примітивна тетрагональна	Гранецентрирована кубічна	Гранецентрирована ромбічна	Примітивна кубічна	Примітивна гексагональна	Примітивна моноклінна	Примітивна ромбічна	Примітивна триклинна	Примітивна тригональна	Тетраедричне упакування																																			

Рис. 4.1. Кристалічні структури простих речовин

Кристалічні структури елементів правої частини таблиці значно різноманітніші і складніші внаслідок спрямованості і обмеженості числа ковалентних зв'язків. Виділяти серед них окремі структурні типи недоцільно. У їх різноманітті важко буде помітити загальні риси.

Кристалічні структури справжніх металів. Для металів найбільш поширеними типами структур є: 1) тип гексагональної щільної упаковки; 2) тип кубічної щільної упаковки; 3) тип кубічної об'ємно-центрованої упаковки. Відсоток заповнення простору кулями для перших двох 74,05, для третьої – 68,04. Як для гексагональної, так і для кубічної щільних упаковок координаційне число дорівнює 12, для центрованої кубічної – 8. Високі координаційні числа обумовлені ненаправленістю металічного зв'язку, наслідком чого є прагнення атомів металу оточити себе максимально можливим числом сусідніх атомів. Елементи лівої частини таблиці, як правило, мають структуру одного із зазначених трьох типів. Винятком є α - і β -U, Pa, всі три модифікації марганцю і α - і β -Np.

Структура α -U належить до ромбічної сингонії але вона дуже близька до нормальної структури гексагональної щільної упаковки. β -Mn кристалізується в кубічній ґратці. Його структура досить близька до структурного типу щільної кубічної упаковки. Атоми в структурі β -Mn двох сортів, але обидва мають координаційні числа 12 з дещо різними відстанями (від 2,36 до 2,67 Å). До цього ж структурного типу наближається структура γ -Mn. Її ґратка дуже близька до гранецентрованої кубічної, але відрізняється від останньої деформацією по осі четвертого порядку. Внаслідок цієї деформації симетрія структури тетрагональна. Співвідношення осей в гранецентрованому аспекті $c/a' = 0,93$, тобто дуже близьке до одиниці.

Розібравши таким чином всі структури елементів, розташованих в лівій частині таблиці, можна зробити висновок про велику схожість всіх цих структур між собою. Наявні відхилення від найпростіших трьох типів не такі великі, щоб вплинути на цей висновок.

Особливості структурних типів γ -Mn, Hg і Zn. Структуру γ -Mn, незважаючи на велику схожість її зі структурою щільної кубічної упаковки, необхідно вважати новим структурним типом. Навіть при незначній деформації куба, наприклад, в напрямку осі четвертого порядку, різко (стрибкоподібно) змінюється симетрія елементарної комірки. Зокрема, в структурі γ -Mn пропадають дві осі четвертого порядку і всі осі третього. Ґратка з кубічної перетворюється в тетрагональну. В тетрагональній структурі, за правилами Браве, потрібно вибирати не гранецентровану комірку, а об'ємноцентровану вдвічі меншого об'єму. Опис структури γ -Mn робиться зазвичай в гранецентрованому аспекті тільки для того, щоб підкреслити велику схожість цієї структури зі структурою щільної кубічної упаковки.

До того ж структурного типу належить In. Однак у порівнянні зі структурою γ -Mn знак деформації кубічної ґратки протилежний, внаслідок чого відношення осей в гранецентрованому аспекті виходить трохи більшим одиниці ($c/a' = 1,08$).

Дуже цікава структура Hg. Ртуть кристалізується в ромбоєдричній комірці, яка, однак, дуже близька до кубічної гранецентрованої. Елементарна гранецентрована кубічна комірка у якості примітивного паралелепіпеда має гострий ромбоєдр з кутом $\alpha = 60^\circ$. Будь-яка деформація такого ромбоєдра (в даному випадку мова йде про деформації уздовж головної осі) спричиняє зникнення цілого ряду елементів симетрії ґратки; зокрема, пропадають $3/4$ осей третього порядку та усі осі симетрії четвертого порядку. Ця обставина впливає на вибір в якості елементарної комірки, за правилами

Браве, вже не цього спотвореного куба, який перетворився на ромбоєдр, а примітивного ромбоєдра, що має в цьому випадку ту ж симетрію і вчетверо менший об'єм.

Розібрані вище структури γ -Mn, In і Hg, а також всі розглянуті гексагональні структури можуть бути зручно інтерпретовані, якщо кулі щільної упаковки замінити відповідно еліпсоїда обертання.

Кристалічні структури елементів b-підгруп. Основним принципом має стати правило англійського металознавця Уільяма Юм-Розері (1930 р.) про координаційне число атомів в кристалічних структурах неметалічних елементів. Координаційне число в цих структурах $K = 8 - N$, де N – номер групи періодичної системи елементів. Це правило є наслідком тенденції атомів оточувати себе октетом електронів за рахунок утворення спільних пар електронів з сусідніми атомами. Кожна пара електронів, що належить одночасно двом сусіднім атомам, обумовлює ковалентний зв'язок між ними. З цього випливає, що координаційне число атомів галогенів і водню в кристалічній структурі має дорівнювати одиниці.

Відстань Cl–Cl в кристалічній молекулі дорівнює 2,02 Å, в тій же структурі відстань між найближчими атомами з різних молекул дорівнює 3,34 Å. Водень кристалізується в щільній гексагональній структурі, в вузлах якої також розташовуються двоатомні молекули.

В VI-b підгрупі координаційне число має дорівнювати 2. Воно може бути здійснено в замкнутих кільцеподібних молекулах або в нескінченних ланцюгах. Обидва варіанти в дійсності і спостерігаються: так, наприклад, у ромбічної сірки і в моноклінних сірки та селену в вузлах ґратки розташовуються кільцеві восьмиатомні молекули. Структури гексагональних селену та телуру побудовані з нескінченних ланцюгів.

В V-b підгрупі координаційне число має дорівнювати 3. Це дійсно має місце в структурах Р (чорного), As, Sb та Ві. Всі ці речовини мають структури, побудовані з гофрованих шарів. Відстані між атомами всередині одного шару завжди менші, ніж відстані між атомами, що знаходяться в сусідніх шарах (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Відстані між атомами простих речовин V-b підгрупи

Відстань між атомами:	Р (чорний)	As	Sb	Ві
в шарі, Å	2,17	2,51	2,87	3,10
сусідніх шарів, Å	3,87	3,15	3,37	3,47

Типовим представником елементів IV-b підгрупи є вуглець, що має в модифікації алмазу структуру з координаційним числом 4. До того ж структурного типу належать й інші елементи цієї групи: Si, Ge, Sn, за винятком свинцю, який кристалізується в щільній кубічній структурі.

Розглядаючи з цих позицій структури елементів підгрупи V-b, VI-b і VII-b, бачимо, що більшість з них, задовольняючи правилу $K = 8 - N$, одночасно є молекулярними. Правило $A = 8 - N$ можна поширити і на елементи VIII-b підгрупи і

формально вважати, що атоми інертних газів в кристалічних структурах мають координаційне число, рівне нулю, тобто атоми їх молекул не мають найближчих сусідів, пов'язаних ними ковалентними зв'язками.

Таким чином, підбиваючи підсумок огляду структур хімічних елементів правої частини таблиці Менделєєва, можна сказати, що більшість елементів, що знаходяться в ній, мають структури, що підпорядковуються правилу $K = 8 - N$. Багато з цих структур елементів, задовольняючи правилу Юм-Розері, одночасно є молекулярними. Наявні деякі складні структури не порушують загальної гармонії.

Класифікація хімічних сполук. Залежно від зовнішніх умов і від навколишнього середовища один і той же елемент буде проявляти себе по-різному: в одних умовах він може бути близький до одних елементів, в інших умовах – до інших. Проведення різних границь – неминучий недолік будь-якої класифікації.

Однак виокремлення та одночасний розгляд певних груп сполук неминучий. Окремо розглядаються завжди сполуки металічних елементів з неметалічними елементами, окремо розглядаються і органічні сполуки. Деякі автори пропонують брати за основу класифікації тип хімічного зв'язку. Таблиця Менделєєва дозволяє для переважної більшості сполук відразу знаходити область, в яку входить дана сполука, або ж вона допускає вибір однієї з двох областей для перехідних за властивостями сполук.

При проведенні границь в періодичній таблиці потрібно зважати на особливості кристалічних структур простих речовин. Однак занадто формальним і тому неправильним було б брати за основу класифікації структурні типи. Один і той же структурний тип також може бути обумовлений різними факторами тому може бути характерним для абсолютно різних за своєю природою простих або складних речовин. Так, наприклад, металічна мідь і аргон кристалізуються в структурному типі щільної кубічної упаковки, а NaCl і SnSb мають дуже близькі структури.

Ясно також, що подібні за своєю природою хімічні сполуки, особливо ті, що кристалізуються в однакових або близьких структурних типах, матимуть, зокрема, однаковий або, принаймні, близький тип хімічного зв'язку. Але цей факт буде вже вторинним. Він буде наслідком прийнятої класифікації сполук, а не її основою. Це не означає, звичайно, що природа хімічного зв'язку буде ігноруватися. Цьому питанню необхідно приділити при описі певних областей або груп хімічних сполук належну увагу.

Класифікація подвійних (бінарних) і більш складних хімічних сполук. У таких сполуках, як SnO_2 і PbO_2 , що кристалізуються в структурному типі рутилу або PbF_2 , що кристалізуються в структурному типі флюориту (CaF_2), елементи IV- b підгрупи відіграють електропозитивну роль. В таких же сполуках, як, наприклад, Mg_2Sn або Mg_2Pb , що кристалізуються в структурному типі антифлюориту (Na_2O), ті ж елементи IV-b підгрупи відіграють електронегативну роль.

Встановлення однієї вертикальної границі вже достатньо для проведення першого поділу бінарних хімічних сполук на три області:

1) Область інтерметалічних сполук, тобто сполук елементів, що знаходяться зліва від границі, між собою.

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

3) Третю область сполук за аналогією з попередніми можна було б скласти з неметалічних елементів.

Для елементів, розташованих нижче діагональної межі (Sb, Bi, Te, Po), зберігаємо старий термін – «напівметали». Якщо їх структури підпорядковуються правилу Юм-Розері, то $K > 8 - N$. Сполуки цих елементів один з одним не становлять особливої області сполук, оскільки за своїми властивостями вони наближаються то до першої, то до другої, то до третьої груп більш типових сполук.

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

Однак якщо об'єднати заздалегідь хімічні елементи і виписувати їх не в порядку атомних номерів, а по підгрупах (зверху вниз) періодичної системи, то така систематика буде в значній мірі позбавлена обох зазначених недоліків (Табл. 4.2). У такій послідовності і доцільно давати огляд відповідних груп бінарних сполук з описом їх фізико-хімічних властивостей.

Таблиця 4.2 – Схема класифікації сполук

Прості речовини	A				X
Подвійні сполуки	AB	AX			XY
Потрійні	ABC	ABX	AXY		XYZ
Четверні	ABCD	ABCX	ABXY	AXYZ	WXYZ

Потрійні сполуки металічних елементів з неметалічними слід розділити на дві частини: в першу увійдуть сполуки з двома металічними і одним неметалічним елементом, наприклад FeCuS_2 , в другу – з одним металічним і двома неметалічними, наприклад BaSO_4 .

Більш складні сполуки типу $\text{FeCu}_2\text{SnS}_4$ або $\text{K}_2\text{VF}_5\text{O}$ будуть долучатися відповідно до зазначених груп потрійних і можуть бути описані відразу після них. Окрему групу складуть, звичайно, складні сполуки з нейтральними частинками, наприклад кристалогідрати.

Навіть найбільш електронегативні елементи – кисень та фтор – в деяких сполуках з металами можуть утворювати фази, склад яких підпорядковується правилам валентності, а властивості близькі до металічних. Такими є, наприклад, оксиди типу Mo_3O , W_3O , сполуки типу Ag_2F , карбіди, нітриди, гідриди та деякі інші аналогічні сполуки.

Кристалохімічна систематика хімічних сполук.

1. Принципи кристалохімічної систематики. В основі кристалохімічної систематики покладено хімічний склад і атомну кристалічну структуру речовин. Ці два фактори –

склад і структура – визначають багато фізичних властивості речовин, адже застосування твердих тіл пов'язано саме з наявністю у них певної комбінації фізичних властивостей, отже, така систематика полегшує вибір речовин для практичного використання.

Прикладом можуть бути алмаз та графіт, області застосування яких, незважаючи на однаковий склад, зовсім різні через різке відхилення їх фізичних властивостей, пов'язаних з їх атомною будовою. Хімічний склад лежить в основі на початкових стадіях створення систематики, про що буде сказано нижче.

2. Визначення класу і підкласу. Виділення класів хімічних сполук зазвичай робиться за хімічним складом, причому в якості елементів, що визначають класи, беруться неметали. За ним дається і назва класів. Так, розрізняють класи оксидів, сульфідів, фторидів і т.п. Солі кисневих кислот об'єднуються в класи нітратів, карбонатів і сульфатів.

3. Систематика класів, що пропонується. Зі схеми (табл. 4.2) видно, що всі прості речовини поділяються на дві групи: А і Х; подвійні сполуки – на три групи: АВ, АХ, ХУ; потрійні сполуки – на чотири групи: АВС, АВХ, АХУ, ХУЗ; четверні сполуки – на п'ять груп: АВСД, АВСХ, АВХУ, АХУЗ, ХУЗВ і т.д.

Систематика неорганічних сполук ґрунтується, головним чином, на їх аніонній частині. Аніонів набагато менше, ніж катіонів, і вони різкіше відрізняються один від одного за властивостями. В один клас об'єднують сполуки з однотипними аніонами. Отже, якщо розглядати речовину, що потрапляє в перший стовпчик схеми, то підклас, до якого відноситься дана речовина, визначається тим елементом, який має на увазі під позначкою Х. Якщо Х – кисень, то отримаємо підклас оксидів; якщо Х – сірка, то підклас буде називатися відповідно підкласом сульфідів; якщо Х – хлор, то отримаємо підклас хлоридів і т.д.

4. Кількість таксонів між класом і видом. Якщо з поняттями виду і класу було питання більш-менш зрозуміле, то питання про проміжні ланки в систематиці досліджений значно менше. До цього часу залишалося нез'ясованим питання, яка кількість таксономічних (систематичних) категорій – таксонів – має бути між класом і видом.

5. Поняття роду. Можна домовитися, що до одного «роду» відносяться речовини, що належать одному структурному типу. Рід буде визначатися структурним типом, вид – хімічною формулою. Вплив структурного типу на фізичні властивості хімічних сполук можна спостерігати на прикладі солей лужних металів.

Речовини, близькі за хімічним складом та які належать до одного структурного типу, мають близькі фізичні властивості. Речовини ж, близькі за хімічним складом, але належать до різних структурних типів, за фізичними властивостями зазвичай відрізняються один від одного більш різко.

6. Поняття сімейства. Об'єднання родів у сімейства – найбільш важка частина систематики. Можна запропонувати поєднання за схожими координаційними числами і багатогранниками, і для неорганічних сполук в якості основного елемента вибрати

аніон. Для інтерметалічних сполук, мабуть, слід вибрати атом з найменшим координаційним числом.

7. Поняття ряду. Кожен клас хімічних речовин або мінералів ділиться на п'ять груп, що відіграють роль, аналогічну біологічним «рядам». Ці п'ять «рядів» будуть найбільш характерними групами структурних типів, що визначають основний мотив структури: координаційні, острівні, ланцюгові, шаруваті і каркасні.

4.2 Кристалохімія неорганічних сполук

Класифікація бінарних сполук. Класифікація бінарних сполук постійного складу найпростіше може бути виконана на основі врахування відносної кількості атомів одного та другого елементів, які входять в дану сполуку. Однак не всі поєднання можливі. Обмеження в ряди вносяться теорією структури кристалів і теорією валентності. За теорією Федорова, в 230 групах симетрії можливі правильні системи точок тільки з певним співвідношенням кратності:

$A_1B_1, A_1B_2, A_1B_3, A_1B_4, A_1B_5, A_1B_6;$

$A_1B_{12}, A_1B_{16}, A_1B_{24}, A_1B_{48};$

$A_2B_3, A_3B_4, A_3B_8.$

Теорія валентності виключає з цих тринадцяти співвідношень чотири (середній рядок). До бінарних сполук відносять і більш складні. До прикладів можна віднести $NaCl, CaF_2, AlCl_3$ та інші. Також до бінарних сполук, у яких принаймні один з елементів має різну валентність, належить наприклад Fe_3O_4 . Правильно написана формула повинна виглядати так: $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Структури подібних сполук будуть належати до одного із структурних типів потрійних сполук: у прикладі з Fe_3O_4 – до типу шпінелі $MgAl_2O_4$.

Потрійні і більш складні неорганічні сполуки. Зі схеми (табл. 4.2) відомо, що потрійні неорганічні сполуки поділяються на дві групи: ABX і AXY . У першій групі два металічних елементи утворюють сполуку з одним неметалічним, в другій – один металічний елемент з двома неметалічними. У структурному відношенні ці групи також істотно відрізняються. Приклад першої з них ми вже знаємо – це перовськіт $CaTiO_3$.

Для другої групи сполук, навпаки, досить характерне утворення комплексів – радикалів. Прикладом можуть слугувати структура кальциту $CaCO_3$ (рис. 4.2а) або тенардиту Na_2SO_4 (рис. 4.2б). В обох структурах атоми неметалічних елементів утворюють радикали CO_3^{2-} в першому випадку і SO_4^{2-} – у другому.

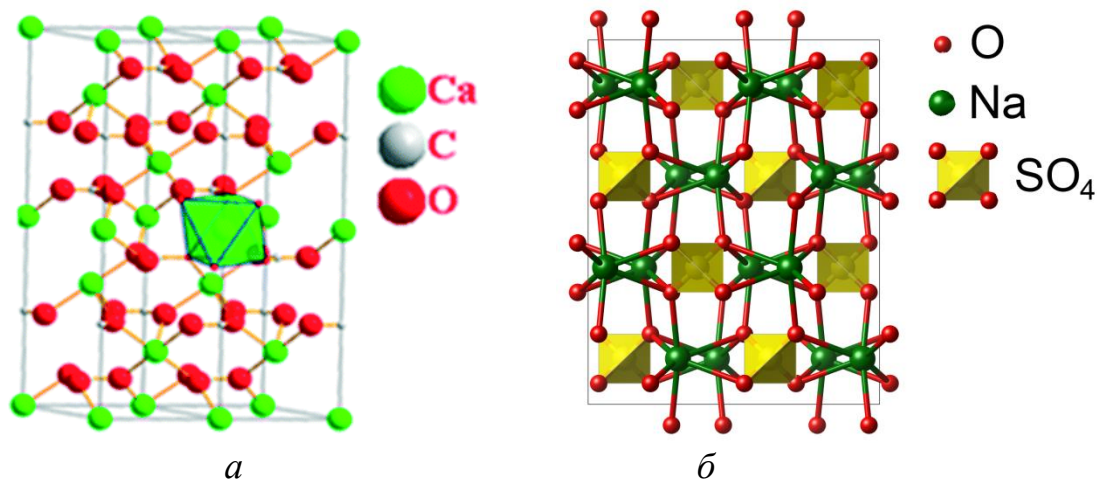


Рис. 4.2. Структура кальциту (а) та тенардиту (б).

Більш складні структури з декількох металічних елементів і одного неметалічного також зберігають особливості бінарної неорганічної сполуки.

Структурна систематика класу сульфатів. Формально сульфати відносять до острівних структур, оскільки сульфат-аніон є завжди ізольованим. Однак, завдяки різній міцності інших поліедричних елементів структур в структурах сполук цього класу можуть бути виділені і більш складні мотиви.

В основу виділення того чи іншого структурного мотиву в сульфатах покладено принцип об'єднання SO_4^{2-} -тетраедрів з найбільш міцними поліедрами, зазвичай октаедрами, дво- і більш високовалентних катіонів. Наприклад, у гіпсі (рис. 4.3) SO_4^{2-} -тетраедри об'єднані з Ca-восьмивершинниками в шари, які поєднуються один з одним за допомогою водневих зв'язків.

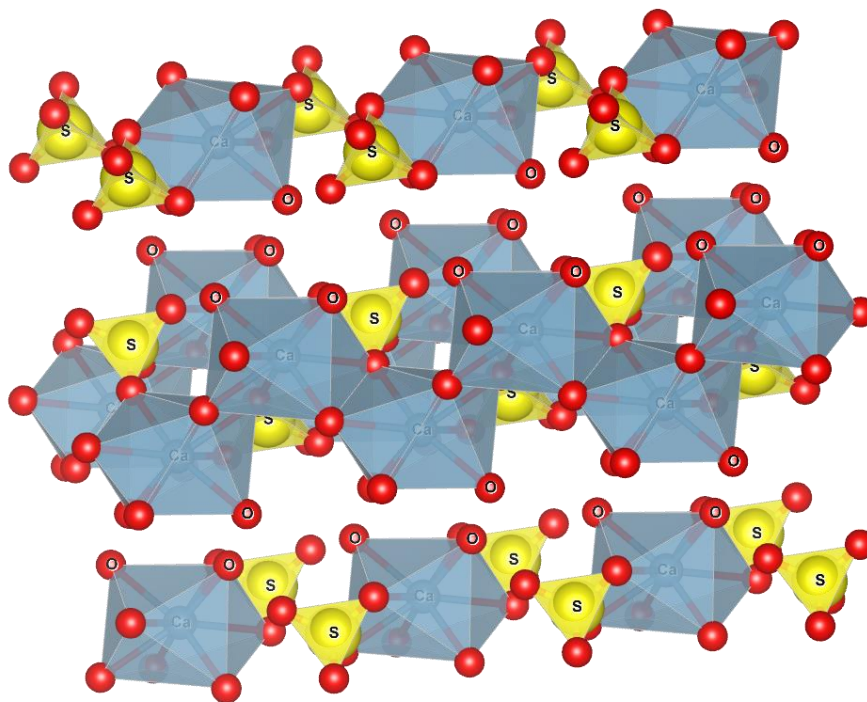


Рис. 4.3. Структура гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Всі структури сульфатів віднесені до острівних, складно-острівним, ланцюгових, шаруватих і каркасних. Розподіл структур за мотивами наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Розподіл структур сульфатів за групами структурних типів

Група структурних типів	Кількість структурних типів	Кількість мінералів	Кількість синтетичних сполук
Острівний	18	36	21
Складно-острівний	3	6	7
Ланцюговий	5	7	1
Шаруватий	8	17	7
Каркасний	4	4	1

Серед острівних структур подальша відмінність проводиться за принципом взаємного розташування катіонних М- або R-поліедрів. Для подвійних сульфатів найбільш характерний шаруватий мотив структур, обумовлений чергуванням шарів з SO₄- і М-поліедрів з шарами з великих R-поліедрів.

Правила Полінга для структур іонних кристалів. Більшість неорганічних сполук підпорядковуються правилам валентності. Це дає формальну підставу вважати їх побудованими з іонів. Для структур таких сполук Полінгом було сформульовано кілька правил. *Перше* з них є правилом Гольдшмідта.

Друге правило, носить назву правила електростатичної валентності і свідчить, що у стійкої іонної структури валентність кожного аніону точно або приблизно дорівнює сумі валентних зусиль цього аніону з сусідніми з ним катіонами. Під валентним зусиллям мається на увазі дріб Z/K , де Z – валентність катіона, а K – його координаційне число.

Наприклад, в структурі перовськіту Ca²⁺ має координаційне число 12, звідки кожне зусилля зв'язку на 1 O²⁻ виходить рівним $2/12 = 1/6$. Атоми титану мають валентність 4 і координаційне число 6, звідки зусилля зв'язку буде $4/6$. Кожен атом кисню оточений чотирма атомами Ca і двома атомами Ti. Звідси сума валентних зусиль катіонів, що сходяться на кожному атомі кисню, буде $4 \cdot 1/6 + 2 \cdot 4/6 = 2$, тобто дорівнює валентності аніону. Отже, для структури перовськіту правило електростатичної валентності точно виконується.

Третє правило свідчить, що наявність в координаційній структурі спільних ребер і особливо граней для двох сусідніх координаційних багатогранників катіонів зменшує стійкість структури. Цей ефект дуже істотний для багатовалентних катіонів з низькими координаційними числами.

Особливості структур з переважно ковалентним типом зв'язку. У всіх розібраних випадках під термінами «іон», «іонний зв'язок» і т.п. мається на увазі, що зв'язок в значній мірі іонний, але зовсім не обов'язково гранично іонного типу.

У тих випадках, коли замість оксидів розглядаються сульфіді, селеніди або телуриди, і при цьому в якості електронопозитивних частинок структури фігурують атоми металів VIII-а і всіх b-підгруп, то зв'язок в таких структурах буде вже дуже далеким від іонного, і правила Полінга в застосуванні до них не завжди будуть виправдовуватися. Так, структури ZnS , $CuFeS_2$ і Cu_2FeSnS_4 підпорядковуються всім трьом перерахованим вище правилам. Але, наприклад, структура PtS підпорядковується першому правилу, оскільки квадратна конфігурація у Pt , характерна для PtS , не може здійснюватися ні при якому співвідношенні розмірів іонів.

У таких структурах форма координаційного багатогранника не може бути критерієм для судження про тип зв'язку.

Всі природні сполуки складу SiO_2 мають координаційні структури, в яких кожен атом кремнію розташований в центрі тетраедра з чотирьох оксигенів, з'єднаних один з одним через загальні вершини. Сполука ж SiS_2 має ланцюгову структуру, в якій кожен тетраедр SiS_4 має по два загальних ребра з сусідніми тетраедрами і, отже, для неї третє правило Полінга вже не виправдовується (рис. 4.4).

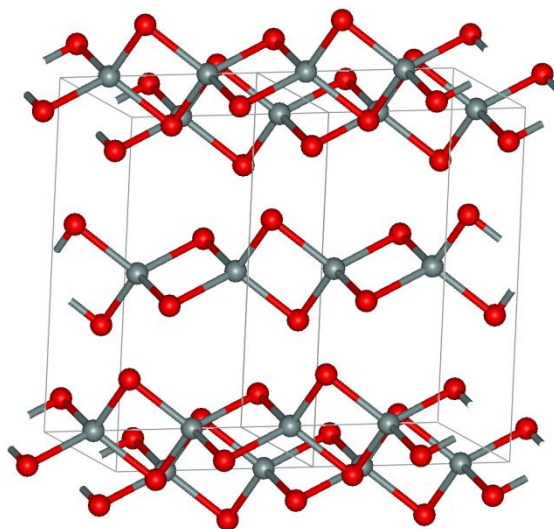


Рис. 4.4 Структура SiS_2

Кристалохімія боратів. В основу кристалохімічної систематики боратів доцільно покласти дві ознаки: 1) будову основної структурної одиниці – борокисневого полііону і 2) спосіб сполучення цих одиниць (ізолювані полііонні ланцюжки, шари і т.д.). Особливістю боратів, на відміну, наприклад, від силікатів або фосфатів, є велика різноманітність кінцевих радикалів – полііонів.

Атом бору в боратах може мати трикутну і тетраедричну координацію, тому в разі сполучення бору з киснем утворюються відповідно острови складу $(BO_3)^{3-}$ і $(BO_4)^{5-}$ (рис. 4.5).

У випадку заміни кисневого іона на гідроксильний утворюються аналогічні острови, але з іншим зарядом $[B(OH)_3]^0$ та $[B(OH)_4]^{1-}$. Змішаний трикутний острів поки відомий тільки один – $(BO_2OH)^{2-}$. Відомі також димерні трикутні острови.

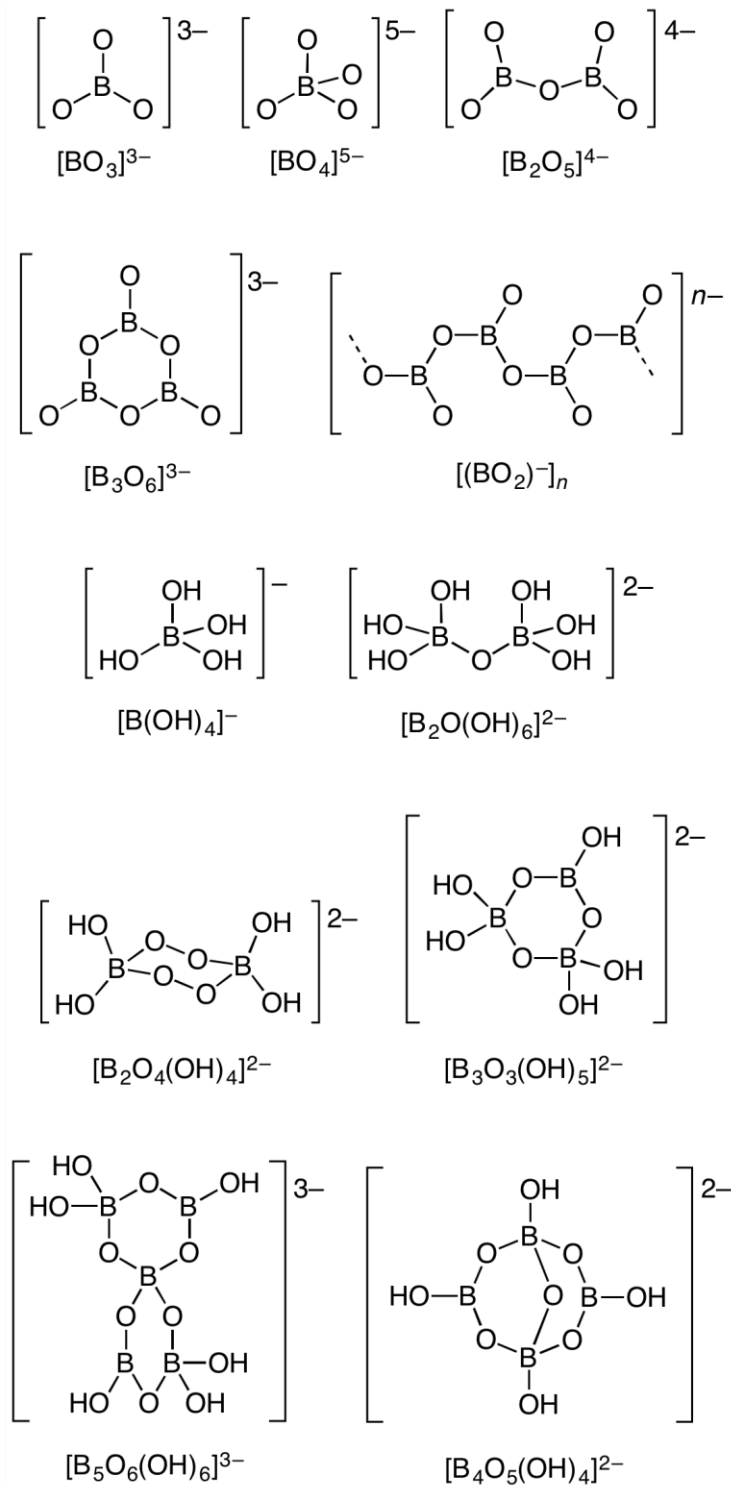


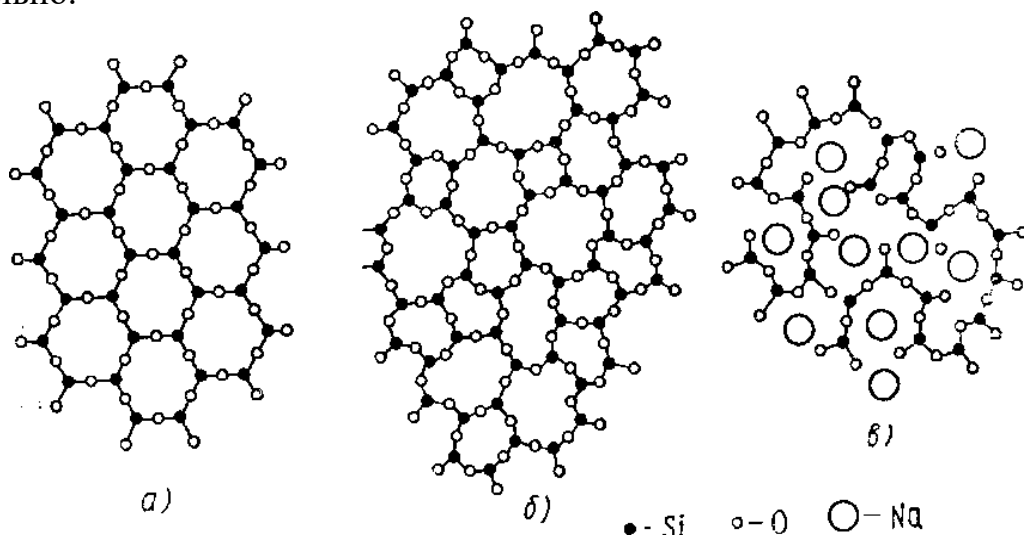
Рис. 4.5. Різні типи структур боратів

Теорії будови стекел. Особливості утворення речовин в аморфному стані. Результати різних методів структурного аналізу можна задовільно пояснити на сучасному етапі з різних точок зору. Це призвело до появи різних гіпотез про будову скла. Найбільшого визнання отримали гіпотези, представлені акад. А. А. Лебедевим (*кристалітна гіпотеза*) і Вільямом Х. Захаріассеном (*структурно-координаційна гіпотеза безперервної сітки*).

Теорія аморфної безперервної структури, або структурно-координаційна гіпотеза Захаріассена-Уоррена. Грунтуючись на сформульованих умовах склоутворюючих речовин, В. Захаріассен висунув положення, згідно з яким атоми в склі, так само як і в кристалі, повинні утворювати безперервну тривимірну ґратку.

Однак ця ґратка на відміну від ґратки кристалу несиметрична і неперіодична, внаслідок чого внутрішня енергія скла більша внутрішньої енергії кристалу, хоча для речовин, які важко кристалізуються, ця різниця невелика. Катіонокисневі поліедри, складають таку тривимірну ґратку скла, не відрізняються від таких у кристалічній речовині того ж складу. Наприклад, структура кварцового скла побудована, як і структура кристалічного кварцу, з пов'язаних один з одним тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Зв'язування окремих кремнекисневих тетраедрів в об'ємну сітку, як і в кварці, відбувається тільки по кутах тетраедрів через «місткові» аніони кисню. Як видно з рис. 4.6а, в кристалічній ґратці кварцу орієнтація кремнекисневих тетраедрів відносно один одного є суворо закономірною (кути мають певне значення). У структурі склоподібного кремнезему (рис. 4.6б) одні кремнекисневі тетраедри повернені щодо інших довільно.



а – кристалічний кремнезем; б – кварцове скло; в – натрій-силікатне скло

Рис. 4.6. Схема структурних ґраток

Кут зв'язку атомів кисню з центральними атомами кремнію змінюється від одного атома кисню до іншого. В результаті вже на відстанях більших, ніж приблизно дві міжатомні відстані, взаємне розміщення тетраедрів виявляється довільним, безладним, хоча в цілому вони всі разом утворюють безперервну тривимірну атомну структуру.

У розвиток теорії В. Захаріассена Б. Уоррен розробив уявлення про будову двох- і трикомпонентних стекол. Стекла більш складного складу, в яких присутні крім кремнію та інших катіонів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} і т.д.), також мають каркасну будову, причому основною одиницею каркасу є, як і у кварцовому склі, кремнекисневі тетраедри. Цей каркас простирається на всі напрямки і може розростатися до якої завгодно величини. Взаємне розташування кремнекисневих тетраедрів не підкоряється законам симетрії. Катіони металів, не здатні імітувати кремній, наприклад іони Ca^{2+} , Na^+ , розміщуються в проміжках між кремнекисневими тетраедрами. Розподіл в каркасі цих катіонів, як видно

з рис. 4.6в, підпорядковується лише законам *статистики*. Таким чином, при відомій схожості будови стекол і кристалічних речовин мають місце і значні відмінності.

Подібність між структурами кристалічних і склоподібних силікатів полягає в існуванні в обох станах безперервного кремнеземистого каркасу і в координаційному принципі розміщення іонів відносно один одного.

Основні відмінності між структурою скла і кристалу наступні:

1) у кристалі кремнекисневий каркас побудований за певними законами симетрії, в склі – безладно;

2) в кристалі позакаркасні катіони (Me^+ , Me^{2+}) займають певні місця в ґратці, в склі вони розташовуються статично в міжкаркасних порожнинах, збалансовуючи негативні заряди кисню;

3) в кристалі (за винятком кристалічних фаз змінного складу) вихідні компоненти знаходяться між собою в певних простих кількісних співвідношеннях, в склі оксиди можуть утворювати сполуки майже в будь-яких співвідношеннях.

З розглянутої гіпотези випливає висновок про гомогенну однорідну будову скла, бо згідно з цією теорією в ньому не можна виділити будь-яких самостійних структурних груп з переважно вираженою взаємодією між складовими їх частинками. Оскільки мікронеоднорідна будова скла на сьогодні є доведеною експериментально, то очевидно, що теорія Захаріассена не дає досить задовільного пояснення всього різноманіття відомостей про скло.

Кристалітна гіпотеза А. А. Лебедева. Ще в 1921 році А.А. Лебедев висловив припущення, що силікатне скло має прихованокристалічну будову, тобто складається з нескінченного числа дрібних кристаликів кремнезему та силікатів настільки малих, що при дослідженні склоподібних тіл вони здаються оптично однорідними і лише в деяких випадках проявляють кристалічну природу.

Подальші дослідження не підтвердили уявлень про прихованокристалічну будову склоподібних силікатів, в зв'язку з чим А. А. Лебедев висунув іншу гіпотезу – кристалітну. Відповідно до цієї гіпотези структуру стекол можна розглядати як скупчення мікроструктурних утворень з впорядкованим розміщенням атомів. Такі мікроструктурні утворення отримали назву ***кристалітів***. Центральна частина кристалітів характеризується впорядкованим розташуванням частинок, близьких до такого у кристалі, а периферія є переходом від однієї мікрообласті до іншої. Відмінною особливістю кристалітів є відсутність границі поділу фаз (рис. 4.7).

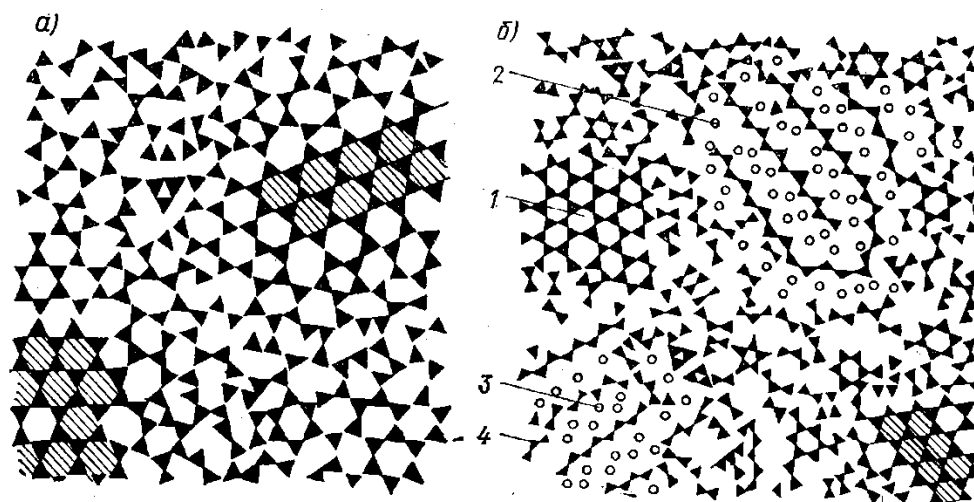


Рис. 4.7. Схема кварцового (а) і натрієво-кремнеземного (б) стекел за кристалітною теорією Лебедева

Кристаліт є тим зародком, з якого згодом може сформуватись справжній кристал. Зв'язок між кристалітом і кристалом полягає в наступному: всякий кристаліт при певних умовах може в майбутньому перейти в кристал. Він залишиться кристалітом поки ця неоднорідність у склі не має певної фазової границі, в чому і полягає відмінність кристаліта від будь-яких інших утворень, які можуть бути в склі.

Основна заслуга А. А. Лебедева полягає в тому, що він вказав на наявність у склі деякої впорядкованості. Підтвердження мікронеоднорідності стекел було отримано дослідниками з використанням різних методів дослідження. Разом з тим не можна не відзначити, що бездоганих доказів на користь кристалітної гіпотези будови скла досі не одержано. До цього часу дискутується питання про існування в склі кристалітів. Проведено велику кількість ретельних досліджень структури стекел рентгенівськими і спектральними методами, проте природа кристалітів і реальність їх існування в склі так і залишаються остаточно не доведеними.

Після появи двох розглянутих основних теорій будови скла пройшло багато років. Багато дослідників робили спроби запропонувати свої більш переконливі, на їхню думку, гіпотези будови скла. При цьому частина з них в якості відправних точок використовували теорію Захаріасена, частина – теорію Лебедева, а деякі йшли своїм оригінальним шляхом. Так з'явилась *агрегативна гіпотеза будови скла*, запропонована О. К. Ботвінкіним, *іонно-координаційна теорія*, розвинена А.А. Аппеном, *полімерна*, розроблена В. В. Тарасовим і Г. М. Бартенєвим, і ряд інших концепцій.

Таким чином, якщо в загальному вигляді характеризувати стан сучасних знань про будову скла, то можна відзначити, що більшість дослідників визнають структуру скла мікронеоднорідною, причому мова йде про неоднорідність скла в широкому сенсі геометричної, хімічної та структурної.

4.3 Поняття «мінерал», «гірська порода». Мінеральні види. Генезис мінералів

Будова земної кори. Земна кора – зовнішня тверда оболонка Землі. Нижче кори знаходиться мантія, яка відрізняється складом та фізичними властивостями – вона щільніша, містить в основному тугоплавкі елементи. Розділяє кору і мантію межа Моховичича, або скорочено Мохо, на якій відбувається різке збільшення швидкостей сейсмічних хвиль. Структуру Землі показано на рисунку 4.8.

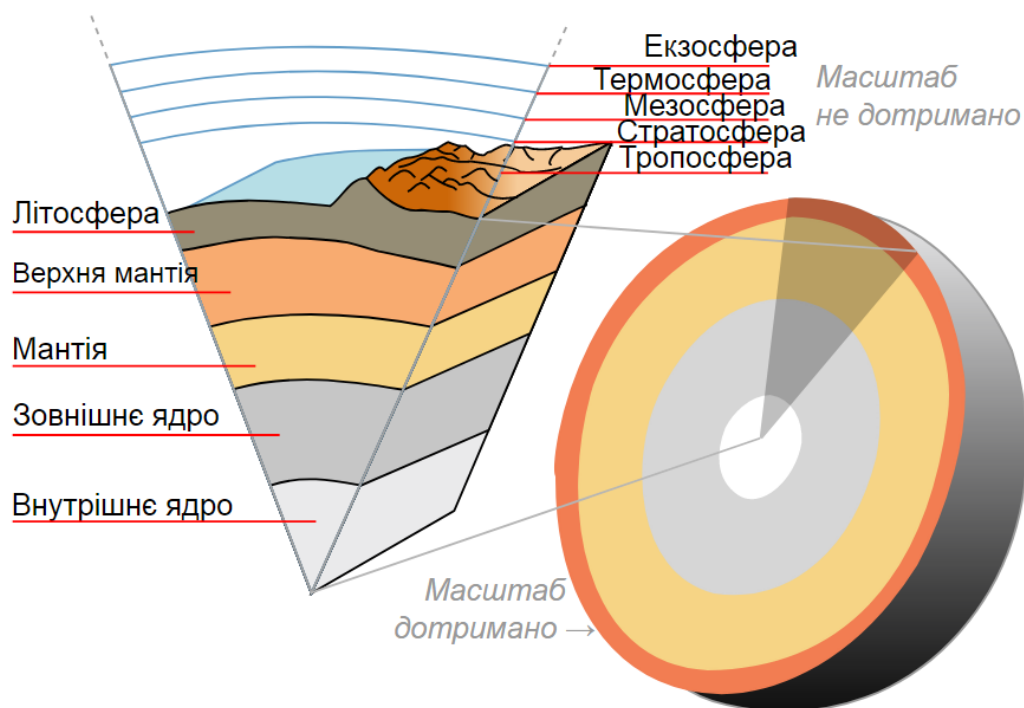


Рис. 4.8. Будова Землі у розрізі.

Земну кору на 90% складають наступні 8 елементів: кисень, кремній, залізо, алюміній, кальцій, калій, натрій, магній. Сполучення різних хімічних елементів утворюють однорідні за фізичними властивостями природні тіла – **мінерали**. Мінерали можуть входити до складу гірських порід. Кількість мінералів в гірських породах різна. **Гірські породи** – це природні агрегати більш-менш постійного мінерального або хімічного складу, що утворюють самостійні геологічні тіла. Під геологічними тілами розуміють чітко обмежену частину земної кори, яка має однакове в різних своїх частинах походження, близький вік, складається з однієї гірської породи або з одного набору порід.

Процеси утворення мінералів і гірських порід в земній корі поділяють на ендогенні, екзогенні та метаморфічні.

Ендогенні процеси, тобто процеси, що відбуваються в глибинах планет, підрозділяються на п'ять категорій: магматичні, пегматитові, пневматолітові, пневматоліто-гідротермальні і гідротермальні.

1. Магматичні процеси протікають в силікатних розплавах, що виникають в глибинах землі (в магмі). Застигання і кристалізація магми призводять до утворення різних магматичних (вивержених) гірських порід (температура 700-800 °С, іноді до 1200 °С). За способом утворення магматичні породи діляться на інтрузивні і ефузивні.

Перші формуються на більшій чи меншій глибині від поверхні землі, в товщі осадових, метаморфічних або інших вивержених порід, які вони проривають. Другі утворюються з магми, що досягла земної поверхні при виверженнях вулканів; це затверділі вулканічні лави і близькі до них породи.

2. Пегматитові процеси виражаються в тому, що після кристалізації основного об'єму магми і утворення інтрузивних порід зберігається в рідкому стані невелика частина магми, збагачена летючими речовинами і має відносно знижену температуру затвердіння. Цей залишковий силікатний розплав в подальшому дає початок особливим мінеральним тілам – різним типам пегматитових жил (початкова температура формування 600-700 °С).

3. Пневматолітові (здебільшого ексгаляційні) процеси відбуваються в кратерах, на схилах вулканів і в пустотах лавових потоків; вони проявляються в утворенні мінералів безпосередньо з вулканічних ексгаляцій – газів і парів (температура вище 200-300 °С).

4. Пневматоліто-гідротермальні процеси відбуваються під впливом на гірські породи високотемпературних газОВО-водних розчинів і носять головним чином метасоматичний характер, тобто виражаються в заміщенні мінералів, що раніше утворилися (температура 300-500 °С), новоутвореними мінеральними асоціаціями.

5. Гідротермальні процеси протікають за участю гарячих водних розчинів, висхідних з магматичних вогнищ; як правило, ці розчини циркулюють уздовж тріщин, при заповненні яких формуються характерні мінеральні тіла – гідротермальні жили. Розрізняють високотемпературні (200-300 °С), середньотемпературні (100-200 °С) і низькотемпературні (< 100 °С) гідротермальні процеси.

При **екзогенних процесах** утворюються осадові гірські породи і відповідні мінеральні родовища.

Форми прояву екзогенних процесів наступні: фізичне і хімічне вивітрювання гірських порід різного походження, перенесення продуктів вивітрювання, відкладення їх у вигляді осаду і подальше скам'яніння останнього.

1. Фізичне вивітрювання полягає в механічному руйнуванні гірських порід під впливом коливань температури повітря, замерзання і відтавання води в тріщинах, вимивання частинок гірських порід водами або видування їх вітром, подрібнення берегових скель морськими хвилями, перетирання порід при русі льодовиків і т.п.

2. Хімічне вивітрювання полягає в частковому або повному розкладанні мінералів гірських порід під впливом кисню повітря, вуглекислоти і атмосферних та ґрунтових вод. Останні зазвичай містять в розчиненому стані вугільну, іноді сірчану та інші, в тому числі органічні, кислоти, які виділяються в процесі життєдіяльності бактерій і при розкладанні рослинних залишків у ґрунтах, торфовищах та ін.

Серед продуктів хімічного розкладання гірських порід легкорозчинні сполуки (солі калію, натрію, кальцію, магнію) несуться водними потоками.

Важкорозчинні сполуки кремнію, алюмінію, заліза накопичуються і формують так звані породи вивітрювання, представлені зазвичай глинистими породами залишкового походження. Залишкові продукти можуть піддаватися подальшому розмиву, переносу і перевідкладенню в інших місцях, входячи до складу осадових порід. Специфічний характер мають процеси хімічного вивітрювання сульфідних руд, оскільки при окисленні сульфідів утворюються сірчана кислота і легкорозчинні сульфати.

3. Перенесення продуктів вивітрювання здійснюється річками, струмками, тимчасовими водними потоками, морськими хвилями і течіями, льодовиками, вітром та іншими геологічними агентами, діючими на поверхні землі. Перенесення супроводжується безперервним додатковим руйнуванням, стиранням і обливанням уламків, їх сортуванням за розміром і вагою.

4. Осадоутворення полягає в відкладенні матеріалу зруйнованих гірських порід в озерах, морях і океанах. Залежно від того, яким шляхом відбувається осадження – механічно (осадження зважених часток), внаслідок процесів коагуляції колоїдних розчинів, кристалізації з насичених істинних розчинів або, за участю живих організмів, в тому числі бактерій, розрізняють механічні, колоїдні, хімічні та біохімічні осадові процеси і відповідні осади.

5. Діагенетичні процеси охоплюють всі явища перетворення осадів відразу ж після їх відкладення і ущільнення і виражаються переважно в зневодненні гідроксидів, розкристалізації колоїдних опадів, заміщення органічних залишків карбонатами, мінералами кремнезему, сульфідами заліза і т.п. Результатом цих процесів є скам'яніння осадів (літифікація) і утворення осадових гірських порід.

6. Інфільтраційні процеси виникають при вивітрюванні гірських порід, коли значна частина хімічних елементів вилуговується ґрунтовими водами, які, просочуючись крізь товщу осадових порід, взаємодіють з ними і утворюють специфічні низькотемпературні мінеральні асоціації.

Метаморфічні процеси (метаморфізм). Розрізняють чотири типи процесів метаморфізму:

1. Регіонально-метаморфічні процеси (регіональний метаморфізм).

У зонах інтенсивного прогинання земної кори осадові і вивержені породи іноді потрапляють в умови підвищених температур і тисків, а також піддаються впливу високотемпературних водних розчинів. В результаті на великих територіях відбувається перекристалізація порід з істотною зміною їх первинного мінерального складу.

2. Динамометаморфічні процеси (динамометаморфізм). Перетворення гірських порід під впливом інтенсивного орієнтованого тиску протікає на відміну від регіонального метаморфізму в межах порівняно вузьких зон порушень суцільності порід (розломів земної кори). Цей процес виражається в деформації порід – їх дробленні, і, нерідко, супроводжується перекристалізацією.

3. Контактново-метаморфічні процеси (контактовий метаморфізм) спостерігаються навколо масивів вивержених порід (особливо гранітоїдів) і обумовлені їх тепловим впливом на осадові і осадово-метаморфічні породи.

4. Метасоматичні процеси (метасоматоз). Метаморфічні процеси в строгому сенсі терміну обмежуються явищами перекристалізації речовини гірських порід під впливом високої температури, тиску і за участю нагрітих водних розчинів, що призводить до утворення нових мінеральних асоціацій без істотної зміни валового хімічного складу вихідних гірських порід. Аналогічні процеси, що супроводжуються значною зміною хімічного складу вихідних порід, називають метасоматичними процесами. Окремим випадком останніх є контактно-метасоматичні процеси, що виражаються в хімічній взаємодії вивержених порід з контрастними за хімічним складом породами.

Між усіма перерахованими процесами мінералоутворення спостерігаються взаємні переходи, і в природі не завжди вдається їх чітко розділити.

Гірські породи поділяють на три групи:

1. Магматичні. Ці породи утворюються з розплавленої магми при її охолодженні і затвердінні. Будова цих порід залежить від швидкості охолодження магми (вище швидкість – дрібніші кристали). Виділяють *інтрузивні* (сформувалися в товщі земної кори), наприклад, граніт, і ефузивні (сформувалися в результаті виливу магми на поверхню), наприклад, базальт. Ці породи складають 60 % об'єму земної кори.

2. Осадкові породи – результат відкладення на суші і на дні океану уламків різних порід – пухких (пісок, галька) або зцементованих (піщаник), залишків організмів (вапняк, кам'яне вугілля) та продуктів хімічних реакцій (калійні солі). Вони складають близько 75 % поверхні материків. За способом утворення осадкові породи поділяють на наступні групи:

– Уламкові. Це уламки різних гірських порід. Їх утворення пов'язане з руйнуванням гірських порід під впливом природних факторів (вітер, вода, льодовик тощо). До них відносяться: щебінь, галька, гравій, пісок, глина.

– Хімічні. Утворюються з водних розчинів мінеральних речовин (кухонна і калійна сіль).

– Органічні або органогенні (біогенні). До цієї групи відносять породи що складаються з останків рослин і тварин (газ, нафта, вугілля, горючі сланці, вапняк, крейда, фосфорити)

3. Метаморфічні породи. У метаморфічні можуть перетворюватися різні породи під впливом високої температури, великого тиску, впливу розчинів і газів. (Наприклад, вапняк – мрамур, граніт – гнейс, пісок – кварцит). Мінерали і гірські породи, що використовуються людиною в своїх цілях, є корисними копалинами.

За основними типами хімічних сполук число мінеральних видів розподіляється наступним чином:

1. Силікати і алюмосилікати – 25,8%.
2. Фосфати і їх аналоги – 18%.
3. Сульфіди та їх аналоги – 13,3%.
4. Оксиди і гідроксиди – 12,7%.
5. Сульфати – 9,4%.
6. Галогеніди – 5,8%.
7. Карбонати – 4,5%.
8. Самородні елементи – 4,3%.
9. Борати – 2,9%.
10. Інші – 3,3%.

Як видно, найбільшу кількість мінеральних видів доводиться на силікати, фосфати, оксиди, сульфіди і сульфати. На частку цих сполук в цілому припадає близько 80 %.

Однак у ваговому відношенні ми маємо суттєво іншу картину. Згідно з даними перерахунку кларків В.І. Вернадського, А.Е. Ферсмана та ін., у відомій нам частині земної кори для найголовніших типів хімічних сполук ми отримуємо наступний порядок цифр вмісту у вагових відсотках:

1. Силікати – близько 75 % (на частку польового шпату припадає 55 %).
2. Оксиди і гідроксиди – близько 17 %, причому на кварц (разом з халцедоном і опалом) припадає 12,6 %, а на оксиди і гідроксиди заліза – 3,6 %.
3. Карбонати (головним чином кальцит і доломіт) – близько 1,7 %.
4. Фосфати та їх аналоги (переважно апатит) – близько 0,7 %.
5. Хлориди і фториди – близько 0,5 %, причому з хлоридів найбільшим поширенням є галіт, з фторидів – флюорит.
6. Сульфідні і сульфатні – 0,3-0,4 %; з сульфідів чільне місце займає сульфід заліза – пірит.
7. Самородні елементи – близько 0,1 %; в тому числі близько 0,04 % припадає на частку азоту і близько 0,01 % – на частку кисню.

Ці дані показують, що одні тільки силікати і кварц в земній корі складають близько 87 % за вагою, тоді як такі типи хімічних сполук, як фосфати і їх аналоги, сульфідні, сульфатні, оксиди (крім кварцу і оксидів заліза), які в природних умовах представлені численними мінеральними видами, у ваговому відношенні складають дуже незначну частку валового складу земної кори. Проте слід підкреслити, що саме ці типи хімічних сполук містять багато цінних металів, таких важливих для гірничо-металургійної, хімічної та інших галузей промисловості.

Особливості складу і розподілу мінералів в земній корі. Загальна кількість природних хімічних сполук (мінералів) незрівнянно менша, ніж їх можна отримати штучним шляхом в лабораторних умовах, незважаючи на те, що природні реакції представляють набагато більш грандіозну за масштабами картину явищ. Число нових мінералів, що відкриваються щорічно незважаючи на застосування досить досконалих і потужних сучасних засобів дослідження речовини, за останні десятиліття не настільки вже значне (зазвичай не більше 10). Загальна кількість відомих в даний час мінеральних видів в області неорганічної природи не вище 1500, тоді як число штучних сполук, отриманих до останнього часу, виражається багатьма сотнями тисяч і при сучасному розвитку технічних засобів синтезу постійно збільшується.

В *ендогенних утвореннях* найменше число мінеральних видів спостерігається в вивержених гірських породах, що виникли в умовах високих температур і тисків. У постмагматичних утвореннях, особливо в гідротермальних родовищах, встановлюється незрівнянно більше число найрізноманітніших за типом сполук мінеральних видів. Однак найбільш багаті мінералами *екзогенні утворення*, що виникають в умовах низьких температур і тисків, в умовах водно-повітряного середовища при високому парціальному тиску кисню, і, нарешті, в умовах широко розвиненого органічного життя на землі.

4.4 Класи сульфідів, оксидів та солей

Сульфідні. Цей клас об'єднує мінерали, які є сполуками металів з сіркою (S) – власне сульфідні, Se – селеніди, Te – телуриди, As – арсеніди, Sb – антимоніди, Bi – вісмутиди, які виступають в ролі аніонів. Сюди ж відносять мінерали, в аніонній частині яких одночасно присутні елементи п'ятої і шостої груп періодичної системи

Д.І. Менделєєва. Це сульфоарсеніди (кобальтин CoAsS , арсенопірит FeAsS) і сульфосоли.

У найпростішому випадку аніони цього класу сполук – одиничні аніони S^{2-} , As^{3-} , що утворюють моносульфід. У більш складних – комплексні аніонні угруповання типу $[\text{S}_2]^{2-}$ "гантель"; $[\text{AsS}]^{3-}$, що утворюють дисульфід, а також аніонні радикали типу $[\text{AsS}_3]^{3-}$, що утворюють сульфосоли.

У якості катіонів в сульфідах найбільш поширеними є елементи Fe , Co , Ni , Cu , Ag , Hg , Zn , Pb , Mo , As , Sb , причому панівне значення має залізо. Ряд елементів: Cd , In , Ga , Tl зустрічаються переважно в розсіяному стані у вигляді ізоморфних домішок або вкрай рідко утворюють самостійні мінеральні види. Для більшості сульфідів характерним є широкий розвиток ізо- і гетеровалентного ізоморфізму.

Ізоморфні заміщення характерні як для катіонів, так і для аніонів. Наприклад, у сфалериту ZnS спостерігається ізовалентний ізоморфізм $\text{Zn}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} , а також гетеровалентний ізоморфізм $2\text{Zn}^{2+} = \text{Ag}^+ + \text{Ga}^{3+}$; $2\text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+}$. Гетеровалентний ізоморфізм в галеніті PbS здійснюється за схемою $2\text{Pb}^{2+} = \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ (або Bi^{3+}). У галеніті можливе також ізовалентно обмежене заміщення в аніонній частини $\text{S}^{2-} = \text{Se}^{2-}$. Ізовалентні заміщення характерні також в аніонних радикалах блідих руд: $[(\text{As}_{1-n}\text{Sb}_n)\text{S}_3]^{3-}$ та $\text{As}^{3+} = \text{Sb}^{3+}$. У сульфідах досить широко виявлено явище поліморфізму. Це поліморфні модифікації ZnS : сфалерит, кубічна сингонія і вюрцит, гексагональна сингонія; FeS_2 : пірит, кубічна сингонія і марказит, ромбічна сингонія; HgS : кіновар, тригональна сингонія і метацинабарит, кубічна сингонія; Fe_{1-x}S : піротин, гексагональна сингонія і моноклінна сингонія. Сульфідні та їх аналоги характеризуються яскраво вираженим ковалентним типом хімічного зв'язку з донорно-акцепторним характером його прояву та істотним внеском металічного і вандерваальсового зв'язків.

Ізо- і гетеродесмічний характер хімічного зв'язку визначає різноманітність структурних мотивів в сульфідах. Серед них відомі мінерали з координаційною, острівною, ланцюговою, шаруватою і каркасною структурами.

Кристалохімічні особливості сульфідів, типи хімічного зв'язку та їх склад визначають характерні для сульфідів фізичні властивості.

Для більшості сульфідів з ковалентно-металічними зв'язками характерні металічний блиск, висока електропровідність, напівпровідникові властивості. Колір їх сірий, жовтуватий або бронзово-жовтий. Шаруваті і ланцюгові сульфідні мають низьку твердість від 1 до 2,5. Координаційні моносульфідні мають помірну твердість від 2 до 4, а у дисульфідів і їх аналогів зі зростанням частки ковалентності твердість сягає 6-6,5 одиниць. Переважно ковалентні моносульфід з координаційною (сфалерит), ланцюговою (кіновар), молекулярно-шаруватою (аурипігмент), молекулярно-острівною (реальгар) структурами відрізняються алмазним блиском, напівпрозорістю, яскравими кольорами, низькою та помірною твердістю.

Сульфідні мають переважно гідротермальне походження. Вони також утворюються у магматичних процесах. У гіпергенних умовах утворюються в зоні вторинного сульфідного збагачення і в осадових породах. Сульфідні виявлені в метеоритах, а також зразках місячного ґрунту.

У поверхневих умовах сульфідні (за винятком кіноварі) легко окислюються, переходячи в сульфати. За їх рахунок утворюються різні вторинні мінерали – оксиди, карбонати, сульфати, силікати, а також самородні метали.

Всього до класу сульфідів відносять більше 250 мінеральних видів, але загальний вміст їх в земній корі незначний і не перевищує 0,15 %. Широко поширені і зустрічаються у великих кількостях близько 20 з них. Найбільше поширення мають пірит і піротин, на частку яких припадає близько 80 % всіх відомих нам сульфідів. Переважна ж кількість сульфідів (близько 200) є рідкісними і спостерігаються в незначних кількостях. Роль сульфідів надзвичайно велика як сировини для отримання кольорових, благородних і багатьох рідкісних металів. Особливий інтерес проявляється до електрофізичних і оптичних властивостей сульфідів. Їх спеціально вирощують у вигляді монокристалів, що знаходять застосування в якості напівпровідників.

Класифікація сульфідів за кристалохімічним принципом досить складна задача, але, в цілому, порядок опису і класифікації сульфідів, наведений в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Класифікація сульфідів

Координаційні	Ланцюгові	Острівні
галеніт PbS куб. сфалерит ZnS куб. халькопірит CuFeS ₂ тетра.	кіновар HgS триг.	марказит FeS ₂ ромб. пірит FeS куб. арсенопірит FeAsS ромб.

Оксиди і гідроксиди. До оксидів належать мінерали, що є сполуками металів та металоїдів з киснем; гідроксиди містять групу (OH)⁻, додаткові аніони та (або) воду. Оксиди налічують близько 300 мінеральних видів, гідроксиди - понад 80. Вони складають 17 % маси літосфери. Серед представників цього класу такі широко поширені мінерали, як сімейство кремнезему (кварц, опал і ін.), на частку якого припадає близько 12,6 % від маси літосфери; оксиди і гідроксиди заліза (3,9 %), алюмінію.

У побудові кристалічних структур оксидів з аніонів бере участь O²⁻, в гідроксидах – (OH)⁻. Розміри іонних радіусів обох аніонів приблизно однакові та складають 1,36 Å. Відомі також мінерали, які одночасно містять O²⁻ і (OH)⁻-іони. В оксидах і особливо гідроксидах встановлено наявність води – адсорбованої та кристалізаційної. В якості катіонів головну роль відіграють такі елементи як Si, Ti, Fe, Al, Mn. Хімічні елементи, що входять до складу оксидів, це так звані літофільні елементи ("Літос" грец. – камінь), що відрізняються підвищеною спорідненістю до кисню.

Для більшості мінералів характерний іонний зв'язок між катіонами та аніонами. Оксидів з ковалентним зв'язком набагато менше, хоча до них відносяться широко поширені мінерали сімейства кремнезему. У мінералах складного складу, що містять Fe, Ti, Nb та ін., існують також компоненти ковалентного і металічного зв'язків. У гідроксидах суттєвим є вплив і водневих зв'язків.

У хімічному відношенні ці мінерали чітко поділяються на прості та складні. Склад їх може відхилятися від ідеального внаслідок ізоморфізму, причому ізоморфізм більш типовий для складних оксидів, ніж для простих. Для простих оксидів характерна надзвичайна обмеженість ізоморфних заміщень. Вміст домішок в них зазвичай не

перевищує 1 % і досягає декількох відсотків тільки в разі гетеровалентного ізоморфізму. Велике обмеження на ізовалентний ізоморфізм накладає відмінність в типі хімічного зв'язку окремих мінералів. Ілюстрацією цього твердження є пара мінералів: рутил TiO_2 (іонний зв'язок) – каситерит SnO_2 (ковалентний зв'язок). Тут повне змішування досягається тільки для високих температур, тоді як в нормальних умовах вона вкрай обмежена.

Поряд з ізовалентним ізоморфізмом типу $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$; $\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ і, перш за все, в складних оксидах, широко поширений гетеровалентний ізоморфізм типу $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+} = \text{Ce}^{3+}\text{Fe}^{3+}$; $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+}$. Ізо- і гетеровалентний ізоморфізм спостерігається в оксидів та гідроксидів з іонним зв'язком, причому в перших повніше, ніж в останніх. У той же час оксиди з ковалентним зв'язком (кварц, каситерит) характеризуються високою чистотою і зазвичай близькі до своїх теоретичних формул.

У структурному відношенні для оксидів найбільш характерні координаційні структури. Острівні структури не характерні для них. Гідроксиди часто утворюють шаруваті структури з іонним зв'язком в межах шару і вандерваальсовим зв'язком між шарами. В оксидах каркасної структури угруповування тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ (в кварці), октаедрів $[\text{TiO}_6$ або $\text{NbO}_6]$ (в пірохлорі) з'єднуються один з одним спільними атомами кисню. Мінерали координаційної та каркасної структур в основному мають ізометричний вигляд, а ланцюгові оксиди, як правило, є видовжено-призматичними кристалами. Мінерали стрічкових і шаруватих структур утворюють площиновидні кристали і лускаті агрегати, часто з добре вираженою спайністю в одному напрямку.

Значна частина оксидів безбарвна або слабо забарвлена, як це характерно для іонних сполук. Їх забарвлення пов'язане з присутністю *іонів-хромофорів*. Так, корунд, що містить ізоморфну домішку іону Cr^{3+} , набуває яскраво-червоного забарвлення (рубін). Оксиди, що містять Fe, Mn, Ti, Nb, Ta мають чорне або темно-буре забарвлення. Максимальну твердість мають оксиди координаційної структури (корунд, шпінель), а також прості оксиди каркасної структури (кварц) та ланцюгової структури (каситерит). Більшість інших оксидів має середню твердість від 5 до 6.

Поява низьковалентного іона $(\text{OH})^-$ замість O^{2-} призводить до зменшення сили зв'язку катіонів з аніонами. Наслідком цього є зниження густини і твердості гідроксидів в порівнянні з оксидами тих же елементів (табл.4.5).

Основна частина оксидів та гідроксидів утворюється в гіпергенних умовах в самих верхніх частинах земної кори на межі з атмосферою, що містить вільний кисень. Глибина інтенсивного проникнення вільного кисню в земну кору контролюється в основному рівнем ґрунтових вод. Хімічні реакції, що призводять до утворення оксидів та гідроксидів, відбуваються в основному в корі вивітрювання і зоні окислення сульфідних родовищ, а також у водних басейнах – болотних, озерних і морських, де часто виникають складні мінеральні суміші, що складаються з гідроксидів заліза (бурі залізняки), алюмінію (боксити), марганцю (вади), які є важливими рудами цих металів.

Таблиця 4.5 – Зміна фізичних властивостей мінералів при переході від оксидів до гідроксидів

Елемент-катіон	Мінерал	Формула	Сингонія	Густина, г/см ³	Твердість за шкалою Мооса
Al	Корунд	Al ₂ O ₃	Тригональна	3,95	9
Al	Гібсит	Al(OH) ₃	Моноклінна	2,44	2,5-3
Al	Діаспор	AlOОН	Ромбічна	3,40	6-7
Fe	Гетит	FeOОН	Ромбічна	4,20	5-5,5
Fe	Гематит	Fe ₂ O ₃	Тригональна	5,26	5-6

При підвищенні температури, процесах діагенезу і метаморфізму повні гідрати типу Al(OH)₃ переходять в оксигідрати типу AlOОН, FeOОН, а потім в оксиди: прості Al₂O₃, Fe₂O₃ і складні MgAl₂O₄, FeFe₂O₄. В ендегенних процесах виникає значно менше оксидів та гідроксидів, проте деякі з них мають значне розповсюдження. Оксиди є найважливішими рудами чорних і кольорових металів, а також багатьох неметалічних корисних копалин. Одні з найпоширеніших і найбільш важливих для промисловості є наступні сполуки:

1. Прості координаційні

Гематит Fe₂O₃ триг.

Корунд Al₂O₃ триг. (рубін, сапфір)

2. Ланцюгові

Піролюзит MnO₂ тетр.

3. Каркасні

Кварц SiO₂ триг. (гірський кришталь, халцедон, аметист)

Опал SiO₂·nH₂O аморфні.

4. Складні координаційної структури

Магнетит FeFe₂O₄ куб.

Ільменіт FeTiO₃ триг.

Гідроксиди:

Манганіт MnOОН мон.

Гібсит Al(OH)₃ мон.

Беміт AlO(OH) ромб.

Діаспор AlOОН ромб.

Гетит FeOОН ромб. (гідрогетит, лимоніт, бурий залізняк)

Брусит Mg(OH)₂ триг. (немаліт)

Солі. Карбонати відносяться до широко поширених мінералів земної кори, хоча відомо близько 80 мінералів цього класу. Карбонати – це солі вугільної кислоти, головним чином таких елементів як Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Zn, Na, Cu та деяких рідкоземельних елементів. До складу карбонатів часто входять додаткові аніони OH⁻, F⁻, рідше Cl⁻. Ізоморфізм в карбонатах обмежується переважно ізовалентними заміщеннями (здебільшого двохвалентних катіонів). В основі структури карбонатів лежить аніонний радикал [CO₃]²⁻, який не здатний до поліконденсації, і тому, всі карбонати за аніонним мотивом є острівними мінералами. Для карбонатів характерні змішані типи зв'язку:

ковалентний зв'язок в середині радикалу $[\text{CO}_3]^{2-}$ та іонний зв'язок між катіоном і аніоном. У карбонатах з додатковим аніоном OH^- розвинені також водневі зв'язки.

Більшість карбонатів має досконалу спайність, а на гранях кристалів і площинах спайності характерний скляний блиск. Середня твердість становить близько 3, коливаючись від 1-1,5 (сода) до 3,5-4 (доломіт). Основна маса карбонатів безбарвні або білого кольору мінерали. Забарвлення визначається входженням до складу мінералів того чи іншого іона - хромофора, (Cu – містять карбонати зеленого або синього кольору, Fe – містять світло-жовті до бурого кольору). Найбільша різноманітність забарвлень пов'язана з механічними включеннями в карбонати інших речовин і мінералів: чорний кальцит – включення бітуму; зелений – включення хлориту; червоний – включення гематиту і т.д. Карбонати відрізняються високою розчинністю в кислотах з виділенням CO_2 . Зазвичай легко у нормальних умовах розчиняються кальцит, арагоніт, малахіт, азурит.

Карбонати є складовою частиною як магматичних (кальцит), так і гідротермально-метасоматичних карбонатів (доломіт, сидерит). Це звичайні жильні мінерали гідротермальних жил середніх і низьких температур (в асоціації з сульфідами). Часто зустрічаються в скарнових родовищах, а також утворюються в процесах осадження, як органогенних, так і хемогенних (кальцит). Карбонати – це звичайні мінерали кори вивітрювання силікатних порід в умовах сухого і спекотного клімату (магнезит). Карбонати Zn, Pb, Cu – характерні для зон окислення рудних сульфідних родовищ (малахіт, азурит). Метаморфічні процеси ведуть до утворення кальцитових і доломітових мрамурів. Карбонати легко вилугуюються, в результаті чого з'являються різні форми розчинення аж до величезних карстових печер. Карбонати Fe^{2+} і Mn^{2+} легко окислюються з утворенням оксидів і гідроксидів.

До найбільш розповсюджених карбонатів можна віднести наступні мінерали:

без додаткових аніонів (прості)

кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, тригональна
арагоніт $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, ромбічна
магнезит $\text{Mg}[\text{CO}_3]$, тригональна
сидерит $\text{Fe}[\text{CO}_3]$, тригональна
доломіт $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, тригональна

з додатковими аніонами

малахіт $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$, моноклінна
азурит $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$, моноклінна
сода $\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, моноклінна

Карбонати широко використовують у хімічній технології кераміки та скла. При виготовленні скла карбонати використовують для введення в скломасу оксидів натрію, кальцію та магнію. Для цього використовують соду, магнезит, доломіт а також кальцит/арагоніт (крейду). Використання глин, що мають підвищений вміст карбонатів дозволяє знизити температуру випалення керамічних виробів. Крім того, карбонати є важливою складовою при виробництві неорганічних в'язучих матеріалів, таких як цемент та вапно.

Сульфати. До класу сульфатів відносять солі сірчаної кислоти. Вони налічують близько 200 мінералів. За особливостями складу сульфати можна розділити на безводні та водні. Найбільш поширеними елементами, що утворюють катіони сульфатів, є Ca, Ba, Sr, Na. Типові халькофільні елементи Cu, Zn, а також перехідні елементи Mn, Fe

зустрічаються в одиничних рідкісних мінералах. У більшості сульфатів ізоморфні заміщення обмежені, а досконалий ізоморфізм відзначений тільки між баритом $Ba[SO_4]$ та целестином $Sr[SO_4]$. Структура сульфатів характеризується присутністю тетраедричних груп $[SO_4]^{2-}$. Тетраедри $[SO_4]^{2-}$ не здатні до конденсації тому всі сульфати є мінералами з острівної структурою. Для сульфатів характерний іонний тип зв'язку між катіонами та радикалом. Для багатьох сульфатів відомі добре ограновані кристали та їх друзі, щільні маси різної зернистості, землясті агрегати, кірки, висоли на ґрунті.

Більшість сульфатів безбарвні, прозорі або білого кольору. Багато з них (барит, целестин, ангідрит) мають блакитне забарвлення, пов'язане з радіаційними дефектами структури, які виникають після іонізуючого опромінення. Деякі сульфати забарвлені механічними домішками, в тому числі бітумами. Сульфати – це м'які мінерали, їх твердість, як правило, не вище 3,5, причому для водних сульфатів вона нижча – близько 2. Багато сульфатів легко розчиняються у воді.

Основна маса сульфатів має осадове походження - це хімічні морські і озерні осади, багато з них є мінералами зони окиснення, відомі також сульфати, що утворилися в результаті вулканічної діяльності. Можуть утворюватися також в гідротермальних процесах мінералоутворення у вигляді головних жильних мінералів (барит, рідше целестин, ангідрит). З дегідратацією гіпсових пластів пов'язане утворення ангідриту в метаморфічних породах. Цілий ряд сульфатів утворюють великі скупчення і мають велике значення, в основному, для будівельної та хімічної промисловості.

Серед важливих сульфатів слід виділити наступні мінерали:

безводні острівні сульфати

ангідрит $Ca[SO_4]$ ромбічна

тенардит $Na_2[SO_4]$ ромбічна

водні острівні сульфати

гіпс $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$ моноклінна (алебастр)

мірабіліт $Na_2[SO_4] \cdot 10H_2O$ моноклінна

Галоїди. До галогенідів відносяться сполуки Cl, F, Br і I головним чином з лужними і лужноземельними елементами. Всього відомо близько 100 мінералів цього типу сполук. Найпоширенішими катіонами хлоридів є елементи – Na, K, Mg. Для фторидів це також літофільні елементи, але на перше місце серед них виходить Ca, потім Na, Al, Mg. Більшість фторидів є безводними мінералами. Найбільш поширені сполуки Cl і F. Сполуки Br і I зустрічаються рідко та самостійних мінералів практично не утворюють.

У галогенідах простого складу переважають зв'язки іонного типу та координаційні ізодесмічні структури. Ізоморфні заміщення в більшості галогенідів обмежені і тільки у високотемпературних фторидів вони іноді широко проявляються (флюорит).

Іноді галогеніди відомі у вигляді ізометричних кристалів, щіток, а також суцільних щільних мас різного ступеня зернистості. Для багатьох з них характерні також нальоти, вицвіти. Основна маса галогенідів безбарвна або має білий колір з сіруватим або жовтуватим відтінком. Забарвлення галогенідів виникає або за рахунок дефектів їх кристалічної ґратки, або за рахунок механічних домішок. Хлориди літофільних елементів добре розчинні у воді, тоді як фториди – не розчинні. Велика частина галогенідів має скляний блиск і низьку до середньої твердість. Вони часто прозорі, звичайним для них є досконала спайність.

Хлориди літофільних елементів, які добре розчинні, практично не зустрічаються в гіпогенних асоціаціях. Вони накопичуються в морській воді і при її упарюванні можуть утворювати великі хомогенні родовища. Виділення їх в цьому випадку відбувається відразу після виділення карбонатів та гіпсу в наступній послідовності: карбонати – гіпс (ангідрит) – галіт + гіпс – галіт + ангідрит – галіт + полігаліт ($K_2Ca_2Mg[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$) – Mg і K – хлориди, причому характер асоціацій визначається в першу чергу температурою кристалізації.

Переважає маса фторидів – гіпогенні мінерали. Вони відомі в магматичних породах, де зустрічаються у якості акцесорних мінералів, пегматитах, грейзенах і гідротермальних жилах. У всіх цих процесах утворюється флюорит. В процесі вивітрювання фтор рідко досягає морських басейнів і зазвичай зв'язується у флюорит (ратовкіт).

В процесі метаморфізму основна маса галогенідів нестійка, виняток становить флюорит. Галогени розсіюються в галогеномісних силікатах (амфіболи, слюди та багато інших).

Деякі галогеніди, накопичуючись в великих кількостях, мають промислову цінність. Це перш за все галіт, сильвін, флюорит. Галіт і сильвін є сировиною для хімічної промисловості. Основна маса галіту використовується в харчовій промисловості. Сильвін використовують в якості агрохімічного сировини. Флюорит використовується в технологічному процесі виплавки алюмінію з глинозему, а також є джерелом рідкоземельних елементів. Прозорі кристали флюориту знаходять застосування в спеціальній оптиці. Найбільш важливими представниками цього класу мінералів можна віднести прості галогеніди координаційної структури: флюорит CaF_2 кубічна, галіт $NaCl$ кубічна, сильвін KCl кубічна та складні водні галоїдні сполуки карналіт $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ромбічна.

Фосфати. Цей клас мінералів об'єднує солі фосфорної, арсенатної та ванадієвої кислот та налічує понад 300 мінералів. Найбільш численні серед них фосфати. Однак, більшість мінералів цього класу мало поширені та рідко утворюють великі скупчення.

Основними елементами, що утворюють катіони у фосфатах, – це Ca, Fe, U, Cu, Al, Fe. У якості додаткових аніонів велику роль відіграють також OH^- , F^- , Cl^- . Значну роль в складі мінералів даного класу відіграє вода, яка входить до складу більше 50 % фосфатів.

Більшість фосфатів кристалізуються у вигляді видовжених (або голчастих) кристалів, іноді кристали площиновидні. Майже для всіх мінералів цього класу характерні землісті агрегати, нальоти, кірки, щільні скупчення. Багато мінералів відрізняються яскравим забарвленням, пов'язаним з вмістом іонів-хромофорів. Це відноситься до великої кількості мінералів, що містять уран та мають яскраво-жовтий або смарагдово-зелений колір. Мінерали, що містять Cu – від зелених з різними відтінками до зеленувато-блакитних; Co – рожеві до малиново-червоного; Fe – бурі, жовті, сині; Mn – рожеві. Більшість фосфатів та їх аналогів мають низьку та середню твердість і вона рідко сягає 5.

Переважає частина мінералів цього класу, включаючи всі арсенати і ванадати, а також всі водні сполуки, є мінералами поверхневих процесів. Найбільш часто це зона

окислення сульфідних родовищ, що знаходяться в країнах з тропічним кліматом. Значні кількості вони утворюють також в процесах накопичення опадів (фосфорити, апатит). Менша кількість фосфатів виникає в результаті магматичного або пегматитового процесів (apatит, монацит). Апатит є мінералом, який може формуватись практично у всіх процесах мінералоутворення.

При значних концентраціях фосфати використовуються як руди для добування рідкоземельних металів, урану та інших елементів, а також для одержання фосфорних добрив.

До найбільш яскравих представників цього класу можна віднести наступні фосфати: безводні з додатковими аніонами апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ гексагональна; водні без додаткових аніонів віваніт $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ моноклінна; водні з додатковими аніонами бірюза $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ триклинна.

Нітрати. До цього класу належать солі азотної кислоти, що зустрічаються в природі. Всього відомо не більше 20 мінералів цього типу сполук. Провідними катіонами є літофільні елементи – Na, K, Ca, Mg. Серед нітратів є як водні, так і безводні мінерали. Нітрати структурно споріднені з карбонатами. В їх структурі є плоскі трикутні групи $[\text{NO}_3]^-$, схожі на групи $[\text{CO}_3]^{2-}$. Найбільш широко розповсюджені селітри натрію та калію. Натрієва селітра ізоструктурна з кальцитом та однакова з ним виглядом кристалів і спайності. Калієва селітра є структурним аналогом арагоніту. Більшість нітратів має досконалу спайність і низьку твердість (1,5-2). За винятком мінералів міді, усі нітрати безбарвні або білі. Розчинність нітратів у воді висока.

Нітрати можуть утворюватися або шляхом розкладання і окиснення органічних речовин, або з амонійних солей, що виділилися при вулканічних виверженнях, а також в процесі вивітрювання. Головні родовища цих мінералів знаходяться в континентальних районах з сухим, спекотним кліматом (північні пустелі Чилі). У цих родовищах нітрати асоціюють з галогенідами, сульфатами, селенатами та деякими йодатами. Нальоти і вицвіти калієвої та натрієвої селітри утворюються в порожнинах і тріщинах порід в результаті діяльності азотних бактерій, а також при взаємодії азотистих органічних речовин і лужних солей. У більшості випадків нітрати використовуються як добриво для введення азоту.

Серед важливих представників варто відзначити: калійна селітра - $\text{K}[\text{NO}_3]$ ромбічна; натрієва селітра - $\text{Na}[\text{NO}_3]$ тригональна.

4.5 Клас силікатів

Силікати є одним з найбільш складних за хімічним складом класів неорганічних речовин. Вони включають речовини, що містять кремній та кисень разом з багатьма іншими елементами. Тільки поява рентгеноструктурного аналізу дозволила з'ясувати правильні структурні формули цих сполук. Насьогодні, класифікація силікатів базується на характері поєднання кремнекисневих тетраєдрів у різних сполук.

Острівні силікати мають структуру, близьку до щільної упаковки, відрізняються найбільшою густиною та високою твердістю. Характерною рисою острівних кристалічних структур силікатів є наявність у них в якості структурно відокремлених одиниць тетраєдричних аніонів $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Вони розташовуються ізольовано, тобто жоден з кисневих іонів, що оточують іон Si не є спільним для інших, суміжних з ним

тетраедрів. Серед катіонів острівних силікатів переважають елементи Mg, Fe, Ca, а також Al, Fe(III), іноді Be(II), Ti(IV), Zr. Лужні елементи Na і K зустрічаються у виняткових випадках. Алюміній, на відміну від інших типів силікатів, практично ніколи не входить до структури мінералів в координації 4, тобто не замінює Si в його тетраедричних групах. Фізичні властивості острівних силікатів досить характерні і обумовлені особливостями кристалічних ґраток цих мінералів. Форма кристалів, як правило, ізометрична. Мінерали мають високу твердість та дещо підвищену питому вагу, внаслідок щільної упаковки іонів. Це безбарвні або слабко забарвлені мінерали. Інтенсивне забарвлення буває тільки у мінералів, що містять іони-хромофори. Серед острівних силікатів можна виділити основні типи:

Олівін $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ромбічна (сировина для виробництва технічного скла та кераміки).

Група гранатів $\text{R}^{2+}_3\text{R}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3$ кубічна

альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

піроп $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$

спесартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ з ізольованими одиничними тетраедрами

кіаніт (дистен) $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ триклинна з ізольованими здвоєними тетраедрами та

додатковими аніонами:

епідот $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ моноклинна

кільцеві: берил $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ гексагональна

турмалін $\text{Na}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Fe})_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH,F})_4$ тригональна

Ланцюгові силікати (піроксени). Назва походить від грецьких слів – "пір" – вогонь та "ксанос" – чужий. Назва була надана цій групі мінералів в зв'язку з тим, що спочатку вважали їх нехарактерними для магматичних порід. До ланцюгових силікатів відносяться мінерали, в структурі яких є ланцюг $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраедрів. У піроксенах період ідентичності таких ланцюжків дорівнює двом (рис. 4.9). Загальну формулу піроксенів можна записати як $\text{R}^{2+}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

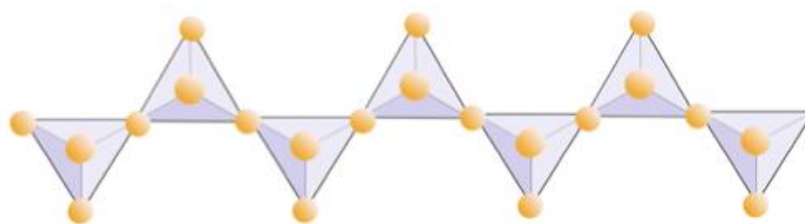


Рис. 4.9. Структура піроксенів

Найголовнішими елементами, що входять до складу мінералів в якості катіонів (R), є Mg, Fe, Ca, Na, Al, Mn. Особливо слід підкреслити значне збільшення ролі натрію у цих мінералах. Він входить до складу піроксенів не тільки як ізоморфна домішка, але і в якості головного елемента (егірин).

Серед піроксенів можна виділити безперервні ізоморфні ряди: енстатит-гіперстен; діопсид-геденбергіт; егірин-авгіт. Мінерали рідко відповідають складу будь-якого

крайнього члена, і для них зазвичай спостерігаються широкі ізовалентні та гетеровалентності ізоморфні заміщення: $Mg^{2+}Si^{4+} = Al^{3+}IV + Al^{3+}VI$, $Ti^{3+}Al^{3+}IV$, $Fe^{3+}Al^{3+}IV$; $Ca^{2+}(Mg^{2+}, Fe^{2+}) = Na^{+} + Fe^{3+}, Na^{+} + Al^{3+}VI$. Особливе місце серед піроксенів займає сподумен, який практично не дає ізоморфних сумішей ні з одним з перерахованих мінералів. Залежно від складу піроксенів можна виділити наступні: **залізо-магнезіальні піроксени, кальцієві піроксени, лужні (Na, Li) піроксени**.

Зазвичай це стовпчасті, доволі витягнуті, іноді голчасті кристали. Характерні довгі та заплутано-волокнисті агрегати. Оскільки зв'язок всередині Si_2O_6 -ланцюжків сильніший, ніж між ними, піроксени мають призматичну спайність, причому кут між двома напрямками спайності майже прямий. Цим піроксени відрізняються від амфіболів, що мають призматичну спайність з кутом, близьким до 60 або 120 градусів.

Відповідно до структури, для піроксенів характерний псевдотетрагональний вигляд кристалів, що відрізняється від псевдогексагонального або ромбічного перерізу амфіболів. Зазвичай це високотемпературні мінерали магматичних асоціацій ультраосновного і основного складу, а також порід глибокого ступеня метаморфізму (залізисті кварцити); деякі з них зустрічаються в значних кількостях в пегматитах (сподумен). Для лужних порід характерний егірін. Моноклінні піроксени (діопсид, геденбергіт) і піроксеноїди (воластоніт) – типові мінерали скарнів.

Стрічкові силікати (амфіболи). Назва походить від грецького "амфіболос" – двозначний, незрозумілий – через складний змінний склад. У порівнянні з ланцюжковими силікатами у стрічкових силікатів збільшується роль кальцію та натрію, більш звичайною стає домішка алюмінію в координації IV. Всі амфіболи містять аніони $(OH)^-$. Для багатьох характерний ізоморфізм типу $(OH)^- = F^-$; $(OH)^- = Cl^-$. Структура амфіболів показана на рисунку 4.10.

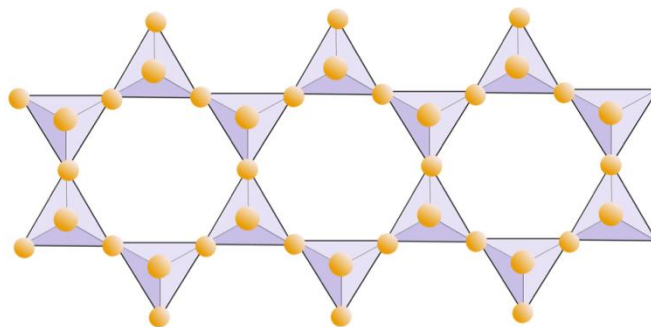


Рис. 4.10. Структура стрічкових силікатів (амфіболів)

Загальна формула амфіболів може бути записана як $R^{2+}_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$, де $R^{2+} = Mg, Ca, Fe$. У катіонній частині широко проявляються ізоморфні заміщення: $Ca^{2+} = 2Na^{+}$; $Ca^{2+} Mg^{2+} = Na^{+}Al^{3+}IV$; $Na^{+}Mg^{2+} = Al^{3+}VI$; $Na^{+} + Si^{4+} = Ca^{2+}Al^{3+}IV$. У повній відповідності зі своїми структурними особливостями амфіболи мають витягнутий, іноді голчастий вигляд кристалів, досконалу призматичну спайність під кутом 120 градусів, псевдогексагональну форму поперечного перетину кристалів.

Для багатьох амфіболів характерні азбестовидні агрегати. Можуть утворювати також щільні маси (нефрит). За походженням стрічкові силікати є більш пізніми, ніж піроксени та являють собою продукти магматичної кристалізації та більш ранні

мінерали метаморфізму. Рогова обманка, тремоліт, актиноліт – це типові мінерали скарнів. Під дією гідротермальних процесів амфіболи змінюються в біотит, хлорит і серпентин, а у поверхневих умовах переходять в монтморилоніт, нонтроніт, галлуазит, лимоніт, опал.

Використовуються амфібол-азбести в хімічній, паперовій та харчовій промисловостях в якості жаростійких кислото- та лугостійких матеріалів. Нефрит – здавна застосовується в ювелірній справі. Найбільш яскраві представники стрічкових силікатів це:

тремоліт $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ моноклінна

актиноліт $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ моноклінна

рогова обманка $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Al},\text{Fe})[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ моноклінна

Шаруваті силікати та алюмосилікати. У структурі шаруватих силікатів тетраедричні шари кремнекисневих тетраедрів (рис. 4.11) утворюють спільно з октаедричними (бруситовими або гібситовими) шарами двошарові (каолініт, серпентин), тришарові (тальк) або чотирьохшарові (хлорити) нейтральні пакети.

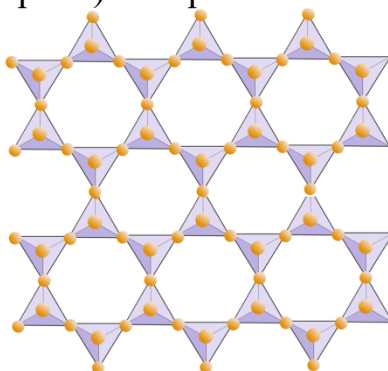


Рис. 4.11. Розміщення кремнекисневих тетраедрів у шаруватих силікатах

Пакети в двошарових силікатах складаються з одного тетраедричного і одного октаедричного шарів (рис. 4.12а); причому в двошарових пакетах кремній ніколи не заміщується на алюміній. У тришарових пакетах – два тетраедричних і один октаедричний шар, який розташований між ними (рис. 4.12б).

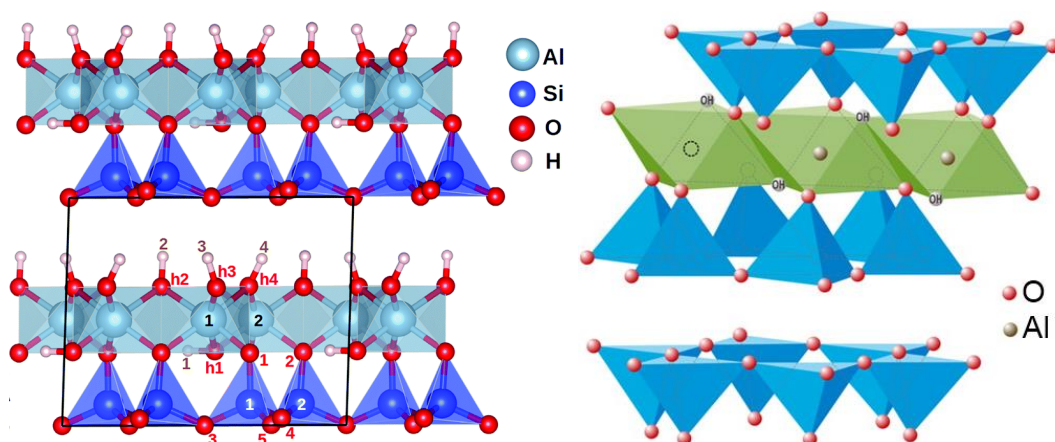


Рис. 4.12. Структура двошарового силікату (каолініт) (а) та тришарового (монтморилоніт) (б)

У мінералах групи монтморилоніту, на відміну від тальку, між пакетами розташовуються молекули води. Кількість води між пакетами може змінюватися в широких межах, з чим пов'язана їх здатність набухати у воді. Для мінералів цієї групи характерні широкі ізоморфні заміщення Si^{4+} на Al^{3+} , при цьому надлишкові негативні заряди компенсуються іонами Ca, Na, K, що розташовуються разом з молекулами води між пакетами. У мінералах групи слюд тетраедричні шари зазвичай складені з кремне- і алюмокисневих тетраедрів, а між тришаровими пакетами розташовуються іони K, які компенсують надлишкові заряди пакетів. У гідрослюд поряд з іонами K між пакетами присутні іони гідроксонію H_3O^+ , молекули води та гідратовані іони магнію $\text{Mg}(\text{OH})^+$. Для чотиришарових пакетів характерне чергування тришарових пакетів з октаедричними шарами брусит-гідраргілітового типу.

Основними катіонами шаруватих силікатів є Mg, Al та Fe, а Na і Ca відіграють значно меншу роль, ніж у стрічкових силікатів. Всі шаруваті силікати відносяться до основних солей і містять значну кількість іонів OH^- , а також інші додаткові аніони. У деяких з них велику роль відіграє кристалізаційна, міжпакетна й адсорбована вода.

Висока схожість структур окремих шаруватих силікатів один з одним та зі структурами шаруватих алюмосилікатів призводить до появи різних змішано-шаруватих силікатів. Через шарувату структуру для цих мінералів характерні "табличні" кристали, лускаті агрегати, іноді прихованокристалічні. Для них характерні досконала та досить досконала спайність (за напрямком шарів), низька твердість. Через слабкий зв'язок між шарами і велику відстань між ними багато шаруватих силікатів мають іонообмінні властивості та здатні поглинати воду й інші речовини з полярними молекулами.

Основна маса шаруватих силікатів є продуктами гідролізу острівних, ланцюгових, стрічкових, а також каркасних силікатів. Це мінерали гідротермально-змінених порід та поверхневих процесів. Вони виникають також в контактено-метасоматичних і метаморфічних процесах. В результаті гідролізу виникає безліч змішано-шаруватих мінералів типу тальк-хлоритів, пірофіліт-хлоритів та інших. Найбільш типовими продуктами гідролізу є хлорити та слюди. Потім гідроліз веде до утворення гідрослюд, монтморилоніту, і нарешті, каолініту, гідроксидів алюмінію і кремнезему.

Мінерали групи каолініту – каолініт, галуазит, дикіт. Поряд з кінцевими продуктами гідролізу може існувати велика кількість проміжних сполук. При цьому за рахунок різних вихідних мінералів виникають складні суміші шаруватих силікатів і шаруватих алюмосилікатів. У таких сумішах зазвичай містяться мінерали кремнезему, гідроксиди та оксиди Al, Fe, Mn, іноді карбонати Mg, Fe, Ca й інші вторинні і залишкові мінерали. Подібні утворення характеризуються високою дисперсністю, здатністю утворювати з водою пластичні маси і отримали назву "глинисті мінерали". Вони об'єднують мінерали групи *монтморилоніту і групи каолініту*. Глини часто містять також хлорит, серпентин, гідрослюду, які є типовими шаруватими алюмосилікатами. Серед шаруватих силікатів та алюмосилікатів варто відзначити такі мінерали:

З двошаровими пакетами:

Каолініт $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ (дикіт)

Серпентин $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$

Галуазит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

З тришаровими пакетами:

Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$

Група слюд

Біотит $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Флогопіт $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Мусковіт $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Група гідрослюд

Монтморилоніт $(Na,K,Ca)(Al,Fe,Mg)[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

Бейделіт $(Na,K,Ca)Al_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

Глауконіт $K(Mg,Fe,Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

Вермикуліт $Mg_{0,5}(Mg,Fe)_3[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$

Нонтроніт $(Na,K,Ca)Fe_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

Ілліт $(K, H_3O) Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

З чотиришаровими пакетами:

Хлорити $(Mg,Fe,Al)_6[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_8$

Каркасні алюмосилікати

В основі структури каркасних алюмосилікатів лежить безперервний каркас з пов'язаних між собою кремнекисневих тетраедрів. Загальну формулу алюмокремнекисневого каркасу можна виразити формулою $[Al_xSi_{y-x}O_{2y}]^{x-}$. Співвідношення (Al+Si):O у радикалі для всіх каркасних алюмосилікатах дорівнює 1:2. Каркасні алюмосилікати відрізняються від шаруватих силікатів провідною роллю великих катіонів Ca, K, Na, а також відсутністю алюмінію в координації 6. Фрагмент структури каркасного алюмосилікату морденіту показаний на рис. 4.13.

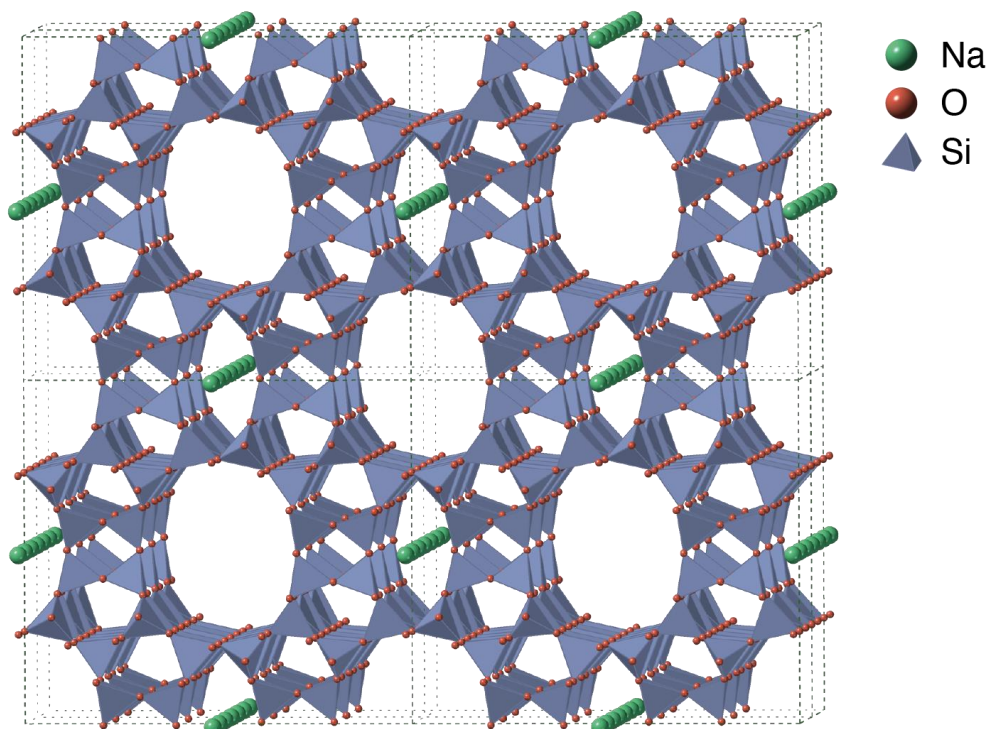


Рис. 4.13. Фрагмент структури морденіту (група цеолітів)

Кристалізаційна вода в мінералах цієї групи грає другорядну роль. Розподіл алюмінію і кремнію може бути як хаотичним, так і впорядкованим. Завдяки тому, що

каркас має великі порожнечі, щільність каркасних алюмосилікатів є низькою. Через наявність таких порожнеч в структурі в багатьох мінералах цього підкласу широко проявляються варіації складу, що не стосуються самого каркасу. Може спостерігатися заміщення типу $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Na}^+$ або навіть $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Cs}^+$, що неможливо для мінералів, у яких катіони фіксовані в структурі жорстко. Більшість каркасних алюмосилікатів є породоутворюючими мінералами магматичних і метаморфічних порід, пегматитів. Іноді вони характерні для гідротермальних жил. У поверхневих умовах каркасні алюмосилікати легко гідратуються з утворенням слюд, а потім різних глинистих мінералів, наприклад монтморилоніту та каолініту. Всі каркасні алюмосилікати за складом можна розділити на три групи:

цеоліти,

натроліт $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ромбічна

фельдшпатити

нефелін $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]$ гексагональна

польові шпати

1. натрій-кальцієві (плагіоклази) триклинна:

андезин $(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$,

альбіт $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$,

бітовніт $(\text{Ca}, \text{Na})[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$,

олігоклаз $(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$,

анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

лабрадор $(\text{Ca}, \text{Na})[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$,

2. калієві (лужні)

ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (моноклінна)

санідин $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (моноклінна)

Мінерали групи польових шпатів широко застосовуються у технології скла та, головним чином, кераміки. Додаються як спієнюючий компонент керамічних мас при виготовленні керамічної плитки та інших виробів.

4.6 Контрольні запитання

1. Наведіть приклади типів кристалічних структур металів.
2. Що лежить в основі кристалохімічної систематики?
3. Після якого відкриття з'явилися теорії, які пояснювали причину різної валентності хімічних елементів і природу хімічного зв'язку?
4. Сформулюйте правила Полінга для структур іонних кристалів.
5. Які основні відмінності між структурою скла і кристалу?
6. Які мікроструктурні утворення називають кристалітами?
7. Яких мінералів найбільше у земній корі?
8. Які оксиди найпоширеніші у природі і найбільш важливі для промисловості?
9. На чому базується класифікація силікатів?

Abstract

The textbook covers the lecture topics of the credit module "Crystal Chemistry" and provides a detailed overview of the theory and practice of studying crystalline materials. The book includes the fundamental concepts of crystal chemistry, including the structure and properties of crystals, their geometry, and symmetry. Additionally, it offers a clear overview of theoretical and practical crystallography methods, such as X-ray diffraction, which help students understand the basics of crystal material construction. The textbook will be useful for students studying crystal chemistry and related disciplines, as well as researchers working with crystalline materials.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куровець М.І. Кристалохімія. Частина I. – Л.: Світ, 1996. – 235 с.
2. Куровець М.І. Кристалохімія Частина II. – Л.: Світ, 1996. – 214 с.
3. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. Л.: Університет, 1959. – 654 с.
4. Smart L. E., Moore E. A. Solid state chemistry: an introduction. – Boca Raton.: CRC press, 2012. – 483 p.

Укладачі:

старший викладач кафедри ХТКС, к.х.н. І.В. Пилипенко

доцент кафедри ХТКС, к.х.н., доцент Л.М. Спасьонова

Ухвалено на засіданні кафедри

Протокол № 10 від 27.03. 2023 р.

в.о. Завідувача кафедри ХТКС,

к.т.н., доц. В. Ю. Тобілко