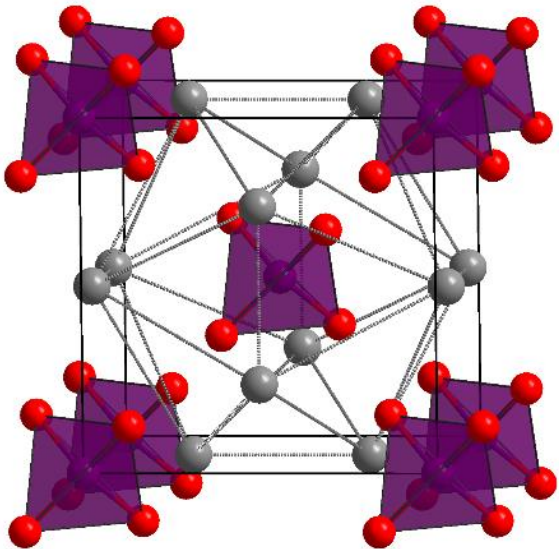
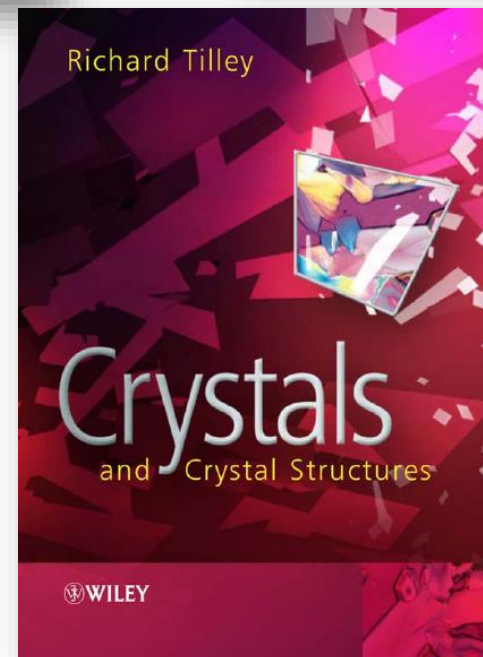
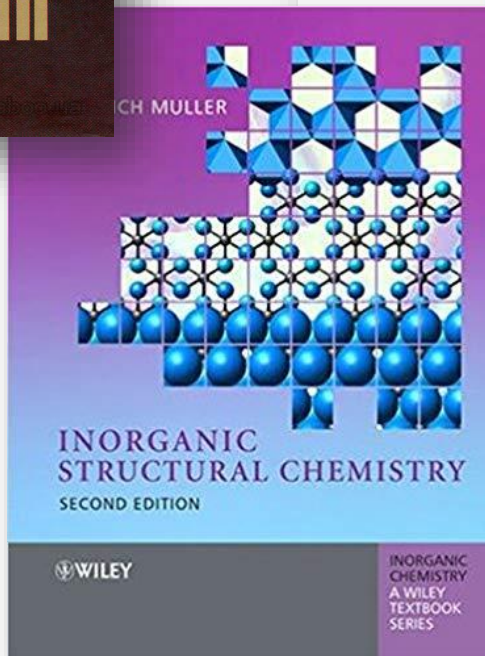
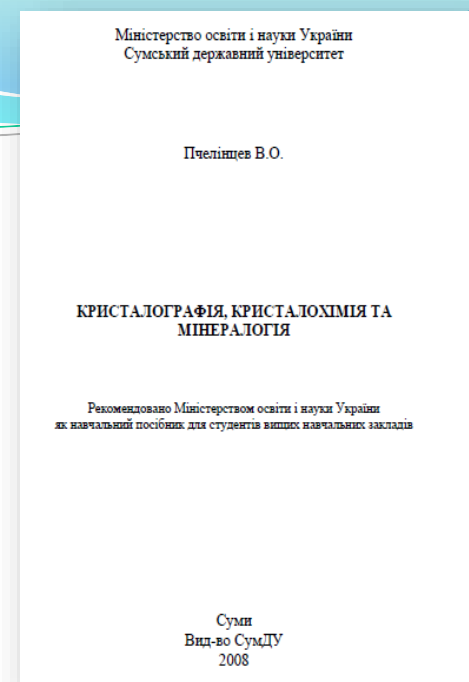
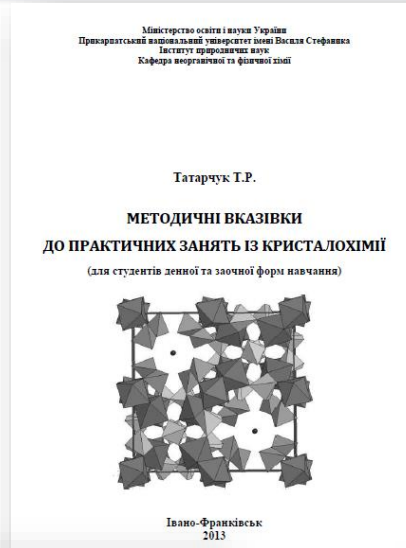
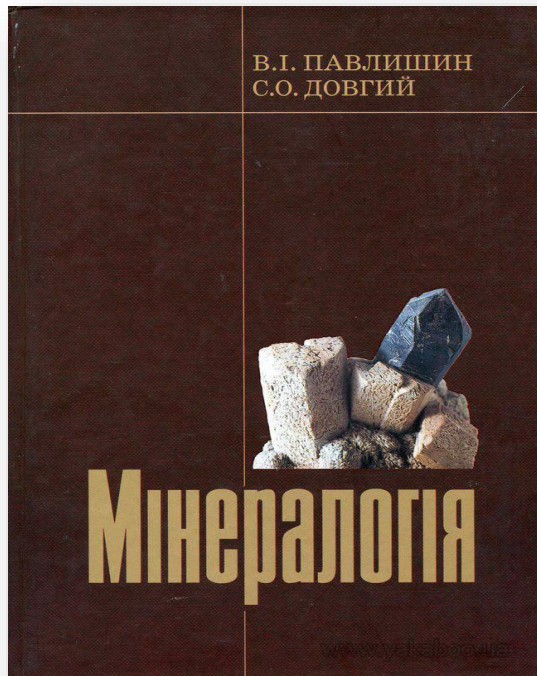


«Кристалохімія»

Лекція 1 ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ КРИСТАЛОХІМІЇ



Література



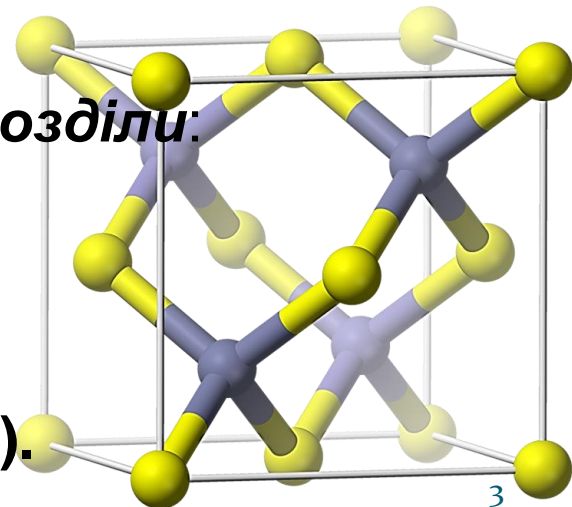
Кристалохімія

Кристалохімія – це одна з тих наук, які виникли на початку ХХ ст. на стику багатьох природознавчих наук. Спочатку існувала кристалографія – наука, яка займалась вивченням різноманіття кристалів.

Кристалографія вивчає явища, які протікають в кристалах, взаємодію кристалів з середовищем, зміни, які відбуваються в кристалах під впливом тих чи інших чинників. Одним словом, кристалографія є наукою, яка всебічно вивчає кристалічну речовину.

Зазвичай кристалографію поділяють на три **розділи**:

- геометрична кристалографія;
- хімічна кристалографія (кристалохімія);
- фізична кристалографія (кристалофізика).



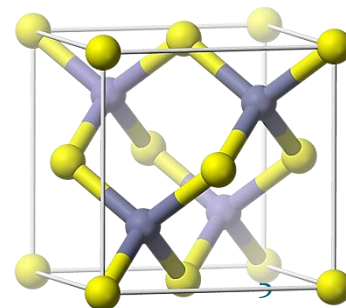
Геометрична кристалографія вивчає симетрію та геометрію зовнішніх форм кристалів.

Фізична кристалографія – різні фізичні властивості кристалів (механічні, оптичні, електричні, магнітні та інші).

Кристалохімія – це наука, яка вивчає просторове розміщення структурних частинок (молекул, атомів, йонів) у кристалах та залежність фізико-хімічних властивостей кристалічних речовин від їхньої структури.

Основні завдання кристалохімії:

- систематика кристалічних структур і опис існуючих у них типів хімічних зв'язків;
- інтерпретація кристалічних структур (тобто виявлення причин, які визначають виникнення даної структури) і передбачення структур;
- вивчення залежності властивостей кристалічних речовин від їх структури та характеру хімічного зв'язку.



Історія кристалохімії

Ймовірно, перші історичні згадки про використання кристалів походять від стародавніх **шумерів** (IV тис. до н. е.), які включали кристали в магичні формули.

Кристали також використовувались (і використовуються) для лікування у традиційній **китайській медицині**, яка датується щонайменше 5000 роками.

Стародавні єгиптяни використовували у своїх прикрасах лазурит, бірюзу, сердолік, смарагд і прозорий кварц. Вони використовували деякі камені для захисту та здоров'я, а деякі кристали для косметичних цілей, такі як галена та малахіт, подрібнений до порошку як тінь для очей. Зелені камені взагалі використовувались для позначення серця померлого і включалися в поховання, оскільки це також було знайдено пізніше в Стародавній Мексиці.

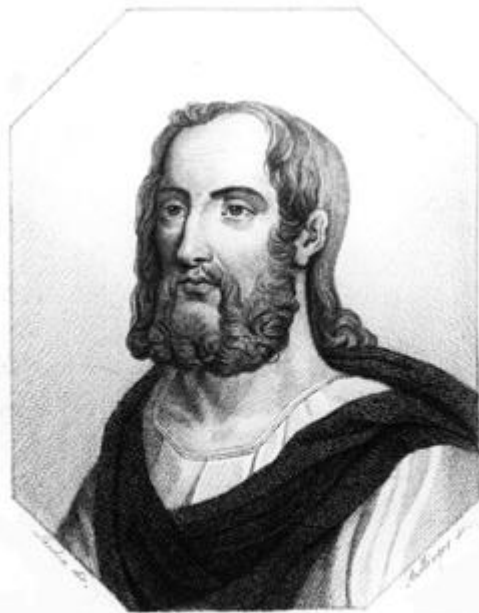


Красиві зразки **лазури** (ліворуч) і **бірюзи** (праворуч).

Стародавні греки ототожнювали кварц зі словом **«кристал» (κρύσταλλος, crustallos або фонетично kroos'-tal-los = холод + крапля)**, тобто дуже холодні бурульки надзвичайної твердості.

Теофраст (бл. 371 - бл. 287 р. до н. е.) у своєму відомому трактаті «Про камені» (Περὶ λίθων) класифікував гірські породи та дорогоцінні камені на основі їх поведінки при нагріванні, групує мінерали за загальними властивостями, такими як бурштин і магнетит, які мають силу притягання.

Ймовірно, перше посилання на кристали в Стародавньому Римі повідомив **Пліній Старший** (I століття н. е.) У своїй «Природній історії», де він описує вікна та теплиці багатіших мешканців Римської імперії, покриті кристалами «*Lapis specularis* », латинська назва великих прозорих кристалів гіпсу. Ця дигідратована форма сульфату кальцію була видобута римлянами в Сеґобрізі (Іспанія) завдяки своїй кристалічній прозорості, розміру (до одного метра) та ідеальній рівності.



PLINIUS DER ÄLTERE.

**Gaius Plinius Secundus,
"Pliny the Elder" (23-79 AD)**



Кристали *Lapis specularis* демонструють чудову прозорість



прозорий кристал гіпсу

Важлива частина економіки Римської Іспанії протягом першого століття нашої ери базувалася на видобутку цього мінералу та його розповсюдженні через комерційну дорогу, яка була встановлена, транспортуючи цей мінерал у візках, які тягнули волів до порту Картагонова для його комерційного поширення по всій Римській імперії.



Родовище Lapis specularis у місті Сегобріга (Іспанія)

RUTA DEL CRISTAL DE HISPANIA
LAPIS SPECULARIS ITINERARIUM

SANTA MARÍA DEL CAMPO RUS
 786 METROS DE ALTITUD
 39° 33' 26" N - 2° 25' 35" W

LA RUTA DEL CRISTAL DE HISPANIA TIENE POR FINALIDAD PONER EN VALOR, PARA SU DISFRUTE COMO TURISMO CULTURAL, EL INMENSO PATRIMONIO MINERO DE ÉPOCA ROMANA QUE SE EXTIENDE DE NOROCCIDENTE AL OESTE DE LA PROVINCIA DE CUENCA Y QUE AFECTA A LAS TRES COMARCAS NATURALES DE LA ALCARRIA, LA MANCHA ALTA Y LA MANCHA BAJA.

EN LA ANTIGÜEDAD, EN LA HISPANIA ROMANA DEL SIGLO I D.C., EN EL TERRITORIO DONDE HA DESARROLLADO LA INICIATIVA DEL CRISTAL DE HISPANIA, LA BASE PRINCIPAL DE LA ECONOMÍA DE LA ÉPOCA GIRABA Y ESTABA BASADA EN LA EXPLOTACIÓN MINERA DEL LAPIS SPECULARIS QUE SIGÜEN LAS FUENTES CLÁSICAS, ERA EL DE MEJOR CALIDAD Y MAYOR PRODUCCIÓN DE TODO EL IMPERIO. PARA DAR SERVICIO A LAS MINAS Y A LOS COMPLEJOS MINEROS, ASENTAMIENTOS MILITARES, POBLACIONES Y OTRAS INFRAESTRUCTURAS RELACIONADAS CON SU EXPLOTACIÓN, SE ESTABLECE UNA VÍA COMERCIAL EN LA MESETA

CASTELLANA POR DONDE EL MINERAL ES TRANSPORTADO EN CARROS TIRADOS POR BUEYES, Y CONDUCTO HASTA EL PUERTO DE CARTAGONOVA PARA SU DISTRIBUCIÓN COMERCIAL POR TODO EL IMPERIO ROMANO.

EL LAPIS SPECULARIS, CONOCIDO COMO PIEDRA ESPECULAR O ESPEJUELO, ES UNA VARIEDAD MINERALÓGICA DEL YESO, CONOCIDA COMO YESO SELENÍTICO O SELENITA, DE FORMA CRISTALIZADA Y TRANSLUCIDA. EL YESO ESPECULAR, SE EXPLOTO DURANTE LOS SIGLOS I Y II D.C., PARA LA ELABORACIÓN FUNDAMENTALMENTE DE VENTANAS Y VIDRIERAS ROMANAS, ASÍ COMO PARA DECORACIÓN, JUNTO A OTROS USOS.

EN EL TERRITORIO DE LAS EXPLOTACIONES MINERAS Y EN BASE A SU SINGULAR PATRIMONIO, SE HA DISEÑADO LA RUTA DEL CRISTAL DE HISPANIA. ESTE ITINERARIO SE EXTIENDE, DESDE SU EXTREMO NOROCCIDENTE EN LA ANTIGUA CIUDAD DE ERCAVICA, HASTA LA LOCALIDAD DE S. CLEMENTE, EVOCANDO LA ÉPOPEYA DEL COMERCIO DEL IMPORTANTE CRISTAL DE HISPANIA.

RUTA DEL CRISTAL DE HISPANIA - CR 103 - ITINERARIUM ERCAVICA-SAN CLEMENTE
 PROVINCIA DE CUENCA - HERRAMIENTA CATEDRÓICA (TARACONENSIS)
 DISTANCIAS DE LAS POBLACIONES SIGUIENDO LA RUTA, DESDE ESTE PUNTO

AD AQUILONEM (HACIA EL NORTE)

ERCAVICA	CXLIII
CAÑAUERUELAS	CXLII
VILLALBA DEL REY	CXXIX
PORTALRUBIO DE GUADAMEJUD	CXXIV
MONCALVILLO DE HUETE	CX
HUETE	AD MERIDIEM (HACIA EL SUR)
LORANCA DEL CAMPO	LXXXV
CARRASCOSA DEL CAMPO	LXXXVI
OLMEDILLA DEL CAMPO	LXXXV
VILLAS VIEJAS	LXI
EL HITO	LV
VILLAREJO DE FUENTES	XLV
VILLAR DE CAÑAS	XXXIII
ALCONCHEL DE LA ESTRELLA	XXVI
VILLALGORDO DEL MARQUESADO	XXII
VILLAR DE LA ENCINA	XIV
PINAREJO	VIII
SAN CLEMENTE	XIX

Distancias en kilómetros expresadas en numeración romana

PROYECTO DE COOPERACIÓN CRISTAL DE HISPANIA II
 A. D. I.

Німецький математик, астроном і астролог **Йоганнес Кеплер** (1571-1630) дивувався, коли сніжинка приземлялася на його пальто, демонструючи свою ідеальну шестикутну симетрію.

У 1611 р. Кеплер написав "**Шестикутна сніжинка**" (латинська назва "Strena Seu de Nive Sexangula") - ***перший математичний опис кристалів.***

У цьому нарисі, першій роботі над проблемою кристалічної структури, Кеплер запитує:

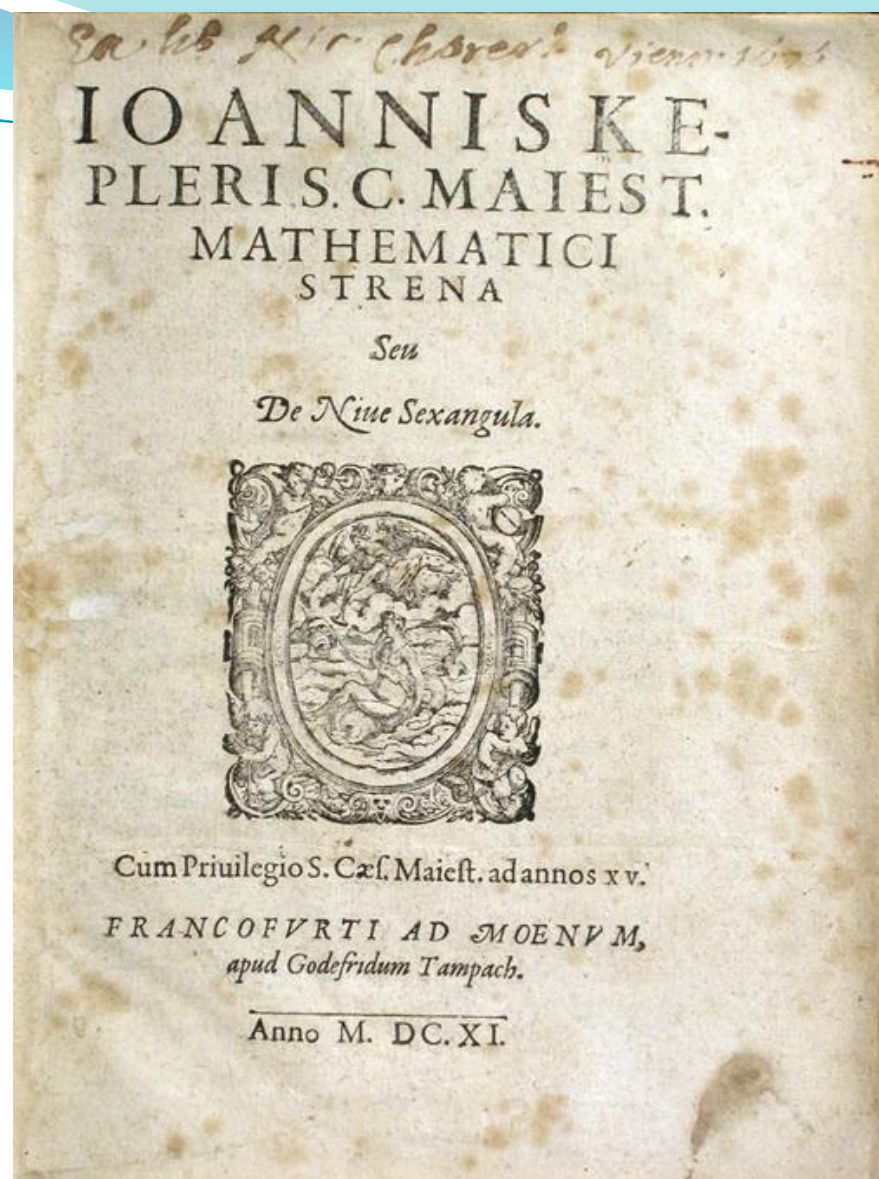
- Чому поодинокі сніжинки, перш ніж вони заплутаються з іншими сніжинками, завжди падають із шістьма кутами?
- Чому сніжинки не падають з п'ятьма кутами чи з сімома?



Johannes Kepler (1571-1630)



Сніжинка



Нарис Кеплера
про шестикутну сніжинку

Незважаючи на свої скромні розміри, нарис Кеплера надзвичайно багатий на ідеї.

Одним з його головних відкриттів стала геометрія упаковки куль (добре відомий принцип найближчої упаковки в сучасній структурній кристалографії).

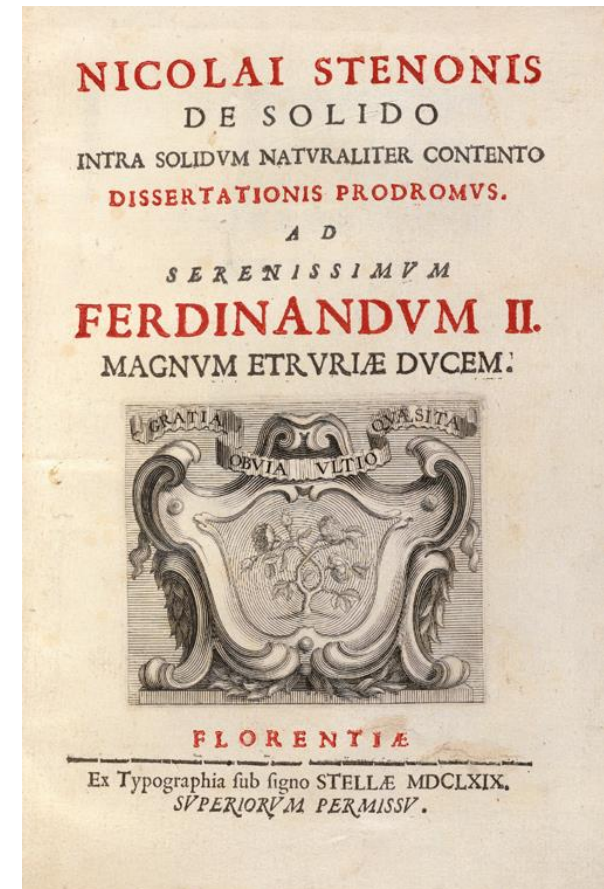
Кеплер зробив висновки про паралелоедри, опуклі багатогранники, які можуть регулярно заповнювати простір, передбачаючи висновки Р. Дж. Хаю (1784) та Е.С. Федорова (1885). Робота Кеплера містить непрямі вказівки на Закон постійних кутів для шестигранного снігового кристала.

Таким чином, можна розглядати Кеплера як попередника першовідкривачів цього закону (Н. Стено, 1669; М. В. Ломоносов, 1749; Роме де Іль, 1783).

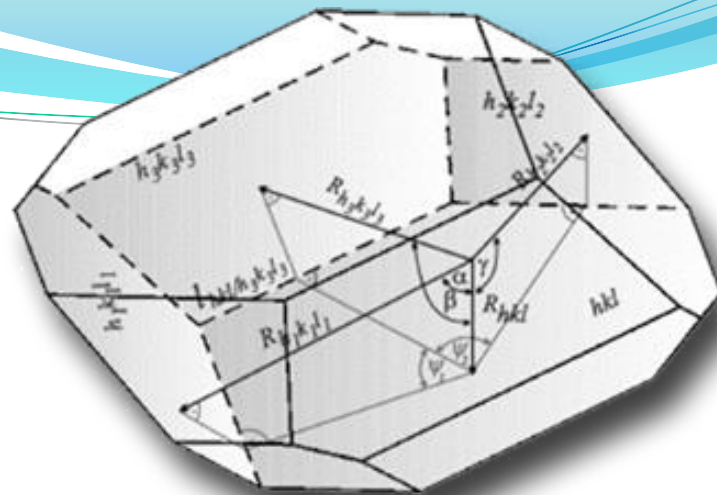
На додаток до робіт Кеплера, найбільший внесок у кристалографію, палеонтологію та геологію, зроблений протягом 17 століття, зробив датський католицький єпископ і вчений **Ніколаус Стено** (по-датськи Нільс Стенсен, 1638-1686), який став професором анатомії в університеті Падуї в Італії, і де він був призначений домашнім лікарем великого герцога Фердинанда II Тосканського (1610-1670). Протягом цього десятиліття він зробив свій найбільший внесок у науку.



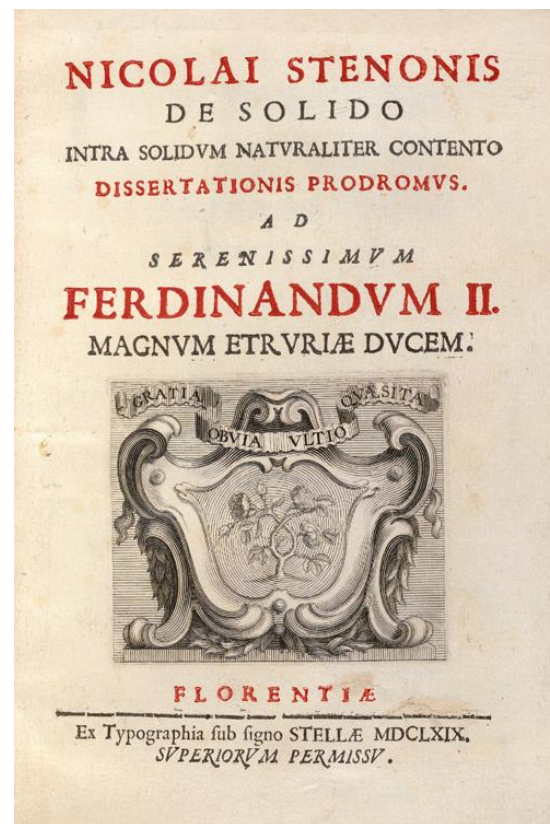
Niels Stensen (1638-1686)



У праці Стенсена "De Solido Intra Solidum" він вперше дотримався фундаментального кристалографічного **Закону сталості міжфазних кутів**. Використовуючи малюнки та два короткі речення, Стенсен зауважив, що, хоча кристали кварцу (оксид кремнію) та гематиту (оксид заліза) мають велику різноманітність форм і розмірів, однакові кути між поверхнями зберігаються в кожному зразку. Це спостереження, Закон сталості кутів, було підтверджено та доведено вірним для кристалів багатьох інших речовин Роме де Іль (Romé de l'Isle) (1736-1790) після більш ніж ста років після того, в 1783.

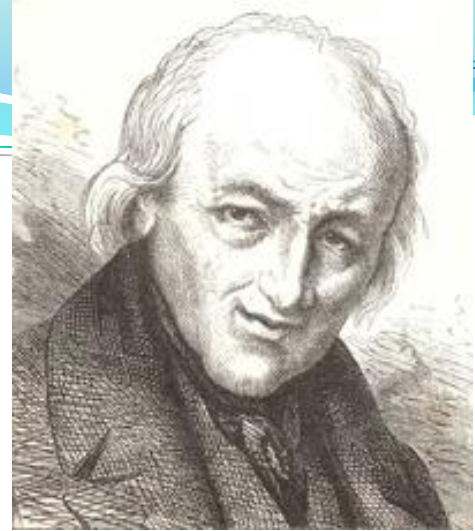


Постійність міжфазних кутів

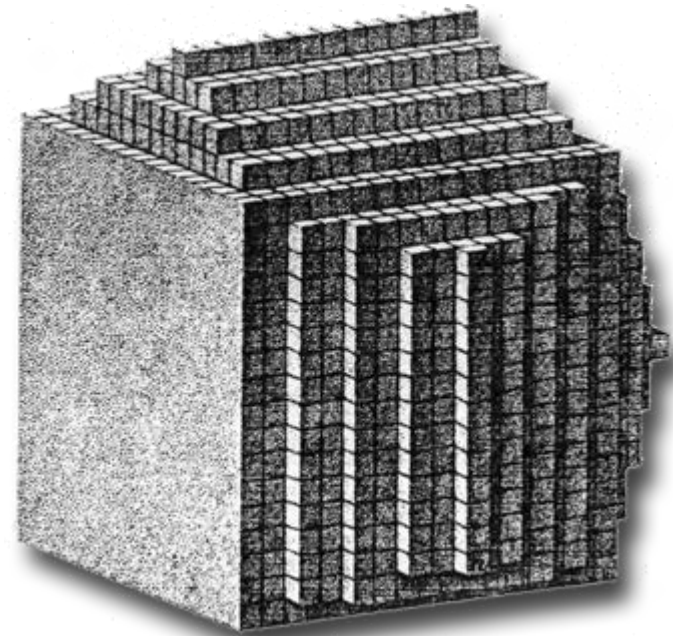


Важливий внесок у розвиток кристалографії зробило абатом **Гаюї** (Рене Джуст Хаю, 1743-1822), професором гуманітарних наук Паризького університету, протягом останніх десятиліть 18 століття.

Теорія кристалічної структури, розроблена Гаюї («Essai d'un Théorie sur la Structure des Cristaux», 1784), заснована на його диспутах про закони симетрії та сталості кристалічної форми, суттєво не відрізняється від сучасних поглядів.



Рене Юст Гаюї (1743-1822)



Концепція кристалів Гаюї

До речі, колекцію кристалографічних твердих тіл, передану Гаюї французькому математику Хосе Родрігесу Гонсалесу (1770-1824), використовували кристалографи Августо Гонсалес де Лінарес (1845-1904) і Лауреано Кальдерон Арана (1847-1894), які встановили, що ймовірно, це була перша (1888) кафедра кристалографії в Європейському університеті (Сантьяго де Компостела).

ESSAI
D'UNE THÉORIE
SUR LA STRUCTURE
DES CRYSTAUX,
APPLIQUÉE
A PLUSIEURS GENRES DE SUBSTANCES
CRYSTALLISÉES;

Par M. l'Abbé HAÜY, de l'Académie Royale des Sciences, Professeur d'Humanités dans l'Université de Paris.



A PARIS,
Chez GOGUÉ & NÉE DE LA ROCHELLE, Libraires,
Quai des Augustins, près le Pont Saint-Michel.

M. DCC. LXXXIV.
SOUS LE PRIVILÈGE DE L'ACADÉMIE.

Попередні спостереження та математичні розробки, впроваджені протягом 19 століття, привели нас до сучасної структурної кристалографії ...

У 1830 р. Німецький лікар **Йоганн Фрідріх Крістіан Гессель** (1796-1872) довів, що, як наслідок Закону Гаюї, морфологічні форми можуть поєднуватися, даючи рівно **32 види кристалічної симетрії** в евклідовому просторі (32 точки), оскільки лише можуть виникати дво-, три-, чотири- та шестикратні осі обертання.

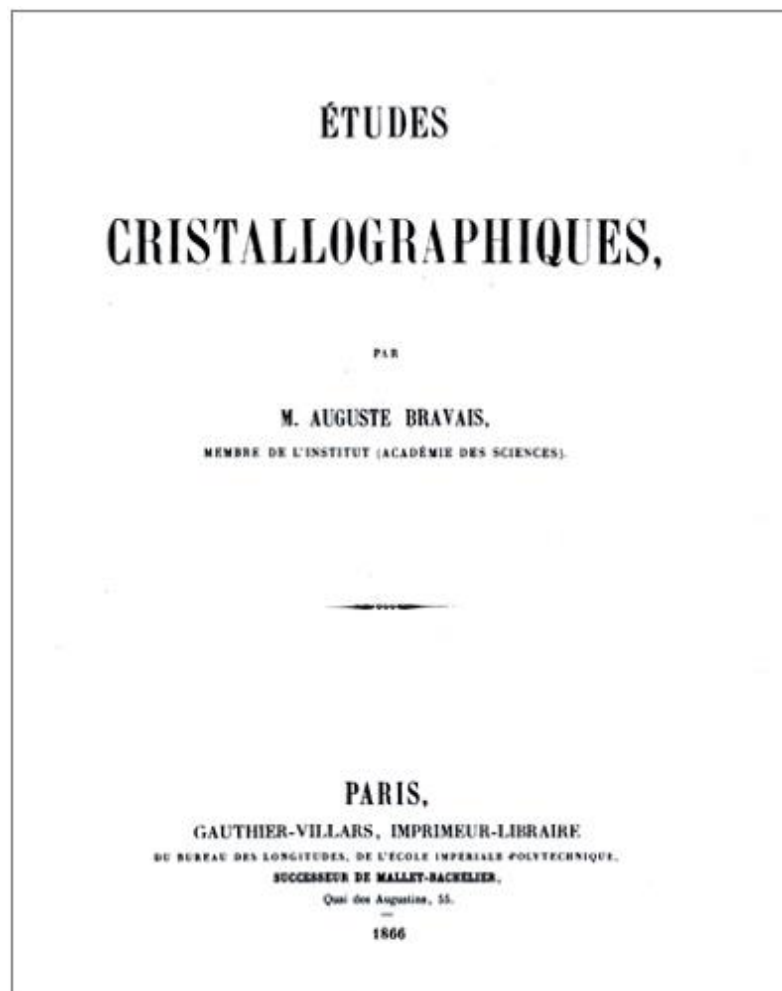


Johann Friedrich Christian Hessel (1796-1872)

У 1848 році французький фізик **Огюст Браве** (1811-1863) виявив, що в тривимірних кристалічних системах є 14 унікальних ґраток (ґратки Браве), виправивши попередню схему (15 ґраток), задуману німецьким Моріцем Людвігом Франкенгеймом (1801-1869) трьома роками раніше.



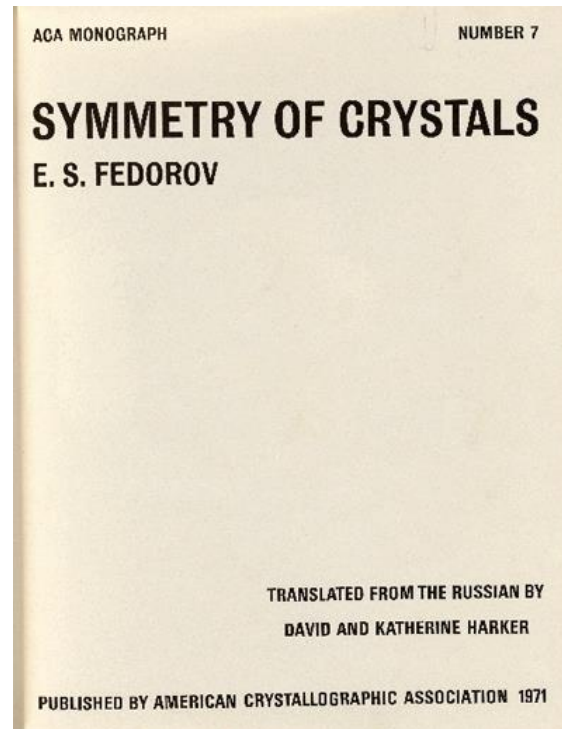
August Bravais (1811-1863)



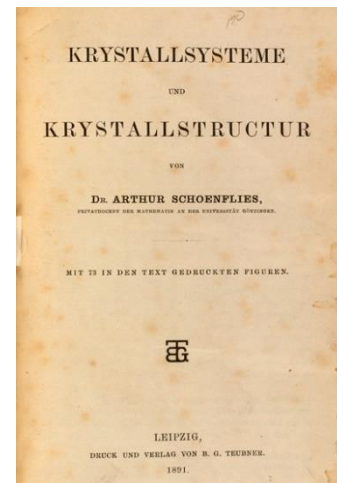
Нарешті, 14 решіток Браве і 32 точкові групи були обмеженнями, між якими видатний російський кристалограф **Євграф С. Федоров** (1853-1919) і незалежно німецький математик **Артур Шенфліс** (1853-1928), вивели у 1890-1891рр. 230 можливих просторові груп, які обмежують взаємне розташування структурних одиниць (атомів, іонів, молекул) усередині кристалів.



Evgraf S. Fedorov
(1853-1919)



Arthur Schoenflies
(1853-1928)

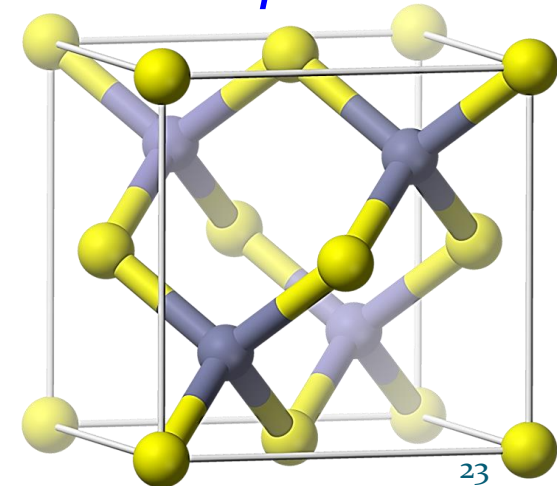


Кристалохімія

Кристал — це тверде тіло з упорядкованою внутрішньою будовою, що має вигляд багатогранника з природними плоскими гранями: впорядкованість будови полягає у певній повторюваності у просторі елементів кристала (атомів, молекул, йонів), що зумовлює виникнення т. зв. кристалічної ґратки.

Мінерали – це природні хімічні сполуки або прості самородні елементи, що виникли внаслідок певних фізико-хімічних процесів у земній корі та на її поверхні.

Більшість мінералів – це кристалічні тіла, і лише деякі з них аморфні. Кристалічна будова мінералів виражена їхньою геометрично правильною формою – кристалами.



Кристал

Завдяки подібній будові кристалічні речовини мають характерні властивості, як:

- стала температура плавлення
- спайність
- анізотропія
- пружність

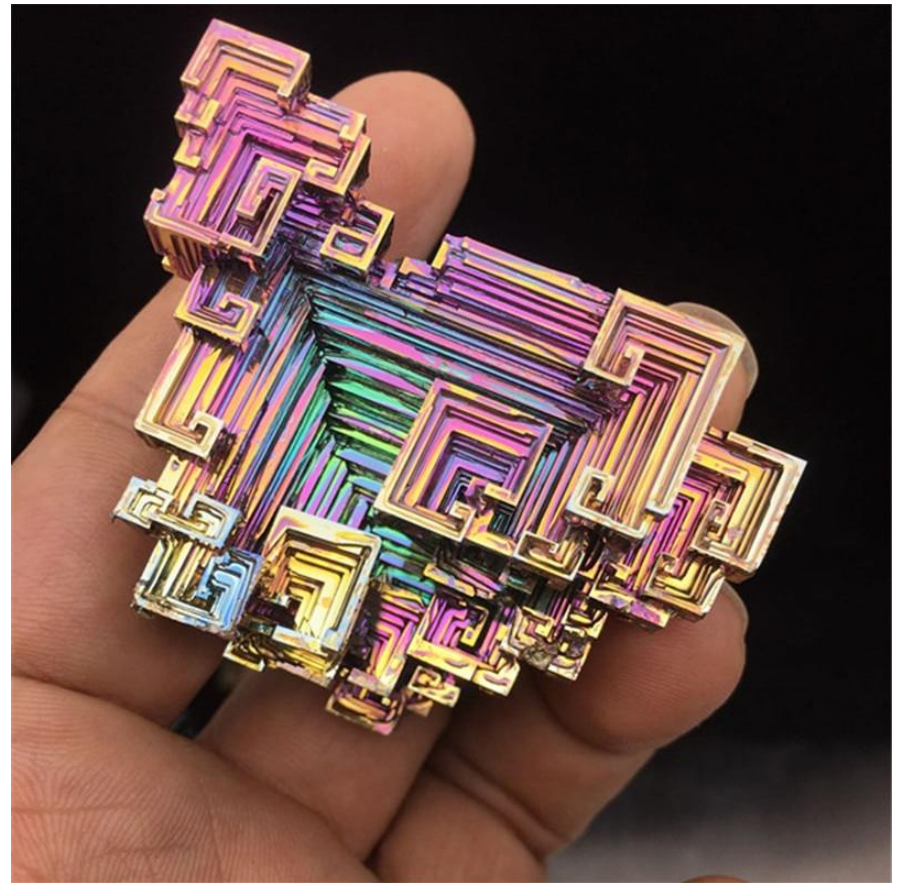
З кристалів складаються сніг і лід, гірські породи, цукор тощо.

Речовини, що не мають кристалічної ґратки, називають аморфними речовинами.

Кристал



Кристал кварцу.



Штучний кристал бісмуту

Кристал

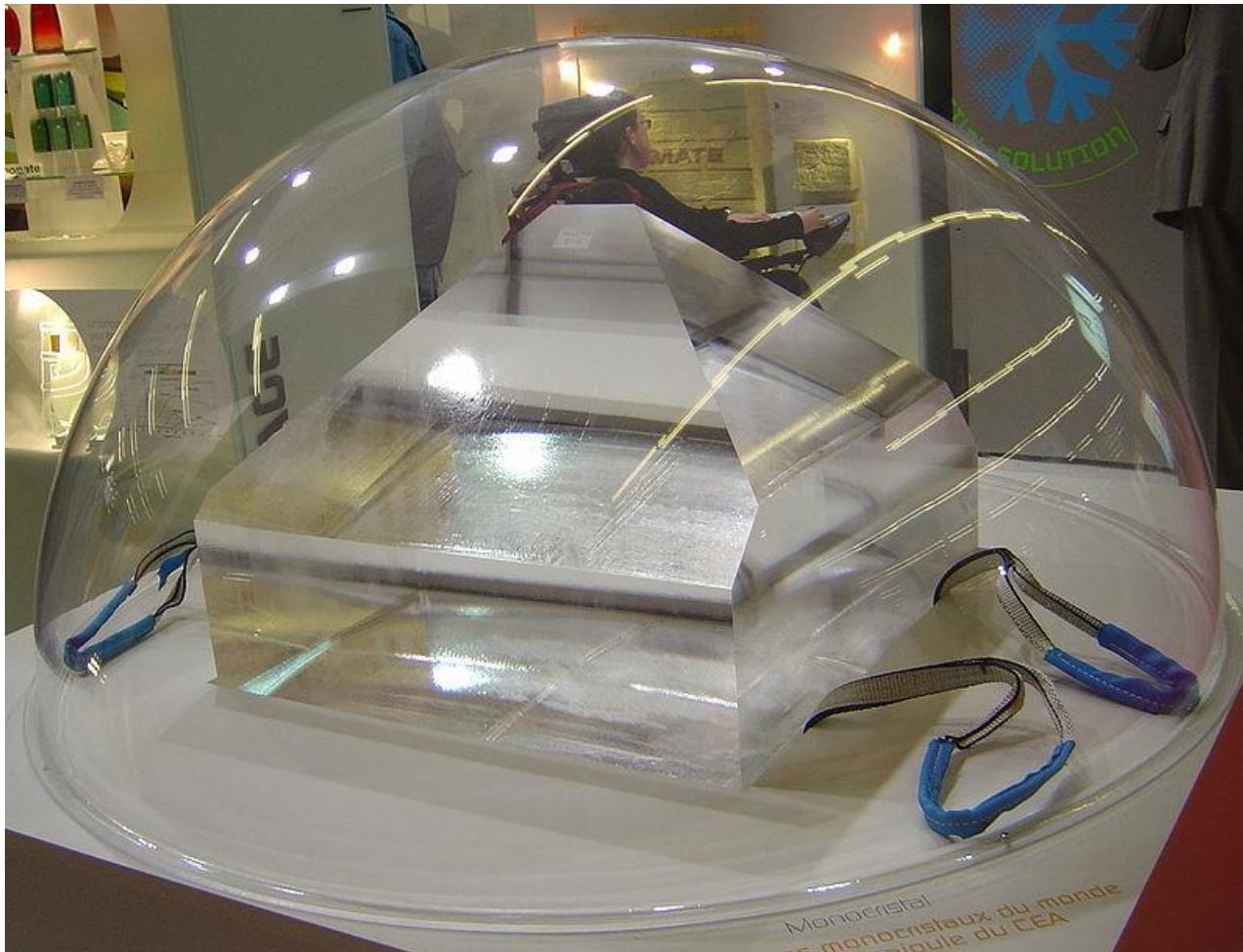


Кристал галію

Gallium, a metal element, will melt in your hand.



Кристал



Великий монокристал дигідрогенфосфату калію, вирощений із розчину для мегаджоулевого лазера Комісаріату з ядерної енергії.

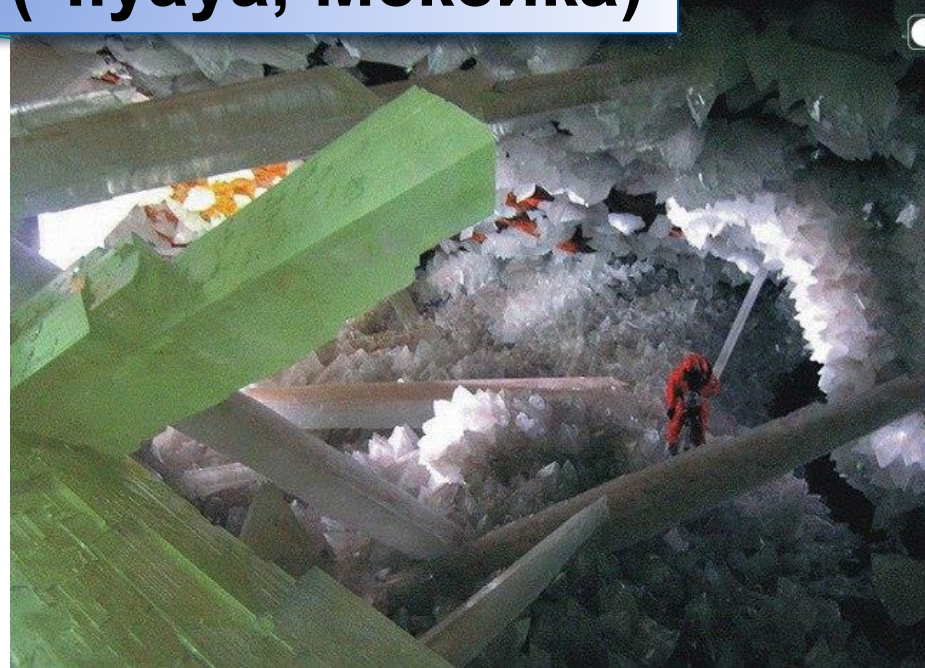
Найбільші природні кристали

У мексиканській пустелі відкрилася казкова печера. Там, на глибині 300 м в горі Naica в пустелі Chihuahuan (Чіуауа, Мексика), знаходяться найбільші з відомих на сьогоднішній день природні кристали. Печера кристалів була виявлена у 2000 році братами-шахтарями Санчез, що проклали новий тунель в шахтовому комплексі для компанії Індустріас Пеньолес

Печера унікальна наявністю велетенських кристалів селеніту (мінерал, структурний різновид гіпсу – прозорий гіпс). Найбільший із знайдених кристалів має розмір 11 м завдовжки і 4 м завширшки, при масі 55 тонн. Це одні з найбільших відомих кристалів. У печері вельми спекотно, температури досягають 58°C при вологості 90-100 %. Ці чинники сильно ускладнюють дослідження печери людьми, роблячи необхідним використання спеціального спорядження. Навіть зі спорядженням знаходження в печері зазвичай не перевищує 20 хвилин



Печера кристалів (Чіуауа, Мексика)





Сфалерит ZnS



Смарагд



Флюорит + халькопірит



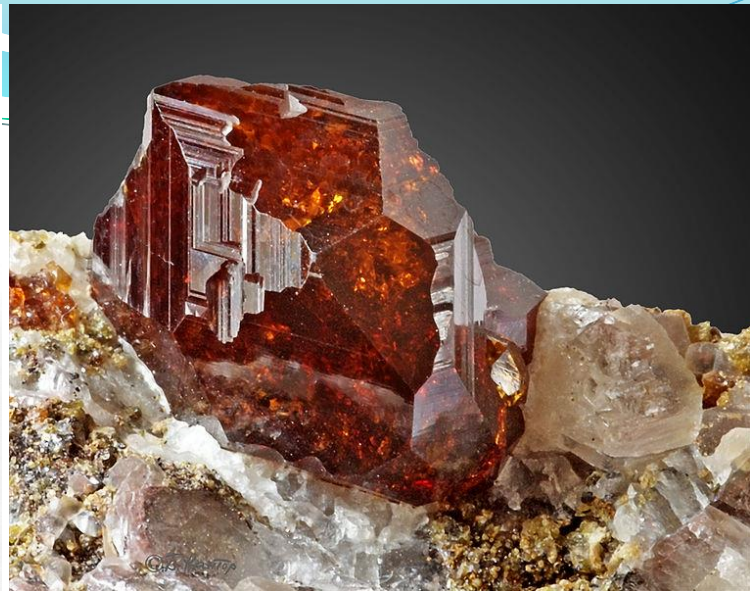
Сапфір



Кальцит



Целестин



Гранат



Магнетит



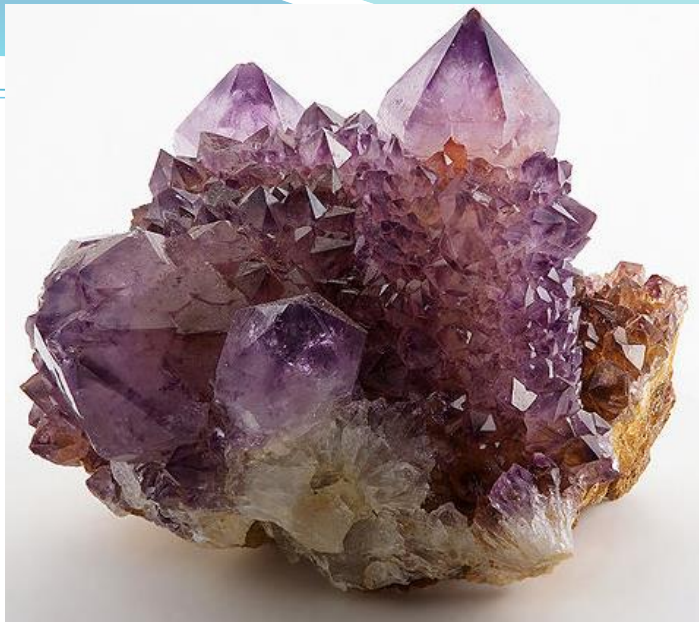
Кварц



Рубін



Циркон



Аметист



Куприт



Барит + малахіт



Аквамарин



Пірит

Теми , які досліджує кристалохімія

1. Хімічний зв'язок, електронегативність.
2. Основи кристалографії: кристалічні системи, елементи симетрії.
3. Фазові діаграми та хімія кристалів (включаючи тверді розчини)
4. Дефекти (включаючи точкові дефекти та лінійні дефекти)
5. Фазові переходи.
6. Кристалічні структури металів, напівпровідників, полімерів та кераміки.