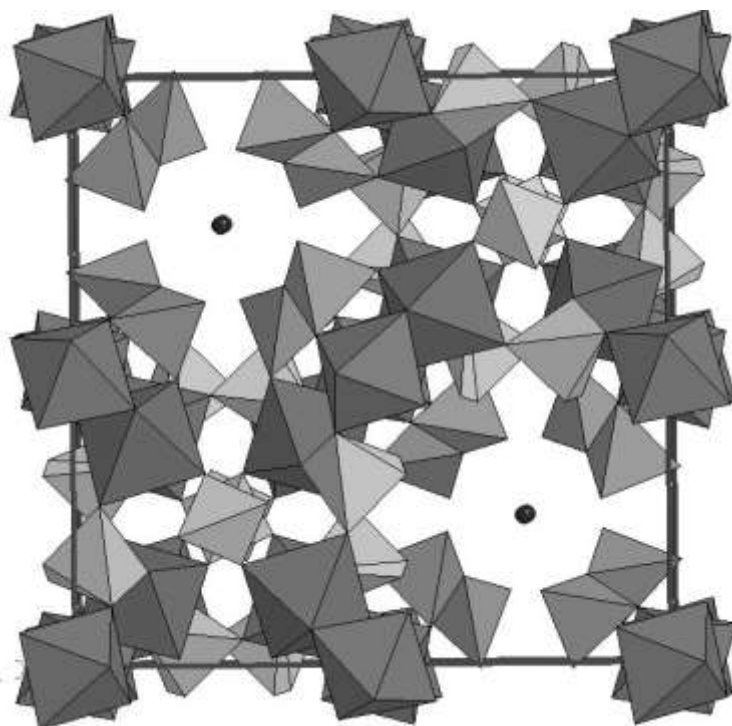


Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Інститут природничих наук  
Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Татарчук Т.Р.

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**  
**ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ІЗ КРИСТАЛОХІМІЇ**  
(для студентів денної та заочної форм навчання)



Івано-Франківськ  
2013

УДК 544.22  
ББК 35я73

*Рекомендовано до друку Вченою радою Інституту природничих наук  
(протокол № 3 від 26 листопада 2013 р.)*

***Рецензенти:***

**СІРЕНКО Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**БОЙЧУК В.М.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Татарчук Т.Р.** **Методичні вказівки до практичних занять із кристалохімії (для студентів денної та заочної форм навчання).** – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 80 с.

Навчально-методичний посібник містить такі розділи, як операції та елементи симетрії, класи симетрії, типи елементарних комірок, теорія щільних упаковок, координаційне число та координаційні багатогранники, густина кристалів, основні структурні типи. До кожної теми наведено теоретичні відомості, приклади завдань для самостійного розв'язування, тести, завдання до контрольних робіт для студентів заочної форми навчання.

Навчально-методичний посібник призначений для підготовки студентів за спеціальністю «хімія» в університетах класичного типу.

УДК 548.4+549  
ББК 35я73

©Татарчук Т.Р., 2013

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	4
Предмет та завдання кристалохімії.....	8
Операції та елементи симетрії. Кристалографічні сингонії.....	9
Класи симетрії та кристалографічні системи (сингонії).....	20
Типи елементарних комірок. Решітки Браве. Теорія щільних упаковок....	25
X-променева дифракція.....	28
Хімічний зв'язок у кристалах.....	30
Атомні та йонні радіуси.....	39
Геометричні межі стійкості структур з різними координаційними числами	41
Щільні упаковки атомів та йонів.....	43
Ізоморфізм.....	46
Поліморфізм.....	52
Основні структурні типи кристалічних речовин.....	55
Розрахунок X-променевої густини у кристалічних структурах різних структурних типів.....	65
ЗАВДАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ.....	67
ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ.....	77
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	79

## ПЕРЕДМОВА

Дисципліна "Кристалохімія" є базовою нормативною дисципліною для спеціальності "хімія", що читається в III семестрі і закінчується складанням іспиту. **Мета викладання курсу кристалохімії** - ознайомити студентів з основними закономірностями утворення кристалічних структур, способами опису структури кристалів і моделями, які застосовуються для цього, експериментальними прийомами, що дозволяють одержувати відомості про структуру кристалів; ознайомити зі структурою простих речовин і найпоширеніших структурних типів подвійних і потрійних сполук. Освоєння програми курсу повинне сформуванати в студента чітке уявлення про зв'язок між специфікою кристалічної структури й характером хімічного зв'язку в ній.

### ТЕМАТИКА ЛЕКЦІЙНИХ ЗАНЯТЬ

1. Історія виникнення кристалохімії.
2. Предмет та завдання кристалохімії.
3. Методи дослідження кристалічної структури.
4. Симетрія кристалів.
5. Класи симетрії та кристалографічні системи (сингонії).
6. Хімічний зв'язок у кристалах.
7. Атомні та йонні радіуси.
8. Щільні упаковки атомів та йонів.
9. Ізоморфізм. Поліморфізм. Морфотропія.
10. Основні типи кристалічних структур.
11. Структури металів та інтерметалідів.
12. Структури простих речовин – неметалів.
13. Структури бінарних сполук.

### ТЕМАТИКА ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ

1. Операції та елементи симетрії. Класи симетрії. Кристалографічні сингонії.
2. Прості форми і комбінації кристалів.
3. Типи елементарних комірок. Решітки Браве. Теорія щільних упаковок.
4. Координаційне число та координаційні багатогранники. Густина кристалів.
5. Основні структурні типи кристалічних речовин.

## ІНДИВІДУАЛЬНА САМОСТІЙНА РОБОТА СТУДЕНТІВ

Індивідуальна самостійна робота студентів виконується самостійно під керівництвом викладача і не входить у тижневе аудиторне навантаження студента. Викладач контролює виконання індивідуального завдання на консультаціях, графік яких розробляється і затверджується завідувачем кафедри до початку семестру.

До індивідуального завдання з курсу «Кристалохімія» відноситься написання рефератів з основних питань лекційного курсу.

### Теми рефератів:

1. Кристалохімія: основні етапи становлення та розвиток.
2. Тривимірні дефекти просторової ґратки
3. Силікати шаруватої структури
4. Утворення зародків кристалів
5. Силікати ланцюжкової структури
6. Морфологія, поліморфізм
7. Типи хімічного зв'язку у кристалах
8. Електричні та магнітні властивості кристалів
9. Типи щільних упаковок куль
10. Силікати каркасної структури
11. Чотирнадцять типів ґраток Браве
12. Система кристалохімічних радіусів
13. Ізоструктурність, ізоморфізм, ендокриптія
14. Координаційно-рівні структури (галіт, нікелін, сфалерит, вюрцит, флюорит)
15. Координаційно-рівні структури (мідь,  $\alpha$ -залізо, магній, алмаз)
16. Силікати острівної структури

**Обсяг реферату** – не менше 10 сторінок (включаючи титульний листок, план, список використаних літературних джерел).

**Оформлення основного тексту реферату:** розмір шрифту – 14 пт; інтервал між рядками – 1,0; гарнітура – Times New Roman; поля сторінки – всі по 2 см; список використаних джерел – не менше 5 найменувань; на титульній сторінці вказати тему реферату, прізвище та ім'я студента, групу, в якій він навчається.

### МЕТОДИКА САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ ДЛЯ СТУДЕНТА-ЗАОЧНИКА

Основна форма навчання студентів-заочників – самостійна робота з підручником. Вивчати курс кристалохімії за темами рекомендується в наступній послідовності: ознайомитися з вимогами програми з даної теми, а тоді перейти до детального вивчення матеріалу, засвоїти теоретичні

положення.

У процесі вивчення курсу кристалохімії студент повинен виконати одну контрольну роботу. Варіанти завдань наведено у даному методичному посібнику після методичних вказівок до практичних занять.

До виконання контрольного завдання необхідно приступати тільки після глибокого вивчення даного матеріалу за підручниками. Відповіді на контрольні запитання повинні бути повними, коротко мотивованими. Всі завдання повинні бути оформлені відповідно до вимог: обов'язково умова завдання, формули для розрахунку (з поясненнями до них), чітко вказана відповідь (якщо це розрахункова задача).

Контрольна робота оформляється у зошиті на 12 аркушів. На обкладинці зошиту вказати: контрольна робота із кристалохімії, студента групи Х-21(з.ф.н.), прізвище та ім'я. Для поміток викладача необхідно залишити поля. Контрольну роботу потрібно виконати та здати на кафедру за 15 днів до початку екзаменаційної сесії.

### **КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ**

Підсумковий семестровий контроль у вигляді **екзамену** проводиться у формі виконання письмово-усних екзаменаційних питань. На екзамен виносяться питання програми навчальної дисципліни, типові і комплексні задачі, завдання, що потребують творчої відповіді та вміння синтезувати отримані знання та застосовувати їх для вирішення практичних завдань.

Перелік екзаменаційних питань чи завдань, що відповідають робочій програмі дисципліни, та критерії їх оцінювання визначаються кафедрою, включаються до робочої навчальної програми і доводяться до студентів лектором.

Результати екзамену оцінювання у балах (максимальна кількість – 50), виставляються у відповідну графу екзаменаційної відомості та включаються у підсумкову оцінку з дисципліни.

Підсумкова оцінка з дисципліни розраховується як сума оцінок за практичні заняття, результатів складання змістових модулів, оцінки за реферат та екзаменаційної оцінки.

Кожне з питань **контрольної роботи** оцінене певною кількістю балів, загальна їх сума складає 30 балів. Кількість балів, яка нараховується за питання, визначається таким чином: якщо на питання дана лише правильна відповідь (типу так/ні, або вказаний правильний варіант з альтернативних відповідей) і ніяких пояснень немає – то нараховується лише 50% від числа балів за це питання. Якщо додатково є певні, але неповні пояснення до відповіді – то 75%. Лише коли правильна відповідь супроводжується вичерпними поясненнями, тоді нараховується всі 100% балів за питання.

Дисципліна «Кристалохімія» складається із трьох змістових модулів:

Вид контролю	ЗМ 1 (контрольна робота)	ЗМ 2 (контрольна робота)	ЗМ 3 (контрольна робота)	Сума балів за модулями	Екзам ен	Підсумкова оцінка у 100-бальній шкалі
Максимальна кількість балів, яку може набрати студент	15	15	20	50	50	100

## ПРЕДМЕТ ТА ЗАВДАННЯ КРИСТАЛОХІМІЇ

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).

Останні два розділи можуть вивчатись незалежно один від одного, але обидва базуються на першому, без знання якого неможливе їх раціональне викладення. Кристалографія є самостійною наукою, пов'язаною з іншими частковим співпадінням задач і предмета дослідження у конкретних випадках.

**Кристалохімія – розділ хімії, який вивчає просторове розташування і хімічні зв'язки атомів у кристалах, а також залежність фізичних і хімічних властивостей кристалічних речовин від їх будови.**

Вивчаючи вплив хімічного складу речовини на її структуру, кристалохімія тісно пов'язана з кристалографією. Центральне поняття кристалохімії – кристалічна структура. Визначено близько 100000 кристалічних структур (близько 15000 неорганічних, більше 80000 органічних сполук) – від простих речовин до білків і вірусів. Джерелом експериментальних даних про кристалічні структури є дифракційні методи дослідження, головним чином рентгенівський структурний аналіз, електроннографія, нейтронографія. Матеріальна база кристалохімії – теорія груп симетрії. Причини утворення тієї чи іншої кристалічної структури визначаються загальним принципом термодинаміки: найбільш стійкою є структура, яка при даних тиску та температурі має мінімальну вільну енергію.

**Основні завдання кристалохімії:**

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



Не можна вивчати кристалічну речовину поза процесом утворення, поза зв'язком з рідкою й газоподібною фазою. Ці процеси вивчає *фізична хімія*, тому що будь-який процес або положення рівноваги залежать від фізико-хімічних умов середовища. Відносно розташування атомів і молекул у кристалічній речовині залежить від якості самих атомів, від їх хімічної природи. Звідси тісний зв'язок з *хімією*, особливо зі *стереохімією*. Атоми й молекули в кристалах утворюють геометрично правильні комплекси. Сукупність їх визначає форму кристалів у вигляді багатогранників. Багатогранники ж вивчаються *математикою* й, у першу чергу, *геометрією*. Очевидним є, звичайно, зв'язок кристалографії з *фізикою*, особливо з тими її розділами, які займаються вивченням різних властивостей твердих тіл. В останні роки інтенсивно розвивається промисловість, яка використовує монокристали з різними властивостями: оптичними, електричними, механічними й т. п. Зв'язок кристалографії з хімією, фізичною хімією й фізикою настільки тісний, що не дозволяє провести навіть умовних границь між цими науками.

## **ОПЕРАЦІЇ ТА ЕЛЕМЕНТИ СИМЕТРІЇ. КЛАСИ СИМЕТРІЇ. КРИСТАЛОГРАФІЧНІ СИНГОНІЇ**

Симетрія є однією з найважливіших властивостей кристалів. Вона відображає те чи інше просторове розміщення частинок речовини в кристалічних решітках та їхніх елементарних комірках.

*Під симетрією розуміють здатність будь-якої геометричної фігури або її частини переходити в положення, що збігається з вихідним.*

Характерною ознакою кристалів є симетрія їхньої зовнішньої форми. Це означає, що кристал певної форми збігається сам з собою при дії на нього певних перетворень. Симетрія зовнішньої форми кристала пов'язана із симетрією його внутрішньої структури, тобто симетрією решітки та елементарної комірки. Симетрія описується за допомогою операцій та елементів симетрії.

*Операцією симетрії* називається таке перетворення, при якому точка, частина фігури або вся фігура збігається з іншою точкою, частиною фігури або фігура збігається сама з собою. Кожній операції симетрії відповідає уявний геометричний образ: точка, лінія, площина і т. п., з допомогою якого здійснюється операція симетрії. Такі геометричні образи одержали назву *елементів симетрії*.

На рис. 1 показані різні симетричні фігури.

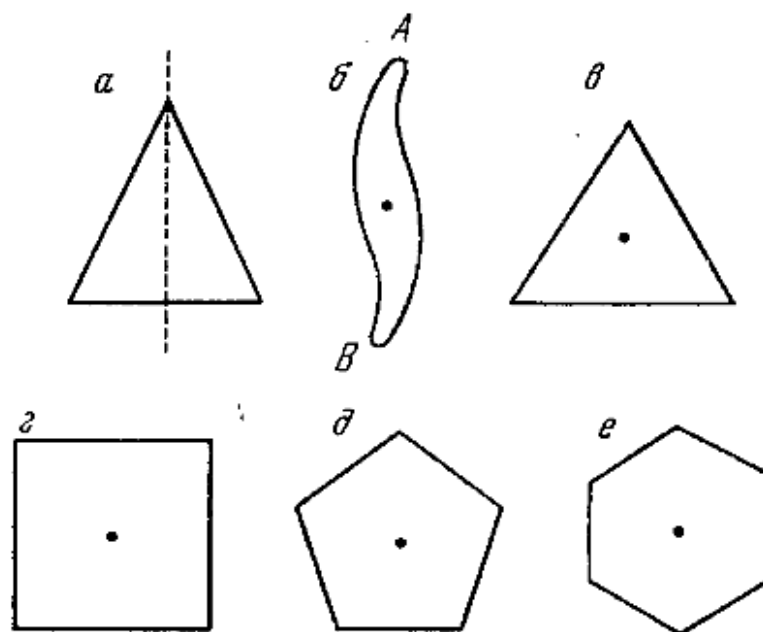


Рис. 1. Різні симетричні фігури.

Рівнобедрений трикутник (*a*) має **площину симетрії**, тобто площину (перпендикулярну до малюнка), яка поділяє малюнок на симетричні частини. Фігура, зображена на рис.1, *б*, площини симетрії не має. Однак вона теж симетрична. Якщо повернути фігуру на  $180^\circ$  навколо лінії, перпендикулярної кресленню і яка проходить через центр фігури, то нижня її частина сполучиться з верхньою й навпаки. Ця лінія буде називатися **віссю симетрії**. Симетричному перетворенню - повороту - буде відповідати геометричний образ - вісь симетрії. **Порядком осі** називається число суміщень фігури при повороті на  $360^\circ$ . При повороті на  $180^\circ$  фігура *1, б* сполучиться один раз сама із собою. Точка *A* при цьому сполучиться з *B* і *B* з *A*. При повороті на наступні  $180^\circ$  фігура знову сполучиться сама з собою. Мінімальний кут повороту, при якому відбувається сполучення фігури, називається **елементарним кутом повороту осі**. Для розглянутого випадку елементарний кут  $\alpha$  дорівнює  $180^\circ$ , а порядок осі  $n = 360/\alpha = 2$ . Така вісь симетрії називається **подвійною віссю симетрії, або віссю симетрії другого порядку**.

Фігура *1,в* має **вісь симетрії третього порядку**, або **потрійну вісь симетрії**. Елементарний кут повороту для неї дорівнює  $120^\circ = 360/3$ .

На рис.1, *г - е* показані фігури, у центрах яких проходять осі четвертого, п'ятого й шостого порядків. Як було встановлено на досліді, в кристалах не може бути осей симетрії 5-го, 7-го й вищих порядків. Це емпіричне правило потім було строго доведено на підставі теорії решітчастої будови кристалів.

Операції симетрії (елементи симетрії) можна поділити на закриті й відкриті. Під час дії **закритих операцій симетрії** положення хоча б однієї точки фігури залишається без зміни. Закриті елементи симетрії притаманні

неперіодичним фігурам (молекулам, елементарним коміркам). **Відкриті операції симетрії** є комбінацією закритих операцій та *трансляцій* - переміщення в тривимірному просторі. Вони характерні лише для періодичних структур.

Елементи симетрій та їх позначення наведено в табл. 1.1. Для позначення елементів симетрії існує дві системи: символіка Германа - Могена (міжнародна) та символіка Шенфліса. Перша застосовується в кристалографії, а друга набула широкого застосування в спектроскопії.

Тривимірному простору відповідають такі закриті елементи симетрії:

**Центр симетрії (інверсії)** – це точка, яка поділяє лінії, що з'єднують протилежні частини фігури, на однакові та еквівалентні, але протилежно направлені відрізки. У центрі симетрії зображення фігури інвертується. Центр інверсії позначається  $\bar{1}$  або  $C$ . Симетричне перетворення, яке відповідає центру симетрії, є відображення в точці. На рис.2 зображено косий паралелепіпед. Ця фігура має центр симетрії - точка  $C$ .

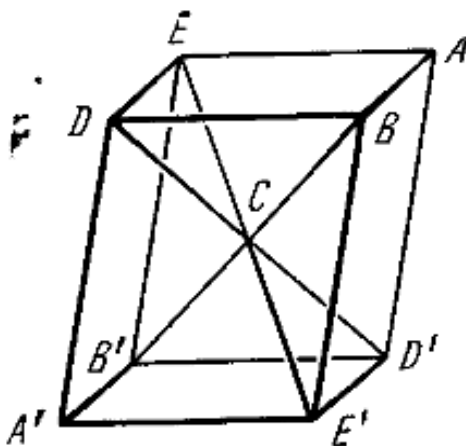


Рис.2. Фігура, яка володіє центром симетрії.

Наявність  $C$  у багатогранників визначати дуже просто: якщо для кожної грані багатогранника є відповідна рівна і паралельна (обернено-паралельна) грань, то він має центр інверсії. Отже, ставимо багатогранник на поверхню столу послідовно на різні грані і порівнюємо пари граней, що паралельні до поверхні столу. Якщо хоч би для однієї грані не знаходимо такої ж паралельної (обернено-паралельної) і рівної грані, то  $C$  нема. *Центр інверсії позначають літерою  $C$ , а графічно відмічають точкою чи також літерою  $C$ . Для позначення операції інверсії слугує літера  $\bar{1}$ .*

**Площина симетрії  $m$**  – це така площина, яка ділить фігуру на дві дзеркально-рівні частини, розміщені одна щодо другої як предмет і його дзеркальне відображення, як права і ліва руки. У символіці Браве дзеркальну площину симетрії (та операцію відбиття в площині) позначають літерою  $m$  або  $P$ ; графічно площину креслять подвійною лінією. Площини симетрії можуть проходити **тільки** через вершини, середини граней і ребер

багатогранника, перпендикулярно до них, або ж розташовані вздовж ребер, утворюючи рівні кути з однаковими гранями і ребрами.

Наприклад, для куба можна нарахувати дев'ять площин симетрії (рис. 3): три площини взаємно перпендикулярні, вони ділять навпіл протилежні ребра куба як координатні площини прямокутної системи координат, а шість площин проходять уздовж діагоналей граней куба. Всі дев'ять площин симетрії куба перетинаються в одній точці – в центрі куба. Інших площин симетрії для куба немає.

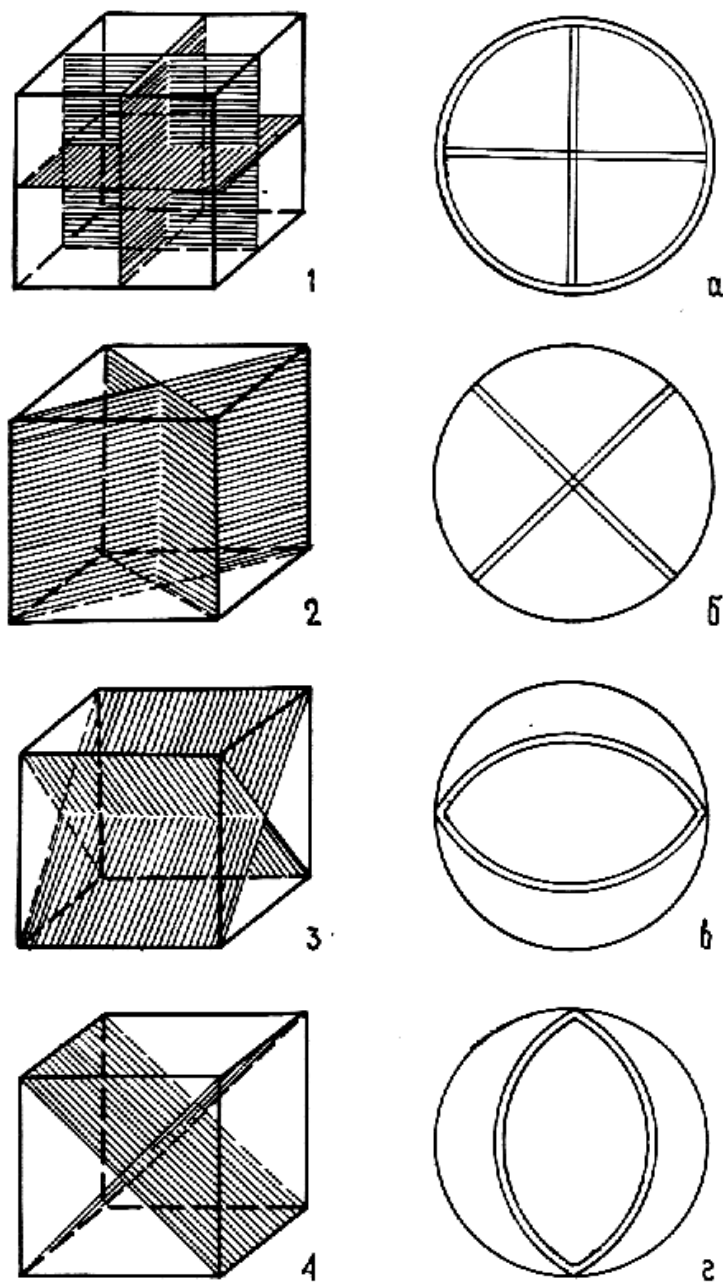


Рис. 3. Площини симетрії куба та їхні стереографічні проекції:  
1 – три координатні площини симетрії; 2 – 4 – шість діагональних  
площин симетрії; а – г – їхні проекції

**Віссю симетрії** називають пряму лінію, навколо якої декілька разів повторюються рівні частини фігури.

Частини їхні розміщені так, що в разі повертання навколо осі на деякий кут фігура займе у просторі те саме положення, яке вона займала до повертання, тільки на місце одних її частин стануть інші, рівні першим, частини. У цьому випадку фігура суміщається сама з собою.

Щоб схарактеризувати ту чи іншу вісь, необхідно визначити найменший кут повертання, за якого відбувається самосуміщення фігури. Такий кут називають **елементарним кутом повертання  $\alpha$** .

Порядок осі симетрії відповідає числу, яке визначає, скільки разів кут  $\alpha$  міститься в  $360^\circ$ . Одночасно порядок осі дає кількість суміщень фігури самої з собою у разі повного повертання навколо заданої осі. Осі симетрії проходять через центри граней перпендикулярно до грані або через вершини, або через середини ребер багатогранників.

В природі та творах мистецтва можна знайти приклади осей симетрії різного порядку: наприклад: у морської зірки з 5 променями є  $L_5$  – вісь симетрії п'ятого порядку; у квітки з  $n$  пелюстками – вісь  $n$  порядку  $L_n$ , за умови, що всі пелюстки однакові. Формально можна говорити і про вісь  $L_1$ : будь-яка фігура, навіть несиметрична, суміщиться сама з собою у разі повного обертання навколо будь-якої осі, яка проходить через цю фігуру.

У кристалах можливі тільки осі симетрії  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6$ , **неможливі осі симетрії  $L_5$  і порядку вище ніж 6.**

**Отже, у кристалах можливі лише осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків. Осі першого порядку характерні для усіх багатогранників і тому ми їх не розглядаємо.**

Як і для площин симетрії, коефіцієнт, що стоїть перед буквою, означає кількість осей заданого порядку. Графічно осі симетрії різного порядку зображають відповідними багатокутниками (табл. 1, 2).

**Приклад.** Розглянемо куб (рис. 4).

Перпендикулярно до кожної пари взаємно паралельних граней через їхні центри проходить четверна вісь. В кубі три пари таких граней, отже, в сумі буде  $3L_4$  (рис. 12,1). Грані по три перетинаються у восьми вершинах. Через кожну пару вершин проходить потрійна вісь, яка збігається з тілесною діагоналлю куба. Звідси маємо  $4L_3$  (рис. 12,3). Куб обмежений 12 ребрами. Через кожну пару ребер паралельно до діагоналей граней проходить подвійна вісь. У результаті одержимо  $6L_2$  (рис. 12,2).

Отже, повна сукупність осей симетрії куба така:  $3L_4 4L_3 6L_2$ . Приєднавши сюди  $C$  і  $9P$ , відшукані раніше, отримаємо для куба:  $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ .

Таблиця 1

## Елементи симетрії та їхні позначення на стереографічній проекції

Назва	Позначення за формулою симетрії	Зображення щодо площини креслення	
		перпендикуляр на	паралельна
Площина симетрії	<b>P</b>		
Центр інверсії	<b>i або C</b>		
Поворотна вісь симетрії:	$L_n$		
подвійна	$L_2$		
потрійна	$L_3$		
четверна	$L_4$		
шестерна	$L_6$		
Інверсійна вісь симетрії:	$L_{in}$		
потрійна	$L_{i3}$		
четверна	$L_{i4}$		
шестерна	$L_{i6}$		

Таблиця 2

## Елементи симетрії просторових решіток та їх позначення

Елемент симетрії	Позначення	
	Міжнародні	А. Шенфліса
Центр симетрії	$\bar{1}$	$i$
Площина симетрії	$m$	$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$
Поворотна вісь симетрії		
1 порядку	1	$C_1$
2 порядку	2	$C_2$
3 порядку	3	$C_3$
4 порядку	4	$C_4$
6 порядку	6	$C_6$
Дзеркально-поворотна вісь		
1 порядку	$1/m$	$S_1$
2 порядку	$2/m$	$S_2$
3 порядку	$3/m$	$S_3$
4 порядку	$4/m$	$S_4$
6 порядку	$6/m$	$S_6$

Інверсійно-поворотна вісь		
1 порядку	$\bar{1}$	—
2 порядку	$\bar{2}$	—
3 порядку	$\bar{3}$	—
4 порядку	$\bar{4}$	—
6 порядку	$\bar{6}$	—
Гвинтова вісь		
2 порядку	$2_1$	—
3 порядку	$3_1, 3_2$	—
4 порядку	$4_1, 4_2, 4_3$	—
6 порядку	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4$	—
Площина пересувного відбиття	$a, b, c, n, d$	

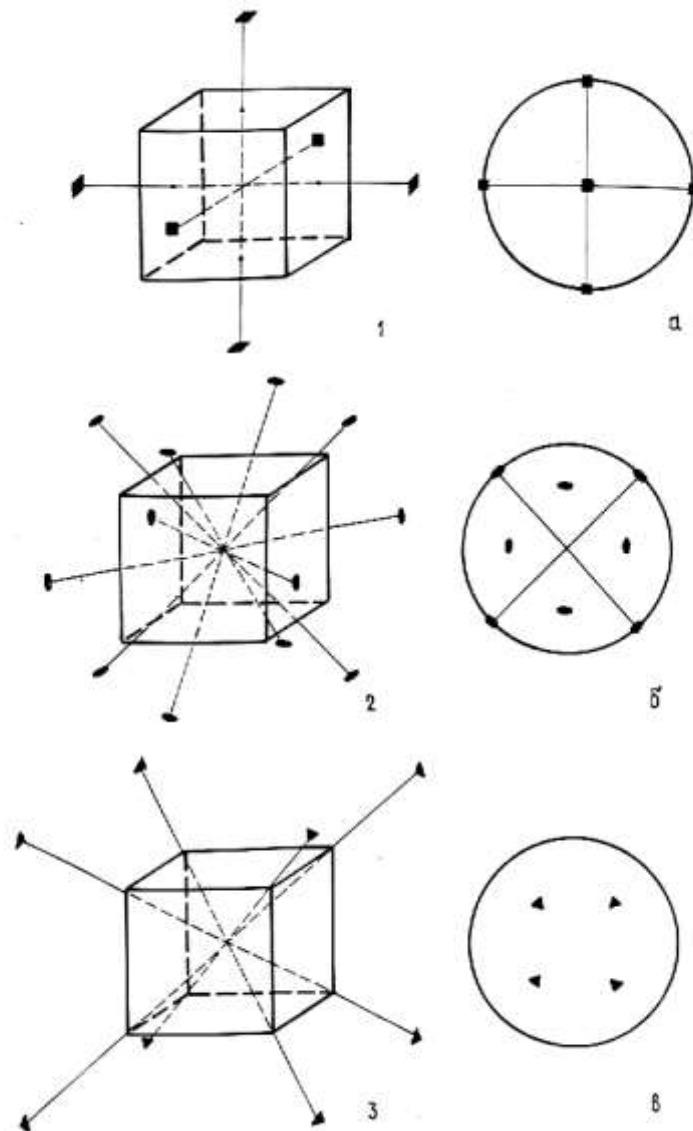


Рис. 4. Осі симетрії куба і їхні стереографічні проєкції:  
 $1, a - 3L_4$ ;  $2, б - 6L_2$ ;  $3, в - 4L_3$

Як бачимо, виходи осей симетрії пов'язані з такими точками, навколо яких рівні частини фігури повторюються кілька разів (для  $L_3$  – три рази, для  $L_4$  – чотири і т.д.). Ці точки розташовані або в центрах граней, або у вершинах. У середині ребер можливі виходи  $L_2$ .

**Інверсійні осі.** Інверсійною віссю називають таку пряму лінію, у разі повертання навколо якої на деякий кут (який задається порядком осі) з наступним (або попереднім) відбиттям у центральній точці фігури, як у центрі інверсії, фігура суміщається сама з собою.

Інверсійні осі  $L_i$  є ніби сукупністю простої осі симетрії і центра інверсії, які діють не окремо, а разом.

Розглянемо приклад інверсійної осі на моделі багатогранника, яка показана на рис. 5.

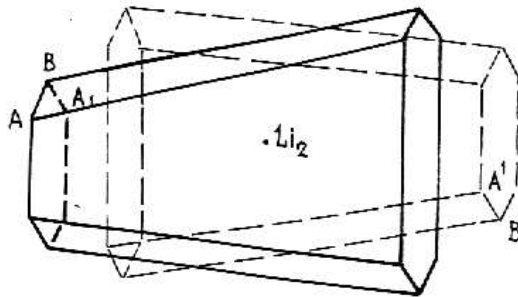


Рис. 5. Відображення дії осі  $L_{i2}$ , яка є аналогією дії перпендикулярної до неї площини  $P$

Унаслідок повертання кристала на  $180^\circ$  навколо будь-якої лінії, що перпендикулярна до площини симетрії  $P$ , з наступним відбиттям у точці перетину цього перпендикуляра з площиною  $P$ , як у центрі інверсії, фігура суміщається сама з собою. Площина симетрії  $P$  цього багатогранника паралельна до площини рисунка.

Наприклад, ребро  $AB$  в разі обертання на  $180^\circ$  навколо прямої (слід її –  $L_{i2}$ ) переміщається в положення  $A'B'$ . Наступне відбиття  $A'B'$  в точці перетину  $L_{i2}$  з  $P$  (як у центрі інверсії) приводить до суміщення  $A'B'$  з  $A_1B$ . Аналогічний результат отримаємо в разі відбиття  $AB$  в  $P$ . Отже, дія  $P$  і  $L_{i2}$ , що є перпендикулярна до  $P$ , рівнозначна. Тому будь-який перпендикуляр до  $P$  можна вважати  $L_{i2}$ .

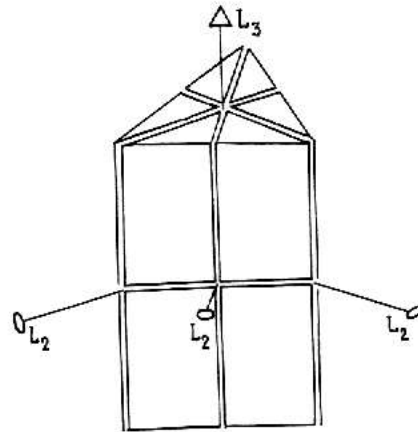
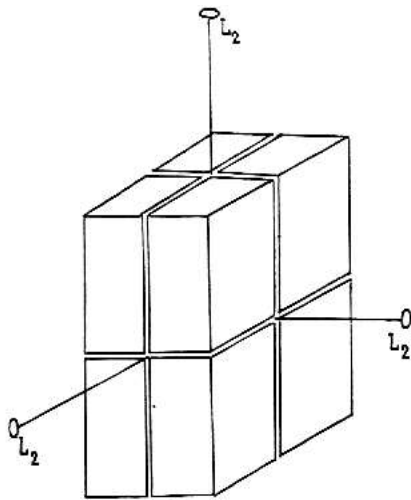
До відкритих елементів симетрії належать гвинтові осі та площини пересувного відображення.

**Гвинтові осі** - це поворот на кут  $360^\circ/n$  з одноразовою трансляцією (переміщенням) уздовж гвинтової осі. Загальне позначення гвинтових осей  $N_q$ , де  $N = 2, 3, 4, 6$  - порядок осі, а  $q$  - індекс гвинтового повороту. Гвинтові осі мають такі індекси:  $2_1, 3_1, 3_2; 4_1, 4_2, 4_3; 6_1, 6_2, 6_3, 6_4$  і  $6_5$ .

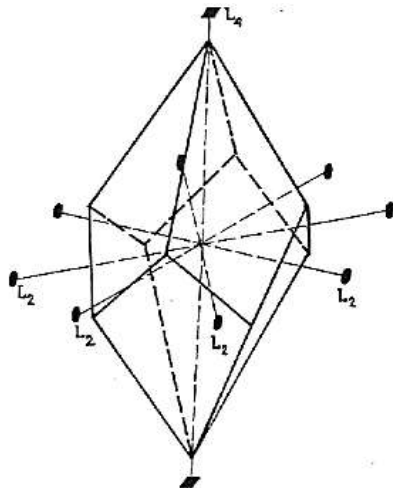


**Площини пересувного відображення** містять відображення в площині симетрії та наступне переміщення паралельно площині відображення. Площини пересувного відображення позначаються літерами **a**, **b** або **c** відповідно до осі елементарної комірки, уздовж якої відбувається трансляція. Діагональні площини пересувного відображення позначаються літерами **n** або **d**.

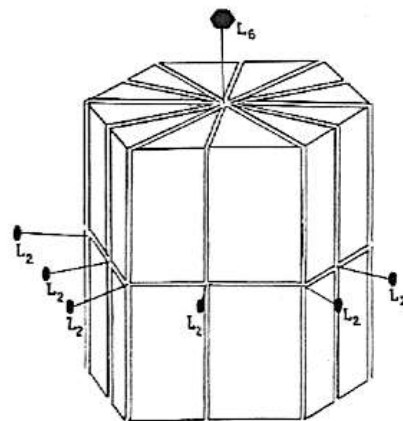
Приклади симетрії багатогранників:



Багатогранник з елементами симетрії  $3L_23PC$



Багатогранник з елементами симетрії  $L_33L_24P (L_i63L_23P)$



Багатогранник з елементами симетрії  $L_44L_2$

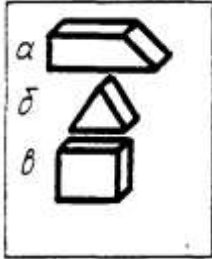
Багатогранник з елементами симетрії  $L_66L_27PC$

## Завдання для самоконтролю

1. До якої сингонії належить кристал з наявністю  $C3L_4L_36L_29P$ ?

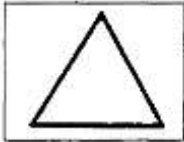
- 1 Ромбічної.
- 2 Тетрагональної.
- 3 Кубічної.

2. В якому із зображених кристалів можливий центр інверсії?



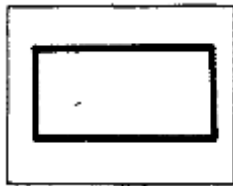
- 1 а.
- 2 б.
- 3 в.

3. Вісь симетрії якого порядку можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 1  $L_3$ .
- 2  $L_6$ .
- 3  $L_2$ .

4. Скільки площин симетрії можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



1. Одну.
2. Чотири.
3. Дві.

9. До якої категорії належить кристал з наявністю  $C3L_23P$ ?

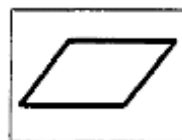
- 1 До нижчої.
- 2 До середньої
- 3 До вищої.

11. Вісь симетрії якого порядку можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 1  $L_2$ .
- 2  $L_3$ .
- 3  $L_4$ .

12. Скільки площин симетрії можна провести перпендикулярно до площини рисунка?



- 1 Вісім.
- 2 Дві.
- 3 Жодної.

13. Скільки одиничних напрямів можна провести в зображеному кристалі?



- 1 Один.
- 2 Шість
- 3 Три.

15. На скільки дзеркально-рівних частин ділить кристал одна площина симетрії?

- 1 Чотири.
- 2 Дві.
- 3 Три.

16. Які і скільки елементів симетрії є у фігурі, яка зображена на рисунку?



- 1  $L_6P$ .
- 2  $L_3P$ .
- 3  $CL_6P$ .

## КЛАСИ СИМЕТРІЇ ТА КРИСТАЛОГРАФІЧНІ СИСТЕМИ (СИНГОНІЇ)

Правильна геометрична форма кристалів є наслідком їхньої внутрішньої впорядкованої періодичної структури. Для опису внутрішньої структури кристалів застосовують поняття *просторової решітки*.

**Просторова решітка** - періодична система вузлів, які регулярно й паралельно розмішуються в просторі з утворенням безмежних рядів плоских сіток.

В основі просторової решітки лежить елементарний паралелепіпед, який являє собою просторовий багатогранник, характерний для даного типу просторової решітки, тривимірним повторенням якого (трансляцією вздовж векторів  $a$ ,  $b$  і  $c$ ) утворюється просторова решітка (рис. 5).

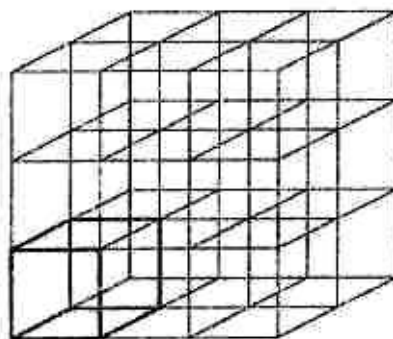


Рис. 5. Просторова решітка й елементарний паралелепіпед

Елементарний паралелепіпед виникає як наслідок послідовного дроблення просторової решітки до певної межі - найменшого багатогранника, який зберігає всі елементи симетрії та структури просторової решітки й подальше дроблення якого призводить до зникнення останніх.

Отже, просторову решітку можна уявити як систему ідентичних геометричних точок, що виникають при дії на елементарний паралелепіпед тривимірних трансляцій.

Слід розрізняти поняття про *просторову* та *кристалічну решітки*. Якщо просторова решітка - це система геометричних точок, то кристалічна решітка є системою матеріальних точок.

**Кристалічна решітка** - це просторова решітка, у вузлах якої розміщені частинки речовини (атоми, іони, молекули). В основі кристалічної решітки лежить елементарна комірка або елементарний паралелепіпед, у вузлах якого містяться матеріальні частинки. Ребра цього паралелепіпеда, що дорівнюють найменшим відстаням між вузлами ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), і кути між ними ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) (рис. 1.4) збігаються з кристалографічними осями даного типу кристалів.

Вибір елементарної комірки тієї чи іншої кристалічної решітки носить довільний характер і зумовлюється тільки умовами зручності. Так, навіть для найпростішої решітки елементарна комірка може бути вибрана багатьма можливими варіантами, що відрізняються один від одного величинами ребер та кутами між ними залежно від направлення векторів трансляцій  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис. 6). Однак об'єм елементарної комірки не залежить від її форми та умов вибору і є величиною постійною для даної речовини.

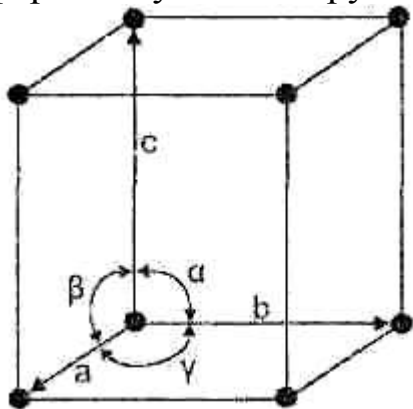


Рис. 6. Елементарна комірка кристалічної решітки та система кристалографічних осей

Для кожної фігури, що є просторовою системою геометричних точок, притаманна різноманітна, проте певна сукупність операцій симетрії.

*Повна сукупність операцій симетрії, що суміщують фігуру саму з собою, називається групою симетрії. Якщо при перетвореннях фігури, що виникають під час дії операцій симетрії, хоч одна точка фігури залишається на місці, то така група носить назву **точкової групи симетрії**.*

**Точкові групи симетрії** включають лише закриті елементи симетрії (центр симетрії, площини, поворотні та дзеркально-поворотні осі). Число можливих комбінацій елементів симетрії, а отже, і точкових груп симетрії обмежене. Як було показано А.В.Гадоліним (1867 р.), усього можуть існувати 32 точкові групи симетрії або 32 класи симетрії, в яких кристалізуються всі речовини.

Залежно від форми елементарної комірки, кутів між її гранями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  та співвідношення між величинами її ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис.1.4), 32 класи симетрії розподіляються на 7 видів сингоній (кристалографічних систем) (рис. 7).

Сингонії (кристалографічні системи) мають такі назви: кубічна (симетрія паралелепіпеда  $m\bar{3}m-O_h$ ), гексагональна ( $6/mmm-D_{6h}$ ), тетрагональна ( $4/mmm-D_{4h}$ ), тригональна ( $3m-D_{3d}$ ), ромбічна ( $mmm-D_{2h}$ ), моноклінна ( $2/m-C_{2h}$ ) і триклінна ( $\bar{1}-C_i$ ).

Назви сингоній можна пояснити так; у кристалах **триклінної сингонії** всі три кути між ребрами елементарного паралелепіпеда просторової ґратки є косими. У кристалах **моноклінної сингонії** між

згаданими ребрами є лише один косий кут (два інші прямі). Для **ромбічної сингонії** характерно, що її прості форми у перерізах, перпендикулярних до  $L_2$ , часто мають форму ромбів.

Назви **тригональна, тетрагональна, гексагональна** відображають типову симетрію кристалів, які належать до цих сингоній. **Тригональну** сингонію часто називають **ромбоедричною**, тому що характерною простою формою для багатьох видів симетрії цієї сингонії є ромбоєдр.

Кристалом кубічної сингонії властиві просторові ґратки, елементарні паралелепіпеди яких мають форму кубів.

Сингонії об'єднують у **три категорії** (табл. 2 і 4).

Таблиця 3

Характеристика сингоній за елементами симетрії та одиничними напрямками

Категорія	Сингонія	Обов'язкові елементи симетрії	Кількість і розташування одиничних напрямів
Нижча	<b>Триклінна</b> <sup>1</sup>	<b>Немає <math>L_n</math> і <math>P</math></b>	<b>Усі</b>
	<b>Моноклінна</b> <sup>2</sup>	<b><math>L_2</math> чи <math>P</math></b>	Багато, та не усі. Один збігається з $L_2$ чи з $P$ , і будь-який у площині, що перпендикулярна до $L_2$
	<b>Ромбічна</b>	<b><math>3L_2</math> чи <math>L_22P</math></b>	Три. Збігаються з $L_2$ чи з $P$
Середня	Тригональна	<b><math>L_3</math></b>	Один. Збігається з віссю вищого порядку
	Тетрагональна	<b><math>L_4</math> чи <math>L_{i4}</math></b>	
	Гексагональна	<b><math>L_6</math> чи <math>L_{i6}</math></b>	
Вища	Кубічна	<b><math>4L_3</math></b>	<b>Немає</b>

<sup>1</sup> **Кліно** (грец.) – нахилію.

<sup>2</sup> **Моно** (грец.) – одно, **ди** – два, **три** – три, **тетра** – чотири, **пента** – п'яти, **гекса** – шести, **гепта** – семи, **окта** – восьми, **еннеа** – дев'яти, **дека** – десяти, **ендека** – одинадцяти, **додека** – дванадцяти.

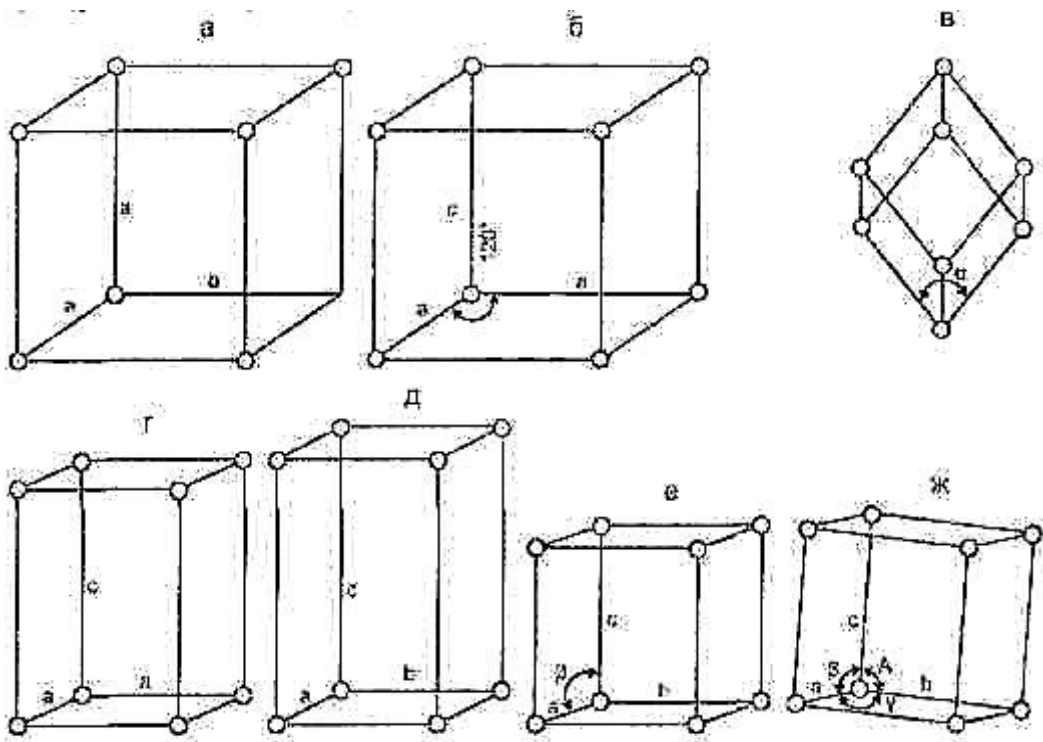


Рис. 7. Сингонії кристалів:

а-кубічна; б - гексагональна; в - тригональна; г - тетрагональна; д - ромбічна; е - моноклінна; ж – триклинна

Сингонії поділяються на низькі, елементарні комірки яких не мають головних осей симетрії (триклинна, моноклінна, ромбічна); середні - з однією головною віссю (тригональна, тетрагональна та гексагональна) та вищу (кубічна), що має більш ніж одну вісь симетрії. Усі сім сингоній можна вивести, якщо розглядати можливу симетрію паралелепіпедів, які виникають після деформування найбільш симетричного з них - куба, поступово знижуючи його симетрію (рис. 7).

Метричні співвідношення для кожної сингонії (кути між гранями  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  та співвідношення ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$  елементарної комірки), а також позначення всіх 32 класів симетрії (точкових груп симетрії) кристалів наведено в табл. 1.2.

**Кристалографічні системи та 32 класи симетрії кристалів**

Сингонія	Метричні співвідношення	Основний набір елементів симетрії	Класи симетрії та їх позначення	
			Міжнародні	За Шенфлісом
Триклинна	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Вісь 1 порядку	1	$C_1$

Моноклінна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Вісь 2 порядку або площина $\perp$ осі 2 порядку	2, $m$ $2/m$	$C_2$ $C_s$ , $C_{2h}$
Ромбічна	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 осі 2 порядку та площина $m$	$222$ , $mm2$ $mmm$	$D_2$ $C_{2v}$ $D_{2h}$
Тетрагональна	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Вісь 4 порядку	4 $\bar{4}$ 422 4/m 4mm, 4/mmm $\bar{4}2m$	$C_4$ $S_4$ $D_4$ , $C_{4h}$ $C_{4v}$ $D_{4h}$ $D_{2d}$
Тригональна	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Вісь 3 порядку або вісь $\bar{6}$	3 32 3m $\bar{3}$ $\bar{3}m$	$C_3$ $D_3$ $C_{3v}$ $S_6$ $D_{3d}$
Гексагональна	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Вісь 6 порядку	6 $\bar{6}$ 6m2 622 6/m 6mm, 6/mmm	$C_6$ $C_{3h}$ $D_{3h}$ $D_6$ $C_{6h}$ $C_{6v}$ $D_{6h}$
Кубічна	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 осі 3 порядку	23 $m\bar{3}$ 43m, 432 $m\bar{3}m$	T $T_h$ $T_d$ O $O_h$

У кожен сингонію входять кристали, у яких відзначається однакове розташування кристалографічних осей й однакові елементи симетрії. *Сингонією* називається група видів симетрії, що володіють одним або декількома однаковими елементами симетрії й кристалографічних осей, що мають однакове розташування.



## ТИПИ ЕЛЕМЕНТАРНИХ КОМІРОК. РЕШІТКИ БРАВЕ. ТЕОРІЯ ЩІЛЬНИХ УПАКОВОК

*Решітки, елементарні комірки яких мають вузли тільки у вершинах паралелепіпедів, називаються примітивними, або простими решітками.* Очевидно, що примітивна елементарна комірка має лише 8 вузлів, кожний з яких належить одночасно 8 сусіднім елементарним коміркам. Отже, на кожну примітивну комірку припадає один вузол решітки. Примітивні решітки позначаються буквою *P*.

*Решітки, елементарні комірки яких, крім вузлів у вершинах мають також вузли на поверхні своїх граней або в об'ємі паралелепіпеда, належать до складних просторових решіток.* Розглянемо детальніше різницю між примітивними та складними просторовими решітками.

У кожній решітці крім примітивної можна вибрати й іншу, більшу за об'ємом елементарну комірку. Ребра такої комірки сполучають вузли не за найменшими відстанями (рис. 8). Такі комірки будуть мати додаткові вузли на поверхні граней або в центрах елементарної комірки.

Утворення складних решіток можна уявити як взаємодію примітивних решіток. Так, якщо об'єднати дві однакові примітивні решітки кубічної сингонії таким чином, щоб вузол однієї з них розмістився в центрі іншої, то одержимо *об'ємноцентровану решітку* (рис. 8). Об'ємноцентрована решітка позначається буквою **I**.

Аналогічним чином утворюються решітки, в яких будуть центровані дві протилежні грані елементарної комірки. Якщо центровані верхні та нижні грані, то маємо *базоцентровану решітку*, яка позначається літерою **C**.

Літерою **A** позначається *базоцентрована* решітка, в якій центровані передня і задня грані елементарної комірки. Якщо центровані ліва і права грані, то таку решітку позначають літерою **B** (рис. 8). Решітка, в якій центровані всі грані, називається *гранецентрованою* і позначається літерою **F** (рис. 8).

Як видно, додаткові вузли в складних просторових решітках можуть міститися або в центрах граней, або в центрі паралелепіпеда. Наявність вузлів у інших місцях елементарної комірки неможлива.

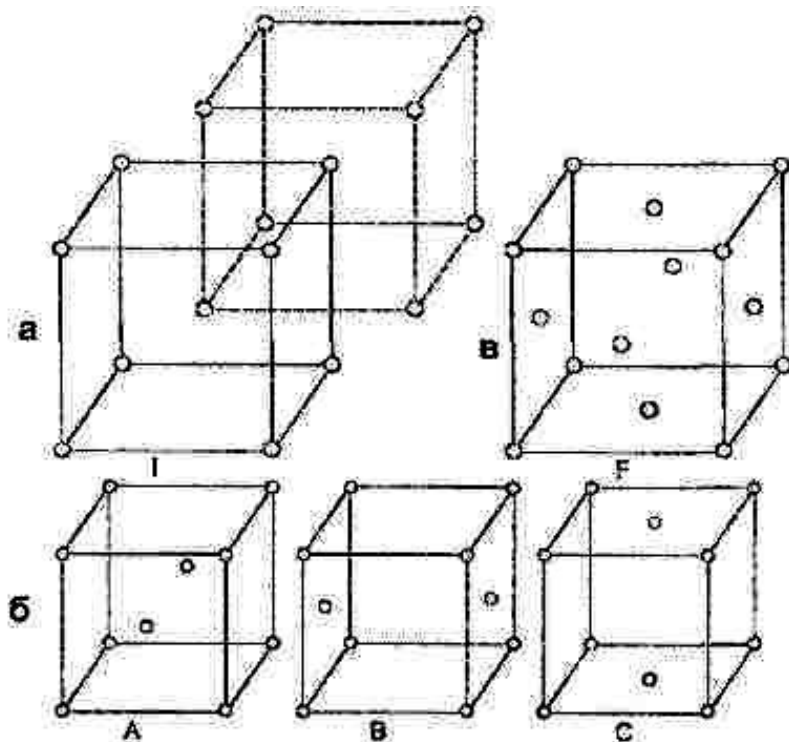


Рис. 8. Утворення об'ємноцентрованої I (а), базо центрованої А, В, С (б) та гранецентрованої F (в) кубічних решіток

У 1848 р. О. Браве встановив, що всього може існувати 14 варіантів розміщення вузлів у просторі. Просторові решітки, що відповідають 14 варіантам розміщення вузлів у просторі, одержали назву **решіток Браве**. Чотирнадцять решіток Браве включають 7 примітивних решіток, по одній на кожен сингонію, а також 7 центрованих решіток (табл.).

У кубічній сингонії існує три решітки Браве: примітивна **P**, об'ємноцентрована **I** та гранецентрована **F** (табл. ). Об'ємноцентрована решітка має два вузли - один основний та один додатковий у центрі паралелепіпеда ( $8 \times 1/8 + 1 = 2$ ). Отже, об'ємноцентровану решітку Браве можна вважати двічі примітивною. Гранецентрована комірка має 4 вузли, один основний та 3 додаткові в центрах усіх граней ( $8 \times 1/8 + 3(2 \times 1/2) = 4$ ). Тобто, це чотири рази примітивна комірка.

У тетрагональній сингонії є два типи решіток Браве: примітивна **P** та об'ємноцентрована **I**.

Ромбічних решіток Браве існує 4: примітивна **P**, базоцентрована **C** (**A**, **B**), об'ємноцентрована **I** та гранецентрована **P** (табл.). Базоцентрована комірка має два вузли: один основний і один додатковий у центрі двох протилежних граней ( $8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$ ).


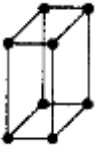
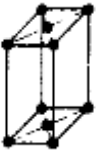


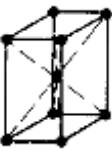








У моноклінній сингонії існують дві решітки Браве: примітивна **P** та базоцентрована **C**. У триклинній, тригональній та гексагональній сингоніях - по одній решітці Браве. Решітка тригональної сингонії примітивна, проте

вона позначається літерою **R** (табл. 1.3), оскільки основана на ромбоедричній комірці.

Отже, будь-яка із 14 комірок Браве являє собою сукупність всіх еквівалентних вузлів кристалічної решітки, які можна поєднати один з одним шляхом трансляції. Комірки Браве вичерпують всі можливі варіанти простих решіток, які складаються із атомів одного сорту, які можуть бути побудовані на основі семи сингоній кристалів.

Таблиця 4.3

**14 комірок Браве**

Системи і приклади	Тип решітки			
	примітивна	базо-центрована	об'ємно-центрована	гране-центрована
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Ромбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Sn <sub>β</sub> , TiO <sub>2</sub>				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Складні комірки, які утворені різноманітними (структурно нетотожними) атомами, складаються з декількох (за числом різноманітних атомів) взаємопроникаючих простих решіток Браве.

## Х-ПРОМЕНЕВА ДИФРАКЦІЯ

В 1912 р. Лауэ довів, що рентгенівські промені аналогічні по своїй природі променям 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 трохи пізніше Г.В.Вульф вивели формулу, що зв'язує міжплощинні відстані в кристалах  $d$  з довжиною хвилі рентгенівських променів  $\lambda$  і кутами ковзання  $\theta$ . Одночасно В.Г. Брегг і В.Л. Брегг визначили експериментально величини  $d$  для різних кристалів. Схема досліду Бреггів показана на мал.9, де S-джерело рентгенівських променів, К - випробуваний кристал,  $\theta$  - кут ковзання (додатковий до  $90^\circ$  до кута падіння), І – іонізаційна камера. Кристал монтований на осі, перпендикулярній до площини креслення. Поворотами біля цієї осі можна змінювати кути падіння рентгенівських променів на кристал. Навколо осі може обертатися й камера, за допомогою якої вловлюється відбитий промінь.

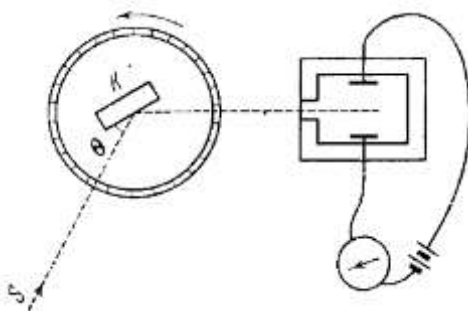


Рис. 9. Схема дослідів Брегга.

Досліди, виконані на цій установці, показали, що рентгенівські промені відбиваються від граней кристала не під усіма кутами, а лише під деякими. Для різних речовин і для різних граней кристала однієї речовини кути, при яких відбувається відбиття рентгенівських променів, взагалі різні. Аналіз отриманих вимірів привів до наступного пояснення (мал. 10).

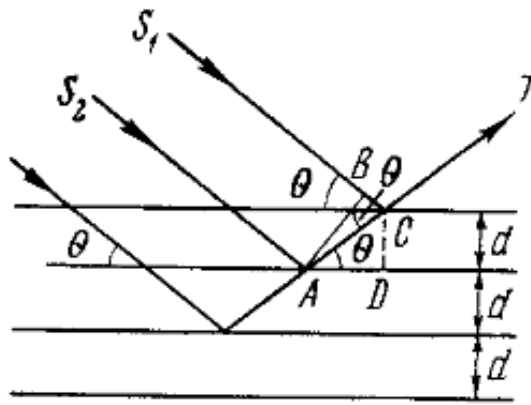


Рис.10. Відбиття рентгенівських променів від серії плоских сіток кристалу.

Кристал можна собі представити як серію атомних площин, що розташовуються одна від одної на однаковій відстані. Позначимо цю відстань через  $d$ . Площина креслення перпендикулярна до площин сіток.  $S_1, S_2, S_3, \dots$  - паралельний пучок рентгенівських променів;  $AC - BC = \Delta$  є різниця ходу двох променів, що йдуть після відбиття в сусідніх площинах в одному напрямку  $AT$ . Із прямокутних трикутників  $ABC$  й  $ACD$  одержуємо:

$$\Delta = AC(1 - \cos 2\theta) = 2AC\sin^2\theta,$$

$$AC = d/\sin\theta, \Delta = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Якщо  $\Delta$  дорівнюють цілому числу хвиль  $n$ , то відбиті промені в результаті інтерференції будуть максимально підсилювати один одного, і їх можна буде виявити за допомогою іонізаційної камери. Для цього випадку рівняння (1) прийме вигляд:

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

$n$  – порядок відбиття ( $n^2 = h^2 + k^2 + l^2$ , де  $h, k, l$  – індекси плоских сіток).

Якщо кут падіння не буде задовольняти рівняння (2), то сумарне відбиття не відбудеться, оскільки промені, відбиті окремими площинами, взаємно погасять один одного.

Рівняння (2) указує на можливість визначення міжплощинних відстаней у кристалах, якщо відомі довжини хвиль рентгенівських променів  $\lambda$ , порядок відбиття  $n$  й кути ковзання  $\theta$ . Знаючи брегівські кути відбивання  $\theta$ , які визначаються із дифракційної картини, можна розрахувати міжплощинні відстані  $d$ , а за ними і індекси інтерференції  $hkl$ .

Після відкриття Лауе і виведення основної формули рентгенівського аналізу Бреггами й Вульфом пішов надзвичайно швидкий розвиток структурного аналізу. За допомогою рентгенівських променів В.Г. і

В.Л.Бреггам удалося визначити міжатомні відстані у кристалах і взаємне розташування атомів для цілого ряду речовин, тобто визначити їх кристалічну структуру.

## ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КРИСТАЛАХ

В залежності від типу зв'язку легко визначається п'ять типів твердих тіл: іонні, ковалентні, металічні, молекулярні (Ван-дер-ваальсові) і сполуки з водневими зв'язками (табл.). Проте в реальних ситуаціях тверді тіла можуть мати більш ніж один тип зв'язку.

Таблиця

### Типи твердих тіл

Тип	Структурні одиниці	Характеристика	Приклади
<i>Іонний</i>	Позитивні і негативні іони	Крихкі, діелектричні доволі високоплавкі	NaF LiF
<i>Ковалентний</i>	Атоми (зв'язані один з одним)	Тверді, високо плавкі і непровідні (коли чисті)	Алмаз SiC
<i>Металічний</i>	Позитивні іони, зосереджені в об'ємі електронного газу	Висока провідність	Na Fe
<i>Ван-дер-ваальсовий (молекулярний)</i>	Молекули чи атоми	М'які, низькоплавкі, леткі і діелектричні	Аргон CH <sub>4</sub>
<i>З водневим зв'язком</i>	Молекули, які утримуються разом за допомогою водневого зв'язку	Низькоплавкі діелектрики	H <sub>2</sub> O (лід) HF

Кожний з наведених типів зв'язку має свою кристалохімічну характеристику.

**Іонний зв'язок** – ненасичений, ненапрявлений, характеризується великими координаційними числами (12-4), наявністю щільних упаковок.

Під **ненасиченістю** розуміють властивість іону оточувати себе таким числом іонів з протилежним знаком, яке визначається не за

правилами валентності, а співвідношеннями об'ємів (правило Гольшмідта). Наприклад, у NaCl іон Na<sup>+</sup> оточений шістьма хлорид-іонами (к.ч.6). У CsCl більший за об'ємом іон Cs<sup>+</sup> оточують вісім хлорид-іонів (к.ч.8).

Під *ненапрямленістю* розуміють відсутність сталих кутів між валентними зв'язками. Так, координаційний многогранник Cl<sup>-</sup> у NaCl має форму октаедра, у CsCl – форму куба. У першому випадку всі кути між сусідніми «валентними зв'язками» дорівнюють 90<sup>0</sup>, у другому крім прямих є й тупі кути.

Для сполук з іонним типом зв'язку характерні електропровдність у розплавах або в розчинах у полярних розчинниках внаслідок електролітичної дисоціації; розчинність у полярних і нерозчинність у неполярних розчинниках; висока температура плавлення, велика енергія кристалічної решітки (сотні кДж/моль).

**Енергія кристалічної ґратки (U)** (звичайно вживається енергія ґратки) - це енергія, яка виділяється при утворенні кристала з безмежно розрідженого іонного газу, в якому іони не взаємодіють між собою. Згідно з таким визначенням U матиме від'ємне значення. Досить часто наводиться і така дефініція енергії ґратки: енергія, яку треба затратити, щоб розірвати грам-молекулу кристала на іони, з яких він складається. У цьому випадку U дається додатний знак. Таке тлумачення енергії ґратки сприяло відпрацюванню експериментального способу визначення її величини, відомого як **цикл Борна-Габера**. Останній базується на термохімічному законі Гесса: теплота утворення сполуки одна й та сама, незалежно від того - утворилась вона одноактно чи внаслідок послідовних реакцій (рис.11).

Припустимо, що іони, які знаходяться у газоподібному стані, переводяться спочатку у нейтральні атоми. При цьому вивільняється енергія іонізації I атома металу і витрачається енергія E спорідненості до електрону (чи кількох електронів) атома неметалу. Потім при конденсації металічних парів в тверду фазу виділяється теплота сублімації S, а при переході одноатомного газу неметалу в двоатомні молекули виділяється половина енергії дисоціації 1/2 D. Якщо, на кінець, метал і неметал реагують між собою, то утворюється кристал і виділяється теплота реакції Q/ Оскільки сума теплот для всіх стадій цього циклу повинна бути рівна енергії утворення кристалу безпосередньо з іонів, то отримуємо співвідношення

$$U = I - E + S + \frac{1}{2} D + Q,$$

де всі величини в правій частині відомі з досліду, хоча енергію  $E$  експериментальним шляхом можна визначити тільки для іонів галогенів.

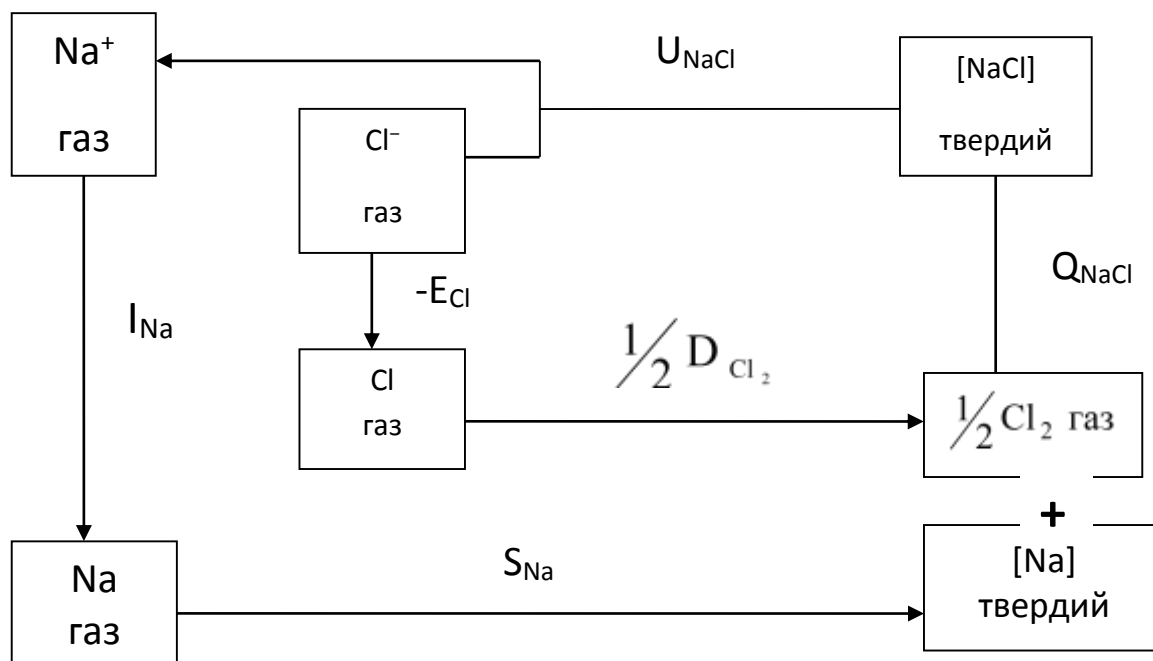


Рис. 11. Схема циклу Борна-Габера.

Співставлення теоретичної та експериментальної енергії решітки для галогенів дів лужних металів показує досить хороше співпадіння (до 1%). Проте вже для галогенів дів лужно-земельних металів  $U_{\text{теор.}}$  і  $U_{\text{експ.}}$  помітно розходяться, в той час, як величина розходження для сполук важких металів ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbSe}$ ) нерідко перевищує 10%. Тому іонна модель дає задовільний опис характеру зв'язку тільки у випадку галогенів дів лужних металів.

Експериментальний спосіб отримання значень  $U$  є досить громіздким процесом, особливо для багатокомпонентних мінералів. Він не завжди дає належну точність, але нині "круговий процес" є водночас і найбільш надійним методом визначення енергії кристалічної ґратки.

**Ковалентний зв'язок** – насичений, напрямлений, характеризується малими координаційними числами (1-6), відсутністю щільних упаковок.

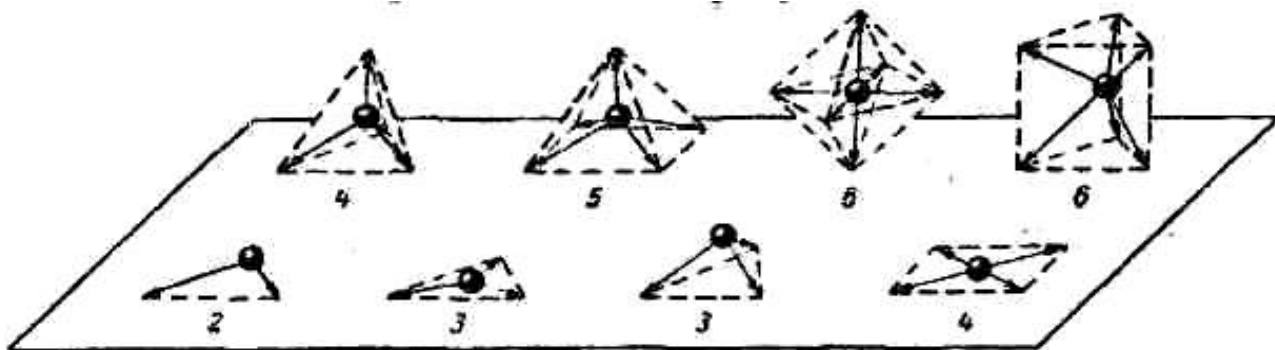
Ковалентний зв'язок утворюється внаслідок появи спільної пари електронів між двома атомами, що мали неспарені електрони, або усупільнення пари електронів, що належала одному атому-донору. В останньому випадку від має назву донорно-акцепторного. Ковалентний зв'язок у чистому вигляді зустрічається лише в кристалах алмазу, кремнію,



германію. Найчастіше він трапляється в молекулярних кристалах, де між молекулами існує залишковий зв'язок, а всередині молекул – ковалентний.

*Насиченість* виявляється в тому, що координаційне число дорівнює валентності центрального атома для одновалентних лігандів. *Напрявленість* ковалентного зв'язку визначає форму координаційного многогранника, яку можна прогнозувати використовуючи конфігурацію атомних орбіталей центрального атома. Для речовин з ковалентним типом зв'язку характерна висока температура плавлення, діелектричні властивості, крихкість (при надзвичайній твердості алмаз крихкий), висока енергія кристалічної решітки (сотні кДж/моль).

У кристалах алмазу вже неможливо чітко розрізнити колишні s- і p-електрони, оскільки вони змістилися з власних орбіт, перейшовши на так звані гібридні орбіти внаслідок  $sp^3$ -гібридизації. З погляду методу МО зв'язок між атомами вуглецю в алмазі можна тлумачити як типовий  $\sigma$ -зв'язок. За інших умов збудження атомів вуглецю може виникнути тригональна  $sp^2$ -гібридизація, яка спричинює утворення кристалів графіту. Найбільш поширені в мінералах -  $sp^2$ - і  $sp^3$ -гібридизація, хоч згідно з теорією направлених валентностей Л.Полінга (1928), зв'язувальні орбіталі можуть утворюватися шляхом гібридизації s-, p-, d-, f-орбіталей. Гібридні орбіталі мають різну просторову орієнтацію ковалентних зв'язків, яка визначається типом гібридизації (табл. 2.4; рис. 12).



**Рис. 12.** Орієнтація ковалентних зв'язків, які створюються різними електронами (цифрами показано число зв'язків (КЧ), які створюються різними групами електронів: 2 — кутковий зв'язок  $p^2$  ( $ds$ ,  $d^2$ )-електронів; 3 - плоскотрикутний зв'язок  $sp^2$ -електронів і взаємоперпендикулярний зв'язок  $p^3$ -електронів; 4 - плоский зв'язок  $dsp^2$  ( $d^2s^2$ )-електронів і тетраедричний зв'язок  $sp^3$  ( $d^3s$ )-електронів; 5 - тетрагонально-пірамідальний зв'язок  $d^4s$  ( $d^4p$ )-електронів; 6 - октаедричний зв'язок  $d^4sp$  ( $d^5p$ )-електронів і тригонально-призматичний зв'язок  $d^5p$ -електронів).

Дуже важлива структурна характеристика типових ковалентних кристалів - координаційне число (КЧ) - визначається **правилом Юм-Розері**:  $KЧ = 8 - N$  ( $N$  - номер групи Періодичної системи), тобто число найближчих сусідів (КЧ) конкретного атома збігається з його валентністю.

Таблиця 2.4

**Найважливіші типи координаційних поліедрів центральних атомів з ковалентним зв'язком**

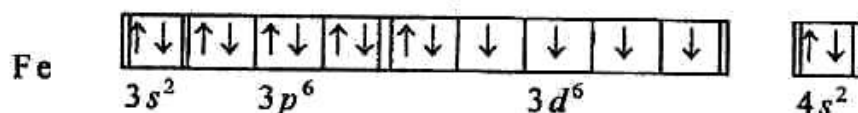
КЧ	Електрони, які використовуються для гібридизації	Координаційний многогранник	Відносна міцність зв'язку
2	$sp, dp$	Гантель	1,932
3	$sp^2, dp^2, d^2s$	Плоский трикутник	1,991
3	$d^2p$	Тригональна піраміда	
4	$sp^3, d^3s$	Тетраедр	2,000
4	$dsp^2$	Квадрат	2,694
5	$dsp^3, d^3sp$	Тригональна біпіраміда	
5	$d^4s, p^3d^2$	Тетрагональна піраміда	
6	$d^2sp^3 (sp^3d^2)$	Октаедр	2,923
6	$d^4sp$	Тригональна призма	2,983

Енергію ґратки ковалентних кристалів можна виміряти в процесі їх сублимації, яка чисельно дорівнює теплоті сублимації. Тому цю енергію доцільно називати енергією атомізації, щоб її відрізнити від енергії іонної ґратки, яка виділяється при утворенні мінералу з іонного газу.

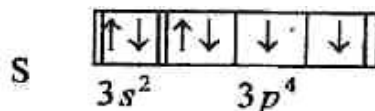
Розглянемо механізм виникнення хімічного зв'язку у сфалериті -  $ZnS$ . Зовнішня оболонка атома сірки має конфігурацію  $3s^23p^4$ . Якщо  $Zn$  передає сірці два  $4s^2$  електрони, то формально утворюються  $Zn^{2+}$  і  $S^{2-}$ . Зауважимо, що в середовищі мінералоутворення поява  $Zn^{2+}$  може мати й інше походження. Іон  $S^{2-}$ , володіючи чотирима неподіленими парами електронів, спроможний виступити як донор, а  $Zn^{2+}$  - як акцептор, бо в його структурі є чотири вільні  $s$ - і  $p$ -орбіталі. Зв'язок між ними здійсниться, коли відбудеться  $sp^3$ -гібридизація орбіталей  $S^{2-}$  з передаванням кожному з найближчих чотирьох сусідів  $Zn^{2+}$ , оточуючих іон сірки ( $KЧ_s = 4$  і не може бути іншим, бо, як і у випадку алмазу, спричинюється тією ж  $sp^3$ -

гібридизацією), однієї електронної пари. Унаслідок такої взаємодії всі атоми цинку набувають стійку енергетично вигідну 18-електронну оболонку (криптоновий тип), а цинк і сірка міцно з'єднуються ковалентним зв'язком за донорно-акцепторним механізмом.

Донорно-акцепторний зв'язок властивий значному числу сульфідів (халькогенідів), їх аналогів, але в кожному структурному типі, як це показав М.В.Белов, має свою специфіку. Pozнайомимосся ще з однією схемою утворення цього зв'язку в піриті - FeS<sub>2</sub>. Структура зовнішніх оболонок нейтральних атомів заліза має вигляд:



З неї видно, що атоми заліза мають недозаповнену d-підгрупу (шар 3) і водночас у шарі 4 наявні два s-електрони. Ці 4s<sup>2</sup>-електрони притягує до себе залізо, з'єднуючись із сіркою. Нагадуємо, що зовнішній шар нейтрального атома сірки має шість електронів:



Повернемося до формули піриту - FeS<sub>2</sub>, в якій аніонна частина (сірка) являє собою своєрідний радикал (тому формулу піриту слід писати Fe[S<sub>2</sub>]), утворений внаслідок спарювання двох атомів сірки за схемою: S<sup>•</sup> + S<sup>•</sup> → [S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Отже, два атоми сірки мають 12 електронів, а в піриті кожна пара [S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> отримує додатково ще два, запозичених у заліза електрони, і тому загальне число електронів у сфері радикала збільшується до чотирнадцяти. Якщо кожний атом сірки використовує по одному електрону (всього є два неспарені p-електрони), то отримаємо звичайний ковалентний зв'язок у

радикалі, електронну конфігурацію якого можна зобразити так:  $[\ddot{\text{S}}:\ddot{\text{S}}]^{2-}$ .

Тепер розглянемо можливі варіанти взаємодії заліза і сірки. Втрата залізом двох електронів не забезпечує йому енергетично вигідну електронну структуру, оскільки не вистачає чотирьох d-електронів для стійкої 18-електронної s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>d<sup>10</sup>-оболонки. Не реалізується також 8-електронна 3s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>-оболонка за рахунок віддачі спільно з 4s<sup>2</sup>- і 3d<sup>6</sup>-електронів, оскільки їх потенціал іонізації дуже великий (перевищує 160 eV). Утворення енергетично вигідної електронної структури заліза в піриті уявляється таким способом. Іон заліза може використати 12 зовнішніх електронів

радикала сірки, не задіяних у внутрішньому зв'язку, і створити конфігурацію благородногазового типу. З них чотири електрони доукомплектують комірки підгрупи 3d, а решта вісім заповнять зовнішній шар  $4s^2p^6$ . Реально виходить так, що залізо і не може повністю залучити ці електрони у сферу дії свого ядра. Певний час вони знаходяться в оболонці радикала і певний час - в оболонці заліза. За участю в конкретних зв'язках електрони диференціюються таким чином: а) чотири електрони радикала паруються з чотирма 3d-електронами заліза звичайним ковалентним зв'язком; б) вісім електронів утворюють чотири неподілені пари, з яких одна пара (два електрони) заповнює звільнену 4s-комірку; в) решта шість електронів (три неподілені пари) заповнюють за типовим механізмом донорно-акцепторного зв'язку порожні три 4p-комірки.

**Металічний зв'язок** характеризується ненасиченістю, ненапрявленістю, великими координаційними числами (12-6), відсутністю правил валентності в складі формульних одиниць ( $Cu_3Au$ ,  $TiAl_3$ ,  $CuAl_2$ ,  $Cu_2MnAl$ ), наявністю «електронного газу». У чистому вигляді він здійснюється між атомами металів одного й того ж хімічного елемента - у самородних золоті, платині, міді, сріблі, залізі тощо. Згідно з класичними уявленнями, метали для утворення сполук використовують власні електрони. Кожний атом, віддаючи для зв'язку електрони, стає додатно зарядженим іоном - "атомним кістяком". Електрони усупільнюються, але не так, як у ковалентному зв'язку. Вони не пов'язані з певними іонами, а делокалізовані у кристалічній ґратці.

Із 60 типових металів Періодичної системи 40 (у тому числі такі природні мінерали, як золото, платина, срібло, мідь, гама-залізо, цинк, осмій тощо) будують структури за законами кубічної або гексагональної упаковки з КЧ 12. Характерні фізичні властивості: електро- і теплопровідність, металічний блиск, ковкість. Температури плавлення різні. Енергія кристалічної решітки менша, ніж у сполук з іонним і ковалентним зв'язком.

**Молекулярний зв'язок (залишковий)** – ненасичений, ненапрявлений, характеризується великими координаційними числами (12-6) і дуже малою енергією кристалічної решітки (десятки кДж/моль).

Фізичні властивості: леткість, низькі температури плавлення і кипіння, діелектричні властивості.

Молекулярний зв'язок у чистому вигляді здійснюється між молекулами, всередині яких зв'язок вичерпано і має іншу (немолекулярну) природу. Суть його стає зрозумілою з таких прикладів. У 8-атомній молекулі сірки ковалентні зв'язки між атомами цілком насичені, тобто формально молекула сірки нейтральна. Разом з тим екзогенного походження кристали ромбічної сірки досить поширені в природі. Більше того, за певних умов можна отримати кристали інертних газів. Отже, і нейтральні речовини взаємодіють між собою, утворюють сполуки, в яких молекули зв'язані певними силами. Молекулярний зв'язок спричинюється дисперсійними, орієнтаційними та індукційними силами.

**Водневий зв'язок** буває у речовин, що містять O-H-, N-H-, S-H- зв'язки. Насичений, напрямлений, енергія його дещо вища ніж у молекулярного. Це проміжний випадок між ковалентним та молекулярним зв'язком.

Водневі зв'язки властиві значному числу мінералів - цеолітам, глинистим мінералам, водним кільцевим силікатам, водним сульфатам, фосфатам, боратам, содовим мінералам тощо - і суттєво впливають на їх властивості та поведінку при дії зовнішніх чинників, наприклад, у процесах вивітрювання чи метаморфізму. Порівняно невелика енергія водневого зв'язку свідчить, що особливо вагому роль він відіграє у процесах низькотемпературного мінералоутворення і вивітрювання, біохімічних процесах. Без водневого зв'язку важко собі уявити виникнення живих організмів і життя на Землі. "Вода - жива кров Землі" (Леонардо да Вінчі).

Структури, в яких між атомами спостерігається один тип зв'язку, називаються *гомодесмічними*. У таких структурах заповнення простору атомами рівномірне, а довжини зв'язків між різними сусідніми атомами однакові або близькі. Наприклад NaCl, CaF<sub>2</sub>, C (алмаз), α-Fe, ZnS (сфалерит).

Структури з різними типами хімічного зв'язку між атомами називаються *гетеродесмічними* і поділяються на класи:

- *острівні або молекулярні* (у таких структурах між атомні відстані всередині молекул значно менші, ніж між молекулами (CO<sub>2</sub>, нафталін, сірка ромбічна S<sub>8</sub>).

- *ланцюжкові* (відстань між ланцюжками значно більша, ніж всередині ланцюжка).
- *шаруваті*, наприклад графіт,  $CdI_2$ .
- *каркасні*, наприклад  $H_2O$ ,  $\beta$ -кварц (хоч відстані O-H, Si-O тут однакові в усіх напрямках, проте атоми заповнюють простір нерівномірно, утворюючи ажурний каркас).

Іншими словами, гетеродесмічні мінерали - це мінерали з проміжними і різними зв'язками, які ми розуміємо так:

Для *металів* з характерні гомодесмічні структури з металічним типом зв'язку. Для *неметалів* характерні гетеродесмічні структури, що підлягають правилу Юм-Розері:  $k.c.=8-N$ , де N – номер групи періодичної системи. Гетеродесмічність неметалів зростає вгору і праворуч. Це полягає у переході від гомодесмічних алмазоподібних структур елементів 4A групи з суто ковалентним типом зв'язку до шаруватих, ланцюжкових та інших дрібніших молекулярних структур з ковалентним зв'язком, що у інертних газів завершується гомодесмічними структурами одноатомних щільноупакованих молекул з суто залишковим зв'язком.

### Залежність властивостей кристалів від типу хімічного зв'язку їх атомів

Тип зв'язку	Твердість	Ковкість, крихкість	Прозорість	Світло-заломлення	Електропровідність	Температура плавлення
<b>Іонний</b>	Різна	Крихкі	Прозорі	Середнє, низьке	Діелектрики, іонні провідники	Різна
<b>Ковалентний</b>	Різна, часто це висока	Крихкі і ковкі	Прозорі, частково прозорі	Високе	Діелектрики, напівпровідники	Висока
<b>Металічний</b>	Середня	Висока ковкість	Непрозорі	Висока відбиваюча здатність	Електронні провідники	Різна, часто це висока
<b>Молекулярний</b>	Низька	Крихкі	Прозорі	Часто це низьке	Ізолятори	Низька

## АТОМНІ ТА ІОННІ РАДІУСИ

Радіус атома хімічного елемента залежить від типу хімічного зв'язку і валентного стану елемента. Експериментального методу безпосереднього визначення радіусів атомів немає. Для кожного типу хімічного зв'язку радіуси розраховують, виходячи з певних припущень.

*Атомні та іонні радіуси* характеризують різні відстані: перші - від ядра до максимуму перекривання електронних густин найближчих сусідів, другі - навпаки, до мінімуму електронної густини на напрямку зв'язку. В більшості випадків користуються поняттям *ефективний радіус атома чи іону* – це радіус сфери його дії, причому атом (іон) вважається кулькою, яка не стискається.

Для визначення ефективного радіуса структуру кристалу розглядають як таку, яка складається з дотичних кульок так що відстань між їх центрами дорівнює сумі радіусів. Атомні та іонні радіуси визначені експериментально по рентгенівським вимірюванням міжатомних відстаней і розраховані теоретично на основі квантово-механічних уявлень.

Перша система іонних радіусів належить А.Ланде (1920). Ґрунтовну систему іонних радіусів створив В.М.Гольдшмідт у 1926 р. В основу розрахунків ним покладено розміри іонних радіусів фтору (1,33 Å) і кисню (1,32 Å), визначені за їх молярною рефракцією фінським ученим А.Вазашерною. В.М.Гольдшмідт обчислив іонні радіуси всіх хімічних елементів, скориставшись міжатомними відстанями, уявленням про щільну упаковку катіонів та аніонів і принципом адитивності. Він запропонував назвати іонні радіуси ефективними, оскільки вони відповідають не абсолютним, а оптимальним відстаням, на які центри сфер іонів наближуються до поверхні сфер сусідніх іонів. Роком пізніше Л.Полінг іншим способом розрахував іонні радіуси. У його системі  $r_{F^-} = 1,36 \text{ Å}$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ Å}$ .

Ці, як і пізніші системи іонних радіусів (М.В.Белова, Г.Б.Бокія, 1954; О.С.Поваренних, 1955 та ін.), які називають ще класичними системами, досить добре збігаються між собою за значеннями - розбіжність розмірів для більшості радіусів не перевищує 3 %. Найбільш повною, досконалою і точною нині визнається система ефективних іонних радіусів Р.Д.Шеннона і Ч.Т.Пруїтта (1970), в якій іонні радіуси прив'язані до валентності,

координаційного числа та спінового стану іонів - високоспінового (вс) або низькоспінового (нс)

Для коректного використання системи іонних радіусів (табл. 2.9) - передбачення міжатомних відстаней і координаційних чисел, порівняльного аналізу - слід брати до уваги такі **закономірності зміни розмірів іонів** у кристалах:

1. Радіус іонів збільшується зі збільшенням їх координаційного числа. Наприклад, іонний радіус алюмінію має такі значення для різних КЧ: IV - 0,39; V - 0,48; VI - 0,53 Å. Радіус  $\text{Sr}^{2+}$  збільшується майже на 20% при зміні КЧ від VI (1,18 Å) до XII (1,44 Å). Для аніонів зазначена залежність теж має місце, але є менш виразною.

2. Радіус іонів зменшується зі збільшенням їх додатного заряду (для даного КЧ). Наприклад,  $\text{Mn}^{2+}_{\text{VI}}$  (римська цифра в нижньому індексі тут і нижче вказує на КЧ) має іонний радіус 0,72,  $\text{Mn}^{3+}_{\text{VI}}$  - 0,58;  $\text{Mn}^{4+}_{\text{VI}}$  - 0,53;  $\text{Mn}^{6+}_{\text{VI}}$  - 0,26 Å. Ця залежність тлумачиться просто - втрата електрона (електронів) посилює притягання решти електронів ядром і тому супроводжується стискуванням зовнішніх оболонок.

3. Ковалентність впливає на міжатомні відстані і відповідно на розміри іонних радіусів. Зі збільшенням частки ковалентного зв'язку в іонно-ковалентних кристалах відстань скорочується.

*Зв'язок розмірів атомів та іонів з їх місцезнаходженням у Періодичній системі елементів*, точніше з порядковим номером елементів, визначається такими періодичними залежностями:

1. У межах кожного періоду зліва направо іонний радіус катіонів стрімко зменшується (за умови, що валентність елементів відповідає номеру групи, тобто збільшується на одиницю від елемента до елемента) завдяки зростаючій притягувальній силі ядра:  $\text{Na}^{1+}$  - 0,99;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,57;  $\text{Al}^{3+}$  - 0,39;  $\text{Si}^{4+}$  - 0,26;  $\text{P}^{5+}$  - 0,17;  $\text{S}^{6+}$  - 0,12 Å (для КЧ4).

2. У вертикальних групах іонний радіус, як і атомний, істотно зростає від елемента до елемента зверху вниз за рахунок збільшення числа електронних шарів в атомах:  $\text{Be}^{2+}_{\text{IV}}$  - 0,27;  $\text{Mg}^{2+}_{\text{VI}}$  - 0,72;  $\text{Ca}^{2+}_{\text{VI}}$  - 1,00;  $\text{Sr}^{2+}_{\text{VI}}$  - 1,18;  $\text{Ba}^{2+}_{\text{VI}}$  - 1,35 Å.

3. Зазначені в п.1) і 2) закономірності дещо порушуються в родині рідкісноземельних елементів  $\text{TR}^{3+}$  (лантаноїдів) - їх іонний радіус зменшується зі збільшенням порядкового номера елементів, але



зменшується повільно (від  $\text{La}_{\text{VI}}^{3+}$ -1,06 до  $\text{Lu}_{\text{VI}}^{3+}$ - 0,85 Å), оскільки в них завдяки відмінності числа f-електронів добудовуються не зовнішні, а внутрішні електронні оболонки. Ця своєрідна особливість TR-елементів названа В.М.Гольдшмідтом *лантаноїдним стиском*. Аналогічну закономірність у родині актиноїдів пропонується назвати *актиноїдним стиском*. Лантаноїдний стиск дуже вагомий своїм наслідком: елементи VI періоду ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) виявилися за розмірами дуже близькими до їх аналогів (за належністю до підгруп) V періоду ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ). Зазначений ефект стерично споріднює також важкі платиноїди ( $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$ ) з більш легкими ( $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ),  $\text{Au}$  з  $\text{Ag}$  тощо, істотно впливаючи на розширення межі ізоморфних заміщень цих елементів у мінералах (див. також п. 4.4).

4. Горизонтальна (п.1) та вертикальна (п.2) закономірності логічно створюють третю закономірність - діагональну: близькість розмірів іонних радіусів уздовж діагоналей, скерованих зліва і зверху, униз і праворуч. Ця закономірність теж вагома з погляду розширення меж ізоморфізму, у даному випадку гетеровалентного.

5. Ще одна і остання закономірність: залежність розміру іонних радіусів перехідних металів від їх спінового стану - впливу кристалічного поля - розглядається нижче.

## **ГЕОМЕТРИЧНІ МЕЖІ СТІЙКОСТІ СТРУКТУР З РІЗНИМИ КООРДИНАЦІЙНИМИ ЧИСЛАМИ**

Координаційне число залежить від відносних розмірів центрального іона й сусідніх з ним. Стійкою структура кристала буде тоді, коли кожен іон стикається тільки з іонами протилежного знаку.

Межі стійкості різних координаційних чисел легко обчислити. Розглянемо межу стійкості для координаційного числа 6. Шість аніонів, що оточують катіон, розташовуються по вершинах октаедра. Переріз октаедра через центри чотирьох аніонів показано на рис. 13. Діагональ квадрата  $2r_a + 2r_x$ , а сторона  $2r_x \sqrt{2}$ , звідки  $r_a : r_x = \sqrt{2} - 1 = 0,41$ . Це відношення буде нижньою межею стійкості структур з координаційним числом 6. Якщо радіус аніона буде меншим розміру катіона, то межа  $r_a : r_x$  буде оберненою

величиною тільки що знайденого значення, тобто буде дорівнювати  $1/0,41=2,41$ .

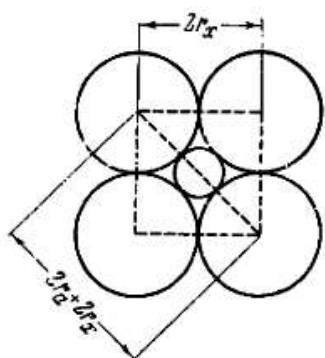


Рис. 13. Визначення межі стійкості структур з координаційним числом 6.

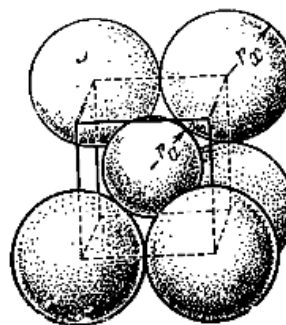


Рис.14. Визначення межі стійкості структур з координаційним числом 8.

Одночасно це відношення буде верхньою межею стійкості структур з координаційним числом 6. Однак в інтервалі відношень  $r_a : r_x$  від 0,41 до 2,41 будуть знаходитись межі стійкості структур з координаційним числом 8. Нижня межа визначається з рівняння  $2r_a + 2r_x = 2r_x \sqrt{3}$  (див. рис. 14). Вона дорівнює 0,73. Верхня межа стійкості структур з координаційним числом 8 визначається оберненою величиною  $1/0,73 = 1,37$ .

У табл. 12 зазначені межі відношень радіусів іонів для різних координаційних чисел. Наводяться дві межі відношень  $r_a : r_x$  - перша, коли катіон менший аніону, і друга - для оберненого відношення. Межі  $r_a : r_x$ , більші одиниці, можуть реалізуватися тільки для координаційного числа 8, тому що максимальний розмір катіону 1,65 ( $\text{Cs}^+$ ), а мінімальний розмір аніона - 1,33 ( $\text{F}^-$ ). У цьому випадку  $r_a : r_x = 1,25$ .

ТАБЛИЦЯ 12

Граничні значення відношень радіусів іонів для різних координаційних чисел

Координаційне число	Форма оточення	Відношення $r_a : r_x$
2	гантель	$0 \div 0,15$ ( $6,45 \div \infty$ )
3	трикутник	$0,15 \div 0,22$ ( $4,45 \div 6,45$ )
4	тетраedr	$0,22 \div 0,41$ ( $2,41 \div 4,45$ )
6	октаedr	$0,41 \div 0,73$ ( $1,37 \div 2,41$ )
8	куб	$0,73 \div 1,37$

Треба мати на увазі, 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 перейдена нижня межа, то структура дійсно робиться нестійкою внаслідок торкання аніонів один з одним. Якщо ж перейдена верхня межа, то такого торкання немає аж до відношення, рівного 2,41, але усередині цього інтервалу (0,41-2,41) будуть знаходитись межі для наступного (більшого) координаційного числа (рис. 184).

**Приклад.** *Передбачити структуру NaCl, CsCl, ZnS, якщо  $r(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cs}^+) = 1,65 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{S}^{2-}) = 1,84 \text{ \AA}$ .*

Розв'язання:

$$\frac{r(\text{Na}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{0,98}{1,81} = 0,54$$

Користуючись **таблицею 12**, бачимо, що натрій заповнює октаедричні порожнини і координаційне число для нього дорівнює 6.

Аналогічно проводимо розрахунок для інших речовин:

$$\frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{1,65}{1,81} = 0,91$$

Структура: йони  $\text{Cl}^-$  утворюють куб, а цезій знаходиться всередині куба – примітивна кубічна гратка.

$$\frac{r(\text{Zn}^{2+})}{r(\text{S}^{2-})} = \frac{0,74}{1,84} = 0,40$$

Структура: йони цинку розташовані у тетраедричних порожнинах, утворених йонами  $\text{S}^{2-}$ , к.ч. (Zn) = 4.

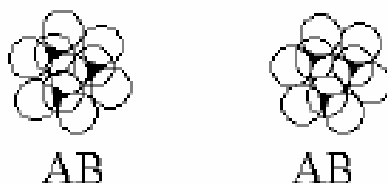
## ЩІЛЬНІ УПАКОВКИ АТОМІВ ТА ЙОНІВ

Кристалічна сполука буде мати найменшу потенціальну енергію, якщо простір буде найбільш компактно заповнений речовиною. Якщо вважати структурні одиниці кулями правильної геометричної форми, існує 2 варіанти їх розташування у просторі.

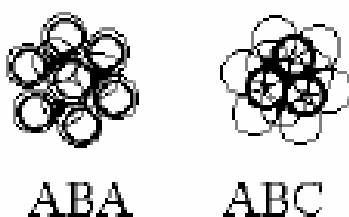
Перший шар куль буде однаковим в обох варіантах – навколо кожної кулі розташовано 6 сусідніх у вершинах правильного гексагона (шар А).



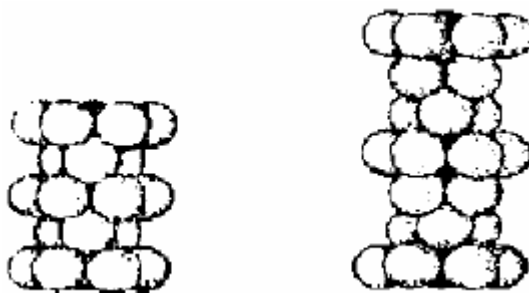
Другий шар також розташований однаково – кулі розміщуються у заглибинах між кулями першого шару (заглибини показані чорним кольором) – шар В.



Третій шар розміщується по-різному – або над кулями першого шару (АВА), або проти вільних заглибин першого ж шару (АВС).



У другому варіанті четвертий шар розміщується як перший. Далі шари чергуються: АВАВАВ... і АВСАВСАВС...



Обидві кладки мають однакові координаційні числа – 12, а також однакові коефіцієнти щільності упаковки – 74,05%. КОЕФІЦІЄНТ ЩІЛЬНОСТІ упаковки – відношення об'єму куль до об'єму елементарної комірки. Його для кубічної гранецентрованої комірки можна розрахувати за формулою:

$$k = 16\pi r^3/3a^3,$$

де  $r$  – радіус кулі,  $a$  – параметр комірки.

Відрізняються упаковки кількістю шарів, що повторюються, і симетрією. Перша упаковка ДВОШАРОВА, друга – ТРИШАРОВА. У двошаровій упаковці центри куль утворюють дві гексагональні просторові ґратки, вставлені одна в другу (модель структури Mg). Тому її називають ГЕКСАГОНАЛЬНОЮ щільною упаковкою (ГЩУ). У тришаровій упаковці центри куль утворюють кубічну просторову ґратку (модель структури Cu), тому її називають КУБІЧНОЮ щільною упаковкою (КЩУ). Багатшарові упаковки утворюються шляхом комбінування двох вищезазначених. Так, чотиришарову упаковку можна позначити АВСАВАСВАВС..., п'ятишарову – АВСАВАВАСАВ...

Уважно розглядаючи буквені позначення (формули) щільних кульових упаковок, неважко бачити, що будь-яка куля (буква) може перебувати або між шарами куль, які повторюють один одного, як у гексагональній щільній упаковці, тобто між однаковими буквами, або між двома шарами куль, що повторюють один одного, як у кубічній щільній упаковці, тобто між різними буквами. Розташування порожнин навколо обраної кулі й будь-якої кулі розглянутого шару буде в першому випадку таке ж, як навколо кулі в щільній гексагональній упаковці, а в другому випадку - як навколо кулі в кубічній упаковці. Тому ці кулі (або, точніше, шари) зручно позначати відповідно буквами *г* та *к*. Таким чином, ми приходимо до нового позначення кульових упаковок. Нижче даються зіставлення позначень для перших шести упаковок:

$n = 2 \dots$  АВАВАВ...

*г г г г г г*

$n = 3 \dots$  АВСАВС ...

*к к к к к к*

$n = 4 \dots$  АВАСАВ ...

*г к г к г к*

$n = 5 \dots$  АВСАВАВС ...

*г к к к г г к к*

$n = 6$  а) .. АВСАСВАВС ...

*г к к г к к г к к*

б) ... АВАВАСАВА ...

*к г г г к г к г г*

Семишарових упакувань - три, восьмишарових - шість і т.д. Недоліком позначення упаковок буквами  $k$  та  $z$ , на відміну від позначення буквами А, В і С, є те, що безпосередньо з формули не видний порядок упаковки («шаровість»). Перевага нового способу полягає в більше легкому виявленні елементів симетрії упаковки.

У структурах простих речовин (головним чином металів) атоми розміщені у місцях куль у щільних упаковках. Наприклад, Mg має ГЦУ, а Cu – КЦУ. Інертні гази також описуються теорією щільних упаковок (гелій – ГЦУ, інші – КЦУ). У випадку складних речовин більші атоми (аніони) розташовані у місцях куль, менші (катіони) займають тетраедричні чи октаедричні порожнини. Так у структурі NaCl атоми хлору розташовані як кулі у КЦУ, а атоми натрію займають усі октаедричні порожнини.

## ІЗОМОРФІЗМ

У сучасному розумінні *ізоморфізмом називається здатність атомів та іонів заміщувати один одного в кристалічних структурах за умови близькості їхніх розмірів, характеру хімічного зв'язку і однакових координаційних чисел.*

Основні правила й закономірності ізоморфізму розкрито в 20-30 роках ХХ ст. у роботах Л.Вегарда, В.Гольдшміда, Х.Гріма, А.Е.Ферсмана, В.І.Вернадського. З позиції кристалохімії ізоморфне заміщення атомів, іонів у кристалічних структурах може бути двох типів:

- ізовалентне;
- гетеровалентне.

Якщо атоми, які заміщують один одного, мають однакову ступінь окиснення, то такий ізоморфізм називається *ізовалентним*. Наприклад, взаємне заміщення однозарядних катіонів  $K^+$  і  $NH_4^+$  в ізоморфних галунах  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  і  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  так само, як і тризарядних катіонів  $Al^{3+}$  і  $Fe^{3+}$ , є ізовалентним.

При ізовалентному ізоморфізмі відбувається просте заміщення атомів (іонів) у кристалічній решітці на атоми (іони) іншого виду, зокрема іона  $Fe^{2+}$  на  $Mg^{2+}$  в олівінах,  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  у силікатах,  $P^{5+}$  на  $As^{5+}$  у фосфатах тощо.

Якщо атоми (іони) іншого сорту займають в кристалічній решітці ті ж самі кристалографічні позиції, що й вихідні атоми (іони), то утворюється

твердий розчин заміщення. Розрізняють два *типи ізовалентного заміщення*. Власне *ізоморфізм*, коли речовини, в яких відбувається взаємне заміщення іонів є ізоstrukturними ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), та ізоморфізм, коли ізоморфні речовини неізоstrukturні. Наприклад, заміщення до 20% іонів  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  у неізоstrukturних  $\text{ZnS}$  (сфалерит) -  $\text{FeS}$  (троїліт). Самі ізоморфні речовини, що належать до різних структурних типів, мають назву *ізодіморфних*.

При гетеровалентному ізоморфізмі іони, які заміщують один одного, мають різні ступені окиснення, наприклад, катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Y}^{3+}$  у системі  $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ . *Гетеровалентний ізоморфізм* поділяється на дві основні *групи*:

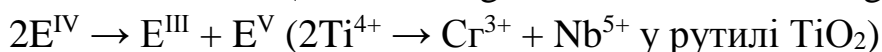
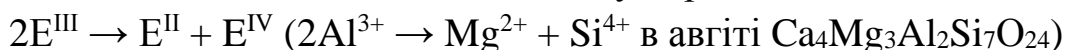
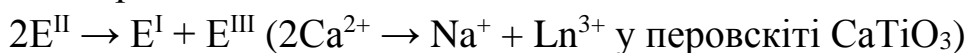
- заміщення без зміни кількості атомів у кристалічній структурі;
- заміщення зі зміною кількості атомів у структурі.

Обов'язковою умовою гетеровалентного заміщення є збереження електронейтральності кристалічної решітки після ізоморфного заміщення.

*Ізоморфне заміщення зі збереженням загальної кількості атомів* може відбуватися за різними схемами:

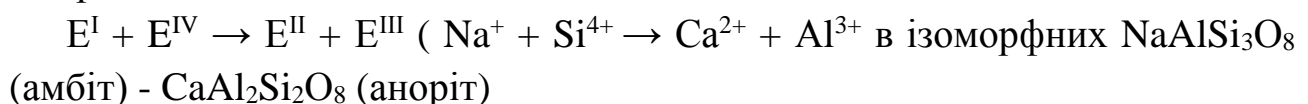
- за першою схемою відбувається одночасне заміщення в катіонній та аніонній підрешітках з однаковою сумою ступенів окиснення катіона й аніона. Наприклад, в ізоморфній системі  $\text{ZnS} - \text{GaAs}$  заміщення катіонів  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$  можливе при одночасному заміщенні аніонів  $\text{S}^{2-}$  на  $\text{As}^{3-}$  в еквівалентній кількості. Аналогічно одночасне заміщення катіона на аніон реалізується в ізоморфних системах  $\text{FeCO}_3 - \text{ScBO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4 - \text{KBF}_4$ ;  $\text{BaSO}_4 - \text{KMnO}_4$ ;  $\text{CaF}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  тощо;
- за іншою схемою два однакові іони заміщуються двома різновалентними в тих самих кристалографічних позиціях з тим же сумарним ступенем окиснення. Як правило, ступінь окиснення іонів, що заміщуються та іонів, які їх заміщують відрізняється на одиницю.

Наприклад:



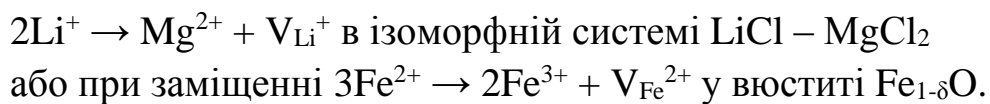
Однак найбільш поширеною є схема взаємного заміщення двох пар іонів з різними ступенями окиснення, але однаковим сумарним зарядом іонів.

Наприклад:



$E^{II} + E^{IV} \rightarrow E^I + E^V$  ( $Ca^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Na^+ + Nb^{5+}$  у перовскіті  $CaTiO_3 - NaNbO_3$ ).

При гетеровалентному заміщенні зі зміною кількості атомів (іонів) у кристалічній решітці можливі такі варіанти, як ізоморфізм з відніманням та ізоморфізм з укоріненням. Зокрема, у дефектних кристалічних структурах віднімання компенсація надлишкового або недостатнього зарядів гетеровалентних іонів відбувається за рахунок утворення вакансій того чи іншого типу. Гетеровалентний ізоморфізм з відніманням і утворенням катіонних вакансій спостерігається у разі заміщення іонів у кристалічній решітці гетероіонами з більш високим ступенем окиснення. Наприклад, утворення катіонних вакансій спостерігається при заміщенні за схемою:



При гетеровалентному заміщенні з утворенням катіонних вакансій ізоморфні суміші за своєю природою належать або до твердих розчинів віднімання з домішковими атомами, наприклад:  $[Li_{1-x}^x Mg_{\frac{1}{2}x}^{\bullet} V'_{\frac{1}{2}x}]Cl$ , де надлишковий позитивний заряд  $Mg^{2+}$  компенсується негативно зарядженою вакансією  $V'$  у катіонній підрешітці, або до катіондефіцитних фаз змінного складу типу бертолідів, наприклад,  $Fe_{1-\delta}O$ ,  $Mn_{1-\delta}O$ ,  $Cu_{1-\delta}J$  тощо.

Гетеровалентний ізоморфізм з відніманням і утворенням аніонних вакансій реалізується у випадку заміщення іонів з більшою валентністю на іони меншої валентності. Наприклад, утворення аніонних вакансій у системі  $CuO - Li_2O$  відбувається при заміщенні  $Cu^{2+} \rightarrow Li^+$  за схемою  $Cu^{2+} + \frac{1}{2}O^{2-} \rightarrow Li^+ + \frac{1}{2}V_O^{2-}$  з утворенням фази віднімання в аніонній підрешітці та домішкових атомів  $Li^+$  в катіонній підрешітці:  $[Cu_{1-x}^x Li_x^+ [O_{1-\frac{1}{2}x}^{\times} V_{\frac{1}{2}x}^{\bullet\bullet}]]$ .

Ізоморфізм з укоріненням реалізується в кристалах з великими міжатомними відстанями за умови заміщення катіонів у кристалічній решітці іонами, що мають більшу валентність. Компенсація надлишкового позитивного заряду при цьому відбувається за рахунок вкорінення в міжвузля аніона відповідного заряду. Такий тип ізоморфізму зустрічається досить рідко і, як правило, існує поряд з ізоморфізмом з відніманням. Схема такого вкорінення в системі  $CaF_2 - YF_3$  має вигляд  $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+} + F_i^-$ , при



цьому іон  $Y^{3+}$  заміщує іон  $Ca^{2+}$  у вузлах флюориту  $CaF_2$ , а домішковий іон  $F^-$  розміщується в октаедричних пустотах структури флюориту (дефекти за Анти-Френкелем), тобто ізоморфізм з укоріненням супроводжується утворенням дефектів за Анти-Френкелем.

### **Основні правила ізоморфізму**

До факторів, що зумовлюють можливість ізоморфного заміщення атомів (іонів) у кристалічних структурах передусім слід віднести близькість розмірів (об'ємів) часток, що заміщують одна одну (вірніше, близькість міжатомних відстаней в ізоморфних речовинах).

Можливість ізоморфізму зумовлюється також:

- однаковістю координаційних чисел атомів (іонів), що заміщують один одного;
- подібністю типу хімічного зв'язку і конфігурації ковалентних зв'язків;
- взаємною індиферентністю атомів, що заміщують один одного, тобто неможливість вступати між собою в хімічну взаємодію з утворенням самостійних сполук.

Дуже важливою характеристикою ізоморфізму є ступінь його досконалості, який відображає межі взаємного заміщення атомів у двох ізоморфних речовинах. До критеріїв, що визначають ступінь досконалості ізоморфізму в першу чергу належить розмірний фактор, тобто близькість радіусів (об'ємів) атомів, іонів. Ступінь досконалості ізоморфізму визначається також температурним фактором. Зі збільшенням температури він зростає. Крім того, на досконалість ізоморфізму впливає також співвідношення іонно-ковалентних складових хімічного зв'язку.

Якщо сама можливість ізоморфізму впливає з його визначення, то ступінь досконалості ізоморфізму в основному виражається емпіричними критеріями В.Гольшмідта. Так, перше правило (розмірний критерій) встановлює обмеження ізоморфного заміщення і характеризує ступінь досконалості ізоморфізму.

### ***15% критерій Гольшмідта***

*Ізоморфні суміші утворюються в широких межах при температурах, далеких від температури плавлення, якщо радіуси (міжатомні відстані) відповідних складових одиниць з однаковою знаком заряду та подібними поляризаційними властивостями відрізняються один від одного не більше*

ніж на 15%.

Дія 15% критерію обмежена порівняно низькими температурами. При високих температурах правило не має абсолютного застосування, оскільки при температурах, близьких до температури плавлення різко збільшується взаємна розчинність твердих речовин і зростає дефектність кристалічних решіток.

Залежно від відносної різниці кристалохімічних радіусів атомів (іонів)

$$\Delta R = (R_2 - R_1)/R_1,$$

що заміщують один одного, розрізняють такі ступені досконалості ізоморфізму.

**Вельми досконалий ізоморфізм ( $\Delta R = 0 - 5\%$ )** виявляється при всіх температурах і характеризується утворенням неперервних рядів ізоморфного заміщення, в яких атоми (іони) заміщують один одного в будь-яких співвідношеннях, включаючи повне заміщення. Вельми досконалий ізоморфізм виявляється лише для ізоструктурних речовин, в яких, окрім близькості радіусів іонів, розміри елементарних комірок близькі.

**Досконалий ізоморфізм ( $5\% < \Delta R < 10\%$ )** виявляється лише при середніх та високих температурах.

**Обмежений ізоморфізм ( $10\% < \Delta R < 15\%$ )** спостерігається тільки при високих температурах. Якщо різниця буде  $\Delta R < 20 - 25\%$ , то помітного заміщення атомів (іонів) не спостерігається.

Прикладом вельми досконалості ізоморфізму можуть бути ізоструктурні кристали галунів  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , в яких іони хрому (III) у будь-яких співвідношеннях заміщуються на іони  $Ga^{3+}$  ( $\Delta R = 2,0\%$ ), іонами  $Fe^{3+}$  ( $\Delta R = 3,9\%$ ), іонами  $Mn^{3+}$  ( $\Delta R = 3,9\%$ ) тощо.

Ізоструктурність кристалів хоч і є необхідною, проте недостатньою умовою для повного заміщення іонів у кристалічній структурі. Так, в ізоструктурних силікатах  $Mg_2SiO_4$ - $Ca_2SiO_4$  ізоморфізм недосконалий, а взаємне заміщення  $Mg^{2+}$  на  $Ca^{2+}$  обмежене.

Окрім близькості розмірів атомів та подібності структурних типів, важливою умовою ізоморфізму взагалі й досконалості ізоморфізму зокрема є однаковий характер хімічного зв'язку для атомів, що заміщують один одного.

Типовим прикладом впливу характеру хімічного зв'язку на ступінь ізоморфного заміщення можуть бути кристали  $LiCl$  та  $CuCl$ . Незважаючи на майже однакові іонні радіуси  $Li$  (0,090 нм) і  $Cu$  (0,091 нм) ізоморфного

заміщення  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$  у кристалах  $\text{LiCl}$  та  $\text{CuCl}$  не спостерігається. Відсутність ізоморфізму пояснюється тим, що в  $\text{CuCl}$  переважає ковалентний тип зв'язку, а в кристалі  $\text{LiCl}$  - іонний.

Для сполук з переважно ковалентним типом хімічного зв'язку ізоморфне заміщення атомів ускладнюється через направленість ковалентних зв'язків. Тому іони, які заміщують один одного в іонних кристалах, у кристалах з ковалентним типом зв'язку не здатні до заміщення взагалі або заміщуються тільки в одному напрямку. Наприклад, у карбонатах  $\text{ZnCO}_3$  і  $\text{FeCO}_3$  іони  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  заміщують один одного в будь-яких співвідношеннях (досконалий ізоморфізм), тоді як у  $\text{ZnS}$  іон  $\text{Zn}^{2+}$  обмежено заміщується на  $\text{Fe}^{2+}$ , а у  $\text{FeS}$  заміщення  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$  не спостерігається взагалі.

### ***Правило полярності Гольдшмідта***

*У випадку ізовалентного заміщення іон з меншим розміром входить у спільну кристалічну структуру легше, ніж іон з більшим розміром.*

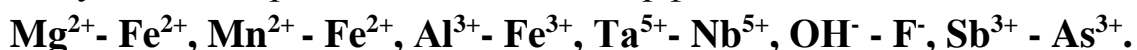
*У випадку гетеровалентного заміщення іон з більшим зарядом входить у кристалічну структуру легше, ніж іон з меншим зарядом.*

Прикладом полярного ізовалентного ізоморфізму може бути заміщення іонів  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$  у структурах  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  та  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , коли менший за розміром іон  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R = 0,084$  нм) заміщує більший іон  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R = 0,114$  нм,  $\Delta R = 24,6\%$ ) на 15%, а іон  $\text{Ca}^{2+}$  заміщує іон  $\text{Mg}^{2+}$  у  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  лише на 10%.

Узагалі, за можливості взаємного заміщення різних за розміром і зарядом іонів, перевагу має той, енергія змішування якого при утворенні ізоморфної суміші має мінімальне значення.

Особливо важливого значення набуває ступінь досконалості ізоморфізму при розгляді геохімічних процесів утворення мінералів та їх розповсюдження в земній корі. Практичне значення мають досконало ізоморфні мінеральні типи, які характеризуються вельми досконалим ізоморфізмом.

З позицій геохімії, до найбільш розповсюджених ізовалентних пар елементів у земній корі з досконалим ізоморфізмом належать:



Серед гетеровалентних ізоморфних пар найпоширенішими є



Проте найбільш повно характеризують ізоморфізм елементів періодичної системи як у земній корі, так і в сучасному матеріалознавстві

ізоморфні ряди елементів, які було обґрунтовано в 1910 р. В.І.Вернадським. Усього було запропоновано 18 ізоморфних рядів.

## ПОЛІМОРФІЗМ

**Поліморфізм** – це існування різних кристалічних структур однієї і тієї ж речовини при різних термодинамічних умовах. Мінерали різної структури, але однакового хімічного складу називаються *поліморфними модифікаціями* або *поліморфними формами*. Останні як мінерали мають різні назви: пірит і марказит; алмаз і графіт; кальцит і арагоніт; рутил, анатаз і брукіт; кварц, тридиміт, кристобаліт, коесит і стишовіт тощо. Поліморфні модифікації, що не мають таких назв, позначаються грецькими літерами, але неоднаково. У мінералогії *α-модифікацією* найчастіше позначають низькотемпературну модифікацію, *β-модифікацією* - більш високотемпературну і т.д. Наприклад, α-кварц - низькотемпературна тригональна модифікація SiO<sub>2</sub>, β-кварц - високотемпературна гексагональна модифікація SiO<sub>2</sub>. Металурги, навпаки, першу за часом утворення високотемпературну модифікацію позначають літерою α, другу - β, третю - γ і т.д. Перехід однієї модифікації в іншу, який здійснюється внаслідок зміни Т, Р або інших зовнішніх чинників у середовищі мінералоутворення (перетворення), називається *поліморфним переходом* або *поліморфним перетворенням*. Отже, *поліморфізм мінералів свідчить, що кристалічна структура мінералів визначається не тільки їх хімічним складом, але й залежить від зовнішніх умов.*

### *Відмінності між структурами поліморфних модифікацій:*

- 1) *різна координація одних і тих самих елементів у структурах (кіаніт – силіманіт – андалузит);*
- 2) *різні типи найщільнішої упаковки (рутил – анатаз);*
- 3) *різний мотив розміщення атомів одного з елементів (колумбіт – мосит);*
- 4) *одна структура відрізняється від іншої невеликим поворотом деяких структурних груп (□-кварц – □-кварц).*

Сучасними методами вивчення кристалів достеменно з'ясовано, що поліморфні перетворення є наслідком перебудови - докорінної чи часткової - хімічного зв'язку між атомами. Отже, поліморфні модифікації

відрізняються між собою симетрією, властивостями та стабільні в певному інтервалі термодинамічних умов.

Температурний інтервал, °С	Стабільна модифікація
0-573	Кварц
573-870	Кварц (в.)*
870-1470	Тридиміт (в.)
1470-1710	Кристобаліт (в.)
>1710	Рідкий SiO <sub>2</sub> (скло).

\*) в - високотемпературна модифікація

Поліморфний перехід, який здійснюється тільки в один бік, називається **монотропним** або незворотним (табл. 3.13). Чимало "монотропних" мінералів мають структуру, яка відповідає полю стійкості іншої модифікації.

Таблиця 3.13

### Приклади монотропних та енантіотропних поліморфних перетворень

Речовина	Мінерал-поліморфна модифікація, просторова група	Сингонія	Температура переходу, °С	Густина модифікацій, г/см <sup>3</sup>
<b>Монотропні переходи</b>				
C	Алмаз – Fd3m	Кубічна	1300	3,52
	Графіт – P <sub>63</sub> /mmc	Гексагональна		2,23
ZnS	Вюрцит – C6mc	Гексагональна	1020	4,0-4,3
	Сфалерит - F43m	Кубічна		4,2
<b>Енантіотропні переходи</b>				
S	α-сірка - Fddd	Ромбічна	95,3	2,07
	β-сірка – P2 <sub>1</sub> /a	Моноклінна		
SiO <sub>2</sub>	α-кварц – P3 <sub>1</sub> 21	Тригональна	~573	2,65
	β-кварц – P6 <sub>2</sub> 22	Гексагональна		2,53

*Примітка.* Температура переходу відповідає P = 1 атм.

Коли кристал високотемпературного гексагонального β-кварцу - SiO<sub>2</sub> охолоджується нижче 573°C, то він швидко і без зміни зовнішньої форми переходить у тригональний α-кварц - SiO<sub>2</sub>. Зворотний перехід легко здійснити, коли α-кварц нагріти вище 573°C. Поліморфний перехід, що

здійснюється в обидва боки або, іншими словами, перехід однієї модифікації в іншу, що здійснюється в обох напрямках, називається **енантиотропним** (від грецьк. -зворотний поворот) (табл. 3.13).

### Структурна класифікація типів поліморфізму

Стисло проаналізуємо важливі для мінералогії типи та види поліморфізму, використавши як основу для викладення матеріалу **класифікацію поліморфізму**, наведену в табл. 3.14. Існують й інші класифікації поліморфізму - М.Бюргера (1951), Г.Б.Бокія (1954), Р.Еванса (1964) тощо.

Таблиця 3.14

Класифікація поліморфізму за В.С.Урусовим, 1987

Тип	Пдтип або вид	Приклад
I. Зі зміною першого КЧ	а) реконструктивний перехід б) дисторсійний перехід	Графт → алмаз Кварц → стишовіт $\alpha$ -Fe → $\beta$ -Fe
II. Зі зміною другого та більш далеких КЧ	а) зміна типу укладання КП (реконструктивний перехід) б) поворот окремих структурних елементів один відносно одного (дисторсійний перехід)	Сфалерит → вюрцит Рутил → брукіт → анатаз $\alpha$ - $\beta$ модифікації кремнезему
III. Перетворення типу порядок-непорядок зі зміною симетрії	а) заміщення атомів з можливим утворенням надструктури б) обертання молекул або радикалів в) електронне впорядкування	(Cu,Au) → CuAu Колумбіт → іксіоліт Мкролінін → санідін Парафіни Магнетит (перехід Вервея)
IV. Перехід типу зминання або зсуву	—	Перовскіти
V. Ізоструктурні переходи	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnS <sub>2</sub>

# ОСНОВНІ СТРУКТУРНІ ТИПИ КРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН

## "Стандартний план" опису кристалічної структури

### 1. Проекція комірки

На ній зображають координати атомів елементарної комірки. Один атом приймають за початок координат (000) і визначають координати інших атомів.

Наприклад, для кубічної сингонії:

Номер атома	1	2	3	4	5	6	7
Координати атома	000	100	110	010	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Номер атома	8	9	10	11	12	13	14
Координати атома	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	001	101	111	011	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$

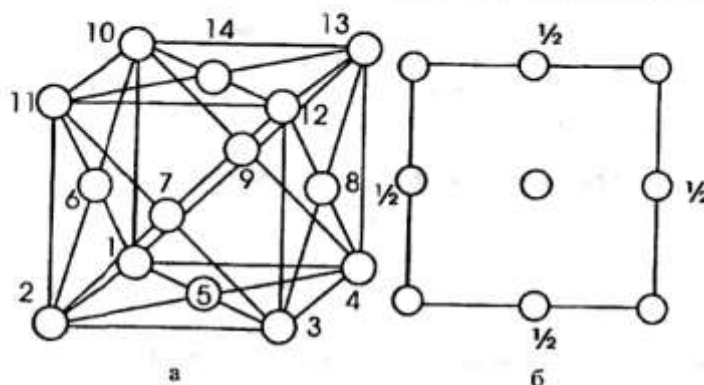
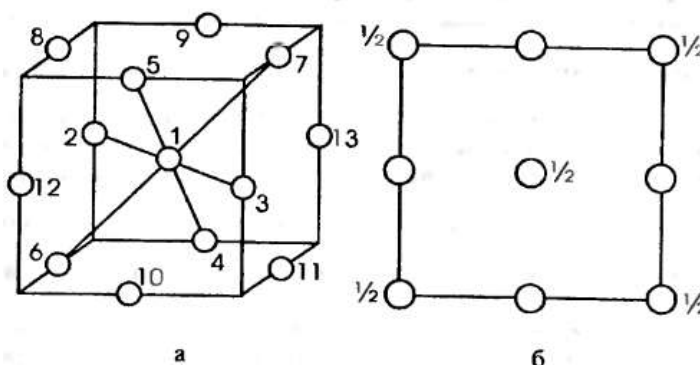


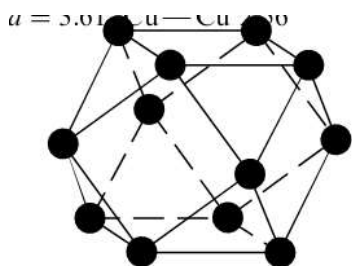
Рис. 15. Зображення проекції елементарної комірки: а – атомна структура; б – її проекції на XOY).

Цифри  $\frac{1}{2}$  означають відстань атомів 6, 7, 8, 9 від нижньої основи. Якщо атоми розташовуються на одній вертикалі (пари 1-10, 2-11, 3-12, 4-13, 5-14), то їх зображення на прані зливаються. Але так прийнято, що координати  $z=0$  і 1 не вказуються, вони маються на увазі. Такі зображення кристалічних структур є загальноприйнятими.

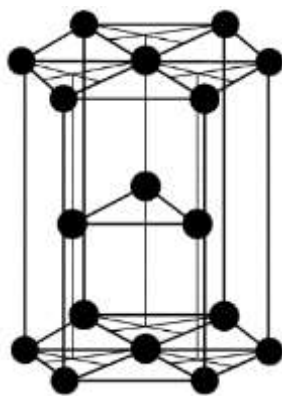
Приклад:



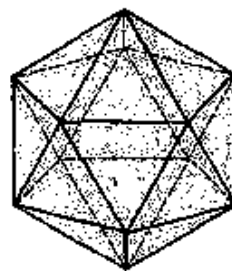
2. **Тип решітки** (з обґрунтуванням) Ознака кубічної комірки – наявність осей 3 порядку, паралельних об'ємним діагоналям.
3. **Число формульних одиниць (Z)** – кількість молекулярних фрагментів, які входять у елементарну комірку (наприклад, NaCl). Для визначення числа формульних одиниць необхідно порахувати, скільки атомів Na і Cl міститься в елементарній комірці).
4. **Координаційне число и координаційний багатогранник** (для кожного сорту атомів)
  - 1 – немає
  - 2 – гантель або кут
  - 3 – трикутник (BN), або атом у вершині тригональної піраміди (н-д, N в NH<sub>3</sub>).
  - 4 – тетраедр або квадрат
  - 6 – октаедр (NaCl) або тригональна призма (Mo в MoS<sub>2</sub>)
  - 12 – кубооктаедр або його гексагональний аналог.



Кубооктаедр  
кубооктаедра



гексагональний аналог



ікосаедр

*ікосаедр – частіше в комплексних іонах і кристалогідратах, а кубооктаедр та його гексагональний аналог – в іонних кристалах.*

5. **Характер структури і тип зв'язків.** (структури – гомодесмічні і гетеродесмічні) Зв'язки – ковалентні, іонні, металічні, Ван-дер-Ваальсові (молекулярні).

### СТРУКТУРНИЙ ТИП МІДІ

1. Проекція зображена на рис. 15.
2. Елементарна комірка ГЦК. Куб з атомами у вершинах і в центрах граней.
3. На комірку припадає 4 атоми.  $Z=4$
4. К.ч. = 12, координаційний багатогранник – кубооктаедр.
5. Гомодесмічна (всі зв'язки – металічні).



## СТРУКТУРНИЙ ТИП $\alpha$ -Fe

1. Куб з атомами в вершинах і в центрі об'єму.

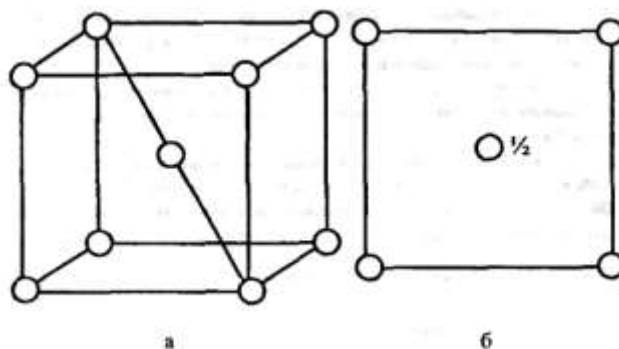
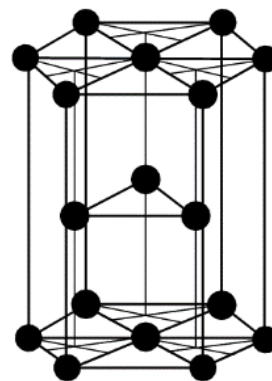
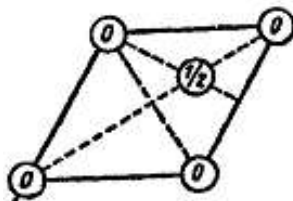
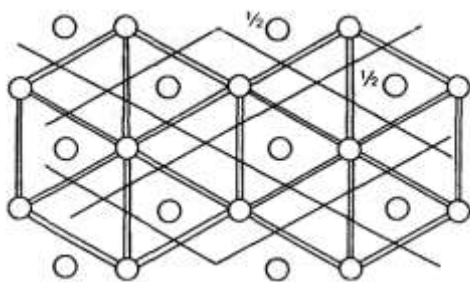


Рис. Атомна структура Fe (а) та її проекція (б).

2. Тип решітки – кубічна ОЦК (є осі 3 порядку)
3.  $Z=2$  Fe
4. К.ч.=8, куб.
5. Гомодесмічна (всі зв'язки металічні).

## СТРУКТУРНИЙ ТИП Mg

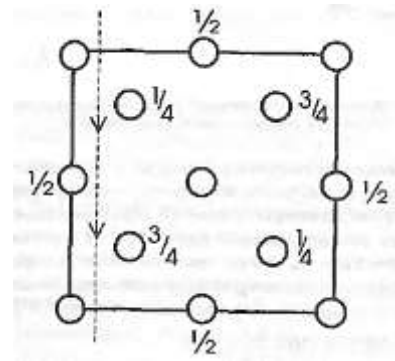
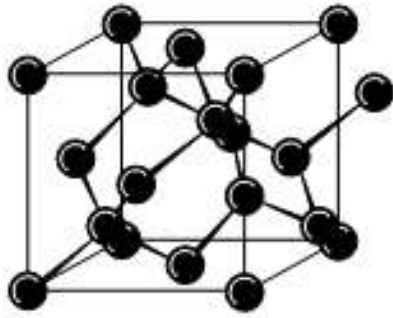
1. Атоми у вершинах гексагональної комірки, а також в центрі однієї з двох тригональних призм, на які ділиться гексагональний паралелепіпед площиною, яка проходить через малі об'ємні діагоналі комірки. Проекція:



2. Елементарна комірка – гексагональна примітивна.
3.  $Z=2$
4. 12, гексагональний аналог кубооктаедра.
5. Гомодесмічна, металічний.

## СТРУКТУРНИЙ ТИП АЛМАЗУ

1. Проекція. Присутня вертикальна площина ковзання. Її інколи називають алмазною площиною ковзання. Атоми С в вершинах кубічної комірки, в центрах її граней і в центрах чотирьох з восьми октантів (в шаховому порядку).

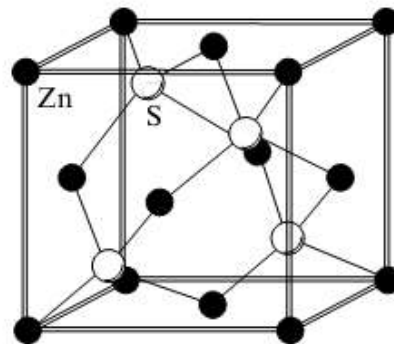
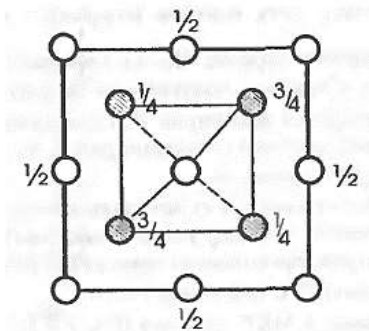


2. Кубічна, гранецентрована.
3.  $Z=8$
4. К.ч.=4
5. Гомодесмічна , ковалентний.

### СТРУКТУРНИЙ ТИП СФАЛЕРИТУ

Атоми S в вершинах кубічної комірки і в центрах її граней, атоми Zn в центрах чотирьох з восьми октантів (в шаховому порядку). Подібна до структури алмазу, але тут 4 атоми одного сорту і 4 другого.

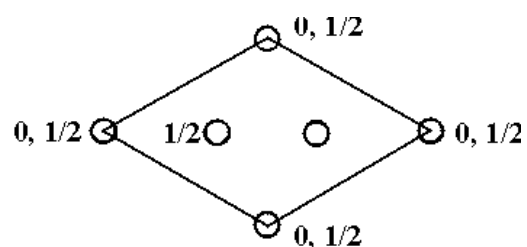
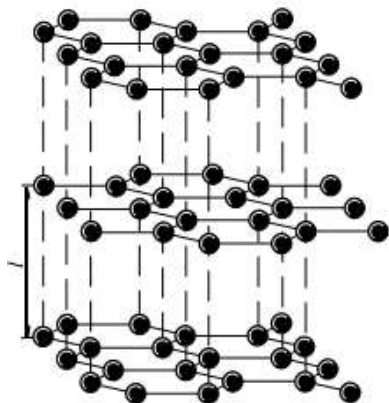
1. Проекція



2. Кубічна, ГЦК
3.  $Z=4$
4. К.ч.=4, тетраedr (для обох атомів).

### СТРУКТУРНИЙ ТИП $\alpha$ -графіт

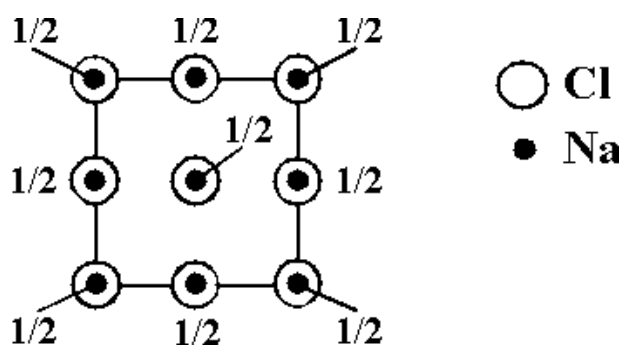
1. Проекція комірки:



2. Тип ґратки: гексагональна примітивна
3. Число формульних одиниць  $Z = 4$
4. Координаційне число и координаційний багатогранник:  
3 (трикутник)
5. Характер структури, типи зв'язків:  
гетеродесмічна слоистая;  
в шарах – ковалентні зв'язки, між шарами – ван-дер-ваальса взаємодія

### СТРУКТУРНИЙ ТИП NaCl

1. Проекція комірки:

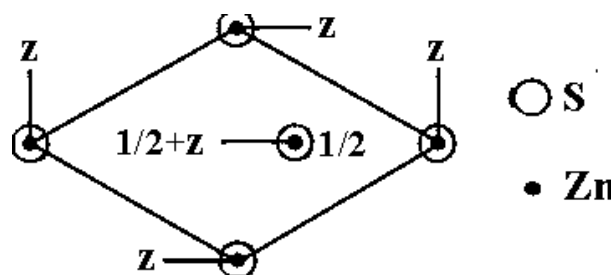
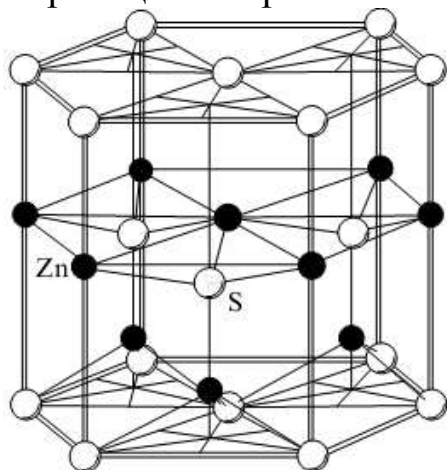


2. Тип решетки: кубічна гранецентрована;
3. Число формульних одиниць:  $Z = 4$  NaCl
4. Координаційні числа и координаційні багатогранники:  
Na – 6 (октаедр)  
Cl – 6 (октаедр)
5. Характер структури, тип зв'язків: гомодесмічна (монолітна) структура з йонними зв'язками.

### СТРУКТУРНИЙ ТИП ВЮРЦИТУ

Гексагональна комірка з відношенням параметрів  $c/a=1,64$ . (подібна до структури Mg).

1. Проекція комірки:

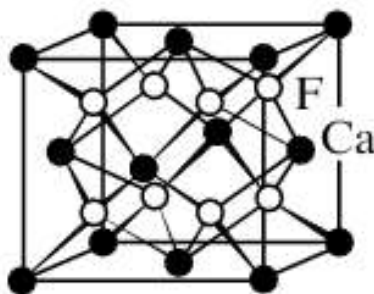


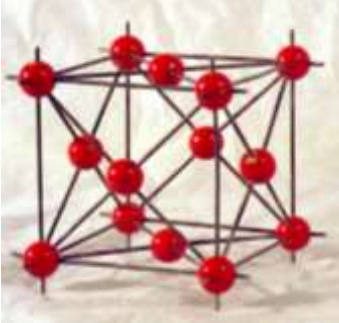

2. Тип решітки: гексагональна примітивна;

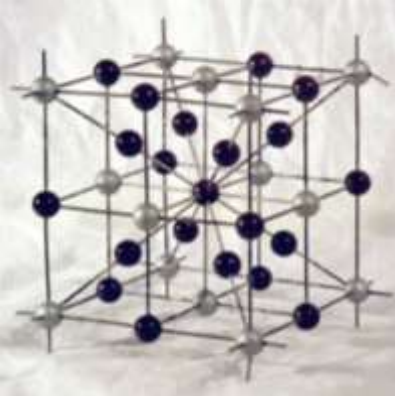
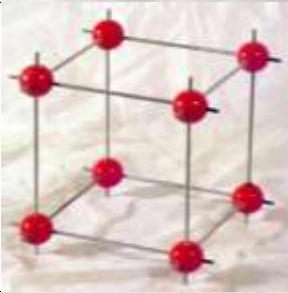
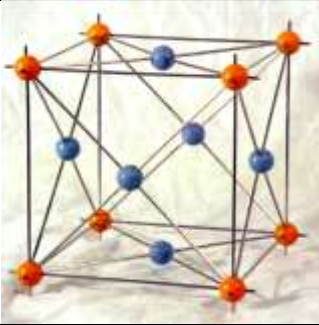
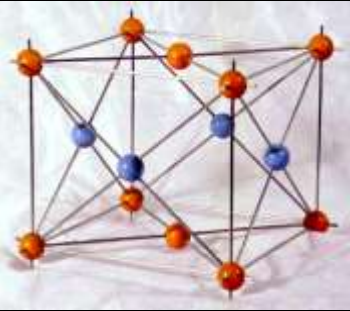
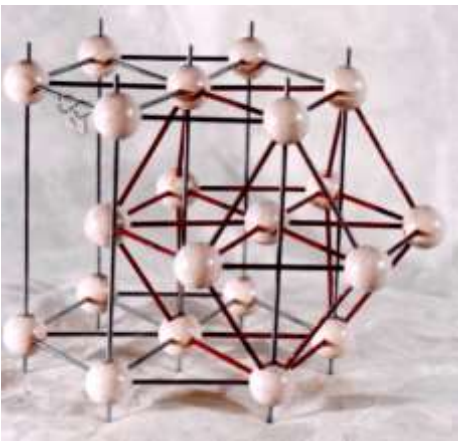
3. Число формульних одиниць  $Z = 2$
4. Координаційні числа и координаційні багатогранники:  
 $Zn - 4$  (тетраедр)  
 $S - 4$  (тетраедр)
5. Характер структури, типи зв'язків:  
 гомодесмічна (монолітна) структура з ковалентними зв'язками

### СТРУКТУРНИЙ ТИП ФЛЮОРИТУ $CaF_2$

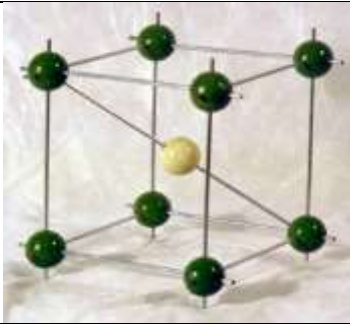
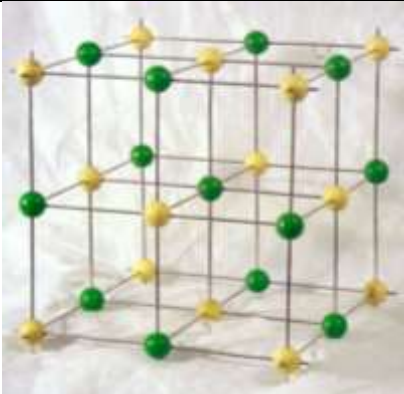
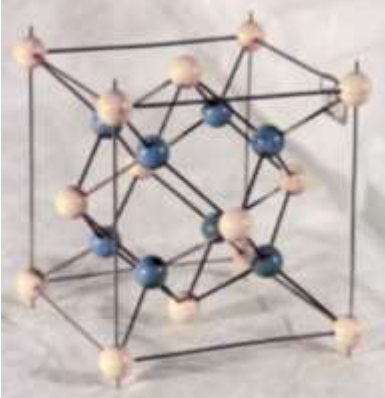
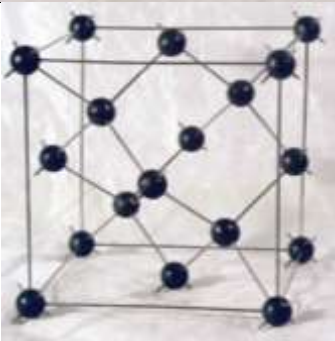
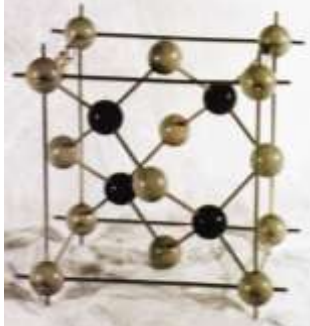
1. Атоми  $Ca$  в вершинах кубічної комірки і в центрах всіх її граней, атоми  $F$  в центрах всіх восьми октантів. ( $Z=4$ ). Атоми Флуору мають тетраедричну координацію (к.ч.=4), а к.ч. катіонів дорівнює 8.


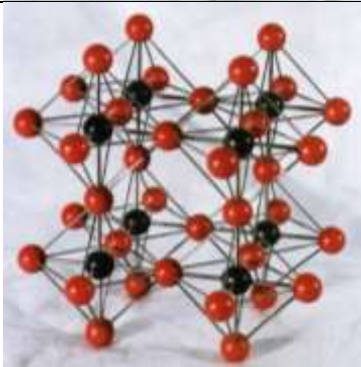
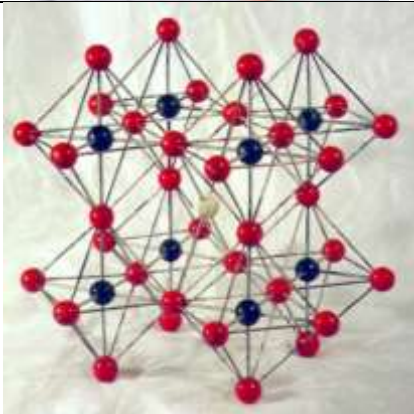
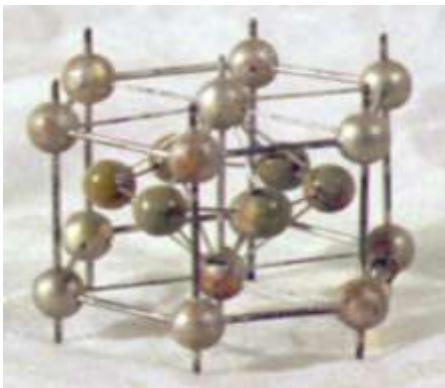


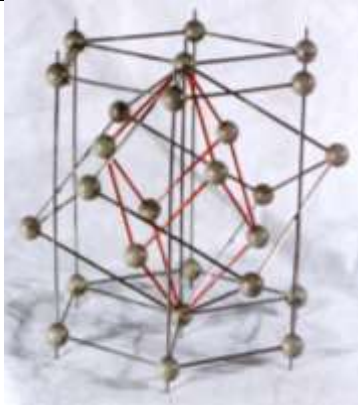

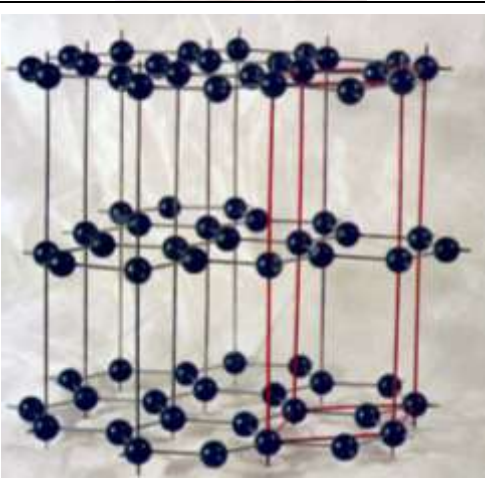
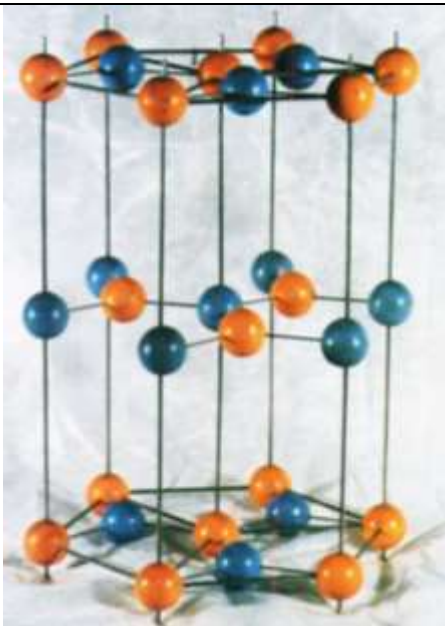
№ з/п	Структурний тип	Зображення структури	Опис структури
1.	<b>Cu</b>		Атоми у вершинах кубічної комірки і в центрах всіх її граней
2.	<b><math>\alpha</math>-Fe</b>		Атоми у вершинах і в центрі кубічної комірки

3.	<b>Fe<sub>3</sub>Al</b>		<p>Атоми Al в вершинах кубічної комірки і в центрах всіх її граней; атоми Fe в середині всіх ребер комірки, в її центрі, а також в центрах восьми октантів<sup>1</sup></p>
4.	<b><math>\alpha</math>-Po</b>		<p>Атоми у вершинах кубічної комірки</p>
5.	<b>Cu<sub>3</sub>Au</b>		<p>Атоми Au в вершинах кубічної комірки; атоми Cu в центрах всіх граней комірки</p>
6.	<b>CuAu</b>		<p>В тетрагональній комірці атоми Au і Cu розташовані в шарах, які чергуються, перпендикулярних до осі 4. Відношення параметрів <math>c/a = 1,41</math></p>
7.	<b>Mg</b>		<p>Атоми у вершинах гексагональної комірки і в центрі однієї з двох тригональних призм, на які ділиться гексагональний паралелепіпед площиною, яка проходить через малі об'ємні діагоналі комірки. Відношення параметрів <math>c/a = 1,62</math></p>

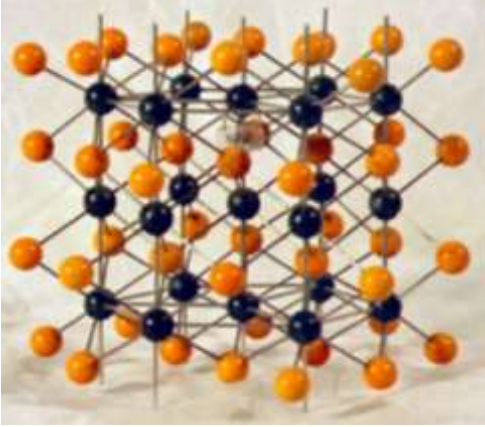
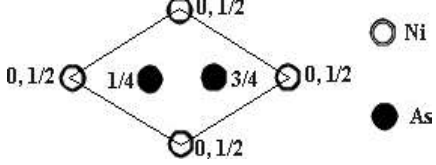
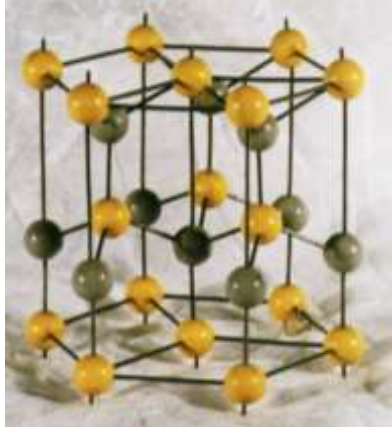
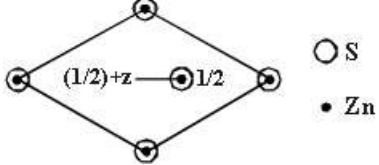
<sup>1</sup> Октантами тут і нижче називаються вісім малих кубів, на які кубічна комірка ділиться площинами, що проходять через її центр паралельно до граней

8.	<b>CsCl</b>		Атоми Cl в вершинах кубічної комірки; атом Cs в її центрі
9.	<b>NaCl</b>		Атоми Na в вершинах кубічної комірки і в центрах всіх граней; атоми Cl в центрі комірки і в серединах всіх її ребер
10.	<b>CaF<sub>2</sub></b>		Атоми Ca в вершинах кубічної комірки і в центрах всіх її граней; атоми F в центрах всіх восьми октантів
11.	<b>Алмаз</b>		Атоми C в вершинах кубічної комірки, в центрах її граней і в центрах чотирьох з восьми октантів (в шаховому порядку)
12.	<b>ZnS (сфалерит)</b>		Атоми S в вершинах кубічної комірки і в центрах її граней; атоми Zn в центрах чотирьох з восьми октантів (в шаховому порядку)

13.	<b>Cu<sub>2</sub>O</b>		<p>Атоми О в вершинах і в центрі кубічної комірки; атоми Cu в центрах чотирьох з восьми октантів (в шаховому порядку)</p>
14.	<b>ReO<sub>3</sub></b>		<p>Атоми Re в вершинах кубічної комірки; атоми О в середині всіх її ребер</p>
15.	<b>CaTiO<sub>3</sub></b>		<p>Атоми Ті в вершинах кубічної комірки, атом Са в її центрі; атоми О в середині всіх ребер комірки</p>
16.	<b>AlB<sub>2</sub></b>		<p>Атоми Al в вершинах гексагональної комірки, атоми В в центрах обох тригональних призм, на які ділиться гексагональний паралелепіпед площиною, що проходить через малі об'ємні діагоналі комірки. Відношення параметрів <math>c/a = 1,08</math></p>

17.	<b>Hg</b>		<p>Атоми в вершинах гексагональної комірки; ще два атоми на великій об'ємній діагоналі комірки (вони ділять цю діагональ на три рівні частини). відношення параметрів <math>c/a = 1,92</math>.</p>
18.	<b>In</b>		<p>Атоми у вершинах і в центрі тетрагональної комірки. Відношення параметрів <math>c/a = 1,08</math>.</p>
19.	<b><math>\alpha</math>-графіт</b>		<p>Атоми С утворюють шари, які складаються з спряжених правильних шестикутників. Шари накладаються по закону ...АВАВАВ...; шар В зсунутий відносно шару А на величину вектора, рівного зв'язку С-С. Відношення параметрів <math>c/a = 2,72</math>.</p>
20.	<b>BN</b>		<p>Атомт В і N, чергуючись (атом В оточений атомами N, атом N оточений атомами В), утворюють шари, які складаються зі спряжених правильних шестикутників. Шари накладаються так, що шестичленні цикли знаходяться один над одним (атоми В над атомами N, атоми N над атомами В). Відношення параметрів <math>c/a = 2,66</math>.</p>



21.	NiAs		<p>Гексагональна комірка з відношенням параметрів <math>c/a = 1,39</math>.</p> 
22.	ZnS (вюрцит)		<p>Гексагональна комірка з відношенням параметрів <math>c/a = 1,64</math>.</p> 

## РОЗРАХУНОК Х-ПРОМЕНЕВИХ ГУСТИН В КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУРАХ РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ ТИПІВ

Важливою характеристикою ідеальної кристалічної структури служить рентгенівська густина речовини. Її розраховують як відношення маси всіх атомів, що заселяють одну елементарну комірку, до об'єму останньої:

$$\rho_{\text{рентг.}} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{V} \quad \text{або} \quad \rho_{\text{рентг.}} = \frac{M \cdot z}{V \cdot N_A},$$

де  $M$  – молярна маса, г/моль;

$z$  – число формульних одиниць у елементарній комірці;

$V$  – об'єм елементарної комірки,  $\text{\AA}^3$ ;

$N_A$  – стала Авогадро  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

## Розрахунок об'єму елементарної ґратки

Тип елементарної комірки	Формула розрахунку об'єму
кубічна	$V = a^3$
тетрагональна	$V = a^2 c$
ромбічна (орторомбічна)	$V = abc$
гексагональна	$V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} = 0,866a^2 c$
моноклінна	$V = abc \cdot \sin\beta$
триклінна	$V = abc \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma}$
тригональна (ромбоедрична)	$V = a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$

Для елементарної **кубічної комірки** її параметр та об'єм можна виражати через радіуси атомів, для цього використовують наступні формули:

Тип кубічної комірки	Параметр елементарної комірки	Об'єм елементарної комірки ( $V = a^3$ )
примітивна (P)	$a = 2R$	$V = 8R^3$
об'ємцентрована (I)	$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$	$V = \frac{64\sqrt{3}R^3}{9}$
гранецентрована (F)	$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$	$V = 16\sqrt{2}R^3$
алмазоподібна	$a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$	

### Приклад:

Розрахувати рентгенівську густину кристалічної структури літій гідриду LiH (структурний тип NaCl,  $a = 4,085 \text{ \AA}$ ).

### Розв'язання:

На одну елементарну комірку LiH припадає 4 аніони та 4 катіони, тобто  $z = 4$  (оскільки літій гідрид кристалізується у елементарній комірці натрій хлориду). Використаємо формулу:

$$\rho_{\text{рентг.}} = \frac{M \cdot z}{V \cdot N_A}$$

Оскільки  $M(\text{LiH}) = 7+1=8 \text{ г/моль}$ , а  $V = a^3$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), то отримаємо:

$$\rho_{\text{рентг.}} = \frac{8 \cdot 4}{(4,085 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 0,775 \text{ г/см}^3$$

## ЗАВДАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ

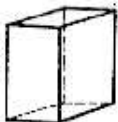
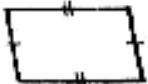


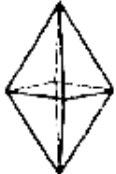







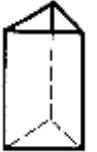



1. Предмет та завдання сучасної кристалохімії, її місце в системі природничих наук. Кристалографія. Особливості кристалічного стану.
2. Поняття симетрії. Операції симетрії (закриті та відкриті). Елементи симетрії (центр симетрії (інверсії), поворотна вісь  $n$  порядку, площина симетрії, дзеркально-поворотні осі, інверсійні осі).
3. Закриті елементи симетрії: центр інверсії, площина симетрії, вісь симетрії (розглянути на прикладі куба). Позначення елементів симетрії просторових решіток.
4. Поняття про групи симетрії. Точкові групи симетрії. 32 класи симетрії. Кристалографічні системи (сингонії).
5. Сім кристалографічних систем (сингоній). Три категорії сингоній: нижча, середня, вища.
6. Примітивні або прості решітки. Складні просторові решітки: об'ємноцентрована, базоцентрована та гранецентрована кубічні решітки. 14 решіток Браве.
7. Основні закономірності та завдання рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів. Умови дифракції рентгенівських променів. Рівняння Вульфа-Брегга.
8. Атомні та йонні радіуси. Системи атомних та йонних радіусів. Закономірності зміни розмірів йонів у кристалах
9. Іонний зв'язок та енергія кристалічної решітки. Цикл Борна-Габера як експериментальний спосіб визначення енергії іонної решітки.
10. Ковалентний зв'язок. Основні характеристики ковалентного зв'язку: насиченість, напрямленість, кратність. Енергія ковалентного зв'язку. Просторова орієнтація ковалентних зв'язків.
11. Координаційне число як важлива структурна характеристика типових ковалентних кристалів. Правило Юм-Розері. Просторова орієнтація ковалентних зв'язків в залежності від типу гібридизації. Типи координаційних поліедрів.
12. Донорно-акцепторний зв'язок як різновид ковалентного зв'язку. Механізм його утворення (на прикладі сфалериту  $ZnS$ , піриту  $FeS_2$ ).
13. Металічний зв'язок. Ознаки металічного зв'язку. Зонна енергетична структура кристалу. Валентна зона, зона провідності, заборонена



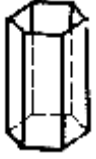









зона. Типові структури металів. Енергія взаємодії атомів у типовому металі.

14. Молекулярний зв'язок. Дисперсійні, орієнтаційні та індукційні сили взаємодії, їх енергії та вплив на властивості молекул. Молекулярні кристали.
15. Водневий зв'язок, його особливості. Структура льоду. Приклади кристалів з водневим зв'язком. Залежність властивостей кристалів від типу та енергії хімічного зв'язку їх атомів.
16. Кристали з проміжними типами зв'язку. Гомодесмічні та гетеродесмічні структури. Класи гетеродесмічних структур.
17. Атомні радіуси. Системи атомних радіусів Слейтера, Гольдшмідта, Полінга. Ковалентні та металічні радіуси.
18. Йонні радіуси. Ефективні йонні радіуси. Системи йонних радіусів. Закономірності зміни розміру йонів. Зв'язок розмірів атомів і йонів з їх місцезнаходженням у Періодичній системі елементів. Явище лантаноїдного стиснення.
19. Координаційні числа та координаційні поліедри. Правило Юм-Розері для ковалентних кристалів. Залежність координаційного числа від співвідношення радіусів катіона та аніона. Геометричні межі стійкості структур з різними координаційними числами.
20. Теорія щільних упаковок атомів. Кубічна та гексагональна щільні упаковки. Кількісне визначення щільності упаковки. Тетраедричні та октаедричні порожнини.
21. Морфотропія, поліморфізм та ізоморфізм, співвідношення між ними.
22. Ізоморфізм. Ізоморфні та ізоструктурні кристали. Ізоморфні суміші та тверді розчини. Класифікація ізоморфізму: ізовалентний та гетеровалентний.
23. Типи ізовалентного заміщення. Гетеровалентне заміщення без зміни загальної кількості атомів та зі зміною. Ізоморфізм з відніманням та вкоріненням.
24. Основні правила ізоморфізму. 15 % критерій Гольдшмідта. Вельми досконалий, досконалий та обмежений ізоморфізм. Правило полярності Гольдшмідта.
25. Міжатомні відстані ізоморфних сумішей. Правило Вегарда. Правило Ретгерса. Ізоморфізм у природі та матеріалознавстві.

26. Поліморфізм. Класифікація поліморфізму. Монотропні та енантіотропні поліморфні перетворення. Фазові переходи та поліморфізм.

Зобразити проекцію елементів симетрії наступного багатогранника:

<i>багатогранник</i>	<i>зображення багатогранника</i>	<i>обрис грані</i>
27. ромбічна призма		
28. ромбічна піраміда		
29. ромбічна дипіраміда		
30. тетрагональна призма		
31. тетрагональна піраміда		
32. тетрагональна дипіраміда		
33. тригональна призма		
34. тригональна піраміда		

- |     |                          |   |  |
|-----|--------------------------|---|--|
| 35. | тригональна дипіраміда   |   |   |
| 36. | гексагональна призма     |   |   |
| 37. | гексагональна піраміда   |   |   |
| 38. | гексагональна дипіраміда |   |   |
| 39. | тетраедр                 |   |   |
| 40. | октаедр                  |  |  |

41. Структурний тип флюориту  $\text{CaF}_2$  (атоми  $\text{Ca}$  розташовані у вершинах кубічної комірки і в центрах всіх її граней, а атоми  $\text{F}$  – у центрах всіх восьми октантів). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
42. Структурний тип магнею. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
43. Структурний тип сфалериту  $\text{ZnS}$  (атоми  $\text{S}$  у вершинах кубічної комірки і в центрах її граней, атоми  $\text{Zn}$  – в центрах чотирьох з восьми октантів). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
44. Структурний тип міді. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.

45. Структурний тип  $\alpha$ -Fe. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
46. Структурний тип NaCl. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
47. Структурний тип CsCl. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
48. Структурний тип алмазу. Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
49. Структурний тип перовскіту  $\text{CaTiO}_3$  (атоми Ti – у вершинах кубічної комірки, атом Ca – у її центрі, атоми O – всередині всіх ребер комірки). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
50. Структурний тип  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (атоми Al – у вершинах кубічної комірки та в центрах всіх її граней; атоми Fe – всередині всіх ребер комірки, в її центрі, а також в центрі всіх восьми октантів). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
51. Структурний тип перовскіту  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (атоми Au – у вершинах кубічної комірки, атоми Cu – у центрах всіх граней комірки). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
52. Структурний тип  $\text{Cu}_2\text{O}$  (атоми O – у вершинах і в центрі кубічної комірки, атоми Cu – у центрах чотирьох з восьми октантів (у шаховому порядку)). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
53. Структурний тип  $\text{ReO}_3$  (атоми Re – у вершинах кубічної комірки, атоми O – у серединах всіх її ребер). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.

54. Структурний тип  $AlB_2$  (атоми Al знаходяться у вершинах гексагональної комірки, атоми B - в центрах обох тригональних призм, на які ділиться гексагональний паралелепіпед площиною, що проходить через малі об'ємні діагоналі комірки). Проекція комірки, тип решітки, число формульних одиниць, координаційне число та координаційний багатогранник, характер структури та тип зв'язків.
55. Визначте шаровість упаковки ...к22222....
56. Визначте шаровість упаковки ...кккк2....
57. Визначте шаровість упаковки ...ккккк2....
58. Визначте шаровість упаковки ...к222к....
59. Визначте шаровість упаковки ...к2к....
60. Визначте шаровість упаковки ...к2кккк....
61. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Ba^{2+}} = 1,38$ ,  $r_{SO_4^{2-}} = 2,30$ .
62. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{NH_4^+} = 1,43$ ,  $r_{Cl^-} = 1,81$ .
63. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Ca^{2+}} = 1,04$ ,  $r_{F^-} = 1,33$ .
64. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Na^+} = 0,98$ ,  $r_{ClO_4^-} = 2,36$ .
65. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Li^+} = 0,68$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,36$ .
66. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Mg^{2+}} = 0,74$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,36$ .
67. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Ba^{2+}} = 1,38$ ,  $r_{O^{2-}} = 1,36$ .
68. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Rb^+} = 1,49$ ,  $r_{I^-} = 2,20$ .
69. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{K^+} = 1,33$ ,  $r_{I^-} = 2,20$ .
70. Вкажіть можливі координаційні числа та ймовірний структурний тип речовини, якщо відомі йонні радіуси ( $\text{Å}$ ):  $r_{Ba^{2+}} = 1,38$ ,  $r_{F^-} = 1,33$ .



71. Визначте густину алюмінію, що кристалізується за структурним типом міді, якщо відомий параметр елементарного паралелепіпеда Браве  $a = 4,04 \cdot 10^{-8}$  см.
72. Визначте густину золота, що кристалізується за структурним типом міді, якщо відомий параметр елементарного паралелепіпеда Браве  $a = 4,064 \cdot 10^{-8}$  см.
73. Визначте густину іридію, що кристалізується за структурним типом міді, якщо відомий параметр елементарного паралелепіпеда Браве  $a = 3,823 \cdot 10^{-8}$  см.
74. Визначте густину кобальту, що кристалізується за структурним типом міді, якщо відомий параметр елементарного паралелепіпеда Браве  $a = 3,554 \cdot 10^{-8}$  см.
75. Визначте густину аргентум хлориду, якщо відомо, що він кристалізується в структурному типі NaCl, а параметр елементарного паралелепіпеда  $a = 5,54 \cdot 10^{-8}$  см.
76. Визначте густину ферум(II) оксиду, якщо відомо, що він кристалізується в структурному типі NaCl, а параметр елементарного паралелепіпеда  $a = 4,29$  Å.
77. Густина платини при  $20^{\circ}\text{C}$  складає  $21,45$  г/см<sup>3</sup>. Знаючи, що кристал є гранецентрованим, визначити ребро елементарної комірки.
78. Густина кубічних кристалів  $\text{Cu}_3\text{Au}$  дорівнює  $12,2$  г/см<sup>3</sup>. Атоми Купруму знаходяться у вершинах кубічної комірки, атоми Ауруму – в центрах всіх граней комірки. Визначити параметр елементарної комірки.
79. Густина кристалів алмазу  $3,51$  г/см<sup>3</sup>. Вважаючи структурний тип відомим, знайти параметр кубічної комірки.
80. Густина кристалів кремнію, які відносяться до структурного типу алмазу, дорівнює  $2,23$  г/см<sup>3</sup>. Знайти параметр кубічної комірки.
81. Визначте густину інтерметалічної сполуки NiAl, якщо відомо, що вона кристалізується в структурному типі CsCl, а параметр елементарного паралелепіпеда  $a = 2,82$  Å.
82. Розрахуйте число атомів плюмбуму, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 4,92 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 11,48$  г/см<sup>3</sup>.

83. Розрахуйте число атомів хрому, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 2,87 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 7,22$  г/см<sup>3</sup>.
84. Розрахуйте число атомів літію, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 3,5 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 0,53$  г/см<sup>3</sup>.
85. Розрахуйте число атомів вольфраму, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 3,155 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 19,33$  г/см<sup>3</sup>.
86. Розрахуйте число атомів платини, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 3,91 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 1,5$  г/см<sup>3</sup>.
87. Розрахуйте число атомів кальцію, що припадає на один елементарний паралелепіпед, якщо ці атоми кристалізуються в кубічній сингонії, за такими даними:  $a = 5,56 \cdot 10^{-8}$  см,  $\rho = 1,54$  г/см<sup>3</sup>.
88. Кристали меркурій хлориду мають густину 5,44 г/см<sup>3</sup>. Встановити, чи є цей хлорид каломеллю  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  чи сулемою  $\text{HgCl}_2$ , якщо параметри тетрагональної комірки каломелі:  $a = 4,47$ ,  $c = 10,89$  Å,  $Z = 2$ ; параметри ромбічної комірки сулеми  $a = 5,96$ ,  $b = 12,74$ ,  $c = 4,32$  Å,  $Z = 4$ .
89. Кубічна модифікація  $\text{HgS}$  має параметр комірки 5,84 Å,  $Z = 4$ ; для гексагональної модифікації  $a = 4,16$ ,  $c = 9,54$  Å,  $Z = 3$ . До якої модифікації належать кристали  $\text{HgS}$ , якщо їх густина 7,73 г/см<sup>3</sup>?
90. Параметри ромбічної комірки однієї із селітр:  $a = 5,13$ ,  $b = 9,17$ ,  $c = 6,45$  Å,  $Z = 4$ ; густина – 2,109 г/см<sup>3</sup>. Визначити, яка це селітра – чилійська ( $\text{KNO}_3$ ), індійська ( $\text{NaNO}_3$ ) чи англійська ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).
91. Насичений вуглеводень має густину 0,93 г/см<sup>3</sup> і наступні параметри ромбічної ґратки:  $a = 7,452$ ,  $b = 4,965$ ,  $c = 81,60$  Å. Вважаючи, що комірка містить 4 молекули, знайти формулу вуглеводню.
92. Параметри ромбічної комірки гідрату цинк сульфату  $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 11,85$ ,  $b = 12,09$ ,  $c = 6,83$  Å,  $Z = 4$ ; густина 1,97 г/см<sup>3</sup>. Скільки молекул води входить у формульну одиницю? Результат округлити.
93. Параметри тетрагональної комірки гідрату берилій сульфату  $\text{BeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 8,02$ ,  $c = 10,75$  Å,  $Z = 4$ . Скільки молекул води міститься у формульній одиниці, якщо густина кристалів 1,713 г/см<sup>3</sup>? Результат округлити.

94. Параметри гексагональної комірки гідрату кальцій хлориду  $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 7,86$ ,  $c = 3,91 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ . Скільки молекул води міститься у формульній одиниці, якщо густина кристалів  $1,72 \text{ г/см}^3$ ? Результат округлити до цілого числа.
95. Параметр кубічної комірки алюмокалієвих галунів  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  дорівнює  $12,13 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . Густина кристалів  $1,75 \text{ г/см}^3$ . Знайти кількість молекул води у формулі. Результат округлити.
96. Параметри моноклінної комірки галогеніду купруму:  $a = 6,85$ ,  $b = 6,70$ ,  $c = 3,30 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 121^\circ$ ,  $Z = 2$ . Густина дорівнює  $3,44 \text{ г/см}^3$ . Визначити формулу галогеніду.
97. Кристали бромзаміщеного бензену мають склад  $\text{C}_3\text{H}_{3-x}\text{Br}_x$ . Знайти  $x$ , якщо густина кристалів  $2,26 \text{ г/см}^3$ , а параметри моноклінної комірки  $a = 15,46$ ,  $b = 5,80$ ,  $c = 4,11 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 112,5^\circ$ ,  $Z = 2$ .
98. Параметри моноклінної комірки галогеніду купруму:  $a = 7,18$ ,  $b = 7,14$ ,  $c = 3,46 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 121^\circ$ ,  $Z = 2$ . Густина дорівнює  $4,89 \text{ г/см}^3$ . Знайти формулу галогеніду.
99. Параметри моноклінної комірки гідрату магній сульфату  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 10,0$ ,  $b = 24,3$ ,  $c = 7,2 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 98,6^\circ$ ,  $Z = 8$ . Густина кристалів  $1,75 \text{ г/см}^3$ . Знайти кількість молекул води у формулі. Результат округлити.
100. Параметри моноклінної комірки гідрату кальцій сульфату  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 10,47$ ,  $b = 6,28$ ,  $c = 15,15 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 99^\circ$ ,  $Z = 8$ . Скільки молекул води міститься у формульній одиниці, якщо густина кристалів  $2,32 \text{ г/см}^3$ ? Результат округлити.
101. Параметри моноклінної комірки гідрату кальцій сульфату  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 10,47$ ,  $b = 6,28$ ,  $c = 15,15 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 99^\circ$ ,  $Z = 8$ . Скільки молекул води міститься у формульній одиниці, якщо густина кристалів  $2,32 \text{ г/см}^3$ ? Результат округлити.
102. Густина кальцій оксиду дорівнює  $3,32 \text{ г/см}^3$ . Якщо ребро елементарної комірки складає  $4,81 \text{ \AA}$ , то скільки молекул  $\text{CaO}$  припадає на елементарну комірку?
103. Речовина утворює гранецентровані кубічні кристали, її густина дорівнює  $1,984 \text{ г/см}^3$ , ребро елементарної комірки складає  $6,30 \text{ \AA}$ . Розрахувати молекулярну масу речовини.

**ВАРІАНТИ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ**  
(для студентів заочної форми навчання)

Варіант	№ завдання							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>1.</b>	1	27	41	55	61	71	82	88
<b>2.</b>	2	28	42	56	62	72	83	89
<b>3.</b>	3	29	43	57	63	73	84	90
<b>4.</b>	4	30	44	58	64	74	85	91
<b>5.</b>	5	31	45	59	65	75	86	92
<b>6.</b>	6	32	46	60	66	76	87	93
<b>7.</b>	7	33	47	55	67	77	82	94
<b>8.</b>	8	34	48	56	68	78	83	95
<b>9.</b>	9	35	49	57	69	79	84	96
<b>10.</b>	10	36	50	58	70	80	85	97
<b>11.</b>	11	37	51	59	61	81	86	98
<b>12.</b>	12	38	52	60	62	71	87	99
<b>13.</b>	13	39	53	55	63	72	82	100
<b>14.</b>	14	40	54	56	64	73	83	101
<b>15.</b>	15	27	41	57	65	74	84	102
<b>16.</b>	16	28	42	58	66	75	85	103
<b>17.</b>	17	29	43	59	67	76	86	88
<b>18.</b>	18	30	44	60	68	77	87	89
<b>19.</b>	19	31	45	55	69	78	82	90
<b>20.</b>	20	32	46	56	70	79	83	91
<b>21.</b>	21	33	47	57	61	80	84	92
<b>22.</b>	22	34	48	58	62	81	85	93
<b>23.</b>	23	35	49	59	63	71	86	94
<b>24.</b>	24	36	50	60	64	72	87	95
<b>25.</b>	25	37	51	55	65	73	82	96
<b>26.</b>	1	27	41	55	66	74	83	97
<b>27.</b>	2	28	42	56	67	75	84	98
<b>28.</b>	3	29	43	57	68	76	85	99
<b>29.</b>	4	30	44	58	69	77	86	100
<b>30.</b>	5	31	45	59	70	78	87	101

## ПИТАННЯ ДО ЕКЗАМЕНУ

1. Предмет та завдання сучасної кристалохімії, її місце в системі природничих наук. Кристалографія.
2. Особливості кристалічного стану. Кристалічні речовини. Монокристали. Полікристали.
3. Поняття симетрії. Операції симетрії (закриті та відкриті).
4. Елементи симетрії (центр симетрії (інверсії), поворотна вісь  $n$  порядку, площина симетрії, дзеркально-поворотні осі, інверсійні осі).
5. Закриті елементи симетрії: центр інверсії, площина симетрії, вісь симетрії (розглянути на прикладі куба).
6. Позначення елементів симетрії просторових решіток.
7. Поняття про групи симетрії. Точкові групи симетрії. 32 класи симетрії.
8. Сім кристалографічних систем (сингоній). Три категорії сингоній: нижча, середня, вища.
9. Примітивні або прості решітки. Складні просторові решітки: об'ємноцентрована, базоцентрована та гранецентрована кубічні решітки.
10. 14 решіток Браве.
11. Основні закономірності та завдання рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів.
12. Умови дифракції рентгенівських променів. Рівняння Вульфа-Брегга.
13. Атомні та йонні радіуси. Системи атомних та йонних радіусів.
14. Закономірності зміни розмірів йонів у кристалах.
15. Йонний зв'язок та енергія кристалічної ґратки. Цикл Борна-Габера як експериментальний спосіб визначення енергії йонної решітки.
16. Ковалентний зв'язок. Основні характеристики ковалентного зв'язку: насиченість, напрямленість, кратність. Енергія ковалентного зв'язку.
17. Координаційне число як важлива структурна характеристика типових ковалентних кристалів. Правило Юм-Розері.
18. Просторова орієнтація ковалентних зв'язків в залежності від типу гібридизації. Типи координаційних поліедрів.
19. Донорно-акцепторний зв'язок як різновид ковалентного зв'язку. Механізм його утворення (на прикладі сфалериту  $ZnS$ , піриту  $FeS_2$ ).
20. Металічний зв'язок. Ознаки металічного зв'язку.
21. Молекулярний зв'язок. Дисперсійні, орієнтаційні та індукційні сили взаємодії, їх енергії та вплив на властивості молекул.
22. Водневий зв'язок, його особливості. Структура льоду. Приклади кристалів з водневим зв'язком.
23. Залежність властивостей кристалів від типу та енергії хімічного зв'язку їх атомів.

24. Кристали з проміжними типами зв'язку. Гомодесмічні та гетеродесмічні структури. Класи гетеродесмічних структур.
25. Йонні радіуси. Системи йонних радіусів.
26. Зв'язок розмірів атомів і йонів з їх місцезнаходженням у Періодичній системі елементів. Явище лантанового стиснення.
27. Координаційні числа та координаційні поліедри. Правило Юм-Розері для ковалентних кристалів.
28. Залежність координаційного числа від співвідношення радіусів катіона та аніона. Геометричні межі стійкості структур з різними координаційними числами.
29. Теорія щільних упаковок атомів. Кубічна та гексагональна щільні упаковки.
30. Кількісне визначення щільності упаковки. Тетраедричні та октаедричні порожнини.
31. Морфотропія, поліморфізм та ізоморфізм, співвідношення між ними.
32. Ізоморфізм. Ізоморфні та ізоструктурні кристали. Ізоморфні суміші та тверді розчини.
33. Класифікація ізоморфізму: ізовалентний та гетеровалентний.
34. Типи ізовалентного заміщення.
35. Гетеровалентне заміщення без зміни загальної кількості атомів та зі зміною.
36. Ізоморфізм з відніманням та вкоріненням.
37. Основні правила ізоморфізму. 15 % критерій Гольдшміда. Вельми досконалий, досконалий та обмежений ізоморфізм.
38. Правило полярності Гольдшміда.
39. Міжатомні відстані ізоморфних сумішей. Правило Вегарда. Правило Ретгерса.
40. Поліморфізм. Класифікація поліморфізму. Монотропні та енантіотропні поліморфні перетворення.
41. Основні типи кристалічних структур простих та складних речовин.
42. Структурний тип флюориту  $\text{CaF}_2$ .
43. Структурний тип магнію.
44. Структурний тип сфалериту  $\text{ZnS}$ .
45. Структурний тип міді.
46. Структурний тип  $\alpha\text{-Fe}$ .
47. Структурний тип  $\text{NaCl}$ .
48. Структурний тип  $\text{CsCl}$ .
49. Структурний тип алмазу.
50. Структурний тип перовскіту  $\text{CaTiO}_3$ .

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### Основна література

1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник /Ю.К.Егоров-Тисменко; под. ред. академика В.С.Урусова. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.
2. Куровець М.І. Кристаллографія і мінералогія. Ч.1. Кристаллографія мінералів. – Львів: Світ, 1996. – 236 с.
3. Павлишин В.І. Основи кристалохімії мінералів: Навч. посібник. – К.: ВЦ «Київський університет», 1998. – 320 с.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, – 1974. – 400 с.
5. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. – М.: Мир, 1971. – 304 с.
6. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. — М.: МГУ, 1987. – 275 с.
7. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 376 с.

### Додаткова література

8. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. Т.1.– М.: Мир, 1988. – 556 с.
9. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 т. Т.2.– М.: Мир, 1988. – 334 с.
10. Зиман З.З. Основи структурної кристаллографії: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. – Х.: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2008. – 212 с.
11. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: Пер с англ. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
12. Коршунов А.В. Основы кристаллохимии неорганических веществ: Учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 86 с.
13. Новые направления в химии твердого тела: Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов: Пер.с англ. / Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд-ние, 1990. – 520 с. Табл. 35, Ил. 220. Библиогр.: 1073 назв. ISBN 5-02-029203-6.
14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер с англ. - М.: Мир, 1987-1988.

Навчальне видання

*Татарчук Тетяна Романівна*

---

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
ДО ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ ІЗ КРИСТАЛОХІМІЇ  
(для студентів денної та заочної форм навчання)**

---

Підп. до друку 26.11.2013 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Друк цифровий.  
Гарнітура «Times New Roman».  
Ум. друк. арк. 4,69. Тираж 50 пр. Зам. № 161.

Друк: підприємець Голіней О.М.  
м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128  
тел. (0342) 58 04 32, +38 050 540 30 64