

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ, ОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

КРИСТАЛОХІМІЯ.
ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Навчально-методичний посібник
(для здобувачів спеціальності «Хімія»)

Вінниця

2023

УДК 543.3(076)

К 82

*Рекомендовано до друку Вченою радою факультету хімії, біології і біотехнологій
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 11 від 23.06.2023 р.)*

Укладачі:

К. С. Ютілова, канд. хім. наук, доцент;

Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, професор;

О. М. Швед, д-р хім. наук, професор;

А. В. Кравчук, старший лаборант.

Рецензенти:

А. П. Ранський, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології
Вінницького національного технічного університету;

І. В. Шпанько, д-р хім. наук, проф., професор кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки
ДонНУ імені Василя Стуса.

К 82 Кристалохімія. Лабораторний практикум: навч.-метод. посібник / уклад. К. С. Ютілова, Г. М. Розанцев, О. М. Швед, А. В. Кравчук. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2023. 56 с.

ISBN 978-617-8406-24-0

У навчально-методичному посібнику представлено теоретичний матеріал і приклади завдань для оволодіння основними поняттями і категоріями кристалохімії і кристалографії, ознайомлення з методами кристалохімічного аналізу структур кристалічних речовин, опанування певних прикладних аспектів кристалохімії. До кожної лабораторної роботи наведено теоретичну довідку, порядок виконання і завдання до роботи, а також контрольні питання для самостійної перевірки знань. Запропоновано багатоваріантні індивідуальні домашні завдання, що містять різноспрямовані задачі, зокрема й із залученням інтерактивної Американської мінералогічної кристалографічної бази даних.

Навчально-методичний посібник призначено для студентів СО «Бакалавр» і «Магістр» хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Завдання та довідковий матеріал посібника можуть бути корисними для аспірантів, викладачів та науковців.

УДК 543.3(076)

© Ютілова К. С., 2023

© Розанцев Г. М., 2023

© Швед О. М., 2023

© Кравчук А. В., 2023

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2023

ISBN 978-617-8406-24-0

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ.....	5
Лабораторна робота 1. Кристалографічні проєкції.....	7
Лабораторна робота 2. Операції симетрії.....	11
Лабораторна робота 3. Точкові групи симетрії. Геометрія зовнішніх форм кристалів	14
Лабораторна робота 4. Густина кристалічних речовин	21
Лабораторна робота 5. Методи дослідження структури кристалів. Кристалографічне індексування	24
Лабораторна робота 6. Структурні типи кристалів	27
Індивідуальне домашнє завдання № 1	31
Індивідуальне домашнє завдання № 2	41
ДОДАТОК А.....	51
ДОДАТОК Б.....	52
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	54

ВСТУП

Кристалом (від грец. *krystallos* – «прозорий лід») у стародавні часи називали прозорий кварц (гірський кришталь), що зустрічався в Альпах. Його сприймали за лід, який затвердів так, що вже не тоне. Спочатку слово «кристал» використовувалося для усіх прозорих природних твердих тіл. Згодом було винайдено скло, яке не поступалося за блиском та прозорістю природним матеріалам, і предмети з такого скла також називали «кристалічними».

У кінці XVII століття була помічена симетрія у кристалічних речовинах, а також той факт, що деякі непрозорі мінерали мають природну огранку, характерну для кожного з них. Це привело до припущення, що форма може бути пов'язана з внутрішньою будовою. Отже, тверді речовини з природною пласкою огранкою стали називати кристалами.

Головною характеристикою кристалів є їх правильність. Наука про кристали почалася із розуміння того факту, що всі кристали одного виду мають однакові зовнішні форми і внутрішню будову, незалежно від свого походження. Для строгого опису форм кристалів знадобилися математичні поняття.

Кристалохімія вивчає залежність структури та властивостей кристалів від їх хімічного складу. Разом із іншими науками, що вивчають кристали, як-от кристалофізика, структурна та геометрична кристалографія тощо, вона дає змогу встановити закони утворення, форму та структуру кристалів, дослідити процеси росту кристалів, класифікацію кристалів за структурними ознаками, передбачити фізичні та хімічні властивості кристалічних речовин.

Навчальний посібник «Кристалохімія. Лабораторний практикум» складається із 6 лабораторних робіт і 2 комплектів індивідуальних домашніх завдань, метою яких є навчити студентів застосовувати теоретичні знання основ кристалохімії для класифікації та опису властивостей кристалічних структур.

ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1. БУДОВА РЕЧОВИНИ

Тема 1. Вступ. Основні властивості кристалів

Кристалохімія як наука. Кристалічний стан речовини. Основні властивості кристалів. Термінологія кристалохімії. Застосування та методи вирощування монокристалів. Методи вимірювання та зображення кристалів.

Тема 2. Симетрія зовнішніх форм кристалів

Прості елементи симетрії. Складні елементи симетрії. Складання елементів симетрії. Види симетрії.

Тема 3. Геометрія зовнішніх форм кристалів

Проста форма. Прості форми нижчої категорії. Прості форми середньої категорії. Прості форми вищої категорії.

Тема 4. Просторові ґратки

Загальна характеристика ґратки. Елементи симетрії ґратки. Плaskі сітки просторової ґратки. Комірки просторової ґратки. Символіка просторових груп.

Тема 5. Кристалічна структура

Характеристика структури за допомогою ґратки. Характеристика структур за допомогою теорії найщільніших кульових упаковок (кладок). Зображення структур координаційними поліедрами.

Тема 6. Методи дослідження структури кристалів

Рівняння Вульфа–Брегга. Метод нерухомого кристала (Лауе). Метод обертання (коливання). Рентгенофазовий аналіз (метод порошку).

Тема 7. Фактори, що визначають структуру кристалів

Визначення розмірів іонів та атомів.

Структура і співвідношення розмірів іонів. Вплив поляризації на структуру.

Тема 8. Поліморфізм та ізоморфізм

Поліморфізм та ізоморфізм у кристалах. Класифікація твердих розчинів.

Тема 9. Хімічний зв'язок у кристалах

Хімічний зв'язок у кристалах. Зонна теорія кристалів.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2. СТРУКТУРИ РІЗНИХ ТИПІВ СПОЛУК

Тема 10. Структури металів та інтерметалідів

Структури металів. Структурні типи вольфраму, α -заліза; міді; магнію.

Структури, похідні від типових. Інші типи структур металів.

Структури інтерметалідів. Структури родини міді α -заліза, магнію.

Тема 11. Структури простих речовин – неметалів

Інертні гази – VIII група. Галогени – VII група. Халькогени – VI група.

Підгрупа азоту – V група. Підгрупа вуглецю – IV група.

Тема 12. Структури бінарних сполук

Бінарні сполуки неперехідних металів: сполуки складу АВ, сполуки складу АВ₂, сполуки складу А₂В. Бінарні сполуки перехідних металів: сполуки складу АВ, сполуки складу АВ₂, сполуки складу АВ₃, сполуки складу А₂В.

Тема 13. Структури потрійних (тернарних) сполук

Структури з комплексними іонами. Структури, похідні від NaCl та CsCl. Структури, непохідні від бінарних сполук.

Структури без комплексних іонів. Структури, похідні від NaCl. Структури, похідні від ReO₃. Структури, непохідні від бінарних сполук.

Лабораторна робота 1

Кристалографічні проєкції

Мета роботи: навчитись зображати проєкції кристалічних структур на площину на прикладі багатогранників.

Теоретична довідка

Зовнішня форма природних кристалів зазвичай є досить складною. Для зображення цієї форми, а також для зображення елементів симетрії кристалів та для вимірювання двогранних кутів між гранями у кристалографії використовують проєкції на площину. Відповідно до **закона сталості кутів**, величини двогранних кутів між відповідними гранями кристала є сталими та однозначно характеризують грані кристала. Отже, форму кристалічного багатогранника, розташування його елементів симетрії та анізотропію властивостей можна характеризувати набором кутів між гранями.

У кристалохімії частіше використовуються кути між нормаллями до граней. Знаючи ці кути, можна уявно замінити кристалічний багатогранник його **полярним комплексом**, який являє собою сукупність напівпрямих, що перпендикулярні до граней кристала і проходять через одну точку O в центрі комплексу (рис. 1.1).

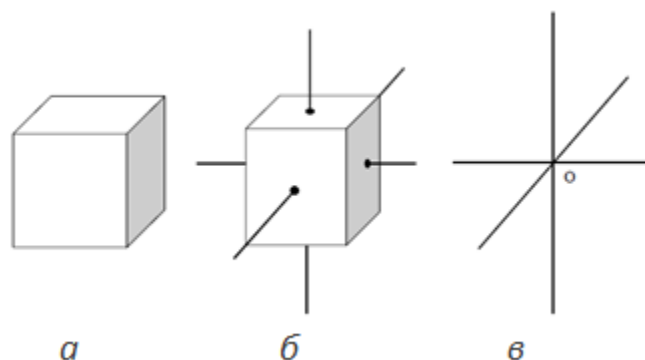


Рис. 1.1. Побудова полярного комплексу тетрагональної призми:
 a – тетрагональна призма; b – нормалі до граней тетрагональної призми;
 v – полярний комплекс тетрагональної призми

Для отримання пласкої проєкції треба обрати площину **стереографічної проєкції Q** – екваторіальну площину. На цю площину проєктується об'ємна сфера проєкцій, у яку вписано полярний комплекс кристалічного багатогранника з центром у точці O . У процесі побудови стереографічної проєкції точка зору S (так звана «зорова точка») знаходиться в одному з полюсів об'ємної сфери проєкцій. Принцип побудови стереографічної проєкції показаний на рис. 1.2.

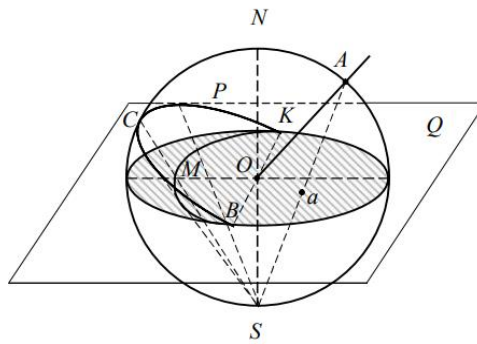


Рис. 1.2. Принцип побудови стереографічної проєкції напрямку OA і площини P

Побудову стереографічної проєкції можна описати такими кроками:

- Зорова точка S знаходиться в південному полюсі сфери проєкцій.
- Для проєкції напрямків, які спрямовані від центру O (наприклад, напівпряма OA), проводимо лінію від точки A на сфері проєкцій до точки зору S .
- Точка a на колі проєкцій, де перетинається лінія AS , є стереографічною проєкцією напрямку OA .
- Вертикальний напрямок зображується як точка в центрі кола проєкцій.
- Горизонтальний напрямок зображується як точка на межі кола проєкції.
- Похилий напрямок зображується як точка всередині кола проєкції, яка не співпадає з центром.

Для отримання стереографічної проєкції площини P всі точки дуги, утвореної перетином площини P зі сферою проєкцій, сполучаються з точкою зору S прямими. Це утворить конус проєкцій, який на перетині з площиною проєкції Q утворить дугу, що спирається на кінцях діаметру кола проєкцій – це і буде стереографічною проєкцією площини P .

Сtereoграфічні проєкції застосовуються в кристалографії для зображення елементів симетрії кристалічних багатогранників. Це дає змогу вивчати симетрію кристалів та їх властивості у просторовому контексті. У табл. 1.1 наведено умовне позначення осей симетрії та площин дзеркального відбиття на стереографічній проєкції.

Найчастіше для зображення кристалічних багатогранників використовується **гномостереографічна проєкція**. Водночас проєктується не сам багатогранник, а його полярний комплекс, тобто не грань кристала, а нормаль до неї.

Площиною гномостереографічної проєкції, так само, як і в стереографічній проєкції, є екваторіальна площина сфери проєкцій. Гномостереографічна проєкція кристала є сукупністю стереографічних проєкцій нормалей до граней кристала.

Таблиця 1.1. – Умовні позначення елементів симетрії кристалічних багатогранників на стереографічній проєкції

Назва елементу симетрії		Умовне позначення	Зображення елементів симетрії відносно площини проєкції	
			перпендикулярно та похило	паралельно
Площина дзеркального відбиття		P		
Центр симетрії		C	C	
Поворотні осі порядків	другого	L_2		
	третього	L_3		немає
	четвертого	L_4		
	шостого	L_6		немає
Інверсійні осі порядків	третього	L_3		немає
	четвертого	L_4		
	шостого	L_6		немає

Для отримання гномостереографічної проєкції площини нормаль до цієї площини проводять до перетину зі сферою проєкцій. Точку перетину, яка є полюсною точкою, з'єднують лінією із «точкою зору» S . Щоб побудувати гномостереографічні проєкції нормалей, які перетинають сферу в нижній півсфері, переносять «точки зору» у північний полюс сфери N , інакше нормалі проєктувалися б поза колом проєкцій.

На гномостереографічній проєкції позначають проєкції граней, розташованих вище площини проєкцій, кружками, а нижче – хрестиками. Горизонтальні грані проєктуються в центрі кола проєкцій, оскільки вони перпендикулярні до площини проєкції. Вертикальні грані проєктуються на самому колі проєкцій, оскільки вони паралельні площині проєкції, а похилі – всередині кола проєкцій, адже вони розташовані під кутом до площини проєкції.

Порядок виконання роботи:

1. Визначити елементи симетрії кристалічного багатогранника.
2. Вибрати спеціальну координатну систему для кристалічного багатогранника і встановити його в ній.

3. Зобразити стереографічну і гномостереографічну проєкції кристалічного багатогранника.

Приклад. На рис. 1.3 зображений загальний вигляд тетрагональної біпіраміди (а) та її кристалографічна (б) і гномостереографічна (в) проєкції.

Елементи симетрії кристала – L_4L_25PC . Вибираємо за вісь OZ – вісь L_4 , за осі OX і OY – координатні осі L_2 .

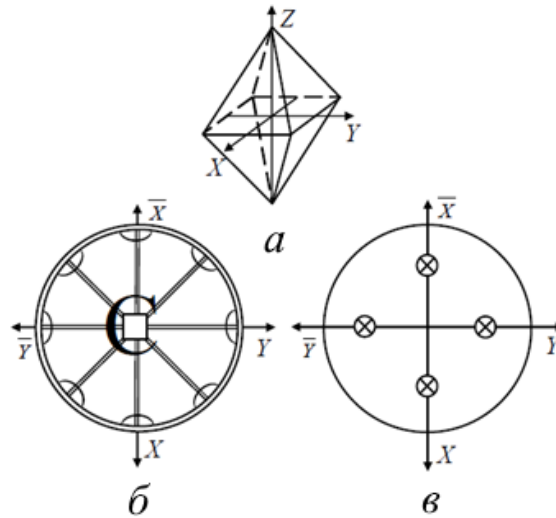


Рис. 1.3. Загальний вид та проєкції тетрагональної дипіраміди: а – загальний вигляд тетрагональної дипіраміди; б – стереографічна проєкція; в – гномостереографічна проєкція

Завдання до самостійної роботи:

1.1. Зобразити стереографічну і гномостереографічну проєкції: а) тригональної призми; б) тетраедра; в) тригональної біпіраміди; г) тетрагональної піраміди; д) тетрагональної біпіраміди; е) гексагональної призми; ж) гексагональної піраміди; и) гексагональної біпіраміди; к) ромбоедра.

Контрольні питання

1. Яке основне призначення кристалографічних проєкцій?
2. Поясніть принцип побудови кристалографічних проєкцій.
3. Чим відрізняються стереографічна і гномостереографічна проєкції кристала?
4. Як позначаються на стереографічній проєкції осі і площини симетрії?
5. На якій кристалографічній проєкції спотворюються кутові співвідношення?

Лабораторна робота 2

Операції симетрії

Мета роботи: навчитись визначати операції симетрії, застосовні до кристалічних багатогранників.

Теоретична довідка

Симетрія – основна властивість кристалів. Це загальна закономірність, що властива будові та властивостям кристалічної речовини.

Саме симетрія визначає закони розташування структурних елементів у просторовій ґратці, взаємне розташування граней макроскопічного кристала, диктує, у яких напрямках і які фізичні властивості можуть бути в кристалі. Симетричний кристал (багатогранник) складається з рівних частин, які можуть суміщатись одна з одною внаслідок певних дій, що називаються **симетричними перетвореннями**, або **симетричними операціями**. До таких операцій належать відображення у площині, обертання навколо осі та перенос через точку.

Симетричні перетворення можна поділити на два типи: **1) кінцеві**, або точкові, під час дії яких хоча б одна точка фігури лишається на місці, і **2) нескінченні**, або **просторові**, під час дії яких жодна точка фігури не залишається на місці. Кінцеві симетричні перетворення відповідають симетрії кристалічних багатогранників, нескінченні – симетрії структур.

Площина, пряма та точка є геометричними зразками, які характеризують відповідно відображення у площині, обертання навколо осі та перенос через точку і називаються **елементами симетрії**.

У кристалічних багатогранниках присутні такі елементи симетрії: центр симетрії, осі симетрії та площини симетрії.

Усі елементи симетрії, характерні для кристалічних багатогранників, підрозділяються на прості і складні. Прості елементи симетрії є результатом дії одного симетричного перетворення. Наприклад, площина симетрії є результатом симетричного перетворення «відображення у площині». Складні елементи симетрії є результатом послідовної дії двох симетричних перетворень. Наприклад, інверсійна вісь є результатом послідовної дії операцій «обертання навколо осі» та «перенос через точку».

Для позначення симетричних перетворень та відповідних їм елементів симетрії у кристалографії використовують умовні символи. Найрозповсюдженішими системами позначення є: 1) запис міжнародного символу (за Германом–Могеном), та 2) запис за допомогою формули (за Флінтом) (табл. 2.1).

Максимально можлива кількість елементів симетрії, що зустрічається в кристалічному багатограннику: площин симетрії – 9; осей симетрії: другого порядку – 6; третього порядку – 4; четвертого порядку – 3; шостого порядку – 1; інверсійних

осей симетрії: третього порядку – 4; четвертого порядку – 3; шостого порядку – 1. В одному багатограннику одночасно не можуть бути присутніми всі згадані елементи симетрії.

Таблиця 2.1. – Позначення елементів симетрії кристалічних багатогранників

Назва елементу симетрії		Міжнародний символ	Формула симетрії
Площина		m	P
Центр		$\bar{1}$	C
Поворотна вісь симетрії	будь-яка	n	L_n
	2 порядку	2	L_2
	3 порядку	3	L_3
	4 порядку	4	L_4
	6 порядку	6	L_6
Інверсійна вісь симетрії	будь-яка	\bar{n}	$L_{\bar{n}}$
	3 порядку	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}}$
	4 порядку	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}}$
	6 порядку	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}}$

Порядок виконання роботи:

1. Спочатку треба знайти осі симетрії вищого порядку (вище другого), а потім уже переходити до знаходження осей другого порядку та інших елементів симетрії (площин і центру симетрії). Осі симетрії вищого порядку проходять через вершини, де сходяться рівні ребра, або через центри граней із кількістю ребер, кратною порядку осі симетрії.

2. Під час визначення осей симетрії потрібно намагатися не перевертати багатогранник, тому що це може призвести до помилки під час підрахунку кількості однакових елементів симетрії.

3. Вісь симетрії другого порядку проходить або через середину ребра, перпендикулярно йому, або через центр грані, перпендикулярно грані, що має форму прямокутника або ромба, або через вершину, утворену парним числом граней із попарно рівними протилежними і двогранными кутами (рис. 2.1а).

4. Вісь симетрії третього порядку (а також інверсійні осі третього і шостого порядків) проходить або через правильну (утворену трьома рівними плоскими кутами) тригранну вершину, або через центр грані у вигляді правильного трикутника, або шестикутника перпендикулярно цій грані (рис. 2.1б).

5. Вісь симетрії четвертого порядку може проходити або через правильну чотиригранну (восьмигранну, дванадцятигранну) вершину, або через центр грані з кількістю ребер, кратною чотирьом, перпендикулярно грані квадрата (рис. 2.1в).

6. Вісь симетрії шостого порядку може проходити або через правильну шестигранну (дванадцятигранну) вершину, або через центр гексагона – правильного шестикутника – перпендикулярно грані (рис. 2.1г).

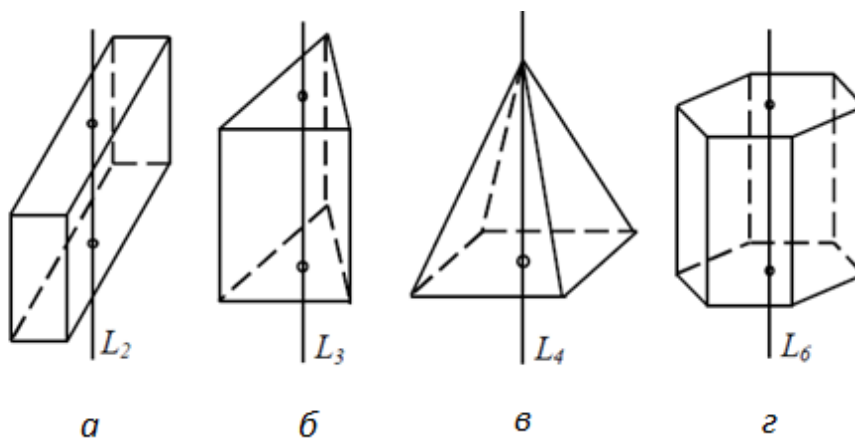


Рис. 2.1. Багатогранники з поворотними осями симетрії різного порядку:
 $a - L_2$; $б - L_3$; $в - L_4$; $г - L_6$

7. Площина симетрії проходить або уздовж ребра кристала, створюючи рівні кути з обома гранями, що граничать по цьому ребру, або через бісектрису кута між ребрами кристала, які пересікаються, розділяючи її на дві дзеркально рівні частини. Площина симетрії наявна у кристалах, що мають інверсійну вісь симетрії шостого порядку, перпендикулярно останній.

8. Центр симетрії виявляється по обернено рівнобіжних гранях: кристал, у якому є центр симетрії, утворений рівнобіжними гранями, однаковими за розміром та формою і повернутими одна відносно одної на 180° .

Завдання до самотійної роботи:

2.1. Назвіть елементи (операції) симетрії (запишіть міжнародні символи і формулу симетрії), застосовні до таких багатогранників: а) тетрагональна призма; б) ромбоєдр; в) тетраєдр; г) тригональна піраміда; д) тригональна призма; е) октаєдр; ж) пентагональна призма.

2.2. Назвіть операції симетрії (записати міжнародні символи і формулу симетрії), застосовні до таких пласких молекул: а) етилен; б) дифеніл; в) *o*-дихлоробензол; г) бромобензол; д) вода; е) гіпохлоритна кислота; ж) флороглуцин (1,3,5-триоксисбензол).

Контрольні питання

1. Назвіть основні операції симетрії.
2. Який елементарний кут відповідає осі симетрії другого порядку?
3. Чим відрізняються інверсійні осі симетрії від поворотних осей симетрії?
4. Яким осям симетрії можуть відповідати кути повороту 60° , 90° , 120° , 180° ?
5. Поворотна вісь якого порядку не зустрічається у кристалографічних системах?

Лабораторна робота 3

Точкові групи симетрії. Геометрія зовнішніх форм кристалів

Мета роботи: навчитися встановлювати точкові групи симетрії на основі комбінацій елементів симетрії кристалічних багатогранників та відносити кристалічні структури до певної сингонії.

Теоретична довідка

Площини симетрії, осі симетрії прості та інверсійні, центр симетрії знаходяться в кристалах у різних сполученнях. Число можливих сполучень елементів симетрії в кристалічних багатогранниках обмежено через відсутність у кристалах осей симетрії п'ятого, сьомого і вищих порядків і певного числа способів взаємного розташування елементів симетрії.

Якщо у багатограннику є єдиний напрямок, що не повторюється, то такий напрямок називається **особливим** або **одиничним**.

Відповідно до числа одиничних напрямків та симетрії всі кристали поділяються на три категорії: вищу, середню та нижчу.

До **вищої категорії** належать кристали, що не мають одиничних напрямків, а осей порядків вище другого мають декілька.

Середню категорію становлять кристали, що мають один одиничний напрямок та декілька осей другого порядку.

До **нижчої категорії** входять кристали, що мають декілька одиничних напрямків і не мають осей вище другого порядку.

Три категорії, зі свого боку, поділяються на сім **сингоній**. У сингонію об'єднують кристали, що мають однакову симетрію елементарних комірок та однакову систему координат.

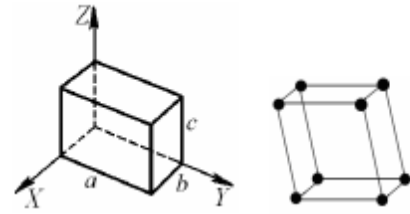
До вищої категорії належить лише одна сингонія – кубічна; до середньої три сингонії – тригональна, тетрагональна та гексагональна; до нижчої також три – ромбічна, моноклінна та триклінна.

Зовнішня форма кристалічного багатогранника є відображенням його елементарного паралелепіпеда, у вершинах якого розташовані атоми. Кристал можна отримати шляхом багаторазового (нескінченного) повторення таких елементарних паралелепіпедів уздовж трьох його ребер, обраних за координатні осі. Кожен елементарний паралелепіпед характеризується трьома осьовими відрізками a , b , c , які дорівнюють сторонам елементарної комірки, та трьома кутами α , β , γ між його координатними осями.

Розглянемо кожну сингонію більш детально.

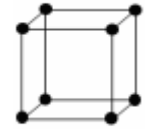
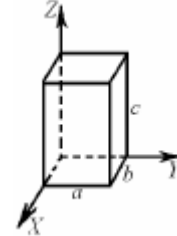
Триклінна сингонія – $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Примітивна комірка – косокутний паралелепіпед. Усі напрямки в кристалах одиничні.



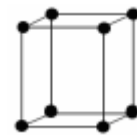
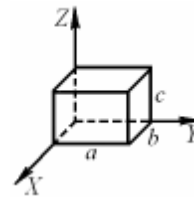
Моноклінна сингонія – $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$.

Елементарна комірка – пряма призма, в основі якої лежить паралелограм. Тільки одна L_2 або тільки P , або L_2PC .



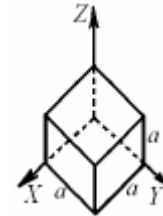
Ромбічна (орторомбічна) сингонія – $a \neq b \neq c$;

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Елементарна комірка – прямокутний паралелепіпед. Наявні три взаємно перпендикулярні L_2 . Характерна симетрія: $3L_2$ або $3P$.



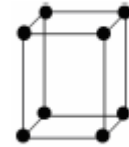
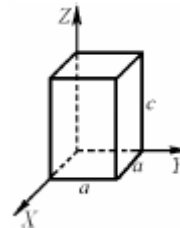
Тригональна (ромбоєдрична) сингонія –

$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Елементарна комірка – ромбоєдр. Є один одиничний напрямок, який співпадає з єдиною віссю L_3 . Характерна симетрія: 3 та $\bar{3}$. Цю сингонію можна розглядати як частковий випадок гексагональної сингонії.



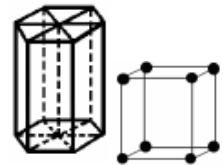
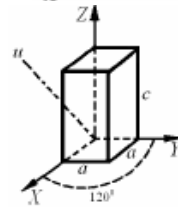
Тетрагональна сингонія – $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Характерна вісь L_4 . Елементарний паралелепіпед – призма з квадратною основою. Характерна симетрія: 4 та $\bar{4}$.



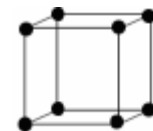
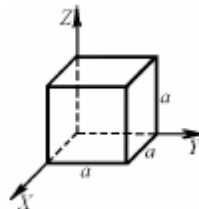
Гексагональна сингонія – $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$;

$\gamma = 120^\circ$. Характерною є вісь L_6 або L_6^- . Характерна симетрія: 6 та $\bar{6}$.



Кубічна сингонія – $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Елементарна комірка – куб. Обов'язково є $3L_4$ та декілька осей порядку вище L_2 . Одиничних напрямків немає. Характерна симетрія $4L_3$.



Сім сингоній, зі свого боку, поділяються на 32 класи (за А. В. Гадоліним). **Класом симетрії (точковою групою)** називається повна сукупність (комбінація) елементів симетрії кристалічного багатогранника.

Для виведення класу симетрії зазвичай беруть два або три елементи симетрії (елементи симетрії, що породжують), і знаходять потім (наприклад, розмножуючи пробну грань і проєкції) інші (породжені) елементи симетрії.

Повну сукупність елементів симетрії (клас) можна записувати не тільки за допомогою формули елементів симетрії. Широко застосовується також міжнародний символ класу симетрії. На відміну від формули симетрії, міжнародний символ налічує лише три позиції, на яких записують лише деякі характерні елементи симетрії, що входять у формулу симетрії, так звані породжуючі елементи симетрії. Повна формула симетрії легко може бути виведена з міжнародного символу з урахуванням теорем сполучення елементів симетрії і правил запису міжнародних символів класів симетрії (табл. 3.1).

Цифри в міжнародному символі класу симетрії позначають порядок осі (осей) симетрії (1, 2, 3, 4, 6), розташованої (або розташованих) у певному напрямку (напрямах).

Символ m позначає одну (або декілька) площину симетрії.

Символ n/m означає вісь n -го порядку і площину симетрії m , перпендикулярну (горизонтальну) до цієї осі.

Таблиця 3.1. – Правила запису міжнародного символу класу симетрії

Сингонія	Позиція в символі		
	1-а	2-а	3-я
Триклінна	Лише один символ, що відповідає будь-якому напрямку в кристалі		
Моноклінна	Єдина вісь 2 або площина m вздовж осі OY		
Ромбічна	Вісь 2 або площина m вздовж осі OX	Вісь 2 або площина m вздовж осі OY	Вісь 2 або площина m вздовж осі OZ
Тригональна	Головна вісь симетрії	Осі 2 або площини m вздовж осі OX, OY, OZ	Діагональні осі 2 або площини m
Гексагональна			
Тетрагональна	Те саме	Осі 2 або площини m вздовж осі OX, OY	
Кубічна	Координатні елементи симетрії	Осі 3	Діагональні елементи симетрії

Особливе значення мають цифри 1 і $\bar{1}$, що позначають відповідні класи симетрії триклинної сингонії. Клас 1 формально позначає наявність осі симетрії першого порядку L_1 , як єдиного елемента симетрії, тобто відсутність площин симетрії, осей симетрії другого, третього, четвертого та шостого порядків, а також центру симетрії.

Клас $\bar{1}$ містить єдиний елемент симетрії – центр симетрії, що формально подається як інверсійна вісь першого порядку.

У класах симетрії нижчої категорії у міжнародний символ переважно записують площини симетрії (за їх відсутності – осі симетрії). Елементів симетрії тут небагато, виняток становить клас mmm , у міжнародному символі якого зазначені три взаємно перпендикулярні площини симетрії (наведене позначення цього класу є скороченим, бо утворюється від повного $2/mmm$, де послідовно зазначені вісь L_2 , горизонтальна площина симетрії, дві вертикальні площини симетрії).

У класах симетрії середньої категорії на першій позиції в міжнародному символі записується вертикальна вісь симетрії вищого порядку (3; 4; 6; $\bar{3}$; $\bar{4}$; $\bar{6}$), потім (на другій позиції) – або горизонтальні 2 координатні осі симетрії (наприклад, клас 622), або координатні вертикальні площини симетрії (клас $6mm$). Якщо є горизонтальна площина симетрії, то її записують так – $6/m$. На третій позиції вказуються діагональні елементи симетрії – або горизонтальні осі симетрії другого порядку (клас $\bar{6}m2$), або вертикальні площини симетрії (клас $4/mmm$).

Наприклад, схема формування міжнародного символу класу симетрії $4/mmm$ така:

$$L_4^B L_2^5 P C = L_4^B L_2^1 P^\Gamma 2P^{B, \text{коорд.}} 2P^{B, \text{діагон.}} C,$$

де L_4^B – вертикальна вісь четвертого порядку – 4;

$1P^\Gamma$ – горизонтальна площина симетрії, розташована перпендикулярно до L_4^B – $/m$;

$2P^{B, \text{коорд.}}$ – дві площини симетрії у координатних напрямках – m ;

$2P^{B, \text{діагон.}}$ – дві площини симетрії у діагональних напрямках – m .

У класах симетрії вищої категорії в міжнародному символі спочатку записується символ трьох однакових елементів симетрії, що розташовуються в трьох взаємно перпендикулярних (координатних) напрямках – чи осі симетрії ($3L_2$, $3L_4$, $3L_4$), чи площини симетрії; потім пишеться цифра 3, яка вказує, що кожен із цих класів симетрії містить $4L_3$, розташовані як просторові діагоналі в кубі; і нарешті, вказуються елементи симетрії в діагональному напрямку (якщо вони є, у класі 432 – це шість осей L_2).

Формули і міжнародні символи точкових груп симетрії наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. – Класи симетрії і сингонії

№	Формула симетрії	Міжнародний символ	Сингонія
1	2	3	4
1	L_1	1	Триклінна
2	C	$\bar{1}$	
3	L_2	2	Моноклінна
4	P	m	
5	L_2PC	$2/m$	
6	$3L_2$	222	Ромбічна
7	L_22P	$mm2$	
8	$3L_23PC$	mmm	
9	L_3	3	Тригональна
10	$L_3C = L_{3i}$	$\bar{3}$	
11	L_33L_2	32	
12	L_33P	$3m$	
13	L_33L_23PC	$\bar{3}m$	Тригональна

№	Формула симетрії	Міжнародний символ	Сингонія
1	2	3	4
14	L_6	6	Гексагональна
15	L_3P	$\bar{6}$	
16	L_6PC	$6/m$	
17	L_66L_2	622	
18	L_66P	$6mm$	
19	$L_{6i}3L_23P$ (L_33L_24P)	$\bar{6}m2$	
20	L_66L_27PC	$6/mmm$	
21	L_4	4	Тетрагональна
22	L_{4i}	$\bar{4}$	
23	L_4PC	$4/m$	
24	L_44L_2	422	
25	L_44P	$4mm$	
26	$L_{4i}2L_22P$	$\bar{4}2m$	
27	L_44L_25PC	$4/mmm$	
28	$3L_24L_3$	23	Кубічна
29	$3L_24L_33PC$	$m\bar{3}$	
30	$3L_44L_36L_2$	432	
31	$3L_44L_36L_2$	$\bar{4}3m$	
32	$3L_44L_36L_29PC$	$m\bar{3}m$	

Порядок виконання роботи:

1. Визначити елементи симетрії кристалічного багатогранника, вказати сингонію і категорію, до яких він належить.

2. Проаналізувати кратність того або іншого елемента симетрії, взаємозв'язок між окремими елементами симетрії. Наприклад, за наявності центру симетрії число парних осей симетрії дорівнює числу площин симетрії (площини перпендикулярні осям симетрії парного порядку).

3. У записі міжнародного символу перевагу надають площинам симетрії. Наприклад, за наявності в координатному напрямку осі симетрії і нормалі до площини симетрії в міжнародному символі вказується лише площина симетрії.

4. У класах симетрії кубічної сингонії необхідно фіксувати увагу на різниці між координатними і діагональними елементами симетрії і їх кратністю (три для координатних і шість для діагональних).

У кубічних кристалах завжди присутні чотири осі симетрії L_3 , що розташовуються як об'ємні діагоналі в кубі. У кубічних кристалах координатні елементи симетрії повторюються тричі ($3L_4$, $3L_{\bar{4}}$, $3L_2$, $3P$).

У кубічній сингонії діагональні елементи симетрії повторені шість разів ($6L_2$, $6P$).

У кубічних кристалах число площин симетрії кратне трьом: а) коли кристал містить тільки координатні площини симетрії (нормалі їх збігаються з координатними напрямками), то їх буде три (наприклад, $m\bar{3}$); б) діагональних площин симетрії в кристалі шість (наприклад, $\bar{4}3m$); в) якщо кристал містить як координатні, так і діагональні елементи симетрії, загальне число площин симетрії буде дорівнювати дев'яти (наприклад, $m\bar{3}m$).

5. На підставі теорем про сполучення елементів симетрії кристалічних багатогранників записати міжнародний символ класу кристала.

Приклад. На рис. 3.1 представлено кубічний кристал.

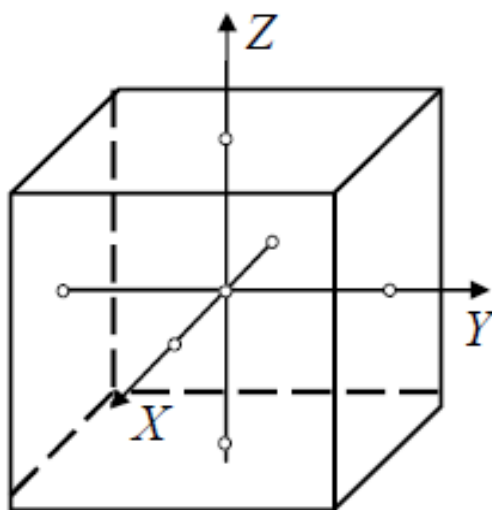


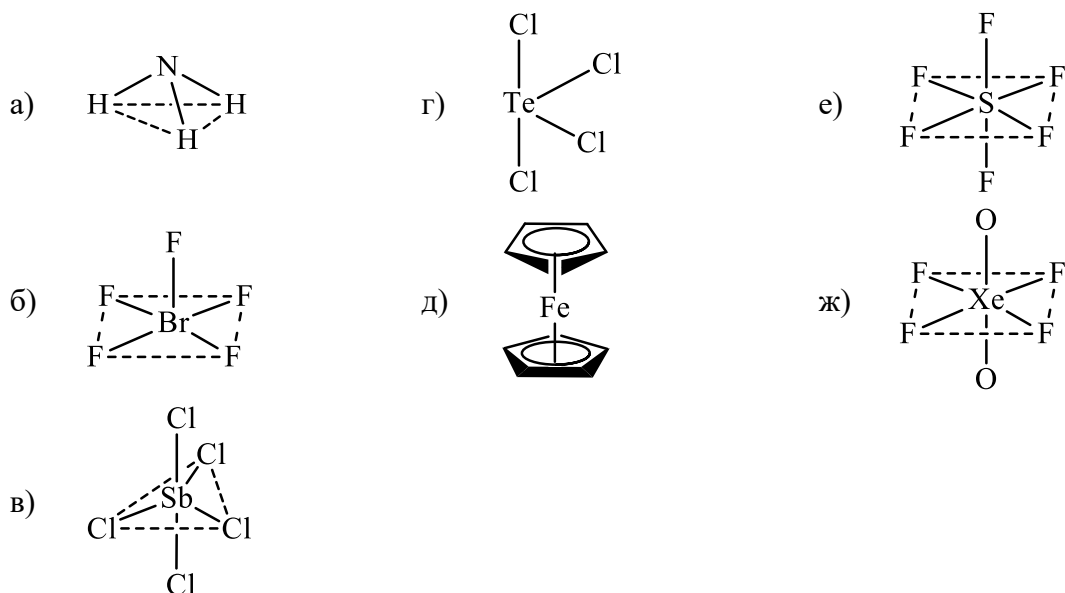
Рис. 3.1. Зовнішній вигляд кристала кубічної сингонії

Формула елементів симетрії для цього кристала має вид: $3L_44L_36L_29PC$. Виділимо координатні і діагональні елементи симетрії: три площини симетрії координатні позначимо символом m ; чотири осі L_3 – символом 3 ; шість площин симетрії діагональних – символом m . Внаслідок цього одержуємо міжнародний символ класу кристала кубічної сингонії $m\bar{3}m$.

Завдання до самостійної роботи:

3.1. Установіть групу симетрії: а) метелика; б) трилопатевого пропелера; в) цеглини; г) півмісяця; д) гантелі; е) бублика; ж) чарки.

3.2. Установіть групу симетрії для молекул: а) NH_3 (тригональна піраміда); б) BrF_5 (тетрагональна піраміда); в) SbCl_5 (тригональна біпіраміда); г) TeCl_4 (два зв'язки $\text{Te}-\text{Cl}$ близькі до лінійних, два інші лежать у перпендикулярній площині); д) фероцен (пентагональна антипризма); е) SF_6 (октаедр); ж) XeO_2F_4 (гіпотетична молекула, близька за формою до октаедра).



3.3. Установіть групу симетрії і сингонію фігур, що утворюються при перерізі таких багатогранників: а) тригональна піраміда – через висоту і бічне ребро; б) тригональна піраміда – через висоту паралельно основі; в) тетрагональна біпіраміда – через висоту і бічне ребро; г) тетрагональна біпіраміда – через висоту паралельно основі; д) октаедр – через площу симетрії (два розв’язки).

Контрольні питання

1. Що називають класом симетрії?
2. Що називають сингонією?
3. Якими параметрами характеризується ромбічна сингонія?
4. Які елементи симетрії входять у клас симетрії $3m$?
5. Чим відрізняються класи симетрії 32 і 23 ; $3m$ і $m3$; $\bar{4}2m$ і $43m$; $mm2$ і $4mm$?

Лабораторна робота 4

Густина кристалічних речовин

Мета роботи: навчитися визначати рентгенівську густину кристалічних структур.

Теоретична довідка

Рентгенівська густина є теоретичною густиною ідеального кристала, який не має структурних дефектів. Вона розраховується як відношення маси усіх структурних одиниць, що входять до елементарної комірки, до її об'єму, який обчислюється за даними рентгеноструктурного аналізу. Отже, одиницями вимірювання рентгенівської густини є г/см³.

Рентгенівська густина може бути обчислена з рентгенографічних (структурних) даних за об'ємом комірки (V), формульною масою (M) та кількістю формульних одиниць (Z) у комірці:

$$\rho = (M \cdot Z) / (N \cdot V), \quad (4.1)$$

де N – число Авогадро.

Підставляючи значення останнього ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) у формулу (4.1) та наводячи об'єм комірки в Å³, отримаємо:

$$\rho = (1,66 \cdot M \cdot Z) / V. \quad (4.2)$$

Оскільки рентгенівська густина не залежить від порушень кристалічної структури реальної речовини (пори, вакансії, дислокації тощо), то вона може бути використана як еталонна. Так, якщо, наприклад, пікнометрична густина (експериментальна) більша за розраховану рентгенівську густину, то це вказує на те, що в кристалі є міжвузлові дефекти або дефекти заміщення легкого атома важким. Збільшення густини зі збільшенням відхилення від стехіометрії вказує на присутність міжвузлових атомів або заміщення легких атомів важкими.

Якщо навпаки – пікнометрична густина менша за рентгенівську – це свідчить про наявність вакансій або заміщення важких атомів легкими. Про наявність порожнин і тріщин свідчитиме аномально мала величина пікнометричної густини.

Формули для розрахунку об'ємів комірок наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. – Формули розрахунку об'ємів елементарних комірок

Сингонія	Формула
Кубічна	a^3
Тетрагональна	a^2c
Тригональна	$a\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^2\alpha}$
Гексагональна	$0,86a^2c$

Порядок виконання роботи:

1. Отримати дані щодо кристалічного зразка із зазначеною структурою.
2. Зобразити елементарну комірку.
3. Вказати або обчислити параметр елементарної комірки.
4. Визначити рентгенівську густину кристалічної речовини за формулою (4.2).

Приклад. Установіть рентгенівську густину кубічних кристалів сульфїду плюмбуму(II) PbS з параметром ґратки $a = 5,936 \text{ \AA}$.

Дано:

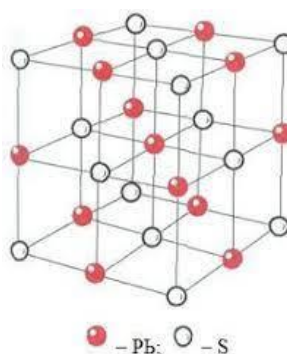
PbS

$a = 5,936 \text{ \AA}$

$\rho - ?$

Розв'язання

Зобразимо гранецентровану кубічну комірку PbS, у якій аніони сульфуру – структуроутворюючі, а катіони плюмбуму займають порожнини між ними:



Рентгенівську густину обчислимо за формулою (4.2):

$$\rho = (1,66 \cdot M \cdot Z) / V,$$

$$M(\text{PbS}) = 207,2 + 32,1 = 239,3 \text{ г/моль.}$$

Для гранецентрованої комірки число формульних одиниць Z становить 4 (6 атомів у центрі кожної грані і 8 атомів у вершинах куба: $6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8 = 4$).

$$\text{Тоді } \rho = (1,66 \cdot 239,3 \cdot 4) / (5,936^3) = 7,60 \text{ г/см}^3.$$

Відповідь: $7,60 \text{ г/см}^3$.

Завдання до самостійної роботи:

4.1. Обчисліть рентгенівську густину гідриду літію LiH (структурний тип NaCl, параметр ґратки $a = 4,085 \text{ \AA}$).

4.2. Визначте густину кубічних кристалів SrCl₂ (структурний тип флюориту), якщо відстань Sr–Cl дорівнює $3,02 \text{ \AA}$.

4.3. Параметри моноклінної ґратки одного з гідратів сульфату магнію дорівнюють: $a = 10,11$; $b = 7,21$; $c = 24,41 \text{ \AA}$, $\beta = 98,3^\circ$ при $Z = 8$, густина $1,72 \text{ г/см}^3$. Знайдіть число молекул води у формулі.

4.4. Параметри комірки деякого кристала становлять: $a = b = c = 10 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 110^\circ$. Знайдіть рентгенівську густину кристала.

4.5. Параметри комірки деякого кристала становлять: $a = b = 7$; $c = 12 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Знайдіть рентгенівську густину кристала.

Контрольні питання

1. Чому рентгенівську густину використовують як еталонну?
2. Як визначається число формульних одиниць?
3. Які одиниці вимірювання рентгенівської густини?
4. Наведіть формули для обчислення об'єму основних елементарних комірок.
5. У яких одиницях входить об'єм елементарної комірки до формули для обчислення рентгенівської густини?

Лабораторна робота 5

Методи дослідження структури кристалів. Кристалографічне індексування

Мета роботи: навчитись практичному застосуванню рівняння Вульфа–Брегга й оволодіти способами індексування кристалічних ґраток.

Теоретична довідка

Оскільки грані кристалічних багатогранників відповідають площинам, складеним з матеріальних частинок – *сіткам*, то кути між гранями відповідають кутам між плоскими сітками у структурі кристала. Якщо раніше, до відкриття дифракції рентгенівських променів і розробки методів рентгеноструктурного аналізу, кристалічні речовини характеризували і відрізняли одну від одної за кутами між їх гранями, визначеними за допомогою приладу *гоніометра*, то тепер ці кути вимірюють за допомогою рентгенограм, для чого необов'язково мати великий кристал із правильним зовнішнім огранюванням, а досить крупинки кристалічної речовини.

Оскільки довжини хвиль рентгенівського випромінювання співмірні міжатомним відстаням (відстаням між плоскими сітками) у кристалічних структурах, то кристали являють собою природні дифракційні ґратки для цих променів, що відбиваються атомами, які належать цим сіткам. Коли пучок монохроматичних рентгенівських променів S_0 падає на сукупність паралельних атомних площин під кутом θ , то він відбивається від системи площин як пучок дифракційних променів S (рис. 5.1).

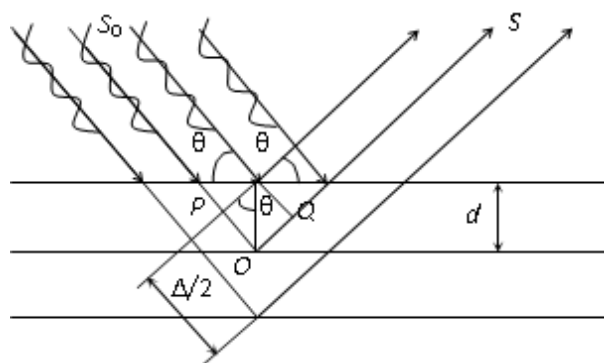


Рис. 5.1. Схема падіння і відбиття рентгенівських променів атомними площинами

Відбиті промені підсилюють один одного, якщо відповідно до умови інтерференції різниця ходу Δ між ними буде дорівнювати цілому числу довжин хвиль: $\Delta = n\lambda$, де $n = 1, 2, 3, \dots$; λ – довжина хвилі рентгенівських променів.

Із рис. 5.1 видно, що різниця ходу між променями, що падають і що відбиваються, дорівнює:

$$\Delta = PO + OQ = 2PO = 2d\sin\theta. \quad (5.1)$$

Щоб хвилі, які розсіяні двома сусідніми пласкими сітками (а отже, і всією сукупністю пласких паралельних сіток), дали максимум інтенсивності, необхідно виконання основного закону дифракції рентгенівських променів у кристалах:

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (5.2)$$

Ця умова є **рівнянням Вульфа–Брегга**. Інакше кажучи, якщо промінь із довжиною хвилі λ падає на сукупність паралельних атомних площин, які знаходяться одна від одної на відстані d , то він породжує дифракційний промінь, що йде так, як ішов би промінь, відбитий під кутом θ . Отже, за певних кутів падіння пласкі сітки в структурі кристала можуть «відбивати» рентгенівські промені. Ці відбиття (точніше, максимуми інтенсивності дифракційних променів) можна зареєструвати на рентгенівській плівці або за допомогою лічильників квантів.

Симетричний, закономірний візерунок на рентгенограмі відображає симетрію і закономірність структури кристала і дає можливість вимірювати відстані між атомними площинами і кути між ними, які для кристалів є кутами між його гранями. За рентгенограмами на підставі умови Вульфа–Брегга можна вивчати структури кристалів, знаходити міжплощинні відстані d .

Для опису граней кристалічних багатогранників застосовується метод **кристаліграфічного індексування**, зручний для всіх кристаліграфічних систем координат незалежно від того, прямокутні вони чи косокутні, однакові в них масштабні відрізки по осях чи різні.

Під час індексування кожна грань кристала характеризується певним набором індексів – **символом грані**.

Якщо грань $A_0B_0C_0$ вибрати за одиничну, то її параметри OA_0 , OB_0 , OC_0 (одиничні відрізки) вважаються одиницями вимірювання за відповідними осями – **осьові одиниці**. У загальному випадку вони можуть бути неоднаковими ($OA_0 \neq OB_0 \neq OC_0$). Осьові одиниці позначають: по осі X – a , по осі Y – b , по осі Z – c . Отже, положення грані $A_0B_0C_0$ визначається параметрами a , b , c ; положення грані $A_1B_1C_1$ – $2a$, $2b$, $3c$; $A_2B_2C_2$ – $3a$, $3b$, $2c$.

Індекси грані ABC (індекси Міллера) – три цілі числа h , k , l , що визначаються як обернені величини до параметрів грані:

$$h:k:l = \frac{1}{a}:\frac{1}{b}:\frac{1}{c}. \quad (5.3)$$

Параметри грані a , b , c можуть набувати значень від $-\infty$ до $+\infty$, водночас індекси h , k , l можуть набувати будь-яких від'ємних або додатних значень, зазвичай, виражених малим, однозначним числом, і зокрема – нулем. Рівність нулю того або іншого індекса показує, що ця грань паралельна відповідній осі координат.

Індекси Міллера показують, що площина ABC поділяє одиничний відрізок по осі OX на h частин, по осі OY на k частин, по осі OZ на l частин.

Три індекси, взяті у круглі дужки (hkl), називаються **символом грані ABC** . Грані кристала, які пов'язані тими або іншими елементами симетрії (і тому мають однакові розміри і форму), мають однотипні символи, тобто такі, що відрізняються лише знаками індексів та порядком їх запису в символі грані.

Завдання до самостійної роботи:

5.1. На рис. 5.2 зображена установка для спостереження дифракції рентгенівських променів. Під час обертання кристала C тільки той промінь буде відбиватись на фотопластинку B , довжина хвилі якого задовольняє рівняння Вульфа–Брегга. Із яким найменшим кутом φ між площиною кристала і пучком рентгенівських променів були відбиті рентгенівські промені з довжиною хвилі $\lambda = 20$ пм? Постійна ґратки кристала $d = 303$ пм.

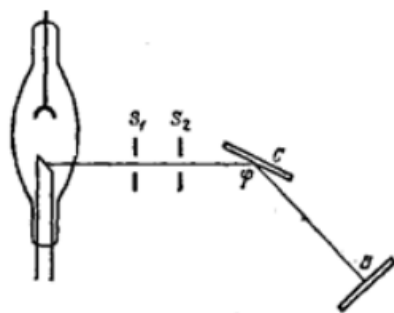


Рис. 5.2. Дифракція рентгенівських променів на зразку кристала C

5.2. Знайдіть індекси вузлової сітки, що проходить через три вузли кристалічної ґратки із символами 110 , 101 і 011 .

Контрольні питання

1. Сформулюйте умову Вульфа–Брегга.
2. Як інформацію отримують з рентгенограм з урахуванням рівняння Вульфа–Брегга?
3. Що таке параметри площини a , b , c ?
4. Як визначаються осьові одиниці?
5. Що таке індекси площини h , k , l ?

Лабораторна робота 6

Структурні типи кристалів

Мета роботи: навчитись визначати структурний тип кристала за кристалографічними даними і застосовувати його належність до того чи іншого типу для визначення фізичних властивостей кристала.

Теоретична довідка

Усе різноманіття кристалічних структур описується 14-ма *комірками (гратками) Браве*, які відрізняються за формою і симетрією. Перелік цих ґраток і їх розподіл за сингоніями наведені в таблиці 6.1.

Важливою характеристикою елементарної комірки речовини є **число формульних одиниць**, тобто кількість атомів або молекул кристалічної речовини, що припадає на одну комірку. Відношення чисел формульних одиниць атомів різного виду визначає стехіометричну формулу хімічної сполуки.

Координаційне число визначає кількість найближчих до атома чи іона, що розглядається, сусідніх однотипних атомів чи іонів кристалічної структури. Якщо центри цих найближчих атомів чи іонів з'єднати прямими лініями, утворюється координаційний багатогранник. Атом, для якого будується координаційний багатогранник, знаходиться у його центрі.

Щоб виділити елементарну комірку Браве, необхідно знайти 3 найкоротші некомпланарні трансляції a , b , c , кожна з яких повинна починатись і закінчуватись на однакових вузлах. Потім перевірити, чи можна на них побудувати комірку Браве, виконуючи 3 основні умови:

- а) симетрія комірки повинна відповідати симетрії кристала;
- б) елементарна комірка повинна мати максимальну кількість прямих кутів;
- в) елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм.

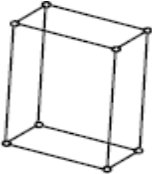
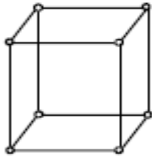
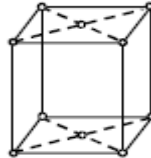
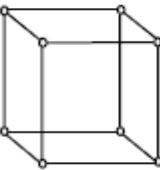
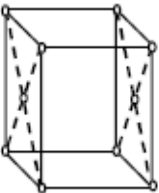
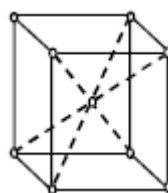
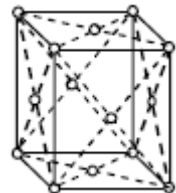
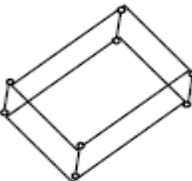
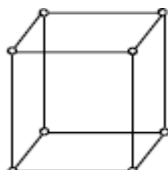
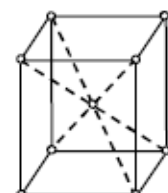
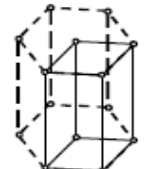
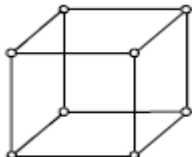
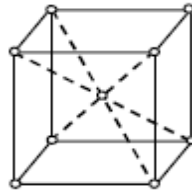
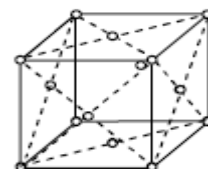
Щоб визначити тип ґратки Браве, необхідно виявити додаткові трансляції.

Наявність примітивних комірок, що не містять додаткових трансляцій, характерна для усіх сингоній. Усі чотири базові типи ґраток Браве зустрічаються лише у ромбічних структурах.

Відсутність деяких типів в інших сингоніях обумовлена особливістю симетрії, яка дає змогу вибрати інший тип комірки Браве, що краще задовольняє три основні умови.

Для кристалічних структур гексагональної сингонії замість повної базоцентрованої елементарної комірки типу C у вигляді гексагональної призми використовують елементарну комірку типу P у вигляді паралелепіпеда з основою у формі ромба з кутами з вершинами 60 та 120° . Ця комірка втричі менша від вихідної базоцентрованої C -комірки.

Таблиця 6.1. – Розподіл ґраток Браве за сингоніями

Сингонія, осьові одиниці	Типи ґраток Браве			
	Примітивна <i>P</i>	Базоцентрована <i>A, B, C</i>	Об'ємноцентрована <i>I</i>	Гранецентрована <i>F</i>
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 (ромбоедрична) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

З переходом від *P*- до *C*-комірки трикратно зменшується об'єм елементарної комірки і відповідно змінюється кількість атомів у ній, а також число формульних одиниць.

Визначаючи числа формульних одиниць, необхідно враховувати, що елементарна комірка геометрично являє собою паралелепіпед, а атоми чи іони – сфери. Тому положення атома в елементарній комірці визначає, яка частина сфери належить вибраній комірці. Якщо розглядати атом, розташований у **вершині** елементарної комірки (окрім тригональної і гексагональної сингонії), де сходяться одночасно 8 комірок, то одній комірці буде належати лише $1/8$ частина цього атома. Якщо атом знаходиться на **ребрі**, то він одночасно належить чотирьом коміркам, і частка його внеску становить $1/4$. Атом розташований на **грані** елементарної комірки належить двом коміркам, і тому на кожну з них припадає по $1/2$ атома. Лише атоми, які знаходяться **всередині** комірки, повністю належать їй.

Отже, визначаючи числа формульних одиниць, необхідно частину внеску кожного атома помножити на їх кількість і результати додати. Число формульних одиниць зазвичай виражається цілим числом.

Визначення хімічної чи стехіометричної формули сполуки базується на підрахунку числа атомів кожного елемента, що приходить на одну елементарну комірку.

Розглядаючи моделі кристалічних структур речовини, можна впевнитись, що будь-який атом або іон у найщільнішій кубічній чи гексагональній упаковці оточений 12-ма сусідами, тобто його координаційне число дорівнює 12, а координаційний багатогранник – кубооктаедр.

Координаційним числам у більшості кристалічних структур відповідають конкретні **координаційні багатогранники**: 2 – гантель; 3 – трикутник; 4 – тетраедр або тригональна піраміда; 6 – октаедр, тетрагональна дипіраміда або тригональна призма; 8 – куб; 12 – кубооктаедр.

Під час визначення координаційних чисел шаруватих структур потрібно враховувати 2 координаційні числа. Так, у структурі графіту атом у шарі оточений трьома атомами, але його оточення атомами із сусідніх шарів різне. В одному випадку на найближчій відстані знаходяться 2 атоми, і координаційні числа відповідно дорівнюють 3 і 2; у другому – 12, тоді к. ч. 3 і 12.

Розгляд структур, що складаються з двох або більше типів атомів, потребує визначення координаційних чисел та координаційних багатогранників як для однойменних атомів, так і для атомів різного типу.

Порядок виконання роботи:

1. Виділити елементарну комірку і зобразити її.
2. Визначити сингонію і тип комірки Браве.
3. Визначити число формульних одиниць.
4. Визначити координаційні числа і координаційні багатогранники.
5. Встановити параметри елементарної комірки, кристалохімічні радіуси вузлів комірки, густину кристалів.

Завдання до самостійної роботи:

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

6.1. Модель структури $\beta\text{-AlCr}_2$ показана на рисунку. Обчислити параметри тетрагональної комірки.

6.2. Параметр ґратки сфалериту ZnS дорівнює $5,41 \text{ \AA}$. Знайти радіус атома Zn , вважаючи, що зв'язок у кристалі ковалентний. Обчислити густину кристалів.

6.3. Натрій кристалізується у двох модифікаціях (структурні типи Cu і $\alpha\text{-Fe}$). Параметр однієї з них дорівнює $4,28 \text{ \AA}$. Встановити, яка це модифікація, і розрахувати її густину.

6.4. Густина зразка заліза $7,98 \text{ г/см}^3$. Встановити, чи є цей зразок $\alpha\text{-Fe}$, чи $\gamma\text{-Fe}$ (структурний тип Cu), чи їх сумішшю $1 : 1$.

6.5. Густина ізоструктурних кристалів міді і золота дорівнює $8,96$ і $19,3 \text{ г/см}^3$ відповідно. Обчислити металічний радіус атомів Cu і Au .



Контрольні питання

1. Яким вимогам повинна відповідати елементарна комірка?
2. Перерахуйте сингонії, в яких зустрічається просторова комірка Браве типу I .
3. Визначте число структурних одиниць для міді.
4. Визначте число формульних одиниць для NaCl .
5. Назвіть координаційні числа і координаційні багатогранники для алмаза і $\gamma\text{-Fe}$.

Індивідуальне домашнє завдання № 1

Варіант 1.1

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

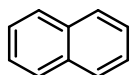
а) CH_4 ;

б) B_2H_6 ;

в) OF_2 .

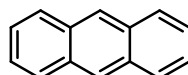
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



нафтаген;

б)



антрацен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_2 ; б) AB_3 ?

4. Кристали хлориду меркурію мають густину $5,44 \text{ г/см}^3$. Установіть, чи є цей хлорид каломеллю Hg_2Cl_2 , чи сулемою HgCl_2 , якщо параметри тетрагональної комірки каломелі: $a = 4,47 \text{ \AA}$, $c = 10,89 \text{ \AA}$, $Z = 2$; параметри ромбічної комірки сулеми: $a = 5,96 \text{ \AA}$, $b = 12,74 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.2

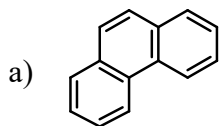
1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

а) NO_2 ;

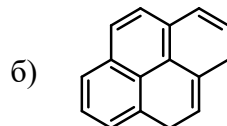
б) N_2H_4 ;

в) SF_4 .

2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:



фенантрен;



пірен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_4 ; б) AB_5 ?

4. Кубічна модифікація HgS має параметр комірки $5,84 \text{ \AA}$, $Z = 4$; для гексагональної модифікації $a = 4,16 \text{ \AA}$, $c = 9,54 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Яку модифікацію являють собою кристали HgS , якщо їх густина $7,73 \text{ г/см}^3$?

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.3

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

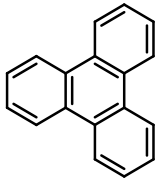
а) CO_2 ;

б) ClO_3 ;

в) SCl_2O .

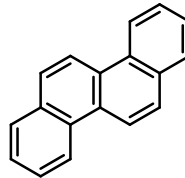
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



трифенілен;

б)



хризен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) A_2B_2 ; б) A_2B_3 ?

4. Параметр кубічної комірки сфалериту ZnS дорівнює $5,41 \text{ \AA}$. Знайдіть густину кристалів, вважаючи структурний тип відомим.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.4

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

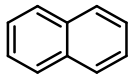
а) ClF_3 ;

б) IF_5 ;

в) XeO_4 .

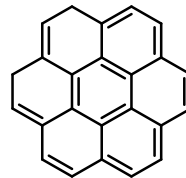
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



нафтален;

б)



коронен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_2 ; б) A_2B_4 ?

4. У кубічних кристалах CsCl відстань $\text{Cs}-\text{Cl}$ дорівнює $3,46 \text{ \AA}$. Встановіть густину кристалів, вважаючи структурний тип відомим.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.5

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

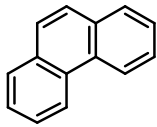
а) PH_3 ;

б) $\text{Fe}(\text{CO})_5$;

в) SbCl_5 .

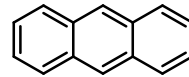
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



фенантрен;

б)



антрацен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_3 ; б) AB_4 ?

4. Параметри гексагональної комірки кристалів MnBi : $a = 4,26 \text{ \AA}$, $c = 6,12 \text{ \AA}$ (структурний тип NiAs). Установіть густину кристалів.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.6

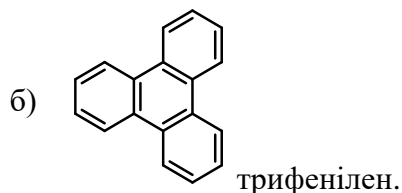
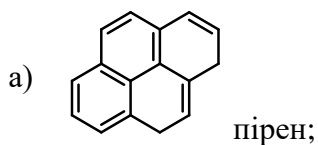
1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

а) CS_2 ;

б) $SiCl_4$;

в) B_2S_3 .

2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:



3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_5 ; б) A_2B_2 ?

4. Параметри моноклінної комірки галогеніду купруму: $a = 6,85 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$, $c = 3,30 \text{ \AA}$, $\gamma = 121^\circ$, $Z = 2$. Густина дорівнює $3,44 \text{ г/см}^3$. Установіть формулу галогеніду.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.7

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

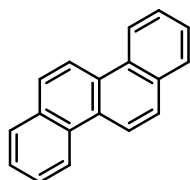
а) SiS_2 ;

б) N_2O_5 ;

в) PI_3 .

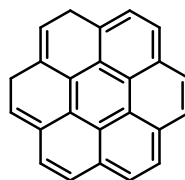
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



хризен;

б)



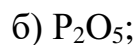
коронен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) A_2B_3 ; б) A_2B_4 ?

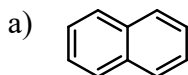
4. Параметри моноклінної комірки галогеніду купруму: $a = 7,18 \text{ \AA}$, $b = 7,14 \text{ \AA}$, $c = 3,46 \text{ \AA}$, $\gamma = 121^\circ 15'$, $Z = 2$. Густина кристалів $4,89 \text{ г/см}^3$. Знайдіть формулу галогеніду.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.8

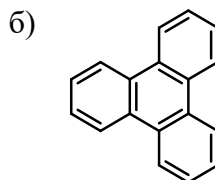
1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:



2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:



нафтаген;



трифенілен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_3 ; б) A_2B_3 ?

4. Насичений вуглеводень має густину кристалів $0,93 \text{ г/см}^3$ і параметри ромбічної комірки: $a = 7,452 \text{ \AA}$, $b = 4,965 \text{ \AA}$, $c = 81,60 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Знайдіть формулу вуглеводню.

Індивідуальне домашнє завдання № 1
Варіант 1.9

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:

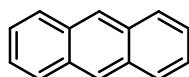
а) N_2O_3 ;

б) $Si(CH_3)_4$;

в) $(CN)_2$.

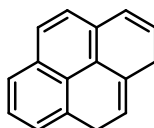
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



антрацен;

б)



пірен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) AB_2 ; б) AB_4 ?

4. Параметри моноклінної ґратки гідрату сульфату кальцію $CaSO_4 \cdot nH_2O$:
 $a = 10,47 \text{ \AA}$, $b = 6,28 \text{ \AA}$, $c = 15,15 \text{ \AA}$, $\gamma = 99^\circ$, $Z = 8$. Скільки молекул води міститься у формульній одиниці, якщо густина кристалів $2,32 \text{ г/см}^3$?

Індивідуальне домашнє завдання № 1

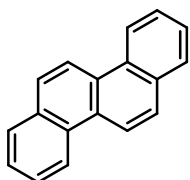
Варіант 1.10

1. Встановіть групу симетрії і сингонію для молекул:



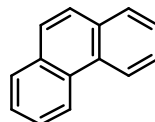
2. Встановіть групу симетрії для молекул конденсованих ароматичних вуглеводнів:

а)



хризен;

б)



фенантрен.

3. Якою може бути симетрія молекул складу: а) A_2B_4 ; б) AB_5 ?

4. Параметри ромбічної комірки гідрату сульфату цинку $ZnSO_4 \cdot nH_2O$: $a = 11,85 \text{ \AA}$, $b = 12,09 \text{ \AA}$, $c = 6,83 \text{ \AA}$, $Z = 4$; густина кристалів $1,97 \text{ г/см}^3$. Скільки молекул води входить у формульну одиницю?

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.1

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки барію (структурний тип α -Fe).
2. Встановіть параметри ґратки MgLa (структурний тип CsCl).
3. Обчисліть густину модифікації стронцію, що ізоструктурна магнію.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус Ag (пошук за мінералом: Silver), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.2

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки алюмінію (структурний тип Cu).
2. Встановіть параметри ґратки MgO (структурний тип NaCl).
3. Обчисліть густину модифікації стронцію, що ізоструктурна α -залізу.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус α -Sn (пошук за мінералом: Tin-alpha), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.3

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки берилію (структурний тип Mg).
2. Встановіть параметри ґратки SrCl₂ (структурний тип CaF₂).
3. Обчисліть густину модифікації цирконію, що ізоструктурна магнію.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус W (пошук за мінералом: Tungsten), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.4

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки натрію (структурний тип α -Fe).
2. Встановіть параметри ґратки Mg_2Sn (структурний тип CaF_2).
3. Обчисліть густину модифікації стронцію, що ізоструктурна α -залізу.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус Th (пошук за мінералом: Thorium), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.5

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки золота (структурний тип Cu).
2. Встановіть параметри ґратки RbBr (структурний тип NaCl).
3. Густина зразка титану 4,5 г/см³. Встановіть, чи є цей зразок α -Ti (структурний тип Mg), β -Ti (структурний тип α -Fe) чи їх сумішшю 1 : 1.
4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус In (пошук за мінералом: Indium), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.6

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки цинку (структурний тип Mg).

2. Встановіть параметри ґратки LiF (структурний тип NaCl).

3. Густина ізоструктурних кристалів міді і золота дорівнює 8,96 і 19,3 г/см³ відповідно. Обчисліть металічний радіус атомів Cu і Au.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус Ni (пошук за мінералом: Nickel), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.7

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки калію (структурний тип α -Fe).
2. Встановіть параметри ґратки SrI_2 (структурний тип CaF_2).
3. Обчисліть густину модифікації CuZn , що ізоструктурна α -Fe.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус Ва (пошук за мінералом: Barium), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.8

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки платини (структурний тип Cu).
2. Встановіть параметри ґратки CaS (структурний тип NaCl).
3. Обчисліть густину модифікації BeS, що ізоструктурна ZnS.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус δ -Fe (пошук за мінералом: Iron-delta), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.9

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки кадмію (структурний тип Mg).
2. Встановіть параметри ґратки KF (структурний тип NaCl).
3. Обчисліть густину модифікації BeO, що ізоструктурна ZnS.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус Rb (пошук за мінералом: Rubidium), вважаючи зв'язок ковалентним.

Індивідуальне домашнє завдання № 2
Варіант 2.10

У розрахунках скористайтеся даними щодо кристалохімічних радіусів із додатку А та характеристиками основних структурних типів із додатку Б.

1. Встановіть параметри ґратки рубідію (структурний тип α -Fe).
2. Встановіть параметри ґратки MgTe (структурний тип ZnS).
3. Обчисліть густину модифікації срібла, що ізоструктурна міді.

4. Використовуючи сайт Американської мінералогічної кристалографічної бази даних (American Mineralogist Crystal Structure Database, <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), встановіть атомний радіус γ -U (пошук за мінералом: Uranium-gamma), вважаючи зв'язок ковалентним.

ДОДАТОК А

Кристалохімічні радіуси

Li 1,55	Be 1,13														
Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43			
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,39	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39			
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	
Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,34	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	

Лантаноїди

Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

Актиноїди

Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50
------------	------------	-----------	------------

Іонні радіуси

Li 0,68	Be 0,34	F 1,33
Na 0,98	Mg 0,74	Cl 1,81
K 1,33	Ca 1,04	Br 1,96
Rb 1,49	Sr 1,20	I 2,20
Cs 1,65	Ba 1,38	O 1,36

Ковалентні радіуси

				H 0,37
B 0,83	C 0,77	N 0,74	O 0,73	F 0,71
		Si 1,17	P 1,10	S 1,04
				Cl 0,99
		As 1,21	Se 1,17	Br 1,14
				I 1,33
				Te 1,37

Ван-дер-ваальсові радіуси

H 1,16	He 1,22
F 1,40	Ne 1,60
Cl 1,90	Ar 1,92
Br 1,95	Kr 1,98
I 2,10	Xe 2,18
O 1,29	
S 1,84	
N 1,50	
C 1,71	

Поправка на координаційне число n

n	Радіус, %	
	іонний	металічний
12	112	100
8	103	98
6	100	96
4	94	88

Поправка на кратність ковалентного зв'язку (для C, N, O, S)

Кратність зв'язку	Довжина зв'язку, %
1	100
2	86
3	78

ДОДАТОК Б

Основні структурні типи

Тип	Гратка / упаковка	Z	n	Координаційний багатогранник	Приклади сполук
1	2	3	4	5	6
Метали / інтерметаліди					
α -Fe	КОЦ гратка	2	8	куб	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr , Ba, U, Np, Pu, Ti, Zr, Hf , V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, α -Fe, δ -Fe; β -CuZn, Cr ₂ Al, Fe ₃ Al
Cu	КГЦ гратка КЩУ (Cu – кулі)	4	12	кубооктаедр	Ca, Sr , Al, γ -Fe, Co, Ni , Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Pb; Cu ₃ Au, CuAu; γ -Mn, In, Hg
Mg	гексагональна гратка ГЩУ (Mg – кулі)	6 (2)	12 (4)	кубооктаедр	Be, Mg, Zn, Cd, Ti, Zr, Hf , Tc, Te, Re, Co, Ni , Ru, Os, He; Mg ₃ Cd; α -U
α -Po	КП гратка	1	6	октаедр	β -Po
Неметали					
Алмаз	КГЦ гратка	8	4	тетраедр	C (алмаз), Si, Ge, Sn; BN (високий тиск)
Графіт	гексагональна гратка	12 (4)	15 (5)	тригональна біпіраміда	C (графіт); BN (норм. тиск)
Бінарні сполуки					
NaCl	Na – КГЦ гратка, Cl – середини ребер і центр куба КЩУ (Cl – кулі, Na – октаедричні порожнини)	Na – 4, Cl – 4	Na – 6, Cl – 6	Na, Cl – октаедр	LiF, LiCl, LiBr, LiI, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl , RbBr, RbI, CsF, MgO, MgS, MgSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS, SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe, BaTe; AgF, AgCl, AgBr, AgI; MO і MN (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni); <i>MNO</i> ₂ , <i>MNO</i> ₃ (M = лужні метали, Ag), <i>MCO</i> ₃ (M = Ca, Cd, Fe, Co, Ni, Mg, Mn, Zn), <i>ScBO</i> ₃ , <i>YBO</i> ₃ , <i>NaClO</i> ₄
CsCl	КП гратка	Cs – 1, Cl – 1	Cs – 8, Cl – 8	Cs, Cl – куб	RbCl , CsCl, CsBr, CsI; <i>AgClO</i> ₂ , <i>NH</i> ₄ <i>ClO</i> ₂ , <i>NH</i> ₄ <i>NO</i> ₃
ZnS (сфалерит)	S – КГЦ гратка, Zn – центри 4 октантів КЩУ (S – кулі, Zn – тетраедричні порожнини)	Zn – 4, S – 4	Zn – 4, S – 4	Zn, S – тетраедр	
ZnS (вюрцит)	Zn – мала гексагональна комірка і середина висоти, S – вертикальні ребра і висота ГЩУ (S – кулі, Zn – половина тетраедричних порожнини)	Zn – 2, S – 2	Zn – 4, S – 4	Zn, S – тетраедр	BeO, BeS, BeSe, BeTe, MgTe, ZnS; CuF, CuCl, CuBr, CuI
SiO ₂ (кристобаліт)	Si – КГЦ гратка і центри 4 октантів, O – між ними	Si – 8, O – 16	Si – 4, O – 2	Si – тетраедр, O – гантель	BeF ₂ , SiO ₂

Тип	Гратка / упаковка	Z	n	Координаційний багатогранник	Приклади сполук
1	2	3	4	5	6
TiO ₂ (рутил)	Ti – ТОЦ гратка, O – по 2 на паралельних діагоналях основ і 2 в об'ємі на перпендикулярній діагоналі	Ti – 2, O – 4	Ti – 6, O – 3	Ti – октаедр, O – трикутник	MgF ₂ , CaCl ₂ , CaBr ₂ , TiO ₂ ; MF ₂ і MO ₂ (M – перехідний метал)
CaF ₂ (флюорит)	Ca – КПЦ гратка, F – центри 8 октантів КЩУ (Ca – кулі, F – тетраедричні порожнини)	Ca – 4, F – 8	Ca – 8, F – 4	Ca – куб, F – тетраедр	CaF ₂ , SrF ₂ , SrCl ₂ , SrBr ₂ , SrI ₂ , BaF ₂ , BaI ₂
PbCl ₂			Pb – 9, Cl – 4/5		BaCl ₂ , BaBr ₂ , PbCl ₂
SiS ₂			Si – 4, S – 2		BeCl ₂ , BeBr ₂ , BeI ₂ , SiS ₂
CdI ₂			Cd – 6, I – 3		MgCl ₂ , MgBr ₂ , MgI ₂ , CdI ₂ ; MX ₂ (M – перехідний метал, X = Cl, Br, I, S, Se, Te)
NiAs	Ni – гексагональна комірка, середини вертикальних ребер, центр, As – середини 6 з 12 тригональних призм, не напроти одна іншої ГЩУ (As – кулі, Ni – октаедричні порожнини)	Ni – 6 (2), As – 6 (2)	Ni – 6, As – 6	Ni – октаедр, As – тригональна призма	MX (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; X = S, Se, Te, P, As, Sb)
ReO ₃	Re – КП гратка, O – середини ребер	Re – 1, O – 3	Re – 6, O – 2	Re – октаедр, O – гантель	ReO ₃ , CaTiO ₃
Cu ₂ O	O – КОЦ гратка, Cu – центри 4 октантів	Cu – 4, O – 2	Cu – 4, O – 2	Cu – тетраедр, O – гантель	Cu ₂ O
Тернарні сполуки (структури, непохідні від бінарних)					
CaWO ₄	WO ₄ ²⁻ – ТОЦ гратка і по одному на вертикальних гранях, Ca ²⁺ – у центрах основ, на серединах вертикальних ребер, по одному на вертикальних гранях		Ca ²⁺ – 8, WO ₄ ²⁻ – 8		молібдати і вольфрамати Ca, Sr, Ba, Pb, йодати, ренати та телурати лужних металів, NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Tl ⁺ , германати Ce, Hf, Th, U, Zr
MgAl ₂ O ₄	КЩУ (O – кулі, Al – октаедричні порожнини, Mg – тетраедричні порожнини)				сполуки двовалентних Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti, V; тривалентних Al, Ga, In, Fe, Cr, V, Co, Rh; чотиривалентних Ti, V, Sn, Fe; молібдати і вольфрамати Na, Ag; ферити

Позначення:

КПЦ – кубічна гранецентрована

КП – кубічна примітивна

ГЩУ – гексагональна щільна упаковка

КОЦ – кубічна об'ємноцентрована

ТОЦ – тетрагональна об'ємноцентрована

КЩУ – кубічна щільна упаковка

Напівжирний шрифт – кристалізується в інших структурних типах; *курсив* – структура є похідною від основного типу.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна література

1. Гетьман Є. І. Кристалохімія: курс лекцій. Донецьк, ДонНУ, 2006. 87 с.
2. Узлов К. І. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія. В II ч.: конспект лекцій. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. Ч. I. 36 с. Ч. II. 52 с.
3. Кривуша Л. С., Большаков В. И. Кристаллография, кристаллохимия и минералогия. Днепропетровск: Gaudeamus, 2002. 223 с.
4. Кристалохімія: конспект лекцій для студ. спеціальностей 014 Середня освіта (Хімія), 102 «Хімія». Видання перше / укладач: О. М. Строк. Луцьк: «Зоря-плюс» ВОО ВОІ СОІУ, 2020. 95 с.
5. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія: підручник для студ. спеціальності 132 Матеріалознавство / Л. О. Бірюкович; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 234 с.
6. Петрук В. Г. Хімія та основи матеріалознавства: курс лекцій. Вінниця: ВНТУ, 2006. 145 с.

Допоміжна література

1. Бірюкович Л. О. Кристалохімія тугоплавких сполук: навч. посіб. Львів: Центр навчальної літератури, 2017. 112 с.
2. Сколоздра О. Є. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія: навч. посіб. / О. Є. Сколоздра. Луцьк: Вид. центр ЛНТУ, 2010. 240 с.
3. Основи кристалографії: нав. посіб. / укл.: І. М. Фодчук, О. О. Ткач. Чернівці: ЧНУ, 2007. 108 с.
4. Куровець М. І. Кристалографія і мінералогія: навч. посіб. для студ. втузів: в 2 ч. / М. І. Куровець. Львів: Світ, 1996. 216 с.
5. De Graef M., McHenry M. E. Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. Cambridge: University Press, 2012. 768 p.
6. Fundamentals of Crystallography / ed. C. Giacovazzo. Oxford: University Press Scholarship Online, 2011. 645 p.
7. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford: University Press Scholarship Online, 2015. 432 p.

Інформаційні ресурси

1. American Mineralogist Crystal Structure Database. URL: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
2. American Mathematical Society. URL: <http://www.ams.org/journals/>
3. APS Journals. URL: <http://publish.aps.org/browse.html>
4. BMC, research in progress. URL: <http://www.biomedcentral.com/>

5. Cambridge Core. URL: <http://journals.cambridge.org/action/login>
6. International Tables for Crystallography / edited by M. I. Aroyo. Second online edition, 2016. *Volume A: Space-group symmetry*. URL: <https://it.iucr.org/Ac/itac.pdf>
7. EBSCO Information Services Product & Services. URL: <http://search.ebscohost.com/>
8. Elsevier. Physical Sciences and Engineering. URL: <https://www.elsevier.com/physical-sciences-and-engineering>

Навчальне видання

Ютілова Ксенія Сергіївна
Розанцев Георгій Михайлович
Швед Олена Миколаївна
Кравчук Анжела Валентинівна

КРИСТАЛОХІМІЯ. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Навчально-методичний посібник
(для здобувачів спеціальності «Хімія»)

Редактор О. А. Солдатова
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 03.10.2023
Формат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 3,25
Тираж 300. Зам. 45

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018