

**Ответы на вопросы по кристаллохимии
для теста П. М. Зоркого. Декабрь 2002 года.**

(составлено А. А. Цирлиным при участии А. С. Митяева)

1.1. Перечислите основные задачи кристаллохимии.

- 1) Определение, описание и систематизация кристаллических структур (*как?*)
- 2) Интерпретация кристаллических структур (*почему?*)
- 3) Предсказания, корреляции структура – свойства (*ну и что?*)

1.2. Что такое *обобщенная кристаллохимия*?

Это наука, изучающая структуры не только кристаллов, но и других конденсированных фаз – квазикристаллов, жидких кристаллов, жидкостей и растворов. Использует точные сведения о кристаллах для описания других состояний вещества.

1.3. Что такое *идеальная кристаллическая структура*? Чем *реальная структура кристалла* отличается от *идеальной*?

Модель *идеальной кристаллической структуры* подразумевает периодичность в трех измерениях, что соответствует понятию решетки и означает, что вещество состоит из совершенно одинаковых элементарных ячеек, одинаково ориентированных и заполняющих всё пространство. *Реальная структура* имеет поверхность, в поверхностном слое структура может отличаться от глубинных частей кристалла; кроме этого, в реальном кристалле всегда имеются примесные атомы и дефекты (вакансии, сдвиги, дислокации).

1.4. Что такое *элементарная ячейка*?

Это параллелепипед повторяемости, построенный на кристаллографических осях координат, причем его ребра – кратчайшие трансляции вдоль соответствующим осям. Элементарные ячейки одинаково ориентированы и целиком заполняют пространство.

1.5. Чем различаются понятия *кристаллическая структура* и *кристаллическая решетка*?

Кристаллическая решетка – совокупность трансляций, имеющих в идеальной кристаллической структуре.

Кристаллическая структура – конкретное расположение атомов в кристаллическом пространстве вещества.

1.6. Приведите примеры атомно-молекулярных систем с одномерной решеткой.

Цепи в структурах PdCl_2 , BeCl_2 , серого Se, *o*-крезола.

1.7. Приведите примеры атомно-молекулярных систем с двумерной решеткой.

Слои в структурах графита, BN, CuCl_2 ; паркетный слой в кристаллах нафталина.

1.8. Приведите примеры использования понятия трехмерной решетки для описания полностью упорядоченных и частично упорядоченных кристаллических структур.

Упорядоченные структуры: NaCl, CaF_2 , CuAu (интерметаллид).

Частично упорядоченные структуры: $\beta\text{-F}_2$ и $\gamma\text{-O}_2$ (ротационно-кристаллическое состояние), CuAu (сплав – статистическое расположение различных атомов).

1.9. Укажите основные способы моделирования кристаллической структуры.

1) *R-модель* – атомы принимаются за точки (средние по времени положения ядер); для описания используют параметры элементарной ячейки, координаты атомов, пространственную группу симметрии и число формульных единиц на ячейку.

2) *R'-модель* – первичная интерпретация кристаллической структуры (положения химических связей или описание в терминах ПШУ/ПШК). Для описания используется граф.

3) *RU-модель* – атомы принимаются за тепловые эллипсоиды. Для описания используется тензор координат атомов и тепловых параметров.

4) *Rρ-модель* – рассматривается континуальное распределение электронной плотности; положения максимумов приблизительно соответствуют средним во времени положениям атомных ядер.

5) *Rδρ-модель* – рассматривается континуальное распределение деформационной электронной плотности; положения максимумов указывают на химические связи или поляризацию электронных оболочек атомов.

1.10. Что такое *тепловой эллипсоид* атома?

В гармоническом приближении имеет следующий смысл: в любой момент времени ядро атома находится внутри или на поверхности этого эллипсоида с заданной вероятностью (определяется нормировкой; обычно $1/2$).

1.11. Какой смысл имеет функция пространственного распределения электронной плотности? Чему соответствуют максимумы этой функции?

Это плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. Максимумы приблизительно соответствуют среднему по времени положению атомных ядер. Может быть определена с помощью стандартного РСА.

1.12. Что такое *деформационная электронная плотность*? Чему соответствует максимум этой функции?

Это разность между реальной электронной плотностью и электронной плотностью, рассчитанной в предположении о том, что все атомы имеют сферическую форму. Максимумы указывают на положения неподеленных электронных пар или деформацию электронных оболочек (то есть на положения химических связей).

1.13. Чем определяется существование данной кристаллической структуры (при данных условиях и данном способе получения кристаллов)?

Минимумом свободной энергии: $F = U + E_{\text{кол}} - TS$ (U – потенциальная энергия решетки; E и S – энергия и энтропия колебаний атомов). F – многомерная функция; наличие одинаковых локальных минимумов характеризует образование полиморфных модификаций; глобальный минимум обычно соответствует наиболее устойчивая аллотропная модификация.

1.14. Что такое *изоструктурность* кристаллических веществ?

Это наличие одинаковых кристаллических структур (с точностью до геометрического подобия) у разных химических соединений.

1.15. Приведите примеры бинарных химических соединений, кристаллизующихся с образованием изоструктурных веществ.

NaCl – LiCl – MgO; WO₃ – ReO₃; CsCl – CsBr.

1.16. Приведите примеры изоструктурных кристаллов тернарных химических соединений.

CaTiO₃ – NaWO₃ – PbZrO₃; KMnO₄ – BaSO₄; MgAl₂O₄ – ZnNi₂O₄.

1.17. Что такое *совершенный изоморфизм*? Приведите примеры.

Изоморфизм – образование твердых растворов замещения – *совершенен*, если изоморфные вещества образуют непрерывный ряд твердых растворов. Для совершенного изоморфизма необходима изоструктурность соединений. Например, KAl(SO₄)₂·12H₂O – KCr(SO₄)₂·12H₂O – NH₄Al(SO₄)₂·12H₂O; NaCl – KCl (при высоких температурах).

1.18. Что такое несовершенный изоморфизм? Приведите примеры.

Изоморфизм – образование твердых растворов замещения – *несовершенен*, если изоморфные вещества образуют твердые растворы в определенных пределах. Например, BaSO_4 – KMnO_4 ; ZnS (сфалерит) – FeS .

1.19. Приведите примеры изовалентного изоморфизма.

NaCl – KCl (при высоких температурах); KH_2PO_4 – KH_2AsO_4 ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

1.20. Приведите примеры гетеровалентного изоморфизма.

FeCO_3 – ScVO_3 ; CaTiO_3 – KMgF_3 ; BaSO_4 – KMnO_4 .

1.21. Что такое твердые растворы внедрения? Приведите примеры.

Это матрица из атомов одного или нескольких элементов, в пустотах которой статистически расположены атомы других (или тех же) элементов. Например, стали – твердые растворы C в Fe; вольфрамовые бронзы – Na_xWO_3 .

1.22. Что такое твердые растворы вычитания? Приведите примеры.

Это соединения, в структурах которых имеются статистически расположенные пустоты (при этом такие пустоты потенциально могут быть заполнены); подобные структуры называются дефектными. Например, Fe_{1-x}S ; Cu_{2-x}S .

1.23. Что такое полиморфизм? Приведите три примера из разных классов химических соединений.

Это способность *химического соединения* (то есть набора элементов, характеризующихся определенными связями и координацией атомов) встречаться в виде разных *веществ* (то есть гомогенных фаз, характеризующихся определенными свойствами и структурой). Например, S_8 (ромбическая и моноклинная модификации); C (алмаз и лонсдейлит); ZnS (сфалерит и вюрцит); CaCO_3 (кальцит и арагонит).

1.24. Чем полиморфизм простых веществ отличается от аллотропии?

Аллотропия – способность простого вещества данного элемента существовать в виде нескольких химических веществ; *полиморфизм* – существование нескольких простых веществ, образованных данным элементом, в виде одного и того же химического соединения. Например, моноклинная и ромбическая модификации серы полиморфны; моноклинная, ромбическая и пластическая сера – аллотропные модификации. Алмаз и лонсдейлит; графит и β -графит – попарно полиморфны, а все вместе + карбин + фуллерен – аллотропные модификации.

1.25. Что такое политипия? Приведите примеры.

Политипия – способность одного и того же вещества кристаллизоваться в нескольких слоистых структурных модификациях (размеры элементарных ячеек в плоскости слоя одинаковы для всех политипных модификаций), которые различаются только чередованием или поворотом одинаковых слоев. Например, графит и β -графит; TiO_2 – рутил (двухслойная упаковка), брукит (трёхслойная), анатаз (четырёхслойная); CdI_2 – двух-, четырёх- и шестислойная модификации.

1.26. Что такое морфотропия? Приведите примеры.

Это изменение структурного типа в ряду родственных химических соединений. Например, MgCO_3 , CaCO_3 – кальцит (гексагональная модификация), CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 – арагонит (ромбическая модификация); F_2 – одна структура; Cl_2 , Br_2 , I_2 – другая; LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 – структура кальцита, KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 – структура арагонита.

1.27. Приведите примеры, иллюстрирующие структурную интерпретацию понятий химического соединения и химического вещества.

Химическое соединение – набор элементов, характеризующихся определёнными химическими связями и координацией атомов. *Химическое вещество* – гомогенная фаза постоянного состава, характеризующаяся определёнными структурой и свойствами.

Примеры: ZnS (сфалерит и вюртцит) – одно соединение, но разные химические вещества; C (алмаз и графит) – разные химические соединения и разные вещества; C (алмаз и лонсдейлит) – одно соединение, но разные химические вещества; S (пластическая и ромбическая) – разные химические соединения и разные вещества; SiO₂ (кristобалит и тридимит) – одно соединение; кварц – другое химическое соединение.

1.28. Перечислите основные типы полностью упорядоченных конденсированных фаз.

сcc – идеальный кристалл; ссq – периодичность в двух измерениях; сqq – периодичность в одном измерении; qqq – квазикристалл.

1.29. Перечислите основные типы частично упорядоченных конденсированных фаз.

Упорядочены в двух измерениях: ссd – периодичен в двух измерениях; сqd – периодичен в одном измерении; qqd – неперіодичен.

Упорядочены в одном измерении: cdd – периодичен в одном измерении; qdd – неперіодичен.

1.30. Что такое квазикристалл?

Квазикристалл – тип конденсированной фазы, в которой расположение атомов упорядочено, но неперіодично во всех трёх измерениях (тип qqq). Например, имеются некристаллографические оси симметрии (5, 7 и др.). Квазикристаллы встречаются у некоторых интерметаллидов; например, Al₆CuLi₃.

1.31. Что такое несоразмерная (несоразмерно модулированная) структура?

Это структура, в которой могут быть выделены две подсистемы с несоразмерными периодами (например, две системы цепей с разными периодами). Например – структуры MgSi_x.

1.32. Назовите основные типы жидких кристаллов.

Жидкие кристаллы – состояние вещества, в котором оно обладает свойствами жидкости (текучестью) и некоторыми свойствами твердых кристаллов (анизотропией).

Типы жидких кристаллов: ссd – сметтики (упорядочены в двух измерениях; например, параазоксианизол); cdd – нематикки (упорядочены в одном измерении; например, этиловый эфир азоксибензойной кислоты). Также возможна классификация по форме молекул: стержнеобразные, дискоидные и др. молекулы. Если стержнеобразные молекулы укладываются в слои, то образуются сметтики; если в сдвинутые друг относительно друга струны – нематикки.

1.33. Когда и кем была открыта дифракция рентгеновских лучей на кристаллах?

1912 г.: М. Лауэ, П. Книппинг и В. Фридрих.

1.34. Когда и кем были изучены первые кристаллические структуры? Какие это были структуры?

1913 г. Отец и сын Брэгги: NaCl, ZnS (сфалерит и вюртцит), Cu, алмаз.

1914 г. Брэгг-младший: CaCO₃.

1.35. Кому принадлежат первые кристаллохимические обобщения? Когда они были сделаны и в чём заключались?

1920-е гг.: Брэгг-младший, Гольдшмидт – кристаллохимические радиусы без учёта типа связей, понятия изоморфизма и полиморфизма.

1950-е гг.: Полинг – тип связей в кристаллах, таблицы ионных радиусов.

2.1. Укажите структурный класс данной молекулы, поясните смысл этого структурного класса. Запишите символ по Шенфлису.

H_2O – $2mm$ (m ; $2mm$); C_{2v} .

Бензол – $6/mmm$ ($2mm$; $2mm$); D_{6h} .

CO_2 – ∞m (∞m ; ∞m); $D_{\infty h}$.

S_8 – $82m$ (m); D_{4d} .

CH_4 – $43m$ ($43m$; $3m$); T_d .

Формальдегид – $2mm$ ($2mm$; m ; $2mm$) C_{2v} .

H_2O_2 – цис-форма: $2mm$ (m ; m) C_{2v} ; транс-форма: $2/m$ (m ; m) C_{2h} ; произвольная форма: 2 (1 ; 1); C_2 .

P_4 – $43m$ ($3m$); T_d .

SF_6 – $m3m$ ($m3m$; $4mm$) O_h .

C_3H_6 – $6m2$ ($2mm$; m) D_{3h} .

2.2. Укажите структурный класс цепи, поясните смысл.

$\beta\text{-Se}$ – P_33_12 , $Z = 3$ (2).

Полиэтилен – P_1mmm , $Z = 1$ (mmm ; $2mm$).

PdCl_2 – P_1mmm , $Z = 1$ (mmm ; $2mm$).

SiS_2 – P_14_2/mmc , $Z = 2$ ($4m2$; $2mm$).

Карбин – $P_1\infty m$, $Z = 1$ (∞m).

2.3. Укажите структурный класс слоя, поясните смысл.

Графит – P_16/mmm , $Z = 2$ ($6m2$).

BN – P_16m2 , $Z = 1$ ($6m2$; $6m2$).

As – P_13m1 , $Z = 2$ ($3m$).

Zn P_16/mmm , $Z = 1$ ($6/mmm$).

MoS_2 – P_16m2 , $Z = 1$ ($6m2$; $3m$).

2.4. Укажите структурный класс кристаллического вещества; поясните смысл.

CaF_2 – $Fm3m$, $Z = 4$ ($m3m$; $43m$).

CuAu – $P4/mmm$, $Z = 1$ ($4/mmm$; $4/mmm$).

NiAs – $P6_3/mmc$, $Z = 2$ ($3m$; $6m2$).

Cu_3Au – $Pm3m$, $Z = 1$ ($4/mmm$; $m3m$).

TiO_2 (рутил) – $P4_2/mmm$, $Z = 2$ (mmm ; $mm2$).

CaTiO_3 – $Pm3m$, $Z = 1$ ($m3m$; $m3m$; $4/mmm$).

FeS_2 (марказит) – Pnm , $Z = 2$ ($2/m$; m).

ReO_3 – $Pm3m$, $Z = 1$ ($m3m$; $4/mmm$).

Hg – $R3m$, $Z = 3$ ($3m$).

Se (серый) – P3₁2, Z = 6 (2).

3.1. Какое физическое явление лежит в основе рентгеноструктурного анализа? Что представляет собой материальная субстанция, рассеивающая рентгеновские лучи?

Физическое явление – дифракция рентгеновских лучей решеткой кристалла. *Материальная субстанция* – континуальное распределение электронной плотности.

3.2. Назовите основные способы получения дифракционной картины в рентгенографии.

1) *Метод Лауэ*: полихроматический пучок, кристалл неподвижен. Для некоторых длин волн наблюдается дифракция.

2) *Метод вращения* – монохроматическое излучение, кристалл движется во время эксперимента. При некоторых углах (ориентациях кристалла) наблюдается дифракция.

3) *Метод порошка* (Дебая-Шерера) – монохроматическое излучение; наблюдается дифракция от кристаллов с некоторой ориентацией по отношению к пучку.

3.3. Какие характеристики кристаллического вещества можно получить с помощью уравнений Лауэ?

$$\text{Уравнения Лауэ: } \begin{cases} a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p\lambda \\ b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q\lambda \\ c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r\lambda \end{cases}$$

(a, b, c – параметры ячейки; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – углы, определяющие направление первичного пучка по отношению к осям координат кристалла; χ_1, χ_2, χ_3 – углы, определяющие направление дифракционного луча по отношению к осям координат; p, q, r – индексы луча). Таким образом, уравнения Лауэ позволяют определить параметры элементарной ячейки кристалла.

3.4. Какие характеристики кристаллического вещества можно получить с помощью уравнения Брэгга-Вульфа?

$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ – уравнение Брэгга-Вульфа

(d – межплоскостное расстояние; θ – угол падения луча; h, k, l – индексы плоскости; n – порядок отражения). Уравнения Брэгга-Вульфа позволяют определить межплоскостные расстояния в кристалле, а, проиндицировав рентгенограмму (то есть приписав плоскостям индексы hkl), сингонию и параметры элементарной ячейки.

3.5. Какие формулы выражает зависимость интенсивности дифракционного луча от кристаллической структуры? Что такое структурная амплитуда?

$$I_{hkl}^{(ввич)} = \left| F_{hkl}^{(ввич)} \right|^2; F_{hkl}^{(ввич)} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \tau_j$$

F (структурная амплитуда) – комплексная величина, характеризуемая приведённым уравнением. Физический смысл имеет $\left| F_{hkl}^{(эксн)} \right|$ – амплитуда дифракционного луча от семейства плоскостей с индексами hkl . (f_j – функция атомного рассеяния, j – индекс атома, n – число атомов в ячейке; τ_j – тепловой параметр).

3.6. Что такое R-фактор (фактор недоверности) в РСА?

Это безразмерная величина, показывающая, насколько точно вычисленная кристаллическая структура соответствует реальной (чем ниже R-фактор, тем точнее рассчитанная структура). Структура считается надежно установленной, если $R < 4\%$.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| \left| F_{hkl}^{(\text{эксн})} \right| - \left| F_{hkl}^{(\text{выч})} \right| \right|}{\sum_{hkl} \left| F_{hkl}^{(\text{эксн})} \right|}.$$

3.7. Какая формула распределения электронной плотности используется в РСА? Какие характеристики кристаллического вещества извлекают из этой функции?

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}, \quad V_0 - \text{объем элементарной ячейки.}$$

Максимумы $\rho(x, y, z)$ приблизительно соответствуют средним по времени положениям атомных ядер, то есть функция распределения электронной плотности дает возможность определить координаты и тепловые параметры атомов, а также структурный класс.

3.8. В чем сущность прямого статистического метода определения начальных фаз структурных амплитуд?

В подборе начальных фаз методами математической статистики так, чтобы электронная плотность в любой точке пространства была положительна. Начальная фаза D_{hkl} определяет соотношение между структурной амплитудой, используемой при вычислении функции распределения электронной плотности, и модулем структурной амплитуды, извлекаемой из данных рентгеновского эксперимента (это квадратные корни из значений соответствующих интенсивностей): $F_{hkl} = \left| F_{hkl}^{(\text{эксн})} \right| e^{iD_{hkl}}$.

3.9. В чем состоит процедура уточнения кристаллической структуры в РСА?

Это минимизация квадрата значения некоторого функционала, показывающего недостоверность определения кристаллической структуры, с помощью варьирования координат атомов и их тепловых параметров. В качестве такого функционала часто используют R-фактор. В прецизионном РСА также учитываются случайные (с помощью повторных съемок) и систематические (поглощение, инструментальная) погрешности; кроме этого уточняется большее число параметров – в частности, атомные функции рассеяния.

3.10. Почему стандартный рентгеноструктурный анализ не может дать адекватную информацию о функции распределения электронной плотности?

Потому что при расчете пространственного распределения электронной плотности используются стандартные атомные функции рассеяния, табулированные для идеальных (сферических) состояний атомов. Таким образом, не учитывается влияние валентных связей, а также поляризация электронных оболочек атомов. В прецизионном РСА атомные функции рассеяния уточняются вместе с другими параметрами кристаллической структуры, поэтому данный метод дает адекватную информацию о распределении электронной плотности.

3.11. Какую дополнительную информацию даёт прецизионный РСА по сравнению со стандартным вариантом этого метода. Что такое мультипольное разложение электронной плотности?

Прецизионный РСА позволяет определить не только примерные положения атомов, но и выделить дефекты электронной плотности, указывающие на наличие химических связей, неподелённых электронных пар или поляризацию электронных оболочек.

Мультипольное разложение электронной плотности – представление континуального распределения электронной плотности в виде суперпозиции полей отдельных мультиполей (то есть наборов точечных зарядов). Используется в прецизионном РСА.

3.12. Каково назначение и общие принципы устройства автоматического дифрактометра?

Назначение – дифракционный прибор для РСА. *Устройство*: кристалл, облучаемый монокроматическим рентгеновским излучением, вращается вокруг всевозможных осей для получения полной дифракционной картины. Счетчик регистрирует интенсивность рассеянного излучения в разных точках пространства при разных положениях кристалла относительно первичного пучка.

3.13. Для какой цели используется рентгенофазовый анализ? В чем сущность этого метода?

Цель рентгенофазового анализа – определение фазового состава смеси кристаллических веществ. *Сущность метода* – идентификация фазы по характеристической дифракционной картине, обусловленной различным набором межплоскостных расстояний в кристаллических решетках разных веществ.

3.14. Какие дифракционные методы (кроме рентгенографии) используются для определения структуры кристаллов? В чем их преимущества и недостатки?

Нейтроннография и электронография.

Нейтроннография – дифракция нейтронов (обычно нейтронов определенной скорости, то есть определенной энергии) на атомных ядрах. Преимущества: возможность непосредственного определения средних по времени координат атомных ядер, а не максимумов электронной плотности; надёжное определение положений лёгких атомов (главное – водорода). Недостатки: необходимость наличия крупных кристаллов, дороговизна и сложность.

Электронография – дифракция электронов (обычно электронов с определенной длиной волны) на потенциалах ядра и электронов. Преимущества: возможность исследования кристаллов малых размеров и поверхности. Недостатки: плохие результаты на крупных кристаллах, дороговизна.

3.15. Какое физическое явление лежит в основе нейтроннографии и электронографии? На каких материальных объектах рассеиваются нейтроны и электроны?

Физическое явление – дифракция нейтронов или электронов на соответствующих *материальных субстанциях* (распределение потенциала ядерных сил, то есть атомные ядра в нейтроннографии; электростатический потенциал ядер и электронов в электронографии).

4.1. Приведите примеры металлов, структура которых описывается двухслойной ПШУ. Как расположены атомы в элементарных ячейках этих металлов? Какова координация атомов?

Mg, Be, β -Sn, Tl, Ti. Атомы расположены в вершинах гексагональной ячейки и центре одной из двух тригональных призм, на которые ячейку разбивает плоскость, проходящая через малую диагональ основания. КЧ = 12 (гексагональный аналог кубооктаэдра).

4.2. Приведите примеры металлов, структура которых описывается трехслойной ПШУ. Как расположены атомы в элементарных ячейках этих металлов? Какова координация атомов?

Cu, Au, Al, Ni, Pb. Атомы расположены в вершинах кубической ячейки и центрах всех граней. КЧ = 12 (кубооктаэдр).

4.3. Приведите примеры металлов, изоструктурных α -Fe. Как расположены атомы в элементарных ячейках этих металлов? Какова координация атомов?

K, Ba, V, W. Атомы расположены в вершинах и центре кубической ячейки. КЧ = 8 (куб).

4.4 Приведите примеры аномальных кристаллических структур металлов. Опишите эти структуры.

1) Zn, Cd – структура Mg, растянутая вдоль оси третьего порядка.

2) In – структура Cu, растянутая вдоль оси четвертого порядка; Hg – структура Cu, сжатая вдоль оси третьего порядка.

3) La – четырёхслойная ПШУ; Sm – девятислойная ПШУ.

4) α -Po – простая кубическая кладка атомов Po.

4.5. Какую структуру имеют отвердевших инертные газы.

В соответствии с правилом Юм-Розери число ковалентных связей в кристаллах инертных газов равно нулю. Поэтому все связи в этих кристаллах ван-дер-ваальсовы, то есть – ненаправленные. Таким образом, структуры отвердевших инертных газов и металлов схожи и могут быть описаны в терминах ПШУ. Кристаллический He – двухслойная ПШУ, аналог Mg; остальные инертные газы – трёхслойная ПШУ, структура Cu.

4.6. Опишите особенности высокотемпературных кристаллических модификаций фтора и кислорода.

В этих кристаллах двухатомные молекулы соответствующих элементов находятся в состоянии свободного вращения вокруг вершин кубической ячейки. РСА фиксирует такие молекулы как сферы. Данное состояние называется *ротационно-кристаллическим*. β -F₂, γ -O₂: $Pm\bar{3}n$, $Z = 8$.

4.7. Какое видоизменение кристаллической структуры наблюдается в ряду Cl₂, Br₂, I₂?

В соответствии с правилом Юма-Розери число ковалентных связей в кристаллах галогенов равно 1, то есть в структуре имеются двухатомные молекулы. Тем не менее, в указанном ряду степень гетеродесмичности структуры понижается вследствие ослабления внутримолекулярных связей и укрепления межмолекулярных связей из-за роста размеров атомов и электронных оболочек.

4.8. Какие координационные числа имеют атомы в структурах Te, As и Ge?

Te – изоструктурен серому Se; цепочечное строение, КЧ = 2.

As – изоструктурен черному фосфору (гофрированные слои из шестичленных колец – «кресла»); КЧ = 3.

Ge – имеет алмазоподобную структуру; КЧ = 4.

4.9. Каков характер кристаллических структур серого и красного селена?

Красный селен (α -Se) – изоструктурен ромбической сере; восьмичленные кольца Se₈ связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями; характер структуры: островная гетеродесмическая.

Серый селен (β -Se) – структура сформирована цепями P_c3₁2; цепи связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями; характер структуры: цепочечная гетеродесмическая.

4.10. Опишите структурные особенности двух кристаллических модификаций азота.

α -N₂ – кубическая элементарная ячейка; $Pa\bar{3}$, $Z = 4$ ($\bar{3}$).

β -N₂ – гексагональная элементарная ячейка; $P6_3/mmc$, $Z = 2$ ($\bar{6}m2$).

(в обоих случаях указаны структурные классы для молекул N₂).

4.11. Каков характер структуры белого, черного и красного фосфора?

Чёрный фосфор – гофрированные слои, состоящие из шестичленных колец в конформации «кресло»; между слоями – слабые ван-дер-ваальсовы связи; характер структуры: слоистая гетеродесмическая.

Белый фосфор – кубическая плотнейшая упаковка тетраэдрических «молекул» P₄; характер структуры: островная гетеродесмическая.

Красный фосфор – аморфное вещество; скорее всего, состоит из цепей, неупорядоченно расположенных в пространстве.

4.12. Перечислите важнейшие кристаллические формы углерода.

1) Алмаз и лонсдейлит (sp³-гибридизация атомов углерода, КЧ = 4 – тетраэдр); сингония – кубическая и гексагональная соответственно.

2) α- и β-графит (sp²-гибридизация атомов углерода, КЧ = 3 – треугольник); структура сформирована слоями, состоящих из правильных шестичленных колец. В α-графите слои чередуются через один; в β-графите – через два.

3) карбин – бесконечные цепи P_c^{∞т}.

4.13. Какова координация атома углерода в фуллерене?

Молекула фуллерена имеет форму усечённого икосаэдра и сформирована пяти- и шестичленными циклами атомов углерода. КЧ = 3; атомы углерода в вершинах искажённых тригональных пирамид.

4.14. Какова координация атомов бора в кристаллическом боре?

Кристаллическая структура бора сформирована икосаэдрами B₁₂, соединёнными через мостиковые атомы бора. Координация атомов: КЧ = 4 (в вершине тетрагональной пирамиды), КЧ = 5 (в вершине пентагональной пирамиды), КЧ = 6 (в центре пентагональной пирамиды).

4.15. Приведите примеры изоструктурных неметаллов из VIII и VII групп.

Ne – Ar – Kr – Xe (структура Cu); Cl₂ – Br₂ – I₂.

4.16. Приведите примеры изоструктурных неметаллов из VI и V групп.

Ромбическая сера – α-Se (красный селен); β-Se (серый селен) – Te.

Чёрный фосфор – As – Sb – Bi.

4.17. Приведите примеры изоструктурных неметаллов IV группы.

Алмаз – Si – Ge – α-Sn (серое олово); высокотемпературные модификации Si и Ge – β-Sn (белое олово).

4.18. Приведите примеры интерметаллидов со структурами, подобными основным структурным типам металлов. Что такое *сверхструктура*?

Сверхструктура – геометрическое подобие в мотиве расположения атомов в более сложном химическом веществе по сравнению с более простым. Например, Cu₃Au – сверхструктура Cu; Fe₃Al – сверхструктура α-Fe.

4.19. Что такое фазы Лавеса? Приведите примеры.

Фазы Лавеса – интерметаллические соединения, в которых атомы меньшего размера образуют компактные группировки (обычно – тетраэдрические), соединяющиеся в каркасы. Атомы большего радиуса занимают образующиеся пустоты. Такие структуры характерны для

бинарных металлических соединений АВ в случае, если атомы А и В близки химически, но их ионные радиусы существенно различаются.

Примеры: MgCu₂, MgZn₂, MgNi₂.

4.20. Чем структура интерметаллида CuAu отличается от структуры сплава того же состава. Какова симметрия кристаллических структур сплава и интерметаллида?

Сплав – статистическое расположение атомов меди и золота; тем не менее, если принять эти атомы за одинаковые, то существуют упорядоченность и периодичность их расположения.

Интерметаллид – расположение атомов меди и золота упорядоченно.

Симметрия структуры: в обоих случаях это структура меди, растянутая вдоль оси 4; в сплаве атомы расположены статистически, в интерметаллиде – слои меди и золота чередуются.

5.1. Опишите основные структурные типы ионных кристаллов. Каковы координационные числа ионов в этих веществах?

1. NaCl – атомы натрия в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы хлора в центре ячейки и серединах всех ребер. КЧ = 6 (октаэдр).

2. CsCl – атомы хлора в вершинах кубической ячейки, атом цезия в центре. КЧ = 8 (куб).

3. CaF₂ (флюорит) – атомы кальция в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы фтора в центрах всех восьми октантов. КЧ (Ca) = 8 (куб); КЧ (F) = 4 (тетраэдр).

4. Li₂O (антифлюорит) – атомы кислорода в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы лития в центрах всех восьми октантов. КЧ (Li) = 4 (тетраэдр); КЧ (O) = 8 (куб).

5.2. Чем различаются структура вюртцита и сфалерита?

Сфалерит – кубическая плотнейшая упаковка атомов серы; атомы цинка занимают половину тетраэдрических пустот. Структурный класс: $F\bar{4}3m$, $Z = 4$ ($\bar{4}3m$; $\bar{4}3m$).

Вюртцит – гексагональная плотнейшая упаковка атомов серы, атомы цинка занимают половину тетраэдрических пустот. Структурный класс: $P6m1$, $Z = 2$ ($6m$, $3m$; $6m$, $3m$).

5.3. Каков характер кристаллической структуры Cu₂O? Какова координация атомов в этом веществе?

Характер структуры: каркасная гетеродесмическая. КЧ (Cu) = 2 (диэдр); КЧ (O) = 4 (тетраэдр). Структура Cu₂O – пример катенана в кристаллохимии: решетки атомов меди и кислорода «продеты» одна в другую.

5.4. Назовите известные модификации SiO₂, укажите их сингонию и соотношение с модификациями углерода.

Кристобалит – кубическая сингония; идеализированная структура кристобалита может быть получена добавлением атомов кислорода на середины всех связей в алмазе и последующим подобным увеличением элементарной ячейки. В реальных кристаллах кристобалита атомы кислорода несколько сдвинуты из идеальных положений так, что валентный угол Si-O-Si становится меньше 180°.

Тридимит – гексагональная сингония; идеализированная структура тридимита может быть получена добавлением атомов кислорода на середины всех связей в лонсдейлите и последующим подобным увеличением элементарной ячейки. В реальных кристаллах тридимита атомы кислорода несколько сдвинуты из идеальных положений так, что валентный угол Si-O-Si становится меньше 180°.

Кварц – кубическая сингония; тетраэдры SiO₄ соединены через вершины и находятся в вершинах и центре ячейки. Существуют две оптически активные модификации из-за возможности существования осей 3₁ или 3₂.

Штишовит – тетрагональная сингония; изоструктурен рутилу (TiO_2).

5.5. Укажите важнейшие различия структур CO_2 и SiO_2 .

CO_2 – молекулярные кристаллы, состоящие из линейных молекул CO_2 , расположенных в вершинах кубической ячейки. Структура: гетеродесмическая, островная.

SiO_2 – существует в нескольких модификациях: кварц, кристобалит, тридимит. Структуры всех этих соединений состоят из тетраэдров SiO_4 и не являются молекулярными.

5.6. Какое строение имеют кристаллы льда? Сколько водородных связей образует молекула воды в этих кристаллах? Как эти связи расположены?

Существует две модификации льда, структуры которых можно получить из структур кристобалита и тридимита. Атомы кислорода занимают позиции атомов кремния; атомы водорода несколько ближе к одному из атомов кислорода, нежели к другому. Поэтому структура становится островной гетеродесмической. Водородные связи – четыре на молекулу – соединяют «острова» в кристалле. Эти связи направлены вдоль направлений связей O–H в молекулах.

5.7. Чем похожи и в чем различаются структуры BN и графита?

Сходства: обе структуры гетеродесмические, слоистые; слои состоят из правильных шестичленных колец.

Различия: в BN слои располагаются параллельно друг другу; в графите имеется двухслойная упаковка, соседние слои непараллельны.

5.8. Приведите примеры островных кристаллических структур из числа простых и бинарных веществ.

Простые вещества: Cl_2 , S_8 .

Бинарные соединения: H_2O , CO_2 , углеводороды.

5.9. Приведите примеры цепочечных кристаллических структур бинарных соединений AX и XY.

PdCl_2 , BeCl_2 , SiS_2 .

5.10. Приведите примеры слоистых кристаллических структур AX и XY.

CuCl_2 , BN, MoS_2 , CdI_2 .

5.11. Приведите примеры гомодесмических (монокристаллических) структур AX и XY с ковалентными связями.

ReO_3 , ZnS (сфалерит), SiO_2 (кристобалит, тридимит, кварц).

5.12. Опишите мотив заполнения пустот в корунде Al_2O_3 .

Атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку; атомы алюминия систематически занимают $2/3$ октаэдрических пустот: в направлении, перпендикулярном к плотнейшим слоям, две занятые пустоты чередуются с одной незанятой. В плоскости, параллельной плоскостям слоев, атомы алюминия образуют шестичленные кольца, в центре которых располагается пустота.

5.13. Приведите примеры кристаллических структур AX, где металл имеет координационный многогранник в виде:

а) *октаэдра* – NaCl , Al_2O_3 .

б) *тетрагональной дипирамиды* – CuCl_2 , HgCl_2 .

в) *тригональной призмы* – MoS_2 , CdI_2 .

5.14. Приведите примеры структур AX, где атомы металла координированы по:

- а) тетраэдру – ZnS, Li₂O.
б) квадрату – PdCl₂, CuO.

6.1. Общие принципы систематики тернарных кристаллических структур. Важнейшие особенности строения кристаллов ABC, ABX, AX₂, XYZ.

ABC – интерметаллические соединения; если А, В и С – типичные металлы, ионные радиусы которых близки, то образующееся соединение является сверхструктурой по отношению к типичным металлическим структурам (Cu, Mg, α-Fe); если А, В и С различаются химически или по ионным радиусам, то могут образовываться самые разнообразные структуры.

ABX – обычно описываются в терминах ПШУ (сложные оксиды и сульфиды).

AX₂ – ПШУ не характерны (карбонаты, нитраты, бораты, сульфаты).

XYZ – характерно образование молекулярных структур.

6.2. Опишите строение кристаллов перовскита CaTiO₃.

Атомы кальция и кислорода совместно образуют трехслойную ПШУ; атомы титана занимают четверть октаэдрических пустот. Второй вариант описания: атомы титана и кислорода образуют каркас, аналогичный структуре ReO₃; атом кальция находится в центре кубической ячейки. Характер структуры: каркасная, гетеродесмическая. Структурный класс: *Pm3m*, *Z = 1* (*4/mmm*; *m3m*; *mmm*). КЧ (Ca) = 12 (кубооктаэдр); КЧ (Ti) = 6 (октаэдр); КЧ (O) = 2 (гантель).

6.3. Какие изменения в структуре BaTiO₃ (тип перовскита) происходят при переходе в сегнетоэлектрическое состояние?

Сегнетоэлектрики – вещества с особым характером (гистерезис) зависимости поляризации от напряженности электрического поля.

При переходе в сегнетоэлектрическое состояние атомы бария и титана несколько смещаются из идеальных положений в структуре; в результате происходит фазовый переход II рода, кристаллы теряют центр симметрии.

6.4. Укажите важнейшие особенности строения кристаллов шпинели MgAl₂O₄.

Атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку. Атомы магния занимают восьмую часть тетраэдрических пустот, а атомы алюминия – четверть октаэдрических. При этом образуется гомодесмическая структура. Ее особенностью является возможность «обращения» – занятие части октаэдрических пустот атомами типа А, а соответствующего числа тетраэдрических пустот – атомами типа В. Размещение атомов металлов по пустотам определяется устойчивостью для них соответствующих координаций.

6.5. Какой вариант структурного типа шпинели (нормальная, обращенная, промежуточная) следует ожидать для двойных оксидов NiFe₂O₄, ZnCr₂O₄, NiCr₂O₄? Ответ обосновать.

ZnNi₂O₄ – нормальная шпинель (Zn(II) не стабилизируется кристаллическим полем ни в тетраэдрической, ни в октаэдрической координациях из-за заполненного 3d-подуровня; Ni(III) имеет электронную конфигурацию 3d⁷, более устойчивую в октаэдрическом поле лигандов).

NiCr₂O₄ – промежуточная шпинель (Ni(II) (3d⁸) и Cr(III) (3d³) стабилизируются в октаэдрическом поле лигандов).

NiFe₂O₄ – обращенная шпинель (Ni(II) (3d⁸) стабилизируется в октаэдрической координации; Fe(III) (3d⁵) не стабилизируется ни в октаэдрической, ни в тетраэдрической координациях).

6.6. Опишите структуру K₂PtCl₆.

Данную структуру можно описать двумя способами: атомы калия и платины образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы хлора занимают все тетраэдрические пустоты; атомы

калия и хлора образуют кубическую плотнейшую упаковку, атомы платины занимают одну восьмую часть октаэдрических пустот.

6.7. В чем сходство и в чем различие структур кальцита и арагонита.

Сходства: одинаковый валовой состав, в обеих структурах можно выделить группы CO_3 .

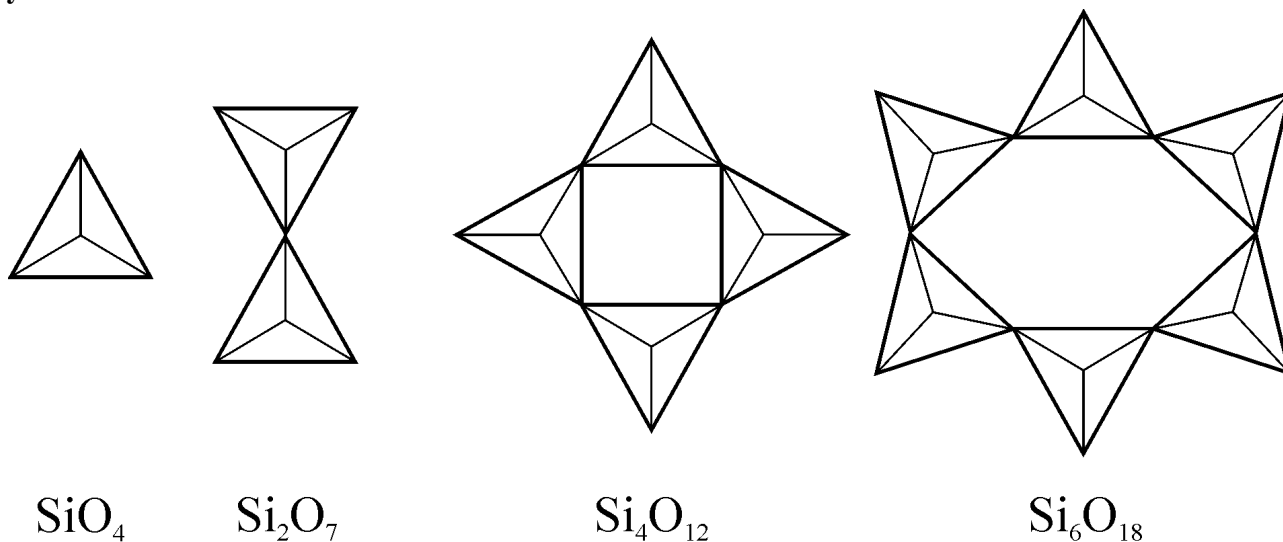
Различия: в структуре кальцита CO_3 -группы не соприкасаются, в структуре арагонита эти группы соприкасаются. Кроме этого, в структуре кальцита имеются конусы нулевого расширения – конические поверхности, не изменяющиеся при нагревании или охлаждении. В структуре арагонита подобные конусы отсутствуют.

6.8. В чем заключается основное различие кристаллических структур алюмосиликатов и силикатов алюминия? Привести примеры.

В *алюмосиликатах* существуют атомы алюминия с координационным числом 4; такие атомы координированы в тетраэдрах, то есть входят в состав кремний-кислородного мотива. Примеры: NaAlSiO_4 , цеолиты.

В *силикатах* алюминия все атомы алюминия имеют координационное число 6, то есть не внедрены в кремний-кислородный мотив. Примеры: каолинит $(\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4)$; топаз $(\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})\text{F})$.

6.9. Изобразите характерные кремнекислородные мотивы островных силикатов и укажите их составы.



6.10. Приведите пример характерного расположения кремнекислородных тетраэдров в слоистых силикатах и укажите состав слоя.

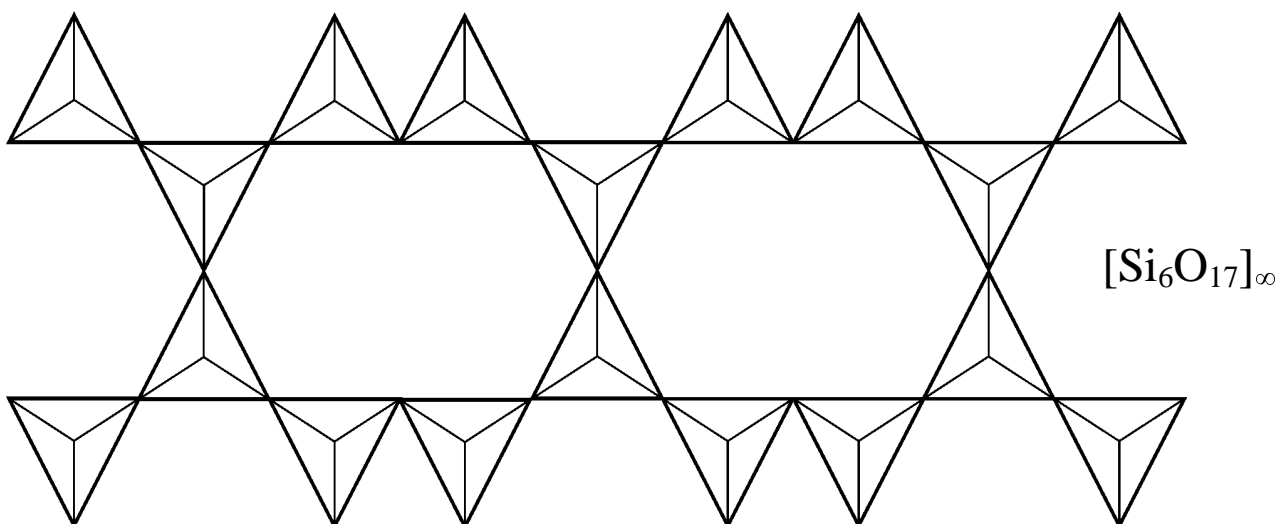
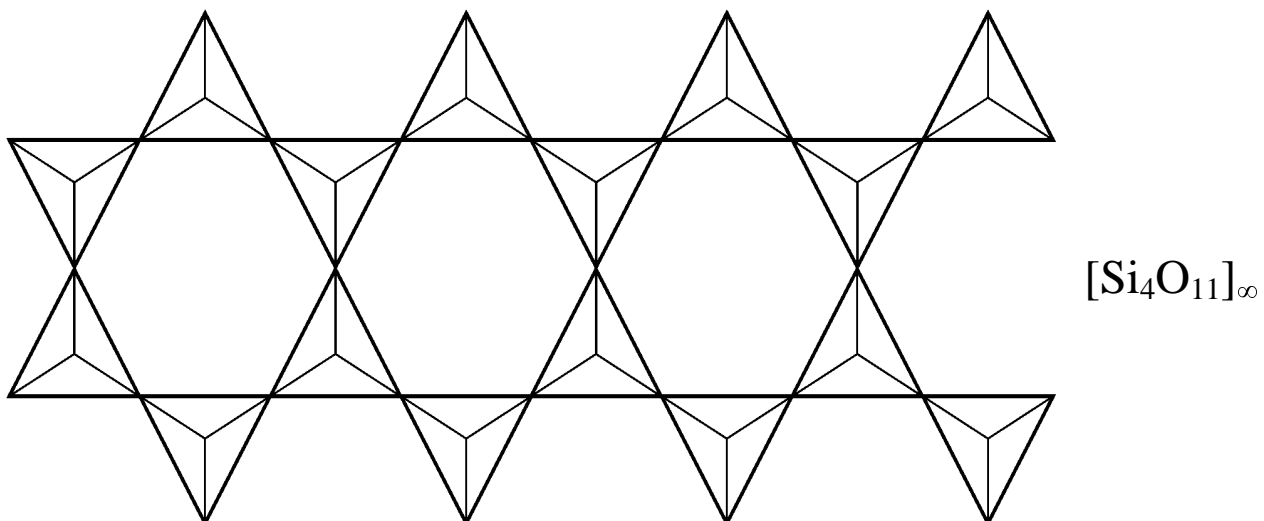
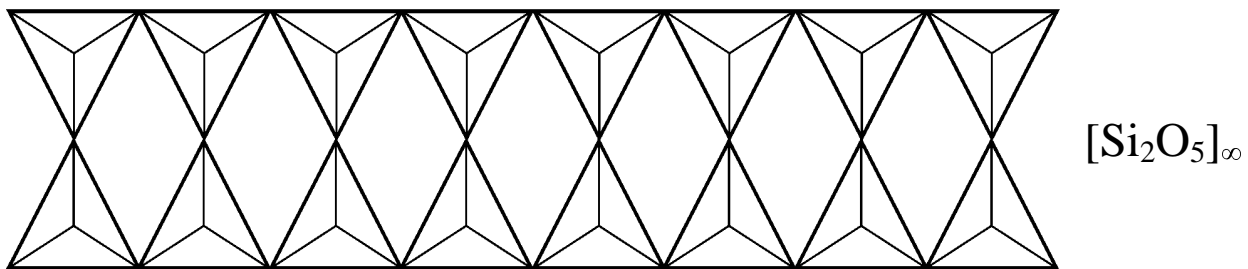
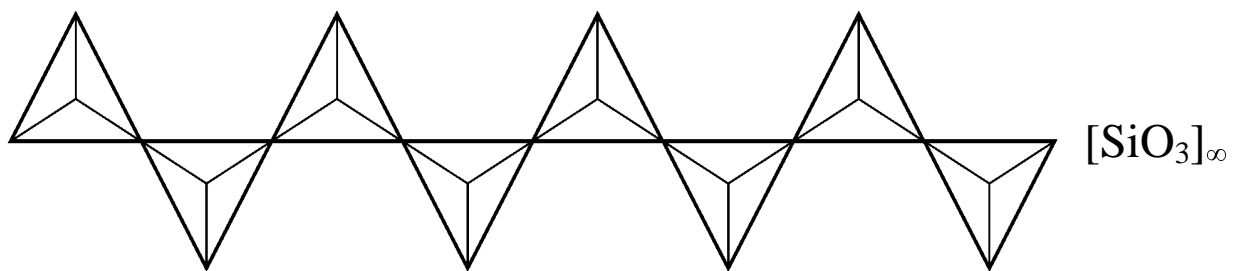
6.11. Изобразите характерные кремнекислородные мотивы цепочечных силикатов и укажите их составы.

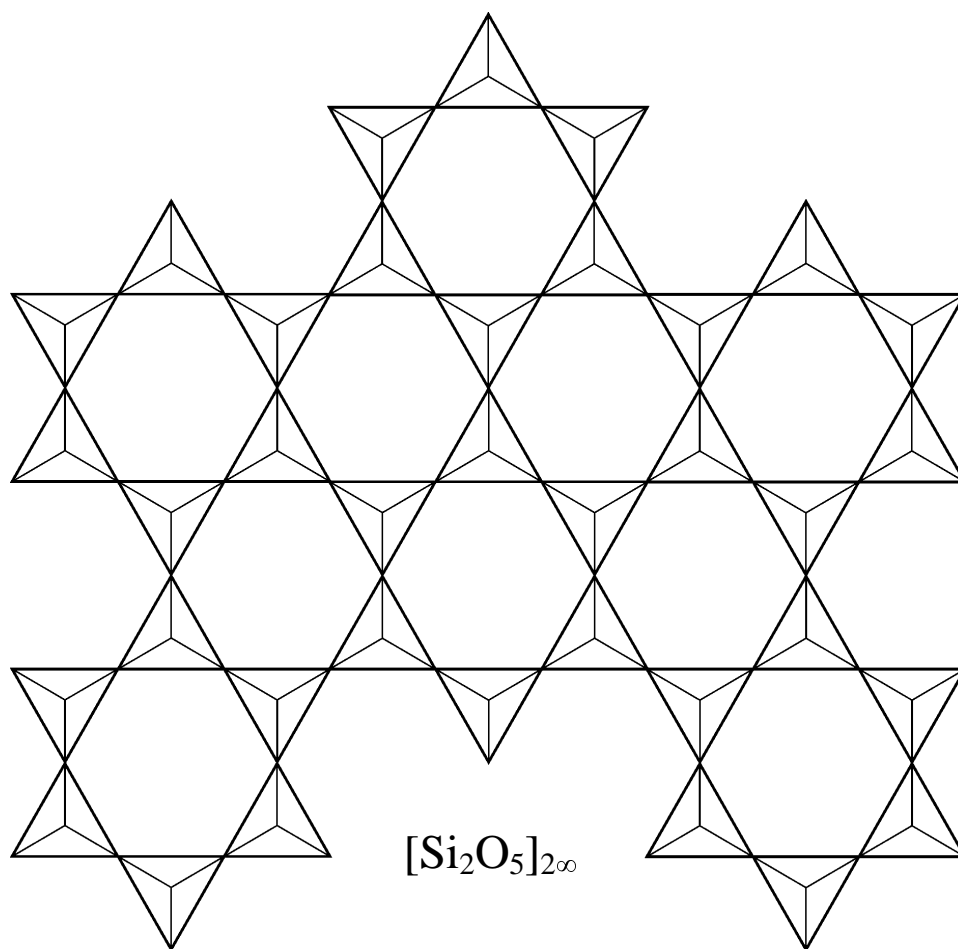
6.12. Приведите примеры зависимости свойств силикатов от их структуры.

$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – каолинит (глина); имеет слоистую структуру и легко набухает (поглощает воду), поскольку молекулы воды легко проникают между слоями, образуя водородные связи.

«*Сито А*» ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) – цеолит, в структуре имеются окна диаметром $\sim 4.25 \text{ \AA}$; пропускает через себя маленькие молекулы (например, воду) и задерживает большие (например, разветвлённый октан).

Спайность – большинство силикатов обладает хорошей спайностью (способностью раскалываться вдоль направлений определённых плоскостей) благодаря наличию островных, цепочечных или слоистых структур.





6.13. Какие структурные особенности характерны для цеолитов?

- 1) Каркасные структуры.
- 2) Al входит в кремний-кислородный мотив, то есть по крайней мере некоторые атомы алюминия координированы в тетраэдрах.
- 3) Имеются полости, соединённые через окна (циклы тетраэдров) – система каналов.

6.14. В чем состоит основное различие кристаллических структур карбонатов и силикатов?

Структуры карбонатов – островные, квазигомодесмические (близкие к гомодесмическим); атомы углерода часто имеют КЧ = 3 из-за сохранения в структуре групп CO_3 . Структуры силикатов – гетеродесмические различных типов (островные, цепочечные, слоистые, каркасные); атомы кремния всегда координированы в тетраэдрах.

6.15. Особенности строения каолинита.

Каолинит $(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4)$ – основная составляющая природной глины. Имеет слоистую структуру, состав слоёв – $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{2\infty}$; легко гидратируется и набухает из-за захвата воды в межслойное пространство.

6.16. Особенности строения шабазита и фожазита.

Шабазит $(\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ и *фожазит* $(\text{Na}_{13}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}] \cdot 235\text{H}_2\text{O})$ – цеолиты, то есть каркасные алюмосиликаты, в структурах которых имеются полости, соединённые через окна. В шабазите окна шестерные, то есть цикл состоит из шести тетраэдров; в фожазите – двенадцатерные (диаметр $\sim 7.5 \text{ \AA}$).

6.17. Особенности строения кристаллов «сита А» и «сита Х».

«Сито А» ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) и «сито Х» ($\text{Na}_{11}\text{Al}_n\text{Si}_{102-n}\text{O}_{384}\cdot 260\text{H}_2\text{O}$) – цеолиты, то есть каркасные алюмосиликаты, в структурах которых имеются полости, соединённые через окна. В «сита А» диаметр окон составляет $\sim 4.25 \text{ \AA}$, в «сита Х» $\sim 7.25 \text{ \AA}$. Используют для разделения молекул различных размеров (например, *n*-октана и разветвлённого октана).

6.18. Каковы основные особенности кристаллических структур пентасилов?

Пентасилы – каркасные алюмосиликаты, искусственные цеолиты. Содержат узкие пятерные окна и систему пересекающихся каналов (как прямых, так и зигзагообразных). Попадая в эти каналы, атомы или молекулы переходят в иммобилизованное состояние, поэтому пентасилы используют как катализаторы.

7.1. Приведите примеры кристаллических веществ, относящихся к гомомолекулярным и гетеромолекулярным.

Гомомолекулярные (состоят из химически идентичных молекул): нафталин, фенол, толан.

Гетеромолекулярные (состоят из химически различных молекул): $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, клатраты (соединения, в структурах которых одни молекулы образуют каркас, а другие – занимают его пустоты).

7.2. Что такое моно- и полисистемные молекулярные кристаллы? Приведите примеры.

В моносистемных кристаллах все молекулы занимают одну орбиту; в полисистемных – несколько орбит.

Моносистемные кристаллы: нафталин, гексаметилбензол, 4-метоксифенол.

Полисистемные кристаллы: толан (2 орбиты), фенол (3 орбиты), селеномочевина (9 орбит).

7.3. Каковы особенности молекулярных кристаллов, относящихся к типам А, В и С? Приведите примеры структур.

Тип А – все молекулы в кристалле хиральны и эквивалентны, то есть находятся в одной из ориентаций (правой или левой). *Типичные структурные классы*: $P2_12_12_1$, $Z = 4 (1)$; $P2_1$, $Z = 2 (1)$. *Примеры*: 2,3-диметилфенол; 2,5-диметилфенол.

Тип В – в кристалле присутствуют как левые, так и правые молекулы (рацемат). *Типичные структурные классы*: $P2_1/c$, $Z = 4(1)$; $P\bar{1}$, $Z = 2(1)$; $Pbca$, $Z = 8(1)$. *Примеры*: 4-метоксифенол, яблочная кислота.

Тип С – все молекулы в кристалле ахиральны; *Типичные структурные классы*: $P2_1/c$, $Z = 2(1)$; $P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$; $Pbca$, $Z = 4(\bar{1})$. *Примеры*: нафталин, гексаметилбензол, уротропин, бензол.

Данная классификация относится к гомомолекулярным, моносистемным кристаллам.

7.4. Назовите несколько структурных классов из числа наиболее широко распространённых среди гомомолекулярных органических кристаллов. Приведите примеры структур, относящихся к этим классам.

Тип А – $P2_12_12_1$, $Z = 4(1)$; 2,3-диметилфенол.

Тип В – $P2_1/c$, $Z = 4(1)$; 4-метоксифенол.

Тип С – $P2_1/c$, $Z = 2(\bar{1})$; нафталин, антрацен, *n*-дихлорбензол (α -модификация).

7.5. Какой элемент симметрии чаще всего встречается в органических кристаллах? Какая сингония наиболее широко распространена среди этих веществ? Приведите примеры.

Наиболее распространённый элемент симметрии – ось 2_1 ; наиболее распространённый структурный класс – $P2_1/c$, $Z = 4(1)$ – моноклинная сингония. *Пример* – 4-метоксифенол.

7.6. Что такое контактная конформерия? Каковы её типичные проявления? Приведите примеры.

Контактная конформерия – это сосуществование в одном кристалле одинаковых химически молекул, имеющих разную геометрическую форму.

Типичные проявления:

- 1) Наличие в одном кристалле молекул в разных конформациях. Например, циклогексан в конформациях «кресло» и «ванна» ($P2/c$, $Z = 4(1; 2)$); L-изолейцин в «цис» и «гош» формах ($P2/c$, $Z = 4(1; 1)$).
- 2) Конформационный изоморфизм – изоморфизм кристаллов, содержащих молекулы в разных конформациях; например, вращение метокси-группы в основаниях Шиффа.

7.7. Приведите примеры локальной псевдосимметрии молекулярных подсистем в органических кристаллах.

Локальная псевдосимметрия – симметрия, которая может быть выделена в отдельных частях кристалла, но отсутствует в кристалле в целом. Примеры: фенол – локальная симметрия цепей P_32_1 , $Z = 3(2)$; $C_{19}H_{23}NO_3$ (производное дифенилоксида) – локальная симметрия слоёв $P2_1/c$ (симметрия кристаллической структуры – $P1$, $Z = 2(1)$).

7.8. Приведите примеры гиперсимметрии в органических кристаллах.

Гиперсимметрия – элементы симметрии, являющиеся комбинацией закрытых элементов симметрии и сдвига на произвольный вектор; при этом данные операции также являются закрытыми, то есть могут быть применены лишь один раз. Примеры: в структуре толана имеется ось 2_q ; в структуре D,L-метилянтарной кислоты – плоскость m_p .

7.9. Какой элемент собственной симметрии молекулы чаще всего сохраняется в кристаллической структуре? Приведите примеры сохранения этого элемента симметрии в кристалле.

Согласно правилу Китайгородского молекулы в кристаллах обычно теряют собственные элементы симметрии (за исключением центра симметрии), а если молекула обладала центром симметрии, то она попадает в позицию $\bar{1}$ пространственной группы. Таким образом, этот элемент симметрии – *центр инверсии*. Примеры: нафталин ($P2_1/c$, $Z = 2(1)$); гексаметилбензол ($P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$); бензол ($Pbca$, $Z = 4(\bar{1})$).

7.10. Назовите структурные классы в которых: а) все молекулы ориентированы одинаково; б) имеются две различные ориентации.

а) $P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$.

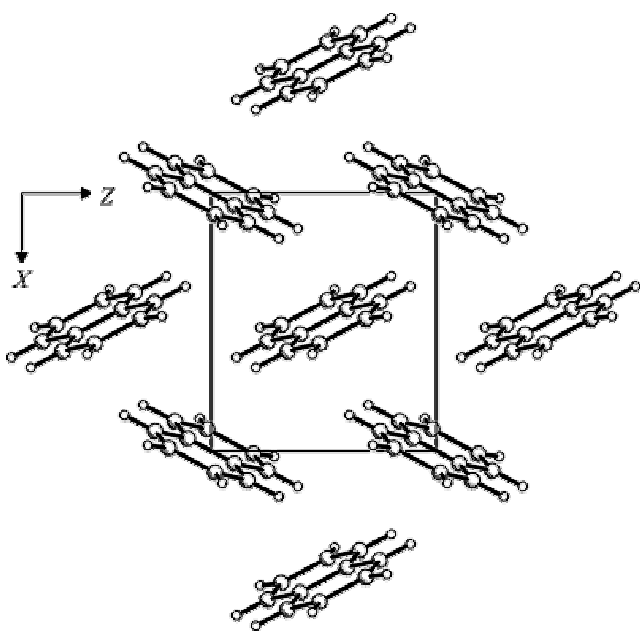
б) $P2_1/c$, $Z = 2(1)$; $P\bar{1}$, $Z = 2(1)$; $P2_1$, $Z = 2(1)$; $Pbca$, $Z = 4(\bar{1})$.

7.11. Сколько различных ориентаций молекул чаще всего наблюдается в структурах органических кристаллов? Укажите соответствующие структурные классы.

Чаще всего наблюдаются 4 различные ориентации. Структурные классы: $P2_12_12_1$, $Z = 4(1)$; $P2_1/c$, $Z = 4(1)$.

7.12. Схематически изобразите расположение молекул в кристаллах нафталена. Сколько различных ориентаций молекул наблюдается в этом веществе?

2 ориентации.



7.13. Какие молекулярные агломераты чаще всего встреч в органических кристаллах?

Конечные агломераты – острова или обрывки цепей (например, димеры в структурах пропионовой и масляной кислот,).

Бесконечные агломераты – слои или цепи. Цепи: «коньковый шаг» (P_21 – 2,5-диметилфенол; P_g – 4-метокси-2,3,5,6-тетраметилфенол); «бусы» (P_1 – диметилглиоксим).

Слои: «паркетный слой» ($P2_1/c$ – глиоксим, нафталин).

7.14. В чем сущность теории плотной упаковки молекул?

- 1) Существует система ван-дер-ваальсовых радиусов элементов-органогенов таких, что молекулы, моделируемые внешней поверхностью пересекающихся атомных сфер с такими радиусами, касаются, то есть не проникают друг в друга и не висят в пустоте (ван-дер-ваальсовы радиусы – атомные радиусы для валентно связанных атомов).
- 2) В любом молекулярном кристалле есть контакты «выступ-впадина», которые определяют структуру кристалла и ее устойчивость.
- 3) Упаковка молекул в кристалле неуплотняема, но и не является наиплотнейшей, то есть нельзя малыми изменениями достичь существенного изменения коэффициента плотности упаковки.

7.15. Что такое ван-дер-ваальсов атомный радиус?

Это атомный радиус для валентно связанного атома; определяется статистическим анализом длин связей в большом количестве структур. Если $d(A-A) = l$, то $r_A = l/2$; если $d(A-B) = l$, то $2\sqrt{r_A r_B} = l$.

7.16. Приведите примеры специфических межмолекулярных контактов.

- 1) Двухатомные контакты (Cl–Cl в хлорбензоле, S–S, M–M в диметилглиоксимате никеля, M–O в салицилалиминате никеля и др.).
- 2) Трёхатомные контакты – водородные связи $XH...Y$ (2,3-диметилфенол; 2,5-диметилфенол, урацил).
- 3) Полиатомные контакты – (контакты бензольных колец в бензоле, *o*-крезоле, гексаметилбензоле).

Межмолекулярный контакт – существенное перекрывание ван-дер-ваальсовых сфер нескольких атомов.

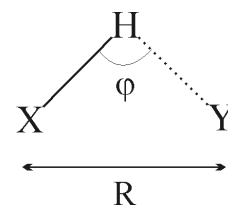
7.17. Укажите важнейшие типы специфических межмолекулярных контактов бензольных колец.

- 1) «Сэндвич» – гексаметилбензол
- 2) Ортогональные бензольные контакты (Т-образные контакты со сдвигом) – бензол, *o*-крезол, 2-амино-4-хлорбензол.

3) Скошенные контакты («паркетный слой», «коньковый шаг») – нафталин, 2,3-диметилфенол, 4-метоксифенол.

7.18. Каковы характерные значения основных геометрических характеристик водородной связи.

φ немного больше 150° ; $R \approx 2\sqrt{r_X r_Y} \geq r_X + r_Y$. Таким образом, возникает небольшое перекрытие атомных сфер X и Y.



7.19. Приведите примеры H-ассоциатов с указанием символов соответствующих графов.

Общий символ графа: $G_n^m(k)$, где G – форма агломерата (I – остров, C – цепь, L – слой, F – каркас); m – кратность вершины (число связей, исходящих из данной вершины); n – число вершин, с которыми данная вершина связана водородными связями; k – размерность цикла.

Примеры H-ассоциатов: $C_2^2(0)$ – муравьиная и уксусная кислоты; $I_1^2(2)$ – высшие карбоновые кислоты (пропионовая, масляная и др.); $L_3^4(2;6)$ – урацил.

7.20. Что такое сопряжённые (кооперативные) водородные связи?

Это агрегация индивидуальных водородных связей с образованием единого агрегата. Для описания таких связей используют графы, которые могут быть как конечными, так и бесконечными. Общий символ графа – в вопросе 7.19.

7.21. Что представляет собой набор структурных параметров описания строения молекулярных кристаллов?

Для моносистемных кристаллов:

- 1) Параметры элементарной ячейки: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.
- 2) Координаты и эйлеровы углы молекулы: $x_i, y_i, z_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i$.
- 3) Углы конформационного поворота: φ, θ, ψ .

7.22. Как вычисляется энергия межмолекулярного взаимодействия в атом-атомном приближении?

$U_{ij} = \sum_{i,j} (\varphi_{ij} + \psi_{ij})$, где φ_{ij} – потенциал взаимодействия атомов, входящих в молекулы; ψ_{ij} – потенциал взаимодействия остаточных зарядов атомов; i, j – номера атомов, входящих во взаимодействующие молекулы.

Существуют два способа расчёта потенциала φ_{ij} : $\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij}r_{ij}^{-12}$ – потенциал Леннарда-Джонсона; или $\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-\alpha r_{ij})$ – потенциал Бакингема-Иорнера. Здесь A_{ij}, B_{ij} – эмпирические константы, подбираемые для каждой пары атомов; r_{ij} – расстояние между атомами.

$$\psi_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

7.23. Как вычисляется потенциальная энергия органического кристалла?

Потенциальная энергия органического (то есть молекулярного) кристалла – энергия, которую необходимо затратить для удаления из кристалла одной молекулы. Таким образом, $U = \sum_m U_m$, где U_m – энергия взаимодействия рассматриваемой молекулы с одной из других

молекул кристалла. В реальности, на значение энергии оказывают значение только те молекулы, расстояние до которых не превышает 20–30 Å, поэтому суммирование производится по ограниченному числу молекул.

7.24. Что представляет собой энергия органического кристалла, как функция структурных параметров? Что можно извлечь из этой функции?

Энергия органического кристалла – функция многих переменных (структурных параметров); её графическим изображением является поверхность в многомерном пространстве. В идеальном случае, глобальный минимум этой функции должен соответствовать экспериментально наблюдаемым структурным параметрам. На самом деле, экспериментальным фактам соответствует один из локальных минимумов, что связано с определёнными пренебрежениями при расчёте потенциала межмолекулярного взаимодействия, а также тем, что структура определяется минимумом свободной энергии кристалла, а не потенциальной энергии.

7.25. Что такое структурные подклассы органических кристаллов? Приведите примеры.

Структурный подкласс – совокупность кристаллов, относящихся к данному структурному классу и содержащих одинаковые по симметрии молекулярные агломераты, одинаково ориентированные по отношению к элементам симметрии.

Примеры: $\bar{1} - P_{l(YZ)} 2_1 / c - P 2_1 / c$ – нафталин; $1 - P_{c(Y)} 2_1 \uparrow \uparrow P_{l(YZ)} 2_1 \uparrow \downarrow P 2_1 2_1 2_1, Z = 4$ – 2,3-диметилфенол; $1 - P_{c(Y)} 2_1 \uparrow \uparrow P_{l(YZ)} 2_1 \uparrow \uparrow P 2_1, Z = 2$ – 2,5-диметилфенол.

8.1. Какую конформацию (плоскую или неплоскую) имеют молекулы бифенила в кристаллах, относящихся к структурному классу $P 2_1 / c, Z = 2(1)$? Ответ обосновать.
Молекула имеет плоскую конформацию, поскольку неплоская молекула бифенила (симметрия 222) не содержит центра инверсии.

8.2. Укажите структурный класс и подкласс кристаллов нафталина и антрацена.

Структурный класс: $P 2_1 / c, Z = 2(\bar{1})$; *структурный подкласс:* $1 - P 2_1 / c \uparrow \uparrow P 2_1 / c, Z = 2$. Присутствующие молекулярные агломераты представляют собой «паркетные» слои, параллельное наложение которых приводит к образованию пластинчатых кристаллов.

8.3. Каковы особенности строения кристаллического бензола?

Структурный класс $P bca, Z = 4(\bar{1})$. В кристаллах присутствуют «ортогональные бензольные слои», образованные «ортогональными бензольными контактами» (Т-образные контакты со сдвигом; в результате сдвига симметрия контакта понижается: не $2mm$, а m).

8.4. Какими графами описывается система водородных связей $\text{OH} \dots \text{O}$ в кристаллах карбоновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, где $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ – n-алкил.

$n = 0; 1$ (муравьиная и уксусная кислоты) – $C_2^2(0)$.

$n > 1$ (пропионовая, масляная и др. кислоты) – $I_1^2(2)$.

8.5. Каковы особенности кристаллических структур фенола и o-крезола?

В обеих структурах присутствуют цепи сопряженных Н-связей с винтовой осью 3_1 , которая является в случае o-крезола точной кристаллографической осью, а в случае фенола – локальной осью псевдосимметрии. В кристаллическом o-крезоле имеется кроме того спиральная

система сопряженных «ортогональных бензольных контактов»; на период такой спирали приходится девять бензольных колец.

8.6. Укажите структурный класс и опишите особенности кристаллической структуры гексаметилбензола.

Редкий структурный класс $P\bar{1}$, $Z = 1(\bar{1})$; молекулярная структура Бравэ – все молекулы трансляционно связаны и имеют одинаковую ориентацию. Бензольные кольца образуют «скошенные» стопки, в которых бензольные кольца соприкасаются, образуя контакты типа «сэндвич» (со сдвигом); в то же время каждая молекула лежит в плоскости псевдогексагонального «слоя». Одна из первых органических кристаллических структур, изученных с помощью рентгеноструктурного анализа (Лонсдейл, 1929).

8.7. Каковы особенности кристаллических структур диметилглиоксимата никеля и салицилалимината никеля?

В кристаллах диметилглиоксимата никеля присутствуют цепи, содержащие специфические межмолекулярные контакты $Ni...Ni$; эти контакты сопряжены – возникают бесконечные цепи $...Ni...Ni...Ni...$. В салицилалиминате никеля молекулы образуют паркетные слои; между молекулами имеются специфические межмолекулярные контакты $Ni...O$.

8.8. Укажите структурный класс и опишите особенности кристаллической структуры толана.

В кристаллах толана (дифенилацетилена), относящихся к структурному классу $P2_1/c$, $Z = 4(\bar{1}^2)$, симметрически независимые молекулы преобразуются друг в друга гиперсимметрической операцией 2_q (поворот на 180° со сдвигом); ось 2_q параллельна плоскости YZ и образует угол $\omega \approx 6^\circ$ с плоскостью XZ . Аналогичными особенностями обладают почти все кристаллы этого структурного класса.

8.9. Укажите особенности кристаллических структур 2,3- и 2,5-диметилфенола, 4-метоксифенола.

Во всех названных кристаллах имеются системы сопряженных связей $OH...O$, посредством которых молекулы объединяются в цепи P_c2_1 , $Z = 2(1)$. В кристаллах 2,3-диметилфенола цепи накладываются параллельно с образованием слоев $P_{l(YZ)}2_1$, $Z = 2(1)$; антипараллельное наложение слоев дает кристалл класса $P2_12_12_1$, $Z = 4(1)$. В кристаллах 2,5-диметилфенола аналогичные слои (содержащие аналогичные цепи) налагаются параллельно с образованием структуры, относящейся к классу $P2_1$, $Z = 2(1)$. В кристаллическом 4-метоксифеноле имеются левые и правые цепи P_c2_1 , $Z=2(1)$, которые образуют слои с симметрией P_l2_1/c , налагающиеся параллельно с образованием рацемата $P2_1/c$, $Z = 4(1)$.

8.10. Укажите особенности кристаллической структуры *n*-дихлорбензола (α -модификация).

Структурный класс нафталина $P2_1/c$, $Z = 2(\bar{1})$. Как и в нафталине, молекулы образуют «паркетные слои». На внешних поверхностях этих слоев с обеих сторон располагаются атомы хлора. При наложении слоев образуются межмолекулярные контакты $Cl...Cl$ длиной 3.73 \AA (т.е. на 0.1 \AA более короткие, чем $2r_{Cl}$). Таким образом, возникает бесконечный в двух измерениях Cl -агрегат.

8.11. Укажите особенности кристаллической структуры хлорбензола.

Атомы хлора соседних молекул сближены (кратчайшие контакты $Cl...Cl$ 3.575 и 3.599 \AA); в итоге возникает бесконечный Cl -агрегат, имеющий вид стержня.

8.12. Укажите особенности кристаллической структуры 2-аминофенола и 2-амино-4-хлорфенола.

Кристаллы 2-амино-4-хлорфенола состоят из слоев, имеющих следующее строение: бензольные кольца образуют ортогональный бензольный слой OBzL (агрегат ортогональных бензольных контактов), очень похожий на тот, который наблюдается в кристаллическом бензоле; атомы Cl располагаются по одну сторону этого слоя, OH- и NH₂-группы – по другую. Наложение слоев происходит так, что объединяются атомы Cl двух слоев, образуя бесконечный в двух измерениях Cl-агрегат, и H-содержащие группы, образующие межслоевые H-связи. В кристалле последовательно чередуются: слой OBzL, Cl-агрегат, слой OBzL, слой связей NH₂...O и OH...N, слой OBzL и т.д.

В 2-аминофеноле контакты Cl...Cl отсутствуют, поэтому связи между слоями становятся менее прочными.

8.13. Укажите особенности кристаллической структуры урацила.

Молекулы попарно объединяются двумя связями NH...O в плоские centrosимметричные димеры. В свою очередь, димеры связями NH...O и CH...O объединены в плоские паркетные слои так, что каждый димер связан с четырьмя ближайшими димерами (между двумя связанными димерами имеется одна связь NH...O и две связи CH...O). Структура иллюстрирует роль слабых связей CH...O: в их отсутствие слои не были бы плоскими. Граф связей NH...O (без учета связей CH...O) – $L_3^4(2, 6)$.

8.14. Особенности кристаллической структуры двух полиморфных модификаций 6-метилурацила.

В обеих модификациях молекулы попарно объединены в плоские centrosимметричные димеры двумя связями NH...O. В α-форме димеры объединены связями NH...O в слои (между двумя связанными димерами имеется одна связь NH...O); граф связей NH...O – $L_3^4(2, 6)$. В β-форме димеры объединены связями NH...O в ленты (между двумя связанными димерами имеются две связи NH...O); граф связей NH...O – $C_2^4(2)$. При растворении этих полиморфов в растворе в первом случае присутствуют отдельные димеры, а во втором случае – обрывки лент, что объясняет существенное различие лекарственных свойств (6-метилурацил используется для заживления ран, причем β-форма предпочтительна).

8.15. Укажите особенности кристаллической структуры уротропина.

Первая изученная с помощью рентгеноструктурного метода (в 1923 г.) структура органического кристалла. Уникальный для органических веществ случай кубической симметрии. Молекула в кристалле полностью сохраняет собственную симметрию $43m$. Структурный класс $I43m$, $Z = 2(43m)$.

9.1. Дайте описание («словесный портрет») указанной структуры.

Cu: атомы в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней.

Mg: атомы в вершинах гексагональной ячейки и в центре одной из двух тригональных призм, на которые делится гексагональный параллелепипед плоскостью, проходящей через малые объемные диагонали ячейки.

α-Fe: атомы в вершинах и в центре кубической ячейки.

α-Po: атомы в вершинах кубической ячейки.

Алмаз: атомы C в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

Li₂O: атомы O в вершинах и в центрах всех граней, Li – в центре всех восьми октантов.

Cu₂O: атомы O в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы Cu в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

ZnS (сфалерит): атомы S в вершинах кубической ячейки и в центрах ее граней; атомы Zn в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

CaF₂: атомы Ca в вершинах кубической ячейки и в центрах всех ее граней; атомы F в центрах всех восьми октантов.

NaCl: атомы Na в вершинах кубической ячейки и в центрах всех граней; атомы Cl в центре ячейки и в серединах всех ее ребер

CsCl: атомы Cl в вершинах кубической ячейки; атом Cs в ее центре.

CaTiO₃: атомы Ti в вершинах кубической ячейки, атом Ca в ее центре; атомы O в серединах всех ребер ячейки.

Cu₃Au: атомы Au в вершинах кубической ячейки; атомы Cu в центрах всех граней ячейки.

9.2. Опишите указанную структуру в терминах ПШУ/ПШК.

La: четырёхслойная ПШУ.

Sm: девятислойная ПШУ.

CuAu: трёхслойная ПШУ с несколько «раздвинутыми» слоями, образованными атомами Cu и Au совместно.

Cu₃Au: трёхслойная ПШУ; плотные слои образованы атомами Cu и Au совместно.

Mg₃Cd: двухслойная ПШУ; плотные слои образованы атомами Mg и Cd совместно.

Fe₃Al: атомы алюминия образуют трёхслойную ПШУ; атомы железа занимают все тетраэдрические и октаэдрические пустоты.

NiAs: атомы мышьяка образуют двухслойную ПШУ; атомы никеля занимают все октаэдрические пустоты.

Li₂O: атомы кислорода образуют трёхслойную ПШУ; атомы лития занимают все тетраэдрические пустоты.

CaF₂: атомы кальция образуют трёхслойную ПШУ; атомы фтора занимают все тетраэдрические пустоты.

NaCl: атомы хлора образуют трёхслойную ПШУ; атомы натрия занимают все октаэдрические пустоты.

CsCl: атомы хлора образуют простую кубическую кладку; атомы цезия занимают центры всех образующихся кубов.

CdCl₂: атомы хлора образуют трёхслойную ПШУ, атомы кадмия послойно занимают половину октаэдрических пустот.

ZnS(сфалерит): атомы серы образуют трёхслойную ПШУ, атомы цинка равнослойно занимают половину тетраэдрических пустот.

ZnS(вюртцит): атомы серы образуют двухслойную ПШУ, атомы цинка равнослойно занимают половину тетраэдрических пустот.

CaTiO₃: атомы кальция и кислорода совместно образуют трёхслойную ПШУ, атомы титана занимают четверть октаэдрических пустот.

MgAl₂O₄: атомы кислорода образуют трёхслойную ПШУ, атомы магния занимают восьмую часть тетраэдрических пустот; атомы алюминия – половину октаэдрических.

9.3. Изобразите проекцию указанной структуры.

Cu₃Au, CaTiO₃, CaF₂, ZnS (сфалерит), Cu₂O – см. 9.1, словесные портреты.

Алмаз: атомы C в вершинах кубической ячейки, в центрах всех её граней и в центрах четырёх из восьми октантов (в шахматном порядке).

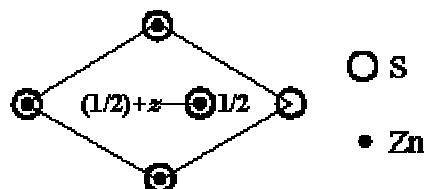
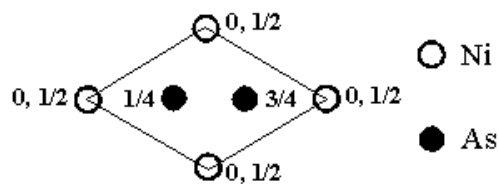
α-графит: атомы C образуют слои, состоящие из сопряжённых правильных шестиугольников. Слои налагаются по закону ...АВАВАВ...; слой В сдвинут относительно слоя А на величину вектора, равного связи C–C.

BN: атомы В и N, чередуясь (атом N окружён атомами В, атом В окружён атомами N), образуют слои, состоящие из сопряжённых правильных шестиугольников. Слои налагаются так, что шестичленные циклы оказываются друг над другом (атомы В над атомами N, атомы N над атомами В).

NiAs:

ReO₃: Атомы Re в вершинах кубической ячейки, атомы O – в серединах всех её рёбер.

ZnS (вюртцит):



9.4. Каковы характер структуры и координация атомов в указанных кристаллах?

Cu: КЧ = 12 (кубооктаэдр), гомодесмическая.

Mg: КЧ = 12 (гексагональный аналог кубооктаэдра), гомодесмическая.

La: КЧ = 12 (кубооктаэдр и гексагональный аналог кубооктаэдра); гомодесмическая.

Sm: КЧ = 12 (кубооктаэдр и гексагональный аналог кубооктаэдра); гомодесмическая.

CuAu: КЧ (Cu) = КЧ (Au) = 12 (искажённые – вытянутые – кубооктаэдры); гомодесмическая.

Cu₃Au: КЧ (Cu) = КЧ (Au) = 12 (кубооктаэдры), гомодесмическая.

Mg₃Cd: КЧ (Mg) = КЧ (Cd) = 12 (гексагональные аналоги кубооктаэдров), гомодесмическая.

Fe₃Al: КЧ (Fe) = КЧ (Al) = 8 (куб), гомодесмическая.

NiAs: КЧ (Ni) = 2+2+2 (искажённый октаэдр); КЧ (As) = 6 (тригональная призма), гомодесмическая.

Li₂O: КЧ (Li) = 4 (тетраэдр), КЧ (O) = 8 (куб); гомодесмическая.

WO₃: КЧ (W) = 6 (октаэдр), КЧ (O) = 2 (гантель); гомодесмическая.

H₂O (лёд): КЧ (H) = 1, КЧ (O) = 2 (уголок), островная гетеродесмическая.

CO₂: КЧ (C) = 2 (гантель), КЧ (O) = 1, островная гетеродесмическая.

CaF₂: КЧ (Ca) = 8 (куб), КЧ (F) = 4 (тетраэдр), гомодесмическая.

BeCl₂: КЧ (Be) = 4 (тетраэдр), КЧ (Cl) = 2 (изогнутая гантель); гетеродесмическая цепочечная.

CdCl₂: КЧ (Cd) = 6 (октаэдр), КЧ (Cl) = 3 (треугольник); гетеродесмическая слоистая.

PdCl₂: КЧ (Pd) = 4 (плоский квадрат), КЧ (Cl) = 2 (изогнутая гантель); гетеродесмическая цепочечная.

MoS₂: КЧ (Mo) = 6 (тригональная призма), КЧ (S) = 3 (треугольник); гетеродесмическая слоистая.

CaTiO₃: КЧ (Ca) = 12 (кубооктаэдр), КЧ (Ti) = 6 (октаэдр), КЧ (O) = 2 (гантель); гетеродесмическая каркасная.

10.1. Какие координационные числа и многогранники характерны для атомов неметаллических элементов?

Согласно правилу Юм-Розери в простых веществах $KЧ = 8 - N$, где N – номер группы, в которой находится элемент-неметалл. В этом случае реализуются: КЧ = 1 для галогенов, КЧ = 2 для серы, β-Se, Te (изогнутая гантель), КЧ = 3 (треугольник или в вершине тетраэдра) для чёрного фосфора, КЧ = 4 (тетраэдр) для алмаза. Возможны также аномальные координации: КЧ = 4 (в вершине тетрагональной пирамиды), КЧ = 5 (атом в вершине пентагональной пирамиды) и КЧ = 6 (пентагональная пирамида) для бора.

В структурах бинарных и более сложных соединений атомы неметалла проявляют различные координационные числа: от 1 до 4, 6 и 8. КЧ = 1 (водород в структуре льда), КЧ = 2 (гантель, кислород в структуре CaTiO₃), КЧ = 3 (в вершине тригональной пирамиды, хлор в CdCl₂), КЧ = 4 (тетраэдр, фтор в CaF₂), КЧ = 6 (октаэдр, хлор в NaCl), КЧ = 8 (куб, кислород в Li₂O).

10.2. Какие координационные числа и координационные многогранники характерны для атомов, входящих в состав металлов, интерметаллидов и сплавов?

Основные структуры металлов: Cu – КЧ = 12 (кубооктаэдр); Mg – КЧ = 12 (гексагональный аналог кубооктаэдра); α -Fe – КЧ = 8 (куб).

Интерметаллиды: обычно либо описываются в терминах ПШУ и являются сверхструктурами по отношению к основным структурным типам металлов (КЧ = 8 (куб), КЧ = 12 (кубооктаэдр и его гексагональный аналог)); либо являются фазами Лавеса (характерны высокие координационные числа и сложным координационные многогранники – икосаэдры, додекаэдры и их производные).

10.3. Приведите примеры кристаллических структур, в которых атом (или ион) хлора имеет координационное число 1, 2, 3, 6, 8.

КЧ = 1: Cl_2 .

КЧ = 2: PdCl_2 , BeCl_2 .

КЧ = 3: CdCl_2 , CuCl_2 .

КЧ = 6: NaCl , KCl .

КЧ = 8: CsCl .

10.4. Приведите примеры кристаллических структур, в которых атом кислорода имеет координационное число 1, 2, 3, 4, 6.

КЧ = 1: O_2 , CO_2 .

КЧ = 2: CaTiO_3 , ReO_3 , WO_3 .

КЧ = 3: TiO_2 (рутил), SiO_2 (стишовит).

КЧ = 4: Cu_2O ,

КЧ = 6: MgO ,

10.5. Назовите три неорганические кристаллические структуры, в которых атом кислорода имеет координационное число 2.

CaTiO_3 , ReO_3 , H_2O .

10.6. Какие виды координации (координационное число, координационный полиэдр) встречаются у атомов углерода и кремния?

C: КЧ = 2 (гантель) – карбин, CO_2 .

КЧ = 3 (треугольник) – графит; (в вершине тригональной пирамиды) – фуллерен.

КЧ = 4 (тетраэдр) – алмаз и лонсдейлит.

Si: КЧ = 4 (тетраэдр) – SiO_2 (кristобалит и тридимит, кварц).

КЧ = 6 (октаэдр) – стишовит.

10.7. Какие виды координации (координационное число, координационный полиэдр) встречаются у атомов алюминия и титана?

Ti: КЧ = 6 (октаэдр) – CaTiO_3 , TiO_2 (рутил, брукит и анатаз).

КЧ = 8 (куб) – Ti_7Sb_2 .

КЧ = 12 (кубооктаэдр и его гексагональный аналог) – металлический титан, TiNi_3 , TiAl_3 .

Al: КЧ = 4 (тетраэдр) – NaAlSiO_4 , цеолиты.

КЧ = 6 (октаэдр) – MgAl_2O_4 , Al_2O_3 .

КЧ = 8 (куб) – Fe_3Al , Cr_2Al .

КЧ = 12 (кубооктаэдр) – металлический Al, CuAl_3 , TiAl_3 , Cu_2Mg .

10.8. Приведите примеры галогенидов AX_2 , где X = F, Cl, Br, I, имеющих цепочечную, слоистую и монокристаллическую структуру.

Цепочечная структура: PdCl₂, BeCl₂, HgCl₂.
Слоистая структура: CuCl₂ (КЧ Cl=3), CdCl₂.
Монолитная структура: NaCl, CsCl.

10.9. В параллелепипеде повторяемости, имеющем форму куба, располагаются атом X с координатами (0, 0, 0) и атом Y с координатами (1/6, 1/6, 1/6). Определить тип решётки, координационное число и характер структуры. Ответ обосновать.

Примитивная гексагональная решётка (есть ось третьего порядка). КЧ (X) = КЧ (Y) = 1; структура: островная, гетеродесмическая.

10.10. В параллелепипеде повторяемости, имеющем форму куба, располагаются атом X с координатами (0, 0, 0) и атом Y с координатами (0, 0, 1/2). Определить тип решётки, координационное число и характер структуры. Ответ обосновать.

Примитивная тетрагональная ячейка (есть ось четвёртого порядка). КЧ (X) = КЧ (Y) = 2; структура: цепочечная, гетеродесмическая.

10.11. В параллелепипеде повторяемости, имеющем форму куба, располагаются атом X с координатами (0, 0, 0) и атом Y с координатами (1/2, 0, 1/2). Определить тип решётки, координационное число и характер структуры. Ответ обосновать.

Примитивная тетрагональная решётка (ось 4). КЧ (X) = КЧ (Y) = 4; структура: слоистая, гетеродесмическая.