

Вопросы для подготовки к экзамену по кристаллохимии
(* звездочками выделены трудные)

Точечные группы

1. Выпишите все подгруппы точечных групп $4/mmm$, $\bar{6}m2$ и $\bar{4}3m$
2. Являются ли группы $mm2$ и (или) $2/m$ подгруппами следующих точечных групп:
(а) $3m$, (б) mmm , (в) $6mm$, (г) 23 ?
3. Нарисуйте расположение элементов в группе $\bar{3}m$, нанесите на рисунок все орбиты этой группы и запишите кратности этих орбит
4. Для групп, символы которых записаны в системе Шенфлиса, напишите символы по Герману-Могену, и наоборот.

C_{7v} $\bar{8}$ D_{5h} $10mm$ S_{10} $2\ 5$ D_{4d}

5. Каков порядок групп $m\ \bar{3}m$, $\bar{4}3m$, $6/mmm$, $\bar{9}m$?
6. Выпишите символы точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену для молекул всех хлорзамещенных бензолов $C_6H_{6-n}Cl_n$ (где $n = 1 - 5$), включая изомеры. Какой элемент симметрии присутствует во всех этих молекулах? В каких из них есть центр симметрии?
7. Определите точечные группы каждой из трех сэндвичевых молекул в заслоненной, шахматной и промежуточной ориентации π -лигандов (углеродный скелет лиганда – правильный плоский n -угольник, атом металла находится в центре молекулы на равном расстоянии от всех атомов C):
(1) ферроцен $(\pi-C_5H_5)_2Fe$, (2) дибензолхром $(\pi-C_6H_6)_2Cr$, (3) ураноцен $(\pi-C_8H_8)_2U$.
В каких конформациях эти молекулы (а) centrosимметричны, (б) хиральны?

Трансляции, решетки и сингонии

8. Покажите, что кристаллическая решетка, центрированная по двум парам противоположных граней элементарной ячейки, приводится к F-решетке.
9. К какой решетке приводится моноклинная B, если параметр элементарной ячейки $\beta \neq 90^\circ$? Как относятся объемы исходной и приведенной ячеек?
10. Гексагональную P-решетку немного сжимают вдоль направления b . К какой сингонии будет относиться деформированная решетка? Какой будет ее центрировка? Какая получится решетка, если в гексагональной P-решетке уменьшить угол γ , оставляя $a = b$?
11. Запишите точечную группу узла примитивной ромбоэдрической решетки (эта группа совпадает с точечной группой ромбоэдра) по Шенфлису и Герману-Могену.
12. Изобразите системы плоскостей с индексами Миллера (221) и $(\bar{1}40)$, проходящие через элементарную ячейку орторомбической решетки.

13. У какой решетки выше симметрия: у орторомбической или моноклинной? у тетрагональной или гексагональной?

Открытые элементы и пространственные группы

14. Выпишите символы всех кристаллографических винтовых осей, которые получаются из поворотных осей 3, 4 и 6. Постройте для них системы эквивалентных точек. Какие из этих осей энантиоморфные?

15. Что получится в результате взаимодействия следующих взаимно перпендикулярных, пересекающихся элементов симметрии 2-го порядка:

$$2 \perp 2_1, \quad 2_1 \perp 2_1, \quad 2_1 \perp m, \quad 2_1 \perp a, \quad m \perp a, \quad a \perp b, \quad c \perp c, \quad n \perp c ?$$

Как расположены образовавшиеся элементы относительно точки (или линии) пересечения взаимодействующих элементов симметрии?

16. Вычеркните неправильные символы групп, подчеркните симморфные группы. Для групп с правильными символами запишите кристаллографический класс и кратность общего положения.

$P321$ $P632$ $F222$ $Cccm$ $C2/m$ $F4_132$ $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$, $F\bar{4}3m$, $I2_13$ $Ibca$ $I44c$?

17. Не заглядывая в учебники и конспекты, постройте графики групп в последовательностях

$P2 \rightarrow P2_1 \rightarrow C2$;

$P2/m \rightarrow P2_1/m \rightarrow C2/m$;

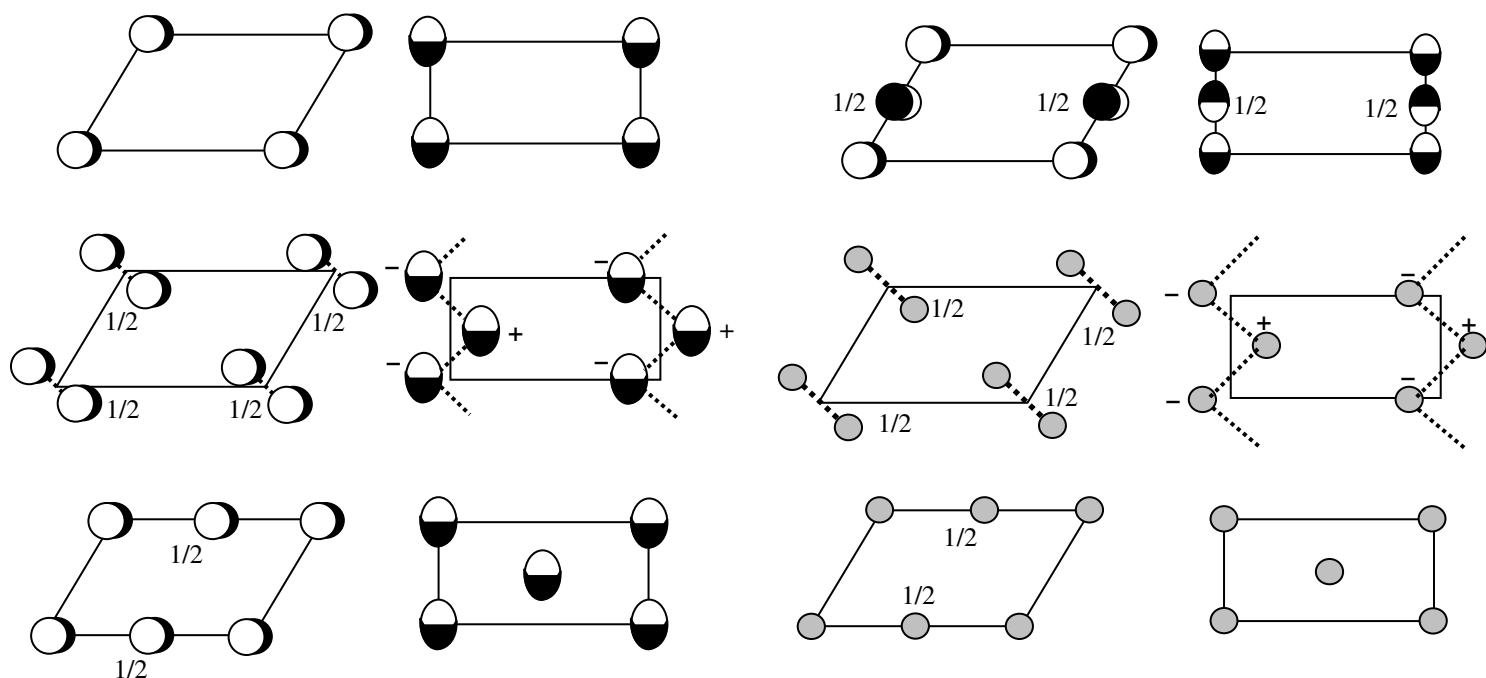
$P3 \rightarrow P3_1 \rightarrow P\bar{3} \rightarrow P\bar{6} \rightarrow P6 \rightarrow P6_2 \rightarrow P6_3$

$Pmm?$ \rightarrow $Pmc?$ \rightarrow $Psc?$ \rightarrow $Pna?$ (вместо знака ? поставьте символ нужной оси в кристаллографическом классе $mm2$)

Нанесите на графики некоторых из этих групп (по Вашему выбору) системы симметрически эквивалентных точек. Проверьте свои построения.

18. Определите пространственные группы для следующих модельных структур моноклинной сингонии (приведены проекции вдоль b и c ; ось a направлена вдоль строки

и - стилизованное изображение двухатомной молекулы АВ (2 проекции)



Рентгеновская дифракция

19. Почему рентгеновская трубка питается от высоковольтного генератора? Каков порядок величины напряжения, создаваемого генератором на трубке? Зачем объем трубки вакуумирован? В какой части трубки возникает рентгеновское излучение и как оно выходит из трубки наружу?
20. Какие процессы вызывают образование тормозного излучения и характеристических линий в спектре рентгеновской трубки? Какая часть этого спектра используется в рентгеновской дифракции? От каких составляющих спектра следует избавляться? Нарисуйте схематический спектр рентгеновской трубки, отложив по оси абсцисс энергию, а по оси ординат – интенсивность излучения. Перерисуйте спектр, отложив по оси абсцисс длину волны. Проверьте, правильно ли у Вас получилось.
21. Какая из характеристических линий трубки соответствует более жесткому излучению: $K\alpha$ или $K\beta$? Объясните происхождение этих линий. Какая линия интенсивнее?
- 22*. Зачем в камере ускорителя, используемого для выработки СИ, поддерживают высокий вакуум? Какие частицы разгоняют в этом ускорителе? До какого порядка энергии? За счет какого процесса возникает электромагнитное синхротронное излучение? Чем отличается спектр СИ, получаемый в поворотном магните, от спектра рентгеновской трубки? Как отводится это излучение от вакуумной камеры накопительного кольца?
23. Не заглядывая в учебники и конспекты, выведите формулу Брегга-Вульфа для отражения монохроматического рентгеновского излучения от системы параллельных атомных плоскостей в кристалле. (Эта формула следует из условия конструктивной интерференции для двух монохроматических лучей, которые падают под скольльзящим углом θ на два параллельных полупрозрачных зеркала, расположенных на расстоянии d друг от друга). Проверьте, правильно ли у Вас получилось. Что такое «скользящий угол падения», как он связан с углом рассеяния рентгеновского излучения на кристалле? Почему в этом выводе излучение рентгеновское, а не ультрафиолетовое или инфракрасное? Выпишите еще раз формулу Вульфа-Брегга (ее надо помнить наизусть) и объясните смысл входящих в нее параметров.
24. Нарисуйте блок-схему рентгеновского дифрактометра и проверьте по конспекту, не забыты ли какие-нибудь важные детали. Что такое рентгеновский гониометр, зачем он в приборе? Объясните принцип действия брегговского монохроматора. Какую составляющую спектра рентгеновской трубки он обычно отражает? Почему на больших углах рассеяния 2θ рентгеновские рефлексы могут раздваиваться? Что такое многоканальный детектор?
25. Какую информацию получают из дифрактограммы в рентгенофазовом анализе (РФА)? Для чего этот метод используется? Какая информация собрана в банке порошковых данных ICDD? Что такое индцирование рефлексов? Выпишите формулу индцирования для случая орторомбического кристалла. Зачем в РФА применяют корунд или другой внутренний стандарт? Что такое корундовое число и как оно используется?
26. Какую информацию дает рентгеноструктурный анализ монокристаллов (РСА)? Перечислите основные этапы исследования в этом методе. Что такое фаза рентгеновского рефлекса, откуда она возникает? Какими методами определяют фазы рентгеновских рефлексов. Зачем это делают? (Порай-Кошиц, гл. IV)

27. Что такое систематические погасания рефлексов? Выпишите погасания, вызванные наличием в кристалле винтовых осей $2_1, 3_1 (3_2), 4_1 (4_3), 4_2, 6_1 (6_5), 6_2 (6_4), 6_3$ и плоскостей скользящего отражения a, b, c, n . (Порай-Кошиц, гл. III, §2).

28. Выпишите погасания рефлексов с ненулевыми индексами (hkl), вызванные C- (A-, B-), I- и F-центрированием решеток рассеивающего кристалла. Какие рефлексы будут наблюдаемыми (т.е. не погашенными) на дифрактограмме NaCl (пр. группа $Fm\bar{3}m$)? Проверьте свой ответ по дифрактограмме NaCl, проиндицированной на семинаре. Какие рефлексы будут наблюдаемыми на дифрактограмме α -Fe?

29*. Относительные интенсивности рефлексов на дифрактограмме изображают графически как точки или кружки в узлах **обратной решетки**, в которой координатами узлов служат целочисленные индексы рефлексов (hkl). Степень черноты точки или радиусы кружочков пропорциональны интенсивностям рефлексов; погашенным рефлексам соответствуют «пустые» узлы обратной решетки. Изображая непогашенные рефлексы одинаковыми точками, постройте фрагменты обратных решеток для дифрактограмм (а) F-центрированного кристалла, (б) I-центрированного кристалла. Каковы центрировки у соответствующих обратных решеток?

30*. Какую информацию о структуре кристалла дают параметры тепловых колебаний? Что характеризует R-фактор? Какие значения R-фактора считаются приемлемыми? С какой примерно точностью определяют длины связей и валентные углы в рядовом рентгеноструктурном исследовании? В каких случаях и зачем съемку данных РСА стремятся проводить при низкой температуре? (Порай-Кошиц, гл. IV).

Основные понятия кристаллохимии. Простейшие структурные типы

31. Нарисуйте координационные полиэдры атомов металла в структурных типах Cu и Mg в проекции на плоскость среднего плотнейшего слоя. Как они называются? (Эти изолированные полиэдры действительно существуют в кристаллах 13-атомных карбонильных кластеров Rh и Pt) Нарисуйте координационный полиэдр для типа Cu (кубооктаэдр) в другой проекции: изобразите две ГЦК-ячейки с общей гранью и соедините ребрами ближайшие атомы в координационном окружении «внутреннего» атома металла, занимающего центр общей грани. Чему равны координационные числа атомов металла в ГПУ (тип Mg) и ГЦК (тип Cu)? Чему равно к.ч. металла в типе α -Fe? Постройте координационный полиэдр центрального атома в этом структурном типе, учитывая атомы в вершинах ячейки и в центрах всех 6 соседних ячеек. Сколько у этого полиэдра граней? Как он называется? Запишите симметрию координационного окружения атома металла в ГПУ, ГЦК и ОЦК-структурах

32. Коэффициент упаковки атомов в кристаллической структуре металла равен отношению объема, занятого атомами в элементарной ячейке, к общему объему ячейки

$$k = (4/3\pi R^3 \cdot Z) / V_{\text{ячейки}},$$

где Z – число атомов металла в ячейке (атомы считаем одинаковыми твердыми сферами радиуса R ; центры соседних сфер отстоят на $2R$, т.е. ближайшие сферы касаются). Рассчитайте коэффициент упаковки для примитивной кубической (ПК) и примитивной гексагональной (ПГ) кристаллических структур. Найдите максимальный радиус r для сферы, которая умещается в центре элементарной ПК-ячейки, касаясь всех ее атомов.

33. Нарисуйте элементарную ячейку ГЦК-решетки, отметьте в ней положения всех тетраэдрических и октаэдрических пустот. Сколько пустот каждого вида приходится на одну ячейку? Еще раз нарисуйте ГЦК-ячейку и проведите в ней кристаллографические

плоскости с индексами Миллера (100), (110) и (111). В каком из этих сечений позиции атомов соответствуют плотнейшей упаковке шаров на плоскости?

34. Легкие элементы (H, C, N, O) образуют фазы внедрения с переходными металлами, занимая пустоты в плотных и плотнейших упаковках атомов металла. Однако более тяжелые аналоги этих элементов (Si, P, S и др.) не образуют таких фаз внедрения: их бинарные соединения с металлами построены иначе. Почему?

35. Параметр кубической решетки меди $a=3.61 \text{ \AA}$, золота $a=4.08 \text{ \AA}$. Найдите параметр кубической решетки сплава Cu/Au с изоморфным замещением меди атомами золота, который содержит (а) 10% (атомных) Au, (б) 20% (атомных) Au, (в) отвечает составу Cu_3Au (Правило Вегарда: Бокий, 3-е изд., гл. XIII)

36. При $??^\circ\text{C}$ в Cu_3Au наблюдается фазовый переход 2-го рода «порядок – беспорядок». Изобразите проекцию элементарной ячейки для высокотемпературной и низкотемпературной форм Cu_3Au , запишите их пространственные группы. Может ли присутствовать на рентгенограмме низкотемпературной формы рефлекс (1 1 2)?

37. (см. также № 10) Структуру In можно вывести из ГЦК-решетки, сжатой вдоль направления c . Структура $\beta\text{-Sn}$ получается аналогичной деформацией алмазоподобной структуры $\alpha\text{-Sn}$. Постройте элементарные ячейки In и $\beta\text{-Sn}$ (помните, что в тетрагональной сингонии нет гранецентрированной решетки).

38*. Кристаллическая структура алмаза деформирована сжатием вдоль параметра a и растяжением вдоль параметра b . Углы α , β и γ остались прямыми. Запишите симметрию позиций атомов в полученной структуре (пр. группа Fddd, 8 атомов в ячейке). Чему равны их координационные числа? Как называется такой координационный полиэдр?

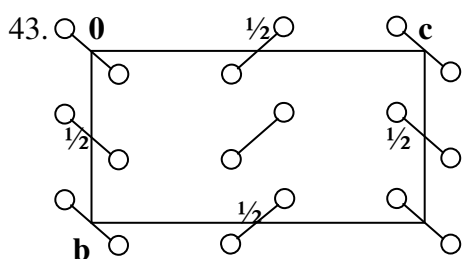
39. Нарисуйте молекулу C_{60} , имеющую геометрию усеченного икосаэдра. Используя формулу Эйлера, найдите число связей C–C типа 6/5 и 6/6. Запишите точечную группу этой молекулы. Какие оси симметрии проходят через центры (а) противоположных пятиугольных граней, (б) противоположных шестиугольных граней?

40*. Структурный тип A15, к которому относятся « $\beta\text{-W}$ » (всегда содержащий нестехиометрические количества внедренного O) и низкотемпературный сверхпроводник Nb_3Sn , имеет кубическую элементарную ячейку с атомами двух типов (A и B). В « $\beta\text{-W}$ » позиции A и B заняты атомами одного элемента (W_I и W_{II}), в Nb_3Sn атом каждого элемента занимает одну позицию. Найдите число формульных единиц в ячейке Nb_3Sn , координационное число атома олова, а также геометрию и кристаллографическую симметрию его координационного окружения.

	x/a	y/b	z/c
A(1)	0	0	0
A(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
B(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0
B(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0
B(3)	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
B(4)	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{1}{2}$
B(5)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
B(6)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$

41. Нарисуйте тетраэдрическую молекулу белого фосфора P_4 , определите координационное число и координационный полиэдр атомов фосфора в этой молекуле. Нарисуйте молекулы S_8 (корона) и S_6 (кресло) в проекции на среднюю плоскость цикла (должны получиться, соответственно, правильный восьмиугольник и правильный шестиугольник со знаками «+» и «-», показывающими отклонения атомов вверх и вниз от плоскости). Определите точечные группы этих молекул по Шенфлису и Герману-Могену. Постройте проекцию молекулы S_6 до гексагональной гофрированной сетки, существующей в кристалле серого мышьяка.

42. Нарисуйте проекции структур графита и магния вдоль направления c гексагональной ячейки. Разберитесь, почему эти разные структуры в проекции выглядят похоже: для этого постройте в каждой из них фрагменты двух плоских атомных слоев с координатой $z=0$ и $z=c/2$, соединяя атомы в слое с их ближайшими соседями внутри ячейки и в примыкающих ячейках.



На рисунке изображена проекция элементарной ячейки кристаллического хлора (простр. группа $Cmce$) вдоль направления a . Найдите мотив расположения центров связей и число Z формульных единиц в ячейке.

Определите, как проходят в ней плоскости m , c и e .

Выделите слои двухатомных молекул и посмотрите в учебнике, как изменяется соотношение кратчайших

межмолекулярных контактов $X \cdots X$ внутри слоя и между слоями в ряду $Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$, кристаллы которых принадлежат к этому структурному типу.

44. Нарисуйте стандартные проекции элементарных ячеек меди, алмаза, сфалерита и антифлюорита. Чем похожи эти структуры и чем они различаются?

45. Нарисуйте стандартные проекции (вдоль c) элементарных ячеек магния, лонсдейлита, вюрцита и $NiAs$ (выберите начало координат в позиции атома As). Чем похожи эти структуры и чем они различаются? Нарисуйте проекцию ячейки $NiAs$ с началом координат в позиции Ni . Узнайте решеточный мотив, образованный атомами Ni . (Такой мотив часто называют «подрешеткой», но это не совсем правильно – а почему?)

46. Структуры Cu_2O и PtS можно изобразить в двух проекциях: с атомами металла или неметалла в начале координат. Нарисуйте рядом эти структуры, поместив в начало координат атомы металла, и сравните их.

Кристаллохимия неорганических, органических и координационных соединений

47. **Изоморфными**, или **изоструктурными**, называются кристаллические вещества однотипного состава (например, шпинели AB_2O_4), кристаллизующиеся в одной сингонии с близкими параметрами элементарных ячеек, если соответственные атомы занимают в их элементарных ячейках одинаковые системы эквивалентных позиций (например, атомы C и Si в структурах алмаза и кристаллического кремния). Неизоморфные вещества одного и того же структурного типа (например, относящиеся к разным сингониям, как $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$) называются **изотипными**.

(а) Приведите примеры изоморфных кристаллических веществ, встретившихся Вам в курсе кристаллохимии.

(б) Многие изоморфные вещества способны образовывать непрерывный ряд кристаллических фаз переменного состава: твердые растворы (**изоморфное замещение**).

Какие дополнительные условия надо выполнить для изоморфного замещения одних ионов другими в неорганических фазах? одних молекул другими в молекулярных кристаллах? Приведите примеры твердых растворов с изоморфным замещением.

48. **Полиморфизмом** называется способность вещества существовать в виде нескольких кристаллических форм (полиморфных модификаций) с одинаковым элементным составом и одинаковой (или незначительно различающейся) системой химических связей. Так, различные молекулярные кристаллы, построенные из одинаковых молекул (ромбическая и моноклинная сера S_8 , моноклинная и триклинная формы ферроцена и др.) всегда являются полиморфными. Кристаллы одинакового состава с существенно разными системами химических связей (напр. кубический и гексагональный BN) называются **кристаллическими модификациями**; а разные простые вещества одного элемента (не обязательно кристаллические) – **аллотропными модификациями** (алмаз, графит, фуллерены, нанотрубки).

(а) приведите примеры известных Вам полиморфных модификаций одного и того же вещества

(б) приведите примеры кристаллических модификаций одного состава, но разного строения

(в) являются ли полиморфами сфалерит и вюрцит? NaCl и KCl? красный и серый селен?

(г) можно ли отнести к разным кристаллическим модификациям α - Al_2O_3 (корунд) и γ - Al_2O_3 (дефектную шпинель)? α -кварц и стишовит? ромбическую и пластическую серу? А может быть, это полиморфы или аллотропы?

(д) полиморфные превращения при изменении температуры и давления часто являются фазовыми переходами 1-го рода. Какой переход более вероятен при повышении температуры: из высокосимметричной фазы в низкосимметричную или наоборот? Увеличивается или уменьшается (обычно) к.ч. атомов в полиморфных превращениях кристаллов при повышении давления?

(е) почему фазовый переход α -Sn \rightarrow β -Sn ниже 16 °C называют аномальным?

49. **Полиптипами** называются полиморфные модификации веществ с различной последовательностью одинаковых атомных слоев. Приведите известные Вам примеры полиптипов простых веществ и бинарных неорганических соединений. Могут ли существовать полиптипы у алмаза? у ZnS? у NaCl?

50. Известны три полиморфные модификации TiO_2 : рутил ($P4_2/mnm$, $Z=2$), анатаз ($I4_1/amd$, $Z=4$) и брукит ($Pbca$, $Z=8$). Могут ли среди них быть сегнетоэлектрики?

51. Можно ли отнести к оптически активным веществам (а) β -кристобалит, (б) α -кварц, (в) серый селен, (г) ромбическую серу, (д) киноварь?

52*. В продуктах сжигания различных щелочных металлов в кислороде преобладают, соответственно, Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 и CsO_2 .

(а) Почему?

(б) К какому структурному типу относятся надпероксиды MO_2 для $M = K, Rb$ и Cs ?

Нарисуйте идеализированную ячейку этого структурного типа, определите сингонию.

(в) К какому структурному типу относится оксид цезия Cs_2O ?

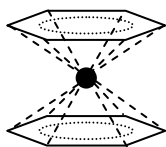
53*. Нарисуйте проекцию двух элементарных ячеек сфалерита, имеющих общую грань **ab**, вдоль направления **a**, лежащего в плоскости этой общей грани. Считая, что в центрах четырех октантов внутри каждой ячейки находятся атомы S (это просто другой выбор начала координат в сфалерите), закрасьте в оставшемся ГЦК-мотиве из атомов металла половину позиций на каждом уровне $z/c = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ и 1. Следите, чтобы закрашенные

позиции в каждом слое чередовались с незакрашенными. Вы построили проекцию тетрагональной ячейки халькопирита CuFeS_2 ; ее получение из сфалеритоподобной кубической структуры $(\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{S}$ со статистическим расположением атомов Cu и Fe (такой минерал тоже есть) называется «сверхструктурным упорядочением».

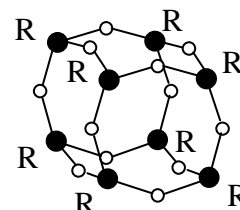
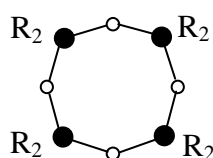
54. Кубический β -кристобалит и гексагональный β -тридимит являются высокотемпературными модификациями SiO_2 . По каким мотивам расположены атомы кремния в этих соединениях? Как согласовать идеализированные структуры β -кристобалита и β -тридимита, в которых атомы O находятся в центрах отрезков, соединяющих соседние атомы Si (т.е. служат линейными мостиками), с наличием в подавляющем большинстве силикатов УГОЛКОВЫХ мостиков Si–O–Si?

55. Орто-силикат оливин $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ называют гексагональным аналогом шпинели. Исходя из этого определите мотив расположения атомов кислорода, а также координационные полиэдры атомов Si и Mg (часть атомов Mg в оливине изоморфно замещена атомами Fe).

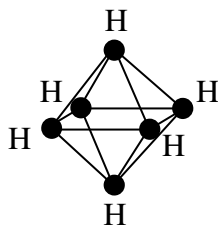
56. Почти у всех новых «неклассических» молекулярных структур, открытых за последние 50 лет в химии координационных и металлоорганических соединений, имеются близкие геометрические аналоги среди структурных фрагментов хорошо известных кристаллов. Для приведенных ниже молекул предложите геометрические аналоги из известных Вам структурных фрагментов.



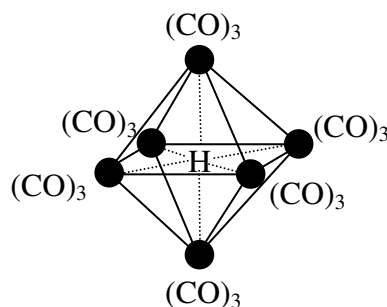
«сэндвичевые» π -комплексы



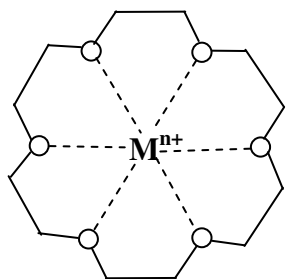
циклические и каркасные силиканы



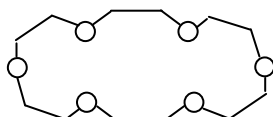
$\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ ионные гидриды бора, карбораны $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$



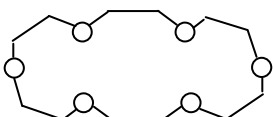
Кластеры $[\text{Ru}_6(\text{H})(\text{CO})_{18}]^-$



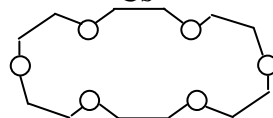
Комплексы катионов металлов с краун-эфирами



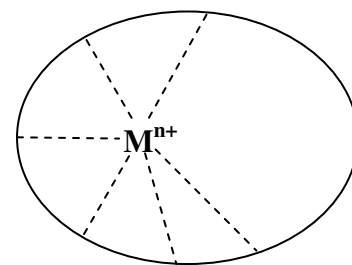
H_2O



Cs^+



Na^+
 H_2O OH_2



комплексы катионов с криптанами.

Эндоэдральные металлофуллерены

57. Почему циркон $ZrSiO_4$ и гранаты $A^{II}_3B^{III}_2(SiO_4)_3$ – очень твердые вещества, а тальк $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ и каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ – очень мягкие? (Подсказка: кубический нитрид бора – абразив, а гексагональный BN – твердая смазка).

58*. Структуры каких драгоценных и полудрагоценных камней встретились Вам в курсе кристаллохимии? (Знать структуру алмаза Вы обязаны!).

59. Вам поручают доклад на лабораторном семинаре о структуре оптически активной аминокислоты, про которую Вы раньше даже не слышали.

(а) В каком банке данных Вы будете искать эту аминокислоту: в Кембриджском банке (CSD), в банке рентгеноструктурных данных для неорганических соединений (ICSD) или в банке порошковых дифрактограмм ICDD?

(б) Есть ли смысл для экономии времени не включать в поиск кристаллы гексагональной и кубической сингоний?

60. Предположим, что тема Вашей дипломной работы – теоретический расчет коэффициентов теплового расширения кальцита $CaCO_3$ по его кристаллической структуре.

(а) В каком банке данных Вы станете искать эту структуру (см. пред. вопрос) ?

(б) Программа нашла кристаллическую структуру состава $CaCO_3$ с пространственной группой $R\bar{3}m$, $Z=4$. Вы удовлетворены?

(в) Будет ли тепловое расширение кальцита изотропным, т.е. одинаковым во всех направлениях?

61. Рассмотрите таблицу атомных радиусов элементов в нулевой степени окисления (Бокий, 3-е изд., гл. XVIII, с. 285 или любое другое солидное руководство). Обратите внимание на ход изменения радиусов сверху вниз в подгруппах и слева направо в коротких (2-й и 3-й) и длинных периодах (4-й, 5-й и 6-й, включающие d-элементы), а также в ряду лантаноидов.

(а) Чем объясняются наблюдаемые изменения радиусов в периодах и группах?

(б) Какой ход плотности металлов в рядах d-элементов можно предположить на основании этих изменений?

(в) Максимумы плотности в рядах d-элементов примерно совпадают с максимумами твердости и температуры плавления. Почему?

(г) Чем объяснить «выбросы» металлических радиусов Eu и Yb в семействе лантаноидов? (выпишите электронные конфигурации этих атомов). Как это проявится в физических свойствах европия и иттербия по сравнению с другими лантаноидами?

(д) Радиусы нульвалентных элементов в таблице можно разбить на три разных типа. Какие это типы?

(е) Атомные радиусы инертных газов на 0.3 – 0.4 **меньше**, чем у щелочных металлов, следующих за ними в Периодической системе, хотя щелочные металлы при комнатной температуре не газообразные, а твердые (но пластичные). В чем тут дело? Что Вы знаете о температурах плавления щелочных металлов? Чем обусловлена их высокая пластичность?

62. Откройте таблицу ионных радиусов по Бокию и Белову (Бокий, там же, гл. X, стр. 138-139) и таблицу эффективных ионных радиусов по Шеннону (Турова, стр. 115). Сравните радиусы одинаковых ионов в двух системах (по 3-4 элемента для анионов и катионов).

Обе системы радиусов используются для «теоретической» оценки межатомных расстояний в химических соединениях заданного структурного класса.

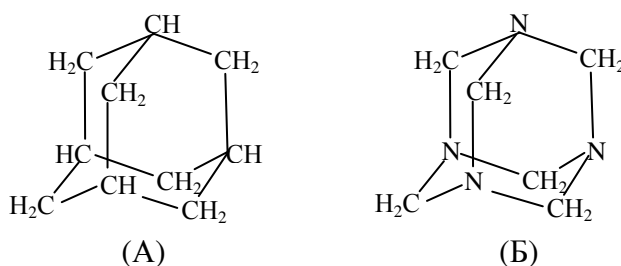
(а) Что можно сказать о точности такой оценки?

(б) Как изменяются радиусы ионов с одинаковым зарядом сверху вниз по подгруппе? Как изменяются радиусы дикатионов в ряду 3d-элементов? Чем объясняется наблюдаемый ход изменения радиусов?

(в) Сравните ход изменения радиусов катионов M^{n+} , где n – номер группы (например, $K^+ - Ca^{2+} - Sc^{3+} - Ti^{4+} - V^{5+}$), и изоэлектронных анионов X^{n-} (напр., $As^{3-} - Se^{2-} - Br^- - Kr^0$) для элементов одного периода. Какие радиусы изменяются сильнее? Почему? (На отмеченном Вами различии основана модель заполнения катионами пустот в плотных упаковках анионов для описания структур неорганических соединений).

(г) «Табличные» радиусы катионов (Турова, стр. 115) всегда возрастают с увеличением координационных чисел, а радиусы анионов (F^- , OH^- , O^{2-}) с ростом к.ч. увеличиваются незначительно. Почему?

63. Нарисуйте проекцию элементарной ячейки алмаза, отмечая позиции атомов точками или незакрашенными кружками. Выделите позиции атомов, расположенных в центрах граней ячейки и внутри нее (в центрах четырех октантов). Соедините связями положения соседних выделенных атомов. Вы построили углеродный скелет каркасного углеводорода адамантана $C_{10}H_{16}$; в литературе его обычно изображают так (Рис. А):



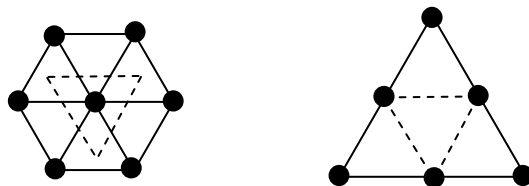
Заменяя группы СН на атомы N, получим структуру гексаметилентетрамина (уротропина) $(CH_2)_6N_4$ (Рис. Б).

(а) Запишите точечную группу молекул адамантана и уротропина по Герману-Могену и Шенфлису

(б) По какому мотиву расположены центры молекул в кристаллическом адамантане (Бокий, гл. XX)? Какие еще молекулярные кристаллы с тем же мотивом расположения высокосимметричных молекул Вы знаете? (Структуру уротропина см. Китайгородский, «Молекулярные кристаллы», гл. 1, рис. 1.14).

(в) В отличие от большинства органических соединений адамантан при атмосферном давлении не плавится: при $(^{\circ}C)$ он переходит в ротационную фазу, а при $(^{\circ}C)$ возгоняется. Какие еще известные Вам вещества при атмосферном давлении возгоняются, не плавясь? Что общего у молекул всех этих веществ?

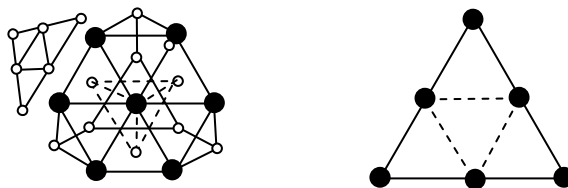
64. Многие оксо-полианионы, по аналогии с описанием структур бинарных соединений, можно представить как фрагменты плотнейших упаковок из атомов O с катионами в пустотах. Изобразите два фрагмента плотнейшего гексагонального слоя, семи- и шестиатомный, наложенные плотнейшим образом (штриховой треугольник показывает такое наложение фрагментов в «половинках» кубооктаэдра и антикубооктаэдра, (см. № 31).



Поместите ионы Mo^{6+} в центры полученных октаэдрических пустот. Запишите состав и заряд построенного Вами модельного изополианиона. Какими общими элементами (вершинами, ребрами или гранями) соединены октаэдры MoO_6 ?

65*. Плотнейшим наложением двух «больших» треугольных 6-атомных фрагментов на центральный 7-атомный по мотиву А-В-С (т.е. так же, как в кубооктаэдре, см. №№ 31 и 64) постройте компактный фрагмент ГЦК-упаковки: 19-атомный октаэдр с атомами в вершинах, на серединах всех ребер, в центрах граней и одним атомом внутри. (Такой полиэдр действительно встречается среди больших кластеров металлов; в кластерной химии он называется «октаэдром частоты 2», или « ν_2 -октаэдром»). Заполните все октаэдрические пустоты в « ν_2 -октаэдре» из ионов O^{2-} катионами M^{5+} ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$). Найдите состав и заряд полученного изополианиона: высокосимметричного фрагмента структуры типа NaCl .

66*. Другой известный в химии кластер высокой симметрии, являющийся компактным фрагментом ГЦК – это 20-ядерный « ν_3 -тетраэдр» (атомы в вершинах, по 2 атома на «внутренней» части каждого ребра и по 1 атому в центре каждой грани). Нарисуйте такой кластер A_{20} . Обратите внимание, что в центре этого кластера – тетраэдрическая пустота; вершинами «пустого» тетраэдра служат 4 атома в центрах граней A_{20} . Уберите четыре «крайние» вершины « ν_3 -тетраэдра». Вы получили внутреннее 16-атомное ядро самого распространенного гетерополианиона: структуры Кеггина $[\text{Э}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$, где атомы $\text{M} = \text{Mo}$ или W заполняют октаэдрические пустоты во фрагменте ГЦК-упаковки, а гетероатом $\text{Э} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}$ – центральную тетраэдрическую пустоту.



Располагая плотнейшим образом четыре 6-атомных « ν_2 -треугольника» над 7-атомными гранями ядра O_{16} , получим 40-атомный фрагмент ГЦК. Заполнив в нем 12 октаэдрических пустот атомами Mo или W , а центральную тетраэдрическую пустоту – атомом P , получим кеггиновский анион $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Ту же самую структуру можно составить из четырех фрагментов $\text{M}_3\text{O}_{13}^{8-}$, если расположить их как грани тетраэдра (7-атомными фрагментами внутрь), чтобы каждая пара соседних центрированных шестиугольника имела общее ребро. Выполните это построение.