

**Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым министрлігі
М.О.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті
Жаратылыстану ғылыми-педагогикалық Жоғары мектебі**

Химия кафедрасы

Пән: Бейорганикалық заттардың кристалды химиясы

МӨЖ

Тапсыру мерзімі: 5 апта

**Кристаллохимия. Тығыз шарлар
теориясы**

Орындаған: Сәбит А.Е.

Қабылдаған: Утелбаева А.Б. х.ғ.д., доцент

Шымкент қаласы, 2018

Кристаллохимия

● Кристалдардың барлық қасиеттерін олардың химиялық құрамы мен геометриялық құрылысы арқылы айыруға бағытталған ғылымды *кристаллохимия* деп атайды.



Жалпы түсінік

- Кристаллохимия бір жағынан физикалық химияға, екінші жағынан геохимияға байланысып жатқан кристаллографияның бір тарауы болып табылады. Кристаллохимия ғылымның жаңа бөлініп шыққан тарауы. Оның кейбір идеялары **кристаллография** ғылымында ерте кезден шыға бастаған. Мысалы, Стено заңы, Гаюи заңы, Е.С.Федоров еңбектері осы кристаллографияның бас қадамдары деуге болады.
- Алайда бұл ғылымның жеке бөлініп шығып, өз алдына ғылыми атаққа ие бола бастауы кристалдардың ішкі структурасын зерттеу істеріне, яғни рентгендік әдіске байланысты.

- Кристалдардың ішкі структурасын, оны құрайтын атомдардың араларын рентген сәулесі арқылы өлшеу әдісі шыққан соң сол структура мен кристалдың физикалық және химиялық қасиеттерін байланыстыруға мүмкіндік туды.
- Осының негізінде О.Гассельдің, В.М. Гольдшмидтың және басқалардың «Кристаллохимия» атты еңбектері шықты (ол 1936—1937 жылдары орысшаға аударылған).
- Кристаллохимияның жарыққа шығуымен байланысты «Геохимия» ғылымы да жарыққа шықты (бұл жөніндегі В.М.Гольдшмидт, В.И. Вернадский, А.Е.Ферсман және басқалардың еңбектері жоғарыда айтылған).

Рентген анализі

- Бұлармен қатар физикалық химия ғылымы дамып, кристаллохимияның көп мәселелерін жетілдірді. Бұл жөнінде А.Ф.Капустинский біраз еңбек сіңірді.
- **Рентген анализін** қолданудың арқасында кристаллография ғылымының өзіне де көптеген жаңалықтар енді. Сол жаңалықтар да кристаллохимияға көп әсерін тигізді. Бұл жөнінде А.И.Китайгородский, В.Д.Кузнецов, А.В.Шубников және басқалардың еңбектерін келтіруге болады.
- **Кристаллохимия** — жаңа ғана аяқ басып келе жатқан жас ғылым.
- Біз бұл жерде тек сол ғылымның негізін ғана береміз. Кристаллохимияның келешегі зор ғылым екендігін ескерте кетейік. Сондықтан онын, негізін білу қазіргі табиғат ғылымдарынын, барлық тарауына кажет.

Кристаллохимияның заңдары

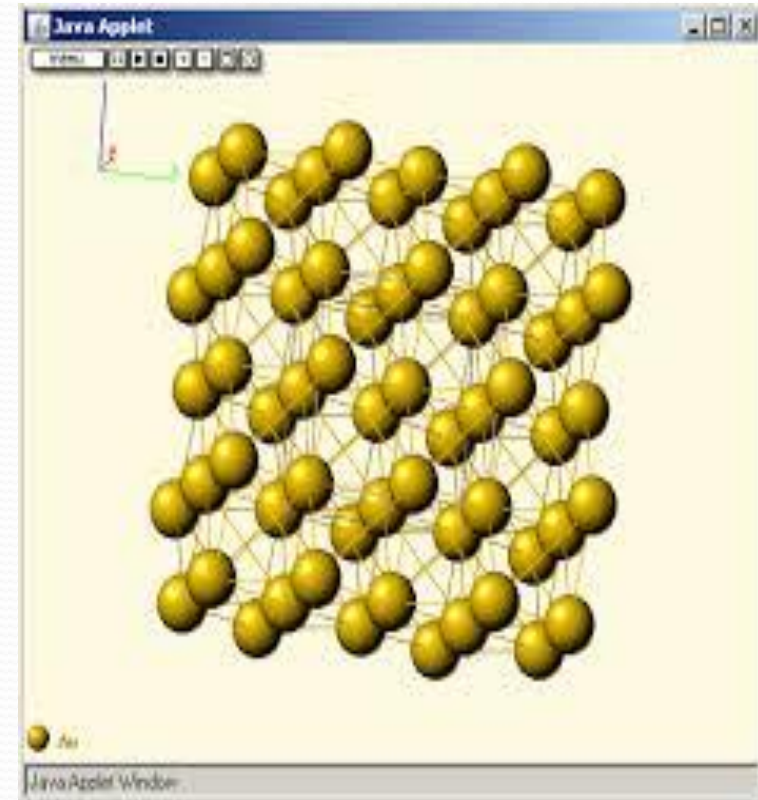
- Біз жоғарыда кристаллографиялық заңдарды дұрыс түсіну үшін атомдар мен иондарды формасы өзгермейтін түзу шар деп қарадық . Ал тереңірек талдай келгенде, расында, бірсыпыра атомдар мен иондардың радиустары азды-көпті өзгереді. Ол өзгерістердің себептері мыналар:
- оң заряд көбейген сайын иондық радиус кемиді, теріс заряд көбейген сайын ол артады;
- температура жоғарылаған сайын, қысым күші кеміген сайын атомдық (иондық) радиустар кебінесе үлкейеді;
- электрлік өрістің әсерінен ионның формасы өзгереді, ол деформацияға ұшырайды. Айналадағы өзімен аттас емес иондардың электрлік әсерінен иондар формаларының өзгеруін *поляризация* деп атайды.

Поляризация

- Ионның радиусы неғұрлым үлкен болса, заряды неғұрлым аз болса, оның поляризациясы соғұрлым күшті болады. Мұндай қасиеттер көбінесе аниондарда кездеседі. Сондықтан поляризация көбінесе аниондарда болады.
- Катиондардың радиусы кішірек, зарядтары күштірек келеді. Сондықтан олар поляризацияға ұшырай қоймайды, бірақ айналасындағы аниондардың поляризацияға ұшырауына себепші болады.
- Осы айтылғандардың барлығын еске ала келіп кристаллохимияның негізгі заңын В.М.Гольдшмидт былай деп көрсетті: *кристалдың құрылысы оны құраушы бөлшектердің санымен, олардың өлшемдерінің қатыстарымен және поляризациялық қасиетімен анықталады.*
- П.Грот заңы бойынша *заттың химиялық құрамы неғұрлым жабайы болса, оның симметриясы соғұрлым жоғары болады.*
- П. Грот заңы тек жуық мөлшермен алынған заң. Алайда көп жерде ол дәл келеді. Мысалы, 27 элемент кубтық сингонияда кристалданады, 8 элемент гексагондық сингонияда, 13 элемент осы екі сингонияда бірдей кристалданады.

Шарлардың орналасуы және координациялық сан

- Бірдей бөлшектерден тұратын кристалл құрылысын, мысалы жеке элементтердің кристалдарын, алып қарастырайық. Ондағы атомдардың барлығы бірдей, олардың сфералары да бірдей, сондықтан бірдей шарлардың тығыздалып орналасуын, яғни қалануын зерттейік.
- Бірдей шарлардың тығыздалып қалануының екі түрлі әдісі бар. Атомдардың, екі қабатының қалануында бұл екі әдістің бір-бірінен айырмашылығы болмайды. Тек атомдардың үшінші қабаты орналасқанда ғана бұл әдістер шарлардың кубтық тығыз қалануы және шарлардың гексагондық тығыз қалануы болып екіге бөлінеді



Осы екі түрлі қалану әдісін түсіндіру үшін мынадай мысал қарастырайық.

- Егер горизонталь жазықтықта жатқан шарларды бір-біріне түйістіріп тығыз орналастыратын болсақ, онда бірінші тізбектегі шарлардың аралығына екінші тізбектегі шарлар келіп, шахмат қатарын құрған болар еді. Әрбір үш шардың центрін түзу сызықпен қоссақ үш қабырғасы тең үшбұрыш, әрбір төрт шардың центрін түзу сызықпен қоссақ **ромб**, әрбір алты шардың центрін түзу сызықпен қоссақ алты қырлы форма шығады.
- Осы түрлі шұқыр жөнінде үшінші қабатты екі түрлі жағдайда орналастыруға болады.
- Үшінші қабаттағы шарлар тесік шұқырлардың үстіне тура, келсе, онда кубтық тығыз қалану болады. Ал үшінші қабаттағы шарлар бітеу шұқырлардың үстіне тура келсе, онда гексагондық тығыз қалану болады.
- Кубтық тығыз қаланғанда шарлардың центрлері бірінің үстіне бірі дәл келетін қабаттардың араларында екі аралық қабат болады.
- Гексагондық тығыз қаланғанда жұп қабаттардың шарлары бірінің астына бірі дәл келіп отырады; ал тақ қабаттардың шарлары да солай орналасқан. Демек, мұнда бір аралық қабат болады.
- Көп элементтердің структурасы осы айтылған екі формада болатыны жоғарыда айтылды. Мысалы, кубтық тығыз қалану (жақ орталықты куб) түрінде құрылған металдарға **мыс**, **күміс**, **платина**, **алтын** т. б. жатады. Гексагондық тығыз қаланған элементтерге жататындар: **бериллий**, **магний**, **мырыш** т. б

- **Тығыз қаланған шарлардың саны** мен октаэдрлік қуыстардың саны бірдей болады, тетраэдрлік қуыстардың саны шарлардың санынан екі есе артық келеді.
- Структура құрушы бөлшектердің кеңістікте өз ара орналасуын оңай түсіндіру үшін «координациялық сан» деген ұғым енгізіледі.
- Әрбір атомның айналасында бірдей қашықтықта орналасқан ең жақын атомдардың санын *координациялық сан* деп атайды.
- Жоғарыда айтылған кубтық және гексагондық тығыз қалану структураларында әрбір атомның айналасында бірдей қашықтықта орналасқан 12 атом болады. Олай болса бірдей шарлардың тығыз қалану структураларында координациялық сан 12.
Мысалы, мыс, күміс, алтын сияқты кубтық структуралы металдардың немесе магний, мырыш сияқты гексагондық структуралы металдардың әрбір атомдарының айналасында бірдей қашықтықта орналасқан 12 атом болады.
- Структура құрушы шарлардың радиустары әр түрлі болып келсе, оларды тығыздап қалау заңы басқаша болады. Мұндай жағдайда координациялық сан структураға кіретін аниондар мен катиондардың радиус айырмаларына байланысты.

Орналасу тығыздықғы теориясының көмегімен кристалдану құрылым сипаттау

- Көлемді орталықтандырылған тордың бір элементар ұяшығына 2 атом келеді: бір атом куб ортасында және бір атом куб төбесінде орналасқан масса бойынша атомдар қосындысы (куб төбесіндегі әрбір атом сегіз жалғасқан элементар ұяшыққа тиесілі және берілген ұяшыққа осы атомның $1/8$ массасы ғана келеді, ал барлық ұяшыққа $1/8=1$ атом).
- Кубты қырлы орталықтандырылған тордың элементар ұяшығына төрт атом келеді: бір атом (көлемді орталықтандырылған тор сияқты) куб төбесіндегі атомдар және төрт атом қырдың ортасында, өйткені осындай әрбір атом екі торға тиесілі, орналасқан)
- Гексагональді тығыз қапталған тордың элементар ұяшығына алты атом сәйкес келеді. $(3+1/6*12+1/2*2=6)$

- Кристалл тор тығыздығы, яғни шартты түрде қатты шарлар ретінде қарастыруға болатын атомдармен толған көлем берілген атомнан тең және ең кіші аралықта орналасқан атомдар саны болып табылатын координациялық санмен сипатталады. Координациялық сан жоғары болған сайын атомдар қаптама тығыздығы жоғары.
- Кубты көлемді орталықтандырылған элементар ұяшықта атомдар арасындағы ең кіші қашықтығы $d = (a\sqrt{3})/2$. Берілген атом А қашықтығынан 8 көрші орналасқан (6б сур). Яғни осы тордың координациялық саны 8-ге тең және K_8 деп белгіленеді. Атомдармен толған көлемнің ұяшық көлеміне қатынасымен анықталатын ұяшықтың толу коэффициенті 68%.

Қырлы центрленген кристалл тордың координациялық саны 12 (K_{12}); әрбір атом $d=(a\sqrt{2})/2$ қашықтықта 12 жақын көршіге ие, ол шар түрдегі атомдардың орналасуына және қаптаманың үлкен тығыздығына сәйкес. Гексагональді тығыз қаптамалы тор $c/a=1,633$ координациялық сан 12 ге тен (Γ_{12}), ол да шарлардың үлкен тығыз қаптамасына ие (бсур). Гексагональді жүйеде кристалданатын металдардың көбісінде c/a қатынасы 1,57-1,64 аралығында болады, яғни тығыз қаптамадан ауытқу байқалады ($c/a=1,633$). Егер c/a қатынасы 1,633 мәнінен едәуір айрықша (мысалы цинк және кадмий үшін) болса, гексагональді тордың координациялық саны 6 тен.

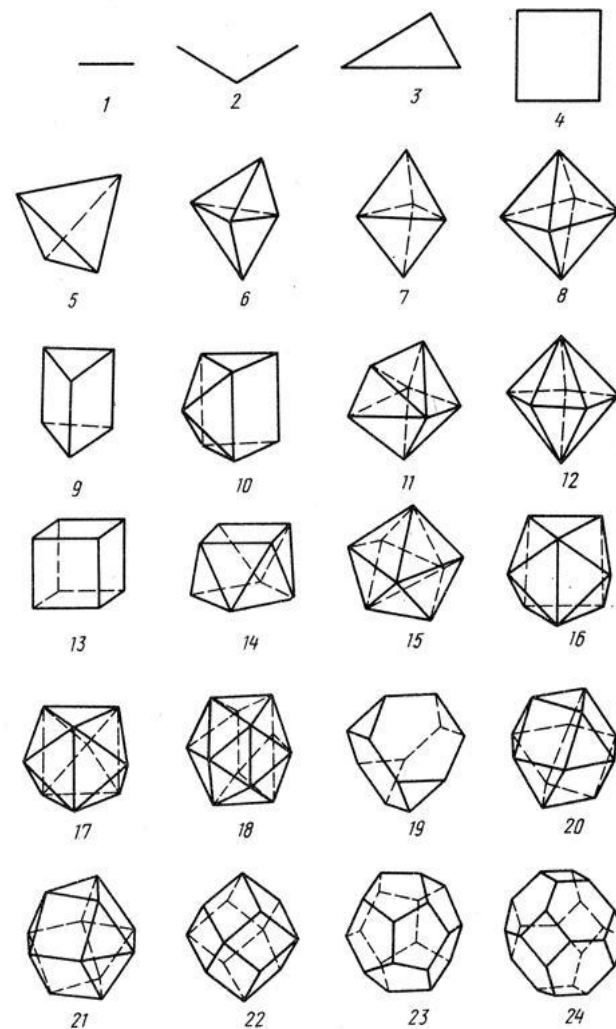


Рис. 7. Различные типы координационных полиэдров (в скобках даны их к.ч.): 1 – гантель (1); 2 – уголок (2); 3 – треугольник (3); 4 – квадрат (4); 5 – тетраэдр (4); 6 – тетрагональная пирамида (5); 7 – тригональная дипирамида (5); 8 – октаэдр (6); 9 – тригональная призма (6); 10 – одношапочная тригональная призма (7); 11 – семивершинник (7); 12 – пентагональная дипирамида (7); 13 – куб (8); 14 – квадратная антипризма (8); 15 – тригональный додекаэдр (8); 16 – двухшапочная призма (8); 17 – трехшапочная тригональная призма (9); 18 – икосаэдр (12); 19 – притупленный тетраэдр (12); 20 – кубооктаэдр (12); 21 – гексагональный кубооктаэдр (12); 22 – ромбододекаэдр (14); 23 – пентагондодекаэдр (20); 24 – притупленный октаэдр (24)

Кубты қырлы орталықтандырылған және гексагональді тығыз қаптамалы торлар кішкентай болып табылады, атомдармен толу коэффициенті 74%. Торда координациялық санның $\Gamma 12$ -ден 6 ға дейін төмендегенде толу коэффициенті 50% құрайды, ал координациялық сан 4 тен кезде 25% шамасында.

Периодты жүйеде металдар мен бейметалдар аралығындағы элементтерде кіші координациялық санға ие қиын кристалдық тор болады.

VII, VI, V, және кейде IV топ жартылай және бейметалл элементтердің кристалдық құрылым координациялық саны $8-N$ ережесі бойынша табылуы мүмкін, мұндағы N -берілген элемент орналасқан периодтық жүйенің топ саны. Осылайша мысалы As, Sb, Bi V топқа тиесілі сондықтан координациялық сан 3 тен.

Қолданылған әдебиеттер

- Кристаллография, минералогия, петрография. Бұл кітап Абай атындағы Қазақтың мемлекеттік педагогты институтының, география факультетінде оқылған лекциялардың негізінде жазылды, 1990.
- Лившиц Б.Г. Metalлография М, Metalлургия, 1990.
- Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Т., Федорченко И.Н., «Кристаллография, минералогия и рентгенография» М, Metalлургия, 1990г.
- Миловский А.В. «Минералогия и петрография» М, Москва 1979г.
- Торопов Н.А. , Булак Л.Н. «Кристаллография и минералогия» М, Москва 1972г